

но работе [6], параметры плазмы ВЧ-разряда зависят от напряжения V_0 , поэтому возможность контролируемого изменения этой величины в широких пределах представляет интерес. Вышеизложенное, в частности, показывает, что возможности для управления параметрами плазмы ВЧ-разряда более разнообразны, чем в случае разряда постоянного тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Vanerji D., Ganguli R. Phil. Mag., 1932, 13, N 84, p. 494. [2] Джерпетов Х. А., Патеев Г. М. ЖЭТФ, 1955, 28, № 3, с. 343. [3] Левитский С. М. ЖТФ, 1957, 27, № 5, с. 1001. [4] Butler H., Kino G. Phys. Fluids, 1963, 6, N 9, p. 1346. [5] Кузовников А. А., Савинов В. П. В кн.: Вопросы физики низкотемпературной плазмы. Минск, 1970, с. 162. [6] Кузовников А. А., Савинов В. П. Радиотехн. и электроника, 1973, 18, № 4, с. 816. [7] Чистяков П. Н. Зависимость нормальных катодных падений потенциала $V_{кн}$ в инертных газах от различных факторов. Физическая электроника, вып. 3. М.: Атомиздат, 1966, с. 3—19.

Поступила в редакцию
23.08.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 4

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ НА ПЕРЕЗАРЯДКУ ПАРАМАГНИТНЫХ ЛОВУШЕК В СТРУКТУРЕ ДИЭЛЕКТРИК—ПОЛУПРОВОДНИК

С. В. Винценц, С. Н. Карягин, Г. С. Плотников

(кафедра общей физики для химического факультета)

Ранее обнаружено [1], что при освещении структур полупроводник — окисел — органический краситель (эритрозин) в полосе поглощения красителя происходит перезарядка глубоких ловушек окисного слоя, ответственных за отрицательное заряджение. Перезарядка связана с передачей энергии электронного возбуждения от адсорбированных молекул к электронам, локализованным в окисле. Однако в окисле существуют и ловушки для дырок. Это — кислородные вакансии (E_1 - и E_2 -центры), фотозаряджение которых происходит при облучении более жесткими квантами [2, 3]. При измерении суммарного заряджения окисла разделить процессы перезарядки ловушек для электронов и дырок невозможно.

Для получения информации о переходе E_1 - и E_2 -центров из непарамагнитного в парамагнитное состояние при фотозаряджении молекул красителя в настоящей работе наряду с методом фотозаряджения использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследовались структуры германий — двуокись германия — адсорбированный краситель (кумарин). Для электрофизических измерений использовались монокристаллические образцы высокоомного германия n -типа ($\rho \sim 30$ Ом·см) с толщиной окисного слоя d 5 и 20 нм. Для увеличения отношения сигнал/шум спектры ЭПР снимались на окисленных микрокристаллах германия. Методика измерения оптического заряджения ловушек диэлектрика и спектров ЭПР была та же, что в работах [1, 2]. Поверхностная концентрация кумарина измерялась по методу кварцевых весов [4] и составляла $\sim 2 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$.

Спектры оптического заряджения исследуемых структур представлены на рис. 1. Рассмотрим в первую очередь спектры фотозаряджения

образцов германия с тонкими ($d=5$ нм) окислами (кривые 1, 2). Отрицательное заряджение ловушек диэлектрика при освещении светом с энергией квантов $h\nu > W_1 = 2,0$ эВ обусловлено переносом возбужденных светом электронов из германия через систему делокализованных и локализованных (отцепившихся от зоны проводимости) состояний GeO_2 . При увеличении энергии квантов до $h\nu > W_2 = 3,3$ эВ наблюдалось уменьшение отрицательного заряджения благодаря инжекции дырок и их захвату на вакансионные дефекты в слое GeO_2 [5]. Как видно из рис. 1, в присутствии красителя вклад положительного заряджения окисла выражен значительно сильнее, причем как в полосе поглощения красителя ($2,9 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 3,2 \text{ эВ}$), так и при больших значениях энергии квантов. При $2,9 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 3,2 \text{ эВ}$ это может быть связано как с разрядкой ловушек для электронов [1], так и с ионизацией нейтральных E_1 - и E_2 -центров за счет передачи энергии от фотовозбужденных молекул красителя. Рост положительного заряда за полосой поглощения красителя ($h\nu > 3,2$ эВ), скорее

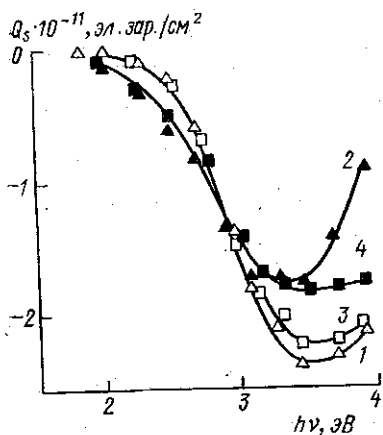


Рис. 1. Спектры оптического заряджения структур $\text{Ge}-\text{GeO}_2$: $d=5$ (1) и 20 (3) нм; $\text{Ge}-\text{GeO}_2$ -кумарин: $d=5$ (2) и 20 (4) нм

