

$$P = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} U_d(k_y, k_z, l) U_d^*(k_y, k_z, l) dk_y dk_z. \quad (15)$$

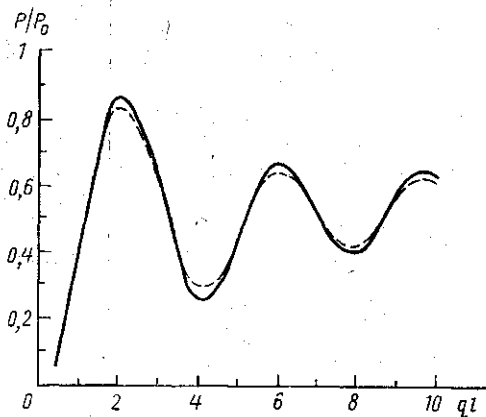


Рис. 4. Зависимость эффективности квази-коллинеарной дифракции от величины входной акустической мощности: $\theta = 5^\circ$ (штриховая кривая) и 50° (сплошная)

при сделанных допущениях ($r \ll R$, $d_0 \ll 1$, $R \ll l$) оказываются практически совпадающими со случаем коллинеарного акустооптического взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант NCW 000).

ЛИТЕРАТУРА

1. Voloshinov V. B., Mashin D. D. // Proc. SPIE. 1993. 2051. P. 378.
2. Voloshinov V. B. // Opt. Engineering. 1992. 31, N 10. P. 2089.
3. Парыгин В. Н., Вершубский А. В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. № 6. С. 22 (Moscow University Phys. Bull. 1995. N 6).
4. Парыгин В. Н., Вершубский А. В. // Опт. и спектр. 1996. 80, № 3. С. 471.
5. Parugin V. N., Resvov Yu., Vershoubskiy A. V. // Proc. Ultrasonics World Congr. '95. Berlin, 1996. Part 1. P. 237.
6. Хаткевич А. Г. // Акуст. журн. 1978. 24, № 1. С. 108.

Поступила в редакцию
20.11.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1996. № 4

УДК 592.315.621

МЕЖФАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ В СТРУКТУРАХ ГЕРМАНИЙ — ЛЕНГМЮРОВСКИЕ ПЛЕНКИ СТЕАРАТА МЕДИ

В. Б. Зайцев, О. В. Коновалов^{*)}, Г. С. Плотников,
Л. А. Фейгин^{*)}, Д. Л. Яковенко

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

Исследованы структурные, электрофизические и оптические свойства гетероструктур полупроводник — пленки Ленгмюра—Блуджett. Впервые на поверхности

^{*)} Институт кристаллографии РАН.

германия синтезированы ориентированные пленки стеариновой кислоты, легированные ионами меди, и определены их структурные характеристики. Установлена роль легирования в образовании дополнительных центров захвата носителей заряда на границе раздела полупроводник—пленка и в самой пленке. Исследована люминесценция комплексов меди в пленке. Отмечается роль размерных эффектов.

Как известно из литературы [1—3], интерес к системам на основе пленок Ленгмюра—Блоджетт (ПЛБ) вызван рядом причин: высокой степенью упорядоченности молекул в слоях, относительной простотой создания полислоев, нанометрическими характерными размерами получающихся структур, возможностью регулирования толщины пленки с точностью до одного молекулярного слоя. В последние годы ПЛБ стали широко использоваться в МДП-электронике. В основном они применяются как эффективные пассивные диэлектрики. В то же время работы, посвященные использованию ПЛБ в качестве активных элементов, только начинаются и широкие функциональные возможности пленок далеко не исчерпаны [4, 5]. В частности, в структурах полупроводник — ПЛБ реализуется захват носителей заряда, инжектированных из полупроводника в пленку, что может быть использовано в системах хранения и переработки информации. Механизм электронных процессов, протекающих в актах захвата носителей заряда, природы центров захвата, их локализация в ПЛБ, роль легирования пленки ионами пока детально не исследованы. Также открытым остается вопрос о влиянии состояния границы раздела полупроводник—пленка на перенос заряда в таких структурах.

В качестве первого этапа таких исследований в настоящей работе изучены изменения электрофизических параметров структур полупроводник—ПЛБ на разных стадиях формирования пленки и при легировании ее ионами. Поскольку основным инструментом исследования структуры пленок служило малоугловое рентгеновское рассеяние, необходимо было также выяснить влияние рентгеновского излучения на эти параметры.

