

УДК 592.315.621

ВИБРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗАХ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

В. Б. Зайцев, А. В. Зотеев, В. Ф. Киселев, Г. С. Плотников

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

В связи с бурным развитием молекулярной электроники в последнее время возрастает интерес к системам, сочетающим преимущества хорошо изученных базисных элементов неорганической планарной электроники и элементов чисто органического происхождения. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты, свидетельствующие о большой роли вибронных эффектов в таких структурах. Рассмотрены: 1) роль вибронных эффектов в актах захвата и рекомбинации носителей заряда в структурах «полупроводник—диэлектрик—адсорбированные молекулы», а также в фотохимических превращениях на поверхности; 2) вибронные эффекты в системах «полупроводник—диэлектрик—молекулы красителя» и «полупроводник—диэлектрик—пленка Ленгмюра—Блоджетт»; 3) некоторые перспективы использования вибронных эффектов в элементах молекулярной электроники.

Серьезным конкурентом существующей полупроводниковой электронике в ближайшее десятилетие станет молекулярная электроника, использующая в качестве элементов накопления и переработки информации ассоциаты органических молекул, полимерные пленки, в частности пленки Ленгмюра—Блоджетт, и жидкие кристаллы. Часть исследователей в области молекулярной электроники видят ее будущее в создании трехмерных полимолекулярных структур, все элементы которых имеют органическую природу (см. обзор [1]). Однако на этом пути стоят огромные трудности, связанные с необходимостью создания управляемого органического синтеза таких структур, включающего в себя весьма совершенное машинное моделирование и разработку новых принципов самоорганизации субкомпонентов интегральной схемы. Более реальным на сегодняшний день является сочетание уже хорошо разработанных и изученных базисных элементов современной планарной неорганической МДП-электроники и элементов чисто органического или даже биологического происхождения. Уже первые шаги по замене металлических покрытий МДП-транзисторов и металлических соединений в схемах на высокопроводящие полимерные покрытия ($\sigma > 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) обещают новые перспективы в технологии микроэлектроники [2]. Не менее важен поиск новых информационных сред, которые могут использоваться как диэлектрические слои в элементах МДП-электроники, придавая им новые функциональные возможности. Это могут быть молекулярные системы с хромофорными, электрофорными, сегнетоэлектрическими, магнитными и другими свойствами.

В планарных элементах МДП-электроники огромное значение играют свойства развитых границ раздела между фазами полупроводник—диэлектрик и диэлектрик—металл и параметры поверхностных электронных состояний (ПЭС), определяющих процессы генерации, захвата и рекомбинации носителей заряда. Если в неорганических системах все эти поверхностные явления достаточно хорошо изучены [3—6], то в структурах «полупроводник—диэлектрик—молекулярная система» исследование их только начинается. Задача осложняется тем, что в первом случае передача информации осуществляется в основном электронами, дырками, фононами и фотонами, а во втором — эти

функции могут выполнять возбужденные состояния, в частности экситоны, плазмоны, поляритоны, поляроны, солитоны и др. Из-за высокой эластичности связей в молекулярных системах большую роль в передаче и переработке информации начинают играть вибронные эффекты. Эти явления, обусловленные электронно-колебательными взаимодействиями, в значительной мере определяются индивидуальными свойствами молекул — их колебательными модами в поверхностной фазе. Подобные эффекты могут значительно расширить функциональные возможности элементов молекулярной электроники. Исследования их имеют также фундаментальное значение для физики поверхности, поскольку раскрывают элементарный механизм взаимодействия носителей заряда и возбужденных состояний с ПЭС, а также механизм поверхностного дефектообразования при воздействии на структуру мощного электромагнитного излучения.

1. Роль вибронных эффектов в актах захвата и рекомбинации носителей заряда в структурах «полупроводник—диэлектрик—адсорбированные молекулы»

Вибронные эффекты в молекулах и в объеме ряда кристаллов уже широко освещены в литературе [7]. Информация о таких эффектах в поверхностных фазах встречается редко. Опубликованы результаты только для поверхности некоторых ян-теллеровских кристаллов и адсорбированных на поверхности ионов переходных металлов [8]. В этих работах практически не рассматривалась связь вибронных эффектов с возбуждениями электронной системы твердого тела. Для ис-

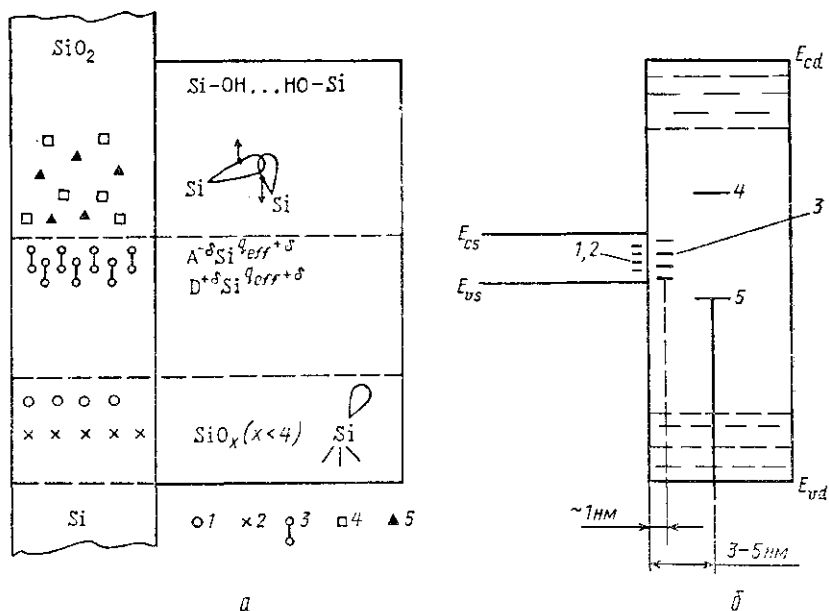


Рис. 1. Схема пространственной локализации основных групп ПЭС структуры Si—SiO₂ (Ge—GeO₂) (а) и ее зонная диаграмма (б): 1 — быстрые состояния, 2 — рекомбинационные состояния, 3 — медленные состояния границы раздела ($A^{-\delta}Si^{q_{eff}+\delta}$ и $D^{+\delta}Si^{q_{eff}-\delta}$), 4 — ловушки диэлектрика для электронов и 5 — для дырок; E_{cs} , E_{vs} , E_{cd} , E_{vd} — энергия дна зоны проводимости и потолка валентной зоны для полупроводника и диэлектрика соответственно

следования взаимосвязей такого рода крайне перспективны системы «полупроводник—оксидная диэлектрическая пленка—адсорбированные молекулы». Особенно удобны слоистые системы Si—SiO₂ и Ge—GeO₂, объемные и поверхностные свойства которых наиболее изучены [3—6].

