

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-НАСЛОЕННЫХ ОКИСНЫХ СЛОЕВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ЭРИТРОЗИНА В СИСТЕМЕ ПОЛУПРОВОДНИК — ДИЭЛЕКТРИК

В. А. Беспалов, В. Е. Дрозд, Л. В. Левшин, Г. С. Плотников, А. М. Салецкий, В. И. Южаков

(кафедра общей физики для химического факультета, кафедра общей физики для физического факультета)

Ранее было показано, что фотовозбужденные адсорбированные на поверхности германия молекулы эритрозина могут стимулировать электронные переходы между глубокими ловушками диэлектрика (ЛД) и объемом полупроводника [1]. При этом фиксировалось тушение люминесценции адсорбированных молекул эритрозина, обусловленное появлением дополнительного канала диссипации энергии возбуждения в твердое тело [2]. Эффективность опустошения ловушек должна зависеть как от их природы, так и от структуры и состава слоя диэлектрика, отделяющего ловушки от молекул красителя. Поэтому представлялось интересным исследовать влияние обеих этих зависимостей в системах полупроводник — собственный окисел, а также в более сложных структурах с дополнительным окисным слоем на поверхности, полученным методом молекулярного наслаивания [3]. Структуры такого типа в настоящее время широко применяются при создании различных полупроводниковых приборов и солнечных батарей.

Изменение структуры собственного окисла достигалось регулированием условий окисления Ge. При термическом и анодном окислении получались аморфные окислы. Окислы, полученные окислением в азотной кислоте, а также окисные пленки на реальной поверхности Ge после травления в перекисном травителе имели поликристаллическую гексагональную структуру. Данные о толщине полученных окисных пленок приведены в табл. 1. В качестве дополнительных окисных

Таблица 1

Вид окисла	Толщина окисла	$\Delta I/\Delta Q$, усл. ед.	$\Delta I/I_0$	W, эВ	$\Delta Q/Q_0$	Q_0 эл. зар./см ²
1. Гексагональный	30—50 Å	0,5	0,1	2,9	0,2	$5 \cdot 10^{10}$
2. Термический аморфный	50 Å	0,8—0,66	0,4	2,2	0,5—0,6	$3 \cdot 10^{11}$
3. Гексагональный, полученный окислением в азотной кислоте	100 Å	—	<0,1	3,0	<0,1	$6 \cdot 10^{10}$
4. Аморфный, полученный анодным окислением	100 Å	0,75—0,6	0,3	2,0	0,4—0,5	$4 \cdot 10^{11}$

$\Delta I/I_0$ определено при значении $Q_0 \sim 5 \cdot 10^{10}$ эл. зар./см². Пороги оптического заряжения W определены при температуре 300 К.

слоев в структурах Ge—GeO₂—MO, где MO — окисел переходного металла M, использовались наиболее перспективные в прикладном отношении химически стойкие окислы: Cr₂O₃, ZrO₂, HfO₂, Nb₂O₅. Поскольку эффект фотоопустошения ловушек можно, в принципе, использовать при создании новых оптоэлектронных устройств, немало-

важно и то, что большинство из этих окислов может использоваться как пассивирующие и просветляющие покрытия одновременно. Молекулярное наслаивание окислов осуществлялось на поверхности монокристаллов германия n -типа ($\rho \sim 30 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), полированного по II классу чистоты и травленному в перекисном травителе. Толщина окисных пленок Ge_2O_3 составляла 30, 50, 80, 120 и 200 Å, остальные окислы имели толщину порядка 30–50 Å.

Адсорбция молекул эритрозина осуществлялась из спиртовых растворов с концентрацией 10^{-3} моль/л. Полная концентрация адсорбированных молекул эритрозина, оцененная методом кварцевых весов, составляла $5 \cdot 10^{13}$ молей/см². Изменение заряда глубоких ловушек диэлектрика (ЛД) фиксировалось методом эффекта поля на большом синусоидальном сигнале, как и в работе [2]. Спектры флуоресценции снимались на спектрофлуориметре *MPF-4* фирмы *Hitachi*.

