

(12), (14), а для тяжелых дырок — формулой (16); $g_c = (2m_e)^{3/2} / (2\pi^2 \hbar^3)$. Следует отметить, что концентрация электронов в режиме насыщения слабо зависит от отношения k эффективных масс электронов и дырок.

Полученные в работе выражения (12)–(17) позволяют рассчитать положение квазиуровней Ферми, электронные температуру и концентрацию в режиме насыщения вырожденного фотовозбужденного полупроводника. Аналитический расчет проведен для случаев легких и тяжелых дырок. Квазиуровни Ферми и электронная температура прямо пропорциональны энергии фотовозбуждения ϵ_0 , а электронная концентрация растет, как $\epsilon_0^{3/2}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Shah J., Leheny R. F., Lin C. Solid State Comm., 1976, 18, p. 1035.
[2] Leheny R. F., Shah J. Solid State Electron., 1978, 21, p. 167. [3] Глазман Л. И. ФТП, 1983, 17, с. 790. [4] Глазман Л. И. ЖЭТФ, 1981, 80, с. 349.
[5] Дубенская М. Г., Ильинова Т. М., Фортыхин А. А. В кн.: Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике, Ереван, 1982, с. 320.
[6] Sommerfeld A. Z. Phys., 1928, 47, p. 542.

Поступила в редакцию
17.09.84
После переработки
04.06.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1986, т. 27, № 2

УДК 535.37:541.1

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В СИСТЕМЕ ПОЛУПРОВОДНИК—МОЛЕКУЛЯРНО-НАСЛОЕННЫЙ ДИЭЛЕКТРИК НА СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

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

(кафедра общей физики для химического факультета)

В работе [1] мы обнаружили, что захват электронов на дефекты окисной пленки, покрывающей полупроводник (Ge, Si), приводит к длинноволновому сдвигу ($\Delta\lambda_m$) максимума спектра флуоресценции λ_m адсорбированных на поверхности таких структур молекул красителя. Представляет интерес количественно исследовать этот эффект, т. е. влияние величины заряда Q и его знака, а также влияние природы материала, в котором расположены дефекты, на величину $\Delta\lambda_m$ и некоторые другие характеристики спектра флуоресценции — полуширину линии $\lambda_{1/2}$ и коэффициент неоднородного уширения $K_{ny} = \Delta\lambda_m / \Delta\lambda_b$, где $\Delta\lambda_b$ — смещение максимума возбуждения в пределах полосы поглощения красителя, $\Delta\lambda_m$ — соответствующее смещение максимума спектра флуоресценции [2].

В качестве объектов для таких исследований были выбраны монокристаллы германия n -типа ($\rho \sim 30$ Ом/см). Изучались образцы Ge с реальной поверхностью Ge_p (толщина окисной фазы $d=3$ нм), термически окисленные образцы Ge—GeO₂ (толщина пленки GeO₂ $d=5$ нм) и образцы с нанесенными на их поверхность методом молекулярного наплавления [3] оксидами переходных металлов (МО) Ge—МО: ZrO₂, NiO₂, TiO₂, Nb₂O₅, V₂O₅, Cr₂O₃. Толщина пленки МО во всех случаях была примерно одинаковой ($d=4$ нм). Такие структуры широко используются в микро- и оптоэлектронике. Часть

образцов Ge—Cr₂O₃ восстанавливалась прогревами в вакууме при T = 800 К (Ge—Cr₂O₃*). Кроме того, окисная пленка GeO₂ части образцов Ge—GeO₂ легировалась ионами Cr из растворов Ge—GeO₂(Cr) [4]. Заряжение дефектов в окисных слоях перечисленных структур, как и в [1, 2], достигалось фотоинжекцией носителей заряда из полупроводника в окисел при освещении образцов монохроматическим светом в соответствующем спектральном диапазоне. В качестве удобного адсорбата мы использовали эритрозин. Концентрация адсорбированных молекул на всех исследованных образцах была одна и та же: ~2·10¹³ молекул/см². При этой концентрации наблюдается наиболее эффективное опустошение заряженных ловушек окисла [1]. Методики измерения адсорбции, величины заряда и записи спектров флуоресценции адсорбированных молекул были те же, что и в работе [1].