На рис. 1 приведены пространственно-энергетические диаграммы таких гетеропереходов [6]. В приповерхностной области самого полупроводника располагаются быстрые ПЭС (БС), часть из которых выполняет функции рекомбинационных состояний (РС). Их основой являются оборванные связи кремния (германия) в sp^3 -гибридизации — p_z -центры. В работе [9] вибранный эффект наблюдался при мощном лазерном облучении поверхности. За счет сильного электрон-фононного взаимодействия снималось вырождение в этих связях и центры переходили в состояние, близкое к sp^2 — p_z -гибридизации. Атомы кремния при этом опускались на ~0,03 нм относительно поверхности. Одновременно полностью исчезал спин-зависимый канал рекомбинации.

Энергия, выделяющаяся в актах захвата на нейтральные БС в изучаемых системах, размещается на фононы по многофононному или каскадному механизму Лэкса. В случае поверхностных фаз более эффективными акцепторами энергии могут стать колебательные моды адсорбционных комплексов, энергия которых $\hbar\nu_{\text{vib}}$, как правило, превосходит энергию фононов (электронно-колебательная модель поверхностного захвата [10]). Такой вибранный эффект наблюдался на германии при исследовании зависимости скорости поверхностной рекомбинации S от потенциала поверхности Y [11]. Замена ОН-групп ($\hbar\nu_{\text{vib}}=0,43$ эВ) в РС типа ОН—Ge₂—Ge на OD-группы с менее энергетичными колебательными модами ($\hbar\nu_{\text{vib}}=0,31$ эВ) приводила к деформации колоколообразной зависимости $S(Y)$ и ее смещению в область более положительных значений Y (рис. 2).

По-видимому, это связано с понижением $\hbar\nu_{\text{vib}}$ акцептора энергии и соответственно к изменению сечения захвата нейтрального РС по отношению к захвату первого носителя заряда.

Большие сечения захвата БС и РС ($c_{n,p} \sim 10^{-15}—10^{-12}$ см²) связаны с малой поляризуемостью составляющих их основу дефектов и их хорошим контактом с разрешенными зонами Si (Ge). Более ярко вибранные эффекты проявляются в случае захвата носителей заряда на медленные состояния границы раздела диэлектрик—полупроводник (МСГ) — рис. 1. Эта группа состояний перезаряжается в основном по туннельному механизму в эффекте поля. Релаксация накопленного в МСГ заряда Q_{ss} после выключения (включения) поля хорошо описывается уравнением Коца для гетерогенных поверхностей:

$$Q_{ss}(t) = Q_{ss}(0) \cdot \exp\{-t/\tau_s\}^a, \quad (1)$$

где показатель a зависит от состояния поверхности и может менять-

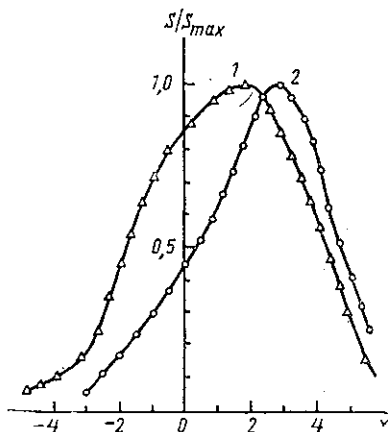


Рис. 2. Зависимость изменения относительной скорости поверхностной рекомбинации в германии от поверхностного потенциала при $T=295$ К. Поверхности гидратировались в H₂O (1) и D₂O (2)

ся от 0,3 до 0,6. Скорость релаксации τ_s^{-1} определяется законом Арениуса:

$$\tau_s^{-1} = \tau_0^{-1} \exp \{-\Delta E_\tau / kT\}. \quad (2)$$

Здесь ΔE_τ — эффективная энергия активации захвата носителей заряда.

Основой МСГ являются дипольные донорно-акцепторные комплексы адсорбированных молекул с координационно-ненасыщенными атомами Si (Ge) в разупорядоченном и нестехиометрическом межфазном слое SiO_x (GeO_x , $x < 2$). МСГ адсорбционного происхождения обладают аномально малыми сечениями захвата: $c_{n,p} = 10^{-28} - 10^{-27}$ см². Последнее в первую очередь связано с вибронным характером взаимодействия захваченных на МСГ носителей заряда с мягкими колебательными модами адсорбированных молекул. Захват приводит к деформации и поляризации адсорбционного комплекса. Оказалось, что величина ΔE_τ в (2) при адсорбции

$$\Delta E_\tau = E_{cs} - F + h\nu_{\text{vib}}, \quad (3)$$

где E_{cs} — энергия дна зоны проводимости, а F — энергия Ферми на поверхности. Поскольку деформация связана с перемещением тяжелых частиц (ядер), этим обусловлены аномально большие величины τ_0 в (2), которые в начальной стадии адсорбции на 6—8 порядков превосходят характерные времена релаксации в твердых телах ($\tau_0 \sim 10^{-13} - 10^{-11}$ с). Интересно заметить, что наблюдалась линейная зависимость $\ln \tau_0$ от ΔE_τ [4] (закон Констэбла).

Существует и другая причина возникновения столь долгоживущих ($10^{-5} - 10^{-4}$ с) колебательно-возбужденных комплексов, обусловленных плохим контактом с фононами кристалла. Как известно, в случае неупорядоченных систем, каковой является поверхность, их фононный спектр поверхности отделен от объемного энергетическим зазором. Обмен энергией между возбужденными адсорбционными комплексами и объемом твердого тела (канал Т) возможен только за счет ангармонизма связей. С ростом числа адсорбированных молекул появляется конкурирующий канал, обязанный диссипации колебательной энергии в молекулярной фазе (канал М). При этом величина τ_0 резко падает.

Прямое доказательство роли вибронных эффектов в медленном захвате дали измерения температурных зависимостей релаксации $Q_{ss}(t)$ [10]. Оказалось, что вычисленные из них величины ΔE_τ близки к максимальным (воспринимающим) модам различных адсорбированных молекул. Так, при переходе от молекул H_2O к D_2O равновесное заряджение поверхности (а следовательно, и величина изгиба энергетических зон Y и поверхностная проводимость σ_s) не изменяется, оба типа молекул создают одинаковый по глубине залегания в запрещенной зоне эффективный адсорбционный энергетический уровень ε_t (для Ge $\varepsilon_t \sim -1kT/q$ [4]). Такой же уровень ε_t образуется и при адсорбции NH_3 . Из-за квазинепрерывного спектра адсорбционных ПЭС на неоднородной поверхности измерения равновесных параметров поверхности (Y , σ_s) полностью не отражают индивидуальное строение адмолекул. Характерный для каждого сорта молекул вибронный спектр проявляется только в изменении кинетических параметров $c_{n,p}$, τ_s и ΔE_τ . Наблюдаемый при дейтерировании поверхности изотопный сдвиг ΔE_τ оказался близким к разности мод валентных колебаний OH- и OD-групп адмолекул $\Delta h\nu_{\text{vib}} = 0,10 - 0,11$ эВ.