Для проведения экспериментов были использованы образцы монокристаллического германия *n*-типа ($\rho \approx 27$ Ом·см) с термически ($T=770$ К) наращенным окислом GeO_2 толщиной 5 нм. Для создания ПЛБ был выбран «классический» объект — стеариновая кислота ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), обозначаемая далее HSt, и ее соли — стеараты. Перед нанесением ПЛБ проводилась гидрофобизация подложки путем выдерживания ее в течение 20 мин в диметилдихлорсилане $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

1. Влияние рентгеновского облучения на поверхностные электронные состояния подложки

Для контроля за толщиной и структурой получаемых на поверхности германия ПЛБ использовался метод малоуглового рентгеновского рассеяния [1]. Предварительно этим методом исследовались исходные германиевые подложки. Нам удалось получить рефлектограммы от структуры $\text{Ge}-\text{GeO}_2$ с толщиной слоя GeO_2 5 нм. Рефлектограммы обрабатывались по методике, разработанной для сверхтонких пленок [6] в предположении, что граница раздела $\text{Ge}-\text{GeO}_2$ является достаточно резкой и скачок электронной плотности на ней аппроксимируется ступенькой. Толщина слоя оксида составляла $5 \pm 0,5$ нм, что согла-

соединяется с эллипсоидальными данными при выбранном режиме окисления. Это подтверждает выбранную модель границы Ge—GeO₂ и говорит о наличии переходного слоя протяженностью не более 0,5 нм. Для структуры Ge—GeO₂ этот результат методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей найден впервые, и он коррелирует с известными результатами для границы раздела Si—SiO₂, полученными разными методами [7].

При исследовании пленки Cu(St)₂ с числом бислоев $m=30$ наблюдалось два брэгговских пика, по положению которых определялось межплоскостное расстояние между плоскостями атомов Cu в ПЛБ. Оно оказалось равным $d=43,4 \pm 0,4$ Å, что близко к удвоенной длине углеводородной цепи. По-видимому, ПЛБ имеет структуру γ -типа (т. е. состоит из бислоев, внутри которых слой молекул ориентированы гидрофобными группами навстречу друг другу), и углеводородные цепи HSt ориентированы под небольшим углом к нормали (либо возможно небольшое взаимопроникновение монослоев).

Поскольку одной из целей работы было выяснение влияния ПЛБ на электрофизические параметры поверхности подложки, прежде всего необходимо было выяснить, воздействует ли на них рентгеновское излучение, используемое при структурных исследованиях. Как известно [7], в классических системах типа Ge—GeO₂ (Si—SiO₂) имеются ловушки для электронов в слое диэлектрика (ЛД⁻) и дырок (ЛД⁺), которые можно заряжать, инжектируя светом носители заряда из объема полупроводника в диэлектрическую пленку [7, 8], медленные адсорбционные (МС) и быстрые (БС) состояния на границе Ge—GeO₂, перезаряжающиеся при приложении к структуре поперечного электрического поля (эффект поля).

Стандартное в наших экспериментах по малоугловому рассеянию облучение имело интенсивность $I \ll 10^6$ квант·см⁻²·с⁻¹ и в течение двух часов не приводило к изменению плотности всех трех перечисленных выше групп состояний. Только при возрастании интенсивности рентгеновского излучения в 10 раз найдено увеличение положительного и отрицательного заряжения ЛД в 3 раза по сравнению с необлученным образцом. Это говорит об образовании новых ЛД⁻ и ЛД⁺ в этом случае. Дополнительные ЛД⁺, по всей вероятности, образованы создавшимися под действием облучения кислородными вакансиями, т. е. имеют ту же природу, что и собственные ловушки окисла [8]. Основой ЛД⁻ могут быть наиболее деформированные гидратированные тетраэдры GeO₄, возникновение которых может быть стимулировано рентгеновским облучением, аналогично тому как это наблюдалось в работе [9] при воздействии на структуру Ge—GeO₂ мощного лазерного облучения. Концентрация МС и БС границы раздела и в этих условиях оставалась неизменной.

2. Исследование перезарядки ловушек диэлектрика в структурах Ge—GeO₂—пленка ЛБ

Нанесение ПЛБ стеаратов, модифицированных медью, приводило к заметному изменению спектров оптического заряжения (ОЗ) ЛД в полученных структурах, что можно видеть из сравнения кривых 1 и 3 на рис. 1. Для выяснения причин этого эффекта и природы возникаю-

щих дополнительных центров захвата мы последовательно рассмотрели ОЗ в структурах трех типов:

1) Ge—GeO₂ после гидрофобизации (силанизирования) поверхности;

2) Ge—GeO₂ с ПЛБ стеариновой кислоты;

3) то же с ПЛБ стеариновой кислоты, модифицированной медью.