Рассмотрим в первую очередь характерные особенности спектров флуоресценции адсорбированных молекул на исходных (незаряженных) структурах. Как и в случае диэлектриков, максимумы спектров адсорбированного эритрозина на поверхности всех изученных структур сдвинуты в длинноволновую область по сравнению со спектрами раствора ($\lambda_{0m} \sim 540$ нм). Наибольшие сдвиги наблюдались в случае структур с ионами переходных элементов, легко изменяющими свое валентное состояние (Nb, V, Cr) (таблица). Интересно отметить, что

Структуры	λ_{0m} , нм	$K_{\text{ону}}$, отн. ед.	$\lambda_{01/2}$, нм	$\frac{Q \cdot 10^{11}}{\text{эл. зар.}}$, см ²	λ_m , нм	$\Delta\lambda_m$, нм	$\frac{\Delta\lambda_m}{ Q }$	$K_{\text{ну}}$, отн. ед.	$\lambda_{1/2}$, нм
Ge _p	553	0,01	52	-0,4	553	0	0	0,01	52
Ge—GeO ₂	557	—	—	-0,7	559,5	2,5	3,6	—	—
				+1,4	559,5	2,5	1,8	—	—
Ge—ZrO ₂	555,5	0,3	69	-3	557,5	2,0	0,67	—	67
Ge—HfO ₂	555	0,1	53,5	-3	557	2,0	0,67	0,1	53,5
Ge—TiO ₂	556	0,4	70	+4	557,5	1,5	0,38	0,35	70
Ge—Nb ₂ O ₅	559	0,4	72	+4	560,5	1,5	0,38	0,4	72
Ge—V ₂ O ₅	558	0,3	66	-5	555	-3	-0,6	0,1	60
Ge—Cr ₂ O ₃	559	0,3	67	-4,5	561,5	2,5	0,44	0,2	57,5
Ge—(Cr ₂ O ₃ *) _r	560	—	69	-3,5	553	-7,0	-2	—	57
Ge—GeO ₂ (Cr)	563	—	68	-5	544	-19	-3,8	—	58

величина λ_{0m} для одного и того же иона (Cr) существенно зависела от его окружения и валентности. Сдвиг в длинноволновую область был максимальным для частично восстановленных пленок Cr₂O₃* и в случае изолированных ионов (по-видимому, Cr²⁺ [4, 5] в пленке GeO₂ для образцов Ge—GeO₂(Cr)). Зависимости величины λ_{0m} от длины волны λ_b возбуждения $\Phi(\lambda_b)$ оказались практически линейными для всех исследованных структур (рис. 1). Наклон прямых, а следовательно, и рассчитанные по ним коэффициенты неоднородного уширения $K_{\text{ону}}$ (см. таблицу) возрастают при переходе от реальной поверхности Ge_p к молекулярно-наслоенным структурам. Наибольшие величины $K_{\text{ну}}$ наблюдались для структур с окислами Ti, Nb, что, вероятнее всего, связано с высокой концентрацией в них кислородных вакансий [5]. Изменение λ_{0m} , $\lambda_{01/2}$ и $K_{\text{ону}}$ при переходе от одной структуры к другой обусловлено как изменением активных центров адсорбции [1, 6], так и возможностью возникновения комплексов молекул красителя с этими центрами [7].

В [4, 5] показано, что в системах Ge—МО в подслое GeO₂ и в нанесенном на него слое МО, а также на их границе имеются много-

численные глубокие ловушки носителей заряда, которые перезаряжаются при освещении. Подслой GeO_2 очень тонок (реальная поверхность Ge_p) и общее число ловушек в нем мало. Как видно из таблицы, величина заряда ловушек в Ge_p мала, и ею можно пренебречь. Облучение структур $\text{Ge}-\text{MO}$ квантами света с энергией $h\nu > W_1 = 2,1$ эВ приводило к отрицательному заряджению поверхности до величины Q^- , а при $h\nu > W_2 = 2,7$ эВ на поверхности начинал накапливаться положительный заряд. На образцах с окислами Cr_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 и V_2O_5 преобладало отрицательное заряджение ловушек (см. таблицу), что, как показано в [5], обусловлено дефектами границы раз-