Следует заметить, что присутствие в неупорядоченной поверхностной фазе мягких локализованных мод биографических дефектов и многоцентровых адсорбционных комплексов может быть причиной возникновения двухъярусных атомных потенциалов, туннельных мод и электрической неустойчивости. Эти эффекты определяют ряд нелинейных свойств аморфных материалов [12]. В связи с этим для исследования поверхности весьма перспективны бурно сейчас развивающиеся методы нелинейной оптики: генерация второй гармоники, гигантское комбинационное рассеяние и электроотражение (см., напр., [13, 14]).

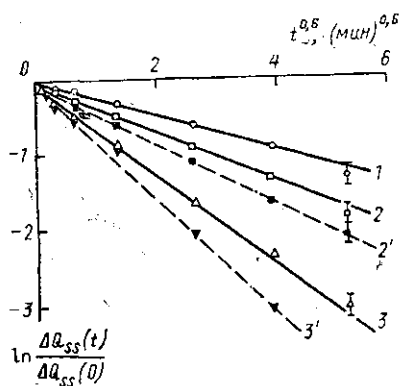


Рис. 3

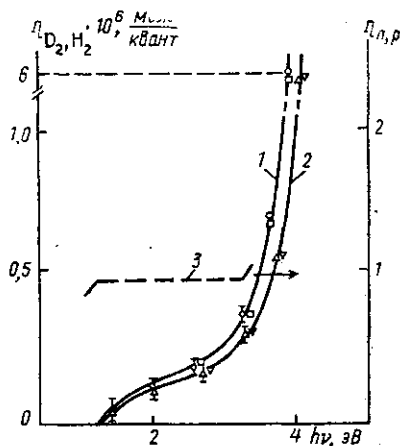


Рис. 4

Рис. 3. Релаксация заряда ΔQ_{ss} на поверхности Ge после приложения поперечного электрического поля в темноте (1—3) и в присутствии ИК-облучения (2', 3') при температурах 295 (1), 310 (2, 2') и 325 (3, 3')

Рис. 4. Спектральная зависимость среднего квантового выхода продуктов фотодиссоциации воды с поверхности кремния: 1 — D_2 в случае дейтерированной поверхности, 2 — H_2 в случае гидратированной поверхности, 3 — квантовый выход электронно-дырочных пар

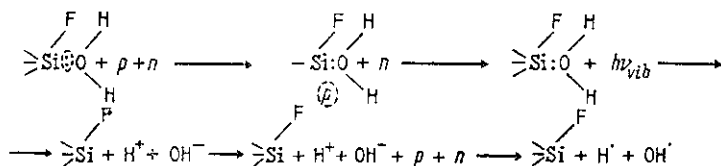
До сих пор мы рассматривали вибронные эффекты, возникающие при возбуждении электронной подсистемы. Сходные эффекты имеют место и при возбуждении фононов. Удобной оказалась система Ge—GeO₂. Частота излучения инфракрасного CO₂-лазера ($\nu_l=946$ см⁻¹) лежит внутри широкой полосы оптических фононов разупорядоченной пленки GeO₂ с максимумом $\nu_p=935$ см⁻¹ [15]. Для исключения заметного влияния нагрева системы (за счет нерезонансного поглощения света на свободных носителях заряда и на объемных фононах) исследовались температурные зависимости: 1) медленной релаксации заряда системы МСГ в эффекте поля в отсутствие облучения $Q_{ss}^0(t)$ и 2) при облучении CO₂-лазером $Q_{ss}^{IR}(t)$. Как видно из рис. 3, при одних и тех же средних температурах образца T_m релаксация после включения постоянного электрического поля (—100 В на полевом электроде) в поле ИК-излучения ($Q_{ss}^{IR}(t)$) происходит быстрее, чем без облучения ($Q_{ss}^0(t)$). Релаксационные кривые, спрямленные в координатах уравнения (1), имеют различный наклон. Ответственным за ускорение релаксации является резонансное возбуждение мягких локальных мод

Ge—O-связей в адсорбционных комплексах. Последнее приводит к снижению средней энергии активации ΔE_{τ} от 0,3 до 0,25 эВ, что эквивалентно изменению сечений захвата $c_{n,p}$.

2. Роль вибронных эффектов в фотохимических превращениях на поверхности

Накопленная в сравнительно долгоживущем (10^{-5} — 10^{-4} с) возбужденном адсорбционном комплексе вибронная энергия может стимулировать процессы дефектообразования [16], фотоадсорбции, десорбции и катализа в поверхностной фазе [17]. Остановимся на наиболее ярком примере вибронного эффекта при фотодиссоциации молекул H_2O и D_2O , адсорбированных на реальной поверхности кремния. Поверхность освещалась импульсами света, выход продуктов фотодиссоциации регистрировался масс-спектрометрически. Как видно из спектральной зависимости квантового выхода основного продукта реакции (водорода) $\eta_{H_2}(h\nu)$ (рис. 4), величина η_{H_2} растет с увеличением энергии квантов света $h\nu$. В [18] показано, что фотодиссоциация воды не связана с нагревом поверхности и прямым фотолизом ее молекул. В диапазоне $h\nu \approx 1,5$ — $3,5$ эВ рост η_{H_2} происходит при постоянстве квантового выхода генерируемых светом электронно-дырочных пар $\eta_{n,p}$. Поэтому эффект фотодиссоциации нельзя объяснить только изменением заряда ПЭС, т. е. чисто электронными переходами. То, что величина η_{H_2} растет при $h\nu > E_g$ (ширина запрещенной зоны), указывает на участие в акте диссоциации «горячих» носителей заряда. В этом случае понижаются барьеры, отделяющие МСГ от разрешенных зон полупроводника. Резкое возрастание при $h\nu > 3,5$ эВ связано с началом процессов ударной ионизации.

Согласно предложенному нами [4, 19] донорно-акцепторному механизму адсорбции источником H_2 являются молекулы $(H_2O)_k$ на границе Si—SiO₂, координационно-связанные с атомами Si. Такие дипольные МСГ захватывают дырку (p), что сопровождается ослаблением связей O—H, т. е. протонизацией молекулы $(H_2O)_k$ и возрастанием сечения захвата c_n по отношению ко второму фотогенерированному носителю — электрону (n). Энергия, выделявшаяся в результате рекомбинации $n+p$, приводит к дополнительному возбуждению колебательных мод комплексов ($h\nu_{vib}$) и к их гетеролитической диссоциации:



Далее, по-видимому,



Перекись диссоциирует под действием третьей пары n и p . Во всем цикле участвует не менее трех фотонов, что подтверждается степенной зависимостью η_{H_2} от интенсивности освещения, которая близка к кубической [18]. Это биполярный эффект — в нем участвуют оба типа носителей (n и p). При подтягивании к поверхности дырок в эффекте

поля мы наблюдали и монополярный эффект — эффект накопления протонов [4].