В первом случае кривые оптического заряжения практически не отличались от кривой 1 на рис. 1. Это показывает, что новых ЛД в процессе гидрофобизации не образуется*).

Нанесение пленки HSt приводит к увеличению отрицательного ОЗ, связанного с фотоинжекцией электронов через порог на границе раздела Ge—GeO₂ ($h\nu_1=2,2$ эВ) и их захватом на ЛД⁻ [8], величина спада на кривой ОЗ, связанного с фотоинжекцией дырок ($h\nu_2=3,2$ эВ) и их захватом на ЛД⁺, в данном случае не изменяется. Увеличение концентрации электронных ловушек связано с созданием различных типов структурных дефектов как в поверхностном слое окисла (искажение тетраэдров GeO₄), так и на границе гидрофобного слоя с первым слоем пленки. Наконец, возможно, такими ловушками являются и дефекты структуры самой пленки.

Внедрение в пленку ионов меди приводит к дополнительному увеличению концентрации ловушек электронов, что связано как с увеличением числа структурных дефектов, возможная природа которых описана выше, так и с дефектами, возникшими из-за повышенного содержания ионов металла в пленке. Например, в работе [10] показано, что оседание ионов металлов на внешней поверхности GeO₂ может приводить к созданию дополнительных электронных ловушек.

Внедрение в пленку ионов меди сопровождается также созданием большого числа новых ловушек для дырок. Таковыми, видимо, являются молекулярные комплексы, содержащие медь в той или иной форме. Образование комплексов может происходить при адсорбции в пленке в процессе ее нанесения ряда акцепторных молекул (O₂, NO₂) из газовой фазы на активные центры, содержащие ионы меди. Эти молекулы могут образовывать в органических пленках уровни захвата дырок [11]. Наличие таких комплексов подтверждают и описанные ниже данные экспериментов по люминесценции пленок стеарата меди.

Заметим, что в результате нанесения пленок ЛБ Cu(Si)₂ значительно (на 0,2 эВ) снижаются пороги ОЗ как для электронов, так и для дырок, что связано с разупорядочением границы раздела Ge—GeO₂ и появлением дополнительных флуктуационных состояний у краев разрешенных зон GeO₂ [7, 8]. Такое разупорядочение может быть след-

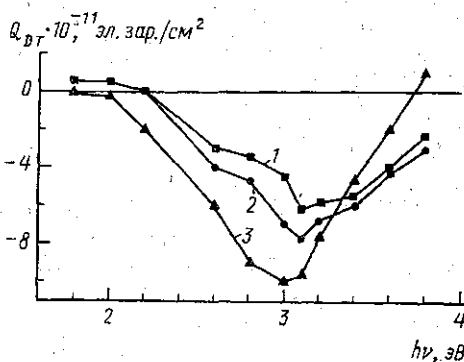


Рис. 1. Спектры оптического заряжения поверхности структуры Ge—GeO₂ (1), Ge—GeO₂—HSt (2), Ge—GeO₂—Cu(Si)₂ (3)

* В общем случае изменение заряда поверхности полупроводника обусловлено изменением заряда всех трех групп поверхностных состояний: $\Delta Q = \Delta Q_{DT} + \Delta Q_{fs} + \Delta Q_{ss}$, где ΔQ_{DT} , ΔQ_{fs} , ΔQ_{ss} — изменение заряда в ЛД, БС и МС. Однако, поскольку на окисленной поверхности германия плотность БС и МС существенно ниже, чем ЛД, изменение заряда ЛД в этом случае можно рассматривать независимо.

ствием флуктуаций электростатического потенциала на поверхности, обусловленных внедренными в пленку ионами меди. В пользу этого говорят и данные по БС.

3. Исследование спектров плотности быстрых состояний

Модификация поверхности легированными пленками ЛБ существенно сказывалась и на плотности БС (N_{fs}), возникающих непосредственно в приповерхностной области самого Ge.

