

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ЗАЙЦЕВ ВЛАДИМИР БОРИСОВИЧ

**АКТИВНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2023 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список принятых обозначений и сокращений	5
Введение	6
Глава 1. Электронные и вибранные процессы в системах с фотовозбужденными органическими молекулами на поверхности полупроводников и диэлектриков.	14
1.1. Фотостимулированные электронные процессы в приповерхностной области твердого тела, обусловленные адсорбционными молекулярными комплексами.	
1.1.1 Общие сведения об электронных состояниях на поверхности полупроводниковых структур.	14
1.1.2 Особенности электронных процессов в низкоразмерных структурах.	28
1.1.3 Закономерности фотосенсибилизации перезарядки поверхностных электронных состояний полупроводников.	32
1.1.4 Методика нанесения органических молекул на поверхность.	36
1.1.5 Методика оптических измерений.	38
1.1.6 Фотосенсибилизация перезарядки электронных состояний на поверхности ВТСП керамик.	39
1.1.7 Фотосенсибилизация экситонной люминесценции в пористом кремнии.	41
1.1.8 Фотосенсибилизация сдвига фазовых переходов в VO_2 и ПВДФ.	47
1.2. Спектральные характеристики и ориентационная релаксация молекул красителей на поверхности твердого тела.	
1.2.1 Ориентационная релаксация молекул красителя в растворах и на поверхности SiO_2 .	54
1.2.2 Особенности ориентационной релаксации молекул красителя на поверхности полупроводниковых структур.	60
1.3. Влияние резонансного переноса колебательной энергии в адсорбционной фазе на дезактивацию энергии электронного возбуждения адсорбированных молекул.	

1.3.1.	Каналы дезактивации энергии фотовозбужденной адсорбированной молекулы красителя.	68
1.3.2.	Вибронные взаимодействия в адсорбционной фазе.	71
1.3.3.	Флуоресценция и фотостимулированная перезарядка ловушек диэлектрика в системе Ge-GeO ₂ -краситель при наличии резонансного переноса колебательной энергии.	72
1.4.	Проблемы селективности полупроводниковых сенсоров.	81
1.5.	Использование вибронных эффектов для построения селективных полупроводниковых газовых сенсоров.	
1.5.1	Использование фотосенсибилизированной проводимости ZnO для целей газового анализа.	85
1.5.2	Фотосенсибилизированная проводимость наноструктурированных пленок сульфида кадмия.	89
1.5.3	Прототип селективного сенсора на <i>BTEX</i> -соединения на основе пленок сульфида кадмия	100
	Выводы главы 1.	109
Глава 2.	Протонные процессы на поверхности диэлектриков и полупроводников с адсорбированными молекулами органических красителей.	110
2.1.	Сенсибилизация миграции собственных протонов на поверхности SiO ₂ с помощью передачи колебательной энергии от электронно-возбужденных молекул красителя.	
2.1.1.	Протонные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков.	112
2.1.2.	Фотосенсибилизация подвижности протонов на поверхности SiO ₂ .	118
2.2.	Особенности диссоциации фотокислот в адсорбированном состоянии по сравнению с раствором.	126
2.2.1.	Особенности диссоциации молекул нафтолов в растворе и на границе раствор – стенка.	127

2.2.2.	Диссоциация нафтолов при адсорбции на поверхности диэлектрика и полупроводниковых структур.	129
2.3.	Фотостимулированная протонная проводимость на поверхности диэлектрика.	132
2.4.	Влияние продуктов диссоциации фотокислот на спектр и кинетические параметры поверхностных состояний полупроводника.	137
2.4.1.	Влияние адсорбированных молекул нафтола на электронные процессы на поверхности структуры Si-SiO ₂ .	139
2.4.2.	Перезарядка электронных состояний на поверхности структуры Ge-GeO ₂ в присутствии адсорбированных молекул нафтола.	145
2.4.3.	Влияние продуктов диссоциации молекул нафтола на электронные состояния межфазной границы Ge-GeO ₂ .	152
	Выводы главы 2.	162
Глава 3.	Влияние гетерогенности поверхностной фазы на люминесценцию молекул красителей.	164
3.1.	Метод люминесцентных молекулярных зондов.	164
3.2.	Исследование гетерогенности поверхности полупроводников.	
3.2.1.	Изучение неоднородности поверхности структур на основе Ge, Si.	165
3.2.2.	Визуализация заряженных областей поверхности и областей с разной степенью дефектности с помощью флуоресцентной микроскопии.	188
3.3.	Влияние переориентации тонких неорганических сегнетоэлектрических пленок на поверхности Si на спектральные характеристики красителей.	196
3.4.	Изучение степени неоднородности поверхности методом молекулярных зондов при фазовых переходах в подложке.	
3.4.1.	Применение молекул органического красителя для изучения свойств поверхности ВТСП керамики при ее переходе в сверхпроводящее состояние.	204
3.4.2.	Влияние процессов стеклования поверхностного слоя полистирола на флуоресценцию молекулярных зондов.	209

Выводы главы 3.	220
Глава 4. Ориентированные молекулярные слои на поверхности полупроводников и диэлектриков.	221
4.1. Влияние адсорбции ориентированных молекулярных слоев на электрофизические параметры полупроводниковой подложки.	
4.1.1. Методика создания ориентированных молекулярных слоев на поверхности.	222
4.1.2. Влияние ориентированных молекулярных слоев на электрофизические параметры подложки	229
4.2. Влияние подложки на гетерогенность ориентированных молекулярных слоев.	239
4.3. Изменение степени неоднородности и спектральных характеристик пленки Ленгмюра-Блоджет сополимера ПВДФ при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.	
4.3.1. Структура и свойства ЛБ пленок сополимера поливинилфторида с трифторэтиленом.	242
4.3.2. Изменение локального поля при фазовом переходе в ЛБ пленках ПВДФ/ТрФЭ.	250
4.3.3. Гетерогенность ЛБ пленок ПВДФ/ТрФЭ, испытывающих конформационные изменения.	257
4.3.4. Измерение коэффициента анизотропии люминесценции при фазовом переходе в ЛБ ПВДФ/ТрФЭ.	261
4.4. Структурные переходы в тонких полимерных пленках.	
4.4.1. Структурный переход в сверхтонкой ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ.	265
4.4.2. Изменение оптических свойств сверхтонких легмюровских пленок органического полупроводника фталоцианина ванадила вблизи фазового перехода	266
4.5. Сегнетоэлектрический фазовый переход в тонких пленках жидкого кристалла ТДОБАМБЦЦ.	
278	
Выводы из главы 4.	292
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	293
ЛИТЕРАТУРА	299

Список принятых обозначений и сокращений

Si_p	- образцы кремния с «реальной» поверхностью (см. п.1.1.1)
Si_o	- образцы кремния с «окисленной» поверхностью (см. п.1.1.1)
Ge_p	- образцы германия с «реальной» поверхностью (см. п.1.1.1)
Ge_o	- образцы германия с «окисленной» поверхностью (см. п.1.1.1)
RB	- родамин В
αNa	- α -нафтол
βNa	- натриевая соль β -нафтол-6-сульфаткислоты
ПВДФ	- поливинилиденфторид
ПВДФ/ТрФЭ	- сополимер поливинилиденфторида с трифторэтиленом
VOPc	- фталоцианин ванадила
ТДОБАМБЦЦ	- паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномат
<i>BTEX</i>	-бензол, толуол, этилбензол, ксилол
ЛБ	- Ленгмюра-Блоджетт метод и пленки
ПЭС	- поверхностные электронные состояния
АПЭС	- адсорбционные поверхностные электронные состояния
ПД	- протоно-донорный
$\Delta\sigma_{ph}^p$	- изменение поверхностной протонной фотопроводимости
СПР	- скорость поверхностной рекомбинации
ЛМЗ	- люминесцентные молекулярные зонды
ФП	- фазовый переход
ЖК	- жидкий кристалл
$N_{H_2O}^c$	- поверхностная концентрация координационно-связанной воды $(H_2O)_k$
$N_{H_2O}^h$	- поверхностная концентрация водородно-связанной воды $(H_2O)_b$
n_H	- поверхностная концентрация протонов
N_n	- поверхностная концентрация молекул нафтола
Q_p	- протонный заряд в эффекте накопления
$Q_{лд}$	- заряд ловушек диэлектрика ЛД $^{\pm}$
ЛД	- ловушки диэлектрика
БС	- быстрые состояния
РС	- рекомбинационные состояния
МСГ	- медленные состояния границы раздела
σ_d, σ_{ph}	- поверхностная темновая и фотопроводимость
ВТСП	- высокотемпературный сверхпроводник
МДП	- структура металл-диэлектрик-полупроводник
Y_s	- поверхностный потенциал
PMMA	- полиметилметакрилат
Нф	- нафталин
НУС	- неоднородное уширение спектра
СЭ	- сегнетоэлектрик
ПС	- полистирол

Введение

В работе рассмотрено взаимное влияние поверхности твердого тела и адсорбированных систем активных органических молекул. Под активными органическими молекулами будем понимать молекулы, способные обмениваться с поверхностью энергией или заряженными частицами (электронами, ионами), а также молекулы органических полупроводников, сегнетоэлектриков и жидких кристаллов. Все эти типы объектов являются перспективными для применения в современной микро- и нанoeлектронике.

Описаны комплексные исследования электронных, вибронных и ионных процессов, а также фазовых переходов в системах, состоящих из органических молекул на поверхности полупроводников и диэлектриков (начиная с отдельных адсорбированных молекул, затем переходя к молекулярным кластерам и к упорядоченным молекулярным пленкам).

Актуальность темы:

В настоящее время развитие микроэлектроники происходит, в большой степени, за счет постоянного уменьшения размеров отдельных элементов микросхем и, соответственно, увеличения плотности их размещения на кристалле. Это позволяет повышать скорость переработки информации. Традиционная полупроводниковая планарная технология позволяет создавать устройства с размерами одного элемента порядка сотых долей микрона. Однако неуклонное возрастание сложности и быстродействия интегральных схем на основе полупроводниковых материалов не может продолжаться до бесконечности, на этом пути встанет барьер, обусловленный фундаментальными законами физики.

Одно из принципиально новых направлений, которое может привести к значительному прогрессу в микроэлектронике, основано на попытках использовать отдельные молекулы (главным образом органические), молекулярные комплексы или пленки в качестве элементной базы микроэлектронных устройств. При этом отдельные элементы схем могут иметь размеры порядка нанометра. Это направление получило название “молекулярная электроника”. Для органических веществ в конденсированном состоянии (молекулярные кристаллы, упорядоченные пленки, полимеры и др.) характерны слабые межмолекулярные взаимодействия, что дает возможность оптимально сочетать индивидуальные свойства молекул и коллективные свойства агрегатов. Учитывая огромное разнообразие органических соединений и сравнительную простоту их синтеза, можно надеяться на создание на базе твердых органических веществ устройств с более широкими функциональными возможностями, чем устройства традиционной неорганической микроэлектроники.

Значительные усилия разработчиков направлены на создание элементов молекулярного компьютера. Разрабатываются вентильные элементы, элементы памяти и

технологии размещения их в трехмерной структуре. Однако даже при наличии таких элементов, поскольку процессы хранения и переработки информации в устройствах молекулярной электроники носят специфический характер, встает проблема сопряжения таких устройств с традиционными электронными системами, используемыми в настоящее время. То есть всегда необходимы преобразователи сигнала из одной формы в другую, позволяющие перерабатывать информацию в системах, состоящих из нескольких частей, каждая из которых работает на основе различных физических принципов и оперирует принципиально разными типами сигналов. В решении этой проблемы может помочь создание комбинированных устройств на основе полупроводника и органических молекул, обменивающихся с полупроводником энергией или зарядом.

Очень велика роль органических материалов и в новейших устройствах традиционной микроэлектроники, оптоэлектроники, а также нано- и биоэлектроники. Сверхтонкие органические пленки (в том числе созданные по технологии Ленгмюра-Блоджетт – ЛБ) с высокой диэлектрической прочностью, органические сегнетоэлектрики, полупроводники и жидкие кристаллы находят все более широкое применение в технике в сочетании с неорганическими полупроводниками и диэлектриками. Поэтому высока актуальность изучения взаимного влияния органической и неорганической подсистем в подобных устройствах.

Применение элементов молекулярной электроники открывает широкие возможности для развития новых технологий. Благодаря высокой чувствительности молекулярных электронных устройств к свету их можно использовать для создания эффективных преобразователей солнечной энергии, моделирования процесса фотосинтеза, разработки нового класса приемников изображения на основе конвергентных природоподобных технологий. С другой стороны, молекулярные устройства могут быть эффективными излучателями света. И благодаря их малым размерам на их основе создаются дисплеи с очень высокой разрешающей способностью. Создание таких типов устройств также может идти по пути комбинирования полупроводниковой и молекулярной подсистем для обеспечения стандартных возможностей считывания и записи информации, принятых в полупроводниковой микроэлектронике.

Молекулярные устройства можно также использовать в качестве разнообразных сенсоров (датчиков). В нашей работе мы ограничимся рассмотрением физики процессов характерных для химических сенсоров (то есть сенсоров на определенные вещества). При этом молекулярная система может иметь большое количество «входов», реагирующих только на определенный тип молекул, что обеспечивало бы высокую селективность таких устройств. Такие сенсоры могли бы иметь широкий круг применения: в экологии, промышленности, медицине. Их также удобно создавать, комбинируя преимущества

полупроводниковых устройств и молекулярных пленок.

Таким образом, для создания устройств молекулярной электроники оказывается очень важным изучение свойств систем на основе полупроводника и адсорбированных на его поверхности органических молекул, молекулярных кластеров или молекулярных слоев. Успехи в создании реальных устройств молекулярной электроники в значительной мере лимитируются нашими знаниями о физике и химии процессов происходящих в приповерхностной фазе этих элементов. Развитие фундаментальных принципов и физических основ молекулярной электроники в настоящее время «находится в начале пути». По нашему мнению для решения многих проблем на этом пути перспективно изучение модельных упрощенных систем состоящих из диэлектриков или полупроводников с адсорбированными на их поверхности органическими молекулами. В этом мы также видим актуальность темы этой работы. Анализ литературных данных показывает, что к началу наших работ имелись только отдельные данные о процессах в структурах полупроводник – адсорбированные органические молекулы, касающиеся только проблем фотосенсибилизации.

В связи с вышеизложенным в работе была поставлена следующая **общая цель**: установить взаимосвязь электронных, вибронных и ионных процессов воздействующих на генезис низкоразмерных структур активных органических молекул на поверхности твердого тела и в ходе комплексного исследования этих процессов изучить их влияние на свойства получаемых структур на разных стадиях создания молекулярной пленки – при адсорбции отдельных молекул на поверхности, при образовании молекулярных кластеров и при создании ориентированных молекулярных слоев. Для достижения этой цели были поставлены следующие конкретные **задачи**:

1. Детально изучить влияние электронных и колебательных процессов в поверхностных фазах различных твердых тел с адсорбированными молекулами органических красителей на оптические свойства адсорбционных комплексов и на обмен энергией на межфазных границах.
2. Разработать принципы построения селективных полупроводниковых газовых сенсоров с использованием вибронных процессов в поверхностной фазе.
3. Исследовать особенности фотохромных процессов в адсорбционных комплексах на поверхности твердого тела.
4. Применив органические фотохромные молекулы, подробно изучить влияние фотостимулированных ионных процессов в поверхностной фазе полупроводников на электронику поверхности.

5. Изучить влияние локальных электрических полей в поверхностных фазах полупроводниковых и сегнетоэлектрических структур на электронные свойства адсорбированных молекул и кластеров.
6. Исследовать влияние степени гетерогенности поверхности и ее изменений на оптические характеристики адсорбционной фазы на разных стадиях генезиса молекулярной пленки: отдельные молекулы, молекулярные кластеры, сплошные сверхтонкие пленки.
7. Рассмотреть возможность управления структурой тонких органических пленок на поверхности твердого тела и исследовать влияние структуры сверхтонких пленок активных органических молекул, а также фазовых превращений в этих пленках на их оптические и электрофизические характеристики.

В качестве основных объектов исследования – активных органических молекул – выбраны органические красители, способные обмениваться с поверхностью твердого тела энергией или заряженными частицами (в том числе фотохромные молекулы фотокислот – нафтолов), а также сверхтонкие ЛБ слои органического сегнетоэлектрика (поливинилиденфторида), полупроводника (фталоцианина ванадила) и жидкого кристалла (паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата).

Для решения поставленных в работе задач использовался широкий комплекс экспериментальных методик для исследования электрофизических характеристик поверхности, структуры и оптических свойств молекулярных пленок. Применены электрофизические методы измерений: метод эффекта поля, фотопроводимости, фотоинжекционных токов, измерения диэлектрической проницаемости. Пьезорезонансные микровесы были использованы для контроля количества адсорбированных на поверхности молекул. Эллипсометрия, просвечивающая электронная микроскопия и малоугловое рентгеновское рассеяние применены для контроля толщины и структуры тонких пленок. Для изучения оптических характеристик объектов исследования применялись следующие методики: спектроскопия поглощения, рассеяния и флуоресценции, флуоресцентная микроскопия, как сканирующая, так и с применением гиперспектрометра с детектором на микроканальной пластинке. Для удобства восприятия материала мы будем описывать применявшиеся в нашей работе методики измерений в тех разделах, где приводятся результаты соответствующих исследований. Однако, поскольку настоящая работа посвящена изучению активных молекулярных систем на поверхности твердых тел, то мы вынесем в отдельный раздел 1.1.4 общую методику адсорбции отдельных молекул и молекулярных кластеров на подложку и в раздел 4.3.1 методику создания упорядоченных

молекулярных слоев на поверхности. Упомянутые разделы будут предварять обсуждение соответствующих экспериментальных данных. Исключение также сделаем для общего описания техники спектроскопических измерений, которые широко использовались на всех этапах нашей работы. Описание применявшихся спектроскопических методик приведено в разделе 1.1.5, предваряющем первые спектроскопические данные в нашей работе.

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей электронно-колебательных и ионных процессов в различных низкоразмерных органических структурах на поверхности твердых тел. Показана взаимосвязь этих процессов в поверхностной фазе и их влияние на свойства получаемых структур на разных стадиях генезиса молекулярной пленки – при адсорбции отдельных молекул на поверхности, при образовании молекулярных кластеров и при создании ориентированных молекулярных слоев, а также при структурных перестройках и фазовых переходах в сверхтонких органических слоях.

Научные положения и научные результаты, выносимые на защиту:

- Электронно-колебательные взаимодействия в низкоразмерных системах адсорбированных молекул органических красителей значительно влияют на электронные и ионные процессы, а также на фазовые переходы на поверхности твердого тела и в тонких пленках. Влияние выражается в обмене энергией или заряженными частицами между органическими молекулами и поверхностью или пленками, что в свою очередь может приводить к последовательности электронных переходов, ионных процессов или структурных перестроек в твердом теле и в тонких пленках.
- Фотосенсибилизация с помощью молекул красителей способна стимулировать различные сложные процессы в поверхностной фазе: увеличение подвижности ионов на поверхности твердого тела, фазовые переходы полупроводник-металл в пленках VO_2 и сегнетоэлектрик-параэлектрик в лангмюровских пленках сополимера поливинилиденфторида с заметным снижением температур переходов (не менее 20 К для поливинилиденфторида).
- Возможно построение работающих на новом физическом принципе высокочувствительных селективных полупроводниковых газовых сенсоров, фотосенсибилизированных молекулами красителей и использующих резонансный перенос колебательной энергии в адсорбционной фазе. С их помощью можно разделять молекулы, отличающиеся только изотопным составом, а также с высокой чувствительностью селективно детектировать токсичные и взрывоопасные летучие органические соединения типа *BTEX* (бензол, толуол, этилбензол, ксилол).

- На поверхности диэлектрика (кварцевое стекло) с адсорбированными молекулами нафтолов возможна фотостимулированная протонная проводимость. Ее параметры зависят от состава адсорбционной фазы.
- На поверхности полупроводниковых структур при фотовозбуждении адсорбированных молекул органических фотокислот (нафтолов) возникают отсутствовавшие ранее протонные процессы. Продукты фотодиссоциации молекул заметно влияют на перезарядку и кинетические параметры всех групп поверхностных дефектов полупроводников. Удастся отдельно идентифицировать влияние продуктов диссоциации молекул нафтолов на разные группы поверхностных дефектов и зависимость такого влияния от состава адсорбционной фазы.
- Сдвиги спектров флуоресценции адсорбированных на поверхности твердого тела молекул органических красителей могут быть вызваны неоднородными локальными полями точечных зарядов. Это доказано с помощью экспериментов и квантовохимических модельных расчетов. Изменение энергии электронного перехода в молекуле меняет знак при изменении знака находящегося рядом заряда и существенно ослабевает с ростом расстояния между зарядом и молекулой, практически исчезая на расстояниях более 2–3 нм.
- Разработанный на основании данных о влиянии локальных полей на спектральные характеристики органических молекул метод люминесцентных молекулярных зондов позволяет исследовать гетерогенность поверхности и тонких органических и неорганических пленок. Наиболее чувствительными к состоянию поверхности параметрами зондов являются интенсивность флуоресценции, положение и форма спектральных кривых и степень поляризации люминесценции. Метод является весьма перспективным для детальных исследований особенностей неоднородности поверхности твердого тела и тонких пленок при различных воздействиях: ионной имплантации, молекулярном наслаивании, перезарядке поверхностных дефектов, реполяризации сегнетоэлектрических пленок, структурных и фазовых переходах в подложке.
- Локальные электрические поля способны влиять на кластерную структуру (степень упорядоченности) тонких органических пленок на поверхности твердого тела. Существует возможность управления структурой ЛБ пленок на поверхности твердого тела с помощью заряжения поверхностных электронных состояний и оптических воздействий.
- Структурные перестройки и фазовые переходы в тонких ЛБ пленках активных органических молекул – сегнетоэлектриков (поливинилиденфторид с трифторэтиленом), полупроводников (фталоцианин ванадила) и жидких кристаллов (паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата) меняют оптические свойства таких систем. Сильное влияние реполяризации органических пленок и фазовых переходов в них на оптические характеристики самих пленок и внедренных в пленки

молекул красителей позволяет создавать на их основе новые материалы с управляемыми свойствами для нелинейной оптики и молекулярной электроники.

Практическая ценность работы:

- Разработан новый физический принцип построения высокоселективных газовых сенсоров на основе резонансного переноса колебательной энергии в адсорбционной фазе, доказана возможность разделения молекул отличающихся только изотопным составом, показана высокая чувствительность сенсоров, использующих этот принцип, при определении концентрации летучих органических соединений в реальной атмосфере.
- Развита метод люминесцентных молекулярных зондов для визуализации неоднородностей и исследования поверхностей разной природы с изменяющейся при различных воздействиях степенью гетерогенности, а также для исследования тонких органических пленок.
- С помощью метода люминесцентных молекулярных зондов детально исследованы переполяризация тонких пленок неорганических и органических сегнетоэлектриков, а также структурные и фазовые переходы в тонких пленках органических полупроводников, сегнетоэлектриков и жидких кристаллов, полученных по технологии Ленгмюра-Блоджетт. Это дает дополнительный метод диагностики подобных структур.
- Сильное влияние переполяризации органических пленок и фазовых переходов в них на оптические характеристики самих пленок и внедренных в пленки молекул красителей позволяет создавать на их основе новые материалы с управляемыми свойствами для нелинейной оптики, микро- и молекулярной электроники.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена многократным проведением экспериментов в строго контролируемых условиях, сопоставлением данных, полученных разными методами и сравнением результатов измерений с выводами теоретического рассмотрения изучаемых процессов. Кроме того, достоверность результатов определяется использованием для решения поставленных в работе задач широкого комплекса экспериментальных методик для исследования электрофизических характеристик поверхности и тонких слоев, структуры и оптических свойств молекулярных пленок. Использована высоковакуумная безмасляная техника. Применены электрофизические методы измерений: метод эффекта поля, фотопроводимости, фотоинжекционных токов, измерения диэлектрической проницаемости. Пьезорезонансные микровесы были использованы для контроля количества адсорбированных на поверхности молекул. Эллипсометрия, просвечивающая электронная микроскопия и малоугловое рентгеновское рассеяние применены для контроля толщины и структуры тонких пленок.

Для изучения оптических характеристик объектов исследования применялись следующие методики: спектроскопия поглощения, рассеяния и флуоресценции, флуоресцентная микроскопия, как сканирующая, так и с применением гиперспектрометра с детектором на микроканальной пластинке.

Апробация работы проведена в ходе выступлений на российских и международных научных конференциях и симпозиумах, в том числе: “Международный симпозиум Фотохимия и фотофизика молекул и ионов” (Санкт-Петербург, 1996), международные симпозиумы “Ecology of Cities” (Родос, 1998), IVC-14 (Бирмингем, 1998), E-MRS-99, (Страсбург, 1999), ECOSS- 18 (Вена, 1999), E-MRS-2000, (Страсбург, 2000), Physics of Low-Dimensional Structures (Черноголовка 2001), ECOSS-20 (Краков 2001), NANO-7 / ECOSS-21 (Мальм 2002), ECOSS-22 (Прага 2003), ICEPOM-4 (Львов 2002), IEEE Conference on Nanotechnology (Вашингтон 2002), AVS 50th International Symposium of the American Vacuum Society (Балтимор 2003), BIOS-2006, SPIE Conference (Сан Хосе 2006), IRMMW-THz (Копенгаген 2016), ALT'18 (Таррагона 2018), ECASIA-18 (Дрезден 2019), ALT'19 (Прага 2019), Frontiers in Optics (Вашингтон 2020), международная конференция «Оптика – 99» (Санкт-Петербург 1999), II Всероссийская конференция «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 1999), 4 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург 2002), Международная конференция «Современные проблемы физики и высокие технологии» (Томск 2003), РСНЭ-2007 (Москва 2007), Всероссийские конференции “Структура и Динамика молекулярных систем” (Яльчик, 1999, 2000, 2003, 2010, 2011, 2012, 2013), VII Всероссийская конференция по наноматериалам (Москва 2020), “Ломоносовские чтения” (Москва 1998, 2020, 2022), Всероссийская научная конференция с международным участием “Енисейская фотоника (Красноярск 2022). Сделаны доклады на физических факультетах Университета Ратгерс, Технологического Института Нью Джерси, Массачусетского Технологического Института, и на химическом факультете Технологического Института Нью Джерси в США.

Глава 1. Электронные и вибронные процессы в системах с фотовозбужденными органическими молекулами на поверхности полупроводников и диэлектриков.

1.1. Фотостимулированные электронные процессы в приповерхностной области твердого тела, обусловленные адсорбционными молекулярными комплексами.

1.1.1 Общие сведения об электронных состояниях на поверхности полупроводниковых структур.

Прежде чем обсуждать фотостимулированные электронные процессы в приповерхностной области, связанные с адсорбированными молекулами, необходимо напомнить общие сведения о поверхностных электронных состояниях (ПЭС). Давно известно, что электрические и оптические свойства полупроводниковых кристаллов существенно зависят от состояния поверхности и изменяются при различной ее обработке (шлифовке, травлении, окислении, и др.), а также при воздействии на них окружающей среды [1]. В качестве примера рассмотрим поверхностный слой классического полупроводника – германия или кремния. Под поверхностью следует понимать трехмерную слоистую область кристалла, в которую входят структурно и химически нарушенные слои самого полупроводника и (в случае Ge и Si) его оксидная пленка (толщиной $d \sim 2\div 5$ нм), которая образуется в результате стандартной процедуры травления (так-называемая "реальная поверхность") или специального окисления кристалла ("окисленная поверхность" d – десятки и сотни нм) [2].

В случае германия оксидная пленка в основном сплошная и содержит элементы гексагональной растворимой в воде фазы GeO_2 . При термическом окислении германия в зависимости от температуры окисления и состава окисляющей среды, в оксидной пленке появляются элементы тетрагональной модификации GeO_2 [1]. На реальной поверхности Si присутствует как аморфная фаза SiO_2 , так и недоокисленные участки, состоящие из тупиковых кислородных комплексов – силоксеновых связей $>\text{Si}=\text{O}$ [3]. При термическом окислении Si всегда образуется аморфная пленка оксида. Известные методики обработки поверхности полупроводников, применявшиеся в настоящей работе, описаны в [1-5] и будут рассмотрены ниже.

В связи с широким применением в микроэлектронике кремния, наиболее хорошо изучена межфазная граница структуры Si-SiO₂. Многочисленные электрофизические и фотоэлектрические исследования ПЭС в системе Si-SiO₂ и частично Ge-GeO₂ позволяют разделить эти состояния для Si и Ge на четыре группы (рис. 1.1а) [3, 6]. Остановимся кратко на некоторых их характеристиках.

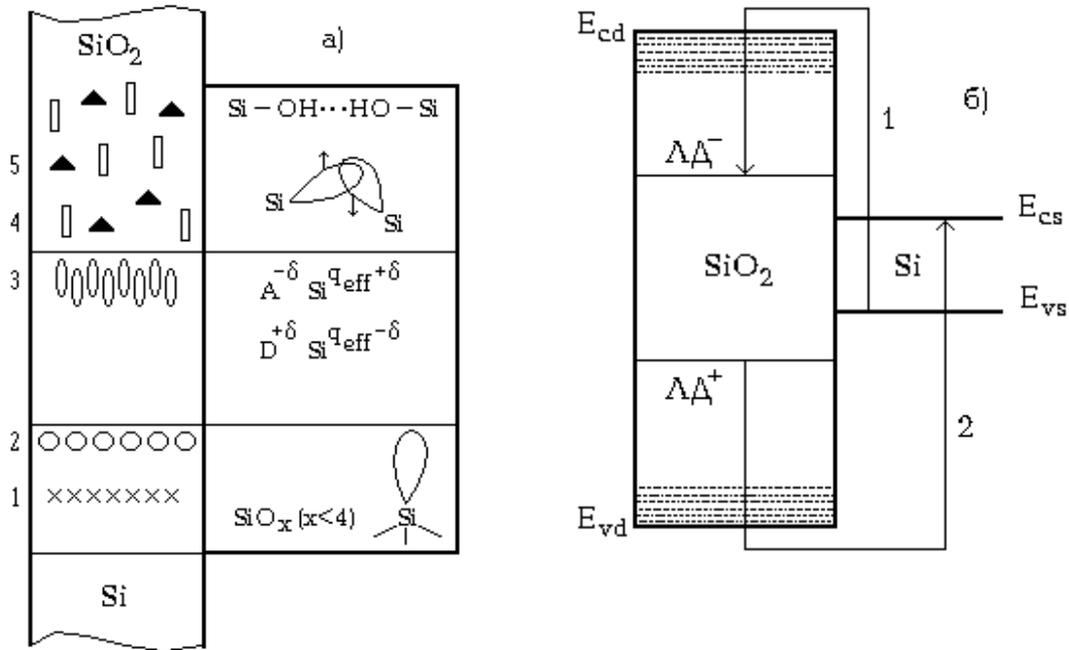


Рис. 1.1. Схема (а) пространственной локализации основных групп ПЭС структуры Si-SiO₂ (Ge-GeO₂): 1 – быстрые состояния, 2 – рекомбинационные состояния, 3 – медленные состояния границы раздела, 4 – ловушки диэлектрика для электронов и 5 – для дырок. Зонная диаграмма (б) структуры Si-SiO₂ (Ge-GeO₂): 1 – переход для фотоинжектированного в ЛД электрона, 2 – переход электрона для захвата дырки на ЛД; E_{cs}, E_{vs}, E_{cd}, E_{vd} – энергия дна зоны проводимости и потолка валентной зоны для полупроводника и диэлектрика соответственно.

1) *Ловушки диэлектрика* для электронов и дырок (ЛД[±]) обладают очень малыми сечениями захвата $s_{n,p} \sim 10^{-27} \div 10^{-31} \text{ см}^{-2}$. Характерные времена релаксации заряда $\tau > 10^3 \text{ с}$. Центр локализации находится на расстоянии $\sim 2 \div 4 \text{ нм}$ от границы раздела с полупроводником. Обмен носителями заряда с разрешенными зонами полупроводника осуществляется по надбарьерному механизму в основном через зону делокализованных состояний аморфного оксида [7] (см. ниже). Эти состояния могут перезаряжаться при фотоинжекции носителей заряда из полупроводника, а в случае МДП-структур и из металла. Хвосты делокализованных состояний уменьшают эффективные величины барьеров при фотоинжекции носителей заряда из полупроводника в оксид – пунтир на зонной диаграмме – рис. 1.1б.

Установлено, что основой ловушек для дырок ЛД⁺ являются кислородные вакансии – E'-центры. Их зарядение связано с переходом дырок из полупроводника в оксид (переход 2 на рис.1.1б). Прямое доказательство тождественности E'-центров и центров положительного заряжения дали исследования спектров ЭПР от ионизованных E'-центров в

системах Ge-GeO₂ [2, 8-11] и Si-SiO₂ [8, 9], проводимые совместно с измерениями оптического заряжения методом эффекта поля.

Ловушки электронов ЛД⁻ (рис. 1.1б) многие исследователи связывают с присутствием в оксиде протоно-содержащих группировок. Роль ЛД⁻ могут играть координационно-связанные молекулы воды (H₂O)_к или ее фрагменты: Si(OH)_х, Si-(H)_х [3, 8, 9, 11, 12].

2) *Медленные состояния* границы раздела полупроводник – диэлектрик (МСГ) обладают весьма малыми сечениями захвата: $s_{n,p} \approx 10^{-24} \div 10^{-28} \text{ см}^{-2}$. Характерные времена релаксации МСГ составляют $\tau \sim 10^{-1} \div 10^3 \text{ с}$. Локализованы в пределах $\sim 1 \text{ нм}$ от полупроводника в стехиометрически нарушенном слое GeO_х (SiO_х), где $x < 2$ [3, 6]. Наиболее ярко эта группа состояний проявляется на реальной поверхности полупроводников. При приложении к поверхности полупроводника поперечного электрического поля происходит медленная релаксация заряда, связанная с захватом носителей заряда на МСГ, которая описывается эмпирическим законом Коца [13]:

$$\Delta Q_{ss}(t) = \Delta Q_{ss}(0) \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_s}\right)^\alpha\right), \quad (1)$$

где τ_s – эффективное время медленной релаксации, параметр $\alpha = 0.3 \div 0.6$. Темп релаксации существенно зависит от температуры:

$$\tau_s^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_\tau}{kT}\right) \quad (2)$$

где E_τ – эффективная энергия активации медленной релаксации, τ_0^{-1} – частотный фактор. Обмен носителями с зонами полупроводника осуществляется по туннельному механизму. Впоследствии это уравнение было выведено теоретически [14], исходя из модели неоднородной поверхности и гауссовского закона распределения потенциальных барьеров, отделяющих медленные состояния от объема полупроводника, по высоте и ширине. Причем, оказалось, что распределение времен релаксации заряда МСГ описывается функцией вида $g(\tau) \sim \tau^{-\alpha}$, где $\alpha \cong 1$, но подробнее об этом – далее в этом параграфе.

Величины E_τ и τ_0^{-1} , как показали многочисленные эксперименты (см. ссылки в [3]), сильно зависят от протекающих на поверхности адсорбционно-десорбционных процессов. Огромный материал, накопленный на кафедре общей физики и молекулярной электроники физфака МГУ, однозначно показывает, что МСГ имеют адсорбционное происхождение, поэтому в дальнейшем МСГ будем называть адсорбционными поверхностными состояниями (АПЭС). Природа АПЭС подробно будет обсуждаться в этом параграфе ниже.

3) *Быстрые состояния* (БС). Сечения захвата электронов и дырок БС $s_{n,p} \sim 10^{-19} \div 10^{-13} \text{ см}^{-2}$. Они локализованы в приповерхностной области самого полупроводника и имеют

очень малые времена обмена носителями заряда с его разрешенными зонами $\tau \sim 10^{-8} \div 10^{-3}$ с. Плотность БС в середине запрещенной зоны составляет $N_{fs} \approx 10^{10} \div 10^{11}$ эВ⁻¹·см⁻².

В ранних работах по БС и РС [1, 7] считалось, что они создаются собственными структурными дефектами в приграничной области полупроводника. Эксперименты с одновременным использованием электрофизических методов исследования и ЭПР [15, 16] однозначно доказали, что часть таких дефектов представляет собой разорванные связи Si (Ge) – p_b - и p_{b0} -центры. Существует и другая точка зрения. Предполагается, что за БС и РС ответственны случайные флуктуационные поля в слое оксида [17], эту точку зрения мы обсудим подробнее ниже.

4) *Рекомбинационные состояния.* В случаях, когда сечения захвата c_n и c_p близки ($c_n/c_p \sim 10 \div 100$), БС выполняют роль активных центров рекомбинации неравновесных носителей заряда. Экспериментальные зависимости скорости поверхностной рекомбинации S от потенциала поверхности Y_s традиционно разбивают на две составляющие – колоколообразную $S_k(Y_s)$ и монотонную S_M , не зависящую от потенциала Y_s : $S(Y_s) = S_k(Y_s) + S_M$ [1, 3]. Монотонную составляющую S_M принято связывать с рекомбинацией через квазинепрерывную систему уровней БС (см., например, [1, 18]). За колоколообразную составляющую $S_k(Y_s)$ ответствен акцептороподобный дискретный рекомбинационный центр [1, 18]. Однако вопрос о природе поверхностных рекомбинационных центров до конца не решен. Можно твердо сказать лишь то, что часть центров, отвечающих за поверхностную рекомбинацию, представляют собой разорванные связи Si(Ge) – p_b -центры. Различия между p_b -центрами, играющими роль БС, и РС, т.е. различия в их сечениях захвата c_n и c_p , определяются ближайшим окружением оборванной связи (например, центры с ОН-группой).

Неупорядоченность поверхности и энергетический спектр ее ПЭС. Любая поверхностная фаза в той или иной степени неоднородна. Ее гетерогенность обусловлена рядом взаимосвязанных факторов:

1. *Геометрическая и структурная неоднородность* связана с выходом на поверхность различных граней кристалла. Кроме того, ее создают выходы дислокаций и других макроскопических дефектов, возникающих в процессе образования поверхности или при тех или иных активных воздействиях: например, ступеньки роста, поры, микротрещины и др. Таким образом, поверхность является своеобразным стоком точечных дефектов [18].

2. *Химическая неоднородность.* На поверхности полупроводников после соответствующих обработок образуется новая фаза с отличным от исходного твердого тела химическим составом, например, оксидная пленка. Благодаря взаимодействию координационно или валентно-ненасыщенных поверхностных атомов и точечных дефектов

с молекулами внешней среды в процессе генезиса поверхности, в поверхностной фазе возникают химические комплексы, прочно связанные с твердым телом. Для исследованных нами Ge и Si наиболее характерны комплексы Si-OH, Si-H, Si-(H₂O)_к, о которых подробнее см. 2.1.1.

3. *Фононная неоднородность* связана с обрывом периодичности кристалла на поверхности, а также иными, по сравнению с объемом, тепловыми характеристиками.

4. *Деформационная неоднородность* вызвана наличием поверхностного напряжения, характеризуемого значениями компонент тензора упругости, отличающихся от объемных.

5. *Неоднородность электронных свойств* обусловлена высокой концентрацией различных типов ПЭС, определяющих захват и рекомбинацию носителей зарядов в поверхностной фазе.

Наиболее строго и последовательно квазинепрерывный спектр БС был описан с позиции электронной теории неупорядоченных систем [17, 18]. Принципиальным отличием этой теории является то, что потенциальная энергия электрона включает в себя компоненту, являющуюся случайной функцией координат, поскольку в неупорядоченной системе носители заряда находятся в случайных электрических полях из-за нарушения дальнего порядка в расположении атомов, наличия хаотически расположенных примесных атомов и дефектов. Вместо периодической функции координат $v(r)$ обычной зонной теории вводится функционал $P[v(r)]$, определяющий вероятность того, что энергия носителя заряда с координатой r равна $v(r)$. Все основные характеристики спектра, получаемые в эксперименте, являются величинами, усредненными по случайным полям. Наиболее универсальной характеристикой системы является плотность состояний $\rho(E)$. На неупорядоченной границе раздела благодаря высокой концентрации флуктуационных полей энергетический спектр ПЭС приобретает кооперативные свойства, при этом индивидуальные свойства тех или иных дефектов в значительной мере сглаживаются. Действительно, при плотности ПЭС $> 10^{11}-10^{12} \text{ см}^{-2}$ среднее расстояние между дефектами $r = 1-0.1 \text{ мкм}$ становится меньше дебаевской длины экранирования L_D (для собственного Si $L_D = 25 \text{ мкм}$). Таким образом, кулоновские поля дефектов перекрываются, что обеспечивает кооперативность ПЭС и квазинепрерывность их энергетического спектра в запрещенной зоне полупроводника. Типичный энергетический спектр ПЭС неупорядоченной поверхности (на примере Ge) представлен на рис. 1.2а.

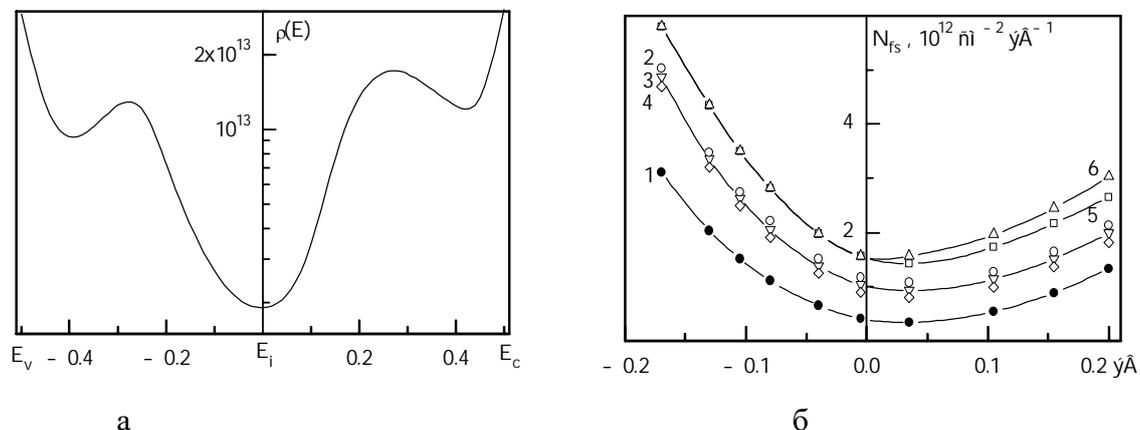


Рис. 1.2. а – Энергетический спектр ПЭС. E_v – потолок валентной зоны, E_c – дно зоны проводимости, E_i – середина запрещенной зоны. б – энергетический спектр БС на поверхности Ge: 1 – начальное состояние поверхности, 2 – после эффекта накопления, 3 – после оптического заряжения ЛД⁻, 4 – после заряжения ЛД⁺, 5 – после одновременного заряжения ЛД⁻ и ЛД⁺, 6 – после совместного действия эффекта накопления и оптического заряжения

В работе [21] методом DLTS была непосредственно доказана флуктуационная природа БС вблизи краев запрещенной зоны. Авторы теоретических работ [17, 22] считали, что глубокие центры быстрого захвата могут также создаваться флуктуациями потенциала. Это, однако, многим представлялось маловероятным, поскольку требует локализации нескольких электронных зарядов в одном месте. Однако в дальнейшем было высказано предположение [3], что такая ситуация может возникнуть в резко неоднородных условиях генезиса реальной поверхности и закалки возникающих в этом процессе заряженных дефектов. Одной из задач Главы 2 диссертации является проверка такого флуктуационного полевого механизма воздействия локализованных состояний оксидной пленки на БС и РС полупроводника. Электронная теория неупорядоченных систем [19, 20] показывает, что энергетические уровни – т.н. врожденные дефекты – типичные для данной системы ПЭС в случайных флуктуационных полях либо исчезают, либо сильно уширяются.

Основными источниками флуктуационных полей на границе полупроводник – окисел скорее всего являются заряженные ловушки дырок (E' -центры) и электронов (гидратированные тетраэдры) в оксиде, а также ионы вблизи границы раздела, в частности, протоны.

Экспериментальные исследования спектра ПЭС проводились в основном для БС методом эффекта поля. Во всех случаях наблюдался типичный "U"-образный квазинепрерывный спектр (рис. 1.2б), удивительно похожий на теоретический спектр вблизи минимума (рис. 1.2а). В чистом виде эффект влияния флуктуаций потенциала на спектр БС был исследован на монокристалле Ge [23, 24] – рис. 1.2б. Обнаружено, что зарядение АПЭС в эффекте поля не влияет на спектр БС, а зарядение ЛД⁺ и ЛД⁻, а также

появление заряда протонов, приводят к обратимому росту плотности БС, причем максимальный сдвиг спектра БС наблюдался при совместном воздействии ловушек диэлектрика и заряда протонов в эффекте накопления.

Ввиду огромных времен релаксации ЛД[±] и АПЭС методика эффекта поля часто бывает неприменима к исследованию энергетического спектра этих состояний [3]. Информацию о некотором эффективном уровне, характеризующем небольшой участок их энергетического спектра удастся получить из измерений температурной зависимости времен релаксации [25].

Учитывая высокие плотности АПЭС и ЛД[±] ($>10^{11}-10^{12}$ см⁻²), можно уверенно говорить, что энергетический спектр этих состояний также квазинепрерывный. Из-за отмеченной выше кооперативности спектра, мы не можем в принципе отождествить созданные АПЭС с какими-то конкретными энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Можно говорить об изменении плотности состояний на данном интервале энергии, либо вводить т.н. эффективный уровень, характеризующий энергию данного интервала. Положение этого эффективного уровня $\varepsilon_{\text{эф}}$ теория [20] предлагает оценивать методом анализа второго момента в зависимости $\rho(E)$ – рис. 1.2а. Подобный анализ широко распространен в радиоспектроскопии. В дальнейшем изложении все приводимые параметры ПЭС рассматриваются как эффективные, а индекс "эф" опускается для краткости.

Взаимодействие ПЭС с адсорбированными атомами и молекулами. Наиболее яркие изменения всех групп ПЭС наблюдаются при хемосорбции, которая протекает по механизмам: ковалентному, ионному, многоцентровому и с образованием координационных связей. Для германия и кремния и сравнительно простых молекул наиболее типичны донорно-акцепторные связи: $A^{-\delta} | q_{yO}^{+\delta}$ и $D^{+\delta} | q_{yO}^{-\delta}$, где эффективный заряд $q_{\text{эф}}$ отличается от $q_{\text{эф}}$ в объеме, а δ – доля электронной плотности, переносимая от донора D на атом M (или на акцептор A от M) – рис. 1.3. В случае непереходных элементов (в частности, германия и кремния) и их оксидов центрами донорно-акцепторных связей являются координационно-ненасыщенные атомы Ge и Si в центрах деформированных и гидратированных поверхностных тетраэдров MO_xH_y . Совместные исследования ЯМР-, ИК-спектроскопии, адсорбции [26] показывают, что роль ЭА-центров (электроно-акцепторных) выполняют эти координационно-ненасыщенные атомы Si (Ge). Электроно-донорными центрами являются кислородные вакансии (E'-центры). Адсорбция на этих центрах приводит к изменению $q_{\text{эф}}$ и δ как граничных медленных состояний (ЛД[±], АПЭС). Экспериментально доказано, что образование таких комплексов приводит к возникновению медленных состояний, т.е. они являются основой АПЭС. Захват на эти состояния приводит к зарядению поверхности. Отметим важный

частный случай адсорбции паров воды на ЭА-центр с образованием нового каталитически активного комплекса – ПД-центра (протоно-донорного), который более подробно будет рассмотрен в Главе 2.

Заряжение поверхности при хемосорбции теория Волькенштейна, предложенная в середине XX в., объясняет образование акцепторного (донорного) поверхностного уровня при локализации свободного электрона (дырки) непосредственно на адсорбированной молекуле. Рассматриваемая теорией слабая форма хемосорбции осуществляется, если частица при адсорбции остается нейтральной. Прочной связь оказывается, если адсорбированная частица электрически заряжена в результате участия в хемосорбционной связи свободных носителей заряда кристаллической решетки. Однако, анализ реальной ситуации указывает на недостаточность такого подхода. В настоящее время теория имеет лишь исторический интерес. Здесь нет необходимости останавливаться на критике, подробно изложенной в [2].

В основе донорно-акцепторного механизма, впервые предложенного в [27], лежит предположение, что адсорбция, приводящая к зарядению поверхности, протекает на дефектах поверхности. Центральное место в рассматриваемой модели занимает донорно-акцепторный комплекс $M^{q_{эф}-\delta} (H_2O)_k^{+\delta}$ – рис. 1.3, который представляет собой новое

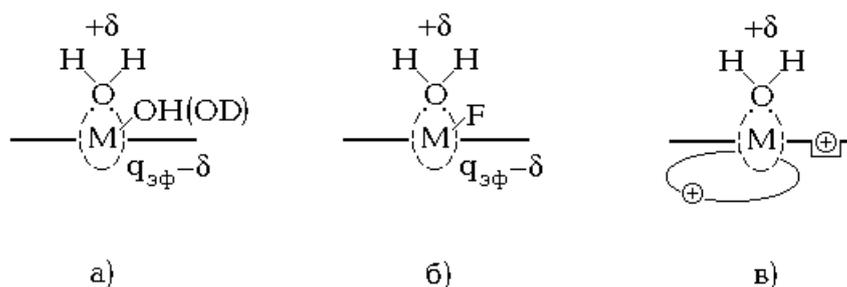


Рис. 1.3. Схемы адсорбционных комплексов воды и тяжелой воды.

поверхностное состояние, характеризуемое своим положением в зоне ϵ_f и кинетическими параметрами c_n и c_p . В зависимости от соотношения параметров это адсорбционное состояние может играть роль центра рекомбинации носителей заряда или центра захвата. В зависимости от относительного расположения энергетических уровней электронов в молекулах, образующих комплекс, а также от расстояния между ними возможны все промежуточные случаи взаимодействия, от слабых ион-дипольных до частично ковалентных и ионных [26]. Степень переноса заряда между адсорбционным центром и адсорбированной молекулой δ зависит не только от электронных свойств элементов, образующих комплекс, но и от остального лигандного окружения центра. В частности, для окисных и элементарных полупроводников $q_{эф}$ и δ будут зависеть от количества OH-групп.

Замена ОН-групп на более электроотрицательные должна привести к росту положительного заряда $q_{эф}$ и в случае донорных молекул к упрочнению связи и деформации молекулы-донора, что было доказано данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектральным анализом на примере адсорбции молекул воды, аммиака, спиртов на поверхностях оксидов Si, Al и Ti [26]. Значит, можно управлять $q_{эф}$ и δ в донорно-акцепторном комплексе, т.е. прочностью связи адсорбированной молекулы с центром адсорбции и ее реакционной способностью.

Реакционная способность молекул, вступивших в донорно-акцепторную связь, определяется следующими факторами:

1. строением и симметрией орбиталей неподеленных электронов и степенью их затягивания на орбитали центра адсорбции δ ;
2. гибридизацией орбиталей адсорбционного центра, которые в значительной мере будут зависеть от его ближайшего окружения;
3. величиной и знаком заряда, локализованного вблизи адсорбционного комплекса.

Первые два фактора определяют энергетические и кинетические параметры АПЭС. Вследствие неоднородности поверхности эти состояния приобретают кооперативный характер. Третий фактор определяет положение уровня Ферми и характер всего энергетического спектра. Из донорно-акцепторного механизма видны два взаимосвязанных способа управления каталитической и хемосорбционной активностью полупроводника: химическое модифицирование поверхности и управление ее электроникой.

Пример первого способа – изменение степени протонизации адсорбированной на ЭА-центре молекулы воды при фторировании поверхности, когда часть ОН-групп замещается на F-группы [27] – рис. 1.3а, 1.3б. Вода при этом превращается в сильную кислоту. Методом ЯМР фиксируется изменение межпротонного расстояния r_{HH} и валентного угла Н-О-Н методом ИК-спектроскопии. Интересно отметить, что предварительная адсорбция Na^+ "отравляет" ЭА-центры и все перечисленные эффекты протонизации исчезают [26]. Второй путь – рис. 1.3в – обогащение приповерхностной области электронами или дырками вблизи комплексов $M^{q_{эф}-\delta}(H_2O)_k^{+\delta}$ – приводит к изменению величины затягивания электронной плотности δ , и, следовательно, к перераспределению электронной плотности внутри молекулы – подробнее см. 2.1.1.

Последующие исследования динамики захвата носителей заряда на АПЭС показали, что существует третья причина высокой активности ПД-центров, связанная с энергетикой акта захвата носителей заряда на поверхностные ловушки (см. ниже).

Таким образом, на поверхности полупроводника энергетические и кинетические параметры собственных ПЭС могут сильно изменяться при взаимодействии с молекулярной

подсистемой поверхности. Кроме того, такое взаимодействие в ряде случаев приводит к протонизации адсорбированных молекул. Эти процессы подробнее будут рассмотрены в Главе 2.

Механизм влияния адсорбции и других активных воздействий на БС. Адсорбция различных по структуре молекул оказывает сильное влияние на спектр БС на реальных поверхностях Ge и Si. Последнее обычно объяснялось прямым взаимодействием адмолекул с центрами быстрого захвата, приводящим к изменению параметров центров. Предлагались модели центра быстрого захвата: $\equiv\text{Si}^\bullet$ или $\equiv\text{Si-O}^\bullet$. Непонятно, однако, почему эти реакционно-способные центры не насыщаются при взаимодействии с H_2O и O_2 в процессе генезиса реальной поверхности или при взаимодействии с электролитом [28].
Нейтрализацию p_b -центров при адсорбции

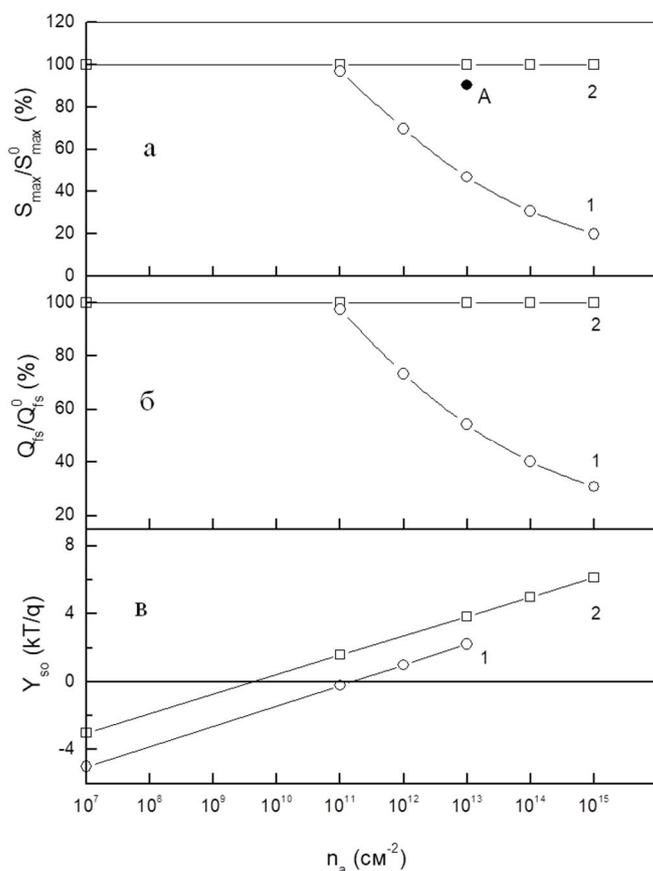


Рис. 1.4. Зависимость максимальной скорости поверхностной рекомбинации в Ge S_{\max}^0 (а), заряда в БС Q_{fs}^0 (б) и потенциала поверхности Y_s (в) от концентрации n_a адмолекул H_2O (1) и NH_3 (2) [30]. Точка А на рис. а) соответствует изменению S_{\max}^0 при адсорбции воды на поверхность с преадсорбированным пиридином

сравнительно больших молекул также трудно согласовать с прямым влиянием. Ряд экспериментальных фактов показывают, что гипотеза прямого воздействия адсорбции на ПЭС не является единственно возможной. Так, ряд исследований показывает, что деформация кристалла при адсорбции также приводит к изменению БС [29].

Рассмотрим подробнее эксперимент с германием, проведенный в условиях высокого вакуума и при начальных стадиях адсорбции [30]. Первые напуски паров воды и аммиака

приводят к резкому возрастанию поверхностного потенциала Y_s – рис. 1.4в – вследствие образования новых заряженных АПЭС, но не изменяют исходных значений захвата на БС Q_{fs} и максимальной скорости поверхностной рекомбинации (СПР) S_{max} – рис. 1.4а, 1.4б. Таким образом, в начальной стадии заполнения поверхности адсорбированные молекулы прямо не взаимодействуют с дефектами, которые, как ранее указывалось, составляют основу БС и РС и находятся под слоем окисла. При более высокой концентрации адсорбированных молекул ($n_a > 10^{11} \text{ см}^{-2}$), по-видимому, происходит диссоциация молекул $(\text{H}_2\text{O})_k$ с образованием протонов, которые диффундируют к границе раздела с полупроводником и нейтрализуют часть БС и РС. В случае NH_3 невозможно появление протона из-за малой константы гетеролитической диссоциации, хотя изменения интегральных характеристик – заряжения поверхности и поверхностной проводимости – совершенно одинаковы с "водяными". Прямым подтверждением участия протонов в нейтрализации БС и РС были эксперименты с дополнительной адсорбцией протоноакцепторных молекул пиридина (см. 2.1.1), как видно из рис. 1.4а (точка А) в присутствии пиридина эффект нейтрализации практически отсутствует.

Существует серия теоретических работ, касающихся МДП-структур [17, 22], в которых было показано, что даже на поверхности без ПЭС случайные кулоновские поля ионов и других дефектов на границе раздела полупроводник – окисел создают в полупроводнике достаточно глубокие состояния для захвата неравновесных носителей заряда. Прямое доказательство авторы пытались получить, облучая поверхность высокоэнергетичным γ -излучением. Однако такие эксперименты не могут дать однозначного ответа, поскольку в этом случае наряду с новыми флуктуационными ПЭС возникают также дополнительные дефекты. В чистом виде влияние флуктуационных полей LD^\pm и протонов в эффекте накопления на ПЭС было исследовано в работах кафедры общей физики и молекулярной электроники физфака МГУ (см. выше). Кроме того, чисто полевой механизм не исключен по двум причинам: 1) в процессе генезиса поверхности (травление, высокотемпературное окисление и др.) могут возникнуть метастабильные заряженные кластеры размерами порядка микро- и нанометров и 2) при резком охлаждении возникают метастабильные закалочные дефекты.

Полевому механизму есть альтернатива – эстафетная передача деформаций оксидной фазы, возникающих при образовании АПЭС, в полупроводник, где локализованы БС. Не следует забывать, что SiO_2 – типичный пьезоэлектрик.

Энергетика взаимодействия адсорбированных молекул с ПЭС. Хорошо известно, что вероятность захвата носителя заряда на дефект зависит от эффективности отвода выделившейся при этом энергии. В случае объемных дефектов реализуется в основном

многофононный механизм [31]. В случае поверхностных фаз более эффективными акцепторами энергии являются воспринимающие колебательные моды адсорбционных комплексов, энергия которых $h\nu_{\text{vib}}$ превосходит энергию фононов (электронно-колебательная модель поверхностного захвата [32]). Впервые детально этот вопрос был рассмотрен в работах [32, 33].

Наиболее ярко электрон-колебательные (вибронные) эффекты проявляются при захвате носителей заряда на АПЭС, именно с ними связаны аномально малые сечения захвата $c_{n,p} = 10^{-28} - 10^{-27} \text{ см}^{-2}$. Это в первую очередь обусловлено взаимодействием захваченных на АПЭС носителей с колебательными модами адсорбированных молекул. Захват сопровождается деформацией и поляризацией адсорбционного комплекса. Оказалось, что величина E_{τ} в (2) при адсорбции:

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

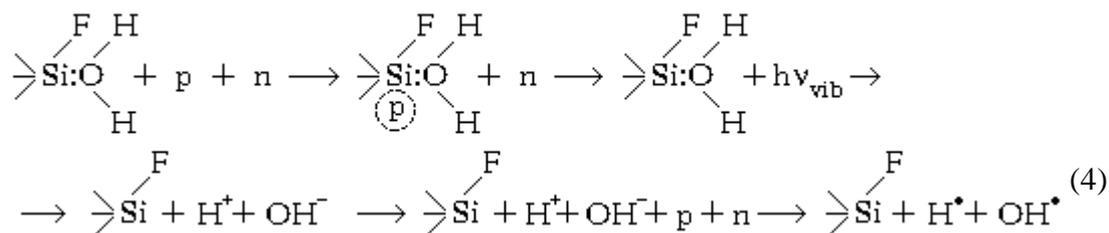
где E_{Cs} – энергия дна зоны проводимости, а F – энергия Ферми на поверхности. Прямое доказательство роли вибронных эффектов в медленном захвате дали в свое время измерения температурных зависимостей релаксации $Q_{ss}(t)$ при адсорбции различных молекул [32]. Молекулы H_2O и D_2O одинаково заряжают поверхность (Y_s и σ_s одинаковы) и создают одинаковый эффективный адсорбционный энергетический уровень ($\epsilon_t \sim -1\text{кТ/}q$), а характерный для каждого сорта молекул вибронный спектр проявляется только в изменении кинетических параметров $c_{n,p}$, τ_s и E_{τ} . Наблюдаемый при дейтерировании поверхности изотопный сдвиг ΔE_{τ} оказался близким к разности мод валентных колебаний ОН- и ОD-групп адмолекул $\Delta h\nu_{\text{vib}} = 0.10 \div 0.11 \text{ эВ}$.

Другая причина возникновения долгоживущих ($10^{-5} \div 10^{-4} \text{ с}$) по сравнению с объемом (10^{-12} с) колебательно-возбужденных комплексов – энергетический зазор между фононными спектрами неупорядоченной поверхности и объема. Обмен энергией между возбужденными АПЭС и объемом твердого тела возможен только за счет ангармонизма связей. С ростом числа адсорбированных молекул появляется конкурирующий канал диссипации колебательной энергии в молекулярной фазе. При этом величина τ_0 в (2) резко падает.