Прямое доказательство присутствия вибронных взаимодействий в этих реакциях дали опыты с D_2O . Как видно из рис. 4, кривая $\eta_{D_2}(\eta\nu)$ сдвинута в область меньших энергий квантов. Величина изотопного сдвига близка к разности энергий воспринимающих мод O—H и O—D колебаний: $\Delta h\nu_{vib} = 0,11$ эВ.

Сильная протонизация молекул $(H_2O)_k$, составляющих основу МСГ, ответственных за перечисленные процессы, подтверждается в [18] значительным штарковским сдвигом спектров флуоресценции молекул-зондов (молекул красителей, обладающих протоно-акцепторными свойствами), а также каталитическими реакциями разложения CCl_4 , $HCOOH$ и CO_2 , стимулированными фотогенерируемыми носителями заряда и вибронными взаимодействиями. Центрами катализа являются протонизированные молекулы $(H_2O)_k$. Остановимся только на реакции разложения адсорбированных на поверхности Si молекул CO_2 . В результате импульсного освещения дейтерированной поверхности Si в масс-спектрах было обнаружено выделение CD_4 , CHD_3 , CH_2D_2 и CH_3D [18].

Как мы отмечали выше, МСГ адсорбционного происхождения обладают крайне малыми сечениями захвата носителей заряда. Скорость их перезарядки

$$dQ_{ss}/dt = nNv_Tc_{n,p}, \quad (4)$$

где n — концентрации носителей заряда в области пространственного заряда, v_T — тепловая скорость их движения, N — концентрация центров захвата. При постоянстве N , v_T и $c_{n,p}$ величина всех наблюдаемых эффектов определяется уровнем инжекции неравновесных носителей заряда, т. е. величиной n . В наших экспериментах интенсивность импульсного освещения поверхности достигала $I = 10^{19} - 10^{20}$ квант·см $^{-2}$ × с $^{-1}$.

Определяющая роль вибронных эффектов наблюдалась и в случае возбуждения локальных фононов при воздействии на поверхность структур Ge—GeO $_2$ излучения CO $_2$ -лазера [15]. При таком воздействии обнаружены образование новых вакансионных дефектов (типа E' -центров) в диэлектрической пленке GeO $_2$ [20] и десорбция «резонансных» предварительно адсорбированных молекул CO $_2$ [18]. Как и в случае возбуждения электронной подсистемы полупроводника при воздействии на дейтерированную поверхность Ge ИК-излучения, в спектрах десорбции были обнаружены в разной степени изотопно замещенные молекулы метана [15].

3. Вибронные эффекты в системах «полупроводник—диэлектрик—молекулы красителя»

Известно, что фотовозбуждение синглет-синглетных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ в адсорбированных молекулах красителя инициирует электронные переходы в твердом теле [21]. Возможны два пути такой спектральной сенсibilизации: 1) резонансный перенос энергии обратного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ релаксирующей молекулы к заряженным ПЭС и их перезарядка (рис. 5, а) и 2) перенос электрона из возбужденной молекулы с превращением ее в ион-радикал, который в дальнейшем регенерирует в нейтральную молекулу за счет туннелирования носителя заряда из полупроводника (рис. 5, б). В [18, 22] было показано, что в

случае ДП-структур на основе Ge и Si реализуется только первый путь.

Суммарная константа скорости дезактивации (k) фотовозбужденных молекул определяется переносом энергии по пяти каналам [23, 24]: излучение квантов люминесценции (k_r), безызлучательный перенос энергии к соседним молекулам по резонансно-индукционному механиз-

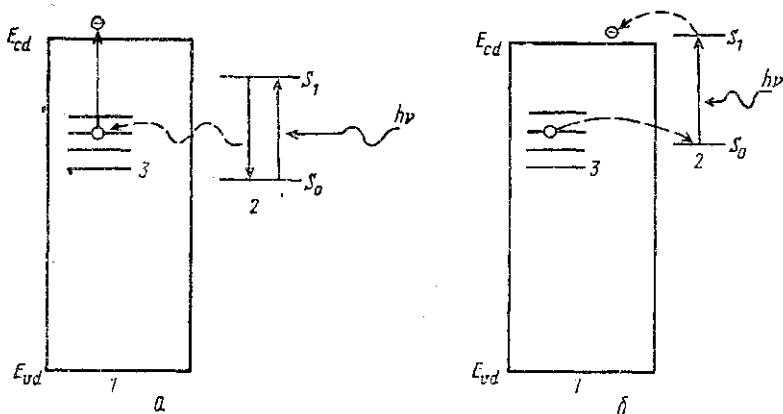


Рис. 5. Схема двух альтернативных механизмов спектральной сенсibilизации поверхностной фазы твердого тела фотовозбужденными адсорбированными молекулами красителей: *a* — перенос энергии, *б* — перенос электрона; E_{vd} и E_{cd} — границы валентной зоны и зоны проводимости диэлектрика; 1 — диэлектрик, 2 — адсорбированная молекула, 3 — ловушки диэлектрика

му Фёрстера—Декстера (k_{FD}), синглет-триплетная конверсия (k_{st}), внутренняя конверсия на колебательные моды (k_{ic}) и, наконец, безызлучательный перенос энергии в твердое тело (k_s), т. е.

$$k = k_r + k_{st} + k_{ic} + k_{FD} + k_s. \quad (5)$$

В случае полупроводника k_s определяется эффективностью перезарядки различных групп ПЭС (см. рис. 1) и межзонными переходами ($k_{MЗ}$):

$$k_s = k_{ЛД^-} + k_{ЛД^+} + k_{МСГ} + k_{БС} + k_{MЗ}, \quad (6)$$

где индекс «ЛД» соответствует ловушкам диэлектрика для электронов (ЛД⁻) и для дырок (ЛД⁺).

Эксперименты с ДП-структурами на основе Ge и Si показывают, что перенос энергии от доноров (возбужденные молекулы красителя) к акцепторам в твердом теле осуществляется по диполь-дипольному механизму Фёрстера—Декстера с константой k_{FD} :

$$k_{FD} = (R_0/R)^6 \tau_0^{-1}, \quad (7)$$

где R — расстояние между донором и акцептором, R_0 — критический радиус (~ 50 Å) и τ_0 — время жизни изолированной молекулы красителя в возбужденном состоянии. В зависимости от степени димеризации молекул красителя в адсорбционной фазе τ_0 изменяется от 1,2 нс для мономеров до 250 нс для димеров (родамина В) [24]. При невысокой концентрации N_A адсорбированных однотипных молекул краси-

теля этот же механизм ответствен и за перенос энергии в молекулярной фазе (канал М).