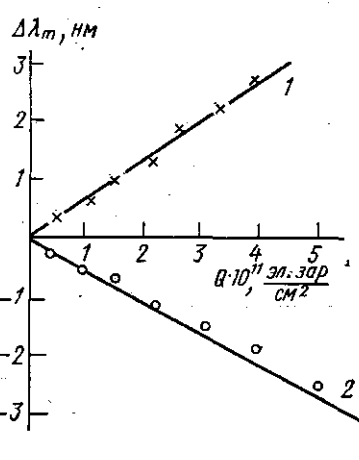
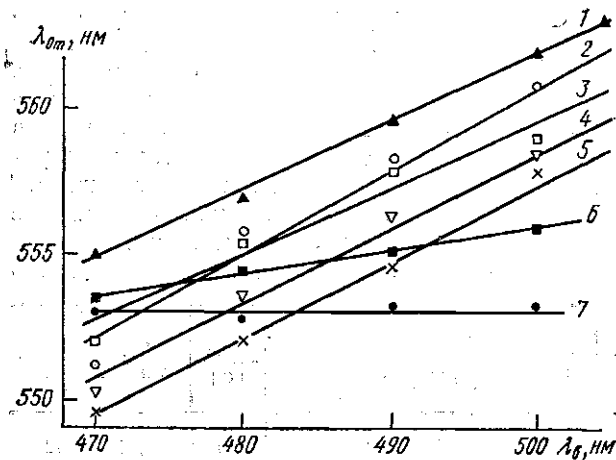


Рис. 1. Изменение положения максимума λ_m в спектре флуоресценции эритрозина при изменении длины волны возбуждающего света $\lambda_{в}$ ($K_{\text{ну}} = \Delta\lambda_m/\Delta\lambda_{в}$) для структур Nb_2O_5 (1), Cr_2O_3 (2), V_2O_5 (3), TiO_2 (4), ZrO_2 (5), HfO_2 (6) и Ge_p (7)

Рис. 2. Сдвиг максимума флуоресценции эритрозина на поверхности структур $\text{Ge}-\text{ZrO}_2$ (1) и $\text{Ge}-\text{V}_2\text{O}_5$ (2) в зависимости от величины заряда ловушек диэлектрика Q_0

дела GeO_2-MO . Положительное заряджение в структурах с окислами Nb_2O_5 , TiO_2 связано в основном с перезарядкой кислородных вакансий в слое MO .

Оптическое заряджение ловушек окисных слоев исследованных структур привело к дополнительному штарковскому сдвигу максимума спектра флуоресценции на величину $\Delta\lambda_m$ (см. таблицу). Для большинства структур максимум сдвигался в длинноволновую область ($\Delta\lambda_m > 0$). Величины $\lambda_{1/2}$ и $K_{\text{ну}}$, как видно из таблицы, для них либо не изменялись, либо изменялись незначительно. Частичное восстановление структур с MO (Cr_2O_3^*) приводило к изменению знака $\Delta\lambda_m$ ($\Delta\lambda_m < 0$ — сдвиг в коротковолновую область). Сдвиг в фиолетовую часть спектра наблюдался также для образцов GeO_2 (Cr) и для $\text{Ge}-\text{V}_2\text{O}_5$.

Исследование при разных значениях фотоинжектированного заряда Q показало, что независимо от знака сдвига абсолютная величина $\Delta\lambda_m$ линейно возрастает с увеличением Q (рис. 2). Измеряемый в эксперименте суммарный фотоинжектированный заряд Q является разностью зарядов в ловушках для электронов (Q_-) и дырок (Q_+): $Q = Q_+ - Q_-$. Знак Q указывает лишь на преобладание концентраций одного типа ловушек над другими. В таблице приведены расчи-

танные из рис. 2 изменения $\Delta\lambda_m$, приходящиеся на один эффективный заряд окисла ($\Delta\lambda_m/|Q|$).