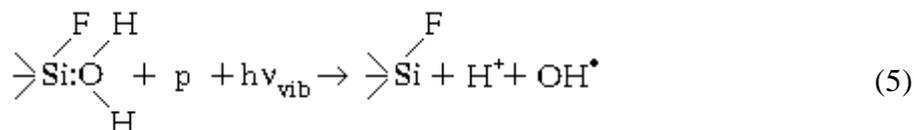
Выше были рассмотрены вибронные эффекты при возбуждении электронной подсистемы полупроводника. Сходные эффекты наблюдаются при возбуждении оптических фононов системы Ge-GeO₂ инфракрасным CO₂-лазером. Происходит ускорение релаксации перезарядки АПЭС из-за резонансного возбуждения мягких локальных мод Ge-O связей в адсорбционных комплексах. Последнее приводит к снижению средней энергии активации E_{τ} от 0.3 до 0.25 эВ, что эквивалентно изменению сечений захвата $c_{n,p}$ [34]. Эти

эксперименты прямо указывают, что основой АПЭС являются не только адмолекулы, но и ближайшее окружение адсорбционного центра М – рис. 1.3, ближайшие связи которого с решеткой, как мы уже упоминалось, деформированы. Таким образом, медленные АПЭС по сути являются неким кластером нанометрового размера на поверхности [35].

Одно из следствий электронно-колебательного характера захвата заключается в том, что накопленная в изолированных адсорбционных комплексах энергия колебаний может стимулировать гетеролитическую диссоциацию адсорбированных молекул, входящих в эти комплексы. Остановимся на наиболее ярком примере биполярного вибронного эффекта при фотодиссоциации молекул H_2O и D_2O , адсорбированных на реальной поверхности кремния [34]. Поверхность освещалась импульсами света, выход продуктов фотодиссоциации регистрировался масс-спектрометром. Основным продуктом реакции являлся водород. Согласно донорно-акцепторному механизму адсорбции источником H_2 являются молекулы $(H_2O)_k$ на границе Si-SiO₂, координационно-связанные с атомами Si. Эти дипольные АПЭС захватывают дырку (p), что сопровождается протонизацией молекулы $(H_2O)_k$ и возрастанием сечения захвата s_n по отношению к второму фотогенерированному носителю – электрону (n). Энергия, выделившаяся в результате рекомбинации $p + n$, приводит к дополнительному возбуждению колебательных мод комплексов ($h\nu_{vib}$) и к их гетеролитической диссоциации:



При подтягивании к поверхности дырок в эффекте поля наблюдается и монополярный эффект – эффект накопления протонов [36]:



Прямое доказательство присутствия вибронных взаимодействий в этих реакциях дали эксперименты с D_2O : кривая выхода D_2 в зависимости от энергии квантов сдвинута в область меньших энергий. При этом величина изотопного сдвига близка к разности воспринимающих мод O-H и O-D колебаний: $\Delta h\nu_{vib} = 0.11$ эВ.

Как отмечалось, распределение времен релаксации заряда АПЭС описывается функцией вида $g(\tau) \sim \tau^{-\alpha}$, где $\alpha \cong 1$. Аномальные значения сечений захвата АПЭС связаны с тем, что АПЭС включает в себя помимо мод молекулы еще и ближайшие связи твердого тела вокруг дефекта. Энергия возбуждения перераспределяется между всеми связями, при

этом движутся сами ядра. В таких условиях уже не оправданно применение принципов равновесной статистической термодинамики. Согласно [35] можно утверждать, что сам факт существования медленно перезаряжающихся состояний на гетерогенной поверхности является следствием структурной неравновесности макроскопических дефектов – кластеров, присутствующих на поверхности и перестраивающихся в процессе адсорбции-десорбции.

В настоящей работе (наряду с другими материалами, о которых речь пойдет ниже) в качестве модельных объектов с хорошо известными спектрами поверхностных состояний и другими свойствами поверхности использовались образцы, вырезанные из монокристаллов высокоомного германия (удельное сопротивление $\rho \sim 25\text{--}30 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и кремния ($\rho \sim 2\text{--}4 \text{ кОм}\cdot\text{см}$) n-типа. Образцы имели форму пластин $1.5 \times 0.4 \times 0.05 \text{ см}^3$ или $2.0 \times 0.5 \times 0.05 \text{ см}^3$, нормаль к большой грани которых была ориентирована вдоль кристаллографической оси $\langle 111 \rangle$. Большая часть образцов германия и кремния, исследованных нами, обрабатывалась по следующей схеме.

После шлифовки и оптической полировки образцы Ge и Si подвергались травлению. Пластины германия обрабатывались в перекисном травителе (30 % $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$) при температуре 350 К в течение 6 минут и промывались в бидистиллированной воде температурой 350 К. Образцы кремния обрабатывались либо в перекисном травителе, либо в травителе типа CP ($16 \text{ HNO}_3 + 2 \text{ HF} + \text{CH}_3\text{OOH}$) в течение 3 минут при 300 К, промывались в бидистиллированной воде и спирте температурой 290 К. Контакты и торцы образцов перед обработкой покрывались химически стойким лаком. Затем образцы промывались в холодной дистиллированной воде. Лак удалялся кипячением в толуоле (осч.). Образцы, прошедшие такую обработку, называются образцами с реальной поверхностью [1, 3], мы будем обозначать их Ge_p и Si_p . Толщина окисного слоя на их поверхности согласно эллипсометрическим измерениям составляет 3 и 2 нм для Ge_p и Si_p соответственно. Такой же предварительной обработке, как и образцы Si, подвергались пластины из кварцевого стекла, использованные в исследованиях.

Часть образцов германия подвергалась поверхностному легированию ионами хрома по методике, предложенной в [4]. Для этого образцы Ge_p выдерживались в течение 5 минут в этанольном растворе соли CrCl_3 ($10^{-1}\text{--}10^{-3} \%$) при комнатной температуре. Затем производился прогрев образцов при $T = 800 \text{ К}$ в течение 1 часа в атмосфере кислорода ($P_{\text{O}_2} \sim 7 \cdot 10^3 \text{ Па}$) и в течение 1 часа в вакууме ($P \sim 10^{-5} \text{ Па}$).

Для получения структур Ge-GeO₂ и Si-SiO₂ производилась стандартная [5] процедура окисления образцов Ge и Si во влажном кислороде при $T \sim 750\text{--}800 \text{ К}$ (Ge) и $T \sim 1070\text{--}1270 \text{ К}$ (Si) в течение нескольких часов. Парциальное давление кислорода было равно $P_{\text{O}_2} \sim 7 \cdot 10^3$

Па, а воды — $P_{H_2O} \sim 2.4 \cdot 10^3$ Па. Толщина окисного слоя варьировалась в пределах от 5 до 20 нм в зависимости от температуры и времени окисления и контролировалась эллипсометром. В дальнейшем мы будем обозначать полученные таким способом образцы Ge_o и Si_o .

Часть образцов Si_o и Si_p подвергалась имплантации ионами аргона (Ar^+) с энергией 40 кэВ по стандартной методике (Автор благодарит И. Г. Стоянову за предоставление готовых образцов с разными дозами имплантации поверхности). Дозы имплантации варьировались от 10^{11} до 10^{17} см⁻². Это позволяло в некоторых пределах контролируемым образом изменять степень неоднородности поверхности полупроводника.

1.1.2 Особенности электронных процессов в низкоразмерных структурах.

Не рассматривая подробно электронные свойства наночастиц полупроводников, которые детально обсуждаются в специальной литературе [37–39], мы кратко остановимся на основных понятиях, которые понадобятся нам для дальнейшего обсуждения.

Понять особенности электронных процессов в полупроводниковом кристалле при уменьшении его размеров можно с позиций квантовой механики, представив движущийся в кристалле электрон волной де-Бройля, описываемой соответствующей волновой функцией. Для большинства твердых тел длина волны де-Бройля для электрона ($\lambda_{дБ}$) составляет от 10^{-9} до 10^{-7} м. При уменьшении размеров полупроводникового кристалла до величины, сравнимой с $\lambda_{дБ}$ носителей заряда (хотя бы в одном направлении) становится необходимо учитывать квантовый размерный эффект – влияние размерного ограничения движения носителей на электронные и оптические свойства полупроводника. Распространение волны, соответствующей носителю заряда в наноразмерных твердотельных структурах контролируется эффектами, связанными с квантовым ограничением, интерференцией и возможностью туннелирования через потенциальные барьеры. Для носителей заряда это означает, что они могут иметь только определенные фиксированные значения энергии, то есть имеет место дополнительное квантование энергетических уровней.

Запирание носителя заряда с эффективной массой m^* , по крайней мере, в одном из направлений, в соответствии с принципом неопределенности приводит к увеличению его импульса на величину \hbar/L . Соответственно увеличивается и его кинетическая энергия на величину $\Delta E = \hbar^2 k^2 / 2m^* = (\hbar^2 / 2m^*) \cdot (n^2 / L^2)$. Если имеются ограничения размера в нескольких направлениях, то энергии размерного квантования в разных направлениях для электронов и дырок в полупроводнике складываются. Таким образом, квантовое ограничение сопровождается как увеличением минимальной энергии запертого носителя заряда, так и дополнительным квантованием энергетических уровней, соответствующих его

возбужденному состоянию. Это приводит к тому, что электронные свойства наноразмерных структур отличаются от известных объемных свойств материала, из которого они состоят (см., например [38]). Приведенные соображения являются упрощенными. В общем случае расчет энергии носителей и уровней размерного квантования для нанообъектов произвольной формы возможен с применением достаточно сложных подходов, обычно требующих использования численных методов. В любом случае квантовое размерное ограничение приводит к увеличению ширины запрещенной зоны полупроводникового материала.

Структура электронных энергетических спектров наночастиц обеспечивает существование долгоживущих возбужденных состояний, которые можно описать как возникающие и потом разрушающиеся квазичастицы, называемые экситонами. В низкоразмерных структурах возрастает по сравнению с объемным материалом роль экситонных эффектов, энергия связи экситонов становится выше величины kT при комнатных температурах [38].

Структура электронного энергетического спектра полупроводниковых нанообъектов определяет их спектры поглощения и излучения. Резкие линейчатые компоненты в спектрах излучения и поглощения наночастиц (связанные с существованием экситонов) могут наблюдаться не только при низких (гелиевых) температурах, как это бывает в монокристаллах [38], но и при комнатных температурах (см., например, работы автора [1А, 2А]). В частности, в таком наноструктурированном материале, как пористый кремний с пористостью более 50% при комнатной температуре может наблюдаться фотолюминесценция с максимумом на длине волны от 750 до 450 нм в зависимости от размеров нанокластеров кремния [40]. Источником фотолюминесценции является аннигиляция экситонов, на энергию связи и время жизни которых (а в итоге и на интенсивность люминесценции) большое влияние оказывают диэлектрические свойства среды, окружающей наноструктуру. По мере уменьшения размеров наночастиц и повышения в них удельного количества поверхностных атомов растет влияние на электронные процессы в наночастицах ближайшего молекулярного окружения. Такое влияние активно исследуется и позволяет управлять электронными свойствами полупроводниковых наночастиц за счет изменения окружения. Такие исследования важны и для создания полимерно-полупроводниковых нанокомпозитов для технических применений (см., например, наши работы [3А– 5А]).

Кратко приведем некоторые результаты наших исследований. Исследовались квантовые точки (КТ) – наночастицы кремния, полученные выращиванием "снизу вверх" за счет взаимодействия соединений кремния – тетраэтилортосиликата с восстановителем – боргидридом натрия в присутствии ионной жидкости, содержащей катион

диалкилимидозолия, в среде органического растворителя [6A]. Нам удалось показать, что изменение состава всего лишь одного монослоя органических лигандов, использованных для стабилизации наночастиц кремния, приводит к значительному изменению спектров экситон-фононной люминесценции наночастиц, а также влияет на радиационно-индуцированное изменение оптических свойств наночастиц после облучения их высокоэнергетичными (7 МэВ) электронами. Работы [7A, 8A] были посвящены изучению влияния структуры полимерной матрицы на основные характеристики фотолюминесценции композитов на основе квантовых точек CdSe и наночастиц типа “ядро–оболочка” CdSe/ZnS, внедренных в аморфный и жидкокристаллический полимеры. Для этого в качестве матрицы для наночастиц были использованы близкие друг к другу по структуре аморфный полимер и полимер, обладающий свойствами смектического жидкого кристалла (ЖК). Аморфная полимерная матрица была сформирована на основе поли-3-(ω -акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты, структура и фазовое состояние которой описаны в работе [41].

Для формирования самоорганизованных нанокompозитных структур была выбрана поли-[4-(ω -акрилоилоксигексилокси)бензойная] кислота, известная как гребнеобразный акриловый ЖК-полимер, в боковых цепях которого содержатся фрагменты алкоксибензойной кислоты. Они замещают молекулы олеиновой кислоты на поверхности квантовых точек, стабилизируя КТ в объеме ЖК-материала. В этом случае КТ встраиваются внутрь смектического слоя, толщина которого определяется диаметром КТ или длиной алифатической развязки в боковой цепи макромолекулы, либо и тем и другим. Модель предложенной ранее структуры композита квантовых точек в жидкокристаллической полимерной матрице смектического типа описана в публикации [42].

Нам удалось показать, что использование жидкокристаллического полимера в качестве матрицы позволяет увеличить время жизни фотолюминесценции и квантовый выход этого процесса. Эффективность возбуждения ФЛ в нанокompозите КТ с ЖК-полимером не спадает с увеличением длины волны возбуждения в отличие от золя КТ и нанокompозита с аморфным полимером. Совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что ЖК организация полимерной матрицы (даже при близкой с аморфной матрицей структуре) оказывает заметное влияние на спектр и кинетику фотолюминесценции нанокompозитов на основе квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS. Указанные особенности свидетельствуют о преимуществах использования ЖК-полимера для создания нанокompозитов с КТ CdSe.

В работе [9A] изучены оптические и электронные свойства композитов на основе нанопластинок (так-называемых квантовых ям) CdSe в матрице полиметилметакрилата (PMMA). Нам удалось показать, что введение нанопластинок CdSe в матрицу PMMA приводит к выраженным красным смещениям полос экситонного поглощения и излучения.

Индуктированное полимерной матрицей красное смещение спектра излучения зависит от толщины нанопластинок (уменьшается с увеличением их толщины), см. рис. 1.5а. В отличие от чистых нанопластинок CdSe, нанопластинки типа ядро-оболочка CdSe/CdS менее чувствительны к изменениям в окружающей среде, так как слой CdS экранирует ядро наночастицы от влияния полимерной матрицы. В этом случае вызванное полимерной матрицей красное смещение спектра излучения сильно зависит от толщины оболочки из CdS (рис. 1.5б).

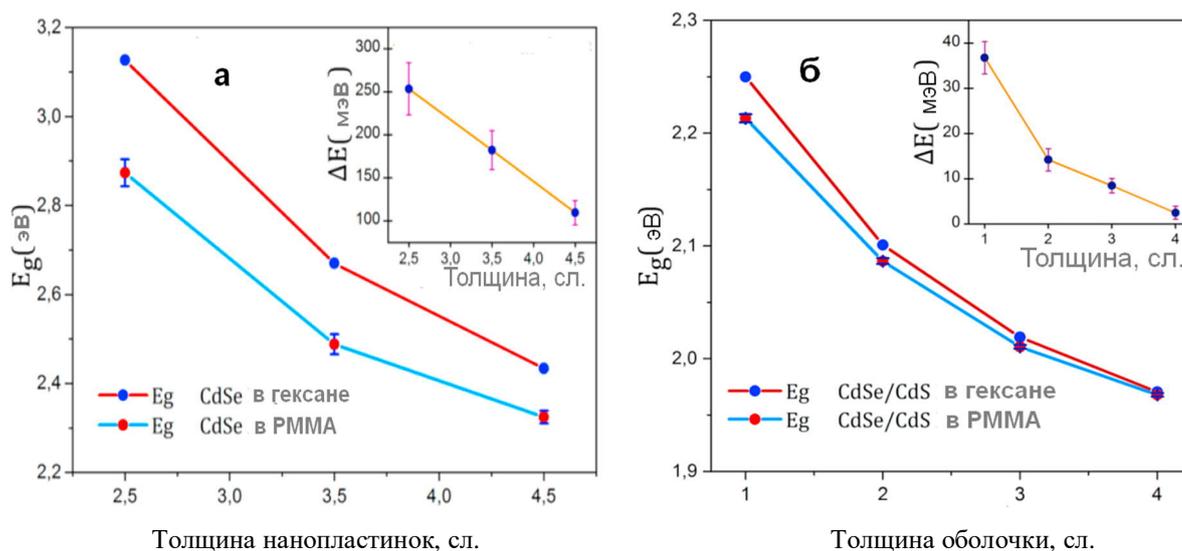


Рис. 1.5. а – ширина запрещенной зоны E_g нанопластинок CdSe в гексане и в матрице PMMA в зависимости от толщины нанопластинок в монослоях (сл.). На вставке – зависимость от толщины нанопластинок индуцированного полимерной матрицей красного смещения ΔE спектра излучения нанопластинок CdSe. б – ширина запрещенной зоны E_g нанопластинок CdSe в оболочке CdS в гексане и в матрице PMMA в зависимости от толщины материала оболочки в монослоях (сл.). На вставке – зависимость от толщины оболочки индуцированного полимерной матрицей красного смещения ΔE спектра излучения структур CdSe/CdS.

Наблюдаемые эффекты мы объясняем диэлектрическим экранированием, влияющим на энергию связи экситонов. Они также могут быть обусловлены деформацией нанопластинок, вызванной полимерной матрицей. Эти эффекты можно рассматривать как новый способ настройки электронно-оптических свойств нанопластинок. С другой стороны, композиты из полимера и наночастиц представляют интерес для применений в оптоэлектронике, поэтому продемонстрированные эффекты следует учитывать при разработке композитных материалов из наночастиц и полимеров.

Дополнительные сведения о диэлектрическом влиянии адсорбированных органических молекул на наноструктурированный кремний приведены в п. 1.1.7.

1.1.3 Закономерности фотосенсибилизации перезарядки поверхностных электронных состояний полупроводников.

Как известно (см. [43, 44]) время жизни возбужденного синглетного состояния органической молекулы может составлять $10^{-7} - 10^{-10}$ с. За время порядка 10^{-14} с происходит колебательная релаксация, и молекула переходит на нижний колебательный уровень возбужденного состояния. Затем помимо испускания кванта флуоресценции ($h\nu_{\text{фл}}$) или фосфоресценции ($h\nu_{\text{фос}}$) возможны: безызлучательный переход на невозбужденный синглетный уровень – внутренняя конверсия (с константой скорости переноса $k_{\text{вк}}$), безызлучательный переход на один из триплетных уровней (с константой скорости $k_{\text{нк}}$), осуществимый при наличии спин-орбитального взаимодействия, – интеркомбинационная конверсия и, наконец, безызлучательный перенос энергии на расположенные вблизи акцепторы (с константой скорости $k_{\text{п}}$). Константы скоростей этих процессов складываются в общую константу скорости безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения:

$$k_{\text{бд}} = k_{\text{вк}} + k_{\text{нк}} + k_{\text{п}} \quad (6)$$

Протекающие при этом внутри молекулы процессы принято изображать на диаграмме Яблонского – рис. 1.6.

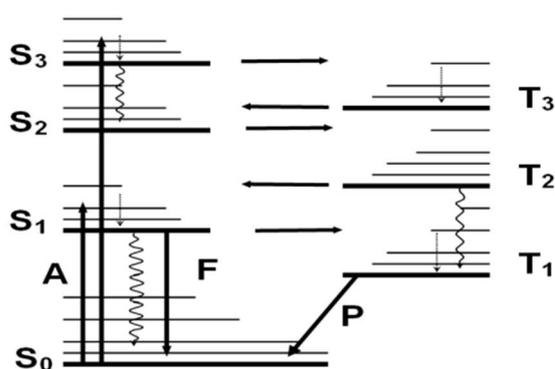


Рис. 1.6. Диаграмма Яблонского, электронные переходы в молекуле хромофора. Вертикальные стрелки вверх (A) изображают поглощение молекулой кванта света, вертикальная стрелка вниз (F) – флуоресценцию, стрелка (P) – фосфоресценцию, пунктирные стрелки – колебательную релаксацию, волнистые стрелки – внутреннюю конверсию энергии электронного возбуждения на колебательные моды молекулы, горизонтальные стрелки – интеркомбинационную конверсию.

Акцептором энергии (A) может выступать не только другая молекула, но и любой центр, способный резонансным образом поглощать энергию. В результате поглощения акцептором энергии может наблюдаться сенсibilизированная люминесценция молекул A [45, 46]. Имеется возможность фотосенсибилизации явлений другой физической природы: образование синглетного молекулярного кислорода в растворах и на поверхности, а также в биологических системах [47, 48], фотополимеризация [49], фотоизомеризация, фотохромизм [50], и др. [51]. Конкуренцию каналов переноса энергии электронного возбуждения молекулы мы рассмотрим ниже (в 1.3.1), а сейчас обратимся к результату переноса энергии от органической молекулы в полупроводниковую подложку.

При адсорбции на поверхности полупроводников помимо переноса энергии между адсорбированными молекулами (канал М) становится активным канал Т переноса энергии в твердое тело от фотовозбужденных молекул красителя. Акцепторами энергии в полупроводнике могут быть заряженные ПЭС (см. 1.1.1), валентные или свободные электроны. При достаточной величине энергии возможен выброс носителей заряда, находящихся на ПЭС в разрешенную зону полупроводника или диэлектрика. Перенос энергии в твердое тело приводит к сенсibilизации фотопроводимости и фотовольтаических эффектов (см. обзор [52]). Рассматривается и другой, альтернативный путь спектральной сенсibilизации – перенос электрона от фотовозбужденной молекулы на ПЭС [53–55]. В обоих случаях изменяются параметры спектров молекул, в случае переноса энергии наблюдается тушение флуоресценции, в случае переноса электрона – появляется новый спектр излучения от образовавшегося анион-радикала красителя. Огромным преимуществом исследования фотосенсibilизации на полупроводниках является возможность получения информации по двум каналам – люминесцентному и электрофизическому.

Большое количество исследований спектральной сенсibilизации проводилось на дисперсных порошках, эмульсиях и на монокристаллах широкозонных полупроводников, что связано с их применением в фотографии и электрофотографии, например: ZnO, CdS, TiO₂, AgI, AgBr [52]. При существенно домонослойных величинах поверхностной концентрации n_A адсорбированных молекул, эффективность фотосенсibilизации растет с увеличением n_A , проходит через максимум и затем, при приближении количества молекул к монослою, падает за счет увеличения миграции энергии по слою молекул и образования их ассоциатов, обладающих сильно отличными электронными спектрами (канал М). То есть наиболее эффективно сенсibilизация осуществляется отдельными изолированными молекулами.

Информация о закономерностях фотосенсibilизации поверхностных явлений, полученная в случае дисперсных и поликристаллических полупроводников, однако, крайне ограничена из-за барьерных эффектов на границе зерен или микрокристаллитов. В связи с этим необходимы исследования на поверхности монокристаллических полупроводников. Авторам работ [56, 57] одним из первых удалось показать, что сенсibilизация монокристаллов CdS и ZnO связана с уменьшением поверхностного изгиба зон Υ . Последнее авторы объяснили миграцией энергии от адсорбированных молекул красителя в полупроводник с последующим опустошением поверхностных электронных состояний. Однако дифференциация участвующих в этом процессе ПЭС проведена не была из-за их большой плотности, а также из-за весьма сложного энергетического спектра поверхности бинарных ионных полупроводников.

Как указано выше, в некоторых случаях дезактивация энергии фотовозбужденных органических молекул идет по альтернативному пути за счет переноса электрона с образованием промежуточного ион-радикала (механизм Декстера) [53–55, 58]. Однако для протекания таких процессов должен быть выполнен ряд достаточно жестких условий. Главные из них следующие. Во-первых, абсолютный уровень энергии возбужденного состояния молекулы-сенситизатора (LUMO) должен обязательно лежать выше абсолютного значения энергии дна зоны проводимости полупроводника (или диэлектрической пленки, если она присутствует на поверхности полупроводника), а высшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО) должна находиться между валентной зоной полупроводника и потенциалом реакции окисления. Во-вторых, расстояние между заряженным ПЭС и органической молекулой должно быть менее 1 нм, иначе вероятность переноса электрона резко падает, причем орбитали красителя должны оптимально располагаться в пространстве: НОМО вдали от поверхности полупроводника, LUMO на фрагменте молекулы, связанном с поверхностью полупроводника. Такие жесткие требования уменьшают число систем, где фотосенсибилизация эффектов в твердом теле может происходить по механизму Декстера.

Существенным шагом вперед в выяснении механизмов фотосенсибилизации электронных процессов в полупроводнике за счет переноса энергии от адсорбированных органических молекул явился переход к классическим моноатомным полупроводникам – монокристаллическим кремнию и германию. Подробные исследования дезактивации возбужденных молекул красителей и фотосенсибилизации электронных явлений на поверхности этих полупроводников впервые были проведены на кафедре общей физики и молекулярной электроники физфака МГУ [59–67]. Обнаружено, что в ДП- системах Si-SiO₂ и Ge-GeO₂ роль акцепторов энергии выполняют следующие ПЭС: ловушки диэлектрика ЛД⁺ и ЛД⁻ (ловушки дырок и электронов) [60, 64–67], медленные состояния границы раздела полупроводник-диэлектрик МСГ [66], а также быстрые состояния БС [67]. Подробные феноменологические характеристики этих состояний и их топография дана в [2, 3, 68–70].

Прямыми измерениями ЭПР, электрофизических характеристик подложки и тушения люминесценции доказано, что в системах на основе Ge и Si фотосенсибилизация целиком определяется переносом энергии от возбужденных молекул красителя к тем или иным ПЭС системы полупроводник-диэлектрик, что не исключает возможности протекания в других системах переноса электрона.

В этих экспериментах зарядение ЛД⁻ и ЛД⁺ производилось путем фотоинъекции носителей заряда из полупроводника при облучении его квантами света с энергией большей величины потенциального барьера между разрешенными зонами полупроводника и

диэлектрика W^+ и W^- . Изменение заряда в МСГ и БС осуществлялось путем приложения к исследуемым структурам постоянного поперечного электрического поля при разных температурах. Молекулы красителя возбуждались также оптически, однако энергия соответствующих квантов была существенно меньше величины указанного порога. Таким образом, константа скорости безызлучательного переноса энергии в канал Т в основном складывается из эффективностей переноса на соответствующие ПЭС:

$$k_T = k_{ЛД+} + k_{ЛД-} + k_{МСГ} + k_{БС}. \quad (7)$$

А суммарная константа скорости дезактивации возбужденной молекулы в общем случае складывается из констант переноса по пяти каналам: излучение кванта люминесценции ($k_{изл}$), безызлучательный перенос на соседние молекулы (k_M), интеркомбинационная конверсия ($k_{ик}$), конверсия на колебательные моды ($k_{вк}$) и безызлучательный перенос энергии в полупроводник, на заряженные поверхностные состояния (k_T):

$$k = k_{изл} + k_M + k_{ик} + k_{вк} + k_T. \quad (8)$$

Перечисленные каналы являются конкурирующими, поэтому по выходу в один из них, например – люминесцентный или полупроводниковый, можно судить об изменении переноса по другим каналам.

Используя красители с различной величиной кванта излучения $h\nu_{фл}$, удалось оценить энергетическое положение ловушек диэлектрика (ЛД) в исследуемых структурах Ge-GeO₂ [60]. Поскольку фотосенсибилизированный выброс носителей заряда из ЛД в разрешенные зоны диэлектрика соответствует оптическому переходу Франка-Кондона, из сопоставления оптической глубины залегания ЛД с их "термической" глубиной залегания (данные термостимулированного опустошения ЛД) впервые оценен сдвиг Стокса при этих переходах $\Delta\lambda_C \sim 0,13$ эВ [3]. На основе совместных исследований тушения флуоресценции при таких переходах и сдвига Штарка спектров флуоресценции ($\Delta\lambda_m$) был предложен метод разделения заряда в электронных и ионных, в частности протонных ловушках [70].

Прямые измерения кинетик тушения люминесценции, проводившиеся как в пикосекундном, так и в наносекундном диапазонах [67], показали, что вклад в сенсбилизацию переноса энергии от триплетных уровней возбужденных молекул оказался пренебрежимо малым, и, следовательно, фотосенсибилизация опустошения ЛД и МСГ связана с синглет-синглетными переходами в молекулах красителя [10А, 11А]. Показана роль различных групп состояний в изменении кинетики затухания флуоресценции адсорбированных молекул, а также от димеризованных на поверхности молекул красителя. Было показано влияние на процессы сенсбилизации переноса энергии по слою адсорбата, как между однотипными молекулами красителя, так и на молекулы примесей.

Во всех перечисленных работах (в том числе и в наших работах [10А, 11А]) основное внимание было сосредоточено, на сенсбилизации электронных процессов в твердом теле. Концентрация адсорбированных молекул всегда подбиралась из соображений минимального переноса энергии в адсорбционной фазе (канал М). При этом мало внимания было уделено отражению в электрофизическом канале процессов переноса энергии в адсорбционной фазе. В работе [60] был исследован перенос энергии в бихромовой системе на поверхности полупроводника (канал М), однако при этом не исследовалось влияние этого переноса на параметры поверхности полупроводника. Последнее могло бы быть использовано для повышения селективности полупроводниковых газовых сенсоров (см. 1.3–1.5).

В литературе имеются работы, посвященные фотосенсбилизации других физических явлений, связанных с электронными переходами в поверхностных фазах полупроводников. Примером могут служить работы [71–74], в которых отмечалось, что возможно антистоксовское возбуждение экситонов на поверхности CdS, ZnS и других соединений за счет переноса энергии от адсорбированных молекул органических красителей, в частности, родамина В (RB). Многие фундаментальные физические процессы в твердом теле, такие как фазовые переходы, в ряде случаев через вибронные взаимодействия связаны с электронными процессами. Перезарядка ПЭС может вызвать атомные перестройки в твердом теле. Например, хорошо исследованы фазовые переходы полупроводник – металл, в которых изменения параметров электронного спектра приводят к полной перестройке кристаллической структуры. При этом электрические характеристики кристалла изменяются на несколько порядков (см. например [75, 76]).

Далее мы рассмотрим примеры исследованных нами случаев эффективного переноса энергии от возбужденных молекул красителей, приводящего к сенсбилизации различных явлений в твердом теле.

Методики измерений, применявшиеся в нашей работе в том или ином случае, мы для удобства читателей (как упомянуто во введении) будем описывать в тех разделах, где приводятся результаты соответствующих исследований. Однако большое количество измерений в настоящей работе было проведено с использованием люминесцентной спектроскопии. Поэтому, прежде чем двигаться дальше, остановимся на описании техники нанесения активных молекул на подложки и техники спектроскопических измерений.

1.1.4 Методика нанесения органических молекул на поверхность.

Большая часть представленных в работе результатов получена для систем твердое тело – адсорбированные органические молекулы. Опишем применявшиеся методики нанесения органических молекул на подложки.

В качестве активных адсорбатов были выбраны молекулы следующих веществ: родамин В (RB), родамин бЖ, эритрозин, кумарин 47, акридиновый желтый, антрацен (рис. 1.7).

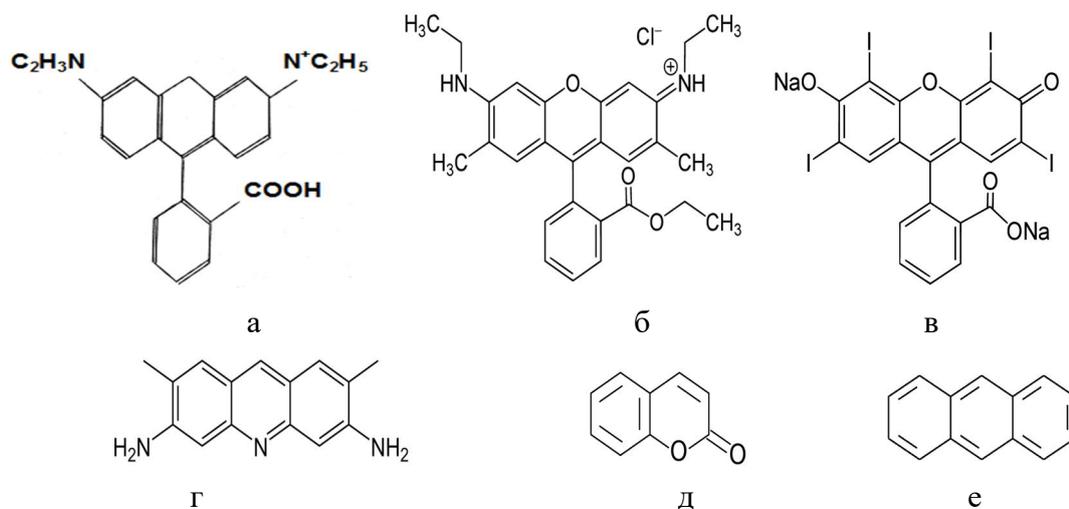


Рис. 1.7. Структурные формулы молекул Родамина В (а), Родамина бЖ (б), Эритрозина (в), Акридинового желтого (г), Кумарина 47 (д), Антрацена (е)

В таблице 1.1 ниже приведены спектральные характеристики выбранных молекул.

Таблица 1.1

Краситель	$h\nu_{\text{погл}}^{\text{max}}$, эВ	$h\nu_{\text{фл}}^{\text{max}}$, эВ
Родамин В (RB)	2.2	2.07
Родамин бЖ	2.3	2.1
Эритрозин	2.3	2.2
Акридиновый желтый	2.8	2.5
Кумарин 47	3.0	2.41
Антрацен	3.2	2.96

Молекулы красителей адсорбировались на подложки путем помещения образцов в раствор красителя в этаноле на 15–20 минут с последующим высушиванием на воздухе или вакуумированием. Адсорбция антрацена на поверхность производилась из насыщенного этанольного раствора при $T \approx 350$ К с последующей промывкой в этаноле при 295 К. При выбранных параметрах растворов по оценкам, сделанным с помощью заранее откалиброванных пьезорезонансных микровесов, на поверхности образуется домонослойное покрытие красителя $\sim 10^{13}$ молек·см⁻² (~ 0.2 монослоя). В таких условиях молекулы красителя не влияют на свойства подложки. На образцы VO₂, YBa₂Cu₃O_{7- δ} и структур на основе TiO₂ молекулы красителя наносились либо выдерживанием в этанольном растворе, либо поливом с последующим высушиванием. Концентрация красителя на поверхности в этих случаях подбиралась по максимуму флуоресценции.

1.1.5 Методика оптических измерений.

Начиная со следующего раздела на протяжении всей работы будут встречаться описания результатов, полученных с использованием спектроскопии ультрафиолетового и видимого диапазонов. Во всех случаях, когда это не оговорено отдельно, применялись следующие виды оборудования для исследования спектров.

Для исследования спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции использовался спектрофлуориметр LS-55 PerkinElmer с двумя встроенными монохроматорами типа Монка-Джиллисона, рабочим диапазоном 200–900 нм, спектральной шириной щели от 2.5 нм и встроенными поляризаторами. В качестве источника света в спектрофлуориметре использована ксеноновая лампа, работающая в пульсирующем режиме с мощностью в импульсе 20 кВт. Кроме того использовалась экспериментальная автоматизированная установка, собранная на базе монохроматоров МДР-12 и МДР-6. Возбуждение люминесценции в этой установке производилось ксеноновой лампой сверхвысокого давления ДКСЭЛ-1000, имеющей спектральный диапазон 250–850 нм. Свет нужной длины волны выделялся монохроматором МДР-12. В диапазоне энергий квантов $h\nu = 2\text{--}4.4$ эВ система позволяла получать монохроматический свет (степень монохроматичности не хуже 0.07 эВ) с постоянным потоком квантов 10^{16} квант·см⁻²·с⁻¹ с точностью до 10%. Для подавления паразитного излучения высших порядков решетки на выходной щели устанавливались дополнительные светофильтры. Калибровка интенсивности света, падающего на образец, производилась прибором ИМО-2Н. С помощью этой установки осуществлялись измерения в вакууме. Перед приемной частью установки располагался отсек для вакуумных ячеек с образцами. Система облучения образцов позволяла направлять свет строго на изучаемые участки поверхности. Приемный конденсор собирал излучение образцов на входную щель монохроматора МДР-6. В качестве приемника излучения использовался ФЭУ-136, сигнал с которого через малошумящий усилитель подавался на АЦП и автоматизированную систему обработки.

В части экспериментов образцы освещались аргоновым лазером с длиной волны 488 нм.

Для исследования температурных зависимостей параметров спектров люминесценции использовалась специально сконструированная термоприставка, включающая медный держатель образца, плоский нагревательный элемент со стабилизированным блоком питания и калиброванную термопару. Образец и термопара были установлены на держателе симметрично (через одинаковые медные пластины) относительно нагревателя так, что показания термопары соответствовали температуре образца. Температура образца во время измерения поддерживалась с точностью ± 0.5 К.

Далее рассмотрим полученные нами результаты и сравним их с литературными данными.

1.1.6 Фотосенсибилизация перезарядки электронных состояний на поверхности ВТСП керамик.

В дополнение к упомянутой перезарядке ПЭС в полупроводниках в качестве двух примеров электронных процессов на поверхности твердого тела, которые происходят под действием фотовозбужденных органических молекул, рассмотрим результаты наших исследований фотосенсибилизированной перезарядки ПЭС на поверхности керамических высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП).

В последние десятилетия в связи с интенсивным развитием ВТСП, в частности керамических пленок с развитой поверхностью, остро встал вопрос о диагностике электронных поверхностных состояний в таких системах. Это связано с отмечаемой во многих работах [77–79] большой ролью поверхности в деградации ВТСП. Представляло интерес выяснить особенности взаимодействия адсорбированных молекул органических красителей с поверхностью ВТСП, в том числе, и во время фазового перехода в твердом теле. Такое исследование позволяет применять молекулы органических красителей для анализа поверхностных состояний на ВТСП-керамике. Подробнее об этом мы будем говорить в разделе 3.4.1. А сейчас, в этом разделе, рассмотрим результаты наших экспериментов по фотосенсибилизированной перезарядке электронных состояний на поверхности ВТСП за счет передачи энергии от фотовозбужденных молекул красителя.

Образцы ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ размером $6 \times 4 \times 1,5$ мм были приготовлены по стандартной керамической технологии из смеси $BaCO_3$, Y_2O_3 и CuO с двухстадийным спеканием. Окончательный отжиг проводился в течение 20 ч. при температуре $925^\circ C$ (Автор благодарит А. В. Петрова за предоставление готовых образцов для исследований). Образцы освещались потоком квантов 10^{18} см^{-2} в диапазоне от 1.4 до 5.4 эВ. Спектры оптического заряжения поверхности керамики фиксировались методом контактной разности потенциалов (КРП) с использованием золотого электрода площадью 5 мм^2 , колеблющегося с частотой 130 Гц. Знак измерявшегося напряжения, компенсирующего КРП, соответствовал знаку заряда на поверхности ВТСП. На часть образцов наносился из этанольного раствора краситель родамин В (RB). Поверхностная концентрация красителя подбиралась по максимуму выхода флуоресценции. Измерения проводились в вакууме 10^{-4} Па при температурах от 300 до 80 К (т.е. в том числе и ниже $T_c = 95$ К).

Доказательства присутствия на поверхности ВТСП диэлектрической пленки дали эксперименты по ее оптическому зарядению (Работа проведена совместно с А. В. Петровым и А. А. Данилкиным). Освещение свежешлифованной керамики в ультрафиолетовой

области сопровождалось небольшим положительным зарядением поверхности при $h\nu > 3.6$ эВ (кривая 1 на рис. 1.8). При освещении в области $h\nu > 2.4$ эВ структур, состаренных за счет длительного выдерживания на воздухе, регистрировалось значительное зарядение обоих знаков (кривая 2), что, скорее всего, связано с ростом толщины поверхностного диэлектрического слоя на ВТСП. Причем этот эффект сохранялся и при температурах ниже T_c . Величина накапливаемого в поверхностном слое положительного заряда после освещения квантами с энергией $h\nu = 4,4$ эВ достигала величины порядка $(1-2) \cdot 10^{11}$ эл. зар см^{-2} . В течение нескольких часов после освещения положительный заряд поверхности практически не изменялся. Ловушки в поверхностном слое, перезаряжающиеся при освещении, согласно классификации, принятой в физике поверхности, являются медленными поверхностными состояниями. Адсорбция RB не изменяла спектры оптического зарядения ВТСП-керамики [12А]. Переход керамики в сверхпроводящее состояние при 95 К не приводил к каким-либо качественным изменениям в спектрах зарядения. Измерения показали, что как отрицательное, так и положительное зарядение регистрируется во всем диапазоне температур 300–80 К, причем пороги и амплитуды зарядения не изменяются при понижении температуры, что указывает на слабую зависимость механизма зарядения от температуры.

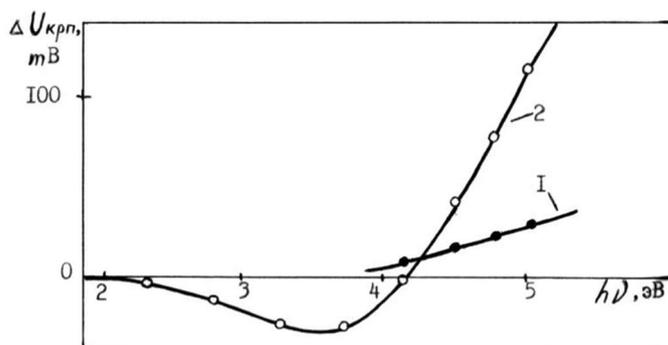


Рис. 1.8. Спектры зарядения свежего (1) и состаренного (2) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с нанесенным красителем RB

Значительные величины зарядения и медленное стекание заряда положительного знака при пониженных температурах обеспечивают потенциальную возможность создания запоминающих устройств на ВТСП. Представляло интерес изучение возможности многократной перезарядки поверхности керамики светом. Нами было установлено, что освещение поверхности светом в полосе поглощения родамина В приводит к стеканию более чем половины накопленного заряда за 1 мин при 80 К [13А, 14А]. Таким образом, перезаряжающиеся при освещении поверхностные состояния на ВТСП характеризуются примерно такими же кинетиками фотосенсибилизированной разрядки, как и состояния на поверхности структуры Ge–GeO₂. Сходство в условиях переноса энергии в диэлектрических слоях на ВТСП и полупроводнике позволяет оценить расстояние между ловушками и молекулами красителя на поверхности аналогично случаю полупроводников величиной ~ 5

нм. Это свидетельствует о малой толщине диэлектрического слоя на исследованных образцах, по-видимому, не превышающей 10 нм, а также обеспечивает возможность обратимой перезарядки поверхности при попеременном облучении ВТСП световыми импульсами с разными длинами волн.

Мы рассмотрели примеры, демонстрирующие перенос энергии от адсорбированных молекул органических красителей на электроны, захваченные на поверхностных состояниях в различных твердотельных системах. Как отмечалось в 1.1.2, особенностью электронных процессов в наноразмерных полупроводниковых структурах является то, что при размерах нанокристаллов меньше длины волны де-Бройля $\lambda_{дБ}$ для носителей заряда наблюдается квантовый размерный эффект. В результате, в частности в пористом кремнии с пористостью более 50% при комнатной температуре наблюдается экситонная фотолюминесценция. Далее приведем пример нашего исследования, в котором продемонстрирован перенос энергии от молекул красителя в нанопористый кремний, приводящий к фотосенсибилизации экситонной люминесценции в кремнии.

1.1.7 Фотосенсибилизация экситонной люминесценции в пористом кремнии.

Известны особенности переноса энергии в бихромофорных системах донор – акцептор, в том числе внедренных в пористые матрицы [80–84]. Нами были изучены особенности переноса энергии от органических молекул-доноров к содержащей их «активной» нанокристаллической полупроводниковой матрице из пористого кремния, которая в этом случае сама может являться акцептором энергии.

Методом люминесцентной спектроскопии мы изучали характер взаимодействия с кремниевыми наноструктурами молекул RB и антрацена, которые диаметрально различаются своими электрофизическими и оптическими свойствами. Удалось показать принципиальное отличие во взаимодействии таких органических молекул с кремниевыми наноструктурами с различным размером пор и обнаружить явление спектральной сенсбилизации экситонной люминесценции нанопористого кремния молекулами антрацена.

Системы, состоящие из органических молекул, адсорбированных в «активных» пористых полупроводниковых матрицах представляют как фундаментальный, так и прикладной интерес. С помощью таких структур можно исследовать обмен энергией между молекулами и подложкой и влияние локальных электрических полей подложки на спектральные характеристики молекул красителя. Кроме того, органические молекулы на «активных» подложках могут стать базой для создания новых материалов с управляемыми

свойствами для микро- и нанoeлектроники, а также для нелинейной оптики. Перспективной основой для таких систем является пористый кремний, потому что к настоящему времени его собственные оптические и электрофизические свойства достаточно хорошо изучены.

Механизмы диэлектрического влияния адсорбированных малых молекул на рекомбинационные процессы в пористом кремнии были достаточно подробно изучены [85–87]. В данном разделе работы оптические свойства адсорбированных в порах активных органических молекул, а также влияние их адсорбции на собственную люминесценцию пористого кремния, как за счет переноса энергии от фотовозбужденных молекул в кремниевую матрицу, так и за счет диэлектрического влияния молекул в порах исследовались методом люминесцентной спектроскопии [15А, 16А]. Поскольку поведение молекул и молекулярных кластеров в порах, а также их взаимодействие с подложкой в значительной степени определяется величиной их дипольного момента, склонностью к димеризации, наличием или отсутствием концентрационного тушения флуоресценции, для данной работы мы выбрали пару сильно отличающихся по этим характеристикам органических молекул: антрацен и RB.

Пористый кремний получался из кристаллического путем электрохимического травления в электролите, состоящем из смеси плавиковой кислоты и этанола. В зависимости от использованной технологии получались образцы пористого кремния двух типов: несветящийся мезопористый кремний (mp-Si) с диаметром пор 5–10 нм, и нанопористый кремний (np-Si) с диаметром пор 2–3 нм, обладающий собственной люминесценцией [88–91]. Для сравнения использовались подложки из монокристаллического кремния не подвергнутые электрохимическому пропориванию. Нанесение органических молекул на подложки происходило путем выдерживания образцов в соответствующем спиртовом растворе в течение 20 минут, и последующего высушивания на воздухе (см. п. 1.1.4). Методика измерений описана в п. 1.1.5.

Спектры флуоресценции молекул антрацена в растворе [92] и в порах кремния (рис. 1.9) состоят из основного максимума, и его вибронных повторений, расстояние между которыми определяется основной вибронной частотой молекулы. При адсорбции молекул антрацена в поры mp-Si происходит перераспределение энергии между отдельными спектральными линиями по сравнению со спектрами растворов антрацена, а также изменение основной вибронной частоты молекулы с 1320 до 1085 см^{-1} .

Искажение формы спектра и уменьшение основной вибронной частоты молекулы антрацена после адсорбции в поры, объясняется торможением некоторых степеней свободы молекулы и изменением ее формы в результате адсорбции. Наблюдавшийся в ходе исследования похожий вид спектров люминесценции молекул антрацена в порах mp-Si и на

поверхности кристаллического кремния (сSi) говорит о том, что молекулы в крупных порах ведут себя так же, как молекулы на поверхности монокристалла.

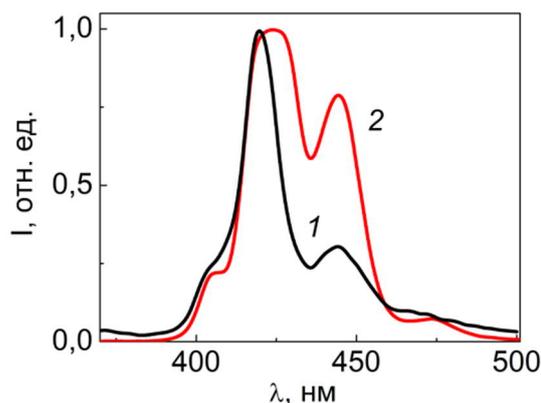


Рис. 1.9. Спектры люминесценции молекул антрацена, адсорбированных в порах *mp*-Si (1) и *np*-Si (2)

Для случая *np*-Si дополнительно наблюдается значительное уширение основной полосы люминесценции в сторону длинноволновой области спектра (кривая 2 на рис. 1.9). При этом спектральное положение вибронных повторений остается неизменным по отношению к спектру антрацена, адсорбированного на поверхности сSi. Такое сильное неоднородное уширение спектральных линий характерно для систем со значительным переносом энергии [93], что позволяет предположить наличие в этом случае эффективного переноса энергии от молекул антрацена к подложке.

Рассмотрим особенности собственной флуоресценции *np*-Si в присутствии молекул антрацена [16А]. Положение и форма спектра флуоресценции *np*-Si оставалось практически неизменным, но спектр возбуждения люминесценции *np*-Si претерпевал существенные трансформации, что видно из рис. 1.10. Кроме максимума соответствующего поглощению самого пористого кремния, после введения молекул антрацена в поры в спектре возбуждения появлялась новая полоса, которая соответствует полосе возбуждения молекул антрацена. Это происходит из-за переноса энергии от молекул антрацена к электронам валентной зоны пористого кремния с последующим возникновением экситонов. Возможность такой фотосенсибилизации межзонных переходов в пористом кремнии возникает за счет большой концентрации молекул антрацена в порах. Фактически, количество пористого кремния и молекул-сенситизаторов становятся соизмеримыми.

Отметим, что на наличие эффективного переноса энергии от нанокристаллитов пористого полупроводника к органическим молекулам с подобранной полосой поглощения указывалось в работе [94].

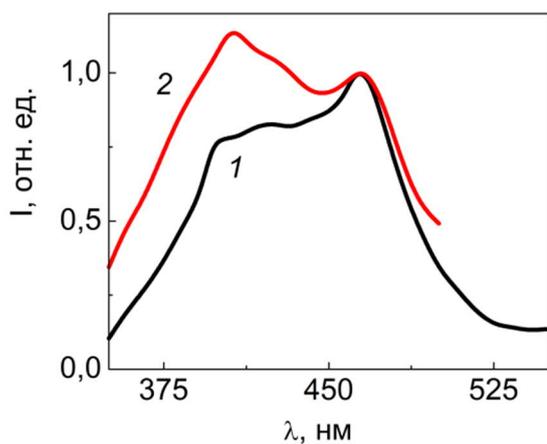


Рис. 1.10. Спектр возбуждения флуоресценции *mp*-Si до (1) и после адсорбции антрацена (2).

Рассмотрим оптические свойства адсорбированного в порах родамина В [15А]. Как в случае с молекулами антрацена, похожие условия адсорбции молекул в поры *mp*-Si и на поверхность *c*Si наблюдаются и в случае RB. В обоих случаях происходит длинноволновый сдвиг максимума спектра по сравнению со спектрами растворов различных концентраций и уширение спектральной полосы, так что спектры флуоресценции RB на *c*Si и на *mp*-Si оказываются весьма схожими. Но в мезопористом кремнии наблюдается появление слабой дополнительной полосы в районе 610 нм, соответствующей люминесценции димеров красителя (рис. 1.11). Это свидетельствует о большей концентрации красителя в порах, чем на поверхности монокристалла и наличии вследствие этого значительного переноса энергии по слою молекул. Видимо, с этим обстоятельством связано то, что интенсивность флуоресценции родамина в порах была ниже, чем на «плоской» поверхности кристаллического кремния, несмотря на значительно большую эффективную поверхность пористого полупроводника.

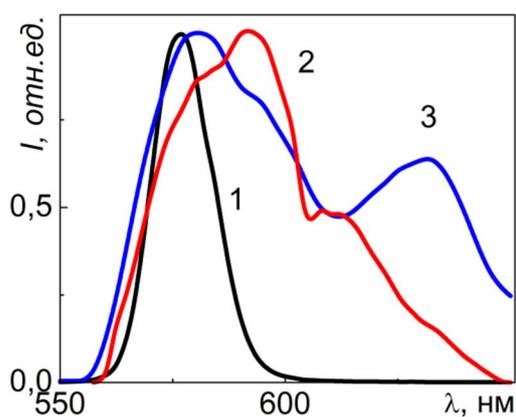


Рис. 1.11. Спектр люминесценции спиртового раствора RB (1), и RB, адсорбированного в порах *mp*-Si (2) и *np*-Si (3).

Уширение спектра родамина по сравнению с раствором еще более увеличивалось при переходе к адсорбции на *np*-Si (рис. 1.11). Кроме того, в *np*-Si более ярко проявлялась полоса димеров и более сложных ассоциатов. При этом в случае *np*-Si наблюдались сильные

сдвиги обеих полос в спектре в область длинных волн по сравнению с *np*-Si. Такое изменение спектра можно объяснить более сильным взаимодействием молекул родамина, обладающих большим дипольным моментом, со стенками мелких пор по сравнению с плоской поверхностью (и случаем крупных пор). Значительный сдвиг длинноволновой полосы спектра, возможно, свидетельствует о свечении более сложных ассоциатов молекул и комплексов краситель – пористый кремний. Наличие таких связанных комплексов молекул красителя с подложкой также отмечалось в работе [95].

Собственная фотолюминесценция *np*-Si была ослаблена почти на порядок после адсорбции родамина, как видно из рис. 1.12. Отсутствие эффекта сенсibilизации люминесценции *np*-Si в этом случае может быть связано со слабым перекрытием спектра испускания родамина со спектром возбуждения люминесценции *np*-Si и с большей вероятностью переноса энергии по слою молекул красителя (о чем свидетельствует рост димерной полосы). С другой стороны, молекулы RB, обладающие значительным дипольным моментом могут сильно влиять на условия существования экситонов в кремниевых остовах материала и приводить к эффекту подобному диэлектрическому тушению люминесценции *np*-Si, который наблюдался в работе [85].

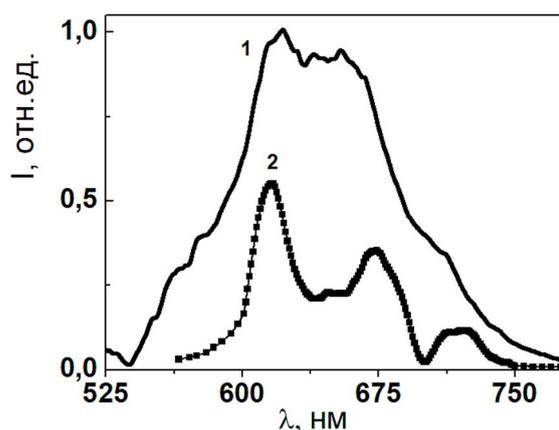


Рис. 1.12. Спектр флуоресценции *np*-Si до (1) и после адсорбции RB в поры (2) (кривая 2 увеличена в 3 раза).

Адсорбция органических молекул из раствора на поверхность пористого кремния была практически полностью обратимой. Об этом свидетельствовало влияние на спектры молекул в пористом кремнии введения растворителя в поры. При напуске паров этанола, происходило резкое возрастание интенсивности люминесценции адсорбированных в порах молекул, а положение и полуширина спектров становились сходными со случаем растворов соответствующих органических молекул. При этом о заполнении пор раствором родамина мы судили по резкому росту зеркального отражения и уменьшению интенсивности рассеянного поверхностью света. В дальнейшем, по мере испарения этанола, происходила обратная трансформация спектра: интенсивность сигнала уменьшалась, а полуширина спектра увеличивалась. После полного испарения растворителя, спектры возвращались к виду, наблюдавшемуся до адсорбции паров этанола.

Таким образом, на основе сравнительного исследования данных по фотолюминесценции органических молекул в мезопористом и нанопористом кремнии, было показано, что характер их адсорбции в поры этих образцов различный. При этом характер адсорбции молекул на подложке из мезопористого кремния близок к наблюдавшемуся на поверхности монокристаллов кремния. Было обнаружено значительное концентрационное тушение флуоресценции молекул RB, а также тушение собственной люминесценции нанопористого кремния из-за диэлектрического влияния молекул на условия существования экситонов в кремниевых остовах материала. В структурах нанопористый кремний – антрацен наблюдался значительный перенос энергии от молекул антрацена в пористый кремний, что приводило к впервые зарегистрированной спектральной сенсбилизации экситонной фотолюминесценции нанопористого кремния за счет переноса энергии от молекул красителя.

Хотя этот параграф посвящен взаимодействию активных молекул с наноструктурами на основе кремния мы кратко приведем здесь результаты нашего исследования подобного взаимодействия молекул органического красителя с наноструктурами на основе TiO_2 . Дело в том, что наноструктуры на основе диоксида титана активно используются в фотокатализе. И одним из стандартных способов оценки их фотокаталитической активности является метод окрашивания таких наноструктур органическим красителем и изучение деградации красителя при освещении этих структур [17А, 18А]. Из наших данных по фотосенсибилизации различных процессов в твердом теле можно сделать вывод о том, что при стандартной проверке фотокаталитической активности краситель при освещении может сам приводить к активизации электронных процессов в фотокатализаторе и ускорять фотокатализ, если полоса поглощения света красителем накладывается на полосу поглощения наноструктур на основе диоксида титана. Тогда стандартный метод оценки фотокаталитической активности будет некорректным.

С целью проверки корректности метода оценки эффективности фотокатализа при освещении видимым светом по деградации красителя мы провели специальное исследование [19А]. Изучалась люминесценция красителя RB, адсорбированного на наногетероструктуры, состоящие из легированного азотом диоксида титана и других оксидов: $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3\text{-WO}_3$ и $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. Наногетероструктуры состояли из агрегатов наночастиц размером порядка 10 нм. Катализаторы с нанесенным красителем облучались либо в полосе поглощения красителя, либо в полосе поглощения катализатора (вне полосы поглощения красителя).

Нам удалось доказать, что при освещении наногетероструктур с адсорбированным RB на длине волны поглощения красителя фотокаталитические реакции в основном определяются поглощением света самими наноструктурами (которые также поглощают

излучение на этой длине волны), а не передачей энергии от красителя. Поскольку на поверхности всех исследованных наногетероструктур наблюдается сильное гашение исходной флуоресценции красителя, можно утверждать, что безызлучательный перенос энергии от молекул красителя связанный с таким гашением происходит, но не приводит к значительному дополнительному ускорению фотокатализа. Это означает, что определение эффективности фотокатализа при освещении в видимом диапазоне с использованием адсорбированных красителей родаминового типа является допустимой процедурой.

Таким образом, мы продемонстрировали возможность передачи энергии от адсорбированных молекул органических красителей в различные твердотельные структуры для стимуляции электронных процессов в подложке. Однако открытым оставался вопрос о влиянии миграции энергии фотовозбужденных молекул на другие физические явления в твердом теле, так или иначе связанные с электронными или электронно-колебательными переходами. Представляло большой интерес изучить возможность использования энергии фотовозбужденных молекул красителей для стимулирования более сложных эффектов, таких, как фазовые переходы. Для этого мы исследовали две значительно отличающиеся друг от друга системы – диоксид ванадия (в котором наблюдается фазовый переход I рода полупроводник–металл) и сверхтонкие пленки полимерного материала поливинилиденфторида (ПВДФ, в котором существует сегнетоэлектрический фазовый переход I рода). В следующем параграфе приведены результаты наших работ по фотосенсибилизации фазовых переходов в этих материалах.

1.1.8 Фотосенсибилизация сдвига фазовых переходов в VO₂ и ПВДФ.

Сначала рассмотрим результаты наших исследований по стимулированию с помощью адсорбированного красителя фазового перехода в двуокиси ванадия VO₂. Диоксид ванадия является перспективным для микроэлектроники, оптоэлектроники и оптики полупроводниковым материалом n-типа, в котором в области T_c = 335–340 К происходит электронный фазовый переход (ФП) полупроводник-металл [75, 96, 97]. Этот материал является одним из наиболее перспективных для применения в системах управления пучками терагерцового излучения. Во время ФП I рода, обладающего температурным гистерезисом, наблюдается скачок электропроводности VO₂ в 10³–10⁵ раз (в зависимости от того, является ли образец поликристаллическим или монокристаллическим), а также испытывают скачок оптические константы материала. Так, например, показатель преломления меняется от 2.5 в низкотемпературной фазе до 2.0 в высокотемпературной фазе. При этом меняется и тип кристаллической решетки от моноклинной в низкотемпературной фазе к тетрагональной в высокотемпературной фазе. В настоящее

время наибольшее число технических приложений имеют пленки VO_2 толщиной от 0.1 до 1 мкм [96, 97]. В некоторых источниках отмечается, что в эпитаксиальных пленках VO_2 фазовый переход может полностью управляться электронными процессами и протекать без изменения кристаллической структуры [98].

В пленках по сравнению с монокристаллами ФП размыт по температуре, что зачастую удобно, так как позволяет, например, плавно менять оптические характеристики. Вопрос о влиянии поверхностных явлений на фазовые переходы такого типа до сих пор остается открытым. Особую роль эти явления могут играть как раз в пленках, обладающих развитой внешней поверхностью. В поверхностной фазе пленки двуокиси ванадия должна существовать высокая концентрация вакансионных дефектов. На неупорядоченной поверхности поликристаллической пленки энергетический спектр этих дефектов, как правило, квазинепрерывный [99].

Подробное описание свойств диоксида ванадия и особенностей фазового перехода в нем можно найти в многочисленной литературе (см., например, [100–103]). Мы приводим VO_2 как пример материала, в котором нам удалось стимулировать фазовый переход за счет энергии фотовозбужденных адсорбированных молекул красителя. Поэтому не будем подробно останавливаться на описании всех свойств самого диоксида ванадия. Наш эксперимент по фотосенсибилизации ФП в VO_2 является весьма актуальным в настоящее время не только из-за его многочисленных технических применений, но и из-за того, что уже в течение долгих лет не утихают споры о природе фазового перехода в этом материале.