Совместные измерения заряда в ПЭС и его релаксации электрофизическими методами (эффект поля, CV -характеристики), с одной стороны, и спектральные измерения параметров молекулярной люминесценции (ее тушение, параметры спектра), с другой, дают два независимых канала информации, открывающих уникальные возможности исследования тонких вибронных эффектов в структурах «полупроводник—диэлектрик—краситель». Из-за наличия двух конкурирующих каналов миграции энергии (М и Т) отклик электронной подсистемы полупроводника может быть весьма чувствительным к любым изменениям в адсорбционной фазе. Уже первые эксперименты [22] показали, что зависимость величины выброшенного из ловушек диэлектрика ДП-структуры заряда $\Delta Q_{\text{ЛД}}$ от концентрации адсорбированных молекул красителя на поверхности имеет экстремум при $N_A \approx (1-3) \cdot 10^{13}$ мол. \times $\times \text{см}^{-2}$, когда эффективность канала Т превалирует над эффективностью канала М. В случае, когда перенос энергии целиком определяется величиной $k_{\text{ЛД}}$ при неизменности всех остальных каналов миграции энергии в (5) и (6), между зарядом $\Delta Q_{\text{ЛД}}$ и тушением люминесценции ΔI существует практически линейная зависимость. Если на поверхности присутствуют два типа молекул — доноры и акцепторы (например, эритрозин и родамин В на Ge—GeO₂), чьи полосы люминесценции и поглощения перекрываются, то происходит дополнительное тушение флуоресценции и уменьшается выброс заряда из ЛД. Если резонанс между молекулами донора и акцептора отсутствует ($k_{\text{FD}} \rightarrow 0$), то существуют другие альтернативные пути миграции энергии по каналу М: перепоглощение испущенных фотонов и вибронные эффекты. В последнем случае энергия электронно-возбужденной молекулы донора путем внутренней конверсии (k_{ic}) возбуждает колебательные моды молекулы и затем передает соседним молекулам акцептора, если их колебательные спектры перекрываются [25]. Такой механизм неоднократно наблюдался в трехмерных молекулярных системах. Мы рассмотрели его специфику в системе «полупроводник—диэлектрик—краситель» [26].

Исследовалась система «Ge—GeO₂—родамин В—примесные молекулы». В качестве примесных («гостевых») молекул были выбраны молекулы H₂O, D₂O, нафталина и полностью дейтерированного нафталина. Их электронные спектры существенно отстоят по шкале частот от соответствующего спектра молекул, играющих роль доноров. Однако колебательные спектры молекул H₂O и нафталина частично перекрываются с колебательными модами отдельных функциональных групп молекул родамина В. В случае адсорбированных молекул H₂O это колебания ОН-групп ($\nu_{\text{vib}} = 3540-3650 \text{ см}^{-1}$) и колебания соответствующих групп в молекулах родамина В. Полоса колебательных мод СН-групп последних частично перекрывается с соответствующими полосами молекул нафталина. В случае дейтерированных молекул такое перекрывание вибронных спектров отсутствует.

Как следует из рис. 6 и 7, напуск паров H₂O и нафталина сопровождался заметным тушением флуоресценции I молекул родамина В. Поскольку интеркомбинационная конверсия для молекул родамина В очень мала ($k_{\text{si}} \rightarrow 0$) и при средних расстояниях между молекулами ($>50 \text{ \AA}$) механизм Фёрстера—Декстера не эффективен ($k_{\text{FD}} \rightarrow 0$), тушение целиком определяется внутренней конверсией электронного возбуждения молекул на колебательные моды (k_{ic}) с последующей передачей на «гостевые» молекулы. В случае дейтерированных молекул

из-за незначительного различия вибронных полос тушение ΔI отсутствует.

При выбранных параметрах системы (N_A^{\max} , толщина d слоя GeO_2) отклик электронной подсистемы (изменение заряда в ловушках ЛД— $Q_{\text{ЛД}}$) согласно измерениям эффекта поля оказался весьма большим.

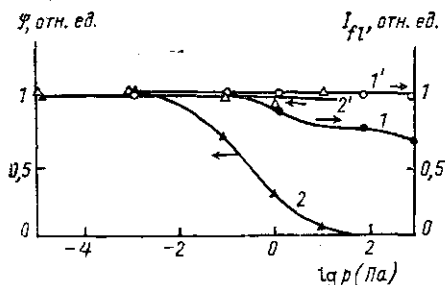


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость интенсивности флуоресценции родамина В (1, 1') и эффективности фотоопустошения ЛД⁻ (2, 2') в системе ПДК от давления паров H_2O (1, 2) и D_2O (1', 2')

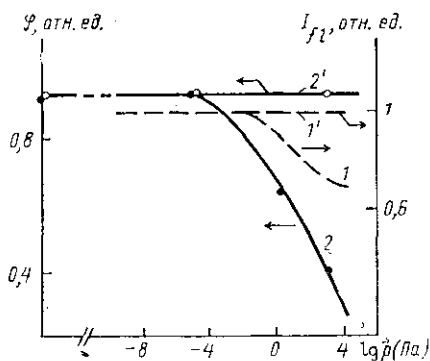


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость интенсивности флуоресценции родамина В (1, 1') и эффективности фотоопустошения ЛД⁻ (2, 2') в системе ПДК от давления паров нафталина (1, 2) и дейтерированного нафталина (1', 2')

Эти изменения удобно выразить через эффективность сенсibilизированного фотовыброса:

$$\varphi = (Q_{\text{ЛД}}^0 - Q_{\text{ЛД}}^{\text{ph}}) / Q_{\text{ЛД}}^0,$$

где $Q_{\text{ЛД}}^0$ — равновесный темновой заряд ЛД, $Q_{\text{ЛД}}^{\text{ph}}$ — заряд после фотовозбуждения молекул красителя. Из рис. 6 и 7 видно, что адсорбция H_2O и нафталина привела к падению φ , адсорбция дейтерированных молекул не влияла на φ . Возрастание эффективности канала М (рост k_{ic}) из-за вибронных эффектов привело к подавлению канала Т, т. е. при неизменности заряда остальных ПЭС — к уменьшению φ .

Обнаруженное влияние вибронных эффектов в системе «полупроводник—диэлектрик—краситель» на его электронную подсистему оказалось достаточно большим. Мы провели аналогичные эксперименты на излюбленном объекте для изучения фотосенсибилизации [21] — монокристалле оксида цинка с адсорбированными на его поверхности молекулами родамина В. В качестве электрофизического параметра была выбрана эффективность изменения фотопроводимости (G) в максимуме поглощения молекул красителя: $\Phi = (G_{\text{ph}} - G_0) / G_0$. Как следует из рис. 8, характер влияния адсорбции «гостевых» молекул на Φ такой же, как и в случае структур «полупроводник—диэлектрик—краситель» на φ . Такие же зависимости наблюдались и для пленок поликристаллического ZnO , в котором изменение транспорта неравновесных носителей заряда целиком связано с барьерными эффектами.