Рассмотрим сначала влияние структуры собственного окисла Ge на эффекты фотоопустошения ловушек и тушения люминесценции в системе Ge—GeO₂. Предварительно образцы облучались светом с энергией квантов $h\nu_{\text{зар}} > W$, где W — величина порога оптического заряжения; это приводило к зарядке ЛД до величины заряда Q_0 — переход 1 на рис. 1. Как известно, величина W зависит от протяженности хвостов локализованных состояний флуктуационной природы у края запрещенной зоны неупорядоченных диэлектриков, какими являются окисные пленки GeO₂. Согласно теории неупорядоченных систем, протяженность хвостов $\Delta W_{cd} (\Delta W_{vd})$ определяет степень разупорядочения структуры окисла. Величина $\Delta W_{cd} (\Delta W_{vd})$ была максимальной, и соответственно порог W минимален в случае аморфных окисных слоев (см. табл. 1).

Затем измерялось относительное изменение заряда ловушек $\Delta Q/Q_0$ и соответственно тушение люминесценции $\Delta I/I_0$, где I_0 — интенсивность флуоресценции красителя на незаряженном образце, при освещении структур в полосе поглощения эритрозина $h\nu_{\text{э}}$. Разрядка ловушек фиксировалась при пониженной температуре 220 К в условиях, когда $h\nu$ меньше W . Как видно из табл. 1, наблюдалась прямая корреляция между величинами $\Delta Q/Q_0$ и $\Delta I/I_0$. Сравнительно небольшой диапазон изменения величины $\Delta I/\Delta Q$ (которая пропорциональна квантовому выходу фотоопустошения ловушек) по сравнению с эффективностью фотоопустошения $\Delta Q/Q_0$ (см. табл. 1) говорит о том, что механизм тушения люминесценции был для всех рассмотренных в них систем одинаковым и обусловленным переносом энергии от возбужденных молекул красителя к заряженным электронным ловушкам. Заметное увеличение эффективности фоторазрядки $\Delta Q/Q_0$ для систем с аморфными окислами по сравнению с поликристаллическими (см. табл. 1), в принципе, может быть обусловлено следующими причинами: 1) увеличением вероятности переноса выброшенных из ловушек электронов к объему полупроводника через более плотную систему флуктуационных состояний у края зоны проводимости — переход 3 на рис. 1; 2) ростом вероятности переноса энергии

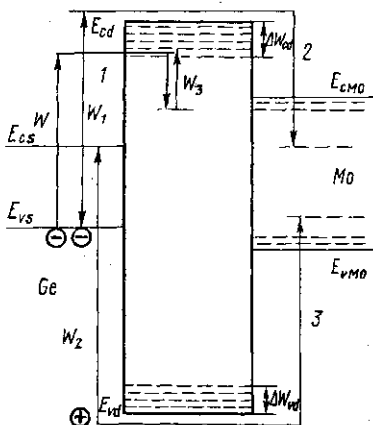


Рис. 1. Зонная диаграмма структуры Ge—GeO₂ — окисел переходного металла (МО)

Затем измерялось относительное изменение заряда ловушек $\Delta Q/Q_0$ и соответственно тушение люминесценции $\Delta I/I_0$, где I_0 — интенсивность флуоресценции красителя на незаряженном образце, при освещении структур в полосе поглощения эритрозина $h\nu_{\text{э}}$. Разрядка ловушек фиксировалась при пониженной температуре 220 К в условиях, когда $h\nu$ меньше W . Как видно из табл. 1, наблюдалась прямая корреляция между величинами $\Delta Q/Q_0$ и $\Delta I/I_0$. Сравнительно небольшой диапазон изменения величины $\Delta I/\Delta Q$ (которая пропорциональна квантовому выходу фотоопустошения ловушек) по сравнению с эффективностью фотоопустошения $\Delta Q/Q_0$ (см. табл. 1) говорит о том, что механизм тушения люминесценции был для всех рассмотренных в них систем одинаковым и обусловленным переносом энергии от возбужденных молекул красителя к заряженным электронным ловушкам. Заметное увеличение эффективности фоторазрядки $\Delta Q/Q_0$ для систем с аморфными окислами по сравнению с поликристаллическими (см. табл. 1), в принципе, может быть обусловлено следующими причинами: 1) увеличением вероятности переноса выброшенных из ловушек электронов к объему полупроводника через более плотную систему флуктуационных состояний у края зоны проводимости — переход 3 на рис. 1; 2) ростом вероятности переноса энергии

возбуждения молекул к электронам ловушек диэлектрика из-за уширения энергетического спектра глубоких ловушек.