Мы изучали температурные зависимости сопротивления $R(T)$ поликристаллических пленок VO_2 (толщиной 0.3 мкм с латеральными размерами 6×4 мм), осажденных на сапфировых подложках с помощью магнетронного распыления (измерения проведены совместно с Н. Л. Левшиным). На пленки из спиртового раствора адсорбировался краситель RB по методике, описанной в 1.1.4. Адсорбция не изменяла величины R пленок. Одновременно с R измерялась флуоресценция адсорбированного красителя. Измерения последней проводились только в полупроводниковой и металлических фазах. В области самого ФП измерения были невозможны из-за низкого выхода флуоресценции и большого времени, необходимого для накопления сигнала. Все измерения проводились в вакууме ($p = 10^{-3}$ Па). Температура пленки контролировалась платиновым термометром сопротивления с точностью 0.15 К.

Спектр флуоресценции адсорбированного RB состоял из двух полос с максимумами $h\nu_1 = 2.05$ эВ и $h\nu_2 = 1.85$ эВ, соответствующих излучению мономерных и димерных молекул. Форма спектра практически не изменялась при переходе от полупроводниковой к металлической фазе, что согласуется с представлением о слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействиях этих молекул с поверхностью. На рис. 1.13 показаны зависимости от

температуры интенсивности флуоресценции RB, адсорбированного с близкой концентрацией на поверхности VO_2 и плавленного кварца. Как видно из рисунка, интенсивность флуоресценции I после ФП для мономерной полосы уменьшилась на 10%, димерной – на 30% [20А]. Последнее не связано с температурной зависимостью флуоресценции самих молекул, так как при тех же концентрациях RB на поверхности кварца величина остается практически неизменной (см. рис. 1.13). Как видно из рисунка, при одинаковой поверхностной концентрации молекул красителя n_A , т.е. при приблизительно одинаковой эффективности переноса энергии между молекулами в адсорбционной фазе (канал M), интенсивность флуоресценции RB на поверхности кварца была в 50 раз выше, чем на VO_2 . Последнее говорит о высокой концентрации акцепторов энергии в VO_2 и эффективном переносе энергии от RB.

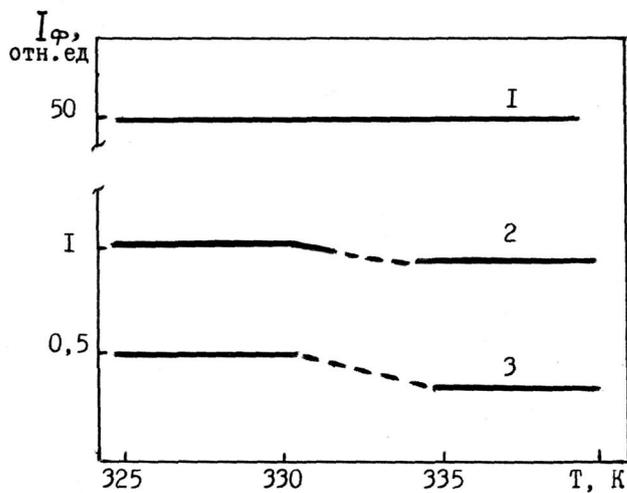


Рис. 1.13. Температурные зависимости интенсивности флуоресценции адсорбированных молекул мономеров RB на поверхности кварца (1), VO_2 (2) и флуоресценции димеров RB на поверхности VO_2 (3)

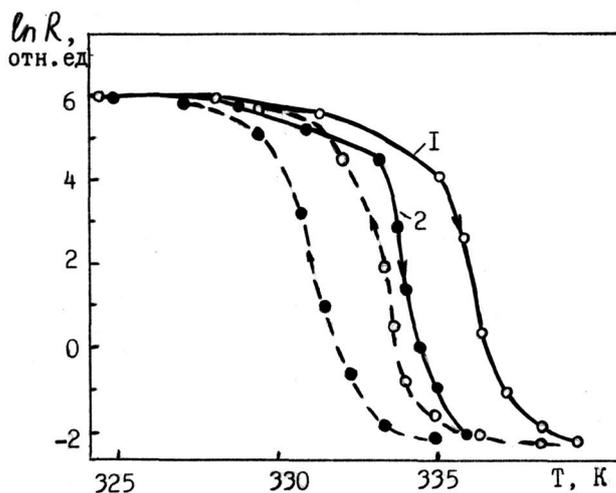


Рис. 1.14. Зависимости от температуры: сопротивления пленки VO_2 с адсорбированными молекулами RB в темноте (1) и при освещении в полосе поглощения RB (2). Штриховые линии — те же зависимости при охлаждении образца

Как видно из рис. 1.14, на темновой зависимости $R(T)$ в области $T = 335$ К наблюдается ярко выраженный ФП с петлей гистерезиса [96, 100]. В области ФП в нашем случае сопротивление образцов изменялось в $3 \cdot 10^3$ раз. Освещение пленки с

адсорбированным RB в полосе поглощения этого красителя ($h\nu = 2.3$ эВ) снижало температуру ФП на величину $\Delta T = 2$ К при концентрации RB $n_A \sim 10^{13}$ см⁻², оцененной методом пьезорезонансных весов.

С целью исследования кинетики фотосенсибилизированного сдвига температуры ФП мы установили начальную температуру пленки с адсорбированным RB на 1 К ниже T_c и поддерживали ее постоянной в течении опыта [21А]. При освещении пленки ($h\nu = 2.3$ эВ) наблюдалось уменьшение R, т.е. происходил ФП (рис. 1.15). Стационарное значение R для заданного значения температуры достигалось за $t \sim 25$ мин. Кинетика ФП слабо зависела от концентрации RB. Заметим, что изменения R за счет фотопроводимости как исходной пленки VO₂, так и пленок с адсорбированными RB не объясняют наблюдавшиеся эффекты, так как составляют не более 0.1% от их величины (рис. 1.14 и 1.15) и их характерные времена $t \sim 10^{-6}$ с.

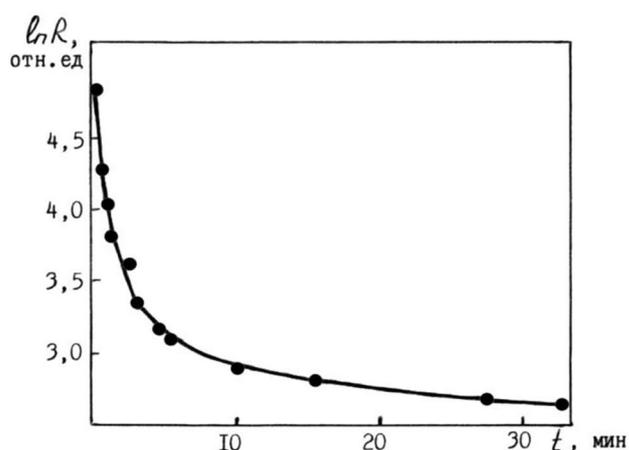


Рис. 1.15. Кинетика изменения сопротивления пленки VO₂ + RB после включения освещения ($t = 0$)

Наблюдаемый нами эффект фотосенсибилизации ФП не может быть объяснен нагревом пленки при освещении. При коэффициенте поглощения $\sim 10^5$ см⁻¹ пленка VO₂ поглощает 95% падающего света в области исследуемых энергий квантов. При используемых интенсивностях света мы не обнаружили сколь-нибудь заметного сдвига температуры ФП. В системе пленка + краситель происходит небольшое дополнительное поглощение света красителем и резонансная передача этой энергии в приповерхностный (~5 нм) слой пленки. Дополнительный нагрев при использованных концентрациях красителя не превышает 0.2% от энергии, поглощенной пленкой без красителя.

Имеется несколько моделей ФП полупроводник – металл в диоксиде ванадия (см., например, [100, 104]), которые можно было бы привлечь для объяснения наблюдавшегося явления. Существуют работы, доказывающие, что в данном фазовом превращении основную роль играют тесно связанные друг с другом электронный переход Мотта, структурный переход Пайерлса [104-107]. Существуют также веские доказательства наличия большой константы электрон-фононной связи в VO₂ и справедливости

комбинированной модели ФП в этом материале, учитывающей электрон-электронное и электрон-фононное взаимодействие [104, 106].

С нашей точки зрения сдвиг T_c фазового перехода связан с тем, что фотосенсибилизированная перезарядка ПЭС в поверхностной фазе в результате электрон-фононных взаимодействий стимулирует перестройку ближайшего окружения дефектов, например по механизму, предложенному в [108]. Накопление точечных возмущений в приповерхностной фазе приводит к возникновению зародышей новой металлической фазы в приповерхностной области (при температуре ниже T_c для объема) и к дальнейшему распространению ФП в объем пленки. Как указывалось в [98], фазовый переход может и полностью управляться электронными процессами.

Как уже указано выше, пленки VO_2 весьма перспективны для систем управления пучками терагерцового излучения. В работе [109] было показано, что “накачка” электронной подсистемы диоксида ванадия лазерными импульсами длительностью 100 фс с длиной волны 400 нм и мощностью от 7 до 14 мДж/см² приводила к фазовым переходам в материале в результате одного импульса освещения. При этом резко изменялись коэффициенты отражения и пропускания для терагерцового излучения. Существенного нагрева материала при этом не происходило. Нам также удалось показать применимость фотосенсибилизации электронных переходов в VO_2 с помощью молекул красителя для переключения прозрачности материала в терагерцовом диапазоне [22А].

Таким образом, нам впервые удалось через электронную подсистему фотосенсибилизировать с помощью адсорбированных молекул красителя ФП I рода полупроводник – металл в твердом теле.

Теперь перейдем к описанию нашего эксперимента по фотосенсибилизации сегнетоэлектрического фазового перехода I рода и сверхтонкой пленке полимерного материала поливинилиденфторида (ПВДФ). Этот материал уже длительное время привлекает интерес исследователей и инженеров благодаря своим уникальным свойствам. Следует отметить, что ранее в течение многих лет исследовались только достаточно толстые (порядка 0.5 мкм и более) «наливные» пленки сополимеров ПВДФ [110, 111], которые не являются изначально упорядоченными. Технология их поляризации требует предварительного выдерживания в сильном электрическом поле перед каждым повторным экспериментом. Появление пленок сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФЭ), получаемых по технологии Ленгмюра-Блотжетт вновь привлекло внимание исследователей к этому материалу благодаря возможности создания новым методом очень тонких пленок с хорошо организованной структурой и ориентацией, которые

закладываются в момент создания. Было показано, что в таких пленках существование сегнетоэлектрической фазы возможно начиная с толщины пленки 10 \AA (2 монослоя) [112].

Подробному обсуждению методики создания и свойств пленок Ленгмюра-Блотджетт (ЛБ) сополимера ПВДФ/ТрФЭ мы посвятим параграф 4.3. А сейчас рассмотрим их лишь в качестве примера материала, в котором нам удалось стимулировать сегнетоэлектрический фазовый переход за счет переноса энергии от адсорбированных молекул органического красителя.

Мы использовали сегнетоэлектрические ЛБ пленки сополимера ПВДФ/ТрФЭ с относительным содержанием винилиденфторида и трифторэтилена 70:30 мол%, представляющего собой цепочку $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n (-\text{CHF}-\text{CF}_2-)_m$, содержащую соответственно n и m мономеров. Сегнетоэлектрические свойства сополимера объясняются наличием электрического дипольного момента у мономерного звена ВДФ $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ и тем, что цепочка таких звеньев представляет собой планарный зигзаг, причем дипольные моменты связей направлены перпендикулярно оси цепи. В сегнетоэлектрической фазе все цепочки $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ в ЛБ пленке преимущественно ориентированы так, что их дипольные моменты сонаправлены и расположены под большим углом к подложке. Выше температуры T_c фазового перехода звенья $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ разворачиваются друг относительно друга благодаря наличию неполярных и легко скручиваемых звеньев $(-\text{CHF}-\text{CF}_2-)_m$. При этом сегнетоэлектрическая фаза разрушается, что сопровождается аномалиями различных физических свойств. В области фазового перехода диэлектрическая проницаемость пленки обнаруживает максимум и изменяется по закону Кюри-Вейса выше точки фазового перехода T_c .

Поэтому для определения температуры перехода мы использовали конденсатор с пленкой ПВДФ/ТрФЭ в качестве диэлектрика. При измерении температурной зависимости емкости такого конденсатора будет наблюдаться максимум при температуре T_c .

ЛБ пленки ПВДФ/ТрФЭ (70:30) создавались на проводящих подложках. Толщину пленки можно контролировать с точностью до 0.5 нм, что соответствует одному монослою. В пленки в процессе их создания вводился в малых количествах краситель родамин 6Ж. Количество адсорбированного красителя контролировалось по максимуму его флуоресценции и отсутствию димеризации молекул красителя (см. п.4.3). Поверх ЛБ пленок напылением в вакууме наносились полупрозрачные металлические (Sn) электроды. Образцы помещались в термостат и с помощью вольфарадоомметра изучались температурные зависимости электрической емкости образца. На образец подавалось измерительное напряжение не более 0.1 В. Температура стабилизировалась с точностью $\sim 0.5 \text{ K}$.

На рис. 1.16 в качестве примера представлена температурная зависимость электрической емкости для пленки сополимера, толщиной в 40 монослоев. Как видно из рисунка, без подсветки максимум емкости наблюдается при температуре 378 К. Этот максимум однозначно ассоциируется в литературе с сегнетоэлектрическим фазовым переходом [113]. При постоянной лазерной (Ar, $\lambda_e = 488$ нм) подсветке образца в полосе поглощения красителя мы обнаружили, что максимум на температурной зависимости электроемкости сдвинулся на температуру 352 К. Контрольные эксперименты показали, что прямой нагрев образцов излучением лазера составлял менее 1 К. Наблюдаемый сдвиг температуры сегнетоэлектрического фазового перехода можно объяснить безызлучательным переносом энергии от фотовозбужденных молекул красителя в ЛБ

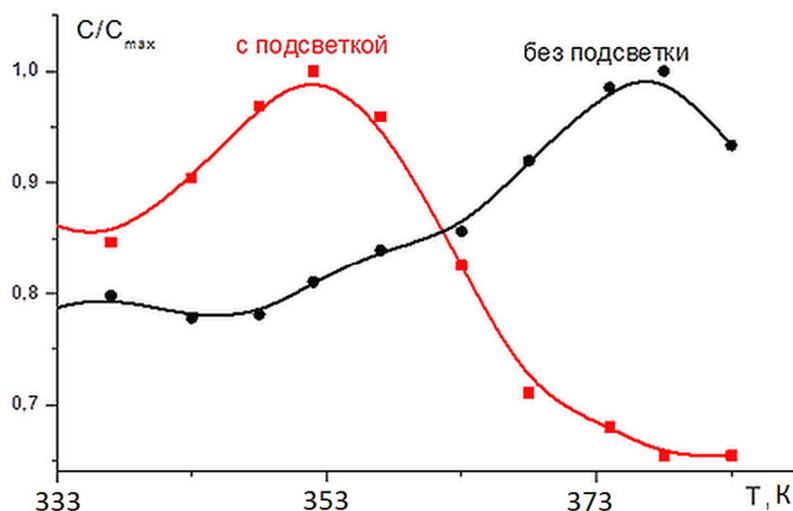


Рис. 1.16. Температурные зависимости емкости конденсатора с пленкой 40 монослоев сополимера ПВДФ/ТрФЭ (70/30) (с внедренным красителем) в качестве диэлектрика в темноте и с подсветкой в полосе поглощения внедренного в пленку красителя.

пленку. Такой перенос энергии может происходить за счет (см. 1.1.3): индукционно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения по механизму Ферстера.

Теоретически можно предположить существование еще одного канала переноса энергии в такой системе: внутренняя конверсия электронного возбуждения внутри молекул красителя на их колебательные моды с последующим переносом колебательной энергии к элементам окружающих полимерных цепей. Возможность переноса энергии по этому каналу не была исследована к началу наших работ.

Нами также было обнаружено сильное тушение флуоресценции красителя во время фазового перехода, что также подтверждает наши данные о безызлучательном переносе энергии от флуоресцирующих молекул красителей в ЛБ пленку.

Исследование переноса энергии от адсорбированных молекул красителей в подложку и к другим акцепторам в адсорбционной фазе явилось одной из основных задач настоящей работы.

Нами обнаружены новые эффекты фотосенсибилизированного (с помощью молекул органических красителей) сдвига температуры фазового перехода диэлектрик–

полупроводник в VO_2 и сегнетоэлектрического фазового перехода в ЛБ пленках ПВДФ/ТрФЭ.

1.2. Спектральные характеристики и ориентационная релаксация молекул красителей на поверхности твердого тела.

В параграфе 1.1 мы описали примеры фотосенсибилизации различных процессов в приповерхностном слое твердого тела за счет переноса энергии от оптически возбужденных молекул красителей. Теперь обратим внимание на особенности поведения и характеристик самих молекул органических красителей в адсорбированном состоянии по сравнению с растворами.

1.2.1 Ориентационная релаксация молекул красителя в растворах и на поверхности SiO_2 .

Колебательно- и электронно-возбужденные адсорбированные молекулы играют важную роль во многих процессах, протекающих на поверхности твердых тел, интерес к изучению которых сохраняется длительное время [2, 114], в том числе в связи с развитием нанотехнологий [115]. Так фотовозбужденные молекулы длительное время широко применяются для сенсибилизации электронных процессов в полупроводниках, в основном для целей электрофотографии [52, 116], развиваются и применения сенсибилизации в фотовольтаике [115, 117]. Велика роль возбужденных молекул в гетерогенном катализе, многие начальные стадии катализа инициируются такими молекулами [2, 118, 119]. Однако многие физические аспекты взаимодействия возбужденных молекул друг с другом и с твердым телом рассматриваются в ряде случаев применительно к каждой конкретной задаче без выяснения общности наблюдаемых явлений.

Столь же разобщены и методы исследования этих явлений. При изучении фотосенсибилизации электронных процессов в полупроводниковых пленках используются сравнительно крупные органические молекулы красителей. Эти молекулы достаточно прочно связаны с поверхностью и возбуждаются в адсорбированном состоянии. В задачах газового анализа изучаются взаимодействия поверхностных плазмонов и поляритонов с адсорбированными молекулами. Физикохимики интенсивно исследуют механизмы диссипации энергии экзотермической адсорбции небольших, по размерам, молекул и утилизацию этой энергии на возбуждение окружающих молекул и увеличение их реакционной способности. Анализируются также механизмы адсорбции небольших молекул предварительно возбужденных в газовой фазе. Для этого используются струйные методы, методы молекулярных, в частности моноэнергетических пучков, которые

позволяют охарактеризовать обмен энергией между газовой фазой и поверхностью твердого тела через коэффициент аккомодации

$$\varepsilon = (E_{\text{пад}} - E_{\text{отр}}) / (E_{\text{пад}} - E_{\text{пов}}) \quad (9)$$

то есть отношение разности энергий падающей ($E_{\text{пад}}$) и отраженной ($E_{\text{отр}}$) частиц к разности энергий падающей и полностью термализованной ($E_{\text{пов}}$) с поверхностью частиц [118, 119].

Из всех методов возбуждения адсорбированных молекул мы в дальнейшем будем рассматривать только оптический и ограничимся изучением относительно больших органических молекул – молекул красителей, которые обладают высокой, близкой к единице вероятностью захвата фотона.

Обширная информация о состоянии возбужденных молекул содержится в их спектрах поглощения и люминесценции, особенно в их кинетиках. Кинетические спектральные измерения с высоким временным разрешением позволяют судить о временах жизни молекул в возбужденном состоянии и механизме релаксации энергии возбуждения. В литературе накоплен обширный материал о спектрах молекул в газовых и конденсированных объемных фазах, в частности в растворах (см. далее), начаты систематические исследования возбужденных молекул на поверхности твердых тел, которая вносит свою специфику в параметры спектров.

В этом случае появляются дополнительные каналы диссипации энергии возбуждения молекул – канал М – в адсорбционную фазу (фаза адсорбированных на поверхности молекул) и канал Т – в твердое тело. Появление на поверхности заряженных кулоновских центров приводит к дополнительным сдвигам спектров – “штарковским сдвигам”. Измерения сдвигов спектров излучения молекул относительно их спектров поглощения, так называемых “сдвигов Стокса” дает уникальную информацию о деформации ближайшего окружения центров адсорбции при захвате ими носителей заряда твердого тела (подробнее – в Главе 3).

Подавляющее большинство спектральных исследований адсорбированных молекул проводилось на поверхности диэлектриков, где возможны только индуцированные междоузельные электронные переходы и параметры спектров в основном определяются природой адсорбционных связей, внутримолекулярной конверсией и релаксацией энергии возбуждения в адсорбционной фазе. Более богатые сведения дают исследования молекул красителей на поверхности полупроводников, в которых путем управления их электронной подсистемой можно изменять зарядовое состояние центров адсорбции. В таких системах появляются дополнительные акцепторы энергии возбуждения молекул – заряженные поверхностные электронные состояния (ПЭС) – см. п.1.1.1.

Кроме того в полупроводниковых системах появляется новый информационный канал – электрофизические измерения, позволяющие судить об изменениях электронных характеристик поверхности при миграции энергии фотовозбужденных молекул (см п.3.1, п.3.2).

Основные характеристики флуоресценции молекул красителей в растворах. Как известно, параметры спектров флуоресценции фотовозбужденных молекул, а именно положение максимума λ_m , интенсивность I , кинетики затухания люминесценции, структура и ширина спектра на полувысоте $\lambda_{1/2}$, поляризационные характеристики и сдвиг Стокса в значительной мере зависят от окружающей среды [43, 120–123]. В первую очередь параметры спектров определяются специфическим взаимодействием различных функциональных групп люминесцирующих молекул с молекулами ближайшего окружения, так называемой сольватной оболочкой, по механизму водородной, донорно-акцепторной или более сильной химической связи.

Кроме того на спектральные характеристики молекул всегда оказывают влияние универсальные ван-дер-ваальсовы межмолекулярные взаимодействия с растворителем. Их теория, базирующаяся на модели Онзаггера – Бетчера (см. [121]) предполагает, что универсальное действие среды может быть описано ее макроскопическими характеристиками: диэлектрической проницаемостью, показателем преломления и дипольным моментом. Фотовозбуждение молекул красителя, сопровождается изменением их дипольного момента, что ведет к смене конфигурации и размеров сольватных оболочек [121,122]. Универсальные межмолекулярные взаимодействия приводят к появлению сильной температурной зависимости положения максимума λ_m , интенсивности I и полуширины спектра $\lambda_{1/2}$ люминесценции.

Влияние температуры на спектральные характеристики органических красителей приводит к немонотонной, S-образной зависимости длинноволнового сдвига спектра от температуры нагрева $\lambda_m(T)$ [122]. Наиболее интенсивное смещение $\Delta\lambda_m$ наблюдается в интервале температур ΔT , в котором времена ориентационной релаксации комплекса, состоящего из светящейся молекулы и ее сольватного окружения, сравнимы со средним временем жизни возбужденного синглетного состояния [121]. Смещения спектральных полос колеблются от 1 до 30 нм и могут иметь разный знак [124]. Последнее определяется влиянием ван-дер-ваальсовых взаимодействий на основное и возбужденное состояние люминесцирующих молекул.

Характер вибронных спектров сложных молекул в растворах, в соответствии с теоретическими представлениями [125], определяется скоростью релаксационных

процессов, при больших значениях которой колебательная структура спектров может полностью исчезать и наблюдается сплошная диффузная полоса спектра [126]. Существует два возможных типа уширения спектров флуоресценции. Это, во-первых, однородное уширение линий. К нему приводят такие релаксационные процессы, как, например, электронная релаксация [121, 127] и дефазировка – фазовая релаксация [128]. Описать широкий круг явлений, относящихся к релаксационным процессам при отсутствии специфических взаимодействий, в частности в стеклюющихся растворах, позволяет четырехуровневая модель с "плавающими" уровнями [121, 123, 129], описывающая в конфигурационных координатах электронную энергию системы люминесцирующая молекула – сольватная оболочка.

Кроме того, существует дополнительное неоднородное уширение спектров, связанное с различием условий, в которых находятся соседние излучающие молекулы (см., например, [130]). Примером этого является чисто флуктуационное конфигурационное уширение электронных переходов [131, 132]. Количественно неоднородное уширение можно охарактеризовать коэффициентом неоднородности $\alpha = \sigma_n / \sigma_o$, где σ_n – дисперсия неоднородно, а σ_o – однородно уширенного спектра [133]. Коэффициент неоднородности можно определить из следующего соотношения:

$$\Delta\lambda_m / \Delta\lambda_e = \alpha^2 / (1 + \alpha^2), \quad (10)$$

где $\Delta\lambda_e$ – изменение длины волны возбуждающего излучения, а $\Delta\lambda_m$ – соответствующий сдвиг максимума спектра флуоресценции.

Большое внимание уделяется исследованию вибронной структуры спектров, связанной с электронно-колебательным взаимодействием внутри молекул, по существу определяющих эффект Яна-Тэллера [134]. Эти эффекты являются следствием неадиабатичности внутримолекулярных процессов, смещения атомных ядер во время электронных переходов. Универсальные межмолекулярные взаимодействия изменяют не только энергию чисто электронных переходов молекул красителя, но и частоты колебаний и интенсивности вибронных переходов [135]. Роль колебательной энергии молекул важна также в процессах поглощения молекулами возбуждающего излучения. Кооперативный эффект Яна-Тэллера может приводить к структурным фазовым переходам в твердом теле (см. п.1.1.8).

При увеличении объемной концентрации молекул красителей происходит изменение спектров излучения и тушение флуоресценции из-за молекулярной ассоциации и за счет безызлучательного переноса энергии от одних молекул красителя к другим (см. п.1.1.3). Кроме того, наблюдается характерное спектральное проявление процессов

безызлучательного переноса энергии – концентрационная деполяризация флуоресценции [43, 136].

Результаты, предсказанные теорией универсальных молекулярных взаимодействий, часто нарушаются превалирующим влиянием специфических взаимодействий [121]. Такова природа спектральных сдвигов в растворах, зависящих от кислотных или щелочных свойств растворителя, меняющих характер диссоциации молекул красителей [120, 43]. Такую же природу может носить концентрационное и температурное тушение флуоресценции [137, 138], а также и неоднородное уширение спектров, если оно вызвано взаимодействием между полярной сложной молекулой и растворителем, например, по механизму водородной связи [139, 123].

Спектры молекул красителей на поверхности диэлектриков. Можно выделить два основных направления молекулярной люминесцентной спектроскопии на поверхности: в начальных стадиях заполнения поверхности, когда параметры спектров целиком определяются взаимодействием молекул с адсорбционными центрами и в полимолекулярных слоях, в том числе в пленках Ленгмюра-Блотжетт, когда на параметры спектров начинают оказывать сильное влияние межмолекулярные взаимодействия в адсорбционной фазе.

В случае малых заполнений спектры дают информацию о механизме взаимодействия молекул с адсорбционными центрами на поверхности, о потере молекулами части степеней свободы и об изменении их вибронной структуры. В случае физической адсорбции за счет поляризации молекул, как правило, наблюдается длинноволновый (батохромный) сдвиг максимума спектра флуоресценции по сравнению с растворами ($\Delta\lambda_m > 0$). При образовании прочных хемосорбционных связей может наблюдаться как батохромный, так и гипсохромный ($\Delta\lambda_e < 0$) сдвиги спектра. В значительной мере знак $\Delta\lambda_m$ зависит от электроноакцепторных (донорных) свойств адсорбционных центров, т.е. от химии поверхности. По этой причине люминесцирующие молекулы-зонды часто используются для исследования природы электроно- и протонодонорных (акцепторных) центров адсорбентов и катализаторов. В литературе имеется ценная информация о природе и свойствах таких активных центров на поверхностях аэросила, силикагелей [140–142], пористых стекол [143] и цеолитов [144].

Полезные сведения об ориентационной релаксации молекул на поверхности дают температурные зависимости спектров флуоресценции. Такие исследования были проведены для красителей в пористых стеклах, при различной степени гидратации их поверхности [145, 146]. Авторы показали, что ориентационная релаксация молекул, фиксированных в потенциальных ямах поверхности адекватна их релаксации в сольватном окружении в

полярных растворителях. В рамках таких представлений ими оценены барьеры V переориентаций молекул красителя и времена τ их ориентационной релаксации.

Оказалось, что при дегидратации образцов величина V уменьшалась на порядок, при этом более высокие ее значения оставались у тех молекул, которым свойственна более сильная связь с подложкой, например образование комплексов с переносом заряда (в случае родамина 6Ж). Аналогичные результаты получены и для красителей различных классов, адсорбированных на хризоласбесте [147].

Спектры адсорбированных молекул, как правило, представляют собой широкие бесструктурные полосы. Существует немного работ, изучавшие причины уширения спектров [123]. Так, например, при изучении спектров красителя акридинового желтого, адсорбированного на силикагеле, было обнаружено большое неоднородное уширение, приводящее к сильной зависимости положения максимума спектра флуоресценции от частоты возбуждающего света [148]. Авторы связывают это с гетерогенностью поверхности и наличием различных состояний адсорбированных молекул. Для изучения формы линий применялись методы селективной спектроскопии. В основе их лежит сужение линий и выжигание провалов в спектрах поглощения в области $0 - 0$ переходов и вибронных переходов молекул при селективном лазерном возбуждении и пониженных температурах [149–151]. Эти методы позволяют выявить тонкую структуру в неоднородно уширенных спектрах, изучать процессы фазовой и энергетической релаксации, а также безызлучательный перенос энергии, приводящие к уширению спектров.

Весьма информативны исследования поляризационных зависимостей флуоресценции, адсорбированного красителя. Так в работе [152] были сопоставлены результаты измерения поляризации свечения адсорбированных на различных стеклах молекул красителей при поверхностных концентрациях $n_A \sim 10^{12}$ молек. \cdot см $^{-2}$ (когда перенос энергии в адсорбате практически отсутствует) с теоретической моделью. Оценены возможные углы между поверхностью адсорбента и излучающим и поглощающим диполями молекулы родамина 6Ж. По мнению авторов [153] поляризационные исследования позволяют независимым методом подтвердить полученные в [145, 146] данные о переориентации молекул.

При переходе молекул из раствора на поверхность наблюдается уменьшение стокова сдвига спектров флуоресценции по сравнению с растворами [143]. Качественное объяснение этого явления возможно на основе рассмотрения модели потенциальных кривых основного и возбужденного состояния молекулы с учетом их сдвигов при адсорбции (см. например [154]).

По мере увеличения заполнения n_A поверхности молекулами красителя, они начинают образовывать димеры и более сложные ассоциаты [155]. В [156] наблюдался

сильный батохромный сдвиг спектра при увеличении концентрации RB на поверхности плавленого кварца. Он связан с усилением взаимодействия между молекулами, ростом неоднородного уширения [157] и перепоглощением света.

При повышении n_A наблюдается концентрационное тушение, сопровождающееся уменьшением времени жизни τ_f возбужденного состояния молекул [138]. Такое тушение может быть связано как с переносом энергии по слою адсорбата, так и с образованием димеров из однотипных молекул. Исследования зависимости τ_f адсорбированных молекул родамина БЖ от степени покрытия n_A были проведены в [158]. Они качественно согласуются с представлениями [43, 120, 121] о влиянии переноса энергии на условия флуоресценции молекул в конденсированных фазах. В работе [156] изучалось изменение кинетик флуоресценции и трансформация спектра RB, адсорбированного на поверхности кварцевого стекла при увеличении поверхностной концентрации молекул от $3.5 \cdot 10^{12}$ молек. \cdot см $^{-2}$ до $6 \cdot 10^{13}$ молек. \cdot см $^{-2}$. Обнаружено образование на поверхности люминесцирующих димеров RB уже при концентрациях $\sim 10^{13}$ молек. \cdot см $^{-2}$. Количество димеров растет с повышением концентрации красителя и при заполнениях поверхности порядка монослоя ($n_A \sim (5 \div 6) \cdot 10^{13}$ молек. \cdot см $^{-2}$) становится сравнимым с количеством мономеров.

1.2.2 Особенности ориентационной релаксации молекул красителя на поверхности полупроводниковых структур.

Общий характер изменения формы и положения спектров молекул при адсорбции на поверхность полупроводников близок к случаю диэлектриков. Так на порошкообразных полупроводниках [159–161], на тонких полупроводниковых пленках [162, 163] и на монокристаллических полупроводниках [59, 61–63, 164–166], как правило, отмечались сдвиги спектральных линий до 30 нм в длинноволновую область с сохранением структуры спектров. Последнее авторы объясняли слабыми межмолекулярными взаимодействиями адсорбированных молекул с поверхностью типа ван-дер-ваальсовых или водородных связей (см., например [59–62, 167]). Концентрационные зависимости положения максимума λ_m и полуширины спектров флуоресценции $\Delta\lambda_{1/2}$, а также процессы ассоциации адсорбированных молекул также близки на поверхностях полупроводников и диэлектриков. Поэтому мы остановимся только на наиболее ярких отличиях характерных для полупроводников.

Возможность обратимой перезарядки поверхностных дефектов полупроводников при воздействии на них электрических полей и света позволяет непосредственно исследовать влияние локальных электрических полей дефектов на спектры флуоресценции

адсорбированных молекул красителей, т. е. эффект Штарка [167]. В работах [59–63] впервые были качественно обнаружены изменения положения максимумов спектров λ_m различных красителей на поверхностях монокристаллов германия и кремния при оптическом зарядении поверхности полупроводников. Величины смещений $\Delta\lambda_m$ спектров при зарядении колебались в пределах 20 нм и сильно, вплоть до знака, зависели от природы красителя, химического состава и величины заряда поверхности.

Наблюдавшийся в перечисленных работах штарк-эффект нельзя объяснить воздействием на молекулы интегрального поля всех поверхностных зарядов. В данных экспериментах создаваемая зарядами средняя напряженность поля на поверхности составляла величину $E = 4 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$ В/см. В то же время, согласно литературным данным [168–170] заметный штарк-эффект в полимерных пленках в однородных электрических полях наблюдался при напряженностях $E \sim 10^8$ В/см. Единственное объяснение эффекта Штарка в адсорбированных молекулах связано с локальными взаимодействиями молекул с заряженными близлежащими дефектами. Была показана возможность люминесцентной микроскопии поверхностного распределения зарядов [61]. Кроме того обнаружено, что изменением заряда поверхности можно модулировать кислотность активных центров катализа на ней [55вз]. Однако во всех этих работах конкретная природа наблюдаемых при зарядении поверхности изменений положений спектра специально не анализировалась. Отсутствовали теоретические оценки возможных величин сдвигов электронных переходов в адсорбированных молекулах под действием электрических полей.

Наиболее принципиальным отличием флуоресценции молекул красителей на поверхности полупроводников (по сравнению с диэлектриками), как было показано в работах [59-62, 161, 163, 164, 166, 171, 172], является ее сильное, вплоть до полного, тушение. Этот эффект обязан переносу энергии фотовозбужденных молекул в полупроводник с последующей фотосенсибилизацией различных электронных и экситонных процессов в его приповерхностной области (п. 1.1.3).

Имеется не много данных о сдвиге Стокса $\Delta\lambda_c$ в системах полупроводник – адсорбированные молекулы. Последнее связано с трудностями наблюдения спектров поглощения молекул на поверхности, из-за большого собственного поглощения излучения полупроводниками. Такие изменения были осуществлены, например, в [173] в нанесенных на поверхность монокристаллического кремния пленок Ленгмюра-Блотжетт фталоцианина цинка. Величина $\Delta\lambda_c$ достигала 60–80 нм и уменьшается практически до нуля при оптическом зарядении поверхности.

Ориентационная релаксация молекул красителей на поверхности полупроводников.

Локальные электрические поля заряженных дефектов на поверхности помимо воздействия

на электронные переходы молекул в адсорбированном состоянии и вибронную структуру их спектров, могут оказывать влияние на ориентацию молекул на поверхности. Об ориентационной релаксации можно судить по температурным зависимостям длины волны или частоты максимума флуоресценции $\nu_m(T)$ [23A]. Как было показано в п. 1.2.1., для описания такой релаксации удобной является четырехуровневая модель с "плавающими" уровнями [43, 129]. Как мы уже указывали, такой подход широко применялся для описания поведения молекул красителя в растворах и был впервые применен для рассмотрения адсорбированных молекул в работах В.И. Земского с соавторами (см. например [145, 174]).

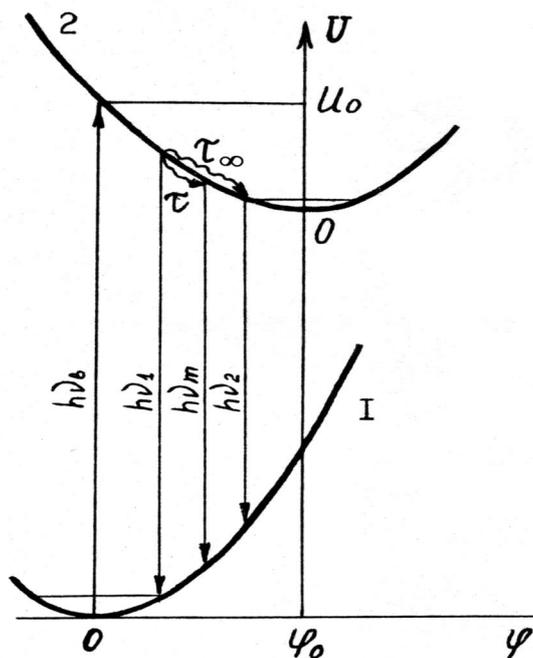


Рис. 1.17. Энергетическая диаграмма системы адсорбированная молекула красителя – молекулы ближайшего окружения. Потенциальная энергия основного (1) и возбужденного (2) состояний. $h\nu_b$ переход при оптическом возбуждении молекулы; $h\nu_1$, $h\nu_m$ и $h\nu_2$ – переходы при излучательной дезактивации молекулы

Суть предлагаемой модели применительно к данной системе хорошо иллюстрируется энергетической диаграммой, представленной на рис. 1.17, изображающей зависимость потенциальной энергии системы молекула красителя + молекулы ближайшего окружения от угла поворота молекулы красителя около равновесного положения. Две кривые соответствуют основному (кривая 1) и возбужденному (кривая 2) состояниям молекулы красителя. При франк-кондоновском переходе в оптически возбужденное состояние энергия системы меняется на величину $U_0 = 1/2 \cdot k \cdot \varphi_0^2$, где φ_0 – начальное изменение угла ориентации. Молекула оказывается на одном из верхних колебательных уровней возбужденного состояния. Затем начинается процесс поворотно-колебательной релаксации системы $\varphi = \varphi_0 \cdot \exp(-t / \tau_p)$, где τ_p характерное время затухания колебаний. Величина τ_p зависит от температуры: $\tau_p = \tau_p \cdot \exp(V/kT)$, V – величина барьера переориентаций системы. Если температура настолько мала, что время поворотно-

колебательной релаксации много больше времени жизни возбужденного состояния, то излучательный переход происходит из верхнего возбужденного состояния $h\nu_1$ на рис. 1.17 и, соответственно, зависимость $\nu_m(T)$ является слабой. В другом предельном случае электронный переход происходит после полного завершения ориентационной релаксации – $h\nu_2$. При этом сильной зависимости $\nu_m(T)$ также не наблюдается. В промежуточном случае величина кванта флуоресценции зависит от степени завершенности релаксации:

$$\nu_m(T) = \nu_2(T) + [\nu_1(T) - \nu_2(T)] \cdot \exp(-\tau/(\tau_0 \cdot \exp(V/kT))), \quad (11)$$

где τ – время жизни молекулы в возбужденном состоянии.

В первую очередь мы ставили своей целью выяснить влияние степени гидратации поверхности, характеризующей ее химический состав, на температурные зависимости спектров флуоресценции молекул родамина RB, адсорбированных на поверхности образцов Ge с толщиной окисла около 20 нм.

К сожалению, прямые исследования степени гидратации из-за малой величины удельной поверхности монокристаллов невозможны. Степень гидратации поверхности определяется содержанием на поверхности слабо связанных водородными связями молекул H_2O_B , прочно связанных координационными связями молекул H_2O_K и структурных гидроксильных групп О-Н [26]. С целью изменения этой характеристики поверхности мы использовали вакуумную дегидратацию образцов Ge при $T \sim 400$ К и $p \sim 10^{-4}$ Па. Согласно [26] в этих условиях с поверхности удаляются практически все молекулы H_2O_B , а концентрация $H_2O_K + O-H$ составляет величину 12 мкмоль м^{-2} . Для получения более гидратированной поверхности производился напуск паров воды под определенным давлением p .

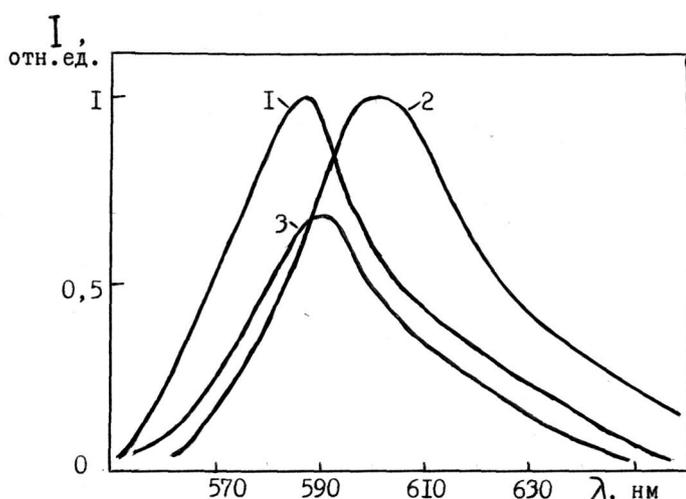


Рис. 1.18. Спектры флуоресценции RB в этанольном растворе (1), адсорбированного на дегидратированной поверхности Ge_0 (2), после гидратации поверхности (3). Кривые 1 и 2 условно показаны с одинаковой амплитудой

При возбуждении светом с длиной волны $\lambda_e = 530$ нм положение максимума спектра флуоресценции RB (λ_m) при $T = 300$ К в этанольном растворе концентрации $c = 5 \cdot 10^{-4}$

гмоль/л соответствовало 588 нм (рис. 1.18). На вакуумированном при $p = 10^{-3}$ Па образце с частично дегидратированной поверхностью взаимодействие адсорбированных молекул RB с подложкой смещало λ_m до 600 нм, а дополнительная гидратация в парах H_2O при давлении $p = 250$ Па приводила к обратному сдвигу λ_m до 590 нм и заметному (до 30%) уменьшению интенсивности флуоресценции. Этот эффект был обратим. Таким образом, величина "адсорбционного" сдвига λ_m зависит от степени гидратации поверхности.

При изменении температуры наблюдались сдвиги спектров, причем во всех случаях температурная зависимость положения максимума на шкале обратных длин волн $\nu_m = \lambda_m^{-1}$ (рис. 1.19а) имела S-образный вид [23А], такой же, как и для красителей в вязких растворах и на поверхности стекла [129, 145, 174].

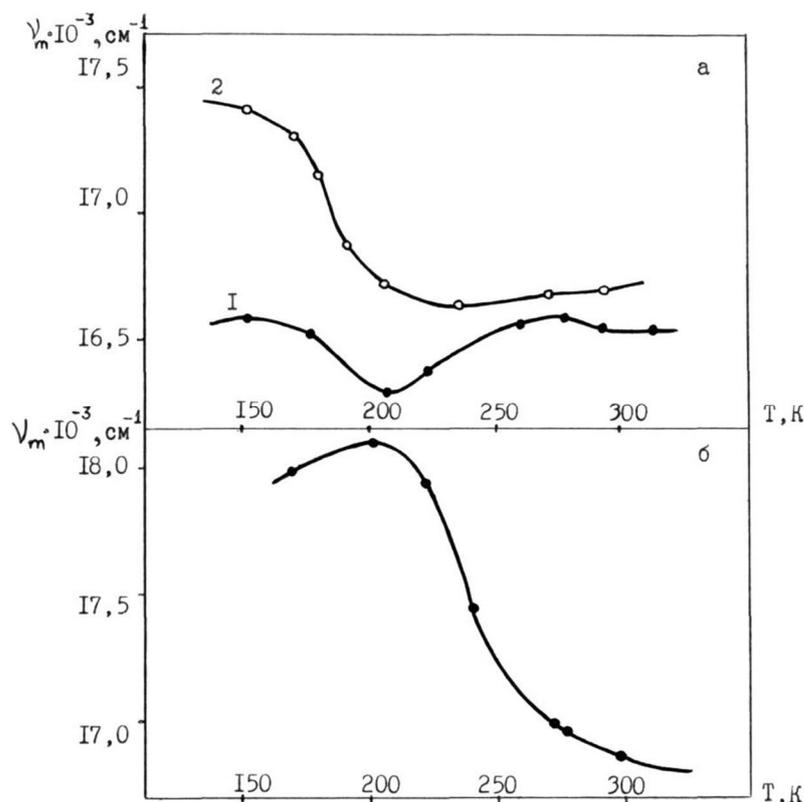


Рис. 1.19. Температурные зависимости положения максимума $\nu_m(T)$ флуоресценции RB на Ge_0 (а) на дегидратированной (1) и гидратированной поверхности (2) и зависимость $\nu_m(T)$ для акридинового желтого на гидратированной поверхности Si_p (б)

Для подтверждения общности характера зависимости $\nu_m(T)$ мы исследовали спектр флуоресценции красителя акридинового желтого на поверхности Si (рис. 1.19б). Качественно вид зависимостей является сходным, однако соответствующие кривые смещены как по оси ν , так и по оси температуры. Это связано с тем, что ν_m определяется энергией синглет-синглетного перехода молекул, а положение и протяженность участка T_1-T_2 (с батохромным, то есть длинноволновым, спектральным сдвигом) – временем вращательной релаксации молекулы и временем жизни ее в возбужденном состоянии, зависящими от строения молекулы, ее связи с подложкой, а также от окружения.

Используя выдвинутые в [174] предположения о колебательной релаксации молекул вблизи минимума потенциальной энергии, определяемой диполь-дипольным взаимодействием, можно оценить величину потенциального барьера V переориентации возбужденных молекул красителя, а также среднее время пребывания молекул в возбужденном состоянии τ . В предположении линейного характера изменения $\nu_m(T)$ на участке сильного батохромного сдвига, согласно [145, 174]

$$V = kT^* \cdot \ln(\tau / \tau_0); \quad \ln(\tau / \tau_0) = (eT^*) / (\Delta T), \quad (12)$$

где τ_0 – полупериод вращательных колебаний, совершаемых адсорбированной на поверхности молекулой вблизи своей равновесной ориентации; $\Delta T = T_2 - T_1$ – температурный диапазон, где происходит наибольшее изменение частоты максимума спектра флуоресценции (на величину Δ); $T^* = T_2 - (\Delta T / e)$. Вычисленные значения V и τ приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Зависимость величин V и τ для адсорбированных молекул RB от состояния поверхности Ge и заряда ЛД. В скобках указаны данные прямых измерений по кинетикам флуоресценции.

$n_{H_2O}, \text{см}^{-2}$	$\sim 10^9$		$\sim 10^{15}$	
	$V, \text{кДж/моль}$	$\tau, \text{пс}$	$V, \text{кДж/моль}$	$\tau, \text{пс}$
$Q_s, \text{зар.эл/см}^{-2}$				
0	6.0 ± 0.2	35.0 ± 0.3	16.3 ± 0.2	42.0 ± 0.3 (41.7)
$\sim 2 \cdot 10^{11}$	3.0 ± 0.2	25.0 ± 0.3	14.4 ± 0.2	36.0 ± 0.3 (30.1)

Из таблицы 1.2 видно, что в результате гидратации происходит значительное, в несколько раз, увеличение величины барьера переориентации. Таким образом, впервые высказанное авторами работы [145] предположение об определяющем влиянии взаимодействующих с красителем молекул воды на условия колебательной релаксации молекул красителя в пористых стеклах оказывается справедливым и для поверхности монокристаллических полупроводниковых систем. Для молекул RB характерно образование водородных связей [175]. Молекулы воды и OH-группы могут выступать в качестве соединяющих цепочек между гидратированной поверхностью полупроводника и адсорбатом. Об образовании таких связей свидетельствует отмеченный выше коротковолновый сдвиг спектра (на 10 нм) при гидратации. При изменении степени гидратации поверхности наблюдалось и изменение рассчитанных из температурных зависимостей средних времен пребывания молекул RB в возбужденном состоянии (таблица 1.2).

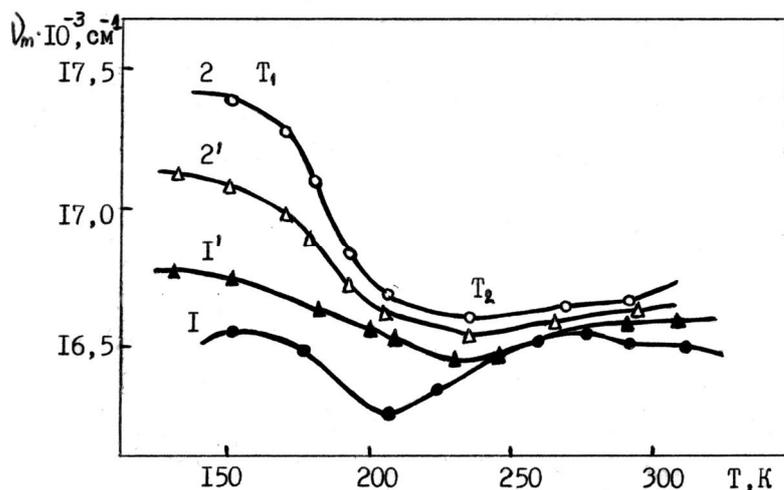


Рис. 1.20. Температурные зависимости положения максимума флуоресценции $\nu_m(T)$ RB на дегидратированной (1', 1) и гидратированной (2', 2) поверхности Ge_0 до оптического заряжения поверхности (1, 2) и после (1', 2')

Далее мы изучили влияние на зависимости $\nu_m(T)$ зарядовой гетерогенности поверхности, достигаемой оптическим заряджением поверхности при неизменном ее химическом составе [24A]. Оптическое заряджение поверхности Ge с толщиной окисла 20 нм производилось потоком $I = 10^{15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ квантов света $h\nu = 3,2 \text{ эВ}$ до появления в ЛД заряда $Q_s = -2 \cdot 10^{11} \text{ зар.эл.см}^{-2}$. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 1.20. Анализируя представленные графики $\nu_m(T)$, можно в частности получить зависимость величины штарковского сдвига $\Delta\nu_m$ от химического состояния поверхности полупроводника и от температуры – рис. 1.21. Интересно отметить, что на зависимостях штарковского сдвига $\Delta\nu_m(T)$ наблюдаются особенности в том же диапазоне температур, что и на зависимостях $\nu_m(T)$. Возникающие в локальных электрических полях сдвиги максимумов спектров флуоресценции (как будет показано в п. 3.2.1) включают в себя чисто штарковские сдвиги синглет-синглетных переходов и сдвиги из-за изменения вибронной структуры спектров.

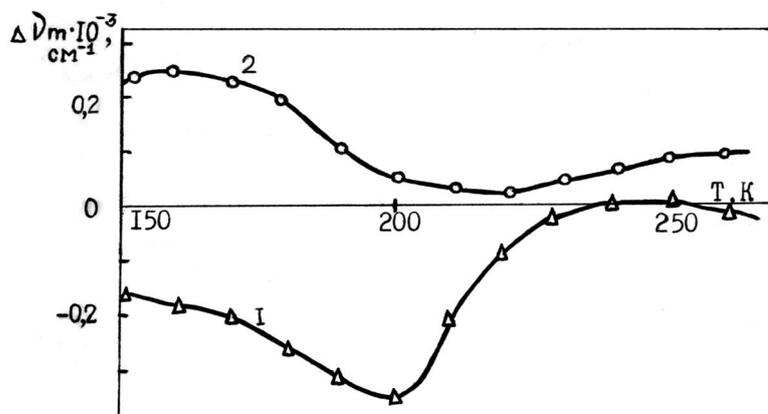


Рис. 1.21. Зависимость величины штарковского сдвига спектра RB на Ge_0 при заряджении последней до $Q_s = -2 \cdot 10^{11} \text{ зар.эл.см}^{-2}$. 1 – дегидратированная поверхность ($\eta_{H_2O} \sim 10^9 \text{ см}^{-2}$), 2 гидратированная поверхность ($\eta_{H_2O} \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$)

Поскольку как на гидратированной, так и на дегидратированной поверхностях окисленного Ge расстояние от молекул красителя до зарядов больше критического, при котором ощутим

вклад изменения энергии S_1-S_0 перехода (см. п. 3.2), то все различия в знаке и характере изменения $\Delta v_m(T)$ для указанных образцов, скорее всего, связаны с влиянием полей на колебательно-вращательную структуру спектров. За счет взаимодействия молекул родамина со слабосвязанными молекулами H_2O (в случае гидратированной поверхности) воздействие на вибронную структуру спектра должно быть отличным от случая частично дегидратированной поверхности, что мы и видели на эксперименте.

Результаты расчетов по формулам (12) для случая заряженной поверхности представлены в таблице 1.2. Из таблицы видно, что зарядение ЛД⁻ приводило к новому эффекту – дополнительному сильному изменению значений барьера V : на более гидратированных образцах на 12%, на дегидратированных до 50%. Столь заметные изменения V прямо связаны с воздействием локальных электрических полей электронов, захваченных ловушками ЛД⁻, расположенными вблизи адсорбированных молекул на условия закрепления последних на активных центрах поверхности.

Таким образом, нам впервые удалось показать, что при неизменной химической природе поверхности, возникновение на ней локальных электрических полей заряженных дефектов влияет на барьер переориентации адсорбированных молекул. Максимальный эффект наблюдается для частично дегитратированных ($n_{H_2O} \sim 10^9 \text{ см}^{-2}$) образцов (см. таб. 1.2), когда, как указано выше, на поверхности отсутствуют слабо связанные молекулы воды, а протоно-донорными центрами адсорбции являются молекулы воды H_2O_K , прочно связанные с поверхностью по координационному механизму и ОН- группы [61]. Степень протонизации H_2O_K , а следовательно, и прочность связи с красителем уменьшается при отрицательном заряде поверхности, что вызывает уменьшение глубины потенциальной ямы и величины барьера переориентации молекул V . При заряде ЛД⁻ наблюдалось также уменьшение средних времен пребывания молекул RB в возбужденном состоянии, рассчитанных из температурных зависимостей до 30.1 пс (см. таб. 1.2). Уменьшение τ при заряде обусловлено появлением дополнительного канала миграции энергии электронного возбуждения молекул RB к электронам, локализованным на ЛД с выбросом их в зону проводимости GeO_2 (см. например [62]). В случае молекул RB , адсорбированных на поверхности кварца, когда перенос энергии в диэлектрик отсутствует, значения τ , полученные из температурных зависимостей и измеренные на пикосекундном флуориметре, равны, соответственно, 60.9 и 56 пс [176, 177].

Следует отметить, что определенные нами из зависимостей $v_m(T)$ величины средних времен пребывания молекул в возбужденном состоянии хорошо согласуются с данными прямых измерений [177] этих величин по кинетикам флуоресценции в пикосекундном

диапазоне (цифры в скобках в табл. 1.2). Последнее говорит о правильности выбора модели положенной в основу нашего расчета.

1.3. Влияние резонансного переноса колебательной энергии в адсорбционной фазе на дезактивацию энергии электронного возбуждения адсорбированных молекул.

1.3.1. Каналы дезактивации энергии фотовозбужденной адсорбированной молекулы красителя.

Как показано в п. 1.1.3–1.1.6, электронно-возбужденные органические молекулы способны передавать энергию возбуждения акцепторам, стимулируя при этом протекание целого ряда физических и физико-химических явлений. Как уже упоминалось, возбужденная молекула может расходовать полученную энергию по нескольким конкурирующим каналам. Сейчас мы более подробно рассмотрим возможные каналы дезактивации энергии фотовозбужденной молекулы красителя.

Общие сведения о переносе энергии в объемных фазах. В дополнение к материалу, изложенному в п. 1.1.3, рассмотрим несколько подробней конкуренцию каналов переноса энергии от фотовозбужденной молекулы к различным акцепторам. Константы скорости различных процессов внутри возбужденной органической молекулы (помимо испускания кванта люминесценции) складываются в общую константу скорости безызлучательной дезактивации (см. п. 1.1.3). Следует отметить, что указанное выше перераспределение энергии внутри фотовозбужденной молекулы может приводить, при существовании интеркомбинационной конверсии, как к тушению флуоресценции с возгаранием фосфоресценции, так и к появлению замедленной флуоресценции [43, 178]. В работе [179] также отмечалось, что возможна и обратная триплет-синглетная конверсия. Однако обычно вероятности интеркомбинационной конверсии на шесть порядков меньше вероятности внутренней конверсии.

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от молекул красителей к различным акцепторам энергии широко применяется на практике при построении светоизлучающих устройств, солнечных батарей на основе полупроводниковых наноструктур [180], в сенсорах [181], в некоторых методах исследования [182]. Перенос энергии в объемных неупорядоченных средах подробно исследован экспериментально [183, 184] и теоретически [185, 186].

Безызлучательный перенос энергии имеет место в случае взаимодействия молекул доноров (Д) и акцепторов (А). Принято различать обменно-резонансный перенос энергии Декстера, осуществляющийся за счет перекрывания электронных облаков Д и А и

индуктивно-резонансный перенос Ферстера, когда электронные облака взаимодействующих молекул не перекрываются, а между Д и А имеется только слабое межмолекулярное взаимодействие.

Константа скорости переноса энергии по обменному механизму рассчитана в [50, 187]:

$$k_o \sim \Pi \cdot \exp(-2R/R_0), \quad (13)$$

где R – расстояние между молекулами донора и акцептора энергии, R_0 – критический радиус переноса энергии (расстояние между возбужденной молекулой донора и молекулой акцептора, при котором вероятность переноса энергии и внутренней дезактивации равны друг другу), а Π – интеграл перекрытия спектров испускания донора и поглощения акцептора. Наличие экспоненциального множителя в уравнении (13) делает перенос энергии по обменному механизму эффективным лишь на небольших расстояниях. Этот механизм переноса энергии обычно осуществляется при $R \sim 1-2$ нм. Теория обменного переноса была подтверждена экспериментально в системах как с соблюдением спиновых правил отбора при переносе, так и при их нарушении [50, 188, 189].

При индуктивно-резонансном механизме перенос энергии обусловлен взаимодействием квазистационарных электромагнитных полей в условиях "резонанса" – то есть равенства собственных частот систем и осуществляется при расстоянии между Д и А $R \sim 3-10$ нм. Константа скорости переноса по индуктивно-резонансному механизму равна [187, 190]:

$$k_{\text{и}} \sim \Pi \cdot (R/R_0)^{-m}, \quad (14)$$

где $m = 6$ для диполь-дипольного, $m = 8$ для диполь-квадрупольного и $m = 10$ для квадруполь-квадрупольного взаимодействия. Вклад диполь-дипольного механизма в такое взаимодействие является определяющим.

В дальнейшем теория индуктивно-резонансного переноса энергии усовершенствовалась путем учета диффузии [123, 191], – влияния случайного распределения различных типов акцепторов на кинетику затухания флуоресценции донора в условиях отсутствия [192] или наличия обратного переноса энергии от А к Д [193, 194]. В работе [195] теория была обобщена на случай произвольных концентраций Д и А. Разработана модификация модели диполь-дипольного переноса энергии, учитывающая различные возможные взаимные ориентации диполей донора и акцептора [196]. Были исследованы особенности индуктивно-резонансного переноса энергии при наличии неоднородного уширения [197–199]. При этом вместо хаотической миграции энергии между

идентичными молекулами осуществляется направленный ее перенос от коротковолновых к длинноволновым излучающим центрам, в результате чего возникает длинноволновое концентрационное смещение спектров флуоресценции и эффект Вебера, то есть уменьшение концентрационной деполяризации флуоресценции при возбуждении на длинноволновом краю полосы поглощения.

Помимо объемных фаз изучались процессы переноса энергии между донорными и акцепторными молекулами, находящимися в системах с ограниченной геометрией, таких, как пористые матрицы, мицеллы, коллоиды и др. В подобных системах наблюдается размерный эффект, и эффективность переноса энергии несколько изменяется без изменения общего характера закономерностей [80, 81]. Имеются экспериментальные данные о переносе энергии донор – акцептор в упорядоченных матрицах типа трехмерных [82, 200] и одномерных [83, 84] фотонных кристаллов. Показано, что эффективность переноса энергии выше, когда спектр излучения донора попадает в фотонную запрещенную зону кристалла. И в целом эффективность переноса донор – акцептор в фотонном кристалле может быть выше, чем в неупорядоченной матрице [83]. Кроме того в одномерных фотонных кристаллах наблюдается угловая зависимость эффективности переноса энергии [84].

В молекулярных и ионных кристаллах и пленках Ленгмюра-Блоджет состоящих из большого числа однотипных частиц, времена жизни возбужденного состояния которых значительно превышают характерное время передачи энергии от одной частицы к другой, возможен перенос энергии в виде локализованного экситона [201–203]. В достаточно легко деформированных структурах могут образовываться уединенные ударные волны – солитоны [204], которые способны распространяться и переносить энергию на еще большие, чем экситоны расстояния. Было показано, что оптимальные условия для распространения солитонов выполняются в белковых молекулах [205].

Помимо безызлучательного, возможен иной механизм переноса, который осуществляется посредством перепоглощения испущенного фотона. Перенос энергии излучательным способом происходит, когда расстояние между донором и акцептором энергии R существенно больше длины волны излучения λ . Такой механизм может преобладать в разбавленных растворах. При концентрациях молекул Д и А порядка $\sim 10^{-5}$ моль/л излучательный и безызлучательный механизмы успешно конкурируют, т.к. вероятность обоих механизмов переноса пропорциональна перекрытию спектров люминесценции донора и поглощения акцептора, а при больших концентрациях преобладает безызлучательный перенос [43].