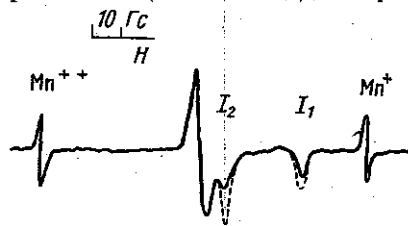


Рис. 2. Сигналы ЭПР: I_1 и I_2 в структурах $\text{Ge}-\text{GeO}_2$ (сплошная линия) и $\text{Ge}-\text{GeO}_2$ -кумарин (пунктир)

всего, вызван появлением дополнительного канала диссипации энергии, выделяющейся в актах захвата дырок в направлении от центра захвата к адмолекулам красителя. В результате этого происходит возбуждение адсорбированных молекул красителя и такой механизм захвата, по существу, эквивалентен росту сечения захвата E_1 - и E_2 -центров [6].

Спектры фотозаряджения образцов германия с более толстыми ($d=20$ нм) окислами представлены на рис. 1 кривыми 3 и 4. В таких структурах опустошения отрицательно заряженных ловушек при освещении в полосе поглощения красителя уже не происходит [7]. Разница в величине заряджения при $2,9 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 3,2 \text{ эВ}$ здесь может быть связана только с ионизацией дополнительного числа вакансий при фотовозбуждении адмолекулы красителя. В отличие от структур с тонкими окислами дополнительное положительное заряджение, связанное с миграцией энергии от ловушек к адсорбированным молекулам (при $h\nu > 3,2$ эВ), отсутствует. При этом инжектируемые из германия дырки заряжают вакансии на расстоянии до 10 нм от границы раздела $\text{Ge}-\text{GeO}_2$ [3], и расположенные на поверхности молекулы красителя ($d=20$ нм) уже не влияют на процесс заряджения.

Данные ЭПР однозначно подтверждают существенную роль фотовозбужденных адсорбированных молекул в появлении дополнительного положительного заряджения при освещении образцов в полосе поглощения красителя. Наиболее ярко соответствующие изменения спектров

ЭПР были выражены в структурах с толстыми окислами. Для сравнения исследовались структуры Ge—GeO₂ и Ge—GeO₂ с адсорбированным красителем, а также контрольные структуры с красителем, адсорбированным на кварцевой подложке. В первом и втором случаях после освещения образцов в полосе поглощения красителя наблюдалось появление сигналов ЭПР I_1 и I_2 , параметры которых были следующими. Для I_1 : ширина линии $\Delta H_1 = 4$ Гс, g -фактор $g_1 = 1,993 \pm 0,001$, концентрация спиновых центров $N_1 = (3 \div 4) \cdot 10^{11}$ спин·см⁻² (без красителя $(1 \div 2) \cdot 10^{11}$ спин·см⁻²). Для I_2 : $\Delta H_2 = 2 \div 3$ Гс, $g_2 = 2,001 \pm 0,001$, $N_2 = 3 \cdot 10^{11}$ спин·см⁻² ($2 \cdot 10^{11}$ спин·см⁻²). Такие сигналы (см. [2, 3]) соответствуют E_1' - и E_2' -центрам. Оказалось, что в структурах с красителем интенсивность сигналов I_1 и I_2 была существенно больше, чем в структурах без адсорбированного красителя (рис. 2). Освещение же контрольных структур кварц — краситель не приводило к появлению каких-либо сигналов ЭПР.

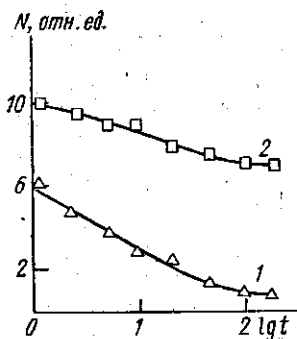


Рис. 3. Кинетика изменения концентрации E_1' и E_2' парамагнитных центров в структуре Ge—GeO₂: без красителя (1) и с нанесенным красителем (2). Время t — в часах

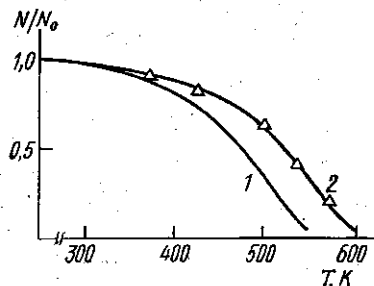


Рис. 4. Кривые изохронного (20 мин) отжига E_1' и E_2' парамагнитных центров, созданных: УФ-облучением структуры Ge—GeO₂ (1), УФ-облучением структуры Ge—GeO₂-кумарин (2) и рентгеновским облучением структуры Ge—GeO₂ (Δ). N_0 — концентрация парамагнитных центров до отжига