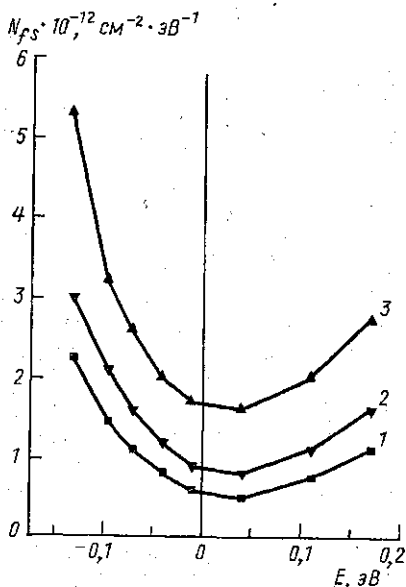


Рис. 2. Энергетический спектр быстрых поверхностных состояний на окисленной поверхности германия (1), после ее гидрофобизации (2) и после нанесения ПЛБ $\text{Cu}(\text{St})_2$ (3)

кривых от различных участков поверхности. Такие неоднородности, в принципе, могут возникать при разрушении пленки в результате ее старения. Однако пленки $\text{Cu}(\text{St})_2$ более стабильны, чем нелегированные пленки HSt, и эта причина явно не главная в данном случае. Более вероятной причиной увеличения N_{fs} после легирования медью являются микроскопические флуктуации поверхностного заряда Q_{ss} , достаточно большие по амплитуде и связанные с ионами меди и их комплексами. Дополнительным аргументом в пользу флуктуационной природы изменения плотности БС служат приведенные выше данные о значительном снижении порогов ОЗ в структурах с $\text{Cu}(\text{St})_2$, которые также связаны со значительным разупорядочением границы раздела.

4. Люминесцентные свойства исследуемых структур

Как известно, многие соединения меди обладают люминесцентными свойствами. Поэтому были проведены эксперименты, направленные

Эксперименты с контрольными силанизированными образцами показали, что величина N_{fs} во всем исследованном диапазоне поверхностного потенциала Y возрастает на 70% в результате гидрофобизации образца. После нанесения пленки $\text{Cu}(\text{St})_2$ значение N_{fs} увеличивается в два раза. Нанесение нелегированной пленки HSt в пределах ошибок измерений не сказывается на зависимости $N_{fs}(Y)$. Соответствующие зависимости плотности БС от энергии в запрещенной зоне Ge приведены на рис. 2. Плотность БС также заметно возрастает и при деградации и разрушении пленки ЛБ в результате длительного ($\sim 10^3$ ч) выдерживания на воздухе.

Увеличение числа БС может быть вызвано многими причинами, например ростом макроскопической неоднородности поверхности, которая приводит к уширению кривой эффекта поля в результате наложения многих

на выявление характерных линий люминесценции меди, содержащейся в пленке стеарата.

Спектр возбуждения люминесценции (с $\lambda=458$ нм) пленок $\text{Cu}(\text{St})_2$ и HSt показан на рис. 3. Относительные интенсивности пиков позволяют говорить о большем поглощении света пленкой $\text{Cu}(\text{St})_2$ в области 280—320 нм по сравнению с пленкой HSt той же толщины. Этот диапазон соответствует энергии возбуждения оптического перехода 3,8 эВ (324 нм) в парах меди. Некоторый сдвиг наблюдаемой нами линии возбуждения, видимо, является результатом образования люминесцирующих комплексов в ЛБ-пленке.

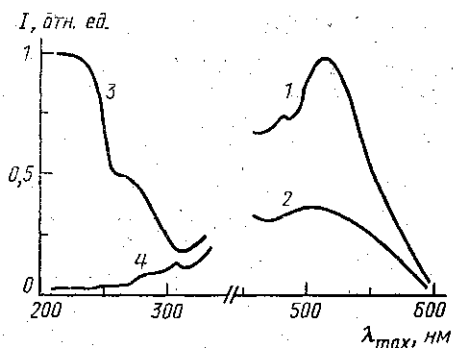


Рис. 3. Спектры люминесценции (1, 2) и ее возбуждения (3, 4) для лентгюровских пленок $\text{Cu}(\text{St})_2$ (1, 3) и HSt (2, 4)

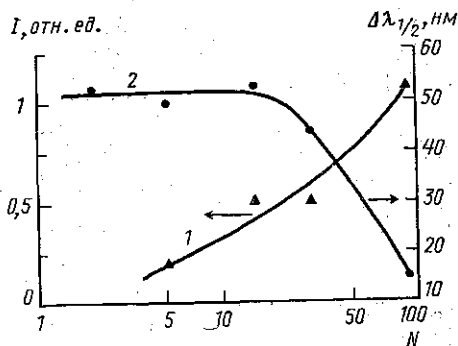


Рис. 4. Зависимость интенсивности пика 520 нм (1) и его полуширины (2) от количества N наносимых бислоев $\text{Cu}(\text{St})_2$

Перейдем к спектрам флуоресценции. Как видно из рис. 3, максимум спектра вблизи 520 нм ярко выражен у пленки $\text{Cu}(\text{St})_2$. У пленки HSt он практически отсутствует. Этот максимум соответствует линии с $\lambda=511$ нм в спектре люминесценции меди. Происхождение сдвига линии аналогично описанному для спектра возбуждения. Следовательно, по относительной интенсивности максимума с $\lambda=520$ нм можно судить о концентрации ионов меди, проникших в пленку, что дает дополнительный метод контроля за составом ЛБ-пленки.