С целью определения того, какой вклад вносит увеличение плотности флукутационных состояний, были исследованы температурные зависимости эффективности фотоопустошения ПД. Мы не обнаружили заметного изменения величины $\Delta Q/Q_0$ в использованном диапазоне температуры (220—300 К). Поэтому вклад в процесс фоторазрядки переноса через локализованные состояния, который зависит от температуры [4], незначителен. Следовательно, выброс электрона в результате поглощения энергии от фотовозбужденных молекул красителя осуществляется, как в случае прямых оптических переходов в зону делокализованных состояний GeO_2 .

Объяснить столь большое, в несколько раз (см. табл. 1), изменение эффективности фотоопустошения уширением энергетического спектра глубоких ловушек в аморфном окисле (причина 2) также невозможно. При разупорядочении структуры GeO_2 уширение спектра ловушек находится в пределах 10—15% [5].

По-видимому, основная причина увеличения эффективности $\Delta Q/Q_0$ в нашем случае состоит в том, что перестройка центров захвата при их опустошении в аморфных структурах легче, чем в поликристаллических. Энергия перестройки в этом случае соответствует разности между оптической и термической энергиями активации ловушек и зависит от константы электрон-фотонного взаимодействия [6].

Далее, мы исследовали влияние состава более сложных диэлектрических слоев на фоторазрядку различных по природе ловушек в структурах $\text{Ge}-\text{GeO}_2-\text{MO}$. Из сравнения табл. 1 и 2 видно, что ве-

Таблица 2

Окислы	Q_0 , эл. зар./ см^2	N_0 , ккал/ моль	$\Delta I/\Delta Q$, усл. ед.	J	$\Delta I/I_0$	$\Delta Q/Q_0$
HfO_2	$-3 \div -5 \cdot 10^{11}$	≥ 200	4	65	0,12	0,03
ZrO_2	$-3 \div -5 \cdot 10^{11}$	200	1,7	63	0,05	0,03
Cr_2O_3	$-5 \div -9 \cdot 10^{11}$	200	—	61	0,00	0,02
TiO_2	$+4 \div 10^{11}$	105	3	54	0,1	0,03
Nb_2O_5	$+3 \div 4 \cdot 10^{11}$	102	4,1	52	0,14	0,025

N_0 — энтальпия образования кислородных вакансий, J — ионность связи М—О в кристалле. Ионность Ge—O-связи ~ 45 . $\Delta I/I_0$ определено при значении $[Q_0] = 2 \cdot 10^{11}$ эл. зар./ см^2 .

личина заряженных ловушек диэлектрика Q_0 в структурах с дополнительными окислами была примерно на порядок выше, чем для собственного окисла на реальной поверхности, что указывает на резкое увеличение числа дефектов в этом случае. Поэтому при изучении процесса фоторазрядки ловушек в системах $\text{Ge}-\text{GeO}_2-\text{MO}$ перезарядкой ловушек GeO_2 можно пренебречь. На рис. 1 приведена зонная диаграмма таких структур. Во всех случаях ширина запрещенной зоны MO была меньше, чем в GeO_2 . Облучение квантами света с энергией $h\nu_{\text{зар}} > W_1$ приводило к отрицательному заряджению ловушек MO — переход 2 на рис. 1, а при $h\nu_{\text{зар}} > W_2$ на поверхности начинал накапливаться положительный заряд — переход 3 на рис. 1.

В работе [7] показано, что отрицательное оптическое заряджение в таких системах обусловлено главным образом дефектами на границе раздела GeO_2-MO , а положительное — перезарядкой кислородных

вакансий в слое MO . На образцах с окислами Cr_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 преобладало отрицательное зарядение ловушек, а в структурах с окислами Nb_2O_5 , TiO_2 — положительное (см. табл. 2). Это можно объяснить тем, что в окислах первой группы ионность связи MO (J) сильно отличается от значения J , характерного для $\text{Ge}-\text{O}$ связи, соответственно много дефектов расстыковки на межфазной границе; с другой стороны, энальфия образования кислородных вакансий H велика и число вакансий, а соответственно и положительное зарядение, незначительно. В окислах второй группы реализуется обратная ситуация (см. табл. 2).