Кинетика изменения концентрации парамагнитных центров также была различной для структур Ge—GeO₂ и Ge—GeO₂-кумарин (рис. 3). В обеих структурах повторное освещение приводило к восстановлению исходной концентрации парамагнитных центров, а полное их исчезновение после освещения наблюдалось только после вакуумных термообработок. В структурах Ge—GeO₂ без красителя при фотоинжекции дырок вблизи границы раздела Ge—GeO₂, расположенные главным образом в значительное число более удаленных от объема полупроводника вакансионных центров, остающихся в этом случае нейтральными. Поэтому можно предположить, что при освещении структур Ge—GeO₂-кумарин в полосе поглощения красителя дополнительное положительное зарядение происходит не только за счет переходов дырок из валентной зоны Ge на локальные уровни кислородных вакансий в GeO₂ [5], но возможна и прямая ионизация нейтральных вакансионных центров за счет миграции энергии от возбужденных молекул красителя к дефектам окисного слоя.

Это предположение позволяет объяснить как большую величину положительного заряжения в структурах с нанесенным красителем, так и более медленную кинетику стекания заряда. Действительно, поскольку при облучении структур Ge—GeO₂ в отсутствие красителя более вероятно перезарядка вакансионных центров, локализованных вблизи границы раздела Ge—GeO₂, а в структурах Ge—GeO₂—кумарин происходит дополнительное заряжение вакансий кислорода, расположенных вблизи адмолекул красителя, на внешней поверхности GeO₂, то обмен зарядами таких центров с объемом полупроводника (в структурах с нанесенным красителем) затруднен, и заряд практически не стекает (см. рис. 3).

На рис. 4 представлены кривые вакуумного изохронного отжига парамагнитных центров, возникающих при облучении квантами $h\nu = 3,3 \div 4,0$ эВ структур Ge—GeO₂ и Ge—GeO₂—кумарин (кривые 1 и 2 соответственно). Из сравнения этих кривых видно, что в структурах с красителем вакансионные дефекты отжигаются при более высоких температурах. Скорее всего, последнее вызвано различием параметров E_1' - и E_2' -центров, локализованных вблизи границы раздела Ge—GeO₂ и в объеме окисла. С целью проверки этого предположения было проведено заряжение структур Ge—GeO₂ за счет генерации электронно-дырочных пар в слое GeO₂ рентгеновским излучением. При этом также образовывались положительно заряженные вакансионные центры E_1' и E_2' ($N = 10^{12}$ спин·см⁻²)*. Совпадение кривых изохронного отжига парамагнитных дефектов в облученных светом структурах Ge—GeO₂—кумарин (2) и структурах Ge—GeO₂, подвергнутых действию рентгеновского излучения (Δ), подтверждает, что в этих случаях мы действительно имеем дело с перезарядкой ловушек в объеме окисла.

Приведенные в настоящем сообщении результаты доказывают существенное значение процессов миграции энергии электронного возбуждения (как от адмолекул к дефектам, так и от дефектов, захвативших носители, к молекулам красителя) для стимулирования электронных переходов в твердом теле. Кроме того, используя возможность эффективно перезарядать те либо другие группы центров в окисле с различными временами релаксации, можно создавать на основе структур полупроводник — диэлектрик — краситель оптические элементы памяти.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. В. Ф. Киселеву за интерес к работе и полезные замечания, высказанные при ее обсуждении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Плотников Г. С. Письма в ЖТФ, 1981, 7, № 16, с. 992. [2] Karyagin S. N. et al. Phys. Stat. Solidi (a), 1976, 37, N 1, p. 17. [3] Карягин С. Н., Козлов С. Н., Плотников Г. С. Изв. вузов. Сер. Физика, 1981, № 2, с. 88. [4] Vazhanova A. E., Kiselev V. F., Savelyeva S. J. Z. i. Chemie, 1969, 9, Hf. 2, p. 52. [5] Кашкаров П. К., Козлов С. Н. Микроэлектроника, 1976, 5, № 6, с. 535. [6] Киселев В. Ф. В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по фотохимии. Л., 1981, с. 60. [7] Винценц С. В. и др. ДАН СССР, 1983, 268, № 2, с. 373.

* Генерации дополнительных дефектов в структуре Ge — GeO₂ под действием рентгеновского излучения скорее всего не происходит, поскольку последующее за отжигом 570 К УФ-облучение образцов приводит к исходной концентрации вакансионных центров $N = (1 \div 2) \cdot 10^{14}$ спин·см⁻².