Следует заметить, что доля флуоресцирующих молекул от общего числа адсорбированных молекул эритрозина, согласно оценкам [1], составляет $\sim 10^{-3}$, т. е. $2 \cdot 10^{10}$ молекул на 1 см^2 , что всего на порядок ниже числа заряженных дефектов. По этой причине наблюдаемый линейный рост $\Delta\lambda_m$ с увеличением Q (см. рис. 2) скорее всего связан с ростом концентрации дискретных заряженных центров вблизи адсорбированных молекул, а не с увеличением напряженности суммарного поля всех ловушек. В нашем случае суммарная напряженность поля от всех ловушек в окислах изменялась от $4 \cdot 10^4$ (Ge_p) до $4,5 \times 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\text{Ge}-\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Ge}-\text{GeO}_2(\text{Cr})$). При приложении к структуре Ge_p — эритрозин (адсорбированный на поверхности Ge_p) поперечных однородных электрических полей с напряженностью $(1,5-4,5) \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ не наблюдалось сколько-нибудь заметного сдвига максимума спектра флуоресценции. Заметные штарковские сдвиги флуоресценции красителей в полимерных матрицах наблюдались при полях $\sim 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ (см. [8] и ссылки в этой статье). Таким образом, обнаруженные нами сдвиги $\Delta\lambda_m$ (см. таблицу) скорее всего связаны с взаимодействием возбужденных молекул эритрозина с дискретными кулоновскими центрами заряженных ловушек окисла.

Наибольший длинноволновый штарковский сдвиг $\Delta\lambda_m$ наблюдался в случае системы $\text{Ge}-\text{GeO}_2$, с поверхностью которой молекулы красителя связаны в основном слабыми ван-дер-ваальсовыми связями [1]. Кулоновские центры, появляющиеся при оптическом заряде структуры, изменяют поляризацию и дипольный момент адсорбированных молекул. Изменение знака суммарного заряда Q не изменяло знака $\Delta\lambda_m$. Имеющиеся различия в значениях абсолютных величин $\Delta\lambda_m/|Q|$, по-видимому, связаны с различной топографией ловушек для электронов и дырок в слое GeO_2 .

Из таблицы видно, что при одном и том же знаке суммарного заряда окисла ($Q < 0$) знак штарковского сдвига $\Delta\lambda_m$ и знак $\Delta\lambda_m/|Q|$ изменяются на обратные после восстановления структур с окислами Cr_2O_3 . Указанные изменения знака $\Delta\lambda_m$ естественное всего связать с появлением на поверхности окисла ионов Cr с более низкой валентностью, с которыми молекулы эритрозина могут образовывать донорно-акцепторные комплексы. При образовании таких комплексов сдвиги низших и возбужденных синглетных уровней молекулы могут быть иными, чем в случае простой поляризации ван-дер-ваальсовых слабо связанных молекул в кулоновском поле перезаряжающихся ловушек (случай $\text{Ge}-\text{GeO}_2$). Максимальный фиолетовый сдвиг наблюдался нами для структур $\text{Ge}-\text{GeO}_2$, легированных ионами Cr^{2+} [4, 5]. Сдвиг $\Delta\lambda_m$ в ту же сторону имел место и в структуре с окислами V_2O_5 (см. таблицу). Дефектные, более адсорбционно-активные ионы в низшей валентности (V^{4+} ; V^{3+}) [9] могут возникать на поверхности этого окисла в процессе его генезиса.

Интересно отметить, что в структурах, для которых $\Delta\lambda_m < 0$, фотозарядение ловушек диэлектрической пленки сопровождалось небольшим сужением спектра флуоресценции красителя ($\lambda_{1/2}$) и уменьшением $K_{\text{ну}}$.