Допускается смешанный механизм передачи энергии. При отсутствии резонанса электронных переходов молекул донора и акцептора, может протекать перенос энергии с поглощением или излучением части энергии в виде фотонов [206].

Особенности миграции энергии в адсорбированной фазе. В случае дезактивации электронно-возбужденных адсорбированных молекул возможны два канала безызлучательного переноса энергии: в молекулярной адсорбционной фазе (М) и в твердое тело (Т) (см. п. 1.1.3–1.1.6). На поверхности диэлектриков канал Т обычно пренебрежимо слаб, и перенос энергии осуществляется в случае взаимодействия молекул Д и А в адсорбционной фазе.

В двумерной системе ее неупорядоченность, вызванная гетерогенностью подложки, сильно влияет на условия переноса энергии. В работе [123, 207] из концентрационных зависимостей квантового выхода люминесценции вычислены критические радиусы R переноса энергии в различных системах, которые для двумерного случая – в адсорбционной фазе оказалось выше аналогичной величины для растворов. В адсорбированном состоянии обнаружено увеличение на порядок константы скорости переноса донор – акцептор, чем объясняется меньшее время жизни возбужденных молекул красителей в адсорбированном состоянии [163, 164] и большая эффективность переноса энергии по слою молекул [144, 208, 209]. Однако теоретические оценки показали, что переход от трехмерных к двумерным фазам не изменяет расчетных формул, в них достаточно лишь ввести численный коэффициент [210].

Ценную информацию удастся получить при исследовании бихромофорных систем, включающих красители двух видов (например, красители RB (Д) и малахитовый зеленый (А)) [123, 211, 212]. В [123, 212] предложено использовать кинетики затухания флуоресценции, характеризующие перенос энергии от Д к А, для изучения свойств поверхности. Для выяснения механизмов переноса очень интересны адсорбированные пленки Ленгмюра-Блоджет [213]. Например, еще в [214] было показано, что в этом случае сохраняется диполь-дипольный механизм переноса, а также может осуществляться перенос экситона. В [215] обсуждались оптимальные условия для переноса энергии экситоном, при которых проявляется, так называемый, эффект молекулярной "антенны" или "воронки".

Кроме того, как упомянуто в п. 1.1.3, важно комплексное рассмотрение безызлучательных переходов как электронно-колебательного переноса энергии с участием вибронных эффектов (см. [216] и литературу в ней). Однако исследований резонансного переноса колебательной энергии в адсорбционной фазе на поверхности твердого тела до наших работ проведено не было.

1.3.2. Вибронные взаимодействия в адсорбционной фазе.

В процессах переноса энергии в молекулярных системах на поверхности твердого тела большую роль играют 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 электроники с использованием органических молекул. 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. К началу наших работ существовали исследования вибронных эффектов в объемных фазах. Возможность резонансного переноса чисто колебательной энергии между молекулами в объемных фазах была доказана в [217]. До начала наших работ был экспериментально изучен перенос вибронного возбуждения в полимерных матрицах и доказан его резонансный характер [218, 219]. В последние годы работы в этом направлении продолжаются [220, 221]. Однако практически не существовало литературы, посвященной влиянию вибронных эффектов на перенос энергии в адсорбированной фазе.

Далее мы осветим результаты наших исследований в этом направлении, а также подходы (основанные на вибронных эффектах) к решению практической задачи – **повышению селективности полупроводниковых газовых сенсоров.**

1.3.3. Флуоресценция и фотостимулированная перезарядка ловушек диэлектрика в системе Ge-GeO₂-краситель при наличии резонансного переноса колебательной энергии.

Колебательная дезактивация молекул красителя на поверхности германия. Известно влияние примесных "гостевых" молекул на люминесценцию и миграцию энергии в адсорбционной фазе красителя на поверхности диэлектриков [212, 222, 223]. Единственным каналом информации об этих процессах является тушение или возгорание люминесценции. Изменение параметров последней, как мы отмечали в п. 1.3.1, может быть использовано для детектирования гостевых молекул. Новые возможности обнаружения примесных молекул открывает применение в качестве подложки монокристаллических полупроводников. В этом случае об оттоке энергии электронного возбуждения молекул красителя к молекулам примеси можно судить по изменению наблюдаемых эффектов фотосенсибилизации процессов в твердом теле, поскольку разные каналы дезактивации энергии возбуждения являются конкурирующими (см. п. 1.1.3).

В работах, проведенных в нашей лаборатории, был исследован перенос энергии фотовозбужденных молекул в системах полупроводник – адсорбированные молекулы органических красителей (см. п. 1.3.1. и рис. 1.22). Эффективность переноса энергии зависит от природы ее доноров (молекулы красителя) и акцепторов (поверхностные

состояния и адсорбированные "гостевые" молекулы), расстояния между ними, их относительной концентрации, а также от наличия других каналов миграции энергии [60, 12].

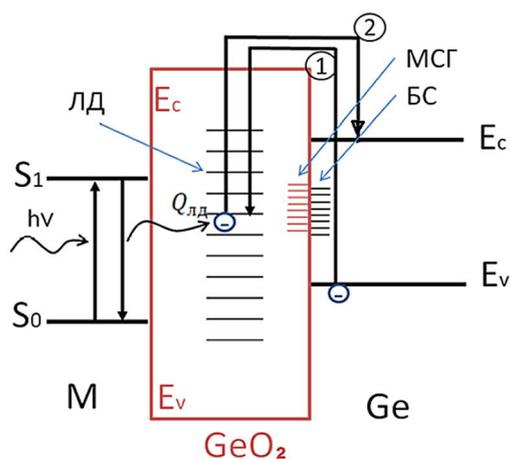


Рис. 1.22. Зонная диаграмма структуры Ge–GeO₂ (для Si–SiO₂ аналогично) с адсорбированной органической молекулой (M), E_c, E_v – границы зон проводимости (C) и валентной (V) в полупроводнике и диэлектрике. ЛД – ловушки диэлектрика, МСГ – медленные сосылиния границы раздела, БС – быстрые состояния. S₀ и S₁ – невозбужденный и первый возбужденный синглетные уровни адсорбированной молекулы. Процесс (1) – оптическое зарядение ЛД зарядом Q_{лд}, процесс (2) – фотосенсибилизированный выброс заряда Q_{лд} за счет безызлучательного переноса энергии полученной молекулой от кванта света (hv)

Таким образом, путем наблюдения за параметрами люминесценции, с одной стороны, и зарядом поверхности – с другой, в принципе можно судить о наличии "гостевых" молекул на поверхности и о ПЭС поверхностной фазы полупроводников. Другими словами, существуют два канала получения информации в таких системах – оптический (по тушению флуоресценции) и электрофизический. В работе [60] была продемонстрирована практически линейная зависимость между тушением люминесценции I и изменением заряда Q в ловушках диэлектрика (при неизменности заряда в других группах ПЭС) – рис. 1.23.

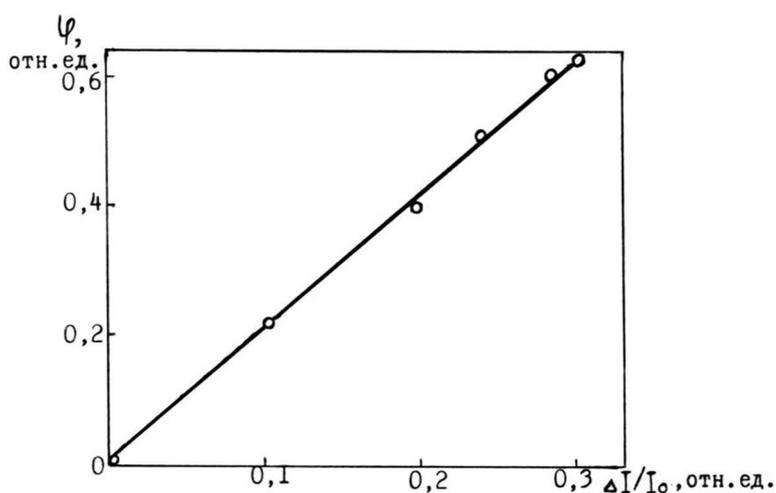


Рис. 1.23. Зависимость величины фотовыброса φ от величины тушения флуоресценции $\Delta I/I_0$ для системы Ge₀ – эритрозин

Необходимым условием регистрации "гостевых" молекул является эффективный перенос энергии от красителя к примеси. До наших работ рассматривали только частный случай такого переноса [60], когда имело место перекрытие электронных спектров излучения молекул красителя и спектров поглощения примесных молекул. В то же время возможен альтернативный путь релаксации энергии электронного возбуждения молекул

красителя посредством внутренней конверсии на колебательные моды и последующей передачи соседним молекулам. Такая резонансная передача вибронного возбуждения, как отмечено выше, наблюдалась в объемных фазах – в полимерах [218, 219].

Прямые исследования колебательной дезактивации молекул, адсорбированных на поверхности полупроводников, до наших работ не проводились. Поэтому мы и поставили перед собой задачу люминесцентных и электрофизических исследований таких вибронных процессов для примесных молекул, спектр поглощения которых не совпадает со спектром излучения красителя.

Первоначально исследования проводились в системах Ge-GeO₂ с «реальным» окислом (Ge_p) и специально окисленные (Ge_o) (см. п. 1.1.1) с нанесенным красителем RB (см. п. 1.1.4). Концентрация молекул RB на поверхности оцененная с помощью пьезорезонансных весов была выбрана стандартной для наших работ, равной $2 \cdot 10^{13}$ молекул/см². Напомним, что такая концентрация по результатам проведенных нами предварительных экспериментов соответствует наиболее эффективному переносу энергии в твердое тело – к ловушкам диэлектрика (ЛД⁻), что согласуется с литературными данными (например [60, 12]). После адсорбции красителя образцы подвергались нагреву в течении 2 часов до 373 K в вакууме ($p = 10^{-3}$ Па) для удаления слабосвязанных молекул воды.

Для выяснения влияния вибронных эффектов на перенос энергии в адсорбционной фазе, а, следовательно, и в твердое тело мы выбрали молекулы с энергиями S₀–S₁ переходов сильно отличающимися от молекулы RB, но с близкими значениями частот наиболее интенсивных колебательных мод – случай противоположный работе [60]. Таковыми оказались молекулы H₂O и нафталина (Нф).

Остановимся в первую очередь на влиянии молекул воды на процессы переноса энергии в системе Ge–GeO₂ (окисленная поверхность Ge). Вода была выбрана потому, что в адсорбированной фазе валентные колебания ее групп О-Н ($\nu_k = 3510\text{--}3650$ см⁻¹) достаточно хорошо совпадают по энергии с полосой О-Н связи в колебательном спектре RB. Наблюдавшееся при напуске H₂O тушение флуоресценции RB, описанное в п. 1.2.2. (рис. 1.18) указывает на возможность колебательной дезактивации возбужденных молекул RB за счет окружающих молекул воды. Мы исследовали кинетики изменения интенсивности I и полуширины спектра флуоресценции $\lambda_{1/2}$ при последовательном напуске паров H₂O при разных давлениях – рис. 1.24. Из зависимостей I(t) мы получили зависимость I от равновесного давления паров H₂O I(lg(p_{H₂O})) – рис. 1.25а, кривая 1. Из рисунка видно, что по тушению флуоресценции можно судить о наличии паров H₂O начиная с давлений $p \approx 1$ Па [25А]. Обнаруженное некоторое уширение спектра (кривая 5 рис. 1.24) также свидетельствует о переносе энергии от молекул RB к H₂O.

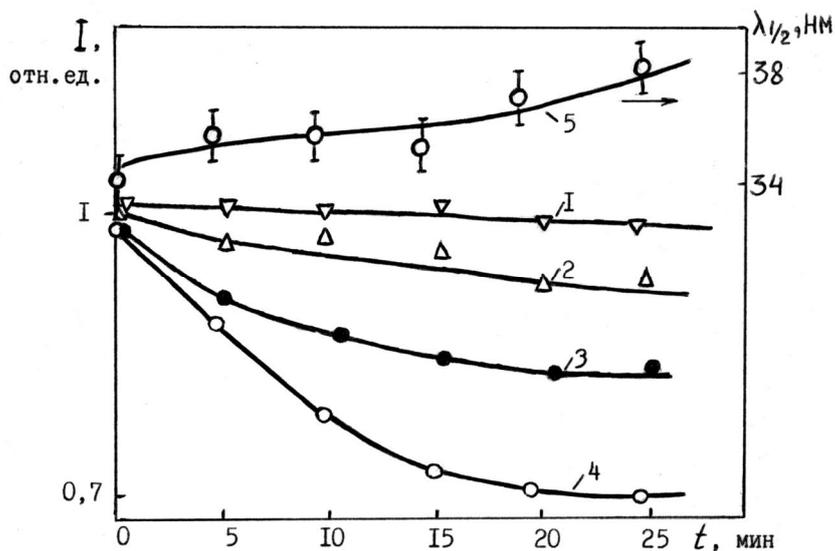


Рис. 1.24. Кинетики изменения интенсивности I (1–4) и полуширины $\lambda_{1/2}$ флуоресценции (5) RB на Ge_0 при напуске паров H_2O при разных давлениях: 1 – $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-1}$ Па, 2 – $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ Па, 3 – $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^2$ Па, 4, 5 – $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па

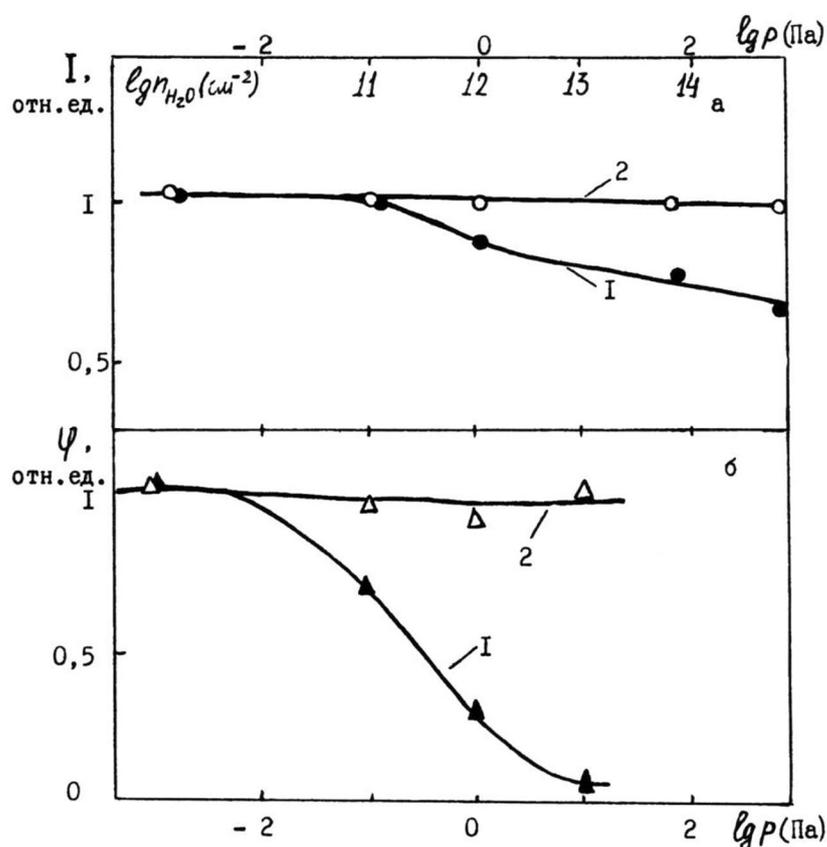


Рис. 1.25. Зависимость от давления паров H_2O (1) интенсивности флуоресценции RB на Ge_0 (а) и эффективности опустошения ЛД $^-$ в системе Ge_0 –RB (б); 2 — то же в зависимости от давления паров D_2O

Далее мы рассмотрели влияние вибронных эффектов на перенос энергии в твердое тело – на заряженные ЛД $^-$ в GeO_2 . Их оптическое зарядение проводилось аналогично описанному выше до величины заряда $Q_S = -1,5 \cdot 10^{11}$ зар.эл/см 2 . Нанесение на образцы Ge молекул RB не изменяло спектр зарядения, заряд ЛД $^-$, а также других поверхностных состояний в системе, что было проверено в отдельном эксперименте. После окончания освещения происходила релаксация поверхностного заряда. Величина заряда достигала стационарного значения Q_1 за время 10–15 мин кривая 1 на рис. 1.26. Если после окончания

заряжения осуществлять подсветку в полосе поглощения RB ($\lambda = 530$ нм), то релаксация выходит к другому стационарному значению заряда Q_2 – кривая 2. Имеет место и увеличение скорости разрядки (dQ/dt).

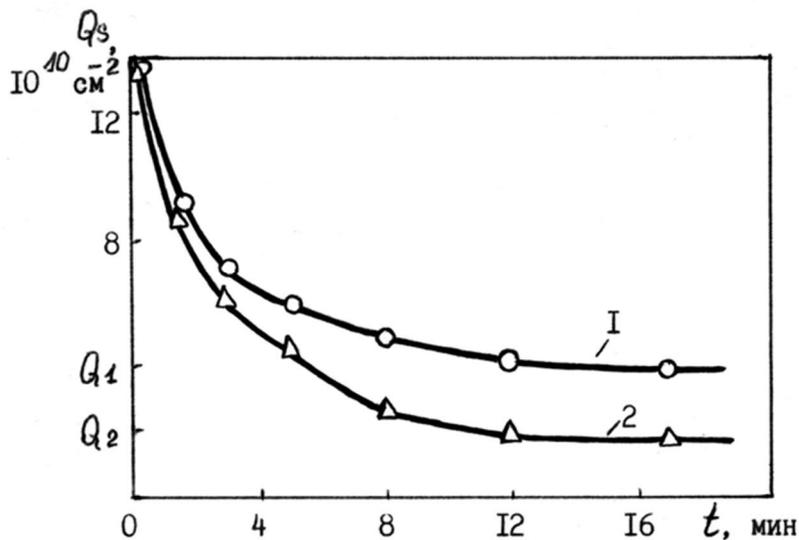


Рис. 1.26. Кинетики релаксации заряда ЛД в системе $GeO-RB$ без подсветки (1) и с подсветкой в полосе поглощения RB (2)

Эти эффекты связаны с дополнительным фотосенсибилизированным опустошением ЛД⁻ за счет энергии электронного возбуждения молекул RB. Эффективностью фотоопустошения ЛД⁻ будем называть величину $\phi = (Q_1 - Q_2)/Q_1$. По существу, величина определяется двумя конкурирующими каналами миграции энергии фотовозбужденных молекул красителя: в адсорбционной фазе – канал М и в твердое тело – канал Т – см. формулу 8 в п. 1.1.3. Контрольные эксперименты показали, что освещение структуры без красителя либо с красителем, но вне полосы его поглощения не приводило к появлению фотовыброса.

Остановимся на влиянии молекул воды на эффективность фотовыброса заряда с ЛД⁻. Поскольку H_2O – активная молекула и приводит к формированию граничных состояний МСГ, частично компенсирующих заряд ЛД⁻ в ДП-структуре [2], то напуск паров воды на исследуемую структуру непосредственно проявляется в эффекте поля. Поэтому для получения истинной картины фотовыброса заряда с ЛД⁻ необходимо измерять и учитывать в дальнейшем положительное зарядение системы МСГ – $Q_{МСГ}$ при напуске H_2O – рис. 1.27. Изменение $Q_{МСГ}$ составляло ~25% от заряда $Q_{ЛД}$. Этот заряд $Q_{МСГ}$ учитывался при вычислении величины ϕ , зависимость которой от p_{H_2O} для GeO представлена на рис. 1.25б.

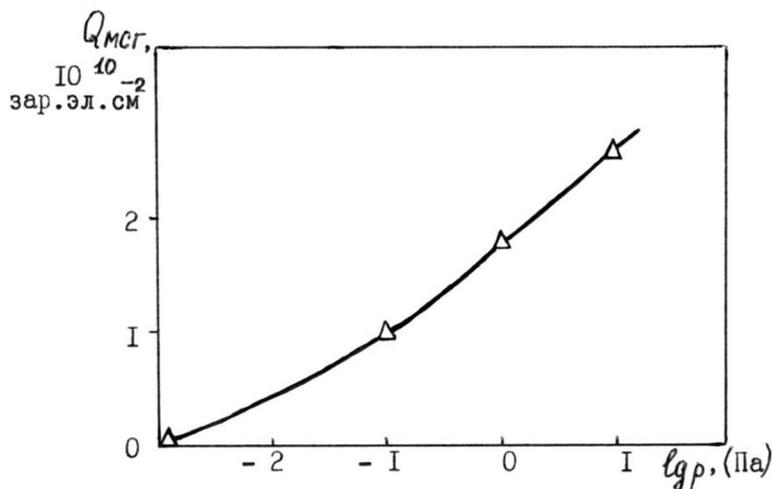


Рис. 1.27. Изменение заряда МСГ в системе $\text{Ge}_0\text{-RB}$ при напуске паров H_2O

Как видно из рисунка 1.25б, адсорбция молекул H_2O приводит к существенному уменьшению величины Φ за счет колебательной дезактивации части молекул RB по каналу М. Эффективность фотовыброса в системе $\text{Ge}_0\text{-RB}$ оказалась гораздо более чувствительной к наличию паров воды в интервале давлений $p = 10^{-1} - 10^{-2}$ Па, чем величина интенсивности флуоресценции I , хотя изменения этих величин симбатны, как видно из рис. 1.25. Используя данные [224] по изотермам адсорбции воды, мы пересчитали $\lg(p_{\text{H}_2\text{O}})$ в соответствующую поверхностную концентрацию $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – верхняя шкала на рис. 1.25. Порог чувствительности к адсорбированным молекулам H_2O соответствует $n_{\text{H}_2\text{O}} \sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Затем мы исследовали влияние на обнаруженный эффект расстояния от молекул красителя до акцепторов энергии в твердом теле – ЛДГ. Для этого был проведен эксперимент полностью аналогичный предыдущему, но на реальной поверхности Ge_p . На рис. 1.28 приведены для сравнения зависимости $\Phi(\lg(p_{\text{H}_2\text{O}}))$ для Ge_0 и Ge_p . Из рисунка видно, что фотосенсибилизированный выброс заряда с ЛДГ в образцах Ge_p гораздо менее чувствителен к переносу колебательной энергии в адсорбционной фазе от молекул RB к H_2O . Это полностью согласуется с теорией индуктивно – резонансного переноса энергии от адмолекул в твердое тело см. п. 1.1.3. Действительно, на реальной поверхности расстояние до акцепторов энергии уменьшается приблизительно в 2 раза по сравнению с поверхностью Ge , окисленной до толщины окисла 5–7 нм. При этом вероятность переноса в твердое тело возрастает в $2^6 = 64$ раза в соответствии с формулой (14). Тогда влияние альтернативного канала М, т.е. всех внешних факторов, в частности вибронных эффектов на этот перенос резко ослабевает.

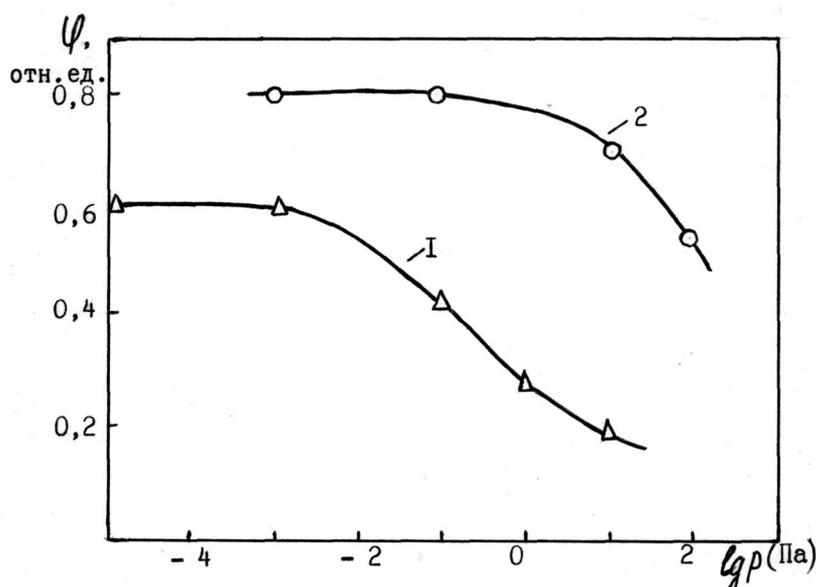


Рис. 1.28. Зависимости эффективности фотоопустошения ЛД от давления паров воды в системах Ge_o-RB (1) и Ge_p-RB (2)

Для подтверждения того, что в обнаруженном эффекте играют роль именно колебательные моды "гостевых" молекул, был проведен напуск в исследуемую систему молекул D₂O, частоты O-D колебаний которых ($\nu_k = 2600 \text{ см}^{-1}$) сильно отличаются от частот O-H колебаний. При этом ни тушения флуоресценции (рис. 1.25а), ни уширения ее спектра обнаружено не было [25А, 26А]. Эффект уменьшения величины фотовыброса также отсутствовал – рис. 1.25б. Известно, что благодаря идентичному электронному строению молекул H₂O и D₂O, равновесный эффект заряжения системы адсорбционных МСГ для них одинаков [32]. Резкое различие кривых $\varphi(\lg(p))$ для H₂O и D₂O на рис. 1.25 не связано с экранирующим действием МСГ на измеряемый в эксперименте заряд поверхности Q_s.

Для выяснения общности наблюдавшихся явлений мы выбрали в качестве "гостевых" молекул молекулы нафталина [26А], которые также имеют близкую к RB полосу в вибронном спектре, соответствующую колебаниям C-H связей. Электронный же спектр поглощения физически адсорбированной молекулы нафталина, как мы уже отмечали, сдвинут относительно спектра излучения RB на 350 нм в коротковолновую область. Эта разница уменьшается до 60 нм в случае образования комплексов переноса заряда с электроноакцепторными центрами поверхности [144]. В нашем случае адсорбция молекул Нф совершенно не изменяла спектр ПЭС германия, что однозначно свидетельствует об отсутствии химической связи нафталин – германий. Значит в этом случае, как и с водой, индуктивно резонансный перенос энергии электронного возбуждения не реализуется.

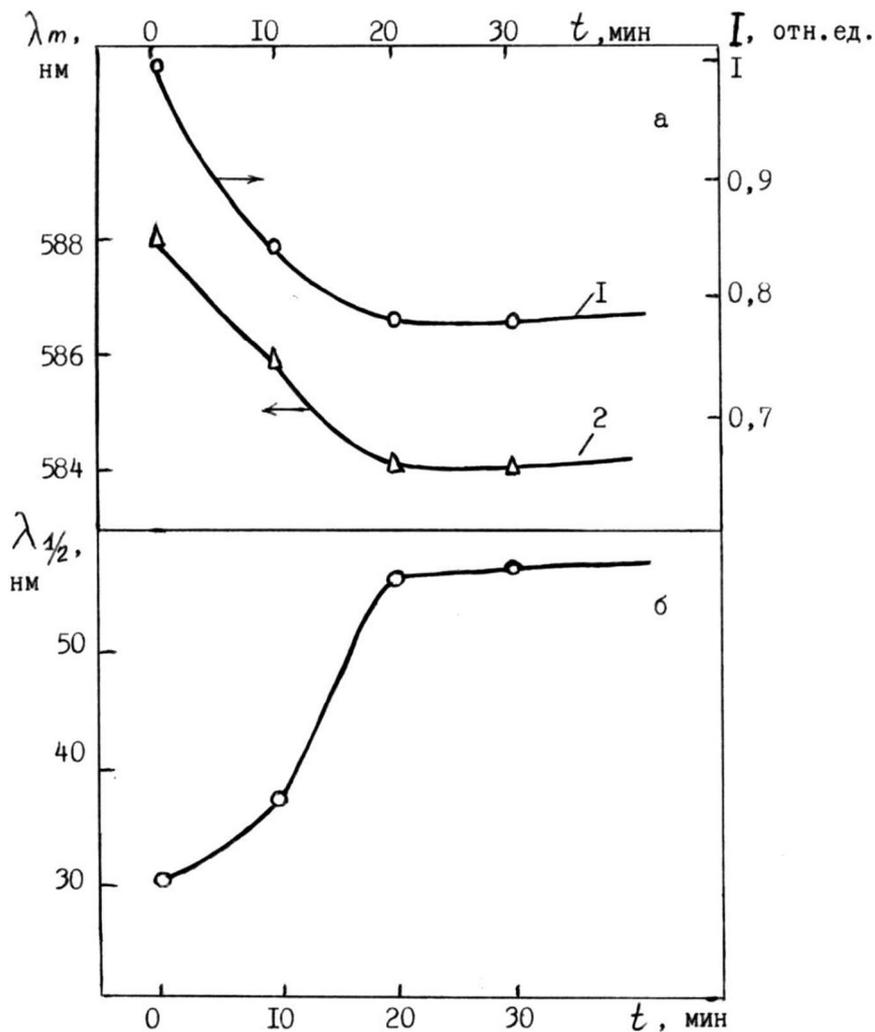


Рис. 1.29. Изменение при напуске паров нафталина интенсивности I и длины волны максимума λ_m (а), полуширины спектра флуоресценции (б) RB на поверхности Ge_0

Как видно из рис. 1.29, напуск паров Нф приводил к заметному изменению всех параметров флуоресценции RB в исследуемой системе: тушению на $\Delta I = 22\%$ (рис. 1.29а), уширению на 87% полуширины спектра $\lambda_{1/2}$ и сдвигу его максимума $\Delta\lambda_m = 5$ нм (рис. 1.29б). Это говорит о весьма существенной колебательной дезактивации молекул родамина за счет более сильного, чем с H_2O , их взаимодействия с "гостевыми" молекулами Нф. Напуск паров нафталина, начиная с давлений $p \sim 10^{-4}$ Па, резко уменьшал эффективность фотовыброса – кривая 1 на рис. 1.30.

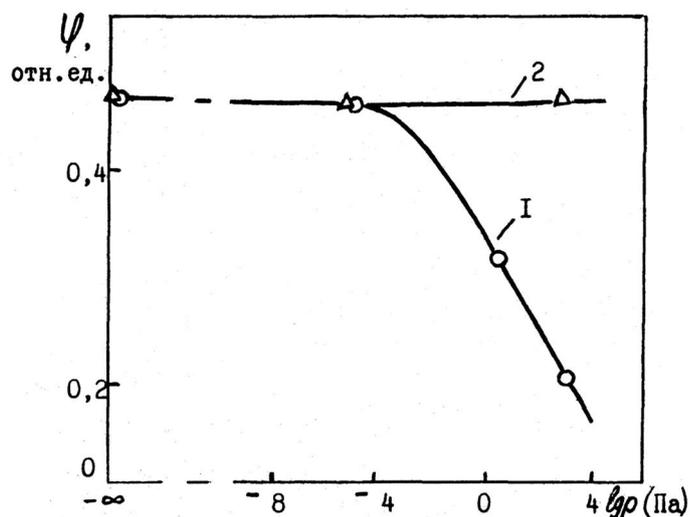


Рис. 1.30. Зависимость величины фотоопустошения в системе $\text{Ge}_0\text{-RB}$ от давления паров нафталина (1) и дейтерированного нафталина (2)

Перенос колебательной энергии от фотовозбужденной молекулы RB к "гостевым" молекулам может осуществляться не только через систему C-H связей, но и через молекулы H_2O , взаимодействующие с молекулами RB по механизму водородной связи. Вибронный механизм передачи энергии фотовозбужденных адсорбированных молекул нафталина к молекулам H_2O наблюдался в экспериментах по фотодиссоциации молекул воды адсорбированных на поверхности диэлектрика SiO_2 [225]. При переходе к дейтерированному нафталину Нфд, чей колебательный спектр существенно отличается от спектра RB, эффект тушения флуоресценции родамина и влияние на фотовыброс – (рис. 1.30) полностью исчезли [26А].

Поскольку в молекулах RB интеркомбинационная конверсия весьма мала [226], а изменения константы скорости переноса энергии электронного возбуждения по индуктивно-резонансному механизму от родамина к "гостевым" молекулам отсутствует, то наблюдавшееся тушение флуоресценции RB и изменение эффективности фотовыброса может быть объяснено только внутренней конверсией электронного возбуждения молекул RB на колебательные моды с последующей резонансной передачей ее на "гостевые" молекулы за счет колебаний, то есть резким увеличением эффективности канала М при неизменном канале Т. В условиях нашего эксперимента средние расстояния между молекулами родамина на поверхности Ge достаточно велики (>5 нм), при этом практически отсутствует перенос энергии между ними по индуктивно-резонансному механизму, то есть эта «часть» канала М малоэффективна. Поэтому высокая чувствительность и к "гостевым" молекулам обусловлена близостью энергии колебательных мод последних к энергии колебаний взаимодействующих с ними молекул RB. Отсутствие чувствительности системы

к дейтерированным молекулам подтверждает необходимость совпадения колебательных мод и резонансный характер переноса энергии.

Из рассмотренных параметров I и φ последний оказался гораздо более чувствительным к появлению "гостевых" молекул. Это означает, что электрофизический метод детектирования примесных молекул более чувствителен, чем оптический. К этому вопросу мы еще вернемся в 1.5.

1.4. Проблемы селективности полупроводниковых сенсоров.

Необходимость молекулярного анализа (в том числе анализа состава газов) диктуется развитием современного индустриального общества, производящего огромное количество полезных человеку предметов и веществ, но также и вызывающего множество проблем с вредными выбросами и побочными продуктами. Все возрастающая индустриализация делает абсолютно необходимым постоянно контролировать вредные выбросы и состояние окружающей среды. В последние годы все больше новых газов применяется в промышленности в качестве сырья. Поэтому требуются высокочувствительные датчики, чтобы предотвратить аварии, связанные с возможными утечками этих газов. Кроме того, сенсоры необходимы для контроля за различными стадиями технологических процессов. Необходимо контролировать качество конечной продукции. Часто возникает необходимость контроля качества воздуха в замкнутых помещениях. Это, например, космические корабли или подводные лодки, от качества воздуха внутри которых зависит жизнь экипажа. Кроме того, сенсоры применяются в медицине. Это, например, сенсоры—тесты для контроля уровня сахара в крови для диабетических больных или сенсоры состава выдыхаемого воздуха. И, конечно же, молекулярными сенсорами на различные вещества интересуется оборонная промышленность.

Результаты обширных исследований в области электронной теории адсорбции и катализа на идеальных поверхностях [227–230] и на реальных поверхностях полупроводников [224], проводившихся в последней трети XX века, позволили установить связь явления адсорбции с изменением электрофизических параметров поверхности. Это привело к появлению идеи использовать полупроводники в газовом анализе для обнаружения молекул, способных заряжать их поверхность.

Мы не собираемся давать здесь сколь-нибудь полный обзор работ по газовым детекторам, число которых в настоящее время очень велико. Остановимся только на одном из общих вопросов, связанном с селективностью полупроводниковых сенсоров. Требование селективности относится к трем основным требованиям, предъявляемым к газовым сенсорам (чувствительность, селективность, стабильность).

Подавляющее большинство экспериментальных работ по разработке полупроводниковых сенсоров ведется на поликристаллических, микро- и нанокристаллических широкозонных полупроводниках [2, 224, 231, 27А-32А]. Показано, что барьерные эффекты в микрокристаллических структурах сильно повышают их чувствительность к газам. Однако из-за отсутствия точных данных об энергетических спектрах ПЭС большинства используемых широкозонных полупроводников не удается однозначно связать наблюдаемые эффекты заряжения поверхности при адсорбции с сопротивлением датчиков и концентрацией адсорбированных молекул. В таких системах практически невозможно разделить изменение заряда поверхности Q_s за счет образования собственных адсорбционных ПЭС и благодаря изменению под влиянием адсорбции спектра существующих биографических состояний на поверхности. Оценки величин барьеров сильно отличаются у разных авторов [2, 231, 232], что связано с определенным произволом в выборе моделей барьеров.

Существенный прогресс в объяснении механизмов чувствительности полупроводников к адсорбции был достигнут при исследовании адсорбции различных классов молекул на монокристаллических полупроводниках [2, 233]. Было однозначно показано [30], что взаимодействующие с поверхностью молекулы создают свою систему адсорбционных медленных состояний. Влияние адсорбции на энергетический спектр БС и рекомбинационные состояния является вторичным процессом, связанным с взаимодействием продуктов диссоциации адсорбированных молекул с дефектами, составляющими основу этих состояний. Большие времена релаксации адсорбционных состояний (секунды, минуты) ограничивают быстродействие сенсоров. Были рассмотрены и другие возможности детектирования: по влиянию адсорбции на эффект Холла (см. например [231, 234]), подвижность ионов в инверсионном канале МДП – структур [233, 235] и другие. Доказано, что использование наноструктурированных полупроводников значительно повышает чувствительность полупроводниковых газовых [236, 27А, 28А, 31А].

Проблема селективности была и остается основной проблемой во всех исследованиях по полупроводниковому газовому анализу. Молекулы разной химической природы, но с близкими по свойствам активными химическими группами приводят к одинаковым изменениям электрофизических параметров при адсорбции. Для достижения селективности предлагается использовать такие дополнительные приемы, как предварительное хроматографическое разделение компонент газовых смесей [237], использование селективно пропускающих мембран [238, 239], химическое модифицирование поверхности [238, 28А, 33А], синтез на ней специфически сформированных оксидных фаз [238], применение иммобилизованных на поверхности ферментов [238, 240] и др.

Для анализа нейтральных молекул, адсорбция которых не приводит к зарядению поверхности, предлагают использовать их предварительное каталитическое разложение на металлических электродах [238, 241, 28А, 33А] или на поверхностных легирующих примесях и затем анализировать активные продукты их разложения. Эта идея нашла свое воплощение например в сенсорах для анализа H_2 и ряда органических соединений на основе структур металл-полупроводник (см. например [241–243, 28А, 33А]). В качестве катализаторов используются палладий, родий и другие переходные металлы.

Пионерскими явились в свое время исследования кинетик зарядения адсорбционных медленных состояний при различных температурах [32]. Было показано, что причинами больших времен релаксации заряда являются происходящие при этом перестройки центров захвата (т.е. смещения тяжелых атомных ядер, по существу – сдвиг Стокса), а также наличие энергетической щели между спектром поверхностных и объемных фононов [2, 3, 32]. Энергия, выделяющаяся в актах захвата, диссипирует в основном не за счет многофононных процессов, как в объеме твердого тела, а расходуется на возбуждение наиболее высокоэнергетичных колебательных мод адсорбированных молекул (воспринимающие моды $h\nu_k$). В этих работах было показано, что определенная из температурных зависимостей медленной релаксации заряда эффективная величина энергии активации релаксации равна

$$\Delta E_\tau \approx E_{CS} - E_F + h\nu_k, \quad (15)$$

где E_{CS} – энергия, соответствующая дну зоны проводимости, а E_F энергия ферми. В случае Ge и Si величина $(E_{CS} - E_F)$ лежит в интервале 0.2–0.3 эВ. Оказалось, что определенные из кинетик величины $h\nu_k$ весьма близки к энергии наиболее интенсивных колебательных мод молекул, определяемых методом ИК-спектроскопии. По существу, селективность газового анализа при этом реализуется за счет вибронных эффектов – детектирования колебательных возбуждений молекул. Для реализации такой селективности, однако, приходится измерять кинетики при разных (хотя бы при двух) температурах, что требует громоздких измерений. В работе [244] для упрощения подобных кинетических измерений релаксации заряда был применен их компьютерный статистический анализ.

Следующий этап развития сенсоров для селективного анализа, с нашей точки зрения, может быть связан с использованием возбужденных состояний в поверхностных фазах. Оптический метод регистрации делает люминесцентные сенсоры высокочувствительными [34А, 35А]. Первые работы в этом направлении были выполнены достаточно давно. В случае диэлектрических подложек некоторая селективность достигалась при измерении спектров люминесценции фотовозбужденных молекул красителей [245]. В некоторых

работах использовалось тушение детектируемым газом люминесценции акцептора в бихромофорных системах [246]. Рассмотрено тушение кислородом сенсibilизированной флуоресценции перилена как в различных растворах, так и в полимерных матрицах. Определенные перспективы повышения селективности открывают исследования по влиянию адсорбции газовых молекул на полосы поверхностного плазмонного резонанса в структурах металл – пленки Ленгмюра-Блотжетт (см., например, [247, 248] и литературу в них).

Анализ обширной литературы по сенсорам для молекулярного анализа позволяет заключить, что (если не рассматривать биосенсоры) наибольшей селективностью обладают сенсорные технологии, использующие в качестве «паспорта» определяемых молекул набор их колебательных мод. Это единственный, применяемый на сегодняшний день физический принцип, обеспечивающий хорошую селективность разрабатываемых сенсоров. Он задействован в КР-сенсорах [249, 36А, 37А], регистрирующих колебательный спектр по сигналу комбинационного рассеяния, ИК-сенсорах [250], напрямую регистрирующих поглощение излучения колебательными степенями свободы молекул, а также в фотоакустических сенсорах [251], сигнал которых также однозначно определяется поглощением ИК излучения колебательными степенями свободы молекул. Однако во всех перечисленных системах для детектирования примесных молекул необходима достаточно громоздкая и сложная спектральная аппаратура или сложные в изготовлении и использовании системы детектирования.

Весьма перспективной для газового анализа была бы возможность объединить детектирование молекул по их колебательному спектру с простыми методиками измерения, характерными для полупроводниковых сенсоров.

Поскольку в полупроводниках с адсорбированными органическими молекулами имеется два канала диссипации энергии фотовозбужденных адсорбированных молекул – каналы М и Т (см. п. 1.1.3, 1.3.1), то оба они могут быть использованы для получения информации о природе адсорбированных молекул. В принципе сам эффект фотосенсibilизации позволяет достичь определенной избирательности. Действительно, зная энергетический спектр ЛД, по их опустошению определять энергию синглет-синглетных электронных переходов, которые специфичны для каждого класса молекул. Достижимая при этом селективность, однако, достаточно ограничена. Более перспективно, по нашему мнению, попытаться использовать для создания высокоселективных сенсоров эффекты переноса колебательных возбуждений в поверхностной фазе (канал М), детектируемые по изменению электрофизических характеристик полупроводника (информация по каналу Т) (см. п. 1.3.3). Исследования в этом направлении составляют одну из основных задач настоящей диссертационной работы.

Результаты исследований, изложенные в п. 1.3, позволяют утверждать о возможности создания сенсоров на основе полупроводников, сенсibilизированных молекулами органических красителей. Селективность таких сенсоров основана на физическом принципе резонанса колебательных мод молекул-сенсibilизаторов с колебательными модами детектируемых молекул. Сенсорные системы, созданные и использованные нами на ранних этапах исследований, требовали предварительного (перед сенсорным применением) оптического заряжения электронных состояний на поверхности структур полупроводник-окисел ультрафиолетовым облучением и дальнейшего измерения методом эффекта поля при подсветке в полосе поглощения используемого красителя. Далее будут рассмотрены результаты, позволяющие упростить использование сенсоров, работающих на основе указанного принципа.

1.5. Использование вибронных эффектов для построения селективных полупроводниковых газовых сенсоров.

1.5.1 Использование фотосенсibilизированной проводимости ZnO для целей газового анализа.

Для подтверждения общности вибронных эффектов, изложенных в п. 1.3.3, представляло интерес исследовать аналогичные процессы на поверхности бинарного широкозонного полупроводника ZnO. Оксид цинка является "классическим" полупроводником, на котором детально исследовались эффекты фотосенсibilизации, фотопроводимости и фото ЭДС. Кроме того ZnO является одним из традиционных материалов для исследования влияния адсорбции на электрофизические параметры с целью создания газовых сенсоров. Более того, в настоящее время ведутся работы по использованию в сенсорах этого материала с оптическим возбуждением электронной подсистемы ультрафиолетовым излучением (в полосе поглощения полупроводника) или видимым излучением с использованием принципа фотосенсibilизации для снижения рабочих температур сенсоров (см. обзор [252]). Однако до наших работ во всей обширной литературе по сенсibilизации ZnO вибронные эффекты и их использование для определения газов по колебательному спектру молекул вообще не рассматривались. Большой проблемой остается повышение селективности таких сенсоров.

Руководствуясь результатами п. 1.3.3, мы исследовали влияние молекул Нф на перенос энергии от RB в монокристаллический и поликристаллический образцы ZnO. Предварительные эксперименты показали, что нафталин сам не влияет на темновые электрофизические параметры поверхности ZnO.

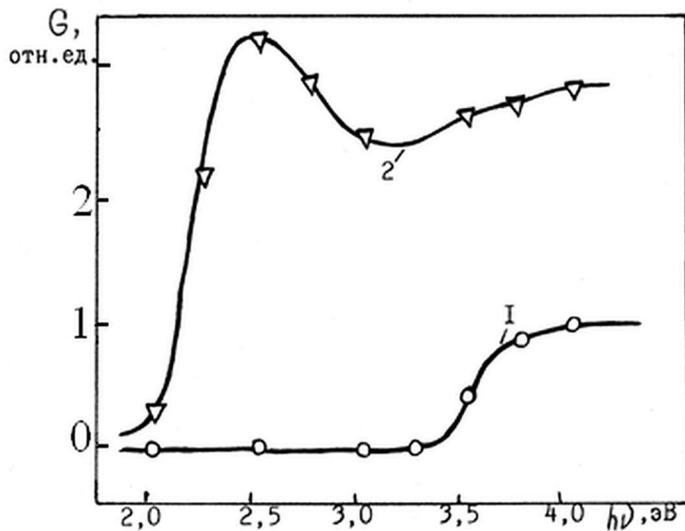


Рис. 1.31. Спектральные зависимости фотопроводимости монокристалла ZnO без красителя (1) и с адсорбированным RB (2)

Сначала были проведены эксперименты с монокристаллическими образцами ZnO [26A]. При отсутствии молекул красителя в спектре фотопроводимости (G) ZnO наблюдается край полосы фундаментального поглощения в области $h\nu = 3,3$ эВ – рис. 1.31, кривая 1, что соответствует литературным данным [52, 252]. После нанесения RB и вакуумирования образца до $p = 1$ Па при $T = 300$ К появлялась дополнительная полоса в спектре его фотопроводимости, связанная с полосой поглощения красителя – кривая 2 рис. 1.31. В этом, как известно (п. 1.3.1) заключается эффект фотосенсибилизации проводимости ZnO. Относительную величину изменения фотопроводимости в максимуме этой полосы мы обозначим ΔG . Эффект был аналогичным и в случае поликристаллической пленки ZnO – рис. 1.32, однако при этом граница фундаментальной полосы была достаточно размыта и эффект фотосенсибилизации был несколько ниже [26A, 38A].

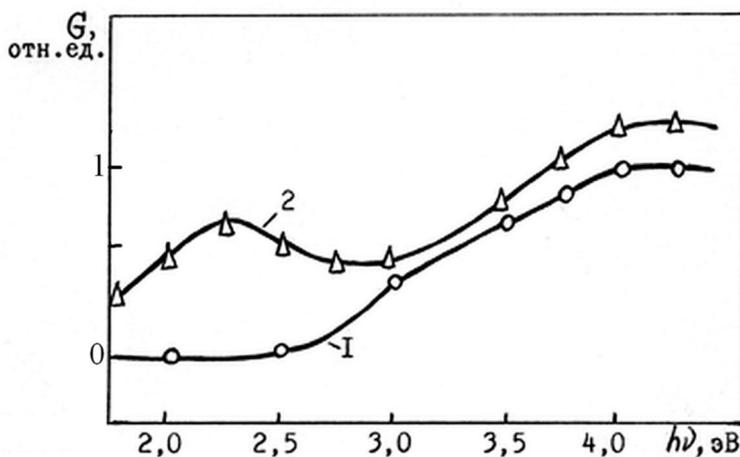


Рис. 1.32. Спектральные зависимости фотопроводимости поликристаллической пленки ZnO без красителя (1) и с адсорбированным RB (2)

При напуске паров нафталина эффективность фотосенсибилизации проводимости $\Phi = |\Delta G/\Delta G_{\max}|$ снижалась как в случае монокристалла, так и на поликристаллической подложке [26А, 38А-40А] – рис. 1.33.

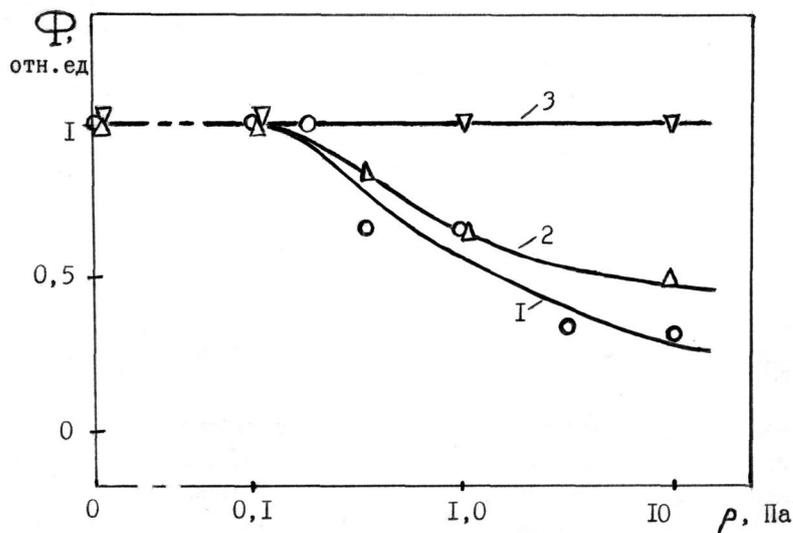


Рис. 1.33. Изменение эффективности фотосенсибилизации проводимости $\Phi = |\Delta G/\Delta G_{\max}|$ в зависимости от давления паров нафталина для систем монокристалл ZnO–RB (1) и поликристалл ZnO–RB (2). То же, но при напуске паров дейтерированного нафталина (3)

Из рисунка видно, что исследованные системы были чувствительны к Нф начиная со значений $p = 10^{-1}$ Па, причем чувствительность несколько ниже в случае поликристаллической подложки. Для подтверждения необходимости соответствия колебательных частот адсорбированных молекул мы, как в случае германия (п. 1.3.3) провели эксперимент с адсорбцией дейтерированного нафталина. При напуске Нф_д эффективность фотосенсибилизации не изменялась – кривая 3 рис. 1.33. Такая избирательность как и в п. 1.3.3 может быть связана только с резонансным переносом колебательной энергии от молекул RB к молекулам Нф. Такой перенос стимулирует внутреннюю конверсию энергии в молекулах RB и, соответственно, уменьшает эффективность переноса энергии по каналу Т. Резонансный характер переноса энергии подтверждается исчезновением эффекта при замене Нф на Нф_д.

До сих пор мы рассматривали роль вибронных эффектов в безызлучательном переносе энергии между молекулами красителя, "гостевыми" молекулами (канал М) и акцепторами энергии в полупроводнике (канал Т). Однако эти же эффекты могут играть огромную роль и во многих поверхностных реакциях с переносом электрона [134], в частности в реакциях диспропорционирования атомных и молекулярных комплексов [253]. Такого типа процессы играют важнейшую роль в фотосинтетических, фотохромных и многих других реакциях в поверхностных фазах [51].

Как мы указывали в п. 1.4, работа большинства полупроводниковых сенсоров для анализа газовых смесей основывается на изменении интегральных электрофизических характеристик поверхности в процессе физической или хемосорбции тех или иных

невозбужденных молекул и атомов. Несмотря на высокую чувствительность, селективность таких систем обычно крайне низка и достигается чисто технологическими приемами. Первая попытка построения системы, в основе селективности которой лежали бы физические принципы, была предпринята в нашей лаборатории [32]. В этой работе было показано, что величина энергии активации релаксации медленных адсорбционных состояний ΔE_{τ} , получаемая экспериментально, определяется энергией наиболее интенсивной колебательной моды адсорбированных молекул $h\nu_k$. По существу, избирательность связана с вибранными эффектами в переносе энергии, она определяется индивидуальными свойствами адсорбированных молекул их колебательными модами. Однако на практике измерение величины ΔE_{τ} требует громоздких кинетических измерений при разных температурах.

Результаты наших исследований, изложенные в п. 1.1.3, п. 1.3.3 и в настоящем разделе показывают, что достаточно большая селективность может быть достигнута при использовании систем с электронно возбужденными адсорбированными молекулами красителей. При этом детектируются те из анализируемых молекул, чьи частоты наиболее интенсивных колебательных мод совпадают с какой-либо частотой колебаний в данной молекуле красителя. Используя широко развитые в настоящее время возможности органического синтеза, можно всегда подобрать в качестве исходных адсорбированных молекул, в частности красителей, те, чьи вибранные моды будут совпадать с колебательными модами необходимых детектируемых молекул. Так в случае молекул H_2O область чувствительности исследованной нами системы Ge-RB соответствует интервалу давлений паров от $p = 10^{-2}$ Па до $p = 10$ Па, в случае нафталина – начиная от $p = 10^{-5}$ Па.

С помощью датчика, построенного на таком принципе легко, например, измерить процентный состав смеси H_2O и D_2O . Для иллюстрации на рис. 1.34 представлена градуировочная кривая для определения процентного состава такой смеси при давлении $p = 10$ Па.

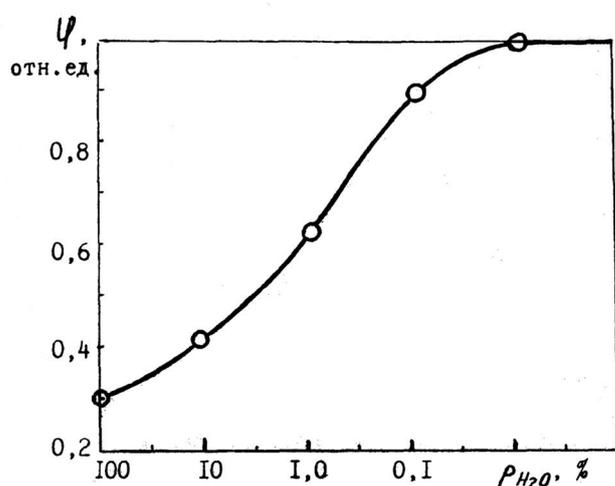


Рис. 1.34. Зависимость эффективности фотосенсибилизированного выброса заряда ЛД⁻ в системе Ge₀-RB от процентного состава смеси $H_2O + D_2O$ при давлении 10 Па

Подводя итог этого раздела, отметим, что нам удалось обнаружить возможность вибронного переноса энергии в адсорбционной фазе на поверхности полупроводников и существенное влияние вибронных эффектов на перенос энергии, как в адсорбционной фазе, так и в твердое тело. **Продемонстрирована возможность использования передачи колебательной энергии для создания высокоселективных полупроводниковых сенсоров для анализа газовых смесей.** Показана возможность повышения избирательности резистивных сенсоров на основе широкозонного полупроводника – ZnO по сравнению с распространенными "хемирезисторами" на его основе за счет использования резонансных механизмов переноса энергии от колебательных мод одних молекул на другие. Для дальнейшего увеличения чувствительности сенсоров такого типа возможно вместо чистого ZnO использовать допированные специальными примесями кристаллы. Такая химическая сенсбилизация обычно повышает эффект спектральной сенсбилизации [252].

Определение детектируемых молекул может осуществляться как спектроскопическими методами, так и по изменению электрофизических параметров полупроводниковой подложки – фотостимулированной проводимости G или эффективности фотоопустошения ПЭС. Путь электрофизических измерений естественно более технологичен и может быть осуществлен на микроэлектронном уровне. Выбранный нами полупроводник естественно надо рассматривать только как модельный. С целью выбора оптимальных для данного типа детектируемых газовых молекул необходим технологический поиск полупроводниковых систем и условий формирования их поверхностных электронных состояний – акцепторов энергии.

1.5.2 Фотосенсбилизированная проводимость наноструктурированных пленок сульфида кадмия

В пунктах 1.3.3 и 1.5.2 мы показали, что наличие резонансной передачи энергии электронного возбуждения молекул красителя посредством внутренней конверсии энергии на их колебательные моды и последующей резонансной передачи колебательной энергии другим адсорбированным молекулам приводит к снижению эффективности сенсбилизации электронных процессов в полупроводнике. Для проведения подобных исследований мы использовали монокристаллы Ge, ZnO и поликристаллические пленки ZnO [26А, 38А, 39А]. Измерения проводились при пониженном давлении. Необходимо было перейти к измерениям в условиях атмосферы. Однако чувствительность таких систем по отношению к воздействию различных молекул значительно снижалась в присутствии в атмосфере паров воды. Поскольку наибольший практический интерес представляет собой возможность работы газовых сенсоров в реальной воздушной атмосфере, для создания модели

селективного сенсора мы выбрали пленки сульфида кадмия (показавшие несколько лучшие результаты), которые имеют большую удельную поверхность и обладают высокой фоточувствительностью.

В работе была проверена применимость для газового анализа нанокристаллических образцов CdS, полученных двумя разными методами: выращенных под ленгмюровским монослоем [41A] на поверхности субфазы (а затем перенесенных на подложки) и осажденных на подложки непосредственно из водного раствора методом химического осаждения [40A, 42A].

Нанокристаллические пленки CdS первого типа, выращивались под ленгмюровским монослоем бегената кадмия (автор благодарен за совместную работу В. В. Ключковской, в лаборатории которой были получены эти пленки). Монослой формировался в чашке Петри либо в ленгмюровской ванне нанесением раствора (0.5 мг/мл) бегеновой кислоты ($C_{21}H_{43}COOH$) в хлороформе на поверхность субфазы, содержащей $1 \cdot 10^{-4}$ или $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора $Cd(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ при комнатной температуре. Величина $pH = 5.5$ достигалась путем добавления азотной кислоты. Для получения упорядоченной структуры монослоя в чашку Петри добавляли избыток жирной кислоты, а в ленгмюровской ванне применяли барьерное сжатие до поверхностного давления $\pi = 28$ мН/м [254]. Рост кристаллитов CdS осуществлялся посредством химической реакции между находящимися в растворе катионами Cd^{2+} и анионами S^{2-}/HS^- , введенными в раствор из газообразного сероводорода, выделяющегося при гидролизе 0.02 М раствора Na_2S . При этом система помещалась под стеклянный колпак (рис. 1.35) и выдерживалась в атмосфере H_2S . Так как растворимость сульфида кадмия в воде мала (произведение концентраций ионов $[Cd^{2+}][S^{2-}]$ составляет 10^{-28}), было важно обеспечить малую скорость поступления ионов S^{2-} в зону реакции, чтобы избежать спонтанного образования кластеров CdS в объеме субфазы. Время роста плёнки варьировали в интервале 0.5–72 ч. Рост плёнки CdS имел место на границе раздела монослой – субфаза. При длительном времени наращивания ленгмюровский слой окрашивался в жёлтый цвет в результате осаждения на нём сульфида кадмия.

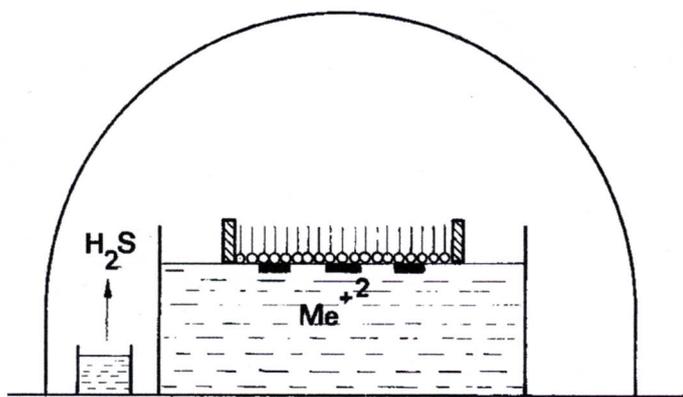
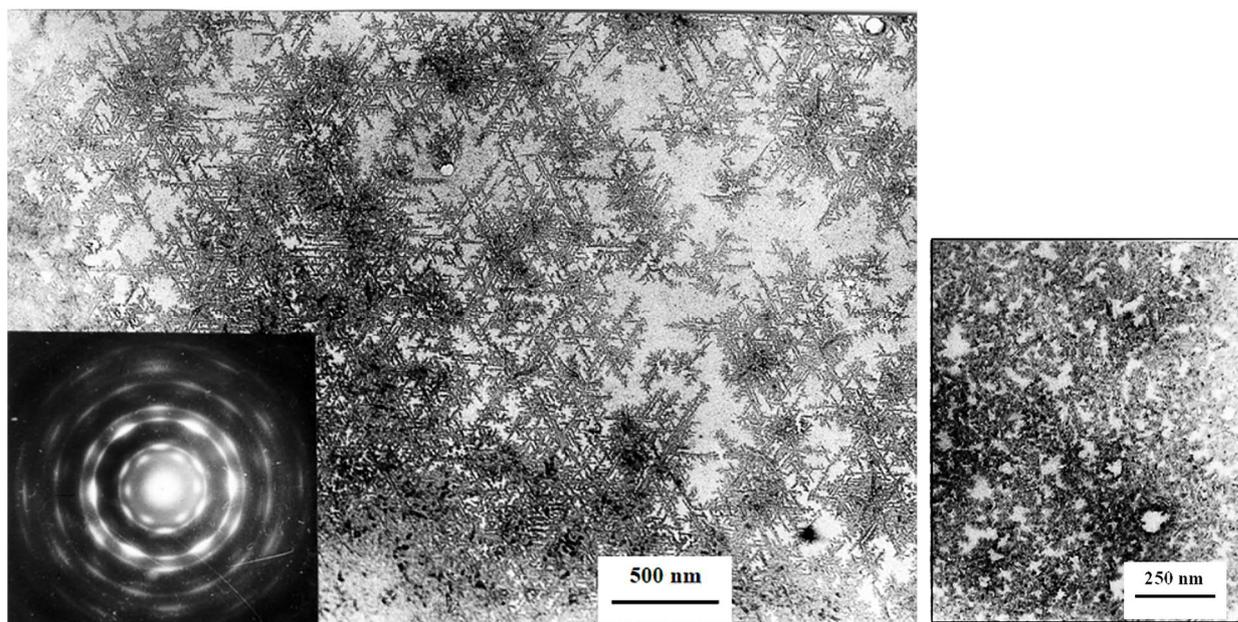


Рис. 1.35. Выращивание CdS под ленгмюровским монослоем

Для изучения структуры ленгмюровский монослой с выращенной плёнкой CdS переносили методом горизонтального лифта (метод Шефера) на медную сетку. Структура ленгмюровского монослоя и выращенной плёнки CdS изучалась методами дифракции электронов высокой энергии при ускоряющем напряжении 75 кэВ в электронографе ЭМР – 102 и просвечивающей электронной микроскопии в микроскопе JEM – 100С.