При увеличении числа наносимых бислоев $\text{Cu}(\text{St})_2$ интенсивность пика с $\lambda=520$ нм растет, а его полуширина уменьшается (рис. 4). Рост интенсивности обусловлен увеличением общего количества меди в пленке. А сужение линии флуоресценции обусловлено: 1) упорядочением структуры при увеличении числа слоев и соответствующим уменьшением неоднородного уширения спектра, 2) проявлением размерного эффекта. Известно, что неоднородное уширение спектров максимально в условиях эффективного безызлучательного переноса энергии между молекулами [12]. Характерное расстояние переноса энергии составляет для неупорядоченных слоев ~ 10 нм, но в упорядоченных структурах может достигать 1 мкм при переносе по механизму синглетных экситонов. Поэтому в тонких пленках относительное влияние неоднородного уширения на форму спектра флуоресценции больше. Кроме того, в сверхтонких слоях сама система излучающих уровней может меняться при изменении характерных размеров молекулярных структур.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что люминесцентный метод является достаточно эффективным для получения

информации о наличии меди в ЛБ-пленках и может использоваться для контроля качества нанесенных лентмюровских слоев стеарата меди наряду с методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Авторы благодарят В. Ф. Киселева за полезное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Львов Ю. М., Фейгин Л. А.//УФН. 1987. 152, № 4. С. 698.
2. Блинов Л. М.//УФН. 1987. 152, № 4. С. 701.
3. Барро А., Вандевивер М.//Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. М., 1989. Т. 1. С. 345.
4. Киселев В. Ф., Львов Ю. М., Плотников С. С., Постникова О. А.//Микроэлектроника. 1990. 19, № 4. С. 341.
5. Jiang L. et al.//Book of Abstracts, 6 Int. Conf. on Organized Molecular Films, July 4—9 1993. P. 295.
6. Коновалов О. В., Фейгин Л. А.//ДАН. 1991. 320, № 2. С. 334.
7. Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., 1990.
8. Карягин С. Н., Козлов С. Н., Плотников Г. С.//Изв. вузов. Физика. 1981. № 1. С. 92.
9. Кашкаров П. К., Петров А. В.//Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 5. С. 92.
10. Козлов С. Н., Плотников Г. С.//Изв. вузов, Физика. 1978. № 10. С. 105.
11. Симон Ж., Андре Ж. Ж. Молекулярные полупроводники. М., 1988.
12. Левшин Л. В., Салецкий А. М. Оптические методы исследования молекулярных систем. М., 1994. Ч. 1.

Поступила в редакцию
23.11.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1996. № 4

УДК 535.36:532.5.013.12

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И СТРУКТУРУ ПОТОКА

М. С. Полякова, М. А. Сенашенко

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Методом лазерной доплеровской анемометрии исследовались профили скорости в различных сечениях трубок со стенозом для растворов с полимером и без него. Показано, что введение полимера уменьшает градиент скорости как вдоль потока, так и в поперечном сечении трубки. Одновременно методом, использующим гибкую мембрану, измерялся перепад давлений и вычислялся коэффициент сопротивления трубок. Доказано, что уменьшение сопротивления при введении полимера связано с изменением структуры потока.

В 1948 г. для турбулентного течения был открыт эффект Томса [1], заключающийся в том, что добавление в жидкость в малых количествах линейных высокомолекулярных полимеров уменьшает ее гидродинамическое сопротивление. Многочисленные эксперименты по введению снижающих сопротивление полимеров (ССП) в кровь с концентрацией от 10^{-6} до 10^{-4} г/мл экспериментальным животным [2—4] показали, что ССП увеличивают скорость кровотока и снижают артериальное давление, не влияя на диаметры сосудов [5], вязкость, pH крови [6], при этом они не вызывают острой токсичности [7].

В работе [4] была предложена гипотеза о том, что ССП влияют на гидродинамическое сопротивление, изменяя структуру потока. Эта