Возвратимся к электронным процессам в ДП-структурах. Для разрядки ПЭС необходимо, чтобы энергия фотовозбужденной молекулы

$K(h\nu_i)$ была бы больше эффективной глубины (ϵ_t) их залегания в энергетическом спектре неупорядоченного гетероперехода (см. рис. 1), т. е. $h\nu_i > \epsilon_t$. Фотосенсибилизированный выброс электрона из ПЭС определяется вертикальным оптическим переходом Франка—Кондона, характеризующим оптическую глубину уровня ПЭС ϵ_t^o . К сожалению, ее точное определение невозможно из-за крайне малого сечения захвата ПЭС для фотонов. Оптическая глубина ϵ_t^o всегда выше энергии термического выброса ϵ_t^T , особенно для неупорядоченных полупроводников с большой ионностью связи. Стоксов сдвиг $\Delta\epsilon = \epsilon_t^o - \epsilon_t^T$ определяется константой электрон-фононных взаимодействий. В случае SiO_2 за вибронные взаимодействия ответственны оптические фононы ($h\nu_p = 0,15$ эВ). Используя данные по ϵ_t^o , полученные из измерений эффективности фотосенсибилизированного выброса, и данные по ϵ_t^T , полученные из исследований термостимулированного опускания ЛД [6], а также учитывая высокую плотность локализованных состояний в запрещенной зоне SiO_2 (хвостов плотности состояний), отщепившихся от границ разрешенных зон неупорядоченного SiO_2 (пунктир на рис. 1), мы получили $\Delta\epsilon \approx 0,2 - 0,4$ эВ, что не слишком сильно отличается от теоретических оценок ($\Delta\epsilon \approx 0,13$ эВ) *) [27].

Следует заметить, что и при обратном процессе — зарядении ЛД⁻ — должны проявляться вибронные взаимодействия захваченного электрона с мягкими локальными модами дефекта, включающего в свой состав либо адсорбированную молекулу, либо ее фрагмент [6]. Часть энергии, выделяющейся при переходе фотоинжектированного электрона из зоны проводимости SiO_2 (GeO_2) на глубокие ЛД⁻, может расходоваться на колебательное возбуждение дефекта. Возможно, с этим связаны переход части адсорбированных акцепторных молекул парабензохинона (пБХ) (входящих в состав ЛД⁻ в системе Ge— GeO_2 —пБХ—родамин В) в радикальное состояние (пБХ)[·] и рост сигнала ЭПР от этих спиновых центров [28]. Кстати, в этом случае удалось непосредственно наблюдать за сенсибилизированным выбросом электронов из ЛД⁻ при освещении системы в полосе поглощения красителя по уменьшению сигнала ЭПР от этих спиновых центров. Для определенных систем «полупроводник—диэлектрик—краситель» выделившаяся в процессе захвата энергия может быть резонансно передана молекулам красителя, что приведет к их возбуждению. Мы наблюдали замедление кинетики тушения флуоресценции молекул красителя при фотозарядении ЛД⁻.

До сих пор мы рассматривали ситуации, когда молекулы красителя сами не создают собственных ПЭС в системе «полупроводник—диэлектрик—краситель». Они удерживаются на поверхности в основном ван-дер-ваальсовыми силами и в возбужденном состоянии выполняют

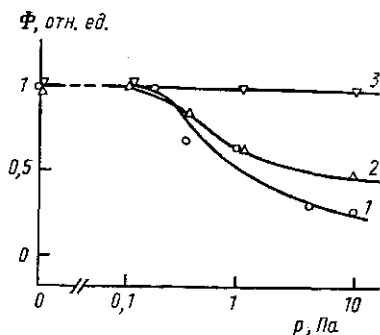


Рис. 8. Зависимость эффективности фотосенсибилизации проводимости от давления паров нафталина для систем: монокристалл ZnO — родамин В (1), поликристалл ZnO — родамин В (2); то же при напуске паров дейтерированного нафталина (3)

*) Различие, по-видимому, связано с тем, что в теоретических расчетах величин $\Delta\epsilon$ авторы [27] использовали значения соответствующих констант, характерные для объемной фазы.

только функции доноров энергии. Во всех обсуждавшихся выше экспериментах всегда проверялось отсутствие влияния адсорбции молекул красителя на электрофизические параметры поверхности. Однако не исключены системы, в которых сенсбилизация электронных переходов будет в основном осуществляться за счет передачи электрона от красителя в твердое тело (рис. 5, б). Подобные механизмы обсуждаются в литературе [29]. Однако и в этих случаях вибронные эффекты будут играть важнейшую роль в динамической поляризации электронных спинов возникающих ион-радикалов и в разнообразных их взаимодействиях в адсорбционной фазе, что, несомненно, также найдет свой отклик в электронной подсистеме полупроводника.

4. Вибронные эффекты в системе «полупроводник—диэлектрик—пленка Ленгмюра—Блоджетт»

Исследовались пленки Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) из молекул диэтиламинометильного фталоцианина цинка, нанесенные на реальную поверхность кремния (Si_r), на структуру $Si-SiO_2$ с толстой оксидной пленкой (~ 50 нм) и на поверхность кварца. Количество монослоев в пленках ЛБ во всех случаях было равно 10. Как и следовало ожидать (рис. 9, а), спектры поглощения (I_a) на кремнии с толстой оксидной

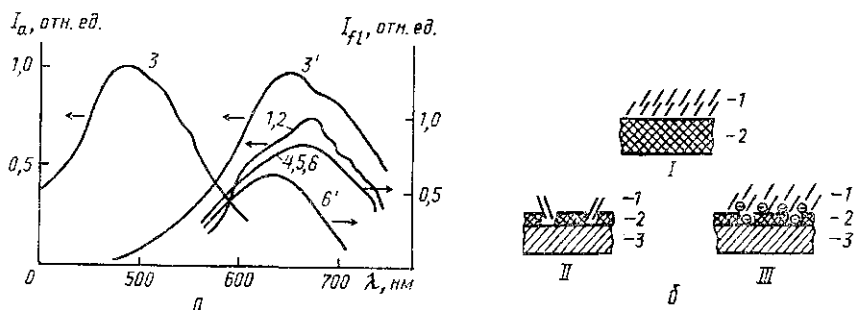


Рис. 9. а — Спектры поглощения I_a (1—3) фталоцианиновых пленок ЛБ ($n=10$) на поверхности кварца (1); $Si-SiO_2$ (2), Si_r (3) и спектры флуоресценции I_{fl} (4—6) на поверхности кварца (4), $Si-SiO_2$ (5) и Si_r (6). Изменение спектров на образцах Si_r (3', 6') после оптического заряжения ПДЛБ $Q_{ss}=5 \cdot 10^{11}$ эл. зар. \cdot см $^{-2}$. б — Схема упаковки молекул фталоцианина (1) на поверхностях SiO_2 (I), Si_r (II) и заряженного Si_r (III) (2 — SiO_2 , 3 — Si)