Результаты исследований показали, что частицы CdS, выращенные под ленгмюровским монослоем, имели кубическую структуру (тип сфалерита), период решётки $a = 5.83 \pm 0.09 \text{ \AA}$. Структура и взаимная ориентация частиц CdS и слоя жирной кислоты зависели от условий эксперимента. При малых концентрациях ионов кадмия в субфазе (и малых временах роста) частицы CdS росли ориентированными в том случае, когда молекулы жирной кислоты на поверхности субфазы образовывали упорядоченную гексагональную сетку (при контроле поверхностного давления в пленке). При отсутствии контроля поверхностного давления, а также больших временах роста и больших концентрациях кадмия в растворе имел место неориентированный рост. Последнее, возможно, обусловлено зарождением частиц не только на границе раздела, но и в растворе субфазы. На рис. 1.36а представлена электронограмма и микрофотография плёнки CdS с частичной ориентацией кристаллитов, полученная под ориентированной ЛБ пленкой. Видно, что зародышеобразование островков CdS является негомогенным в активных точках на границе раздела монослой – субфаза. При этом кластеры сульфида кадмия имеют линейный размер от 10 до 50 нм, ориентированы преимущественно гранью (101) параллельно подложке CdBeh. Отдельные островки (101) CdS росли в направлении [101] и занимали три эквивалентные позиции, развёрнутые под углом 120° , образуя дендритоподобные фигуры роста. На рис. 1.36б для сравнения изображена микрофотография фрагмента пленки CdS, выращенной под ЛБ пленкой с низкой степенью ориентации (при отсутствии контроля поверхностного давления). На рис. 1.37 представлена микрофотография высокого разрешения наночастиц CdS на пленке бегената кадмия. Размер кристаллитов ~ 5 нм.



а

б

Рис. 1.36. а – Электронограмма и микрофотография частиц CdS, выращенных под ЛБ монослоем при поверхностном давлении 28 мН/м в ЛБ пленке. Время роста 3 ч.; б – Частицы CdS, выращенные под ленгмюровским монослоем без барьерного сжатия. Время роста: 2 ч.

При более длительной экспозиции в атмосфере H_2S (и большой концентрации ионов кадмия в субфазе) островки образуют практически сплошную плёнку CdS с кристаллитами среднего размера 50 нм.

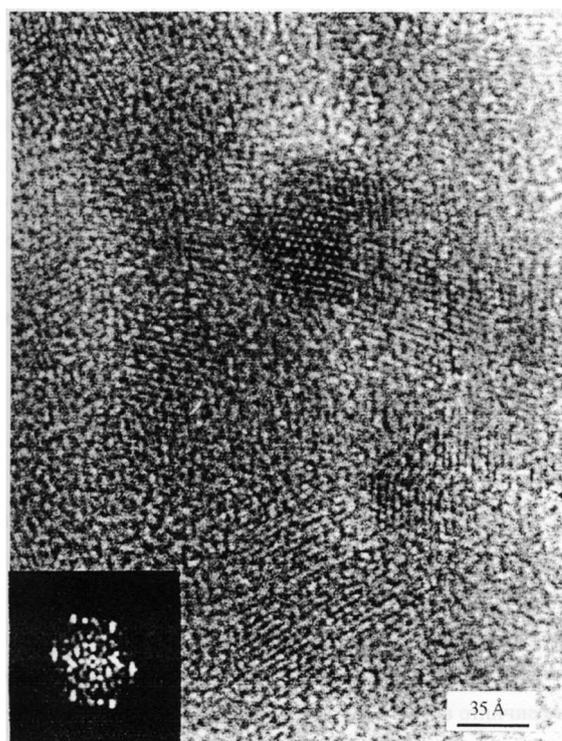
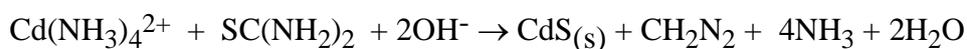


Рис. 1.37. Наночастицы CdS. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения

Нанокристаллические пленки CdS второго типа были получены методом химического осаждения на стеклянную подложку из водного раствора, содержащего соли кадмия (цитраты или ацетаты) и тиомочевину. Подробное описание различных вариантов этого метода представлено в работах [255, 256]. Например, с ацетатом кадмия использовалась химическая реакция:



Для достижения этой реакции применялись следующие реагенты: 0.033М ацетат кадмия ($\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 1М ацетат аммония ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$), 0.067М тиомочевина (H_2NCSNH_2) и 28–30% гидроксид аммония (NH_4OH).

Процедура, используемая для нанесения пленок, была следующей [255]: в сосуд с дистиллированной водой при температуре 363 К (при постоянном перемешивании магнитной мешалкой) были добавлены химические вещества в следующем порядке: а) ацетат кадмия, б) ацетат аммония, в) раствор гидроксида аммония (28-30%). После этого в емкость с раствором помещали стеклянную подложку, и раствор снова нагревали до 263 К. Затем начинали медленно добавлять тиомочевину с интервалом от 5 до 10 минут в течение приблизительно 4.5-часового периода осаждения. Таким способом за счет повторных осадений (до 20) получали пленки толщиной вплоть до 4.5 мкм.

Плѐнки сульфида кадмия, выращенные методом химического осаждения на подложку из водного раствора, при исследовании методом рентгено-структурного анализа обнаруживают присутствие кубической и гексагональной структуры в сочетании, зависящем от вида комплексообразующего агента. После термообработки на воздухе при $T = 520^\circ\text{C}$ просматривается только гексагональная структура.

Основной особенностью строения плѐнок CdS, осаждённых из водных растворов, является их высокая дисперсность. По электронографическим данным размеры кристаллитов зависят от толщины полученных плѐнок. В тонких образцах (до 0.2 мкм) (см. рис. 1.38) их величина не превышает 5 нм, а в более толстых (до 4.5 мкм) 10 нм. Как отмечено выше, кристаллиты сульфида кадмия, выращенные под ленгмюровским монослоем, имеют размер 5–6 нм. Вероятно, что основными причинами такой высокой дисперсности в обоих случаях являются низкие температуры выращивания (вблизи комнатной) и наличие невакуумной среды в процессе осаждения. После отжига размер кристаллитов в плѐнках CdS, осаждённых из водного раствора, увеличивается до 100–500 нм. Слои становятся более плотными, уменьшается рыхлость межкристаллитных границ.

Кристаллиты CdS при химическом осаждении образуются в объеме раствора. По мере коагуляции они достигают определённого размера, при котором возможна их адсорбция на подложку. За время осаждения размер кристаллита мало увеличивается вследствие наличия

водной среды и низкой температуры роста. В результате указанных особенностей формирования кристаллитов при любой толщине плёнки и геометрии её рельефа она представляет собой поликристаллический слой. Условия осаждения плёнок CdS из водного раствора способствуют образованию мелкопористых плёнок с большой концентрацией межкристаллитных барьеров. Оценка размеров микропор была проведена согласно глобулярной модели [257]. В этой работе получена формула, связывающая истинную удельную поверхность S и размер глобулы D :

$$D = (6 \cdot 10^3) / (\delta \cdot S) \quad (\text{в нанометрах}), \quad (16)$$

где: $\delta = 4.8 \text{ г/см}^3$ – истинная плотность материала. Измеренная адсорбционным способом величина $S = 100\text{--}200 \text{ см}^2/\text{г}$ в зависимости от толщины образцов соответствует размеру глобулы $D = 6\text{--}12 \text{ нм}$, что хорошо совпадает с размерами кристаллитов. Следовательно, кристаллиты в случае этих плёнок следует считать глобулами.

Согласно глобулярной модели, разработанной этими авторами, размеры пор d оцениваются по формулам:

$$d_{\min} = 0.155 D; \quad d_{\max} = 0.47 \delta \cdot D^{1/2}. \quad (17)$$

Для исследуемых плёнок d лежит в интервале 1–2.5 нм. Это говорит о высокой развитости границ кристаллитов.

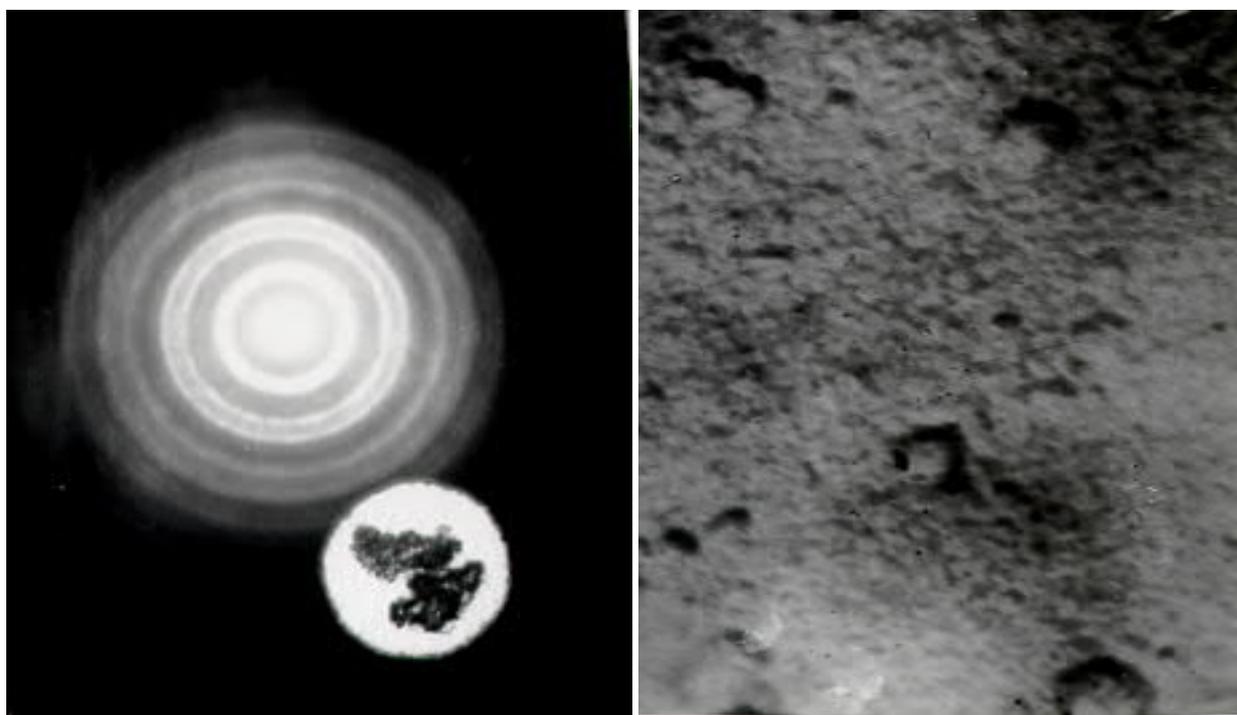


Рис. 1.38. Электронограмма химически осаждённой плёнки CdS (толщина 0.18 мкм) (слева) и микрофотография поверхности плёнки (справа).

Измеренная адсорбционным способом удельная поверхность пленок составляет 10–20 м²/кг, что близко к данным [256]).

Далее мы исследовали темновую проводимость и фотопроводимость полученных пленок. Для этого из пленок, выращенных под ЛБ слоем отбирались образцы с размерами кристаллитов 20–50 нм. Плёнки переносились методом Шефера на сапфировые или стеклянные подложки с предварительно напыленными контактами. При измерении темновой и фотопроводимости химически осажденных пленок использовались как исходные образцы, так и образцы, отожженные на воздухе при температуре 500 °С в течение 30 минут. Средний размер кристаллитов в исходных образцах составлял 1–10 нм, в термообработанных – около 100–200 нм аналогично [256].

Плёнки, выращенные под ленгмюровским монослоем, имели темновую проводимость $\sigma_T \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и фотопроводимость около $10^{-1} - 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Измеренная темновая проводимость исходной (и не фоточувствительной) плёнки бегената кадмия имела значение $\sigma_T \sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и не давала существенного вклада в проводимость сульфидизированных плёнок. После выключения освещения наблюдался достаточно быстрый спад проводимости до темнового значения ($\tau \sim 1 \text{ сек.}$). На рис. 1.39 изображена спектральная характеристика фотопроводимости деленной на темновую проводимость для плёнок, выращенных в течении 5 и 72 часов в атмосфере H₂S [40А].

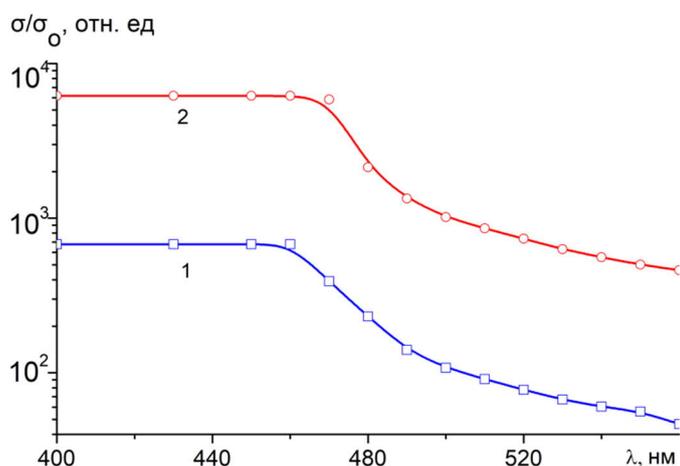


Рис. 1.39. Спектр относительной фоточувствительности плёнок CdS, выращенных под ленгмюровским монослоем в течении: 1 – 5 час, 2 – 72 час.

Из рисунка видно, что фоточувствительность на порядок выше для плёнки, полученной в течении 72 час. Для этих пленок отсутствовали долговременные релаксации фотопроводимости (время релаксации $\tau \sim 1 \text{ сек.}$), что может быть связано с достаточно большой упорядоченностью структуры плёнок и относительно большими размерами кластеров CdS. Однако значения относительной фотопроводимости этих пленок оказались значительно ниже, чем у пленок, полученных химическим осаждением на подложку из

водного раствора. Поэтому далее остановимся на исследовании электрофизических свойств последних. Они были выбраны для проверки возможности создания на их базе структур для газового анализа.

Плёнки CdS, полученные методом химического осаждения, обладали низкой темновой проводимостью на воздухе $\sigma_T \sim 10^{-9} - 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Нами была проведена серия экспериментов по измерению спектральных зависимостей фототока в исходных пленках различной толщины [41А]. На рис. 1.40 для примера представлены спектры фототока для образцов различной толщины (кривые 2 – 4) в сравнении с монокристаллом (кривая 1). С ростом толщины пленок в исследуемом диапазоне толщин увеличивается их фоточувствительность. Из рисунка видно, что для пленок CdS красная граница фоточувствительности сдвинута по сравнению с монокристаллом в коротковолновую область. Такой достаточно сильный сдвиг может быть связан с проявлением квантовых размерных эффектов в пористых мелкокристаллических структурах, которыми являются эти пленки.

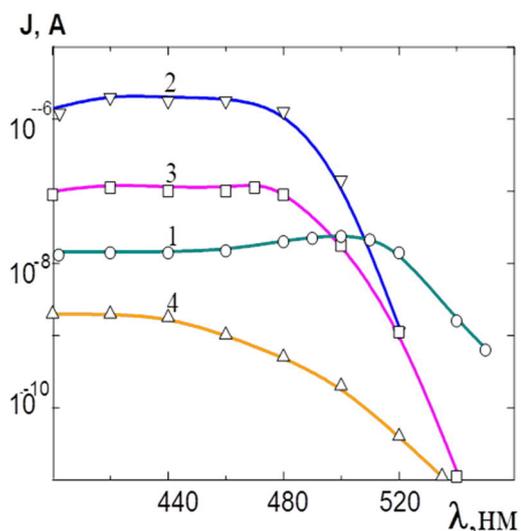


Рис. 1.40. Спектральные характеристики фототока химически осаждённых плёнок CdS различной толщины в сравнении с монокристаллом:
1 – монокристалл, 2 – 1 мкм, 3 – 0.3 мкм, 4 – 0.1 мкм.

Известно, что когда размеры участка твердого тела становятся сравнимыми с длиной волны де-Бройля λ_B , происходит отражение электронных волн от границ структуры. Из-за квантового ограничения электроны и дырки получают добавочную энергию. В результате модифицированная ширина запрещенной зоны равна $E_g = E_{g_0} + \Delta E_e + \Delta E_p$, где $\Delta E_e = \frac{h^2}{8m_e L^2}$, $\Delta E_p = \frac{h^2}{8m_p L^2}$ – добавочные энергии для электронов и дырок соответственно, m_e и m_p – эффективные массы электрона и дырки, L – размер кристаллита. Такое уширение приводит, в частности, к сдвигу красной границы спектра фотопроводимости в область более коротких длин волн. Из рис. 1.40 видно, что с уменьшением толщины пленки сдвиг в коротковолновую область увеличивается. Чем тоньше пленка, тем меньше размер кристаллитов. Для тонких образцов (до 0.2 мкм) их размер не превышает 5 нм, а для более толстых – 10 нм. Таким образом, можно связать

наблюдаемый эффект сдвига красной границы фотопроводимости в область более коротких длин волн с уменьшением размеров зерен в пленках. В наших экспериментах для пленок с размерами зерен 10 и 5 нм величина сдвига составляла 6 и 30 нм соответственно. Мы оценили величину уширения запрещенной зоны ΔE_g , рассматривая кристаллит как пространственно-ограниченную структуру. Для кристаллитов с размерами 10 и 5 нм величина ΔE_g составила 0.03 и 0.12 эВ, что приводит к сдвигу границы полосы фотопроводимости на 7 и 30 нм соответственно.

На химически осажденных плёнках была обнаружена долговременная релаксация фотопроводимости [41А] с типичными временами $\tau \sim 10^3 - 10^6$ с. Это можно объяснить развитой поверхностью нанокристаллических пленок и большим числом межкристаллитных барьеров. Как отмечено выше, после отжига пленок размер кристаллитов в них увеличивался до 100–200 нм. При этом время релаксации фотопроводимости уменьшалось до величины $\tau \sim 10$ с [42А].

Далее исследовалась фотосенсибилизированная проводимость отожженных пленок [40А, 42А, 43А]. В качестве эффективного сенсибилизатора использовался краситель родамин В (RB). Адсорбция RB на поверхность пленок CdS осуществлялась из этанольного раствора, как описано в п.1.1.4. Поверхностная концентрация молекул RB составляла $2 \cdot 10^{13}$ молекул.см⁻². Сначала измерения проводились в вакуумной ячейке при давлении 10^{-1} Па.

На рис. 1.41 представлены спектральные зависимости фототока для отожженных образцов толщиной 0.5 мкм. Величина фототока нормировалась на максимальное значение. Кривая 1 приведена для образца без красителя, кривая 2 – для образца с нанесенным красителем. Для образцов другой толщины наблюдались сходные зависимости. Спектр фототока для окрашенного образца отличаются от исходного наличием дополнительной фотопроводимости в области поглощения RB, причем независимо от толщины образцов ее максимум четко проявляется в области энергии квантов 2.3 эВ. Это позволяет считать, что данное явление обусловлено наличием красителя, адсорбированного на поверхности пленок CdS. Таким образом, в исследуемых структурах наблюдается эффект спектральной сенсибилизации фотопроводимости.

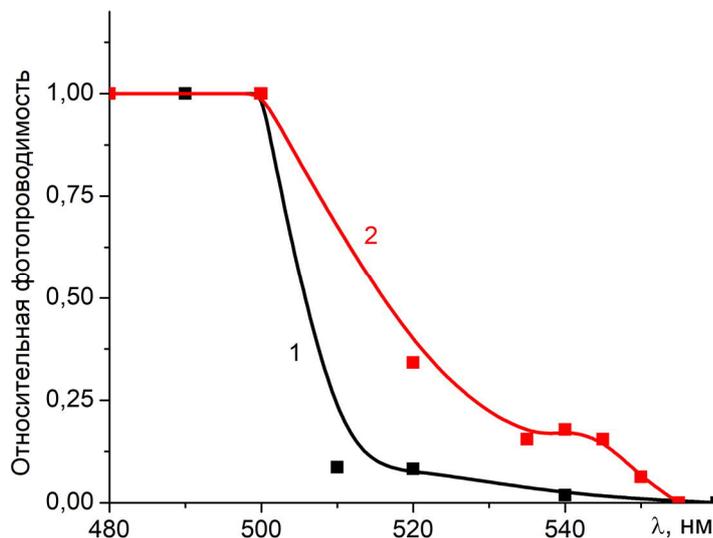


Рис. 1.41. Спектральные зависимости фототока термообработанных пленок CdS толщиной 0.5 мкм; 1 – до нанесения красителя; 2 – после нанесения красителя

Далее мы изучали влияние адсорбции на эффект спектральной сенсibilизации в термообработанных образцах. Нами, в частности, была проведена серия опытов по изучению влияния напуска в вакуумированную ячейку (давление $P_1 = 10^{-1}$ Па) паров воды при давлении $P_2 = 25$ Па и лабораторной воздушной атмосферы на кинетику нарастания фототока до равновесного значения в максимуме сенсibilизированной фотопроводимости. Как видно из рис. 1.42, для образцов без красителя при атмосферном давлении и с красителем, находящихся в условиях вакуума, наблюдалась быстрая и практически одинаковая кинетика нарастания фототока при освещении в спектральной области, соответствующей полосе поглощения красителя (кривые 1, 2).

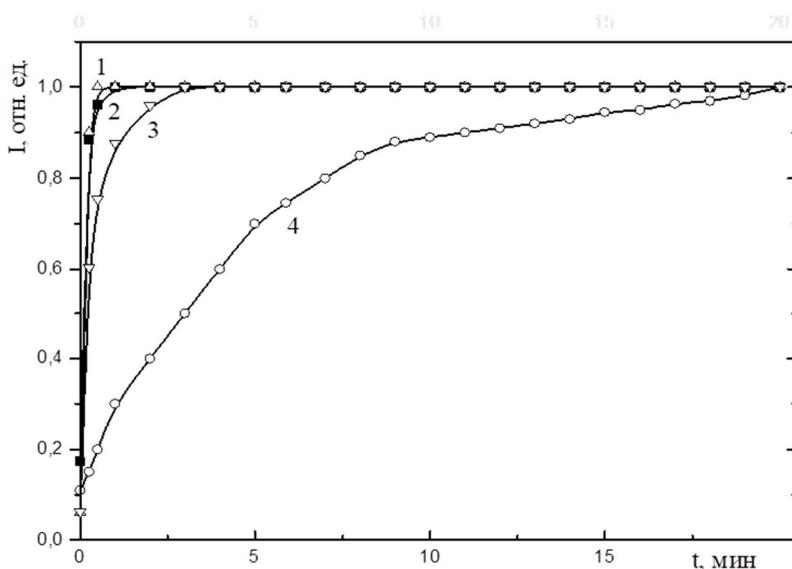


Рис. 1.42. Кинетика нарастания фототока в полосе поглощения красителя RB для термообработанной пленки CdS толщиной 0.5 мкм: 1 – без красителя; 2, 3, 4 – после нанесения красителя; давление паров воды 10^{-1} Па. (2), 25 Па. (3), атмосферный воздух (1, 4).

Существенное влияние на кинетику нарастания фототока оказало присутствие на поверхности дополнительно адсорбированных молекул воды, о чем свидетельствуют кривые 3 и 4 на рис. 1.42. Кривая 3 соответствует напуску при малом давлении паров воды, кривая 4 – напуску воздушной атмосферы. Такое замедление кинетики нарастания фототока в полосе поглощения красителя говорит о том, что эффективность спектральной сенсibilизации стала меньше. Это можно связать с резонансным переносом части энергии фотовозбуждения от молекул красителя к дополнительно адсорбированным молекулам воды (как описано в п. 1.3.3). Как мы показали, для реализации такого канала переноса энергии необходимо перекрытие колебательных спектров молекул адсорбированной воды и красителя, что как раз реализуется в случае RB. В результате такого переноса энергии наблюдалось не только замедление кинетики нарастания фототока, но и некоторое уменьшение стационарного значения фототока в максимуме сенсibilизированной фотопроводимости. Для выяснения возможности применения таких структур для газового анализа в реальной воздушной атмосфере мы изучали напуск насыщенных паров нафталина в систему пленка CdS – краситель в воздушной атмосфере.

Оказалось, что исследованные системы сохранили чувствительность к углеводородам в условиях реальной атмосферы. На рис. 1.43 представлена спектральная зависимость коэффициента уменьшения фототока K при дополнительной адсорбции на поверхности образцов молекул нафталина при давлении паров 10 Па (около 100 ppm). Коэффициент K рассчитывался по формуле $K = J/J_0$, где J_0 и J – значения фототока соответственно до и после напуска молекул нафталина в ячейку с сенсором (в лабораторной атмосфере). Как видно из рисунка, при этом наблюдалось уменьшение фототока во всем спектре длин волн освещения. Однако, уменьшение фототока в области полосы поглощения красителя RB существенно заметнее по сравнению с остальной частью спектра.

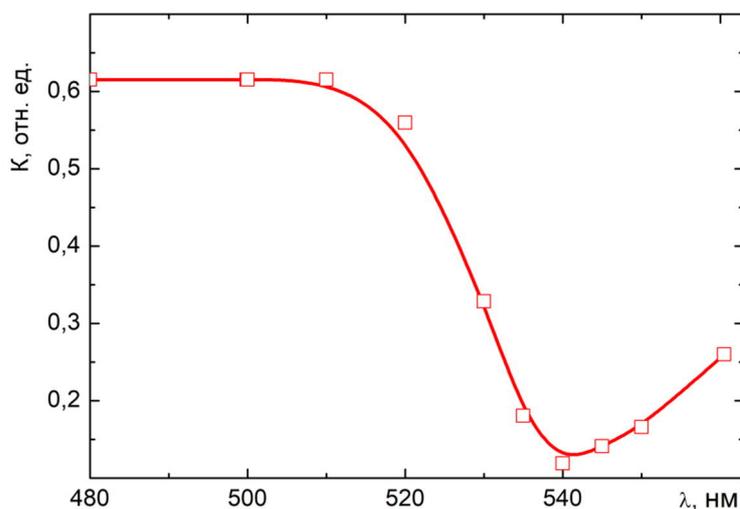


Рис. 1.43. Спектральная зависимость коэффициента K относительного уменьшения фотосенсibilизированного тока при дополнительной адсорбции на поверхность пленки CdS толщиной 0,5 мкм с RB молекул нафталина из атмосферы с концентрацией нафталина ~100 ppm

По нашему мнению, наблюдаемый эффект может быть обусловлен только эффективными вибранными процессами между молекулами красителя и адсорбированными молекулами нафталина. Эти молекулы являются пассивными по отношению к электрофизическим параметрам полупроводника в том смысле, что они не изменяют ни потенциала поверхности, ни параметров рекомбинационных центров полупроводника. В то же время они имеют близкие с RB частоты мод колебаний в бензольных кольцах.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что существует возможность создания селективных сенсоров на основе системы CdS – молекулы красителя, которые чувствительны к наличию углеводородов в атмосфере в концентрации порядка 10^2 ppm. Предел чувствительности таких систем являлся предметом дальнейшего изучения. При возможностях современного органического синтеза можно создать такие молекулы-сенситизаторы, чьи вибранные спектры перекрываются только с модами нужного типа анализируемых молекул.

1.5.3 Прототип селективного сенсора на *VTEX*-соединения на основе пленок сульфида кадмия.

Высокая актуальность задачи создания сенсора на *VTEX*-соединения (бензол, толуол, этилбензол и ксилол; аббревиатура – первые буквы английских названий соединений) определяется их высокой токсичностью, горючестью и, в тоже время, распространенностью источников возможного загрязнения воздуха такими соединениями [258]. *VTEX*-соединения – это простейшие ароматические углеводороды. Их источником в атмосфере могут быть, например, места добычи и переработки нефти. По концентрации таких соединений в воздухе можно косвенно судить и о концентрации более сложных сопутствующих соединений.

Для примера укажем, что минимальная взрывоопасная концентрация бензола в воздухе составляет около 1.2% (для сравнения, у водорода $\approx 4.5\%$) и, кроме того, бензол является крайне токсичным и канцерогенным газом с предельно допустимой концентрацией ~ 5 ppm. *VTEX*-соединения способствует образованию в воздухе вторичных загрязняющих компонентов типа полициклических ароматических углеводородов.

В основе работы большинства полупроводниковых сенсоров, использующихся для детектирования молекул в газовых и жидких средах, лежит (как указывалось выше) регистрация вызванных адсорбцией этих молекул изменений интегральных характеристик поверхности (темновой и фотопроводимости, потенциала поверхности и др.) [259-261]. Адсорбция молекул с разным химическим составом, но с одинаковыми активными группами приводит к идентичным изменениям электрофизических параметров поверхности. Поэтому основной проблемой остается обеспечение селективности полупроводниковых

сенсоров. В частности, нерешенной остается задача детектирования "пассивных" в плане воздействия на электрофизические параметры поверхности полупроводников органических молекул, осажденных из воздушной среды.

В последние годы появляются сообщения о разработке полупроводниковых сенсоров на *VTEX* [258], но, как и остальные традиционные полупроводниковые сенсоры, они имеют ограниченную селективность. Известны работы, в которых предлагается использовать проводящие слои CdS как основу для создания газовых сенсоров [262-265]. Однако чувствительность таких систем по отношению к воздействию органических молекул в реальной воздушной атмосфере оказалась довольно низкой, и селективность остается весьма условной.

В п. 1.5.1–1.5.2 мы продемонстрировали возможность создания (на основе полупроводников, фотосенсибилизированных за счет органических красителей) газовых сенсоров, селективность которых достигается за счет резонансного переноса колебательной энергии от молекул красителя к детектируемым молекулам. Набор колебательных степеней свободы молекул можно считать их «паспортом» и за счет химической модификации молекул красителей в принципе можно по указанной методике создать сенсор на необходимые молекулы.

С другой стороны, обнаруженная нами избирательная чувствительность фотосенсибилизированных полупроводниковых сенсоров (см. п. 1.5.1–1.5.2) к малым концентрациям (~100 ppm) паров нафталина (при отсутствии чувствительности к дейтерированному нафталину) позволила предположить возможность создания по указанной методике сенсора на *VTEX*-соединения. Все соединения этого типа имеют в своих молекулах бензольные кольца (как и молекула нафталина). И их колебательные моды должны быть близки к колебательным модам бензольных колец, входящих в состав молекул красителей-сенсибилизаторов. Тогда с помощью таких красителей без их химической модификации можно было бы построить сенсор на *VTEX*-соединения.

Основная цель этого исследования состояла в том, чтобы определить чувствительность и условия применения сенсоров, описанных в п. 1.5.2 для определения *VTEX*-соединений в окружающей атмосфере.

Две стандартизованные серии лабораторных прототипов сенсоров для исследований были приготовлены методом химического осаждения на стеклянную подложку из водного раствора с последующим отжигом при 773 К (см. п. 1.5.2). Образцы в первой серии имели толщину 0.5 мкм, во второй серии 4.5 мкм. Планарные размеры прототипов были одинаковы: 10 × 10 мм. На поверхность образцов был нанесен краситель родамин В (аналогично п. 1.5.1–1.5.2).

Серебряная проводящая паста использовалась для формирования на пластинках сенсоров двух параллельных контактов длиной 6 мм и на расстоянии 5 мм друг от друга. Затем чип датчика помещали в камеру из нержавеющей стали (Kurt J. Lesker Co.), которая имела впускные и выпускные отверстия для ввода и откачки газа, а также изолированные электрические выводы для присоединения контактов от сенсора. Вся система для напуска газов и вакуумирования не имела полимерных уплотнений контактирующих с газами. Детали были получены от компании Kurt J. Lesker Co. производящей их для таких применений высокой чистоты, как вакуумные коллекторы масс-спектрометров. Газовый хроматограф Shimadzu GC-8A был подключен к выходному отверстию камеры для контроля состава газовых смесей. Камера имела стеклянную крышку (PYREX) сверху, чтобы свет от источника попадал на поверхность сенсора. Интерференционный фильтр на длину волны 535 нм с шириной полосы пропускания 43 нм (Edmund Scientific) был помещен между стеклянной крышкой камеры датчика и галогенной лампой мощностью 50 Вт, находившейся на расстоянии 65 мм от стеклянной крышки. Температура в камере контролировалась с помощью термодпары.

Для контроля отклика датчика измерялась его проводимость. Прототипы сенсора последовательно подключались к источнику постоянного напряжения (9 В), ток в измерительной цепи контролировался с помощью усилителя тока Keithley-427 [266].

В настоящем исследовании в качестве модельного *BTEX*-соединения использовался толуол от J.T. Baker Chemical Co. чистотой 99% (по данным газовой хроматографии). Для создания искусственной атмосферы использовались газы от Matheson Gas Products (NJ USA): азот 99.998% чистоты ($\text{CH}_4 < 0.5 \text{ ppm}$) и синтетический «нулевой воздух» (zero air) из азота и кислорода содержанием O_2 19.5–21.5%, с суммарным содержанием углеводородов $< 2.0 \text{ ppm}$, воды $< 3.0 \text{ ppm}$.

Первая серия экспериментов проводилась путем приготовления смесей толуола с азотом в баллоне из нержавеющей стали [44A]. Камера вакуумировалась, и определялась исходная фотопроводимость сенсоров. Затем камера заполнялась приготовленной газовой смесью. Предварительные эксперименты показали, что проводимость сенсоров в атмосфере чистого азота не отличалась от проводимости в вакууме.

Серии экспериментов при четырех различных концентрациях толуола проводились с использованием смеси паров толуола в концентрации 200 ppm в азоте, приготовленной в отдельном баллоне и разбавленной чистым азотом до 100, 50 и 25 ppm. Пропорции для этих разведений контролировались путем точного контроля давления. Измерения при каждом значении концентрации толуола проводились через 5 мин. после напуска газовой смеси. Величина фотопроводимости сенсоров полностью стабилизировались за время порядка 10 минут, однако измерений, проводимых через 5 минут после начала напуска газовых смесей,

хватало для оценки чувствительности. Между напусками смесей разной концентрации с давлением 1 атм. камера с сенсором была кондиционирована продувкой чистым азотом и вакуумированием (при этом проводимость сенсора возвращалась к исходному значению).

Измерения с четырьмя концентрациями толуола и без толуола показали хорошую воспроизводимость результатов, усредненные значения показаны на рис. 1.44 (кривая 1). На рисунке изображена зависимость относительной проводимости сенсора φ от концентрации толуола в азоте при давлении 1 атм. Величина φ рассчитывалась как значение добавочной фотосенсибилизированной проводимости в полосе поглощения красителя за вычетом фотопроводимости при таком же освещении, но без красителя; при этом значение φ нормировалось на его максимальную величину (в отсутствие толуола). Из рис. 1.44 видно, что наилучшая чувствительность сенсора (наибольший наклон кривой) достигается при концентрациях толуола ниже 50 ppm.

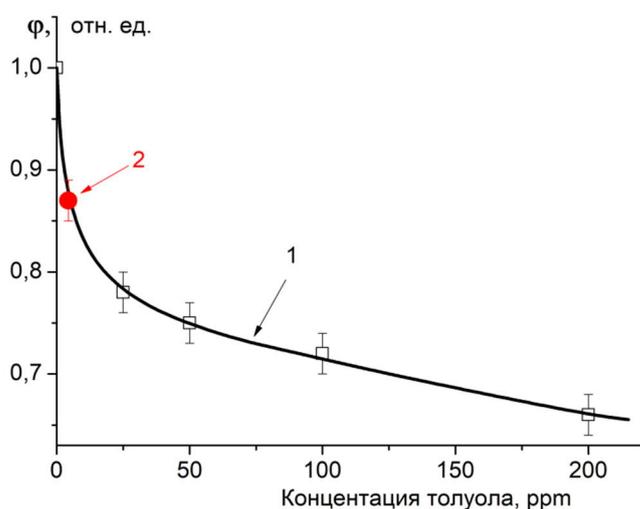


Рис. 1.44. Зависимость относительной фотопроводимости (при освещении в полосе поглощения красителя) прототипов сенсора от концентрации толуола в атмосфере азота. 1 – кривая, построенная по результатам статических измерений, 2 – экспериментальная точка, полученная в динамическом режиме при концентрации толуола 4.4 ppm

Дополнительные эксперименты показали четкую реакцию прототипов сенсора на концентрации толуола начиная от 2.6 ppm (сигнал был достаточно сильным, чтобы уровень обнаружения оказался еще ниже). В ходе этого дополнительного эксперимента были использованы более сильные разведения толуола азотом. Усредненные результаты представлены на рис. 1.45 (кривая 1). Отметим, что уровень шума (связанный с нестабильностью питания и освещения сенсора) при этих модельных измерениях был эквивалентен примерно 1 ppm.

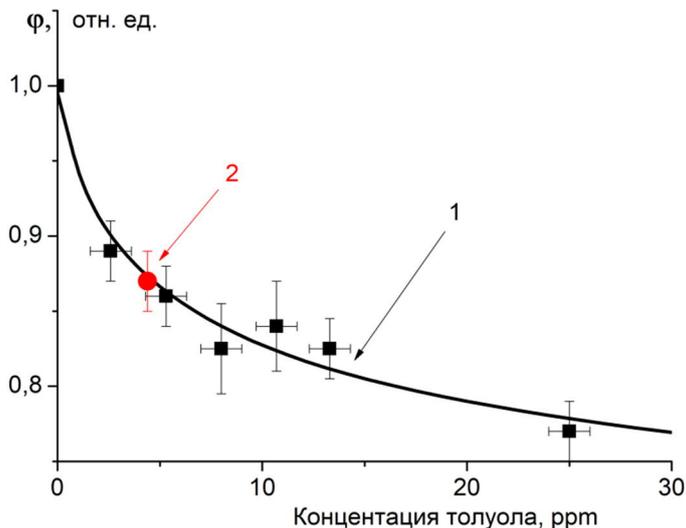


Рис. 1.45. Зависимость относительной фотопроводимости (при освещении в полосе поглощения красителя) прототипов сенсора от концентрации толуола в атмосфере азота. 1 – кривая, построенная по результатам статических измерений, 2 – экспериментальная точка, полученная в динамическом режиме при концентрации толуола 4.4 ppm.

Дополнительные эксперименты были проведены в «динамическом» режиме при протекании через измерительную камеру потока 13 мл/мин азота с содержанием толуола 4.4 ppm. Усредненный результат этих экспериментов добавлен в виде точки 2 на рис. 1.44 и рис. 1.45. Эта серия измерений подтвердила близость результатов, получаемых в потоке газа и в стационарной атмосфере.

Похожие зависимости фотопроводимости от концентрации толуола были получены на прототипах сенсоров с толщиной слоя CdS 4.5 мкм, усредненные результаты представлены на рис. 1.46.

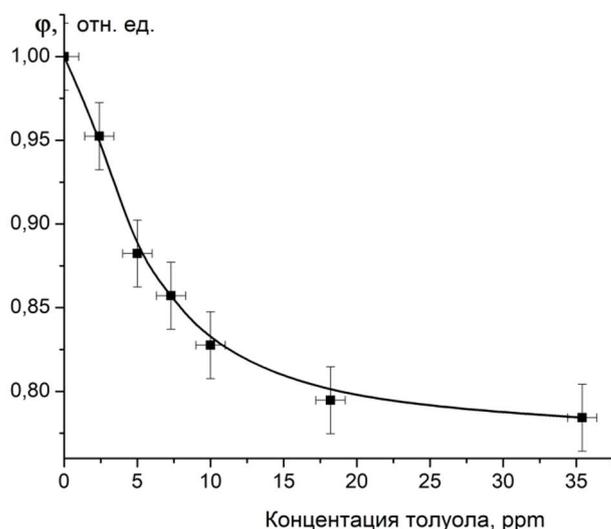


Рис. 1.46. Зависимость относительной фотопроводимости (при освещении в полосе поглощения красителя) прототипов сенсора (толщина CdS 4.5 мкм) от концентрации толуола в атмосфере азота.

Далее, прежде чем перейти к тестированию сенсоров на толуол в условиях атмосферы, была проверена их реакция на кислород и влажность [45А-47А]. Сначала изучалась зависимость проводимости сенсоров от процентного содержания кислорода в атмосфере. Для этого мы смешивали синтетический воздух из баллона с чистым азотом в необходимых пропорциях. После этого готовая смесь подавалась в измерительную ячейку

при атмосферном давлении. Между измерениями камера с сенсором была кондиционирована продувкой чистым азотом и вакуумированием (при этом проводимость сенсора возвращалась к исходному значению).

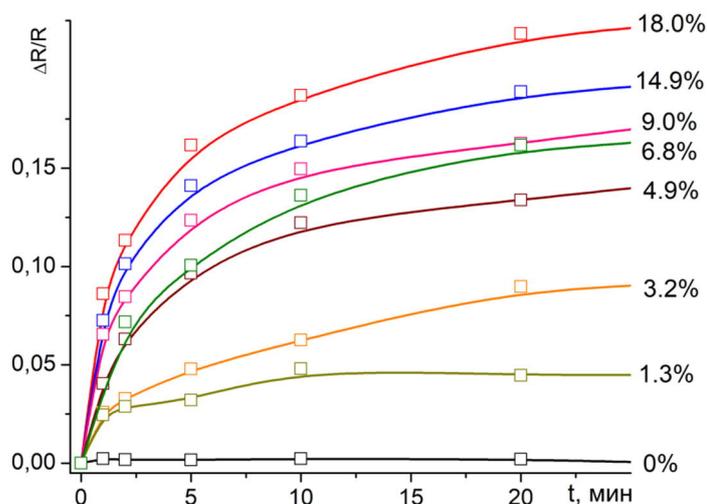


Рис. 1.47. Кинетики относительного изменения сопротивления сенсора при напуске синтетического воздуха с разным содержанием кислорода (указано справа)

Измеряли сопротивление сенсоров при освещении в полосе поглощения красителя. При увеличении концентрации кислорода сопротивление росло. Для примера на рис. 1.47 приведены кинетики изменения сопротивления сенсора деленного на величину его исходного сопротивления $\Delta R/R$ при напуске воздуха с разным содержанием кислорода (указанным справа от кривых).

Наблюдаемые изменения легко объясняются тем, что CdS – полупроводник n-типа, а адсорбированные молекулы кислорода являются слабыми акцепторами электронов. В ходе адсорбции кислорода на поверхность кристаллитов CdS молекулы O₂ захватывают электроны, в результате чего в кристаллитах создается слой обеднения вблизи поверхности. На контактах между кристаллитами образуются потенциальные барьеры для движения электронов. При этом сопротивление сенсора в некотором диапазоне концентраций растет пропорционально количеству адсорбированных электроноакцепторных молекул. Этот эффект хорошо известен и используется в некоторых полупроводниковых кислородных сенсорах.

Кроме того, анализ кинетик уменьшения ΔI тока, протекающего через сенсоры при напуске синтетического воздуха показал, что в течение первых 10–12 минут напуска газовых смесей эти кинетики спрямляются в координатах уравнения Еловича, часто используемого при описании кинетики адсорбции веществ в гетерогенных системах с учетом сорбционной емкости:

$$\Delta I = I_0 - I(t) = \lambda \ln[(t/t_0) + 1], \quad (18)$$

где ΔI – величина уменьшения фототока; t , (и параметр t_0) – время в секундах; I_0 – фототок до напуска синтетического воздуха, $I(t)$ – в процессе напуска, λ – коэффициент наклона [267]. На рис. 1.48 для примера приведена кинетика уменьшения фототока ΔI через сенсор при напуске воздуха, построенная в координатах уравнения Еловича.

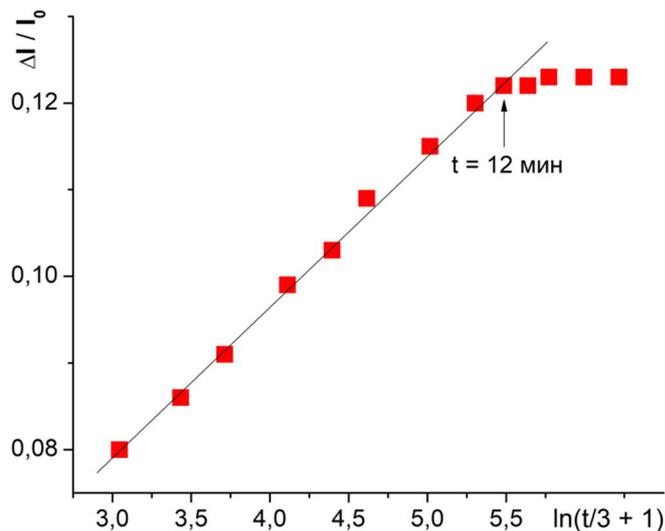


Рис. 1.48. Относительное изменение фототока через сенсор при напуске синтетического воздуха с содержанием кислорода 18.93%, построенное в координатах уравнения Еловича (t – в секундах).

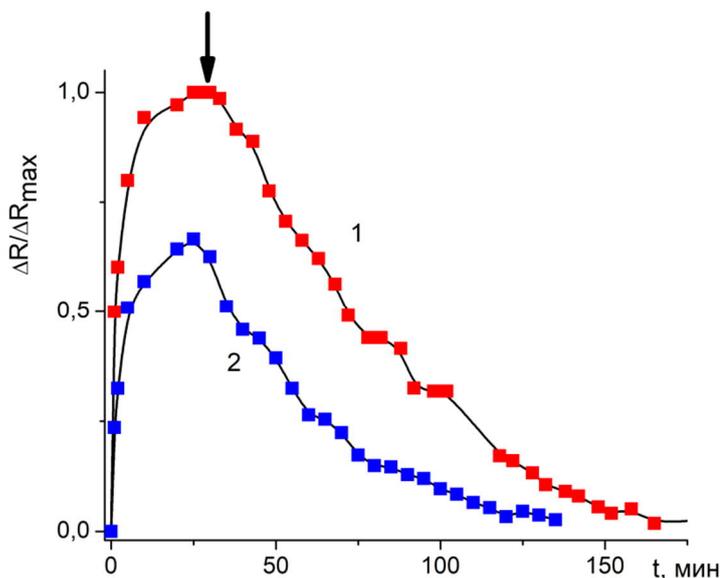


Рис. 1.49. Относительное изменение сопротивления сенсора $\Delta R / \Delta R_{max}$ в процессе напуска синтетического воздуха (1) и естественного воздуха (2) при атмосферном давлении и последующей десорбции кислорода за счет вакуумирования и продувки атмосферой N_2

Была также подтверждена обратимость изменения фотопроводимости сенсоров при десорбции кислорода. На рис. 1.49 (кривая 1) представлена кинетика изменения сопротивления сенсора ΔR (в относительных единицах) в процессе напуска синтетического воздуха (смеси N_2 с 20% O_2) при атмосферном давлении и последующей десорбции кислорода. Стрелкой на графике обозначен момент прекращения напуска воздуха и начала десорбции. Десорбция кислорода происходила при попеременном вакуумировании измерительной камеры и напусках атмосферы азота (периодами по 10 минут). Проведенные

исследования подтверждают непосредственную связь между адсорбцией кислорода и ростом сопротивления сенсоров.

При напуске в измерительную систему естественной атмосферы (вместо синтетического воздуха) наблюдались сходные эффекты. Однако рост сопротивления сенсоров был несколько меньше (см. рис. 1.49, кривая 2), несмотря на несколько большее содержание кислорода в нормальной атмосфере по сравнению с использованной синтетической. Было сделано предположение, что это связано с наличием в естественной атмосфере паров воды.

Далее проводилось исследование влияние на фотопроводимость сенсоров влажности воздуха [47А]. Для этого пары воды добавлялись в синтетический воздух перед напуском при атмосферном давлении и температуре 297 К. Исследовались кинетики изменения сопротивления сенсоров в процессе напусков. Рассмотрим типичный результат таких исследований – зависимость относительного роста сопротивления сенсора $\Delta R / \Delta R_{\max}$ после 30 минут напуска синтетического воздуха от величины относительной влажности φ – рис. 1.50.

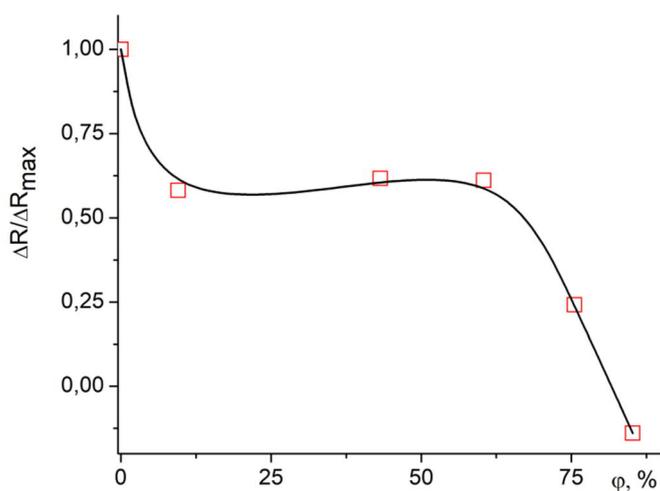


Рис. 1.50. Зависимость относительного роста сопротивления сенсора $\Delta R / \Delta R_{\max}$ от величины относительной влажности φ синтетического воздуха

Из рис. 1.50. видно, при относительной влажности 9% сопротивление сенсора заметно падает. Но так же видно, что в широком диапазоне изменения относительной влажности воздуха от 9 до 61% показания сенсора стабильны. В отдельном эксперименте было показано, что после напуска синтетического воздуха влажностью 75,5% вакуумирование измерительной ячейки в течение 1 минуты приводило к возвращению сопротивления сенсора до значения, соответствующего напуску воздуха с нулевой влажностью. Это свидетельствует о слабой физической форме адсорбции большей части молекул воды на поверхности сенсора. При дальнейшем вакуумировании сопротивление постепенно снижалось в связи с десорбцией кислорода.

Далее исследовалась чувствительность сенсоров к присутствию малых концентраций толуола в синтетическом воздухе при нормальных условиях [47А]. В качестве примера далее приведены два рисунка, демонстрирующие реакцию прототипов сенсоров на присутствие толуола в воздухе. Была обнаружена высокая чувствительность лабораторных прототипов сенсоров к малым концентрациям толуола в воздухе. На рис. 1.51 показана зависимость относительной проводимости φ сенсора с толщиной CdS 0.5 мкм от концентрации толуола в атмосфере синтетического воздуха при давлении 1 атм. Рис. 1.52 представляет аналогичную зависимость для сенсора с толщиной CdS 4.5 мкм. Величина φ рассчитывалась (как и ранее) как значение добавочной фотосенсибилизированной проводимости в полосе поглощения красителя за вычетом фотопроводимости при таком же освещении, но без красителя; при этом значение φ нормировалось на свою максимальную величину (в отсутствие толуола в воздухе).

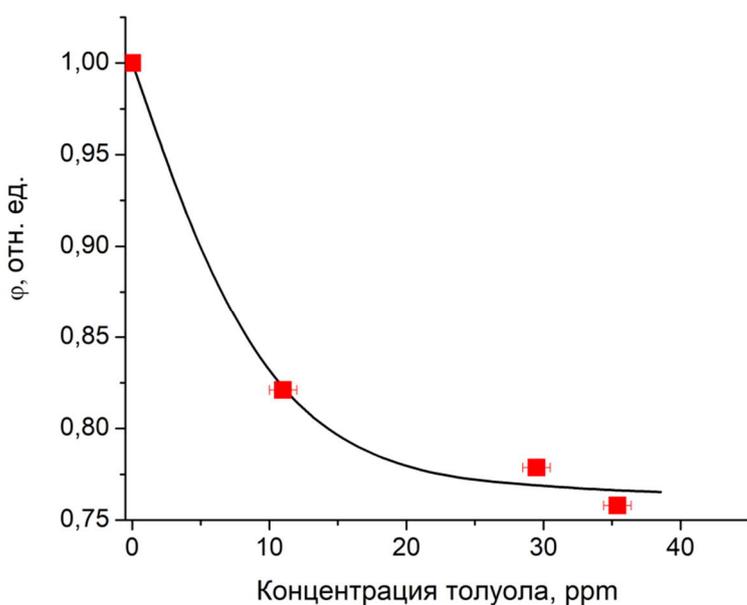


Рис. 1.51. Зависимость относительной фотосенсибилизированной проводимости (при освещении в полосе поглощения красителя) прототипов сенсора от концентрации толуола в атмосфере синтетического воздуха (толщина CdS 0.5 мкм)

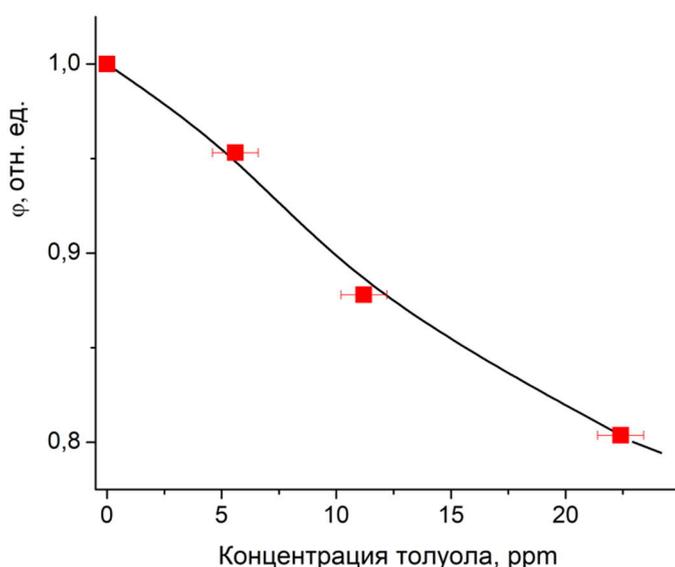


Рис. 1.52. Зависимость относительной фотосенсибилизированной проводимости (при освещении в полосе поглощения красителя) прототипов сенсора от концентрации толуола в атмосфере синтетического воздуха (толщина CdS 4.5 мкм)

По результатам наших исследований, представленных в этом разделе, можно сделать следующие выводы. Продемонстрирована высокая чувствительность фотосенсибилизированных с помощью органического красителя резистивных сенсоров на основе CdS к малым (начиная с 1 ppm) концентрациям в воздухе (при нормальных условиях) молекул, включающих в свою структуру бензольные кольца. Это позволило успешно построить лабораторные прототипы сенсоров на *VTEX*-соединения. Лабораторные прототипы сенсоров продемонстрировали чувствительность к толуолу, выбранному, как пример *VTEX*-соединения, на уровне единиц ppm (частей на миллион). Продемонстрирована стабильность работы прототипов сенсоров в условиях атмосферы при постоянном содержании кислорода и при изменении относительной влажности воздуха в пределах от 9 до 61%.

Подводя итог п. 1.4 и п. 1.5, можно утверждать, что нам удалось предложить новый принцип построения селективных полупроводниковых газовых сенсоров и на основе этого принципа разработать высокочувствительные прототипы сенсоров на *VTEX*-соединения.

В первой главе было рассмотрено взаимодействие с подложкой адсорбированных органических молекул, способных обмениваться энергией с подложкой и чувствительных к изменениям, происходящим как в подложке, так и в адсорбционной фазе. **В результате можно сделать следующие выводы:**

1. Обнаружена возможность фотосенсибилизации с помощью молекул красителей, различных процессов в твердом теле: электронных переходов, экситонной люминесценции, фазовых переходов полупроводник-металл в пленках VO_2 и сегнетоэлектрик-параэлектрик в ЛБ пленках сополимера поливинилиденфторида с заметным снижением температур переходов (не менее 20 К для поливинилиденфторида).
2. Разработан новый физический принцип построения высокочувствительных селективных полупроводниковых газовых сенсоров, фотосенсибилизированных молекулами красителей, использующий резонансный перенос колебательной энергии в адсорбционной фазе.
3. Экспериментально доказана возможность разделения с помощью таких сенсоров молекул отличающихся только изотопным составом, а также возможность высокочувствительного селективного детектирования летучих органических соединений типа *VTEX* (бензол, толуол, этилбензол, ксилол).

В следующей главе будет рассмотрено взаимодействие с подложкой органических молекул, способных обмениваться с ней заряженными частицами, в частности, протонами.

Глава 2. Протонные процессы на поверхности диэлектриков и полупроводников с адсорбированными молекулами органических красителей.

Ионные, в том числе протонные, процессы играют важную роль во многих поверхностных явлениях в твердых телах. Под протонными процессами мы будем понимать миграцию протонов по поверхности, их участие в протекании поверхностных токов и их взаимодействие с локальными центрами захвата заряда на поверхности. Отметим явления на поверхности твердых тел, в которых наиболее ярко проявляется роль протонов:

- 1) поверхностная электропроводность ряда диэлектриков, определяющая пробойные характеристики,
- 2) формирование структуры оксида и межфазных границ в процессах окисления ряда важнейших полупроводников и металлов,
- 3) пассивация поверхностно-активных дефектов,
- 4) межфазные явления в биологических мембранах,
- 5) участие протонов в ряде реакций гетерогенного катализа и адсорбции,
- 6) конверсия солнечной энергии в энергию полезных химических и других интересующих технику процессов.

Изучению протонных процессов в протонных проводниках и на поверхности твердых тел посвящено значительное число публикаций [268-272]. Однако к началу наших работ оставалось много дискуссионных вопросов, касающихся:

- 1) происхождения поверхностных протонов,
- 2) механизма их образования и транспорта,
- 3) механизма их взаимодействия с поверхностной фазой твердого тела.

На кафедре общей физики и молекулярной электроники физфака МГУ была развита концепция о тесной взаимосвязи процессов в адсорбционной фазе на поверхности с электронной подсистемой полупроводника [2, 26, 99]. Предполагалось, что собственными источниками протонов на поверхности являются координационно связанные молекулы воды $(\text{H}_2\text{O})_k$, захватывающие свободные дырки из полупроводника. Рождающиеся протоны приводят к нейтрализации центров быстрого захвата и рекомбинационных центров, что в свою очередь влияет на темновые и фотоэлектрические свойства. Однако предложенные механизмы носили гипотетический характер и не были достаточно обоснованы. В частности, в работах по протонным процессам на поверхности полупроводников не проводилось четкое разделение воздействий на адсорбционные поверхностные электронные состояния (АПЭС) протонов H^+ и нейтральных атомов водорода H^\bullet . Кроме

того, обсуждался только механизм нейтрализации атомами водорода (и протонами) систем быстрых и рекомбинационных состояний. Оставался открытым вопрос влияния протонов на ловушки диэлектрика (LD^-) для электронов и (LD^+) для дырок, а также на медленные состояния межфазной границы раздела (МСГ). Ввиду сложности элементарных процессов диссоциации собственных источников протонов $(\text{H}_2\text{O})_k$ и транспорта продуктов диссоциации, к началу наших работ многие вопросы оставались невыясненными. Что касается внешних источников протонов, которые приводят к нейтрализации части ПЭС, то следует отметить, что соответствующие эксперименты проводились при высокой температуре ($T > 600\text{--}700\text{ K}$) в плазме водорода. При этом нет никаких доказательств, что именно является причиной нейтрализации – атом водорода или протон.

Для ответа на остававшиеся вопросы решено было использовать активные органические молекулы способные контролируемым образом генерировать протоны на поверхности твердого тела, что позволило бы получить однозначную информацию о роли протонов в изменении электрофизических свойств поверхности диэлектриков и полупроводников. Для однозначного доказательства участия именно протонов в процессах на поверхности мы впервые использовали в качестве адсорбированных молекул фотокислоты (нафтолы), обычно используемые исследователями для изучения протонных процессов в растворах. В качестве модельных подложек были выбраны диэлектрик кварц и наиболее хорошо исследованные монокристаллические полупроводники германий и кремний. Для этих полупроводниковых материалов накоплен значительный материал о ПЭС, выяснено влияние адсорбции разнообразных молекул, исследовано воздействие поперечных электрических полей, видимого света и жесткого оптического излучения.

На этом этапе работы были поставлены следующие цели:

- используя плавленый кварц в качестве модельного диэлектрика, исследовать возможность фотосенсибилизации собственной протонной проводимости по поверхности, а также возникновения протонной фотопроводимости за счет фотодиссоциации адсорбированных молекул нафтолов.
- исследовать люминесцентными и электрофизическими методами возможность генерации протонов в поверхностных фазах германия и кремния с помощью адсорбированных молекул фотокислот-нафтолов;
- исследовать влияние продуктов фотодиссоциации нафтолов на ловушки диэлектрической пленки и границы раздела диэлектрик-полупроводник и релаксацию заряда в этих состояниях, а также на характер энергетического спектра быстрых поверхностных состояний и центры поверхностной рекомбинации.;

- сравнить воздействие сторонних источников протонов – молекул красителей нафтолов с действием биографических собственных источников протонов на все группы поверхностных состояний.

2.1. Сенсibilизация миграции собственных протонов на поверхности SiO₂ с помощью передачи колебательной энергии от электронновозбужденных молекул красителя.

Рассмотрим сначала сведения о протонных процессах на поверхности полупроводников и диэлектриков, которые были доступны к началу наших работ.

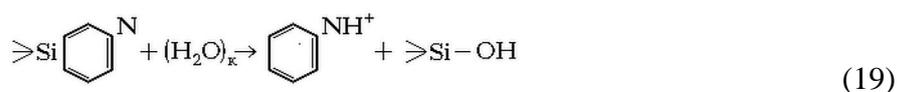
2.1.1. Протонные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков.