Параллельно с зарядением поверхности структур $\text{Ge}-\text{GeO}_2-\text{MO}$ мы исследовали люминесценцию адсорбированных на поверхности молекул эритрозина. Из рис. 2 видно, что интенсивность люминесценции существенно падает с увеличением заряда ЛД. Это связано с безызлучательным переносом энергии возбуждения от адсорбированных молекул к ловушкам окисла и опустошением последних [2]. Как и следовало ожидать, эффективность этого процесса пропорциональна числу заряженных ЛД — акцепторов энергии, что и реализуется в данном случае (см. рис. 2). Заметим, что тушение люминесценции про-

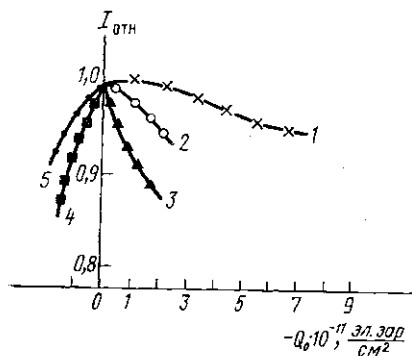


Рис. 2. Изменение относительного квантового выхода люминесценции от заряда ловушек диэлектрического слоя в системе с окислами Cr_2O_3 (1), ZrO_2 (2), HfO_2 (3), Nb_2O_5 (4), TiO_2 (5)

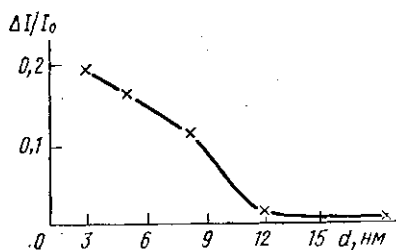


Рис. 3. Изменение относительного квантового выхода люминесценции в системе $\text{Ge}-\text{GeO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ — эритрозин в зависимости от толщины слоя Cr_2O_3

исходит как при фотоопустошении отрицательно заряженных ловушек (Cr_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2), так и при разрядке кислородных вакансий (Nb_2O_5 , TiO_2), хотя эффективности этих процессов для разных окислов существенно отличаются (см. рис. 2). В отличие от структур с собственным окислом ($\text{Ge}-\text{GeO}_2$), где имелась прямая пропорциональность между тушением люминесценции $\Delta I/I_0$ и эффективностью фотоопустошения, $\Delta Q/Q_0$ и соответственно квантовый выход этого процесса менялись незначительно (см. табл. 1); ситуация в системе $\text{Ge}-\text{GeO}_2-\text{MO}$ более сложная. Как следует из табл. 2, величина эффективности фотовыброса, т. е. $\Delta Q/Q_0$, в этих структурах значительно ниже, чем в случае $\text{Ge}-\text{GeO}_2$ и сильно зависит от возможности миграции выброшенных из ловушек носителей к объему полупроводника. Из-за наличия потенциального барьера на границе между GeO_2 и молекулярно-наслоенным окислом условия миграции в случае разных MO отличаются. Выброшенные из ловушек носители могут рассеиваться на этом барьере и вторично локализоваться на глубоких ловушках

МО и GeO_2 . Поэтому наблюдаются малые изменения заряда ловушек $\Delta Q/Q_0$. В этом случае квантовый выход фотовыброса $\Delta I/\Delta Q$ не может определять механизм тушения флуоресценции, а величина $\Delta Q/Q_0$ — эффективность процесса фоторазрядки. Более информативна величина изменения относительной интенсивности люминесценции $\Delta I/I_0$. При данном значении заряда Q_0 она позволяет судить о процессе фотоопустошения ловушек диэлектрика в таких сложных системах. При этом этот способ является значительно более чувствительным, чем электрофизические измерения.

В рассмотренных выше системах толщины наносимых дополнительно окисных слоев были одинаковыми. Мы также изучали вопрос о влиянии толщин прослойки МО на эффект тушения люминесценции для структуры $\text{Ge}-\text{GeO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ — краситель. Как было отмечено, отрицательное фотозаряжение в этом случае обусловлено перезарядкой дефектов на межфазной границе $\text{GeO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Поэтому перезаряжающиеся ЛД отделены от внешней поверхности слоем достаточно качественного окисла Cr_2O_3 , что исключает непосредственный электронный обмен между фотовозбужденными молекулами красителя и дефектами границы раздела. Следовательно, наблюдаемое при освещении в полосе красителя взаимодействие между адмолекулами и электронами, локализованными на дефектах, связано с переносом энергии возбуждения. Как видно из рис. 3, перенос энергии прекращается, когда слой окисла Cr_2O_3 составляет 120 Å. Такие значения критического радиуса переноса энергии $R_{кр}$ характерны для переноса энергии в твердых телах по индуктивно-резонансному механизму [8].