пленкой и на кварце совпадают, что говорит об идентичности строения адсорбционной фазы и достаточно ориентированной j -упаковке молекул вблизи границы раздела. Это подтверждается и малой величиной сдвига Стокса $\Delta\lambda_s = \lambda_{fl} - \lambda_a$ (λ_a , λ_{fl} — длины волн в максимумах поглощения и флуоресценции пленок). Иная картина наблюдается на реальной, частично покрытой оксидной пленкой [6] поверхности Si_r . Спектр поглощения фталоцианина на ней сдвинут на 170 нм в фиолетовую область (рис. 9, а), что объясняется образованием димеров на неокисленных участках Si [30], приводящим к разупорядочению пленки (рис. 9, б).

Исследование фотозаряжения структур «полупроводник—диэлектрик—пленка ЛБ» показало, что подавляющая часть электронов, инжектированных из полупроводника в диэлектрическую фазу структуры, локализована на ловушках в самой пленке ЛБ (Л $^-$ ЛБ). Захват

носителей заряда на эти ловушки сопровождался двумя изменениями в спектрах (рис. 9, а): 1) уменьшением интенсивности флуоресценции пленок за счет выброса электронов из части $L^-_{\text{ЛБ}}$ в SiO_2 и в полупроводник; 2) сильным смещением на ~ 170 нм максимума поглощения в красную область. Спектр поглощения теперь практически совпал с соответствующими спектрами молекул, адсорбированных на кварце и на структуре $\text{Si}-\text{SiO}_2$. Сдвиг Стокса при этом резко уменьшался.

Столь сильное изменение спектра поглощения и сдвига Стокса связано с упорядочением молекул в пленке ЛБ, переходом ее к j -упаковке (см. рис. 9, б). Как мы уже отмечали, в литературе широко обсуждается возможность использования принципов синергетики для создания интегральных схем молекулярной электроники. Как следует из изложенного выше, пленки ЛБ из-за их эластичных связей могут стать удобным объектом для исследования самоорганизации фрагментов схем.

5. О некоторых перспективах использования вибронных эффектов в элементах молекулярной электроники

Мы ограничимся рассмотрением только двух аспектов использования электрон-колебательных взаимодействий в системах «полупроводник—диэлектрик—краситель» и «полупроводник—диэлектрик—пленка ЛБ».

Селективные сенсоры для анализа состава газовых и жидкостных смесей. Идеи о применении для этих целей полупроводниковых структур родились еще в 60-х годах и особенно бурно развиваются в последние годы (см. напр., обзоры [4, 31]). Подавляющее их большинство основано на том, что анализируемые молекулы создают на поверхности собственные ПЭС. Последнее в свою очередь приводит к изменению электрофизических параметров поверхности или межфазных границ в ДП- и МДП-структурах, проявляющемуся в изменениях потенциала ψ и проводимости σ поверхности, подвижности носителей заряда и т. д. Построенные на этих принципах сенсоры могут быть очень чувствительными, особенно в случае поликристаллических пленок, обладающих огромным количеством барьеров между частицами [4]. Однако такие сенсоры в принципе не могут быть селективными по отношению к разным молекулам. Разные молекулы, обладающие одинаковыми активными функциональными группами, будут образовывать ПЭС с одинаковыми равновесными параметрами. Как мы отмечали в п. 1, на неупорядоченной поверхности, каковой является реальная поверхность всех полупроводников, вносимые адсорбцией новые ПЭС или вызванные ею изменения уже существующих биографических ПЭС никак не отражают индивидуальные особенности молекул.

Для повышения селективности мы еще в 1973 г. [32] предлагали химическое и радиационное модифицирование поверхности, применение в качестве диэлектрического слоя селективных мембран, создание на границе диэлектрик—полупроводник топографии активных центров, соответствующих расположению активных групп в анализируемых молекулах и др. Однако все эти пути носят скорее технологический характер.

Основы чисто физических принципов построения высокоселективных сенсоров лежат, по нашему мнению, в использовании описанных выше вибронных эффектов. Колебательный спектр является наиболее однозначным паспортом, характеризующим данную молекулу. На осно-

ве вибронного механизма взаимодействия адсорбционных МСГ с захваченными на них носителями заряда в [33] был предложен новый принцип селективного анализа, основанный на измерении кинетик релаксации заряда при разных температурах и определении ΔE , и τ в (1) и (2). По-видимому, авторы работы [34], не выясняя физические причин, ответственных за селективность кинетических параметров, интуитивно повышали избирательность путем статистической обработки кинетических кривых заряжения при адсорбции, в которых в скрытом виде эти параметры присутствуют [4].

Еще большие перспективы сулит использование в селективном анализе структур «полупроводник—диэлектрик—краситель» и «полупроводник—диэлектрик—пленка ЛБ». Как следует из п. 3, эффективность диссипации энергии фотовозбужденных молекул красителя в молекулярной фазе (канал М) сильно зависит от степени перекрывания их колебательного спектра с вибронным спектром адсорбированных «гостевых» молекул. Этот эффект уже использовался для избирательного анализа детектируемого газа по тушению спектров флуоресценции молекул красителя на поверхности диэлектриков или в полимерных матрицах (см., напр., [35]). В системах «металл—пленка ЛБ» удастся детектировать «гостевые» молекулы по сдвигу плазмонного резонанса [36]. Во всех случаях для регистрации отклика системы требуется оптическое оборудование.

Мы использовали для регистрации детектируемых молекул конструирующий канал Т в системах «полупроводник—диэлектрик—краситель», т. е. отклик электронной подсистемы полупроводника, что дает несомненные преимущества при создании микроэлектронных систем. Как видно из рис. 6, 7, селективность этих систем достаточна даже для изотопного анализа молекулярных смесей. Учитывая огромные возможности органического синтеза, можно надеяться создать для каждого вида детектируемых молекул соответствующие (по вибронным спектрам) молекулы красителя с большими по отношению к фотонам сечениями захвата и с нужными для данного полупроводника энергиями квантов флуоресценции. Большую помощь в таком поиске могут дать систематические теоретические исследования электронно-колебательных процессов в многоатомных молекулах [37].