Природа и активность собственных протонодонорных центров на поверхности полупроводников. На чистой реальной гидратированной поверхности Ge и Si, а также их оксидов присутствуют четыре типа водород-содержащих группировок:

- гидроксильные группы M-OH (M – атом поверхности Ge, Si и др.),
- гидридные группы M-H,
- адсорбированные молекулы (H₂O)_в, связанные с поверхностными гидроксилами слабыми водородными связями,
- прочно связанные координационными связями с атомами M молекулы (H₂O)_к.

Наиболее активными донорами протонов являются последние комплексы, которые можно представить в виде $M^{q_{\text{эф}}-\delta} (H_2O)_k^{+\delta}$ [26].

Напомним (см. п. 1.1.1), что затягивание электронной плотности δ неподеленной пары на орбитали атома M сопровождается изменением эффективных зарядов $q_{\text{эф}}$ соответствующих поверхностных атомов M и протонизацией молекул (H₂O)_к – ростом кислотности. Присутствие таких кислотных протоно-донорных (ПД) молекул фиксируется с помощью ИК-спектроскопии [26] и по спектрам люминесценции [273] адсорбированных молекул-зондов (пиридина, анилина, ряда органических красителей) обладающих протоно-акцепторными свойствами и превращающихся в катион-радикалы при взаимодействии с ПД-центрами [14ол] (NH₄⁺, PyH⁺, где Py – молекула пиридина, и т.д.), например:



Активность ПД-центров, как уже упоминалось в п. 1.1, зависит от ближайшего окружения атома-акцептора M, т.е. от дефектности поверхности и ее химического состава.

Например, фторирование поверхности (рис. 1.4б) приводит к сильному повышению кислотности ПД-центров, которая приближается к сильным кислотам (H_2SO_4 и HNO_3). Возрастают температуры T_v термовакuumных обработок, необходимых для удаления молекул с поверхности от 500÷600 К для гидратированной поверхности SiO_2 до $T_v > 800$ К для фторированной [274]. При высоких значениях T_v с поверхности часто выделяется водород – продукт диссоциации $(\text{H}_2\text{O})_k$ [26, 274]. Благодаря сравнительно высоким T_v молекулы $(\text{H}_2\text{O})_k$ мы будем рассматривать как собственные ПД-центры поверхностей Si и Ge. Частичная замена МОН-групп на MF-группы приводит к частичной гидрофобизации поверхности, уменьшению концентрации центров адсорбции молекул $(\text{H}_2\text{O})_v$ и росту активности ПД-центров [274].

Благодаря высокой кислотности молекулы $(\text{H}_2\text{O})_k$ образуют более прочные водородные связи с соседними адсорбированными молекулами воды, чем с МОН-группами. Мономолекулярный слой адсорбированных молекул H_2O согласно данным ИК- и ЯМР-спектроскопии представляет совокупность гроздей молекул, а не однородную пленку толщиной, соответствующей размерам молекул, как это иногда принято считать. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости воды в гроздях понижается энергия активации гетеролитической диссоциации молекул $(\text{H}_2\text{O})_k$ (ПД-центров), константа диссоциации увеличивается до $k_d = 10^{-2}$. Для сравнения, в чистой воде $k_d = 10^{-7}$. С ростом адсорбции поверхностная протонная проводимость σ_p растет в основном за счет увеличения подвижности μ_p протонов при почти постоянной концентрации $n_p \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (подробнее см. п. 2.1.2).

Согласно донорно-акцепторному механизму адсорбции и заряжения поверхности комплексы $M^{q_{\text{эф}}-\delta}(\text{H}_2\text{O})_k^{+\delta}$ создают на полупроводнике систему донорных медленных дипольных адсорбционных поверхностных электронных состояний – АПЭС с весьма малыми сечениями захвата электронов s_n и дырок s_p ($10^{-24} \div 10^{-26} \text{ см}^{-2}$). Захват дырки на такие АПЭС сопровождается положительным зарядением поверхности, уменьшением поверхностного потенциала Y_s и заряда Q_s , а также ростом δ в комплексах – рис. 1.3в, что приводит к дополнительной деформации молекулы H_2O_k , т.е. к росту кислотности ПД-центра.

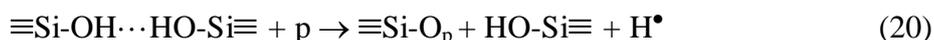
Одним из прямых доказательств участия локальных электрических полей $\epsilon_{\text{лок}}$ захваченных носителей заряда в дополнительной протонизации молекул H_2O_k служат штарковские сдвиги $\Delta\lambda_m$ максимумов спектров флуоресценции адсорбированных молекул красителей при перезарядке ЛД $^{\pm}$ в ДП-структурах путем фотоинъекции носителей заряда из полупроводника [61, 63]. Отрицательное зарядение ЛД $^-$ сдвигает спектр флуоресценции

органических красителей в фиолетовую область ($\Delta\lambda_m < 0$), что соответствует уменьшению кислотности ПД-центров, дальнейшее зарядение дырочных ловушек ЛД⁺ ($\Delta Q_{ЛД} > 0$) вызывает сдвиг в красную область ($\Delta\lambda_m > 0$) – рост кислотности. Указанные изменения спектра полностью обратимы после разрядки ЛД[±].

Все вышесказанное относится к равновесному состоянию ПД-центров. Их высокая активность в этих условиях и ее причины уже были рассмотрены в п. 1.1.1. Исследования динамики захвата носителей заряда на АПЭС показали, что существует еще одна причина высокой активности ПД-центров, связанная с энергетикой акта захвата носителей заряда на поверхностные ловушки [32, 26А], что также уже было рассмотрено в п. 1.1.1.

В литературе утвердилось следующая точка зрения на происхождение протонов в поверхностных фазах. Считается, что центрами захвата электронов и дырок являются Si(Ge)-ОН группы [275–277]:

1) Захват дырки (модель Грискома [275]):



2) Захват электрона (модель Николлиана [276]):



Особенно часто применяется модель Николлиана [6, 276]. Заметим, что следующие известные экспериментальные данные не подтверждают эту модель [274]:

- 1) в начале п. 2.1.1 мы уже отмечали низкие ПД-свойства ОН группировок,
- 2) на дегидратированных при $T_B = 700$ К образцах, когда практически полностью удалены молекулы $(\text{H}_2\text{O})_K$, гидроксильный покров (ОН-группы) полностью сохраняется, концентрация ПД-центров резко падает, ослабевают и все связанные с ними процессы,
- 3) концентрация ПД-центров ($\sim 10^{11} \div 10^{12} \text{ см}^{-2}$) много ниже концентрации ОН-групп (10^{14} см^{-2}),
- 4) замена ОН-групп на F-группы приводит к росту активности ПД-центров, а "отравление" поверхности ионами Na^+ ингибирует кислотность и, наконец:
- 5) в спектрах ЭПР отсутствует сигнал от радикалов кислорода (O^-).

Рождающиеся при диссоциации ПД-центров протоны ответственны за эффект накопления положительного заряда на поверхности полупроводника при длительном его выдерживании в поперечном электрическом поле. В [2, 23] было показано, что

положительный заряд создают H^+ , возникающие только при знаке поля, вытягивающего из полупроводника дырки – рис. 1.4в. При обратном знаке поля эффект практически отсутствовал. Кинетика релаксации накопленного заряда описывалась уравнением Балагурова-Вакса для хаотического движения частиц по поверхности, содержащей ловушки с пуассоновским распределением [278]:

$$Q_p(t) = Q_p(0) \cdot \exp(-\alpha_p \cdot t^\beta), \quad (22)$$

где Q_p – накопленный в диэлектрике заряд протонов, α_p – коэффициент, зависящий от поверхностной концентрации молекул воды, а показатель степени β зависит от подложки. Например, для системы Ge-(H₂O)_к коэффициент $\beta = 0.5$.

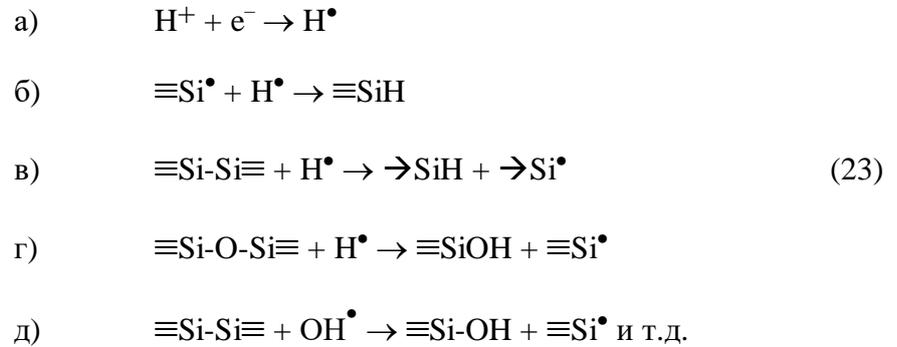
Накопленный заряд протонов Q_p , как и заряд электронных ловушек $Q_{лД}$, частично экранируется зарядом АПЭС Q_{ss} . Полный заряд медленных состояний $Q_s = Q_p + Q_{лД}$. Поскольку коэффициенты α и β уравнений (1) и (22) зависят от концентрации адсорбированных молекул H₂O (n_a) и в определенном интервале n_a перекрываются, часто не удается разделить вклад в кинетику Q_s релаксации зарядов $Q_p(t)$ и $Q_{ss}(t)$. В этих случаях используют переменные поля [23]. За короткие времена полупериодов поля, вытягивающего из полупроводника дырки, АПЭС не успевают перезарядиться, и в чистом виде фиксируется заряд $Q_p(t)$. Рассмотренный механизм накопления протонов хорошо коррелирует с уже рассмотренным в п. 1.1.1 механизмом нейтрализации БС.

Эффект накопления положительного заряда наблюдался только в атмосфере паров воды и полностью отсутствовал при адсорбции аммиака и ряда органических молекул [23]. Причина заключается в специфике строения молекул H₂O, обладающих крайне высокой константой гетеролитической диссоциации особенно в комплексах $M^{q_{\text{эф}}-\delta} (H_2O)_k^{+\delta}$. Для всех остальных адсорбатов эта величина на много порядков ниже. В то же время эффективные энергетические уровни в непрерывном спектре АПЭС, а также сечения захвата s_n и s_p для некоторых молекул крайне близки (например для H₂O и NH₃), как и медленная релаксация заряда в этих АПЭС [3].

Возникающие при диссоциации ПД-центров свободные протоны ответственны за появление на поверхности ДП-структур темновой протонной проводимости, которую мы подробно опишем в п. 2.1.2. Здесь же лишь кратко упомянем, что в работах [235, 279, 280] авторы наблюдали заметное падение сопротивления фазы воды, адсорбированной на поверхности полевого транзистора, связанное в основном с ростом подвижности μ_p , как и в случае кварца [281]. Замена ОН-групп на ОД-группы существенно изменяла подвижность,

что указывает на возможную роль колебательных возбуждений в транспорте H^+ : отношение подвижности ионов H^+ и D^+ $\mu_p/\mu_D \approx 1.43$ (см. п. 2.1.2).

Рождающиеся в результате диссоциации $(H_2O)_k$ активные частицы H^+ и OH^\bullet в принципе могут быть ответственны за образование новых поверхностных группировок. В качестве примера приведем следующие схемы поверхностных реакций [3]:



В настоящее время можно считать доказанным, что основой, по крайней мере, части БС и РС на границе Si(Ge)-оксид являются разорванные связи $\equiv Si^\bullet$ ($\equiv Ge^\bullet$) – рб-центры [2,

282, 283]. Существуют три возможных механизма взаимодействия этих центров с H^\bullet и OH^\bullet :

1) прямое взаимодействие по схеме (23 а, б) с образованием гидридной группы (нейтрализация центра),

2) воздействие H^\bullet на напряженные связи на границе раздела Si-SiO₂ – схема (23 г, д) (образование новых БС и РС) и

3) воздействие флуктуационных полей H^+ на параметры БС и РС [17, 22].

Для выяснения третьего механизма были проведены эксперименты с накоплением протонов в слое GeO₂ структур Ge-GeO₂ [23] (см. п. 1.1.1).

Напомним, что накопленный заряд H^+ , как и заряды в ЛД⁺ и ЛД⁻ приводили к росту плотности БС N_{fs} независимо от знака заряда – рис. 1.2б. Интересно, что максимальное изменение ΔN_{fs} наблюдалось при компенсации заряда H^+ отрицательным зарядом ЛД⁻, т.е. в условиях, когда интегральный заряд поверхности $Q_s = Q_{ЛД} + Q_p = 0$. В этих условиях получение информации о распределении зарядов электрофизическими методами нереально. За изменения плотности БС ΔN_{fs} ответственно не макроскопическое поле поверхности $E_{\text{мак}}$, а локальные поля $E_{\text{лок}} H^+$ (или ЛД[±]). Информация об этих полях, как было показано в [23], может быть получена из совместных измерений дополнительного гашения люминесценции ΔI , штарковского сдвига его спектрального максимума $\Delta \lambda_{\text{мак}}$ и

поляризации флуоресценции ΔI адсорбированных молекул-зондов (органических красителей). Локальный характер взаимодействия зарядов H^+ и LD^{\pm} был подтвержден идентичным законом релаксации указанных люминесцентных характеристик и заряда в Q_{fs} [23].

Измерения в высоком вакууме, а также после адсорбции аммиака, спиртов и пиридина, когда эффект накопления отсутствует ($Q_p = 0$), показали, что заряд медленных АПЭС на межфазной границе практически не влияет на спектр БС. Это, по-видимому, связано с дипольной природой АПЭС, существенно перестраивающихся при захвате неравновесных носителей заряда [99].

Во всех перечисленных работах по нейтрализации системы БС существует один серьезный недостаток. Авторы не доказали различия в воздействии на эти состояния обладающих зарядом протонов (H^+) и нейтральных атомов водорода (H^\bullet). Разделение этих механизмов в условиях, когда источниками протонов являются собственные ПД-центры, осложнено процессами гидратации в системе $Si-SiO_2$ ($Ge-GeO_2$).

Выяснение роли адсорбированной воды в процессах нейтрализации или активизации БС и РС является одной из задач этой части работы.

Сторонние источники протонов на поверхности полупроводников. Дополнительную информацию о протонных процессах можно получить, исследуя адсорбцию гостевых молекул, являющихся донорами протонов. Адсорбция молекулярного водорода H_2 при умеренных температурах ($T \leq 500$ К) практически не изменяет электрофизических характеристик поверхности. Иная ситуация имеет место при адсорбции атомов H^\bullet (или H^+) из плазмы водорода. Отмечалась как нейтрализация БС, объясняемая реакцией (23 а), так и генерация БС – реакцией (23 г, д). Все эти исследования проводились на сильно дегидратированных поверхностях и при высоких температурах ($T > 600$ К) [284, 285]. Однозначная интерпретация результатов огромного цикла работ по пассивации БС водородной плазмой весьма затруднена, поскольку при высокой температуре и в присутствии химически активной плазмы возможно интенсивное дефектообразование и изменение параметров других (например, медленных) групп ПЭС. Эксперименты с экранирующими сетками показали, что за изменения спектра ПЭС в плазме в основном ответственны нейтральные атомы H^\bullet , а не H^+ [286].

Для целей детектирования "пассивных" молекул (например, водорода, углеводородов и др.) достаточно давно было предложено использовать МДП-структуры и барьеры Шотки с каталитически-активным металлом (Pt, Pd), гетеролитически разлагающим молекулы на

активные продукты H^+ и органические остатки (реакции дегидрирования) с последующим зарядением поверхности [238]. Работы шведских ученых [287] подтвердили сенсорные возможности МДП-структур с Pd. Зарядение поверхности полупроводника в таких сенсорах объяснялось накоплением H^+ в поверхностной или в диэлектрической фазе. Однако при этом игнорируются сложные процессы миграции активных частиц H^+ и H^\bullet к межфазной границе и изменение других групп ПЭС на ней. Весьма удивительно, что H^+ приводит к параллельному сдвигу CV-характеристик, что возможно только в случае отсутствия изменений в системе БС. При эксплуатации на воздухе иногда наблюдалось нарушение линейности сдвига CV-характеристик, что свидетельствует о возникновении зарядовой гетерогенности, т.е. изменяется структура межфазной границы сенсора.

В присутствии O_2 (если эксперименты проводятся на воздухе) возможны каталитические реакции водорода и O_2 с образованием молекул H_2O , которые, как мы указывали в п.1.1.1, заряжают поверхность. Заметим, что еще Фарадей отмечал появление воды в случае контакта платины с H_2 и O_2 при комнатной температуре.

Поэтому для понимания процессов в МДП-сенсорах на H_2 крайне актуальным является вопрос об одновременном влиянии H^+ и степени гидратации (присутствие молекул воды) на все группы ПЭС (см. п. 1.1.1). Это составляет одну из задач настоящей части работы. Такие исследования до начала наших работ не проводились.

Для анализа сложных протонных процессов в поверхностных фазах оказалось перспективным использовать в качестве доноров протонов адсорбированные молекулы некоторых ароматических углеводородов с низкой энергией фотодепротонизации, а именно нафтолов. Подробнее о них см. ниже в п. 2.2.

А до этого в следующем разделе рассмотрим результаты наших экспериментов по использованию адсорбированных молекул органических красителей для увеличения подвижности собственных биографических протонов на поверхности SiO_2 .

2.1.2. Фотосенсибилизация подвижности протонов на поверхности SiO_2 .

Протонная проводимость на поверхности диэлектриков. Рассмотрим основные сведения о протонной проводимости. Фундаментальным свойством воды является термическая диссоциация ее молекул на ионы: $H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$. В чистой воде при $T = 298$ К степень диссоциации составляет 10^{-7} . Протоны, взаимодействуя с нейтральными молекулами воды, образуют ионы гидроксония H_3O^+ и более сложные протонсодержащие комплексы типа H_xO_y . Эти заряженные частицы ответственны за протонную

электропроводность водных систем. При 298 К удельная электропроводность предельно чистой воды $5.7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а подвижность ионов H_3O^+ и OH^- в воде соответственно равны $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Перескоковый термически активируемый механизм транспорта протонов может быть описан с позиции теории перколяций, используемой в электронной теории неупорядоченных систем. Крупный шаг в понимании транспорта заряда в биополимерах дала работа [205], где было последовательно рассмотрено синхронное движение H^+ и OH^- в цепочках водородных связей как движение солитонов. Язык квазичастиц автоматически учитывает сложные взаимодействия перемещающейся частицы с ионами цепочки.

Высокая электропроводность σ_p воды, адсорбированной на поверхностях стекол и алюмосиликатных структур, может быть объяснена присутствием значительной концентрации примесных ионов [26]. Наиболее низкие значения σ_p были получены на поверхности монокристалла α -кварца в работе [281], что авторы объясняли преобладанием чисто протонной проводимости – рис. 2.1.

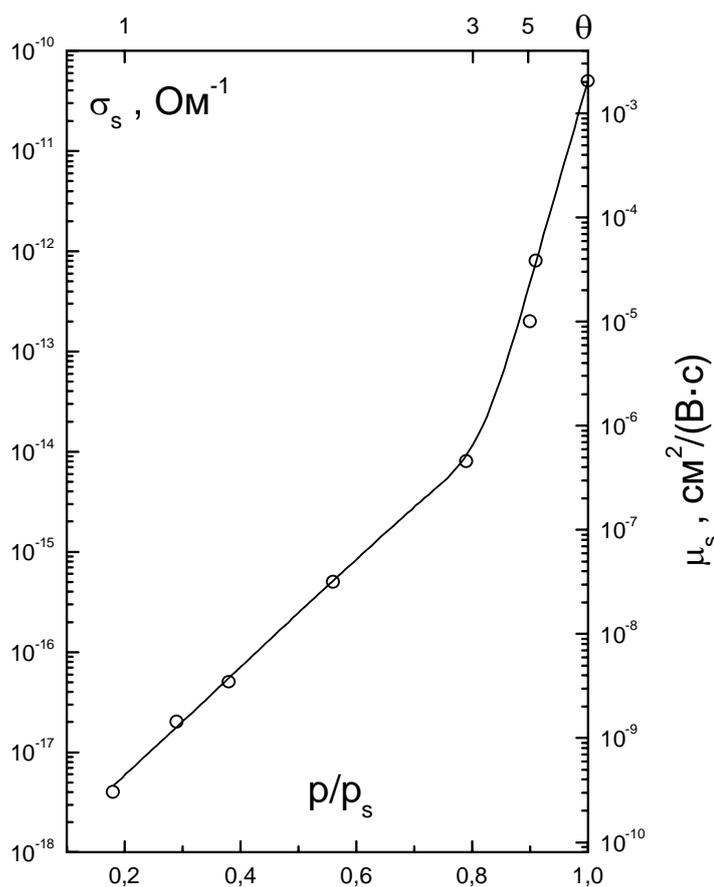


Рис. 2.1. Зависимость удельной поверхностной проводимости σ_s и поверхностной подвижности μ_s от относительного давления паров и количества монослоев адсорбированной воды θ на монокристалле α -кварца [281]

Прямые эксперименты [235, 279-281] показали, что рост протонной проводимости с увеличением адсорбции воды связан с повышением подвижности протонов μ_p , а не с повышением их концентрации. Действительно, протонная проводимость $\sigma_p = q \cdot n_p \cdot \mu_p$, где q –

заряд протона, а n_p – концентрация протонов. В [281] авторы предположили, что при упругости насыщенных паров ($p/p_s = 1$) поверхностная подвижность протонов μ_p близка к подвижности в жидкой воде $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а концентрация поверхностных протонов $n_p \approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что на пять порядков больше концентрации протонов в эквивалентном количестве "свободной" воды. Поскольку концентрация координационно связанной воды $n_k \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$, то степень диссоциации этой воды близка к 10^{-2} . Авторы предположили, что n_p существенно не изменяется во всей области заполнений $\theta \geq 1$, а изменения σ_p целиком определяются зависимостью подвижности от заполнения, т.е. $\mu_p(\theta)$.

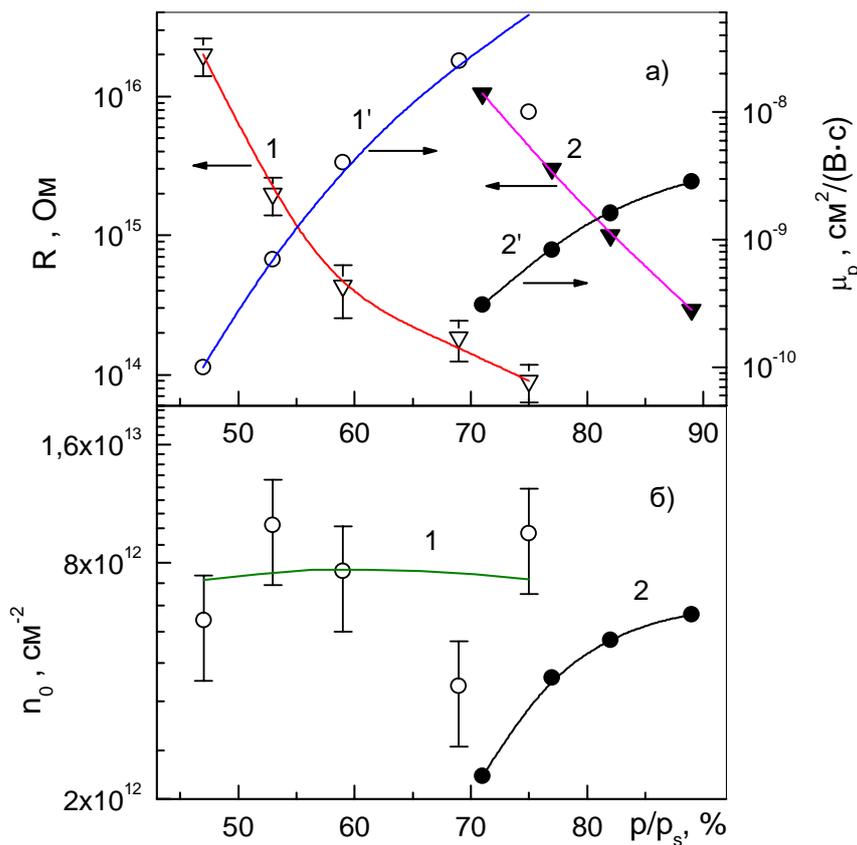


Рис. 2.2.
 а – Зависимости сопротивления R (1, 2) и μ_p (1', 2') от относительной влажности p/p_s ;
 б – зависимость исходной концентрации протонов от относительной влажности p/p_s . 1, 1' – образцы находились на воздухе несколько суток; 2, 2' – образцы предварительно прогреты в вакууме в течение 1 ч [279]

Основные выводы этой работы нашли подтверждение в прямых независимых измерениях подвижности $\mu_p(\theta)$ – рис. 2.2а и концентрации n_p – рис. 2.2б методом тестового канала МДП-структур [279]. Расхождение полученных значений $\mu_p(\theta)$, которые оказались значительно ниже, чем в [281], было соотнесено с предполагаемым существенным различием структур тонкой пленки адсорбированной воды и ее объемной фазы, т.е. различием подвижностей в пленке при высоких влажностях и в объеме H_2O , а также экспериментально обнаруженным сильным влиянием исходного состояния гидратного покрова поверхности на перенос ионов.

Строгое обоснование протонной проводимости было получено при исследовании изотопного эффекта [235] – подвижность заряда в парах D_2O в ~ 1.5 раза ниже, чем при такой же влажности в парах H_2O . Отношение подвижностей других ионов в жидкой фазе H_2O и D_2O близко к 1.2, тогда как для ионов H^+ и D^+ оно составляет 1.43.

В литературе имеются сведения о том, что при освещении поверхности могут протекать фотоиндуцированные протонные процессы, с которыми, по-видимому, частично связан эффект Стаблера-Вронского [288] в пленках аморфного кремния [289]. При длительном освещении пленки в комнатной атмосфере квантами света в диапазоне $h\nu = 1.4\text{--}2.1$ эВ ($\lambda \approx 590\text{--}890$ нм) наблюдается мгновенное возникновение фотопроводимости σ_{ph} , которая затем медленно (в течение часов) убывает – рис. 2.3а. После выключения света изменяется и темновая проводимость σ_d . После вакуумирования пленки при $T = 300$ К затянутые процессы изменения σ_{ph} и σ_d отсутствуют – рис. 2.3б. Однако, если в ячейку напустить насыщенные пары воды, то наблюдается ярко выраженная отрицательная фотопроводимость (то есть величина суммарной проводимости при освещении становится меньше темновой проводимости), а после выключения света – крайне медленная релаксация σ_d – рис. 2.3в. Все параметры пленки восстанавливаются после вакуумирования. Эффект Стаблера-Вронского отсутствовал при напуске вместо воды тщательно осушенного аммиака, хотя аммиак заряжает поверхность идентично с молекулами воды (см. п. 1.1.1). Основываясь на различиях в воздействии H_2O и NH_3 , естественно связать медленные изменения σ_{ph} и σ_d с диффузией продуктов диссоциации молекул воды – протонов и их последующего взаимодействия с центрами захвата и рекомбинации с образованием метастабильных непрочных состояний. Поверхностный эффект наблюдался только при определенной структуре пленки и являлся частью объемного эффекта Стаблера-Вронского [289].

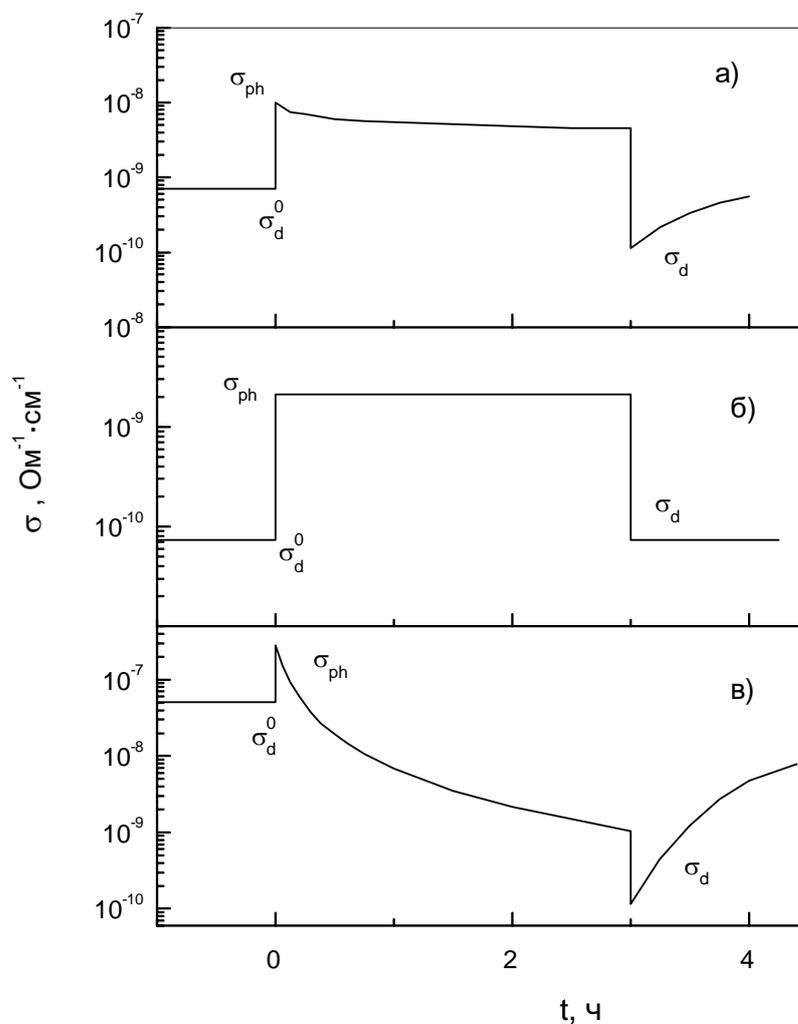


Рис. 2.3. Изменение темновой σ_d и фотопроводимости σ_{ph} a-Si:H при освещении монохроматическим светом (от 1.4 до 2.1 эВ): а – в атмосфере; б – в вакууме 10^{-5} Па; в – в парах H_2O при $p/p_s = 1$ [289]

В разделе 1.1 описаны наши работы, демонстрирующие использование адсорбированных молекул органических красителей для фотосенсибилизации процессов электронного обмена на поверхности твердого тела. В разделах 1.3 и 1.5 описаны процессы переноса колебательной энергии в адсорбционной фазе после электронного возбуждения молекул красителей. Далее в настоящем разделе описаны наши эксперименты по спектральной сенсибилизации миграции собственных биографических протонов по поверхности диэлектрика за счет переноса колебательной энергии от электронно-возбужденных молекул красителей.

Мы исследовали структуры Si-SiO₂-Al, изготовленные на базе p-кремния с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Слои диоксида кремния толщиной ~1000 Å получали термическим окислением кремния в сухом кислороде. Алюминиевые электроды на поверхности SiO₂ создавали распылением в вакууме (площадь электродов ~0,23 мм²). В качестве сенсибилизаторов использовали молекулы эритрозина и родамина В, которые наносили на поверхность готовых МДП-структур из спиртовых растворов в количестве 10^{13} мол.·см⁻² по методике, описанной в Главе 1. Структуры помещали в вакуумируемую

ячейку, в которой можно было создавать заданное давление паров воды. Вольтфарадные характеристики исследуемых структур измеряли на частоте 160 кГц. Все измерения проводили при комнатной температуре.

В основе методики исследования миграции ионов (в данных экспериментах — протонов) по поверхности пленки SiO_2 лежат известный эффект увеличения минимальной высокочастотной емкости МДП-структуры в режиме сильной инверсии после подачи на металлический электрод инвертирующего напряжения [290] (рис. 2.4а). Указанный эффект наблюдается только в присутствии на поверхности диэлектрической стенки подвижных ионов (в частности, во влажных средах подвижными являются протоны [235]) и связан с постепенным “растеканием” ионного заряда от края металлического электрода (рис. 2.4б). По изменению емкости МДП-структуры в режиме сильной инверсии можно рассчитать расстояние, на которое удалились ионы от края металлического электрода, и вычислить их подвижность [290].

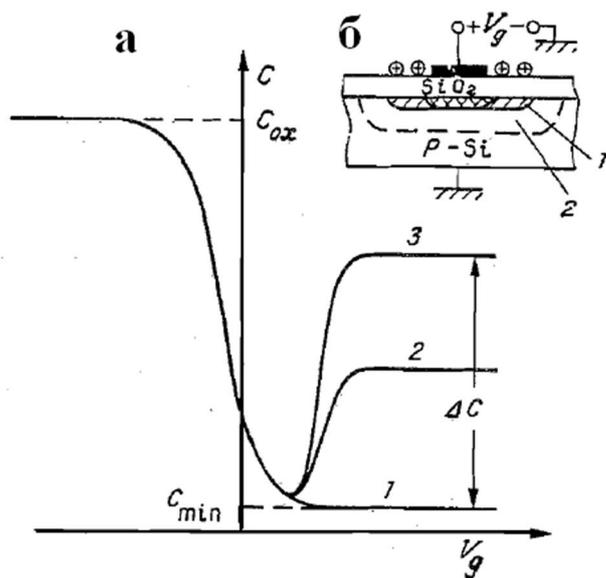


Рис. 2.4. Высокочастотные вольт-фарадные характеристики МДП-структуры (а), помещенной во влажную среду, полученные в три последовательных момента времени (1–3) после подачи инвертирующего напряжения на металлический электрод. б – Расширение слоя сильной инверсии (1) и слоя истощения (2) из-за эффекта “растекания” ионного заряда от края металлического электрода по поверхности диэлектрика

На рис. 2.5а показаны типичные зависимости минимальной емкости МДП-структуры от времени, прошедшего с момента подачи положительного напряжения $V_g +5$ В на металлический электрод (при этом МДП-структура с адсорбированными молекулами эритрозина находилась в парах воды при относительной влажности $p/p_s = 0.5$) [48А]. Из рисунка видно, что темп увеличения емкости структуры заметно возрастает при освещении ее квантами с энергией $h\nu = 2.3$ эВ (Поток световых квантов во всех экспериментах составлял $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), соответствующей полосе поглощения эритрозина, причем эффект хорошо воспроизводим. Рассчитанные из приведенных данных зависимости от времени радиуса индуцированных ионным зарядом инверсионных областей в кремнии (т.е. расстояния, на которое переместился ионный фронт от края металлического электрода)

показаны на рис. 2.5б. В соответствии с теоретическими ожиданиями $r \sim t^{0.5}$, причем по наклону начальных участков зависимостей $r(t^{0.5})$ легко определить поверхностную подвижность ионов [290]. В рассматриваемом случае освещение в полосе поглощения эритрозина приводит к возрастанию поверхностной подвижности протонов от $2 \cdot 10^{-8}$ до $5.6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$

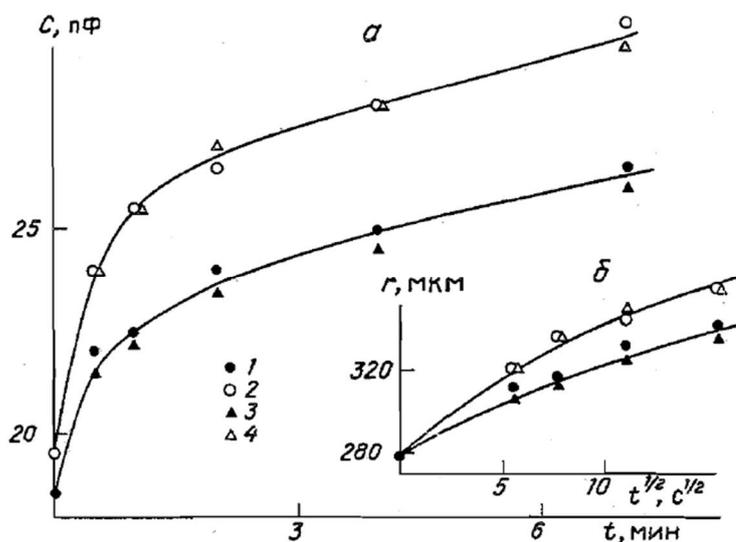


Рис. 2.5. Кинетика изменения минимальной емкости МДП-структуры (а) и соответствующей величины радиуса инверсионной области (б) после подачи напряжения $V_g = +5 \text{ В}$ на металлический электрод. Измерения проведены в темноте (1, 3) и при освещении квантами с энергией 2.3 эВ (2, 4). На поверхности адсорбированы молекулы эритрозина; структура помещена в пары воды с относительной влажностью $p/p_s = 0.5$. Нумерация кривых соответствует последовательности проведения экспериментов.

Аналогичные результаты получены для МДП-структур с адсорбированными молекулами родамина В (рис. 2.6) [48А]. Из приведенных на рис. 2.6 данных следует, что воздействие квантов света с энергией, не попадающей в полосу поглощения красителя, не сопровождается сколько-нибудь заметным возрастанием темпа миграции протонов по поверхности SiO_2 . Контрольные эксперименты, выполненные на МДП-структурах без адсорбированных молекул красителей, показали отсутствие эффекта возрастания подвижности протонов при облучении поверхности квантами света с энергией $2\text{--}4 \text{ эВ}$. По-видимому, сенсбилизация поверхностной миграции протонов обусловлена дополнительным колебательным возбуждением адсорбированных молекул воды при релаксации электронного возбуждения молекул красителей. Дополнительное "раскачивание" сетки водородно-связанных молекул H_2O приводит к увеличению вероятности туннельного "просачивания" протонов между соседними молекулами воды [291]. Трансформация энергии электронного возбуждения молекулы красителя в энергию

колебательных мод молекул H_2O облегчается благодаря тому, что обмен колебательной энергией между модами О-Н и С-Н может носить резонансный характер [25А].

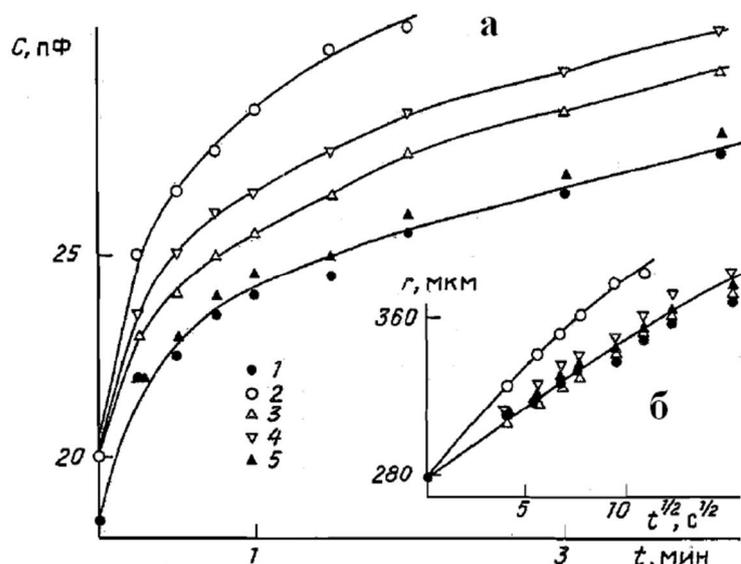


Рис. 2.6. Кинетика изменения минимальной емкости МДП-структуры (а) и соответствующей величины радиуса инверсионной области (б) после подачи напряжения $V_g = +5$ В на металлический электрод. Измерения проведены в темноте (1, 5) и при освещении квантами с энергией 2.34, 2.0 и 2.7 эВ (2–4 соответственно). На поверхности адсорбированы молекулы родамина В; структура помещена в пары воды с относительной влажностью $p/p_s = 0.7$. Нумерация кривых соответствует последовательности проведения экспериментов.

Наиболее заметное возрастание поверхностной подвижности протонов при освещении структуры в полосе поглощения красителя происходит в диапазоне относительных влажностей, соответствующем началу формирования сплошной сетки водородных связей в слое адсорбированных молекул воды при $p/p_s = 0.5$ (рис. 2.7). При больших влажностях увеличивается "темновая" подвижность протонов в полимолекулярной пленке адсорбированной воды, и эффект сенсбилизации становится менее заметным. В области меньших влажностей затруднен перенос колебательной энергии между молекулами и на меньшей части траектории протона его миграция может быть ускорена.

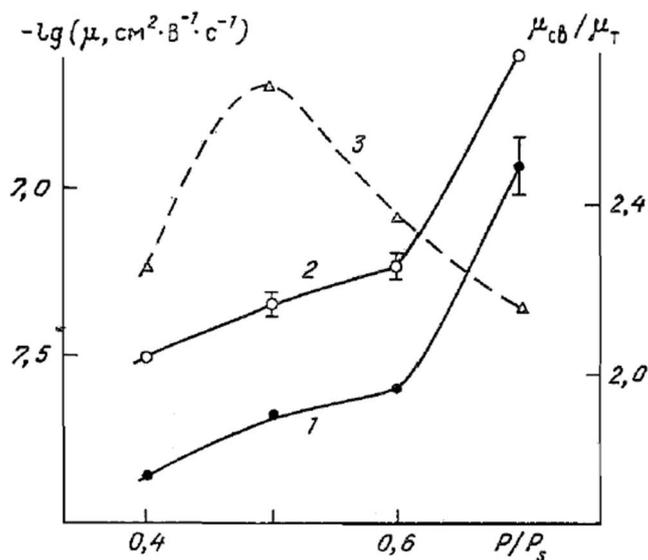


Рис. 2.7. Зависимость подвижности протонов на гидратированной поверхности диоксида кремния с адсорбированными молекулами эритрозина от относительной влажности в темноте (1) и при освещении в полосе поглощения красителя (2); 3 – зависимость от влажности отношения “световой” $\mu_{св}$ и “темновой” $\mu_{т}$ подвижностей протонов [48А]

Таким образом, нам удалось продемонстрировать, что адсорбированные на поверхности диэлектрика в домонослойных количествах молекулы органических красителей способны передавать колебательное возбуждение адсорбированным молекулам воды при релаксации электронного возбуждения молекул красителя. Это приводит к увеличению подвижности собственных биографических протонов на поверхности SiO_2 . Далее представлены результаты исследований взаимодействия с поверхностью диэлектриков и полупроводников адсорбированных молекул красителей-нафтолов, которые сами могут быть источниками сторонних протонов в результате депротонизации при электронном возбуждении.

2.2. Особенности диссоциации фотокислот в адсорбированном состоянии по сравнению с раствором.

Явление фотохромии было впервые обстоятельно исследовано в 1898 г. С тех пор обнаружено, что фотохромными свойствами обладает широкий круг соединений и систем [292]. Фотохромные процессы – это разновидность фотохимических реакций. Фотокислоты нафтолы относятся к веществам, способным участвовать в реакциях такого типа, они могут при освещении отдавать протоны, превращаясь в анион-радикалы. Люминесценция растворенных нафтолов использовалась для исследования динамики переноса протона в водных растворах [293-299]. Поведение молекул нафтолов хорошо изучено в растворах. Сначала приведём известные из литературы сведения.

Альфа- и бета-нафтолы – два изомера, отличающиеся пространственной конфигурацией молекулы одного химического состава $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$. Формулу молекулы можно записать в структурном виде как $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-OH}$. В литературе эти вещества можно встретить под

названием α -нафтол (или 1-нафтол) и β -нафтол (или 2-нафтол). На следующем рисунке представлены структурные формулы двух изомеров нафтола.

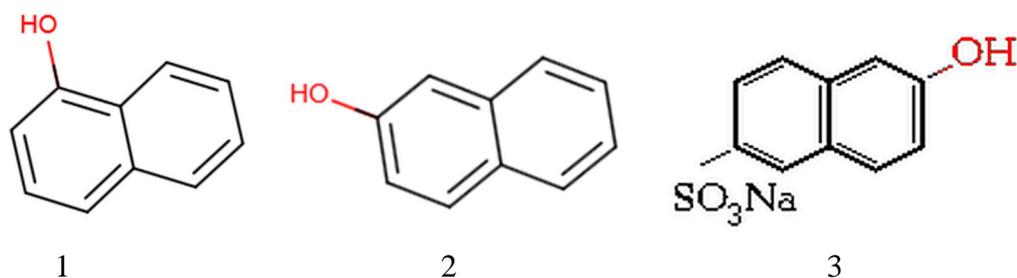


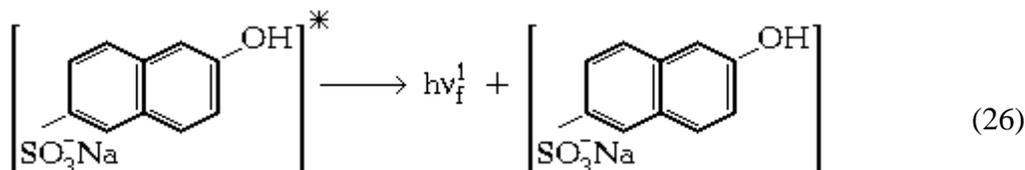
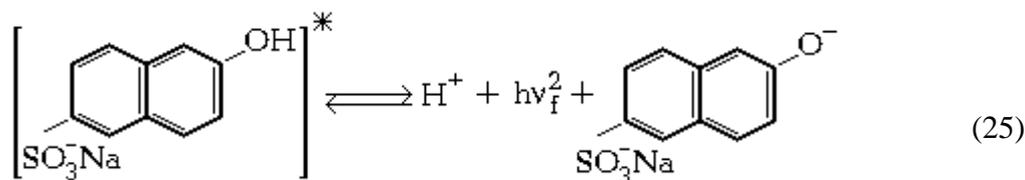
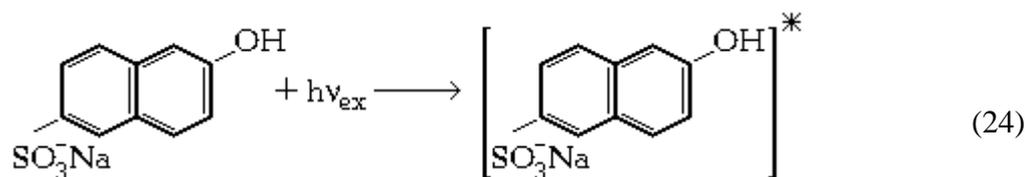
Рис. 2.8. Структурные формулы α -нафтола (1), β -нафтола (2) и натриевая соль β -нафтол-6-сульфат кислоты

Исследование особенностей диссоциации нафтолов в растворах различного состава активно продолжают [296, 300-302]. Однако к началу наших исследований можно указать лишь одну работу, в которой авторы отмечают сильное влияние стенки кюветы на кинетику процесса фотодепротонизации нафтола, не устанавливая связь с природой поверхности стенки. Позже работы по изучению динамики протонов в растворе вблизи стенок продолжились (см., например, [303]), появились работы, посвященные увеличению адсорбции нафтола из воды на поверхность и определению наличия нафтола в воде с использованием его адсорбции на полимеры [304, 305]. Сам факт влияния стенки на депротонизацию молекул и динамику протонов натолкнул нас на мысль использовать нафтолы в качестве индикаторов ПЭС на поверхности диэлектриков и полупроводников.

2.2.1. Особенности диссоциации молекул нафтолов в растворе и на границе раствор – стенка.

Молекула нафтола после оптического возбуждения ($h\nu_{ex}$) может либо отдать часть этой энергии на отрыв протона, превращаясь в анион-радикал, либо излучить всю полученную энергию в виде кванта флуоресценции, что может быть выражено схемами (24) – (26) для случая β Na (в форме натриевой соли β -нафтол-6-сульфат кислоты).

Константа скорости суммарной реакции включает три составляющие: $K = K_{dis} + K_{nr} + K_r$, т.е. диссоциативную, безызлучательную и излучательную константы, соответствующих скоростям реакций (25), (26).



Спектр флуоресценции нафтола состоит из двух полос, из которых более длинноволновая $h\nu_{\text{f}}^2$ соответствует излучению аниона после отрыва протона. Соотношение интенсивностей этих полос $h\nu_{\text{f}}^1$ и $h\nu_{\text{f}}^2$ соответствует степени диссоциации молекул в данном сольватном окружении. Исследования "превращения" спектра люминесценции β -нафтола в водных растворах серной кислоты из "молекулярного" в "анионный", проведенные Форстером [306], показали, что протон принимает участие во внутренней конверсии, ответственной за тушение люминесценции. Подтверждением послужило то, что дейтерирование привело к существенному увеличению квантового выхода люминесценции. Качественно схемы процессов диссоциации и фотодиссоциации других нафтолов те же. Отличаются пороги возбуждения $h\nu_{\text{ex}}$ и полосы фотолюминесценции $h\nu_{\text{f}}^1$ и $h\nu_{\text{f}}^2$. Константа скорости существенно зависит от концентрации раствора.

Время жизни возбужденного состояния αNa составляет $\tau = 30$ пс для водного раствора (10^{-4} М) и $\tau = 6$ нс для чисто этанолового раствора, в котором отсутствует диссоциация нафтола, а вблизи от поверхности кварцевой кюветы с водным раствором (на расстоянии $d \leq 2.5$ нм) – $\tau = 5.8$ нс, что также указывает на полную блокировку процесса сольватации протона [299]. В водном растворе αNa протону не нужно преодолевать энергетический барьер для того, чтобы уйти от молекулы [297]. В отличие от αNa в растворе βNa протон не так легко покидает молекулу [299]. Эту особенность βNa использовали для исследования структуры первой координационной сферы в воде в работе [298], где было показано, что протонная диссоциация из возбужденного состояния молекулы активизируется минимальным водяным кластером, состоящим из 4 молекул. В такой схеме конечное состояние гидратированного протона обозначается $(\text{H}_9\text{O}_4^+)_{\text{aq}}$ [299].

Для водных растворов α - и β -нафтолов было показано, что вероятность фотодиссоциации нафтола зависит от наличия свободных молекул акцепторов, например, четырех молекул воды для связывания каждого протона [297-299]. Вопрос об условиях фотодиссоциации в поверхностных фазах, как мы отмечали выше, остался открытым [299].

Далее приведены результаты наших исследований взаимодействия молекул нафтолов с поверхностью твердого тела. Рассмотрим в первую очередь условия диссоциации на поверхности диэлектрика и полупроводника.

2.2.2. Диссоциация нафтолов при адсорбции на поверхности диэлектрика и полупроводниковых структур.

Как было показано в п.2.2.1, стенка кюветы оказывала заметное влияние на люминесценцию водных растворов нафтола, однако, природа этого эффекта не была раскрыта.

Первым этапом наших исследований было выяснение роли собственно поверхности в диссоциации нафтола. Для того чтобы исключить влияние электронной подсистемы полупроводника, естественно было выбрать модельный диэлектрик. В качестве такового для дальнейшего сравнения с ДП-структурой Si-SiO₂ был выбран аморфный плавленый кварц, свойства которого близки к свойствам пленок диоксида кремния [26].

Чистота плавленого кварца (кварцевого стекла), контролировалась измерением спектра пропускания, спектров фотолюминесценции, а также ЭПР. Заметные концентрации примесных ионов, в т.ч. парамагнитных, отсутствовали. Коэффициент шероховатости (отношение общей площади поверхности к геометрической) согласно данным адсорбционных измерений [26] составлял ~50–100. Пластины размерами 20 × 10 мм перед измерениями спектров фотолюминесценции обрабатывались хромпиком и затем многократно промывались дистиллированной водой.

Для экспериментов были выбраны α -нафтол (α Na) и β -нафтол в виде натриевой соли β -нафтол-6-сульфат кислоты (β Na) (х.ч.), различающиеся энергией активации фотодепротонизации. В соответствии со степенью растворимости нанесение α Na на поверхности образцов производилось из этанолового раствора, а β Na – из водного. Адсорбция α -нафтола (α Na) на поверхность производилась путем выдерживания образца в насыщенном растворе красителя в этаноле с последующей промывкой в проточном этаноле. В экспериментах с β -нафтол-6-сульфаткислотой (β Na) исходной мы назвали поверхность, полученную после отмытки в воде. Структурные формулы использованных нафтолов приведены на рис. 2.8.

Спектр флуоресценции адсорбированного на кварце βNa имеет два максимума – рис. 2.9 [49A]. Длинноволновый максимум при $\lambda_f^2 = 455$ нм ($h\nu_f^2 = 2.73$ эВ) соответствует, согласно [297, 299], депротонизованным анион-радикалам βNa , а коротковолновый максимум при $\lambda_f^1 = 412$ нм ($h\nu_f^1 = 3.01$ эВ) – недепротонизованным молекулам. Для сравнения на рис. 2.9 приведен спектр флуоресценции βNa в водном растворе (кривая 1), который иллюстрирует присутствие только длинноволновой компоненты $\lambda_f^2 = 462$ нм ($h\nu_f^2 = 2.69$ эВ), что свидетельствует о полной депротонизации всех молекул. Небольшой сдвиг максимумов $\Delta\lambda_f = 7$ нм на кривых 1 и 2 связан с воздействием межмолекулярных сил на поверхности [11A].

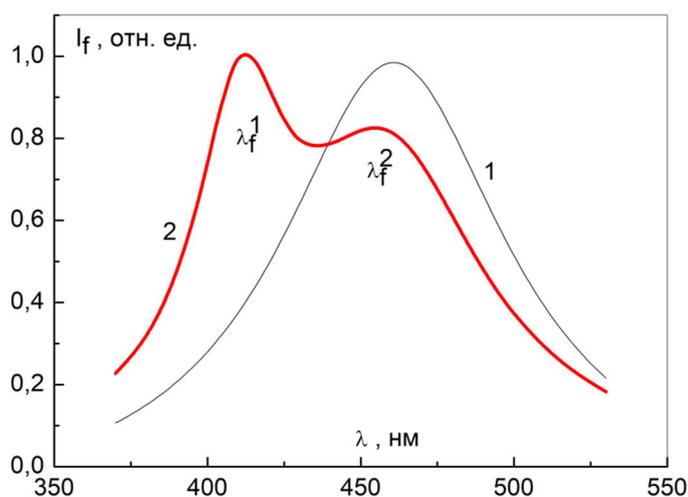


Рис. 2.9. Спектры флуоресценции βNa в водном растворе концентрации $c = 10^{-3}$ моль/л – кривая 1, на поверхности плавленого кварца ($N_n = 10^{14}$ см $^{-2}$) – кривая 2

Согласно результатам многочисленных экспериментов по изучению флуоресценции адсорбированных молекул красителей (см. литературу в [26A]), проведенных на кафедре общей физики и молекулярной электроники физфака МГУ, при потоке возбуждающего света $I \sim 10^{15}$ квант/(см 2 ·с) и концентрации молекул, близкой к монослойному покрытию в адсорбированной фазе, поглощается $\sim 10^{-3}$ от числа падающих квантов, т.е. концентрация фотовозбужденных молекул не превышает $\sim 10^{12}$ см $^{-2}$ при общей концентрации молекул βNa на поверхности $N_n \sim 10^{14}$ см $^{-2}$. Соотношение интенсивностей полос люминесценции, соответствующих депротонизованным (λ_f^2) и недепротонизованным (λ_f^1) молекулам, как следует из рис. 2.9 (кривая 2), составляет 30 и 70% при $N_n \sim 10^{14}$ см $^{-2}$. Если предположить, что коэффициенты экстинкции для обеих форм фотовозбужденных молекул βNa не сильно отличаются, что часто допустимо при качественных оценках, то концентрация депротонизованных молекул не превышает $3 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$, что близко к концентрации собственных протонов ($\sim 10^{11}$ см $^{-2}$) в адсорбированной пленке воды на поверхности кварца, возникающих в результате гетеролитической термической диссоциации $(\text{H}_2\text{O})_k$ (см. п.2.1.2).

Теперь рассмотрим влияние электронной подсистемы полупроводника на процессы темновой и фотодепротонизации адсорбированных молекул нафтаола [50A]. В отличие от диэлектрика (кварца), выход флуоресценции βNa , адсорбированного на реальной и окисленной поверхности, при возбуждении ксеноновой лампой (поток квантов $I \sim 10^{15}$ квант/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)) был очень слабый. Однако, как на кремнии, так и на германии качественно сохранялся двугорбый характер спектра, что свидетельствует о депротонизации части молекул нафтаола. Причина низкой интенсивности люминесценции, скорее всего, связана с тем, что энергия фотовозбужденных молекул нафтаола в основном расходуется на опустошение ЛД $^{\pm}$ в слое SiO_2 (GeO_2) на реальной поверхности кремния (германия) и стимулирование межзонных переходов в самом кремнии (германии). Этот эффект фотосенсибилизированного опустошения ловушек подробно описан в п. 1.1.3. Для того, чтобы повысить интенсивность люминесценции, для ее возбуждения мы использовали азотный лазер (поток квантов $I \sim 10^{18}$ квант/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)). На рис. 2.10. представлен спектр люминесценции βNa на окисленном кремнии, который качественно согласуется с аналогичным спектром на плавленном кварце (рис. 2.9). Виден значительный сдвиг длинноволнового максимума $\Delta\lambda_f = 45$ нм и увеличение степени депротонизации адсорбированных молекул βNa до 50% (на кварце – 30%). Последнее обусловлено появлением развитой электронной подсистемы. Конечно на это соотношение (50 / 30) влияет различие химической гетерогенности поверхности кварца SiO_2 и структуры Si-SiO_2 , травленной в СР, о котором мы говорили выше.

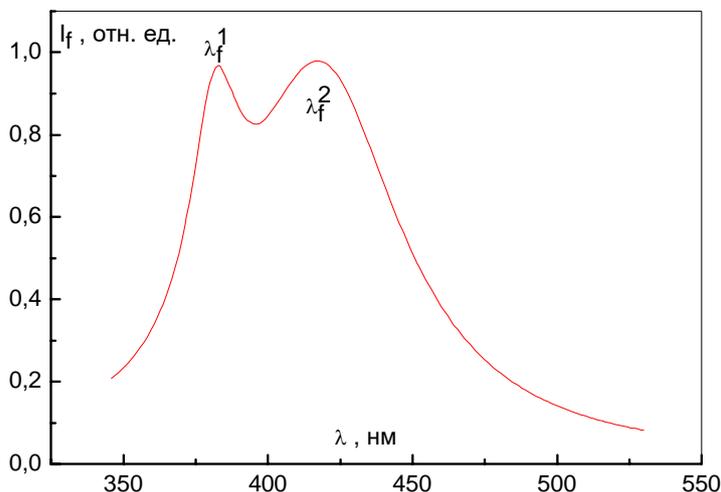


Рис. 2.10. Спектр флуоресценции βNa (концентрация $\sim 10^{14}$ см^{-2}), адсорбированного на поверхности структуры Si-SiO_2 (термически окисленный при $T = 1070\text{--}1270$ К кремний с толщиной оксида $d \approx 100$ нм)

Дополнительное подтверждение депротонизации молекул α -нафтаола дали темновые электрофизические измерения (см. 2.4.1.).

В дальнейшем для изучения изменений в электронной подсистеме кремния в качестве адсорбата использовался αNa , который в растворах, согласно п. 2.2.1, обладает более низкой энергией депротонизации.

Рассмотрев особенности диссоциации и люминесценции нафтолов на поверхности диэлектрика и полупроводника по сравнению с растворами, перейдем к представлению результатов наших исследований влияния продуктов такой диссоциации на электрофизические процессы на поверхности. Сначала обсудим, как наличие адсорбированных молекул нафтола влияет на поверхностную проводимость диэлектрика.

2.3. Фотостимулированная протонная проводимость на поверхности диэлектрика.

Исследование слабых поверхностных токов мы проводили в экранированной вакуумной ячейке. Для измерения протонной электропроводности использовали многосекционную структуру из вложенных друг в друга золотых гребенок – рис. 2.11, напыленных на поверхность кварцевого диска (диаметр 60 мм, толщина 10 мм). Общая длина зазора между электродами составляла $L = 185$ мм, ширина зазора $d = 0.2$ мм. До напыления золотых электродов поверхность плавленого кварца полировали по 11 классу чистоты, а затем травили в СР-4 (см. п. 1.1.1). Токи $I \sim 10^{-15}$ А измеряли с помощью электрометра У1-6 по методике постоянных токов. Использованное напряжение $U = 15$ В соответствовало линейному участку вольт-амперной характеристики структуры. Удельная поверхностная проводимость рассчитывалась по общепринятой формуле $\sigma_H = d \cdot I / (L \cdot U)$. Амплитуда шума соответствовала $\sim 5 \cdot 10^{-20}$ Ом $^{-1}$.

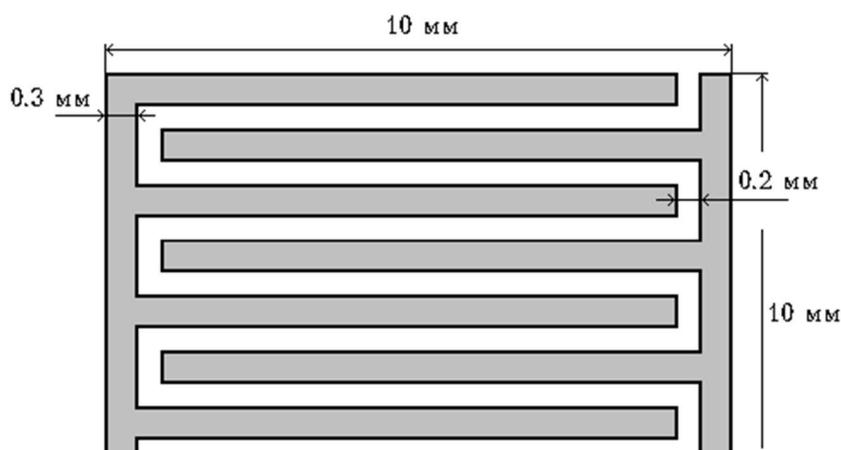


Рис. 2.11. Схема гребенки для измерения проводимости на поверхности кварца

Освещение структуры с нанесенным βNa с целью изучения фотоиндуцированной проводимости производилось ксеноновой лампой сверхвысокого давления лампой ДКСШ-500 через монохроматор МУМ.