Выше отмечалось, что тушение люминесценции $\Delta I/I_0$ в системах $\text{Ge}-\text{GeO}_2-\text{МО}$ было различно, соответственно и эффективность фотовыброса, о которой в таких системах можно судить по люминесценции, также отличалась для систем с разными окисными слоями МО. Здесь обнаруживается некоторая корреляция между нестехиометричностью межфазной границы, определяемой, в частности, величиной разности ($J_{\text{M-O}} - J_{\text{Ge-O}}$) и эффективностью фоторазрядки для отрицательных ловушек (табл. 2), и дефектностью слоя МО и соответственно разрядкой положительных ловушек. Увеличение эффективности фоторазрядки в том случае, когда окружение глубоких ловушек является более разупорядоченным, может быть связано, как и для систем $\text{Ge}-\text{GeO}_2$, с уменьшением энергии перестройки центра в процессе фоторазрядки.

Таким образом, используя различные системы типа полупроводник—диэлектрик—краситель, можно создавать оптоэлектронные устройства с различными параметрами по заряду, эффективности их разрядки, спектральному диапазону чувствительности; с другой стороны, использование этих объектов позволяет получить интересную информацию о механизмах переноса энергии электронного возбуждения адсорбированных молекул.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. В. Ф. Киселеву за интерес к работе и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Плотников Г. С. Письма в ЖТФ, 1981, 7, с. 937. [2] Плотников Г. С., Салецкий А. М., Винценц С. В. Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, № 11, с. 71. [3] Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. М.: Наука, 1976. [4] Кашкаров П. К., Козлов С. Н., Петров А. В. Изв. вузов. Физика, 1982, № 5, с. 36. [5] Забо-

УДК 535.8:543.42.062

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КОМПОНЕНТ СЛОЖНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО КОНТУРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

В. И. Сидельников

(Межфакультетская проблемная научно-исследовательская Лаборатория молекулярной биологии и биоорганической химии им. А. Н. Белозерского МГУ)

Как известно, спектры большинства химических и биологических (например, фотосинтезирующих) объектов состоят из ряда сильно перекрывающихся полос. При исследовании спектрального состава подобных систем хорошие результаты дает производная спектрофотометрия, позволяющая достаточно просто определять количество и положение спектральных компонент; однако в тех случаях, когда требуется найти значения ширины и амплитуды компонент, применяют различные методы разложения спектров [1—2], в основе которых, как правило, лежит минимизация суммы квадратов отклонения подбираемого модельного контура от соответствующих экспериментальных точек. Эти методы связаны с большим объемом машинного счета, а для получения удовлетворительной сходимости в ряде случаев требуется заранее знать по крайней мере треть параметров спектральных компонент [1].

В настоящей работе предлагается метод определения параметров компонент сложного спектра, основанный на исследовании производных исходного спектра.

Пусть исходный спектр описывается суммой N гауссовых кривых f_i :

$$f(\lambda) = \sum_{i=1}^N f_i = \sum_{i=1}^N a_i \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\Delta_i} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где a_i , λ_{0i} , Δ_i — амплитуда, положение максимума и ширина i -й компоненты. Легко показать, что m -я производная $f(\lambda)$ имеет вид

$$f^{(m)}(\lambda) = \sum_{i=1}^N \frac{a_i}{\Delta_i^m} \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\Delta_i} \right)^2 \right] \sum_{j=0}^m \alpha_j \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\Delta_i} \right)^j, \quad (2)$$

где α_j — коэффициенты полинома m -й степени, вычисляемые с помощью рекуррентной формулы

$$\alpha_{j,m} = -2\alpha_{j-1,m-1} + (j+1)\alpha_{j+1,m-1} \quad (3)$$

с условиями $\alpha_{-1,m} = \alpha_{m+1,m} = 0$ и $\alpha_{0,0} = 1$. Аналогичные результаты получаются и для линий лоренцевой формы или описываемых суммой лоренцевой и гауссовой линий. Поскольку для аналитических целей лучше подходят особенности в виде пиков, положение которых совпадает