Заметное уменьшение величины штарковского сдвига $\Delta\lambda_m$, а также величины $\Delta\lambda_m/|Q|$ при переходе от структуры с окислом GeO_2 к структурам $\text{Ge}-\text{MO}$ обусловлено тем, что на поверхности последних наряду с ван-дер-ваальсовыми адсорбированными молекулами ($\Delta\lambda_m > 0$) присутствуют донорно-акцепторные комплексы молекул с иона-

ми переходных элементов в аномально низком валентном состоянии ($\Delta\lambda_m < 0$). С ростом концентрации последних знак $\Delta\lambda_m$ изменяется на обратный.

Таким образом, исследование параметров спектров флуоресценции адсорбированных молекул эритрозина на поверхности полупроводниковых структур (см. также [10]) позволяет получать ценную информацию как о характере взаимодействия этих молекул с поверхностью, так и о свойствах самой поверхности, степени ее однородности и зарядовом состоянии ее дефектов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Винценц С. В. и др. ДАН СССР, 1984, 274, № 1, с. 96. [2] Дрозд В. Е., Левшин Л. В., Плотников Г. С., Салецкий А. М. Журн. прикл. спектр., 1984, 41, с. 575. [3] Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. М.: Наука, 1976. [4] Козлов С. Н., Плотников Г. С. Изв. вузов. Физика, 1978, 10, с. 105. [5] Дрозд В. Е., Козлов С. Н., Плотников Г. С. Деп. ВИНТИ № 2661-80. [6] Baretz V. H., Turro N. Y. J. of Photochemistry, 1984, 24, p. 201. [7] Garoffi S., Stephens R. V., Hanson C. D., Sorensen G. K. J. of Luminescence, 1981, 24/25, p. 777. [8] Code R. F., Popovic Z. D., Sharp J. H. Chem. Phys., 1984, 83, p. 181. [9] Грицков А. Н., Швец В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1973, 14, с. 1062. [10] Беспалов В. А. и др. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1985, 26, № 2, с. 56.

Поступила в редакцию
04.02.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1986, т. 27, № 2

УДК 621.373:535+539.184

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫНУЖДЕННОГО ИК ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. В. Знаменский, Л. С. Корниенко, В. Е. Мнускин, В. И. Одинцов,
А. Н. Токарева, Б. Ф. Тринчук

(кафедра оптики и спектроскопии)

Известно, что в условиях двухфотонного резонанса с переходом из основного состояния атомов щелочных металлов имеет место эффективная генерация вынужденного инфракрасного (ИК) излучения. Вместе с тем мощные ИК линии могут возбуждаться и при перестройке частоты накачки ω_L в окрестностях переходов между верхними уровнями, что впервые было установлено в работе [1]. В ней зарегистрирован и исследован целый ряд вынужденных ИК переходов, возникающих при перестройке ω_L между верхними $5^2P_{3/2}$ и $5^2D_{5/2}$ уровнями атома Rb. Их появление было интерпретировано как результат многофотонного возбуждения атомов выше предела ионизации. Однако почти эквидистантное расположение уровней $5^2S_{1/2}$, $5^2P_{3/2}$ и $5^2D_{5/2}$ приводило к тому, что в этих экспериментах частота накачки оказывалась близка, и к частотам двухфотонного $5^2S_{1/2}-5^2D_{5/2}$, а также однофотонного $5^2S_{1/2}-5^2P_{3/2}$ переходов из основного состояния. Это не позволяет непосредственно оценить вклад резонанса $5^2P_{3/2}-5^2D_{5/2}$ в генерацию вынужденного ИК излучения.

Представляет значительный интерес исследовать возможность возбуждения вынужденного ИК излучения в парах щелочных металлов в условиях изолированных резонансов с переходами между верхними уровнями, что и явилось основной целью настоящей работы.

Эксперименты проводились в парах Rb и Na. Источником возбуждающего излучения был импульсный лазер на красителях с перестраиваемой частотой и узкой линией генерации (подробнее см. [1, 2]). Его излучение фокусировалось в кювету с парами щелочного металла длиной 20 см, имевшую оптические окна из сапфира. Сечение лазерного пучка внутри кюветы было около 1 мм². Регистрирующая аппаратура имела спектральное разрешение не хуже 5 см⁻¹ и позволяла фиксировать ИК сигналы с энергией до $2 \cdot 10^{-7}$ Дж.