Перед напуском паров воды измерительная ячейка откачивалась до давления 10^{-2} Па. Дистиллированная вода, залитая в ампулу, предварительно с целью удаления растворенных в ней газов неоднократно подвергалась циклической обработке: заморозке до температуры жидкого азота и одновременной вакуумной откачке и размораживанию, но уже без откачки. Цикл повторялся до тех пор (обычно 3-4 раза), пока после размораживания на стенках ампулы прекращалось выделение пузырьков газа. Необходимое давление паров воды в ячейке задавалось температурой ампулы с водой. Температура образцов поддерживалась с помощью контроллера с медь-константановой термопарой на уровне 298 ± 0.5 К. Часть измерений проводилась на поверхности кварца, предварительно прогретой до $T = 375$ К.

Фотоиндуцированная протонная проводимость на поверхности кварца. Источниками информации о протонных процессах в поверхностной фазе диэлектрика являлись данные измерения поверхностной темновой электропроводности σ_d (рис. 2.12) и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$ (рис. 2.13 и 2.14), а также спектры флуоресценции βNa (рис. 2.9) [49A]. Использование гребенки электродов позволило регистрировать сигнал от темновой протонной электропроводности σ_d^p , начиная с $N_{H_2O}^h \sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2.12 кривая 1), что на три порядка ниже порога чувствительности измерений, проведенных до начала наших работ [281] (см. рис. 2.1). Абсолютные значения темновой проводимости σ_d в области $N_{H_2O}^h > 10^{14} \text{ см}^{-2}$ лежат ниже данных работы [281] (см. рис. 2.12 кривые 1 и 3), что указывает на предельно низкую, по сравнению с предыдущими работами, концентрацию примесных ионов на поверхности.

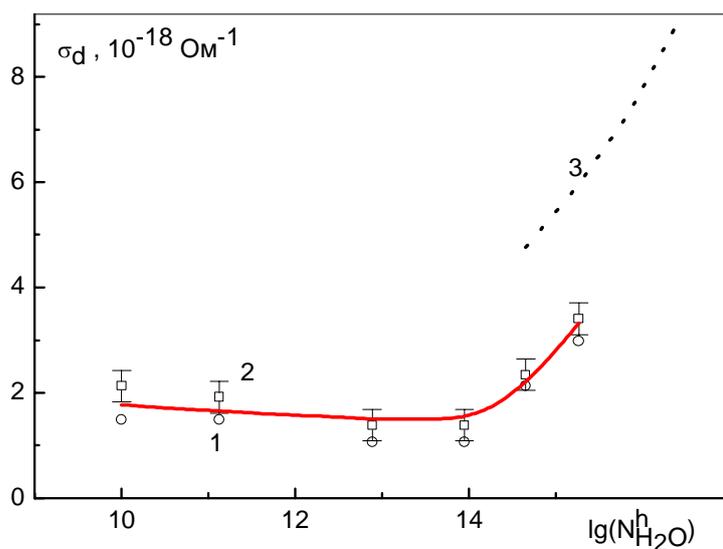


Рис. 2.12. Зависимость темновой поверхностной протонной проводимости кварца σ_d без βNa – 1 и с адсорбированными молекулами βNa ($N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) – 2 от концентрации молекул $(H_2O)_v$ на поверхности плавленого кварца $N_{H_2O}^h$. Пунктир – данные для σ_d , полученные в работе [281] – 3

Адсорбция молекул βNa при заполнениях поверхности кварца молекулами воды до $N_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{14} \text{ см}^{-2}$ без освещения приводила к незначительному (почти в пределах точности измерений) росту темновой проводимости σ_d – рис. 2.12 (кривые 1 и 2) и оставалась неизменной вплоть до относительных концентраций $N_n/N_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$. С ростом $N_{\text{H}_2\text{O}}$, начиная с $N_{\text{H}_2\text{O}} > 10^{14} \text{ см}^{-2}$, величина σ_d начинает расти, что, согласно п.2.1.2, связано с увеличением подвижности протонов μ_H от 0.6 до $1.8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при концентрации собственных протонов $n_H \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Дальнейший рост σ_d с ростом концентрации молекул воды ($N_{\text{H}_2\text{O}} > 10^{14} \text{ см}^{-2}$) обязан разрастанию кластеров молекул воды и увеличению числа линий тока.

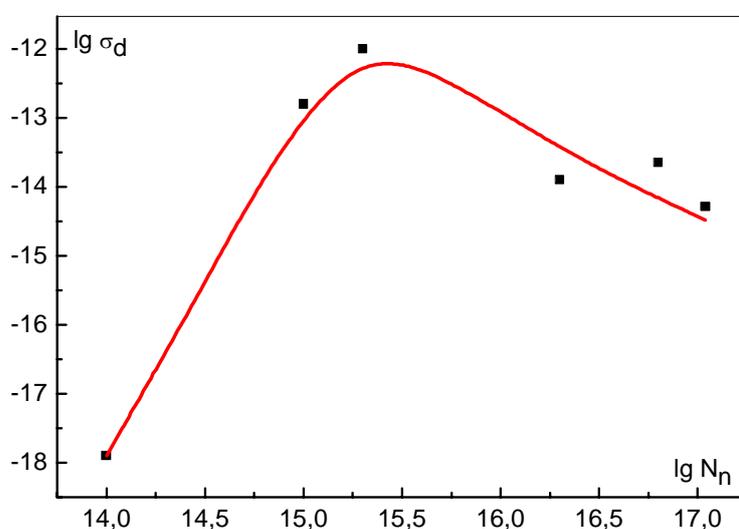


Рис. 2.13. Зависимость темновой протонной проводимости на поверхности кварца σ_d от концентрации адсорбированных молекул βNa

Темновая проводимость σ_d образца кварца, гидратированного до $N_{\text{H}_2\text{O}} \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$, как видно из рис. 2.13, с увеличением концентрации N_n молекул βNa растет из-за увеличения концентрации депротонизованных молекул. Однако при концентрации молекул $N_n > 10^{14} \text{ см}^{-2}$ наблюдается падение σ_d , скорее всего связанное с проводимостью вдоль начинающей формироваться пленки адсорбированного нафтола [49А].

При освещении поверхности кварца, содержащей только адсорбированную воду, не наблюдалось изменения σ_d , что указывает на отсутствие заметных тепловых эффектов при освещении. Освещение структуры, содержащей в адсорбционной фазе молекулы βNa , в области собственного поглощения нафтола сопровождалось ростом электропроводности $\Delta \sigma_{\text{ph}}^p$, индуцированной светом.

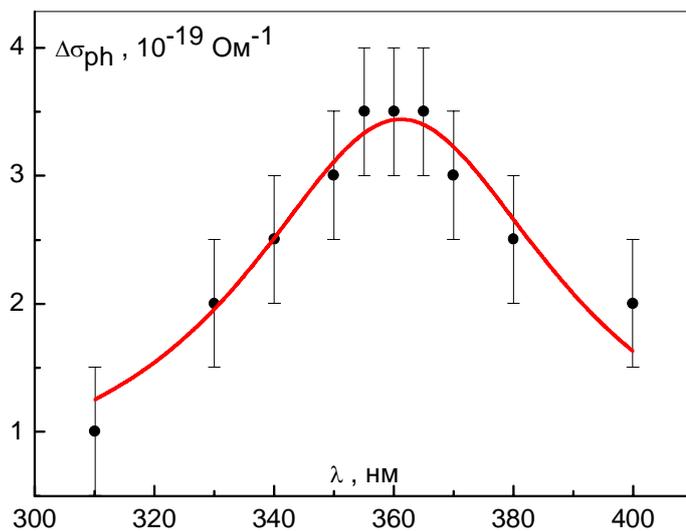


Рис. 2.14 Спектр поверхностной фотопроводимости кварца с адсорбированными молекулами βNa ($N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) при концентрации воды $N_{\text{H}_2\text{O}}^h \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, нами был обнаружен новый поверхностный эффект – протонная фотопроводимость $\Delta\sigma_{\text{ph}}^p = \sigma_{\text{ph}}^p - \sigma_{\text{d}}^p$. Как видно из спектральной зависимости $\Delta\sigma_{\text{ph}}^p$ на рис. 2.14, максимум протонной фотопроводимости близок к полосе поглощения нафтолов в растворах [299] $\lambda_a \approx 360 \text{ нм}$. Положение максимума протонной фотопроводимости в исследованном диапазоне заполнения поверхности молекулами воды (от $\sim 10^{10}$ до $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$) практически не изменялось.

До заполнения адсорбированной водой $N_{\text{H}_2\text{O}}^h \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ зависимость протонной фотопроводимости $\Delta\sigma_{\text{ph}}^p$ от концентрации адсорбированных молекул воды (рис. 2.15) повторяет ход соответствующей зависимости темновой протонной проводимости σ_{d}^p – рис. 2.12. Существенное различие обнаруживается при концентрации $N_{\text{H}_2\text{O}}^h > 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Протонная фотопроводимость $\Delta\sigma_{\text{ph}}^p$ начинает резко падать – рис. 2.15. Последнее связано, скорее всего, с дезактивацией части молекул βNa . С ростом числа молекул воды, окружающих адсорбированную молекулу βNa , энергия, запасенная фотовозбужденной молекулой нафтола, может расходоваться не на отрыв протона (схема (25)), а на конкурирующий процесс – на возбуждение колебательных мод окружающих молекул воды через межмолекулярную конверсию. Отметим, что передача колебательной энергии от молекулы βNa , содержащей ОН-группу, к молекулам воды вполне реальна из-за вибронных эффектов [26А] благодаря перекрытию колебательных мод ОН-групп. Заметим, что диссипация энергии возбужденных адсорбированных молекул при высоких заполнениях отмечалась и в случае медленной релаксации АПЭС [32].

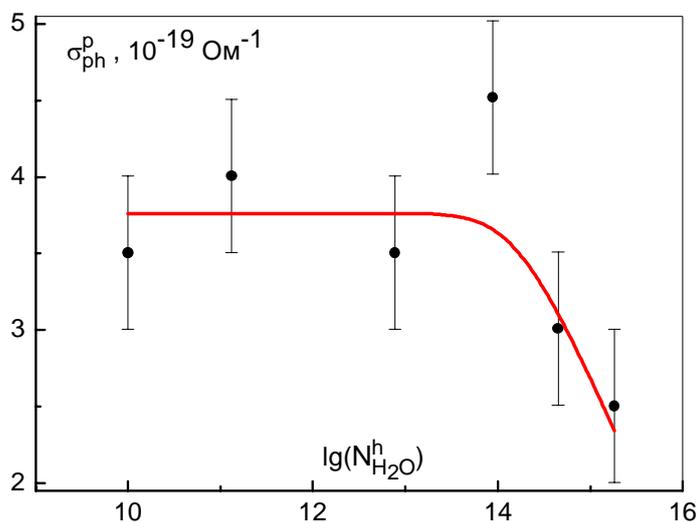


Рис. 2.15. Зависимость поверхностной протонной фотопроводимости кварца $\Delta\sigma_{\text{ph}}^p$ с адсорбированными молекулами βNa ($N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) в максимуме спектральной чувствительности βNa ($\lambda = 360 \text{ нм}$) от концентрации молекул $(\text{H}_2\text{O})_B$ [49А].

Исходя из концентрации "фотопротонов" $n_H \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, мы оценили их подвижность $\mu_H \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в электрическом поле $E = 750 \text{ В/см}$ в области $N_{\text{H}_2\text{O}}^h$ от 10^{10} до 10^{14} см^{-2} . Она на много порядков ниже темновой подвижности носителей заряда в обычной чистой воде ($\mu_H \sim 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) и приближается к темновой подвижности в инверсионных каналах МДП-структур (рис. 2.2). Скорее всего, переносчиками положительного заряда являются не сами протоны, а их ассоциаты с адсорбированными молекулами воды (например, ионы гидроксония H_3O^+). Мы еще вернемся к этому вопросу в разделе 2.4.3. Здесь же отметим, что для столь гетерогенной адсорбционной фазы воды благодаря присутствию на поверхности кластеров молекул H_2O , соединенных мостиками водородных связей, приведенные значения подвижности имеют чисто феноменологический смысл, характеризующий транспорт зарядов в адсорбированной фазе. Различия в структуре гидратного покрова чистого SiO_2 (кварц) – рис. 2.12 и 2.14 и термически выращенного оксида кремния в МДП-структурах – рис. 2.2 ответственны за наблюдаемое различие μ_H при данной гидратации поверхности.

Нам удалось выяснить особенности диссоциации и фотодиссоциации молекул красителей-фотокислот (нафтолов) на поверхности полупроводников и диэлектриков, а также влияние отдаваемых ими протонов на поверхностную проводимость. Рассмотрим теперь результаты наших исследований взаимодействия продуктов диссоциации нафтола с различными группами поверхностных состояний в системе диэлектрик-полупроводник.

2.4. Влияние продуктов диссоциации фотокислот на спектр и кинетические параметры поверхностных состояний полупроводника.

В качестве исследуемых систем мы выбрали структуры Ge_p и Si_p . Накопленный значительный материал о ПЭС, исследования влияния адсорбции различных молекул, воздействия поперечных электрических полей, видимого света и жесткого оптического излучения указывают на пути разделения влияния молекул нафтолов на ловушки диэлектрика ЛД[±] (SiO_2 , GeO_2) и на электронные параметры межфазных границ ($Si-SiO_2$ и $Ge-GeO_2$). Поскольку фотодепротонизация нафтолов происходит при освещении квантами энергий, соответствующих области отрицательного заряжения ЛД⁻ GeO_2 , а оксидная пленка SiO_2 реальной поверхности кремния может быть нечувствительной в указанной полосе, то для изучения влияния фотодепротонизации нафтала предпочтителен кремний. С другой стороны, электрофизические параметры структуры $Si-SiO_2$ менее чувствительны к изменению ее степени гидратации в широком диапазоне p/p_s , в то же время диссоциация нафтала сильно зависит от наличия акцепторов протонов, например, молекул воды. Поэтому для изучения связи диссоциации нафтолов с наличием молекул воды более удобной оказывается реальная поверхность германия, гидратированная в разной степени.

Описание основных способов обработки поверхности германия и кремния приведено в п. 1.1.1. Часть люминесцентных измерений проводилась на термически окисленных образцах Si с толщиной оксида SiO_2 100 нм.

Измерения кинетик эффекта накопления и медленной релаксации методами эффекта поля и поверхностной проводимости. Измерение основных электрофизических параметров поверхности полупроводников: поверхностного потенциала Y_s , полного ее заряда Q_s , а также влияния продуктов диссоциации нафтала на разные группы ПЭС производилось методом эффекта поля на большом синусоидальном сигнале в комбинации со стационарной фотопроводимостью, а в случае Si использовалась методика измерения проводимости образца при приложении постоянного поля. После нанесения нафтолов измерения электрофизических параметров проводились после установления равновесия в АПЭС и протонной подсистеме.

Методики измерений медленной релаксации и эффекта накопления на реальных поверхностях Ge_p и Si_p хорошо известны [2], поэтому подробного описания здесь приводить не будем. Отметим, что в установке была предусмотрена возможность одновременной или раздельной подачи на полевые электроды постоянного и переменного поперечного поля. Кинетики медленной релаксации на образцах Ge после включения и выключения дополнительного поперечного постоянного поля ± 100 В измерялись по сдвигу минимума

кривой эффекта поля вдоль оси индуцированного в полупроводник заряда. Изменение накопленного на МСГ заряда измерялось с точностью до $\Delta Q \sim 10^9$ элем.зар./см² или 1–3%. Измерения проводимости образцов Si после включения и выключения постоянного поперечного поля от источника $U = 300$ В производилось с помощью цифрового вольтфарадомметра Р-385.

Измерения кинетик релаксации эффекта накопления проводились методом эффекта поля на образцах германия после длительного выдерживания в поперечном переменном поле с частотой 50 Гц и амплитудой 280 В. Для этой цели использовался генератор ГЗ-33.

Измерения кривых захвата на быстрые состояния, плотности быстрых состояний и эффективной скорости поверхностной рекомбинации. Для проведения исследований методом эффекта поля образцы структур Ge-GeO₂ и Si-SiO₂ закреплялись в держателе из полированного оптического кварца с полупрозрачным полевым электродом из SnO₂. Между полевым электродом и образцом помещалась прозрачная диэлектрическая прокладка из слюды телевизионной "А" толщиной 15–20 мкм. Конструкция держателя обеспечивала возможность одновременного применения методики эффекта поля и проведение оптических засветок квантами энергий от 2 до 4 эВ. Прижимные гайки, шайбы и болты изготовлялись из нержавеющей стали. Держатель с установленным образцом монтировался на молибденовых токовводах в кварцевую измерительную ячейку, откачиваемую до давления $\approx 10^{-2}$ Па.

Расчеты равновесного потенциала поверхности $Y_s = Y_{s0}$ и кривых захвата на БС $Q_{fs}(Y_s)$ производились путем сопоставления экспериментальных кривых $\Delta G_{ss}(Q_{i_n,d})$ с теоретическими зависимостями $\Delta G_s(Y_s)$ поверхностной проводимости и заряда в ОПЗ от изгиба зон $Q_{sc}(Y_s)$ [68] с помощью специально созданной компьютерной программы. Плотность БС $N_{fs}(Y_s)$ рассчитывалась путем численного дифференцирования кривой захвата также с помощью указанной программы по общепринятой формуле:

$$N_{fs} = (1/4qkT) \cdot (dQ_{fs}/dY_s). \quad (27)$$

При измерениях эффективной скорости поверхностной рекомбинации S калибровка производилась по измерению эффективного времени жизни при $Y_s = Y_{s0}$ на кривой спада фотопроводимости (методика описана в [68]). Для освещения образцов при снятии зависимости $S(Y_s)$ использовалась лампа мощностью 90 Вт, работающая от источника постоянного стабилизированного напряжения. Образцы освещались прямоугольными импульсами света ($\lambda > 480$ нм) длительностью ≈ 3 мс, что обеспечивало стационарность фотовозбуждения. Частота следования импульсов, формируемых механическим

прерывателем, подбирались не кратной частоте поперечного поля. При этом на экране осциллографа наблюдались две четкие кривые эффекта поля: темновая и стационарной фотопроводимости.

Специфика объекта исследования (молекулы αNa и βNa , адсорбированные на поверхности полупроводниковых структур) требовала проведения измерений S при дополнительной подсветке $\lambda = 365$ нм, которая производилась лампой ДКСШ-500 через монохроматор МУМ. Поскольку при $\lambda = 365$ нм наблюдается заметное заряджение ЛД $^{\pm}$ структуры Ge-GeO $_2$, то снятие кривых захвата и скорости поверхностной рекомбинации необходимо проводить только после достижения кинетического насыщения заброса заряда на ЛД, которое в нашем случае происходит в течение 5–20 мин.

Предварительный прогрев образцов производился как пропусканьем тока через образцы, так и печью, подогревавшей держатель. В последнем случае температура устанавливалась контроллером с медь-константановой термопарой, находившейся в одинаковых с образцом температурных условиях. Образцы прогревались до $T = 375$ К. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Исследование оптического заряджения ловушек диэлектрика. Измерения спектров оптического заряджения (ОЗ) ловушек диэлектрика структур Si-SiO $_2$ и Ge-GeO $_2$ проводились на установке, состоявшей из лампы ДКСШ-500, монохроматора МУМ и набора кварцевых линз.

Перезарядка ЛД (см. рис. 1.16) производилась путем фотоинъекции носителей заряда из объема полупроводника в результате облучения светом с энергией квантов $h\nu > 4$ эВ для Si-SiO $_2$ и $h\nu > 2$ эВ для Ge-GeO $_2$. Анализ кинетики заряджения образцов $Q_{\text{ЛД}}(t)$ показывает, что величина ОЗ достигает насыщения при времени освещения $t > 5$ –20 мин. При таких длительностях засветок вид спектров ОЗ уже не зависит от значения t . Спектры ОЗ структур Si-SiO $_2$ и Ge-GeO $_2$ снимались методом последовательных одинаковых по длительности засветок при ступенчатом увеличении энергии квантов падающего на образец монохроматического света.

Измерение величины заряджения ЛД Q_{SS} проводилось по сдвигу минимума кривой эффекта поля. Изменение накопленного в ЛД заряда Q_{SS} определялось с точностью $\approx 3\%$.

2.4.1. Влияние адсорбированных молекул нафта на электронные процессы на поверхности структуры Si-SiO $_2$.

Влияние адсорбции молекул нафта на релаксацию заряда АПЭС реальной поверхности кремния (темновые процессы). Перед исследованием влияние

фотодепронизации мы изучили влияние депротонизации молекул α -нафтола в отсутствие освещения на медленную релаксацию заряда АПЭС реальной поверхности кремния. Заметим, что корректные измерения равновесного эффекта поля на использованном высокоомном кремнии возможны только при повышенных температурах ($T_b \approx 370$ К), когда характерное время межзонных переходов становится много меньше периода действия поперечного переменного электрического поля [1, 307]. Однако, проведение измерений при таких температурах делает невозможным исследование роли водородно-связанной воды $(H_2O)_b$, которая удаляется при 370 К [26]. Поэтому мы судили об изменениях заряда поверхности ΔQ_{ss} по изменению темновой поверхностной проводимости $\Delta\sigma$, пересчитывая $\Delta\sigma$ в ΔQ_{ss} из имеющейся зависимости $Q_{ss}(Y_s)$, полученной методом эффекта поля на аналогичном высокоомном кристалле кремния [1]. Измерения электрофизических свойств проводились на трех образцах кремния с разной степенью гидратации поверхности. Для удобства введем следующие обозначения:

- 1) Si1 – поверхность, полученная после длительной откачки до давления 10^{-2} Па при $T_b = 300$ К, на которой практически отсутствуют водородно-связанные молекулы воды $(H_2O)_b - N_{H_2O}^h \sim 10^{11}$ см $^{-2}$, а концентрация координационно-связанных $(H_2O)_k$ составляет $N_{H_2O}^c \sim 10^{13}$ см $^{-2}$ (см. [26]);
- 2) Si2 – поверхность после напуска паров воды до давления 1.3 Па ($N_{H_2O}^h \sim 10^{13}$ см $^{-2}$ и $N_{H_2O}^c \sim 10^{13}$ см $^{-2}$) и
- 3) Si3 – поверхность после выдерживания в парах воды при давлении 10 Па ($N_{H_2O}^h \sim 10^{15}$ см $^{-2}$, $N_{H_2O}^c \sim 10^{13}$ см $^{-2}$).

После нанесения α -нафтола и удаления части водородно-связанных молекул воды $(H_2O)_b$ на наиболее дегидратированных образцах Si1 наблюдалось заметное отрицательное зарядение поверхности, которое согласно проведенным оценкам соответствующее заряду поверхности $Q_{ss} \sim -10^{12}$ эл. зар./см 2 . Таким образом, молекулы α Na на рассматриваемой поверхности кремния создают свои акцепторные ("нафтоловые") АПЭС.

Рассмотрим теперь влияние адсорбированных молекул воды на АПЭС, образованные после адсорбции нафтола. Для подтверждения того, что $(H_2O)_k$ на исследованной поверхности (до адсорбции нафтола) являются активными ПД-центрами, генерирующими собственные протоны, мы использовали метод люминесцентных молекулярных зондов (см. п. 2.3 и [60]). В качестве зондов использовались молекулы красителя метиленового синего, являющегося акцептором протонов. Изменение заряда поверхностных ЭА-центров (см. п. 1.1.1) осуществлялось с помощью фотоинжекции электронов и дырок в оксидную пленку

SiO₂ из полупроводника (см. рис. 1.16). Методика оптического заряжения описана в начале раздела 2.4.

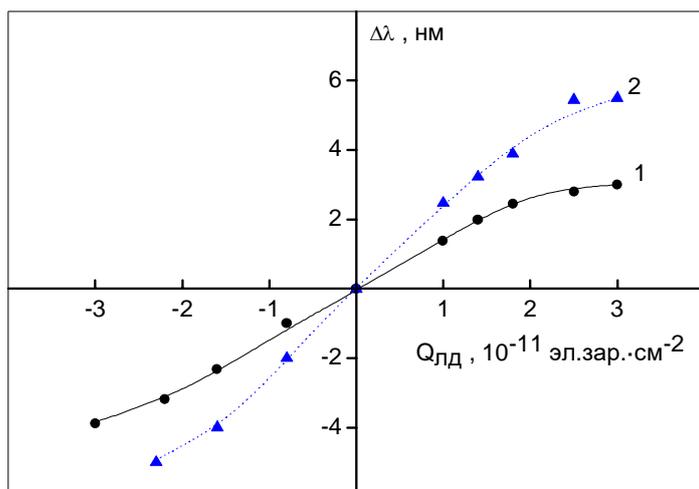


Рис. 2.16. Зависимость сдвига максимума флуоресценции $\Delta\lambda_m$ молекул метиленового синего в структуре Si-SiO₂ (1) и кристаллического фиолетового в структуре Ge-GeO₂ (2) [63] от оптического заряда ловушек диэлектрика Q_{ЛД}. Образцы вакуумировались при T_в = 300 К.

На рис. 2.16 представлена зависимость штарковского сдвига максимума флуоресценции $\Delta\lambda_m$ этих молекул от величины и знака заряда, фотоинжектированного из полупроводника на ловушки диэлектрика Q_{ЛД}. Как видно из рис. 2.16, с увеличением отрицательного заряда поверхности структуры Si-SiO₂ наблюдается сдвиг максимума спектра люминесценции в фиолетовую область ($\Delta\lambda_m < 0$), причем $|\Delta\lambda_m|$ растет с увеличением заряда. Последнее соответствует уменьшению кислотности ПД-центров, т.е. уменьшению константы диссоциации k_d (см. п. 2.1.1). Захват фотоинжектированных из полупроводника дырок на дырочные ловушки ЛД⁺, напротив, приводил к смещению λ_m в длинноволновую область ($\Delta\lambda_m > 0$). Кислотность ПД-центров, т.е. k_d , при этом возрастает. Наблюдаемые изменения $\Delta\lambda_m$ и $\Delta Q_{ЛД}$ были полностью обратимыми. Отметим, что штарковский сдвиг $\Delta\lambda_m$ метиленового синего и изменение протонной кислотности сходны со случаем кристаллического фиолетового, адсорбированного на реальной поверхности германия, исследованного в [63], – кривая 2 на рис. 2.16.

Для получения информации об изменениях параметров АПЭС при появлении "нафтоловых" протонов мы исследовали медленную релаксацию заряда в этих состояниях при приложении к кристаллу постоянного поля [51-53]. Поскольку для данной системы полный заряд поверхности Q_s определяется в основном зарядом АПЭС Q_{ss} (заряд в быстрых состояниях Q_{fs} ≪ Q_{ss}), данные по релаксации дают сведения об изменении полного заряда и потенциала поверхности. На сформированную систему Si-SiO₂ + протоны нафтола + собственные протоны от (H₂O)_к накладывалось поле с разностью потенциалов 300 В,

подтягивающее из полупроводника дырки. После выключения поля заряд Q_{ss} и потенциал поверхности Y_s релаксируют к исходному состоянию.

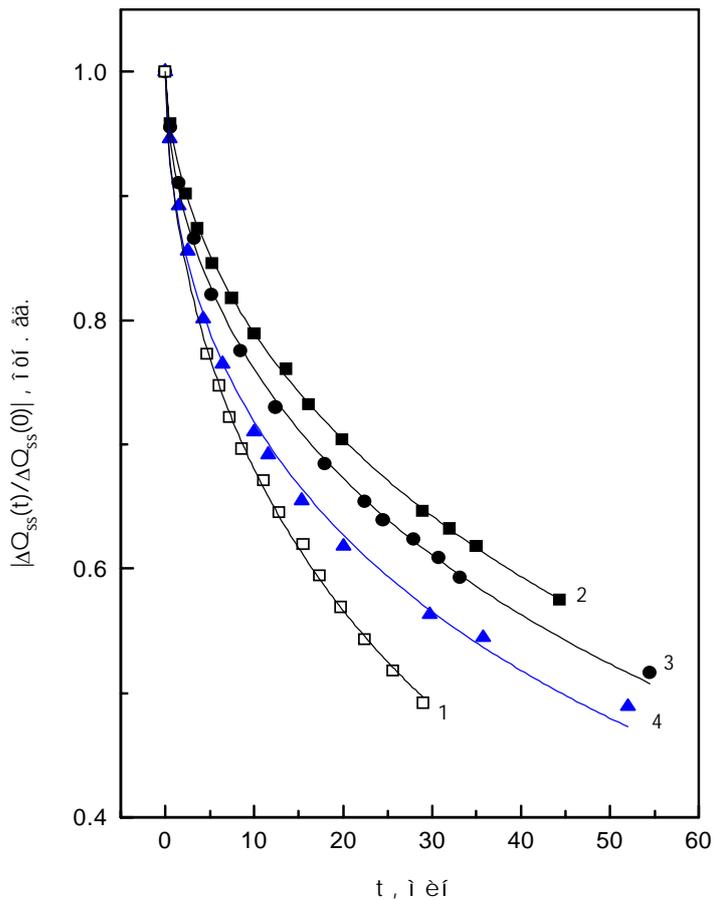


Рис. 2.17. Зависимость медленной релаксации заряда поверхности кремния без αNa (1) и с адсорбированными молекулами αNa ($N_{\text{H}} \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) (2 – 4) от концентрации водородно-связанных молекул $N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$: $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (кривые 1, 2), $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (3), $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (4)

Как видно из рис. 2.17, адсорбция αNa приводит к замедлению релаксации АПЭС, что означает изменение в спектре и кинетических параметрах (c_n и c_p). Увеличение концентрации $(\text{H}_2\text{O})_{\text{в}}$ ускорило релаксацию. Соответствующие значения времени релаксации τ_s и времени полуспада $\tau_{1/2}$, которые рассматриваются теорией медленной релаксации в [25, 32], приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Времена релаксации τ_s и полуспада $\tau_{1/2}$ заряда в АПЭС после выключения поперечного постоянного электрического поля с разностью потенциалов 300 В.

образец	Концентрация, см^{-2}			τ_s , мин	$\tau_{1/2}$, мин
	αNa	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{к}}$	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{в}}$		
Si1	-	10^{13}	10^{11}	58 ± 1	35 ± 0.6
Si1	10^{14}	10^{13}	10^{11}	125 ± 2	75 ± 1
Si2	10^{14}	10^{13}	10^{13}	113 ± 4	68 ± 2
Si3	10^{14}	10^{13}	10^{15}	93 ± 5	56 ± 3

Таким образом, появление сторонних протонов влияет на время релаксации межфазных состояний (АПЭС) либо за счет перезарядки части этих состояний, либо за счет изменения энергетического спектра указанных медленных состояний.

Следует отметить, что вызванные молекулами αNa изменения обратимым образом зависели от концентрации $(\text{H}_2\text{O})_{\text{в}} N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{h}}$. Параметры кривых релаксации совершенно обратимо изменялись в циклах адсорбции-десорбции молекул воды при $T = 300 \text{ K}$. Это указывает на слабую связь метастабильных АПЭС, созданных молекулами αNa с собственными "водяными" АПЭС $(\text{H}_2\text{O})_{\text{к}}$.

Влияние фотовозбужденных молекул нафтаола на релаксацию заряда АПЭС реальной поверхности кремния (фотоиндуцированные процессы). Ценные сведения о влиянии протонов нафтаола на медленные состояния структуры Si-SiO_2 дали эксперименты по оптическому возбуждению адсорбированных молекул αNa . Как известно, при освещении поверхности структуры Si-SiO_2 происходит зарядение ловушек диэлектрика для электронов и дырок ЛД^{\pm} , причем соотношение концентраций ЛД^- и ЛД^+ существенно зависит от обработки поверхности. Для того, чтобы разделить полосу фотодепротонизации αNa и область зарядения ЛД^{\pm} , мы использовали перекисно-аммиачную обработку реальной поверхности кремния (после обработки в травителе СР (п. 1.1.1)). Для этого реальная поверхность кремния обрабатывалась раствором ($30\% \text{ H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$; 1:1:5) в течение 5 мин с промывкой в дистилляте и сушкой на воздухе. Как следует из [308], после такой обработки освещение поверхности светом с энергией квантов в интервале от 2 до 4 эВ не приводит к зарядению как дырочных ловушек диэлектрика ЛД^+ , так и электронных ЛД^- (см. п. 1.1.1 и рис. 1.1б).

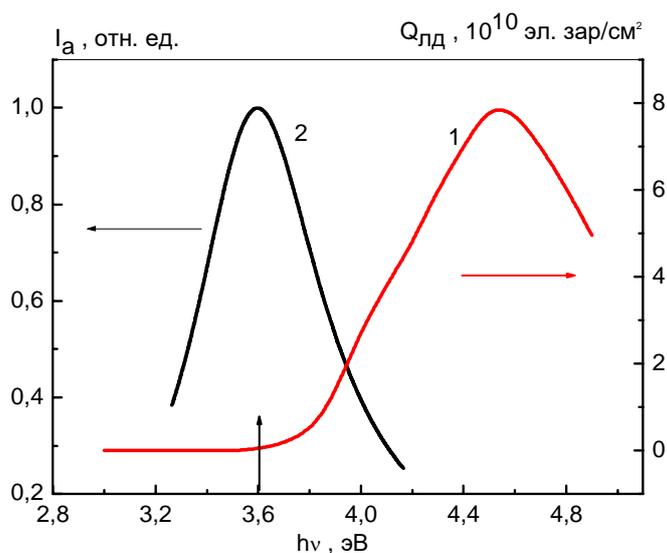


Рис. 2.18 Спектр оптического зарядения реальной поверхности кремния после перекисно-аммиачной обработки – (1) (см. [308]), и полоса поглощения αNa – (2). Вертикальной стрелкой обозначена энергия квантов, при которой проводилось изучение фотоиндуцированного эффекта

Спектр оптического заряжения имеет вид, представленный на рис. 2.18. Там же обозначена область поглощения α -нафтола. Фотовозбуждение молекул α Na производилось квантами света энергии $h\nu_{ex} = 3.6$ эВ. На рисунке видно, что максимум фоточувствительности α -нафтола сдвинут на ~ 0.4 эВ относительно края области оптического заряжения дырочных ловушек LD^+ . Действительно, при освещении в полосе возбуждения α Na мы не наблюдали каких-либо необратимых изменений фотопроводимости кремния, связанных с появлением заряженных долгоживущих ловушек в оксиде Q_{LD} , т.е. фотовозбуждение нафтола не изменило заряда LD^\pm .

Фотогенерация "нафтоловых" протонов существенно сказалась на релаксационных процессах – рис. 2.19 и таблица 2.2 [52А, 53А]. Характер релаксации зависел от концентрации водородно-связанных молекул $(H_2O)_B$. Мы наблюдали ускорение кинетики процессов релаксации заряда в АПЭС, одинаково сильное для наиболее гидратированных образцов Si2 ($\Delta\tau_s = 70 \pm 7$ мин) и Si3 ($\Delta\tau_s = 66 \pm 6$ мин). Созданные сторонними протонами фотовозбужденных молекул α Na локальные электрические поля $E_{лок}$ изменяли кинетику разряжения поверхности кремния.

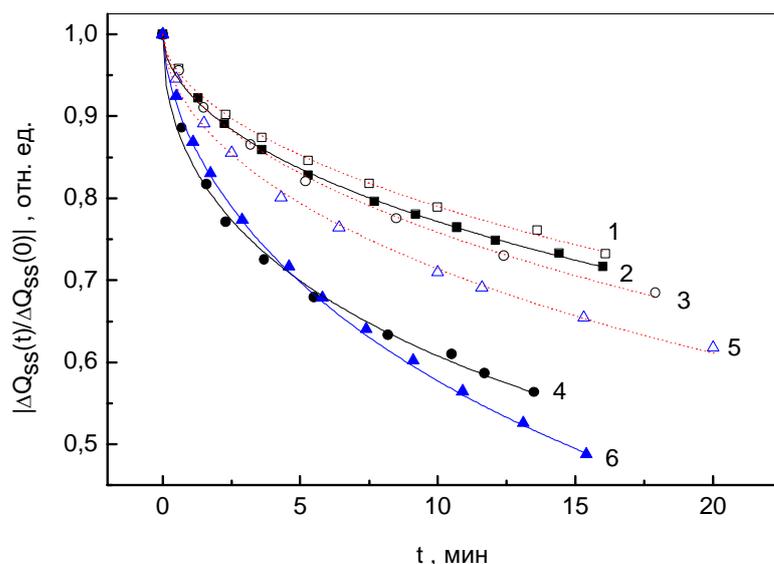


Рис. 2.19 Медленная релаксация на реальной поверхности Si с адсорбированным α Na ($N_n = 10^{14}$ cm^{-2}) после выключения постоянного поперечного поля от источника $U = 300$ В без подсветки (1), (3), (5) и с подсветкой $h\nu = 3.6$ эВ (2), (4), (6). Концентрация водородно-связанных молекул воды $N_{H_2O}^h$: $\sim 10^{11}$ cm^{-2} (1), (2), $\sim 10^{13}$ cm^{-2} (3), (4), $\sim 10^{15}$ cm^{-2} (5), (6).

Таблица 2.2. Времена релаксации τ_s и полуспада $\tau_{1/2}$ заряда в АПЭС после выключения поперечного постоянного электрического поля от источника $U = 300$ В с одновременным освещением световыми квантами $h\nu = 3.6$ эВ.

образец	Концентрация, cm^{-2}			τ_s , мин	$\tau_{1/2}$, мин
	α Na	$(H_2O)_K$	$(H_2O)_B$		
Si1	10^{14}	10^{13}	10^{11}	124 ± 5	74 ± 3
Si2	10^{14}	10^{13}	10^{13}	43 ± 3	26 ± 2
Si3	10^{14}	10^{13}	10^{15}	27 ± 1	16 ± 0.6

Заметим, что хотя эффекты заряжения кремния и релаксации заряда в АПЭС на его поверхности вполне заметны, для получения более общей и глубокой информации о влиянии протонов на электронные процессы мы провели более детальные исследования на германии. Более подробную интерпретацию сложных процессов, протекающих в структуре полупроводник-диэлектрик-адсорбированные молекулы нафтолов, мы рассмотрим в п. 2.4.3.

2.4.2. Перезарядка электронных состояний на поверхности структуры Ge-GeO₂ в присутствии адсорбированных молекул нафтола.

Влияние адсорбции воды и нафтола на релаксацию заряда АПЭС реальной поверхности германия (темновые процессы) [50А-53А]. Так же как и в случае кремния, все эксперименты проводились на образцах высокоомного германия с разной степенью гидратации (см. п.2.4.1). Образцы Ge1: длительная откачка до $p/p_s \approx 10^{-4}$; концентрация водородно-связанных молекул воды $N_{H_2O}^h \sim 10^{11}$ молек./см² на фоне $\sim 10^{13}$ молек./см² координационно-связанных молекул воды. Образцы Ge2: дополнительная адсорбция молекул воды при давлении $p/p_s \approx 10^{-2}$; $N_{H_2O}^h \sim 10^{13}$ молек./см². Образцы Ge3, полученные в результате напуска паров воды при давлении $p/p_s \approx 0.5$; $N_{H_2O}^h \sim 10^{15}$ молек./см² [14ол].

Вакуумированные до состояния Ge1 образцы германия с предварительно нанесенными молекулами αNa (с концентрацией $N_n \sim 10^{14}$ молек./см²) показывали слабое отрицательное заряжение поверхности $\Delta Q_{ss} \approx -10^{10}$ эл.зар./см² (по сравнению с Ge1 без нафтола), что свидетельствует об образовании адсорбционных электроноакцепторных комплексов молекул нафтола с активными поверхностными центрами. Ситуация кардинальным образом менялась в результате гидратирования поверхности до состояния Ge2 ($N_{H_2O}^h \sim 10^{13}$ молек./см²): появлялось положительное (темновое) заряжение $\Delta Q_{ss} \approx 2.7 \cdot 10^{10}$ эл.зар./см². Даже без дополнительной подсветки адсорбированных молекул αNa имела место частичная депротонизация его молекул. Обратный захват H^+ на анион-радикалы нафтола (25), как это имеет место в случае водных растворов (см. п. 2.2.2), затруднен из-за наличия дополнительных акцепторов протонов на поверхности, как и в кремнии (п. 2.2.2). Кроме того, образовавшиеся в результате диссоциации молекул нафтола протоны могут диффундировать через рыхлую структуру оксида к границе раздела Ge-GeO₂ и частично нейтрализоваться электронами отрицательно заряженных ПЭС и других дефектов. При этом образуются весьма реакционно способные атомы водорода $H^+ + n \rightarrow H^\bullet$, которые либо рекомбинируют с образованием молекулярного водорода H₂, либо образуют сравнительно прочные гидридные и гидроксильные комплексы (п. 2.1.1), которые могут изменить

энергетический спектр АПЭС граничной фазы [28]. Остающиеся в слое GeO_2 анионы нафтаола играют роль отрицательно заряженного электрода, подтягивающего в приповерхностную область дырки, что и приводит к дополнительному положительному зарядению поверхности германия.

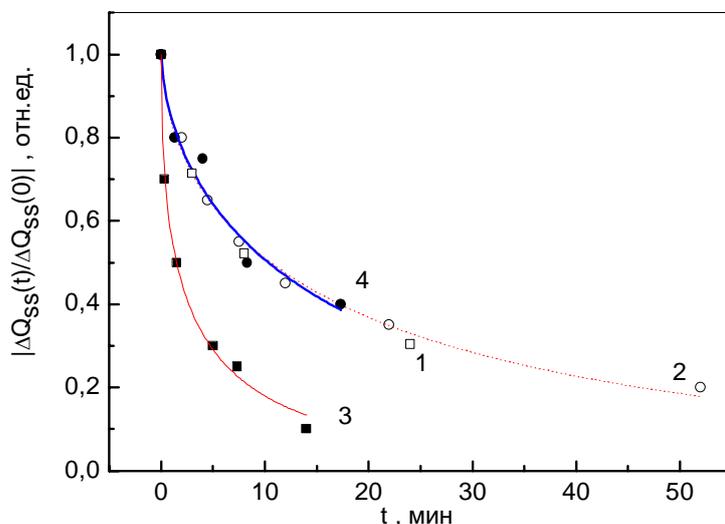


Рис. 2.20 Релаксация АПЭС поверхности образца Ge1 без αNa (1) и (2) и с адсорбированным αNa (3), (4) ($N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$); (1) и (3) – включение поперечного электрического поля -100 В , (2) и (4) – выключение -100 В [51]

Рассмотрим теперь релаксацию заряда в поперечном электрическом поле на дегидратированных образцах Ge1. После включения поля от источника $U = 100 \text{ В}$ мы наблюдали характерную релаксацию заряда собственных АПЭС $Q_{ss}(t)$, подчиняющуюся уравнению Коца (1), где $\tau_s = 9 \text{ мин}$. Для образца Ge1 с αNa , как видно из рис. 2.20, наблюдалось заметное ускорение кинетики перезарядки АПЭС при приложении -100 В ($\tau_s = 3.2 \text{ мин}$); в случае выключения этого поля эффект ускорения релаксации отсутствовал. Это показывает, что в релаксации участвует захват дырок на анион-радикалы нафтаола.

Иная ситуация наблюдается на гидратированной поверхности. После гидратации исходной поверхности германия резко увеличивается концентрация собственных "водяных" биографических АПЭС, образованных $(\text{H}_2\text{O})_k$, что проявляется в ускорении медленной релаксации до $\tau_s = 0.47 \pm 0.03 \text{ мин}$ (ср. кривые 1 на рис. 2.20 и рис. 2.21). Для исходных гидратированных образцов изменения абсолютных величин ΔQ_{ss} при включении и выключении поперечных полей согласуются с данными [25]. Адсорбция α -нафтаола при тех же условиях сопровождалась резким замедлением релаксации. Появляется асимметрия релаксационных кривых: включение поперечного электрического поля $+100 \text{ В}$ замедляет кинетику перезарядки АПЭС ($\tau_s = 3.1 \pm 0.4 \text{ мин}$) – кривая 5 (рис. 2.21), а выключение этого поля приводит к наибольшему ее замедлению ($\tau_s = 6.8 \pm 0.2 \text{ мин}$) – кривая 4. В случае включения поля обратной полярности (-100 В) кинетика практически совпадает со случаем выключения $+100 \text{ В}$ – кривые 3 и 4, а кинетика после выключения -100 В аналогична кинетике перезарядки при включении положительного поля – кривые 6 и 5. Таким образом,

если на полевой электрод подавать потенциал, подтягивающий из полупроводника дырки, то наблюдается наиболее медленная кинетика перезарядки АПЭС – кривые 3 и 4 на рис. 2.21.

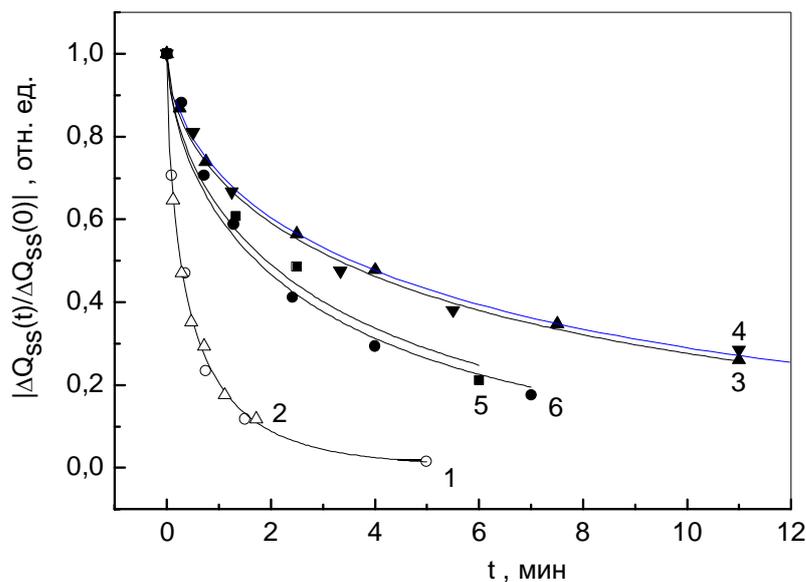


Рис. 2.21 Релаксация АПЭС поверхности образца Ge2 без αNa (1) и (2) и с адсорбированными молекулами αNa ($N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) (3)–(6). Кривые (1) и (5) – включение поперечного электрического поля +100 В, (4) – выключение +100 В. Кривые (2), (3) – включение -100 В, (6) – выключение -100 В [51А]

По сути, здесь происходит два конкурирующих процесса: 1) образование АПЭС, обусловленных нафтолом, как описано выше и 2) транспорт протонов к границе раздела Ge-GeO₂. В последнем случае протоны, локализованные вблизи границы раздела Ge-GeO₂, как мы уже отмечали выше, могут изменить эффективные параметры существующих "водяных" АПЭС: их положение в непрерывном спектре и их сечения захвата.

С ростом величины адсорбции воды до $N_{\text{H}_2\text{O}}^h > 10^{15}$ молек./см² ($p/p_s \approx 0.5$) (образец Ge3) начинает проявляться эффект накопления – происходит рост положительного протонного заряда в оксиде за счет диссоциации координационно-связанных молекул воды (H₂O)_к (см. п. 2.1.1). Чтобы различить накопление протонного заряда от фона экранирующих перезаряжающихся АПЭС, мы, как и в [23], использовали накопление при приложении переменного поперечного электрического поля частотой 50 Гц, за полупериод действия которого основная часть АПЭС не успевает перезарядиться и экранировать образующийся протонный заряд (см. начало п. 2.4.). После выключения переменного поля происходит релаксация накопленного протонного заряда с характерным временем $\tau_s = 7.6 \pm 0.7$ мин, что существенно превышает τ_s для АПЭС – рис. 2.21. Как видно из рис. 2.22, при наличии адсорбированного нафтола кинетика замедляется. Время релаксации увеличивается до $\tau_s = 21 \pm 1$ мин.

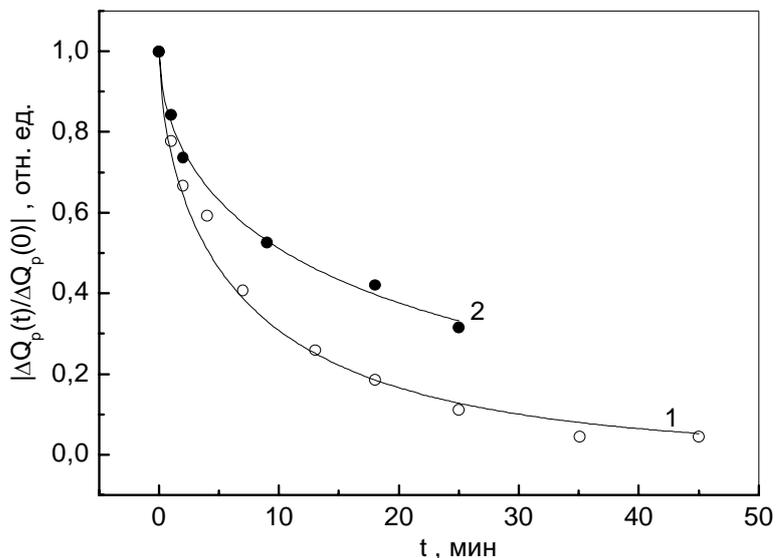
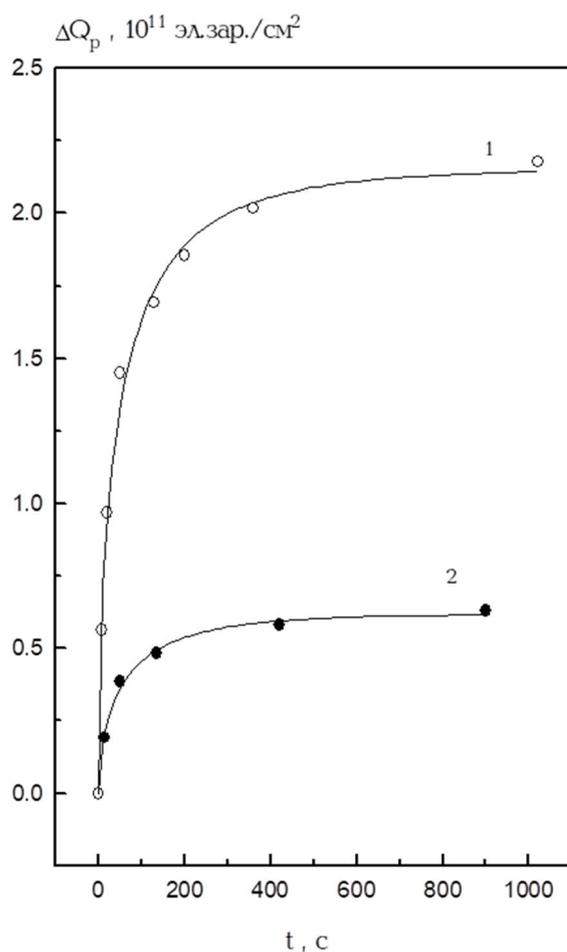


Рис. 2.22 Кинетики релаксации протонного заряда после эффекта накопления на образце Ge3 без нафтола (1) и после адсорбции αNa ($N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) (2) [51A]

После выключения поля кинетика релаксации накопленного протонного заряда Q_p более удовлетворительно описывается диффузионным уравнением Балагурова-Вакса (**Ошибка! Закладка не определена.**). Замедление кинетики релаксации может быть объяснено заметным увеличением числа центров перезахвата протонов (анион-радикалов нафтола) на поверхности Ge-GeO₂. Подтверждением может служить уменьшение величины накопленного протонного заряда после адсорбции αNa – рис. 2.23. Кроме того, транспорт



положительных зарядов может быть замедлен при высоких концентрациях H^+ за счет образования и движения ионов гидроксония или более тяжелых комплексов, которые могут образоваться в данных условиях.

Рис. 2.23 Кинетики нарастания эффекта накопления на поверхности образца Ge3 без нафтола (1) и с адсорбированными молекулами αNa ($N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) (2)

В заключение заметим, что кривые релаксации АПЭС, как в присутствии только молекул воды, так и в присутствии "нафтоловых" протонов, хорошо спрямляются в параметрах уравнения Коца (1). Однако, изменения чисто феноменологического параметра α , который указывает на неоднородность распределения АПЭС, мало что дает для понимания происходящих в результате адсорбции нафтола изменений в медленных состояниях. Поэтому для краткости изложения опускаем описание кривых, спрямленных в координатах Коца.

Влияние фотовозбужденных молекул нафтола на заряд медленных состояний реальной поверхности германия (фотоиндуцированные процессы) [50А-53А]. При освещении структуры Ge-GeO₂-нафтол в полосе поглощения нафтола ($h\nu = 3.6$ эВ) наблюдается дополнительная фотодиссоциация его молекул (п. 2.2.2), что также проявляется в изменении зарядового состояния поверхности. Наиболее ярко эффекты фотодиссоциации нафтола можно наблюдать при снятии спектров оптического заряжения ловушек диэлектрика ЛД[±] [11] (см. п. 1.1.1 и рис. 1.1б) путем фотоинжекции носителей заряда из объема Ge в слой GeO₂ (см. начало п. 2.4). Исходный спектр образца Ge₁ без нафтола имеет характерный максимум отрицательного заряжения ловушек диэлектрика

ЛД⁻ – рис. 2.24, кривая 1.

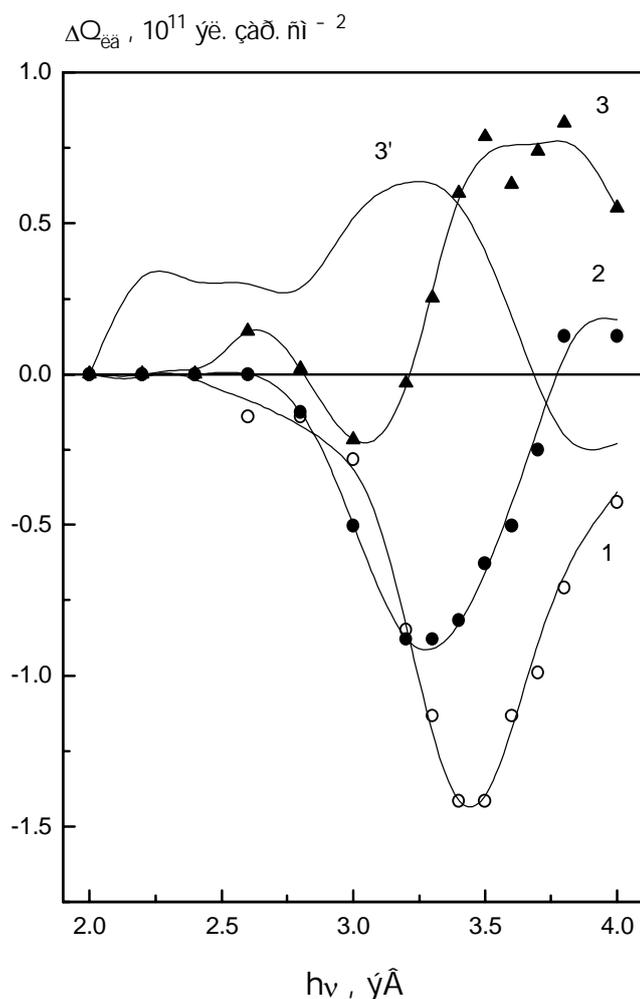


Рис. 2.24. Спектры оптического заряжения ловушек диэлектрика исходной поверхности Ge-GeO₂ (1) и после адсорбции α Na (2). Разностные спектры: (3) – после адсорбции α Na, (3') – после адсорбции β Na [53А]

После нанесения αNa концентрации $N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и освещения образца в области энергий световых квантов $h\nu = 3.6 \text{ эВ}$ наблюдается максимальное изменение спектра. Как видно из рис. 2.24, величина максимального отрицательного заряжения ЛД⁻ ($Q_{\text{ЛД}}$) уменьшается примерно в 2 раза. Максимум разностного спектра (кривая 3 на рис. 2.24) соответствует полосе поглощения αNa ($h\nu_{\text{max}} \approx 3.6 \text{ эВ}$), используемого в данном случае. При использовании β -нафтола, наблюдается аналогичный эффект, но соответствующий разностный спектр сдвигается в область поглощения βNa ($h\nu_{\text{max}} \approx 3.4 \text{ эВ}$) (кривая 3'). Заметим, что похожие изменения спектров оптического заряжения наблюдались в работе [11] при приложении к полевому электроду поперечного поля отрицательной полярности, которое стимулировало инжекцию дырок из Ge и, соответственно, затрудняло инжекцию электронов. В данном случае роль полевого электрода выполняют тяжелые анион-радикалы.

В приближении модели однородного конденсатора образовавшийся слой анион-радикалов нафтола (схема (25)) при дополнительной фотоионизации, происходящей одновременно с процессом заряжения ловушек диэлектрика, может создать поле $\sim 10^5 \text{ В/см}$. Действительно, качественные оценки в приближении однородного поля, создаваемого слоем анионов, показывают, что необходимая дополнительная фотодиссоциация нафтола должна составить при этом $\sim 30\%$ от числа адсорбированных молекул. Это близко к данным по фотодиссоциации адсорбированных молекул на поверхности кварца, полученных нами из прямых флуоресцентных измерений (см. п. 2.2.2).

Идея полевого воздействия образующихся анионов нафтола подтверждается данными по кинетике захвата и стекания накопленного отрицательного заряда ЛД⁻ при использовании αNa . Как видно из рис. 2.25, в обоих случаях наблюдается ускорение соответствующей кинетики после адсорбции нафтола. Это может означать, что в результате действия тормозящего поля анион-радикалов нафтола локализация фотоинжектированных электронов происходит ближе к границе раздела Ge-GeO₂ (рис. 1.1a), что и приводит к более быстрому обмену носителями с разрешенными зонами германия. Следовательно, в этих условиях характерное время зарядового равновесия на поверхности Ge определяется не только релаксацией электронного заряда ловушек после включения и выключения подсветки, но и достижением динамического равновесия между генерируемыми протонами и адсорбированными анион-радикалами нафтола, включая перенос протонов к границе раздела Ge-GeO₂.

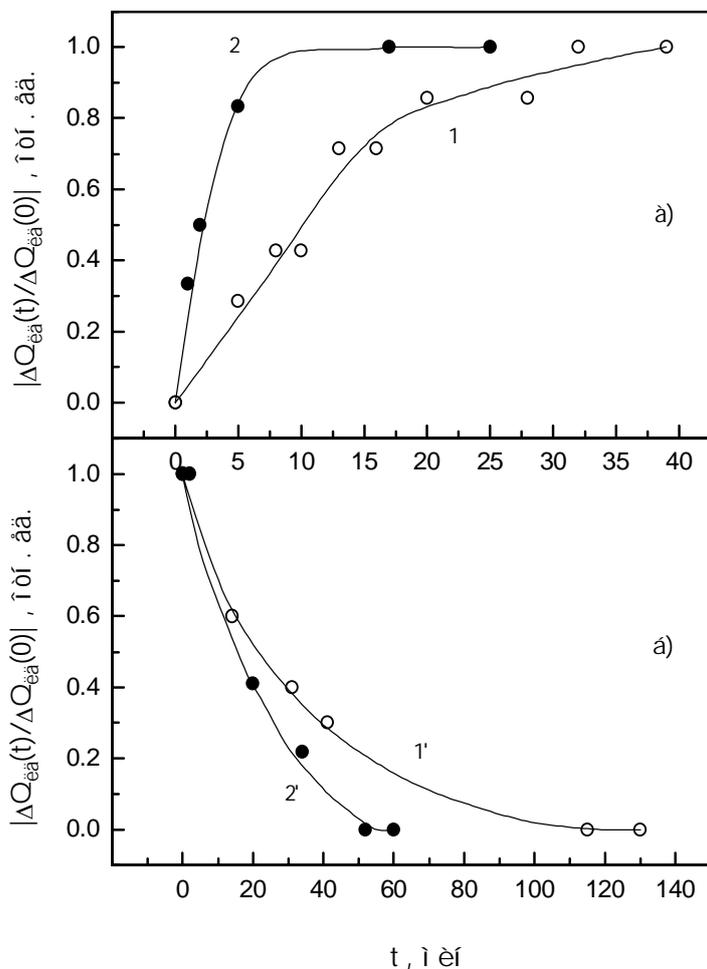


Рис. 2.25. Кинетики фотозаброса (а) ($h\nu_{ex} = 3.6$ эВ) заряда на ЛД⁻ поверхности Ge1 и его стекания (б). Поверхность Ge1 без нафтала – 1 (а), 1' (б). Поверхность Ge1 после адсорбции α Na ($N_n \sim 10^{14}$ см⁻²) – 2 (а), 2' (б) [51A]

Характерное время установления этого равновесия в структурах Ge-GeO₂, согласно рис. 2.25, не превышает 10 минут. Это коррелирует с данными по изучению фотостимулированной протонной проводимости β Na на поверхности диэлектрика (п. 2.3), где время нарастания τ_r (спада) фотопроводимости при включении (выключении) подсветки также находилось в пределах 5–10 минут. Указанные времена на 7–8 порядков превышают характеристические времена фотовозбуждения и фотодепротононизации молекул нафтолов (пикосекунды) [299]. Скорее всего, столь большая величина τ_r определяется не только барьером молекула – поверхность, но и механизмом транспорта протонов в поверхностной фазе, лимитирующим стадию дезактивации молекулы. Не исключено, что транспорт протонов осуществляют не только одиночные H⁺, но и более сложные комплексы (H₃O⁺, H₅O₂⁺ [309] и др.)

Таким образом, в исследованных структурах Ge-GeO₂-нафтаол генерация протонов происходит как уже в результате адсорбции (темновой процесс), так и после подсветки в полосе поглощения нафтаола (фотоиндуцированный процесс). При этом появляются дополнительные АПЭС, обусловленные нафтаолом, кардинально меняются кинетики

релаксации всех составляющих полного заряда поверхности в структуре Ge-GeO₂, резко возрастает зарядовая гетерогенность поверхности.

2.4.3. Влияние продуктов диссоциации молекул нафтаола на электронные состояния межфазной границы Ge-GeO₂.