В качестве удобной молекулярной матрицы могут также использоваться пленки ЛБ или иммобилизованные ферменты [32], избирательность последних хорошо известна в цитологии. Адсорбция детектируемых молекул приведет к конформационным переходам в ферментах или изменениям ориентации молекул в пленках ЛБ, что в итоге скажется на вибронных эффектах, ответственных за темновой захват, поляритонные процессы на границе диэлектрик—полупроводник и на фотосенсибилизации электронных переходов в этой межфазной области.

Моделирование некоторых биологических процессов. Характерной чертой многих биологических систем является сочетание электронных и ионных, в частности протонных, процессов, протекающих в мембранах клеток. Поверхность полупроводника и межфазная граница диэлектрик—полупроводник может стать удобной ареной для моделирования отдельных стадий этих процессов [32]. Захват на адсорбционные МСГ и рекомбинация носителей заряда изменяют активность электроноакцепторных и протондонорных центров окислительно-восстановительного и кислотно-основного катализа, а также биокатализа [38, 39]. Эти процессы стимулируются импульсным освещением и поперечными электрическими полями. Они могут быть усилены при дополнительном возбуждении локальных мягких фононов

в области МСГ. Как следует из пп. 2 и 3, вибронные взаимодействия играют существенную роль в диссоциации адсорбированных молекул и их каталитическом превращении. Даже в неорганических системах «диэлектрик—полупроводник» и «металл—диэлектрик—полупроводник» удается в модельных условиях реализовать отдельные стадии фотосинтеза — разложение воды и каталитическое превращение CO_2 при возбуждении электронной и фононной подсистем ДП структур. Эта аналогия может быть точнее, если использовать в качестве диэлектрического слоя пленки ЛБ и иммобилизованные ферменты с атомами переходных элементов. Подробнее эти аспекты проблемы рассмотрены в работах [17, 18, 39].

Использование элементов молекулярной электроники типа структур «полупроводник—диэлектрик—краситель» и «полупроводник—диэлектрик—пленка ЛБ» может открыть новые возможности в исследовании разнообразных фотохимических и фотобиологических реакций — проведение их в условиях инжекции неравновесных носителей заряда и вибронных взаимодействий. Эти вопросы входят в круг проблем преобразования солнечной энергии в электрическую и химическую. Микроэлектронике могут заинтересовать возможности управления процессами фотополимеризации в задачах субмикронной фотолитографии. Крайне современна сейчас постановка исследования вибронных эффектов в элементах памяти и переработки информации на основе структур «полупроводник—диэлектрик—пленка ЛБ» и «полупроводник—диэлектрик—жидкий кристалл».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Рамбиди Н. Г., Замалин В. М. // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1986. 8. С. 5. [2] Гранье Ф. // *УФН*. 1989. 157, № 3. С. 513. [3] Литовченко В. Г. Основы физики полупроводниковых слоистых структур. Киев, 1980. [4] Kiselev V. F., Krylov O. V. *Electronic Phenomena in Adsorption and Catalysis on Semiconductors and Dielectrics*. Berlin; Heidelberg; New York. 1987. [5] Барабан А. П., Булавинов В. В., Коноров П. П. Электроника слоев SiO_2 на кремнии. Л., 1988. [6] Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., 1990. [7] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., 1983. [8] Kiselev V. F., Krylov O. V. *Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides*. Berlin; Heidelberg; New York, 1989. [9] Karjagin S. N., Kashkarov P. K., Kiselev V. F., Petrov A. V. // *Surf. Sci.* 1984. 146. P. L582. [10] Kiselev V. F., Kozlov S. N., Levshin N. L. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1981. 66, N 1. P. 93. [11] Kozlov S. N., Levshin N. L. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1984. 83. P. 149. [12] Bonch-Bruevich V. L., Kochlishvili T. Z. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1985. 128. P. 39. [13] Guyot-Sionnest P., Chen W., Shen Y. R. // *Rhys. Rev.* 1986. B33, N 11. P. 8254. [14] Aktsipetrov O. A., Nikulin A. A., Panov V. I., Vasilev S. I. // *Solid State Comm.* 1990. 73, N 6. P. 411. [15] Зотеев А. В., Киселев В. Ф., Плотников Г. С. // *ДАН СССР*. 1990. 315, № 5. С. 1156. [16] Кашкаров П. К., Киселев В. Ф. // *Изв. АН СССР*. 1986. 50, № 3. С. 435. [17] Киселев В. Ф. // *Кинетика и катализ*. 1978. 19. С. 1146. [18] Киселев В. Ф., Плотников Г. С., Беспалов В. А., Зотеев А. В., Фомин Ю. Д. // *Кинетика и катализ*. 1987. 28. С. 20. [19] Киселев В. Ф. // *ДАН СССР*. 1967. 176, № 1. С. 167. [20] Зотеев А. В., Плотников Г. С., Джиджоев М. С., Чугунов А. В. // *Поверхность*. 1991. № 2. С. 120. [21] Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. М., 1980. [22] Vintsents S. V., Kiselev V. F., Plotnikov G. S. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1984. 85. P. 273. [23] Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция. М., 1989. [24] Vyshkvarko A. A., Kiselev V. F., Pashenko V. Z., Plotnikov G. S. // *J. of Luminescence*. 1991. 47. P. 327. [25] Свешникова Е. В., Ермолаев В. Л. // *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1982. 46, № 2. С. 226. [26] Зайцев В. Б., Киселев В. Ф., Плотников Г. С., Пономарев Ю. Е. // *Хим. физика*. 1990. 9, № 9. С. 1201. [27] Köster H., Jasievich I. N., Hübner K. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1983. 115. P. 400. [28] Карягин С. Н., Киселев В. Ф., Плотников Г. С., Фомин Ю. Д. // *Журн. теор. и*

эксп. химии. 1989. № 5. С. 545. [29] Suto S., Yashima M., Uchida W., Goto T. // Surf. Sci. 1988. 205, N 1. P. 230. [30] Киселев В. Ф., Львов Ю. М., Плотников Г. С., Постникова О. А. // Микроэлектроника. 1990. 19, № 4. С. 341. [31] Göbel W. // Sensors and Actuators. 1989. 16, N 1, 2. P. 167. [32] Киселев В. Ф. // ДАН СССР. 1973. 213, № 1. С. 224. [33] Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Левшин Н. Л. Авт. свид. 1149153 СССР. 1984. [34] Maday G. J., Steller J. R., Christesen S. // Sensors and Actuators. 1989. 20, N 3. P. 277. [35] Sharina A., Wolfbeis O. S. // Anal. Chim. Acta. 1988. 212. P. 261. [36] Тищенко А. С., Никитин В. Б. // Опт. и спектр. 1983. 55, № 2. С. 247. [37] Строкач М. С., Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1982. [38] Киселев В. Ф., Плотников Г. С., Фомин Ю. Д. // ДАН СССР. 1987. 297, № 2. С. 407. [39] Киселев В. Ф. // Кинетика и катализ. 1990. 31. С. 273.

Поступила в редакцию
09.10.91