Влияние адсорбированных молекул нафтаола на быстрый захват носителей на поверхности германия [52А, 54А]. Эксперименты с системой Ge-GeO₂ дали дополнительную информацию о механизме элементарных процессов, протекающих при взаимодействии протонов с группой быстрых состояний – БС и РС. В случае собственных протонов, как указывалось в п. 2.1.1, предполагался захват протоном электрона на межфазной границе ($H^+ + n \rightarrow H^\bullet$) и прямое взаимодействие весьма активного атома H^\bullet с БС, либо с РС, приводящее к нейтрализации БС и РС, либо росту их плотности. Вопрос о том, что взаимодействует с БС H^+ (поленое действие) или H^\bullet (химическая связь) оставался открытым.

В связи с тем, что плотность БС и РС, а также возможность депротонизации нафтаола в значительной степени определяются наличием молекул воды, все эксперименты проводились на образцах Ge, гидратированных в разной степени. Исследовались два вида поверхности с одинаковым количеством координационно связанных молекул воды $(H_2O)_к$ – протоно-донорных центров ($N_{H_2O}^c \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$), но существенно отличавшихся по количеству слабо связанных водородными связями молекул $(H_2O)_в$ – частично дегидратированная ($N_{H_2O}^h \approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$) – образец Ge1 – и гидратированная ($N_{H_2O}^h \approx 10^{14} \text{ см}^{-2}$) – образец Ge2 – поверхности.

Анализ темновых кривых захвата $Q_{fs}(Y_s)$, измеренных методом эффекта поля (см. начало п. 2.4), и спектров плотности быстрых состояний $N_{fs}(Y_s)$ для дегидратированной поверхности Ge1, показывает, что адсорбция нафтаола приводит к возрастанию положительного заряда, захваченного на быстрые ловушки, и небольшому уменьшению захвата отрицательного заряда на быстрые состояния $Q_{fs}(Y_s)$, а кривая $N_{fs}(Y_s)$ демонстрирует увеличение плотности БС и небольшой сдвиг вдоль оси поверхностного потенциала Y_s – рис. 2.26а и рис. 2.27. Контрольная подсветка исходной поверхности Ge1 (без нафтаола) в полосе поглощения αNa показала, что захват заряда на быстрые состояния $Q_{fs}(Y_s)$ увеличивается – рис. 2.26а и рис. 2.26б кривые 1. Адсорбированные на поверхности Ge1 молекулы αNa при подсветке в указанной полосе стимулировали дальнейший рост как захваченного на БС $Q_{fs}(Y_s)$ заряда обеих полярностей – рис. 2.26б кривая 2, так и плотности быстрых состояний $N_{fs}(Y_s)$ – рис. 2.27.

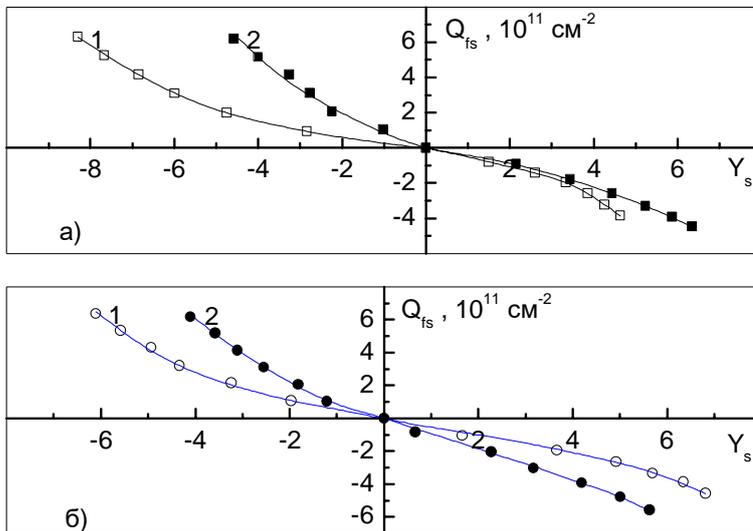


Рис. 2.26 Кривые захвата на быстрые состояния поверхности Ge1: (а) 1 – исходная поверхность, 2 – после адсорбции αNa ; (б) 1 – исходная поверхность после освещения квантами энергии $h\nu = 3.6$ эВ, 2 – с адсорбированным αNa после освещения квантами энергии $h\nu = 3.6$ эВ

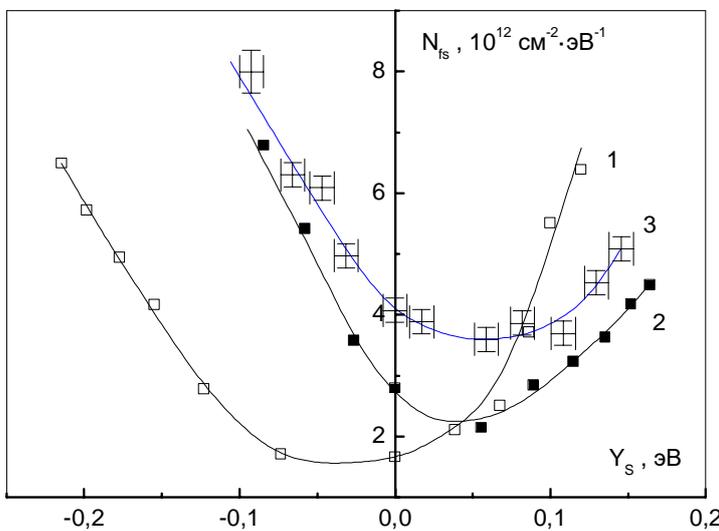


Рис. 2.27 Плотность быстрых состояний N_{fs} поверхности Ge1: 1 – исходная поверхность, 2 – после адсорбции αNa , 3 – с адсорбированным αNa после освещения квантами энергии $h\nu = 3.6$ эВ [54А]

Итак, эксперименты с адсорбированным нафтолом (αNa) показали, что плотность БС N_{fs} (рис. 2.27) все время возрастает с увеличением концентрации “нафтольных” протонов на дегидратированной поверхности Ge1.

Адсорбция молекул αNa на гидратированной поверхности Ge2, как видно из рис. 2.28а, существенно увеличивала концентрацию заряда, захватываемого на БС, что также проявлялось в росте плотности БС $N_{fs}(Y_s)$ – рис. 2.29 кривые 1 и 2. В случае Ge2, так же как и случае Ge1, воздействие световыми квантами $h\nu = 3.6$ эВ стимулировало увеличение захвата на БС. Однако освещение адсорбированных молекул нафтола приводило к некоторому уменьшению захвата на БС рис. 2.28б относительно исходной поверхности. Кривые плотности БС $N_{fs}(Y_s)$ (кривые 2 и 3 на рис. 2.29) показывают, что плотность быстрых состояний при фотовозбуждении αNa перераспределяется между дырочной и электронной ветвями.

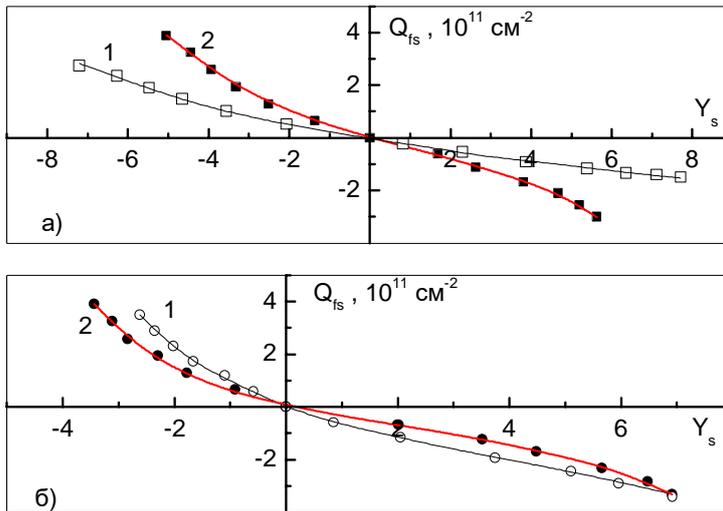


Рис. 2.28 Кривые захвата на быстрые состояния поверхности Ge2: (а) 1 – исходная поверхность, 2 – после адсорбции αNa ; (б) 1 – исходная поверхность после освещения квантами энергии $h\nu = 3.6$ эВ, 2 – с адсорбированным αNa после освещения квантами энергии $h\nu = 3.6$ эВ

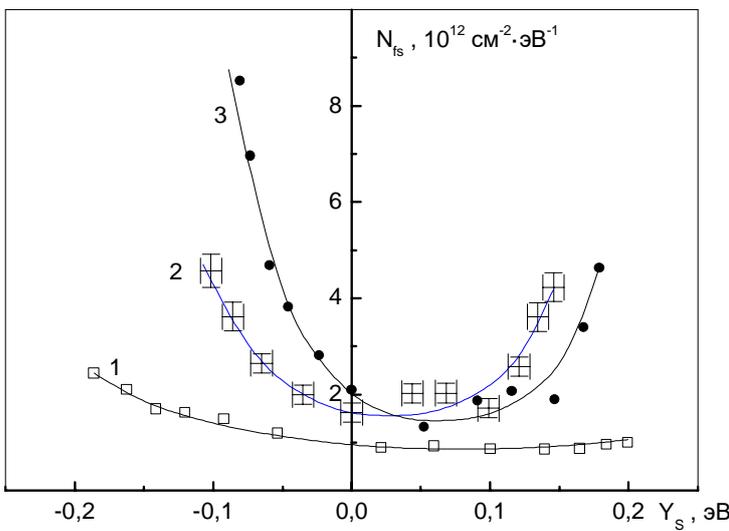


Рис. 2.29 Плотность быстрых состояний N_{fs} на поверхности Ge2: 1 – исходная поверхность, 2 – после адсорбции αNa , 3 – с адсорбированным αNa после освещения квантами энергии $h\nu = 3.6$ эВ [54A]

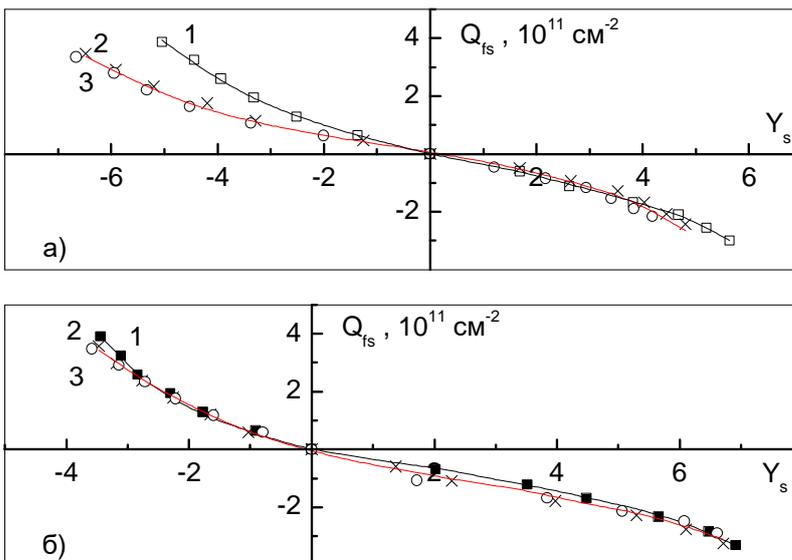


Рис. 2.30. Кривые захвата на быстрые состояния $Q_{fs}(Y_s)$ на поверхности Ge2 без подсветки (а) и с подсветкой квантами энергии $h\nu = 3.6$ эВ (б) с αNa различной концентрации N_p :

- 1 – $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$,
- 2 – $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$,
- 3 – $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Для установления взаимосвязи между концентрацией протонов и изменением захвата на БС мы исследовали зависимость захвата от концентрации N_n на поверхности Ge2 – рис. 2.30а. Как мы упоминали ранее, адсорбция $N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ молекул αNa увеличивала захват дырок. Дальнейшее увеличение концентрации нафтаола до $N_n \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ привело к снижению концентрации захваченных дырок на БС и осталось неизменным при увеличении количества молекул нафтаола еще приблизительно на порядок – кривые 2 и 3 на рис. 2.30а. Фотовозбуждение адсорбированных молекул αNa в исследованном диапазоне концентраций N_n практически не изменяло кривую захваченного заряда $Q_{fs}(Y_s)$ (рис. 2.30б). Не исключено, что в случае темновых измерений (рис. 2.30а) падение Q_{fs} связано с уменьшением концентрации депротонизованных молекул на поверхности. Как мы указывали в п. 2.3., с ростом $N_{\text{H}_2\text{O}}^h > 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ начинают играть роль процессы диссипации энергии фотовозбужденных молекул в адсорбционной фазе, в первую очередь за счет межмолекулярной конверсии. После непрерывной подсветки эти процессы иллюстрируются рис. 2.30б. Хорошо известно, что времена жизни возбужденных адсорбированных молекул начинают резко падать при образовании монослоя [2].

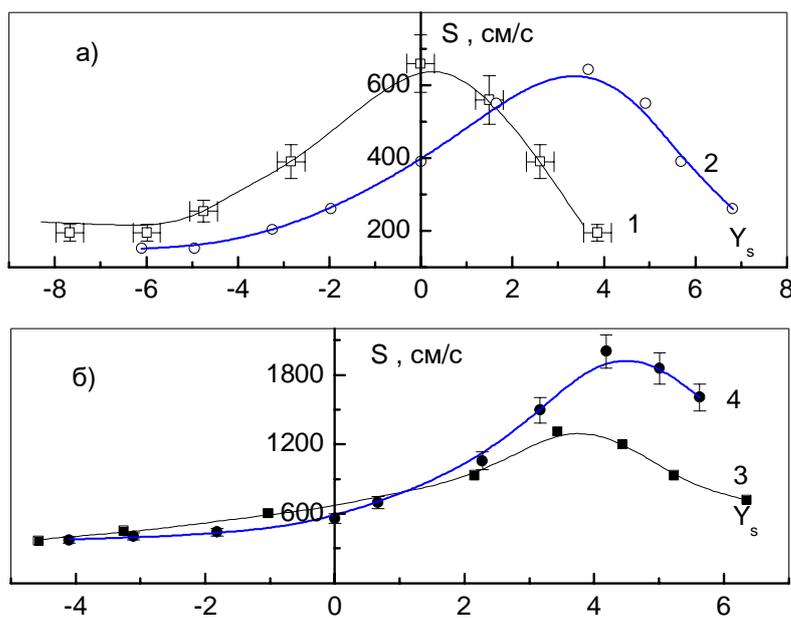


Рис. 2.31. Эффективная скорость поверхностной рекомбинации S на поверхности Ge1: а) 1 – исходная поверхность, 2 – после освещения квантами энергии $h\nu = 3.6$ эВ; б) 3 – с адсорбированным αNa (без подсветки) и 4 – с адсорбированным αNa после освещения квантами энергии $h\nu = 3.6$ эВ [54А]

Влияние адсорбированных молекул нафтаола на эффективную скорость поверхностной рекомбинации на германии. При контрольной подсветке исходной поверхности Ge1 (до адсорбции нафтаола) в полосе поглощения нафтаола ($h\nu = 3.6$ эВ) происходил сдвиг колоколообразной кривой скорости поверхностной рекомбинации (СПР) в область положительного поверхностного потенциала Y_s . При этом форма кривых $S(Y_s)$ заметно не изменялась, как и величина в максимуме S_{max} (рис. 2.31а кривые 1 и 2). Эти изменения, в частности, могут быть обусловлены оптическим зарядением группы

медленных ловушек гетероперехода Ge-GeO₂ и влиянием возрастающей при этом зарядовой гетерогенности поверхности на спектр рекомбинационных состояний.

Наличие адсорбированного αNa на частично дегидратированной поверхности Ge1 сопровождалось ростом S_{max} и сдвигом в область Y_s > 0, а также изменением формы кривой S(Y_s) (рис. 2.31а и 2.31б кривые 1 и 3). Из сравнения кривых 3 и 4 рис. 2.31б видно, что фотовозбужденные молекулы αNa также оказали заметное влияние на форму зависимости S(Y_s) и положение максимума S_{max}.

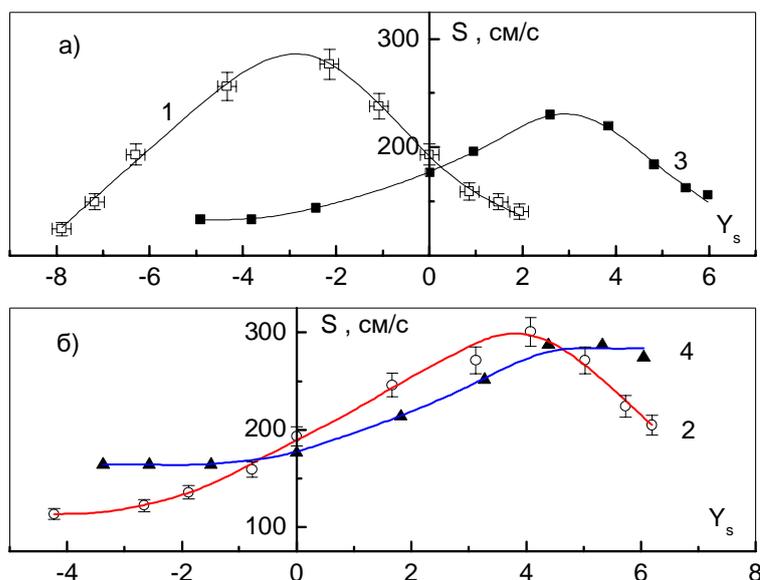


Рис. 2.32. Эффективная скорость поверхностной рекомбинации S на поверхности Ge2: а) 1 – исходная поверхность, 3 – с адсорбированным α Na (без подсветки); б) после освещения квантами энергии $h\nu = 3.6$ эВ: 2 – исходная поверхность и 4 – с адсорбированным α Na [54А]

Контрольная подсветка частично гидратированной поверхности Ge2, так же как и Ge1, сопровождалась сдвигом кривой эффективной скорости поверхностной рекомбинации $S(Y_s)$ в область положительных значений Y_s . Практически не изменилась величина S_{max} .

При наличии адсорбированного α -нафтола на поверхности образцов Ge₂ без освещения наблюдалось заметное уменьшение СПР (рис. 2.32а кривая 3). По-видимому, в этих условиях появившиеся вблизи границы раздела "темновые" протоны по механизму, описанному выше (п. 2.4.1), захватывают электроны полупроводника и превращаются в атомы водорода H[•]. В соответствии с п. 2.1.1, весьма реакционно-способные атомы H[•] нейтрализуют часть РС, основой которых являются оборванные связи $\rightarrow\text{Ge}^{\bullet}$ (р_b-центры): H[•] + $\rightarrow\text{Ge}^{\bullet}$ \rightarrow GeH.

При возбуждении системы Ge-GeO₂- α -нафтол квантами света энергии $h\nu = 3.6$ эВ величина S_{max} возросла практически до исходного значения (рис. 2.32 кривая 4). В этом случае, как и при контрольной подсветке образцов Ge2 без нафтола, определяющей, по-видимому, является перезарядка электронных и дырочных ловушек диэлектрика ЛД[±] и возрастание плотности РС под действием их локальных полей. После нанесения нафтола

возникают дополнительные "световые" протоны от фотовозбужденных молекул αNa^* (конкурирующий процесс) – увеличение поверхностной гетерогенности при оптическом зарядении ловушек диэлектрика и соответственно возрастания плотности РС. В случае дегидратированной поверхности уже при адсорбции αNa с концентрацией $N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ эффективная скорость поверхностной рекомбинации S увеличивалась относительно исходной поверхности (рис. 2.31, кривые 3 и 1). При фотовозбуждении в полосе поглощения красителя происходило дополнительное значительное возрастание S (кривая 4). В этом случае уменьшение количества слабосорбированной воды на поверхности приводит к понижению выхода "световых" протонов и к изменению условий их миграции к границе раздела. Соответственно уменьшается эффект нейтрализации РС. Превалирующим становится флуктуационный механизм, приводящий к увеличению зарядовой гетерогенности поверхности и росту S .

Общие характерные особенности механизма электрон-протонных процессов, протекающих в системе диэлектрик-полупроводник с адсорбированными молекулами фотокислот (нафтолов). Как показывают наши исследования, фотокислоты, в частности нафтолы, являются весьма удобными молекулами-зондами, позволяющими в отсутствие заметных изменений свойств поверхности исследовать влияние сторонних протонов, генерируемых этими молекулами, на ряд электрофизических параметров полупроводниковых структур. Первые же опыты с системой диэлектрик (плавленный кварц) + молекулы βNa (п. 2.3) показали, что фотовозбуждение этих молекул приводит к возникновению фотоиндуцированной поверхностной протонной проводимости. Этот эксперимент опровергает общепринятые представления, что поверхность (стенка кюветы) при оптических исследованиях блокирует процесс депротонизации молекул нафтола. Наоборот, протон-содержащие группировки на поверхности – ПД-центры стимулируют депротонизацию, которая протекает даже в темновых условиях. Особенно резко процесс депротонизации происходит при подключении электронной подсистемы структуры полупроводник-диэлектрик.

На частично дегидратированных поверхностях германия и кремния отделившиеся от молекул нафтола протоны H^+ мигрируют к границе раздела полупроводник-диэлектрик, создают свою систему медленных АПЭС, что сопровождается отрицательным зарядением. Напомним, что координационно-связанные молекулы воды заряжают поверхность положительно. Центрами адсорбции H^+ могут являться протоно-донорные (ПД) и электроно-акцепторные (ЭА) центры реальной поверхности кремния и германия. В случае кремния роль ЭА-центров могут играть насыщенные силосеновые связи $>\text{Si}=\text{O}$ (п. 1.1.1), отсутствующие в случае германия. Возможно поэтому зарядение кремния $\Delta Q_{\text{SS}}^{\text{Si}} > \Delta Q_{\text{SS}}^{\text{Ge}}$.

Появление новой "нафтоловой" системы АПЭС однозначно подтверждается ускорением релаксации медленного заряда на поверхности, индуцированного поперечным электрическим полем.

Проведенные оценки показывают, что концентрация фотогенерированных протонов n_H по порядку величины близка концентрации собственных протонов, генерируемых термоактивационным путем $((H_2O)_k)$. Присутствие воды на межфазной границе структуры качественно изменяло ход указанных выше релаксационных кривых. Во-первых, в темновых условиях адсорбция нафта на кремнии и германии приводила, как правило, к замедлению темновой релаксации (рис. 2.17 и рис. 2.21) и к появлению положительного заряда на поверхности. Последнее однозначно говорит о том, что депротонизация молекул нафта на поверхностных фазах активно протекает уже в темноте. Во-вторых, рождающиеся протоны, достигая границы раздела диэлектрик-полупроводник, изменяют энергетический спектр существующих АПЭС и распределение сечений захвата s_n и s_p в запрещенной зоне. В отличие от обычного гидратированного германия и кремния, когда законы релаксации индуцированного полем заряда ΔQ_{ss} слабо зависят от знака приложенного поля, в случае системы с нафтом имеет место резкая асимметрия релаксационных кривых по отношению к знаку. При одном и том же знаке поля скорость релаксации была различной в режиме включения и выключения поля. Все релаксационные кривые АПЭС, как в присутствии нафта, так и в его отсутствие спрямлялись в координатах уравнения Коца для гетерогенной поверхности. Но появление нафтовых протонов существенно меняло феноменологический коэффициент α в уравнении (1), который характеризует неоднородность распределения АПЭС по поверхности.

В случае высокой концентрации адсорбированных молекул воды, приближающейся к монослою, при приложении отрицательного электрического поля наблюдался типичный эффект накопления положительного протонного заряда в слое диэлектрика, медленно релаксирующий к нулю после выключения поля. Кинетика хорошо спрямлялась в координатах диффузионного уравнения Балагурова-Вакса (22) и несколько изменялся коэффициент β . Однако, как видно из рис. 2.23, появление сторонних "нафтовых" протонов не увеличило, а, наоборот, уменьшило эффект накопления и замедлило кинетику стекания накопленного заряда. Все это прямо указывает на взаимодействие "нафтовых" протонов с собственными протонами полупроводника и его электронно-дырочной подсистемой.

Освещение поверхности исследуемых полупроводников в полосе поглощения молекул нафта в случае диэлектрика сопровождалось возникновением стационарной протонной фотопроводимости (рис. 2.14), а в случае полупроводниковых структур

приводило к перезарядке ловушек диэлектрика (рис. 2.24) и существенному изменению скорости заряжения указанных ловушек (рис. 2.25).

Электрон-протонные процессы, протекающие в ДП-системе, являются сложными многостадийными, гетерогенными процессами. Знание о вкладе того или иного процесса и констант их скоростей в рамках проведенного комплексного исследования невозможно получить. В числе этих процессов отметим темновую и фотодиссоциацию молекул нафтола (схемы 24–26), протекающие в пикосекундном временном масштабе. Процессы диссоциации сопровождаются не только генерацией протонов, но и высвечиванием оставшейся энергии в виде квантов флуоресценции. В принципе, последнее может стимулировать перезарядку части ловушек диэлектрика, которую в пределах чувствительности нашей аппаратуры мы обнаружить не могли. Оторвавшиеся по схеме (25) H^+ мигрируют к границе раздела. Отрицательно заряженные тяжелые анион-радикалы создают систему локальных полей $E_{лок}$, которая качественно может рассматриваться как дополнительный отрицательно заряженный электрод, подтягивающий к границе ДП-структуры дырки. Второй процесс – транспорт протонов от молекул нафтола к границе раздела – протекает достаточно медленно (τ порядка минут), и изменяет, как мы уже говорили, параметры существующих АПЭС. Столь большие времена транспорта протонов, скорее всего, связаны с тем, что переносчиками заряда являются не сами изолированные протоны, а (в случае гидратированных поверхностей) заряженные ионы-ассоциаты. Одним из таких ионов может быть ион гидроксония H_3O^+ . Согласно теоретическим и спектроскопическим исследованиям, предполагается участие в переносе заряда в водных средах еще более тяжелых частиц $H_5O_2^+$ [310, 311]. Интересно отметить, что протонная фотопроводимость чистой объемной воды была обнаружена при ее облучении мощным УФ пикосекундным лазером [312]. Носителями зарядов являлись, по мнению авторов, H_3O^+ и OH^- и сольватированные электроны e_{sol} . Даже в этом случае время диссоциации молекулы H_2O более чем на 6 порядков было меньше времени установления стационарной фотопроводимости, обусловленной перечисленными протон-содержащими частицами (микросекунды вместо пикосекунд). Следует ожидать, что из-за резкой химической неоднородности поверхности кварца (а также оксидной пленки полупроводника) эти времена будут еще большими, растягиваясь до минут. Еще большие времена (часы) наблюдались в кинетике изменений световой и темновой проводимости в эффекте Стаблера-Вронского (см. п. 2.2.1 и рис. 2.3).

Затянутый процесс миграции протон-содержащих ионов отражается на формировании новой (после адсорбции нафтола) системы АПЭС, что и приводит к рассмотренному выше замедлению всех релаксационных процессов. Пока трудно сказать о возможной природе этой "медленно" формирующейся системы АПЭС, проявление которой

мы наблюдаем в эксперименте. На обычных гидратированных поверхностях германия и кремния собственные "биографические" АПЭС представляют собой диполи или дипольные состояния (рис. 1.1а). Появление локальных электрических полей заряженных протон-содержащих ионов, случайно распределенных на границе раздела, могут, например, дополнительно поляризовать дипольные водяные комплексы $(\text{H}_2\text{O})_k$ и привести к появлению асимметрии зарядов внутри адсорбционного комплекса. Последнее скажется на характере энергетического спектра и распределении сечений захвата, что согласуется с наблюдаемой в п. 2.4.2 асимметрией кривых релаксации при изменении знака поля и переходе из режима "включения" к режиму "выключения". Следует заметить, что в режиме "включения" система релаксирует к новому "заряженному" состоянию поверхности, а при "выключении" постоянного поля - к исходному [25]. Такой механизм воздействия случайных локальных полей протон-содержащих ионов на систему медленных состояний адекватен флуктуационной модели, развитой в работах [17, 22]. Однако, авторы использовали свою теорию для быстрых и рекомбинационных состояний. Нам впервые удалось показать применимость этих представлений к системе медленных состояний. Последнее не исключает и прямого взаимодействия протон-содержащих группировок после захвата электрона на границе и превращения их в радикал типа H^\bullet и образования новых химических комплексов, например, SiH-групп (схемы 23). Эксперимент отдает предпочтение полевому механизму. Во всех опытах с адсорбцией и десорбцией молекул воды без всяких термических воздействий изменения релаксационных кривых и заряжения были полностью обратимыми, что указывает на метастабильные состояния новой системы АПЭС и говорит против образования прочных химических комплексов.

В принципе те же процессы характерны и для взаимодействия генерируемых "нафтоловых" протонов на быстрые и рекомбинационные состояния. Как следует из рисунков 2.29 и 2.31, на гидратированных поверхностях протон-содержащие ионы (генерируемые нафтолом) всегда приводили к росту плотности БС и некоторому сдвигу U-образных кривых в сторону положительных потенциалов. Такой характер изменения спектра непротиворечиво объясняется, как и в случае медленных состояний, флуктуационным полевым механизмом. Для установления взаимосвязи такого изменения спектра с концентрацией протонов было проведено исследование кривых захвата на БС (рис. 2.30), а, следовательно, энергетического спектра этих состояний, от концентрации адсорбированных молекул αNa , которое показало, что наблюдаемый рост плотности N_{fs} ограничивается концентрацией $N_n \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Не исключено, что в случае темновых измерений падение Q_{fs} связано с уменьшением концентрации депротонизованных молекул на поверхности (рис. 2.30а). Хорошо известно, что времена жизни возбужденных адсорбированных молекул

начинают резко падать при образовании монослоя [2]. Далее, как мы указывали в п. 2.3., с ростом концентрации воды начинают играть роль процессы диссипации энергии фотовозбужденных молекул в адсорбционной фазе, в первую очередь, за счет межмолекулярной конверсии. Поэтому не наблюдаются концентрационные изменения кривых захвата, полученных после фотовозбуждения адсорбированных молекул (рис. 2.30б).

Все сказанное выше относится и к системе рекомбинационных состояний, определяющих зависимость скорости поверхностной рекомбинации от потенциала $S(Y_s)$. Как показано в п. 2.4.3, характер влияния адсорбции воды на поверхность германия с адсорбированными молекулами нафтаола существенно зависел от их относительной концентрации на поверхности. Оказалось, что знак изменения амплитуды СПР S_{\max} прямо зависит от степени гидратации. При наличии адсорбированных водородно-связанных молекул воды $(H_2O)_v$ на поверхности германия с адсорбированным αNa наблюдалась нейтрализация, что полностью согласуется с механизмом нейтрализации, рассмотренным в п. 1.1.1. (рис. 1.4). В присутствии молекул воды протон-содержащие ионы захватывают электрон и активные радикалы типа H^\bullet образуют новые малоактивные комплексы SiH , взаимодействуя с r_p -центрами. Ситуация изменяется на обратную, если эксперименты проводить на частично дегидратированных поверхностях в темновых условиях и при фотовозбуждении. В этом случае при наличии достаточно высокой концентрации нафтаоловых протонов имеет место возрастание СПР (рис. 2.31). Последнее также согласуется с представлениями флуктуационной теории [17, 22].

Характерной особенностью всех неупорядоченных полупроводниковых систем, каковыми являются поверхности германия и кремния, является возникновение двухгорбых потенциальных ям для носителей заряда. Именно переходами носителей заряда между этими ямами объясняются многие фотоэлектрические свойства, в частности, объемный эффект Стаблера-Вронского [288]. Диффундирующие протон-содержащие положительно заряженные ионы могут понизить барьер между двумя соседними ямами, что будет стимулировать процесс рекомбинации свободных носителей заряда. Нельзя исключить возможность попадания указанных ионов в одну из таких ям. Для продвижения понимания элементарного механизма всех этих процессов в первую очередь необходимы измерения температурных зависимостей всех электрофизических параметров систем исследованных ДП-структур с адсорбированными молекулами нафтаола, а также прямых кинетических измерений процессов депротонизации фотовозбужденных молекул в пикосекундном диапазоне.

Совместные исследования влияния протонов на спектр БС и на зависимости СПР от потенциала $S(Y_s)$ указывают на отсутствие симбатных изменений при изменении

гидратации поверхности (рис. 2.28а и рис. 2.32), что является дополнительным аргументом в пользу высказанного в [286] предположения, что за быстрый захват и рекомбинацию ответственны две независимые системы квазинепрерывных быстрых состояний, различающихся по распределению в запрещенной зоне по сечениям захвата этих состояний $s_{n,p}$. Рекомбинация носителей заряда при таком непрерывном энергетическом спектре РС качественно может быть описана в рамках модели, предложенной в [313].

Весь изложенный материал убедительно показывает, что протонные процессы, генерируемые как собственными, так и сторонними ПД-центрами, тесно взаимосвязаны с электронными процессами в полупроводнике. Фотовозбуждая эти центры, можно управлять электронной подсистемой полупроводника. Особое значение обнаруженные взаимосвязи представляют для изучения причин деградации оптических и электронных свойств микро- и наноструктур [34], в особенности структур, подвергаемых мощному лазерному воздействию. Интересно отметить эксперименты [312] по двухфотонному облучению чистой воды импульсами ультрафиолетового пикосекундного лазера. В продуктах фотодиссоциации были обнаружены ионы гидроксония (H_3O^+), ответственные за индуцированную светом фотопроводимость H_2O . Как и в наших экспериментах, отмечались затянутые кинетики установления фотопроводимости (мкс по сравнению с пс) [312].

Указанное сопряжение этих двух процессов типично для многих биологических систем и преобразователей солнечной энергии в химическую [314]. Лидирующую роль эти процессы играют на межфазных границах полупроводник – электролит [6]. Можно надеяться, что использование удобных генераторов протонов – молекул фотокислот позволит существенно продвинуться в моделировании отдельных стадий элементарных процессов, разыгрывающихся в мембранах клеток (протонная помпа, фотосинтез и др.)

Подведем итоги главы 2.

1. В продолжение материала Главы 1 обнаружена и исследована фотосенсибилизация собственной протонной проводимости на поверхности кварца за счет передачи колебательной энергии от адсорбированных молекул органических красителей.
2. Обнаружено значительное отличие диссоциации адсорбированных молекул органических фотокислот (нафтолов) по сравнению с раствором. Депротонизация указанных молекул в поверхностных фазах может протекать уже в темноте и резко активизируется при освещении и при возбуждении электронной подсистемы полупроводника.
3. Совместными исследованиями спектров люминесценции и поверхностной проводимости впервые обнаружено возникновение поверхностной протонной фотопроводимости при

фотовозбуждении молекул нафтола и исследованы ее параметры в зависимости от состава адсорбционной фазы.

4. Показано, что адсорбированные активные фотохромные молекулы нафтолов являются удобными модельными молекулами-зондами, позволяющими исследовать взаимосвязь протонных и электронных процессов в структурах полупроводник-диэлектрик. На поверхности полупроводниковых структур при фотовозбуждении адсорбированных молекул нафтолов возникают ранее отсутствовавшие протонные процессы. Получено новое веское доказательство взаимосвязи поверхностных электронных процессов в полупроводниках не только с собственными протонами, но и со сторонними, генерируемыми активными органическими молекулами нафтолов.
5. Идентифицировано влияние продуктов диссоциации нафтола на разные группы поверхностных дефектов в зависимости от состава адсорбционной фазы. Установлено, что на поверхности полупроводниковых структур (Si-SiO_2 и Ge-GeO_2) генерируемые адсорбированным нафтолом протон-содержащие ионы мигрируют к границе раздела полупроводник-диэлектрик и изменяют энергетический спектр всех групп поверхностных электронных состояний и их кинетические параметры.

Глава 3. Влияние гетерогенности поверхностной фазы на люминесценцию молекул красителей.

3.1. Метод люминесцентных молекулярных зондов.

Изучение структуры поверхности твердого тела и высокомолекулярных соединений и их свойств проводится самыми разнообразными способами на разных уровнях. Электронная микроскопия позволяет видеть структуру твердого тела и отдельные макромолекулы, рентгеноструктурный анализ – определять пространственную ориентацию различных атомов и групп. Электрофизические методы позволяют исследовать поверхность полупроводников. Установлены корреляции между спектрами ЯМР, ЭПР и конформационными переходами в полимерах. Различные методы дают разную по характеру информацию о свойствах твердого тела и макромолекул и дополняют друг друга. Однако значительная доля исследований приходится на оптические методы, например спектроскопию инфракрасного диапазона [55А, 56А]. Среди оптических методов в последнее время наше внимание привлекает метод люминесцентных молекулярных зондов (ЛМЗ), в котором исследуются оптические характеристики не самих твердых тел или пленок, а связанных с ними малых молекул органических красителей.

Параметры флуоресценции адсорбированных молекул красителей в значительной степени зависят от величины электрических полей на поверхности, степени ее геометрической, химической и зарядовой неоднородности, а также от наличия на поверхности подходящих акцепторов энергии. Изменения спектров флуоресценции адсорбированных молекул несут много ценной информации об их локальном окружении. В результате исследования спектрально-люминесцентных характеристик адсорбированных молекул и возник метод исследования материалов, получивший название метода ЛМЗ [10А, 24А, 315, 316]. Этот метод успешно применяется для анализа объемных образцов (жидкостей и объема полимеров) [123, 317-319].

В работах кафедры общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова была показана применимость этого метода для анализа поверхностного слоя толщиной $\sim 5\div 10$ нм структур Si-SiO₂ и Ge-GeO₂ [59, 60]. Мы развили этот метод для более детального анализа состояния поверхности различных диэлектриков и полупроводников, в том числе при протекании в них фазовых переходов. Суть метода состоит в исследовании характеристик спектров флуоресценции молекул красителя, адсорбированных на поверхности твердого тела, пленочных структур или внедренных в тонкие пленки или полимерные подложки и связанных с поверхностью или окружающими молекулами полимера, как правило, ван-дер-ваальсовыми силами или

ковалентными связями. При этом концентрация молекул-зондов выбирается так, чтобы зонды не оказывали существенного влияния на структуру и свойства исследуемого объекта. Параметры спектров флуоресценции фотовозбужденных молекул красителя (положение максимума, интенсивность, структура спектра, ширина спектральных линий, поляризация люминесценции и др.) в значительной мере зависят от состояния ближайшего окружения молекул-зондов, т.е. от состояния поверхности подложки или полимерной матрицы.

Воздействие окружения на молекулы красителей в первую очередь приводит к изменению четырех групп параметров:

- 1) сдвиг максимумов спектров люминесценции, дающий информацию о зарядах и локальных полях в приповерхностной фазе;
- 2) тушение люминесценции, связанное с переносом энергии от возбужденных молекул в подложку (в некоторых случаях возможен также перенос заряда);
- 3) неоднородное уширение спектральных линий, отражающее химическую, зарядовую и геометрическую неоднородность поверхности;
- 4) изменение степени поляризации люминесценции, связанное с ориентирующим действием подложки на молекулы красителя.

Большим преимуществом использования метода ЛМЗ, по сравнению с рентгеновскими и электронно-спектроскопическими методами, является его неразрушающий характер, что позволяет изучать довольно слабые эффекты в таких сложных системах, как тонкие органические пленки и поверхность полимеров.

3.2. Исследование гетерогенности поверхности полупроводников.

3.2.1. Изучение неоднородности поверхности структур на основе Ge, Si.

К началу наших работ большинство исследований спектров флуоресценции адсорбированных молекул было выполнено на диэлектриках. Подобные работы продолжаются. Отмечается влияние гетерогенности поверхности на параметры спектров [320, 321]. В общем случае гетерогенность определяется геометрической (шероховатость), кристаллографической (выход разных граней), химической (поверхностные хемосорбированные комплексы) и зарядовой (заряженные дефекты) неоднородностью. Однако в случае диэлектрических подложек различить отдельные факторы невозможно. Большие возможности открываются при использовании полупроводниковых систем [59], где путем оптического заряжения ловушек диэлектрика (ЛД) в структурах диэлектрик-полупроводник можно изменять зарядовую гетерогенность при неизменности всех остальных факторов (см. п. 1.2.2).

Влияние зарядов на спектры флуоресценции красителей. Как отмечалось ранее, до наших работ на кафедре общей физики и молекулярной электроники физфака МГУ были обнаружены штарковские сдвиги максимумов спектров флуоресценции адсорбированных красителей при введении зарядов из объема полупроводника на его поверхность [59]. Однако закономерности этих сдвигов не анализировались: оставалось неясным, на какие переходы в молекуле влияет электрическое поле, что приводит к сдвигам спектра – интегральное поле заряженной поверхности или сильно неоднородные локальные поля дефектов, какова зависимость сдвигов спектра от знака заряда и от расстояния между молекулой и зарядом.

Для получения этой информации мы использовали образцы германия и кремния с реальной и термически окисленной поверхностью (Ge_p , Ge_o , Si_p и Si_o), способ приготовления которых описан в п. 1.1.1. Приготовление образцов других типов описано отдельно. В первую очередь мы исследовали штарковские сдвиги основного электронного перехода адсорбированных молекул кумарина 47 (С-47) на поверхности монокристаллов германия Ge_o с толщиной окисла 5 нм [10А, 57А]. Молекула С-47 имеет сравнительно простое строение, поэтому возможен расчет ее электронного спектра и квантово-химические оценки его сдвигов под действием зарядов.

Спектры флуоресценции красителей в адсорбированном состоянии на исходных (незаряженных) образцах во всех проведенных нами экспериментах характеризовались небольшим батохромным сдвигом (≤ 10 нм) относительно этанольного раствора. Последнее указывает на физическую адсорбцию молекул красителя без образования химических комплексов. Об этом же свидетельствует неизменность электрофизических параметров поверхности Ge_o после адсорбции красителя. Спектры флуоресценции адсорбированного С-47 приведены на рис. 3.1.

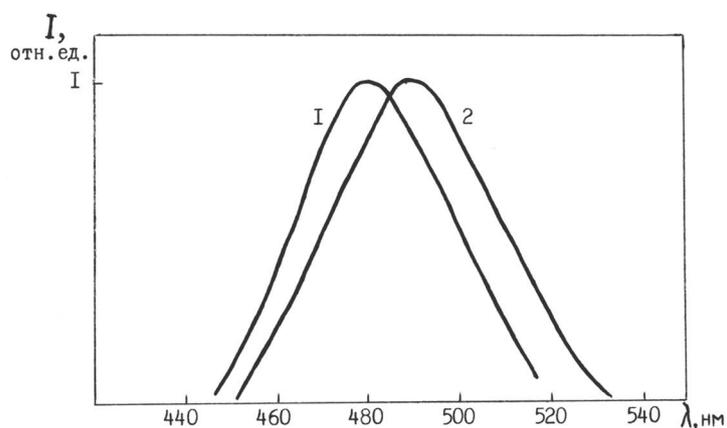


Рис. 3.1. Спектры флуоресценции кумарина-47, адсорбированного на поверхности Ge_o : 1 – до зарядки ПЭС, 2 – после зарядки ЛД⁻.

Далее мы измерили спектры оптического заряжения ЛД структур Ge-GeO_2 и $\text{Ge-GeO}_2\text{-C-47}$ – рис. 3.2. Видно, что присутствие кумарина практически не изменяет спектра

заряжения исследованных структур (кривые 1 и 2). При оптическом зарядении происходят переходы электронов с барьерами W_1 и W_2 на ловушки диэлектрика $ЛД^-$ и $ЛД^+$ – рис. 3.3, и центр тяжести заряжающихся состояний в соответствии с результатами предыдущих исследований [105вз] лежит внутри окисной пленки на расстоянии ~ 2 нм от границы раздела $Ge-GeO_2$. Напомним, что роль $ЛД^-$ играют гидратированные тетраэдры GeO_4 , а $ЛД^+$ – вакансионные дефекты (E' центры).

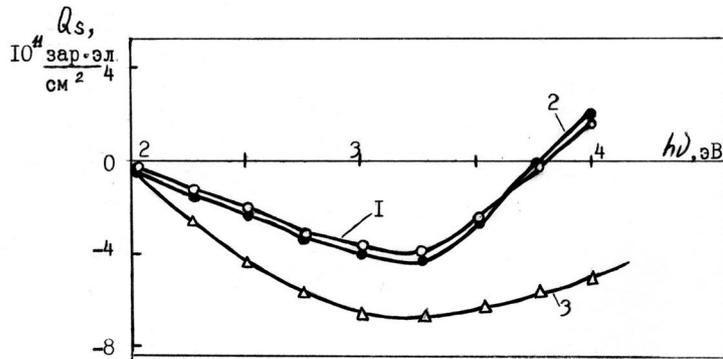


Рис. 3.2. Спектры оптического зарядения структур $Ge_0 - I$, $Ge_0 + C-47 - 2$, $Ge_{Cr} + C-47 - 3$. (Описание образцов Ge_{Cr} см. далее).

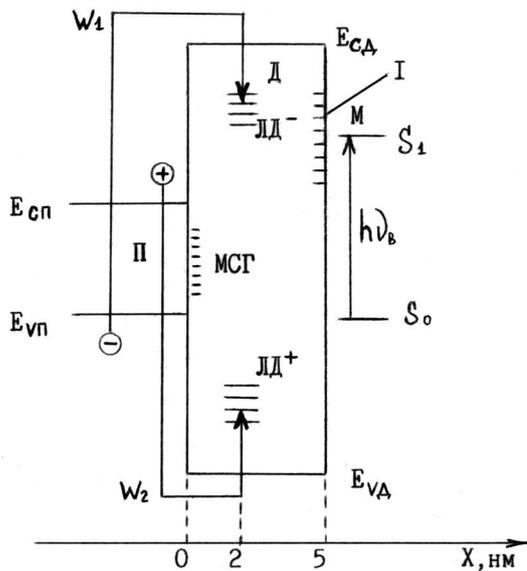


Рис. 3.3. Зонная диаграмма структуры $Ge-GeO_2$ (Si-SiO₂) адсорбированной органической молекулой: П – полупроводник, Д – диэлектрик, М – молекула, $E_{сп}$, $E_{сд}$, $E_{вп}$, $E_{вд}$ – границы зон проводимости (С) и валентной (V). I – ПЭС, связанные с ионами хрома на GeO_2 (после легирования). S_0 и S_1 – невозбужденный и первый возбужденный синглетные уровни адсорбированной молекулы.

Мы выбрали две фиксированных величины квантов света для зарядения образца. При облучении поверхности потоком $I = 10^{15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ квантов $h\nu_{зар} = 3.2 \text{ эВ}$, что соответствует максимальному заряду $ЛД^-$, в них накапливался заряд $Q_s = -4 \cdot 10^{11} \text{ зар.эл см}^{-2}$. По существу, измеренный суммарный заряд Q_s представляет собой разность заряда $ЛД^-$ и (частично его компенсирующего) дополнительного заряда в МСГ на границе раздела $Ge - GeO_2$ вызванного дополнительным изгибом зон за счет заряда $ЛД^-$, то есть $Q_s = Q_{ЛД^-} - Q_{МСГ}$. Однако в термически окисленных образцах Ge заряд $Q_{МСГ}$ очень мал [3]. В результате захвата электронов на $ЛД^-$, как видно на рис. 3.1, происходил длинноволновый сдвиг положения максимума флуоресценции C-47 на $\Delta\lambda = 6 \text{ нм}$ относительно незаряженного образца. При облучении Ge_0 таким же потоком квантов света $h\nu_{зар} = 4 \text{ эВ}$ имело место

положительное зарядение ЛД⁺ до заряда $Q_S^+ = 1.5 \cdot 10^{11}$ зар. эл. см⁻². При этом также имел место красный сдвиг спектра, хотя и меньший по величине $\Delta\lambda = 2.5$ нм. Значит, в такой системе знак сдвига $\Delta\lambda$ не зависит от знака заряда. Мы также пробовали облучать образец квантами $h\nu = 3.8$ эВ, когда происходит компенсация зарядов ЛД⁻ и ЛД⁺. При этом величина сдвига была в пределах ошибки измерений, что согласуется с данными [24].

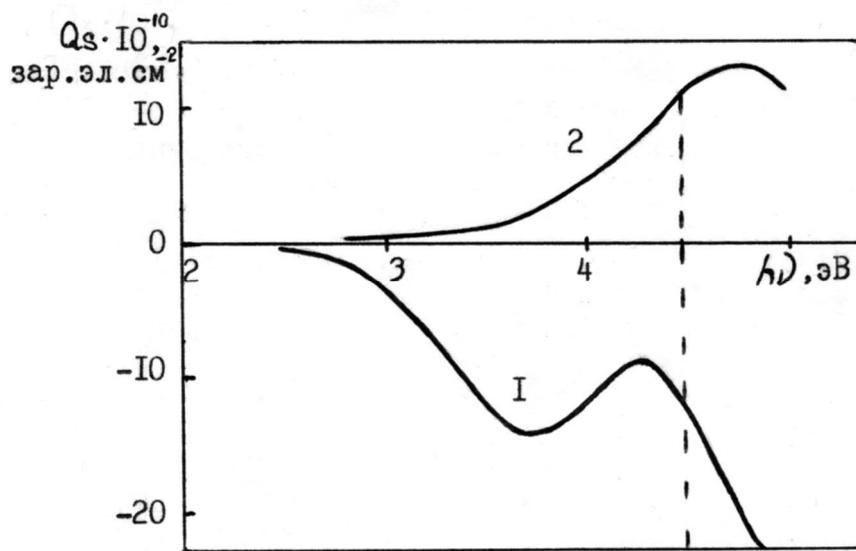


Рис. 3.4. Спектры оптического зарядения поверхности Si_p, подвергнутой обработке в перекисном травителе – I и в травителе типа CP – 2 (будет рассмотрено далее).

Наблюдавшийся красный штарковский сдвиг характерен не только для окисленной поверхности Ge. Сходный результат был получен и для реальной поверхности Si. Отрицательное зарядение до величины $Q_S^- = 1.5 \cdot 10^{11}$ зар. эл. см⁻² наблюдалось при облучении поверхности потоком $I = 10^{15}$ см⁻² с⁻¹ квантов $h\nu_{зар} = 3.7$ эВ. При этом также происходил красный сдвиг спектра на $\Delta\lambda_m = 6$ нм.

В рассмотренных экспериментах с окисленной поверхностью Ge и реальной поверхностью Si заряженные центры ЛД⁻ и ЛД⁺ находятся в глубине окисной пленки GeO₂ (SiO₂) на среднем расстоянии $d \sim 2-3$ нм от молекул С-47. Представляло интерес выяснить влияние расстояния между ЛД и молекулами красителя на величину и знак сдвига $\Delta\lambda_m$. С этой целью мы провели эксперимент с С-47, адсорбированным на поверхности германия, с окислом легированным ионами Cr (Ge_{Cr}).

Для этого образцы Ge_p (с реальной поверхностью) выдерживались в течении 5 минут в растворе соли CrCl₃ (10⁻¹–10⁻³ %) при комнатной температуре. Затем производился прогрев образцов при $T = 800$ К в течении 1 часа в атмосфере кислорода ($P_{O_2} \sim 7 \cdot 10^3$ Па) и в течении 1 часа в вакууме ($P \sim 10^{-5}$ Па). При этом происходило поверхностное легирование германия ионами Cr, когда центры захвата заряда (ионы Cr) лежат непосредственно на поверхности. После адсорбции С-47 на подготовленную таким образом поверхность центры

захвата заряда оказываются вблизи молекул красителя [4], а не в глубине диэлектрика, как биографические дефекты термически окисленных германия и кремния (см. рис. 3.3).

В этом случае при облучении исследуемой структуры потоком $I = 10^{15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ квантов света $h\nu = 3.2 \text{ эВ}$ происходило ее отрицательное заряджение до заряда $Q_s = -7 \cdot 10^{11} \text{ зар.эл.см}^{-2}$ (рис. 3.2, кривая 3). Абсолютная величина сдвига максимума спектра флуоресценции выросла до 19 нм, но на этот раз сдвиг происходил в фиолетовую область (рис. 3.5) – случай противоположной ситуации с окисленным Ge_0 и реальной поверхностью Si_p . Последующее облучение тем же по интенсивности потоком квантов $h\nu = 4 \text{ эВ}$ приводило к появлению на поверхности положительных зарядов, компенсировавших отрицательное заряджение на величину $Q_s^+ = 2 \cdot 10^{11} \text{ зар.эл.см}^{-2}$. В результате происходил частичный обратный сдвиг спектра в красную область на 4 нм (рис. 3.5). Таким образом, мы обнаружили, что абсолютная величина сдвига Штарка растет с уменьшением расстояния между молекулами и заряженными ЛД. Этот факт говорит в пользу того, что причина сдвигов – действие локальных полей, а не интегрального однородного поля поверхности. Действительно, в однородном поле зависимость эффекта от расстояния должна отсутствовать.

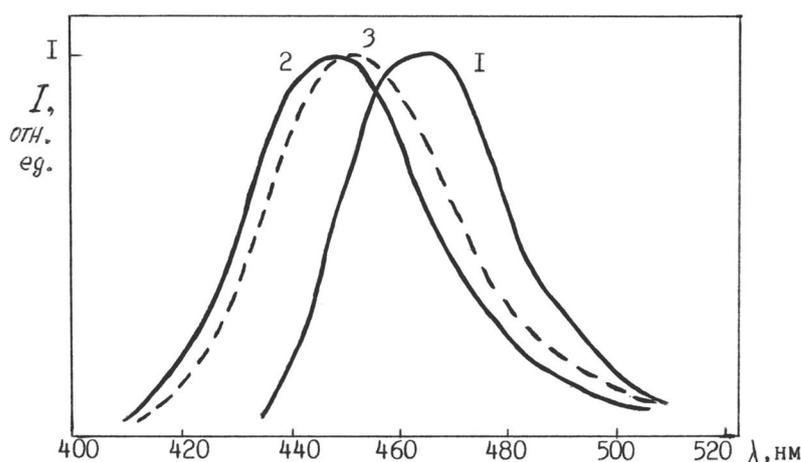


Рис. 3.5. Спектры флуоресценции кумарина-47 на поверхности Ge_0 : незаряженной – I, после отрицательного заряджения – 2, после дополнительного положительного заряджения – 3.

Чтобы проверить, каким будет воздействие однородного поля на молекулы красителя, мы провели дополнительный эксперимент с исследуемой структурой. Она была помещена в однородное поле с напряженностью $E = 5 \cdot 10^5 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$, что соответствует суммарному полю заряда поверхности $Q_s = 7 \cdot 10^{11} \text{ зар.эл.см}^{-1}$ – такого же, что и при оптическом заряджении. При этом сдвиг максимума спектра флуоресценции отсутствовал. В Главе 1 мы указывали, что штарковские сдвиги спектров наблюдаются при значительно больших полях $E = 10^8 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ [169]. Существуют работы по штарковской спектроскопии, в частности полимерных пленок, основанной на этом эффекте [322, 323], но используемые

при этом поля всегда, как минимум, на порядок больше приведенных суммарных полей заряженных дефектов поверхности в наших экспериментах.

Сам факт наблюдения нами штарковских сдвигов (рис. 3.1, 3.5) говорит в пользу воздействия на молекулы не однородного суммарного поля всей заряженной поверхности, а сильно неоднородных полей отдельных точечных дефектов. Интересно отметить, что к подобным выводам пришли и авторы [324], а также авторы [168], которые не смогли объяснить действием однородного поля штарковские сдвиги спектра порфирина в пленке при поле с напряженностью $E = 2 \cdot 10^5 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ – близком к полученному нами. Авторы справедливо объясняли наблюдавшиеся эффекты действием локальных полей свободных зарядов, инжектированных внутрь полимерной пленки из металлических электродов.

Во всех этих экспериментах остается неясной зависимость штарковских смещений от знака фотоиндуцированного заряда. Действительно, в случае окисленной поверхности Ge_o и поверхности Si_p с естественным окислом при отрицательном заряде сдвиг спектра люминесценции адсорбированных молекул происходил в сторону больших длин волн, а в случае Ge_{Cr} сдвиг спектра происходил в коротковолновую сторону при аналогичном заряде поверхности. Форма спектра, а следовательно и положение максимума в спектре во многом определяется его вибронной структурой. В принципе сдвиги спектра могут происходить как из-за воздействия поверхностного заряда непосредственно на электронный синглет-синглетный переход молекулы красителя $S_0 - S_1$ (на рис. 3.3), так и на внутримолекулярные колебания. Во всех предыдущих работах возможность одновременного воздействия этих различных факторов на спектр не рассматривалась.

К сожалению, в спектрах флуоресценции кумарина вибронная структура не видна. Чтобы отдельно наблюдать влияние заряжения на основной электронный и колебательные уровни спектра молекулы в условиях гидратированной поверхности, мы провели эксперимент с антраценом. Полученные нами спектры антрацена, адсорбированного на поверхности монокристаллического кремния, сходны со спектрами, приведенными в [141] для антрацена на поверхностях силикагеля и аэросила, но сдвинуты по отношению к ним в длинноволновую область. В приведенных на рис. 3.6 спектрах полоса в районе 417 нм соответствует чисто электронному переходу, а более длинноволновая полоса – его первому вибронному повторению.

На реальной поверхности Si_p , как видно из рис. 3.4 (кривые 1 и 2), можно получать одинаковые по величине заряды противоположного знака при облучении квантами одинаковой энергии $h\nu = 4.5 \text{ эВ}$ (пунктирная линия на рис. 3.4), но изменяя спектр ее оптического заряжения за счет разной химической обработки поверхности [308]. В результате оптического заряжения поверхности Si основная полоса в спектре флуоресценции сдвигалась на 1 нм в сторону больших длин волн при положительном

заряде $Q_s^+ \approx 10^{11}$ зар.эл.см⁻² и на 2 нм в коротковолновую сторону при отрицательном заряде $Q_s^- \approx -10^{11}$ зар.эл.см⁻² (рис. 3.6). Сдвиг остальных (вибронных) полос не зависел от знака заряда. Так, второй, вибранный максимум сдвигался в обоих случаях на $\Delta\lambda = 3$ нм в красную область.

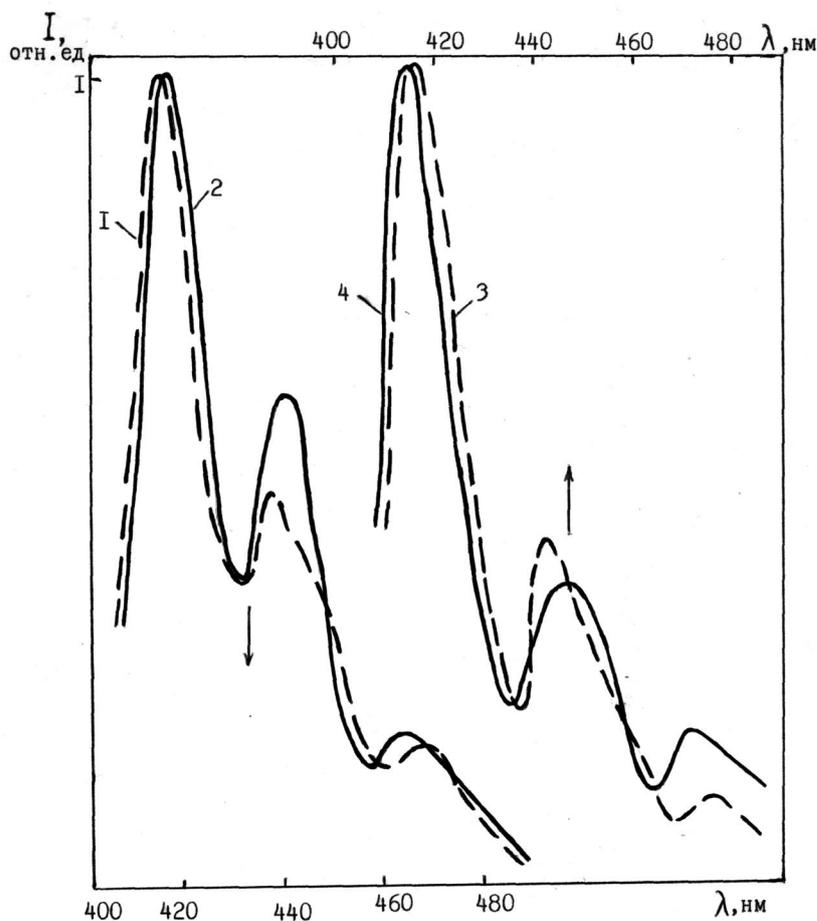


Рис. 3.6. Спектры флуоресценции антрацена, адсорбированного на поверхности Si_p, обработанной в перекисном травителе – 1, 2 и в травителе СР – 3, 4; до заряжения поверхности – 1 и 3, после заряжения – положительного (2) и отрицательного (4).

Таким образом, видно, что чисто электронный переход и его вибранные повторения совершенно по разному реагируют на локальные электрические заряды поверхности – знак сдвига ($\Delta\lambda_m$) полосы, соответствующий электронному переходу, зависит от знака заряда, а сдвиг вибранных полос направление не меняет.

Возвратимся теперь снова к экспериментам с кумарином. В его спектрах флуоресценции, по-видимому, тоже присутствуют оба указанных эффекта. Но штарковский сдвиг за счет изменения электронного перехода весьма мал и незаметен в условиях диффузного спектра на фоне более существенных батохромных сдвигов вибранных полос.

Появление больших сдвигов максимума спектра, зависящих от знака заряда в эксперименте с Ge_{Сг}, видимо, объясняется тем, что перезаряжающиеся ионы Сг расположены в непосредственной близости к адсорбированным молекулам и сильно меняют их характеристики. При этом вероятность излучательной дезактивации энергии возбуждения в таких молекулах резко повышается по сравнению с соседними, не

связанными с ионами Sr молекулами [325]. Значит, большую часть "светящихся" молекул составляют именно те, которые адсорбированы вблизи ионов Sr и подвергаются воздействию зарядов, локализованных на связанных с ними состояниях. То, что при этом сдвиг всей диффузной полосы меняет знак при изменении знака заряда, доказывает, что в отличие от антрацена и С-47 на окисленной поверхности в этом случае сдвиг собственно электронной полосы существенно превышает сдвиг вибронных полос.

Квантово-химические оценки величины штарковских сдвигов электронного спектра и сравнение их с результатами эксперимента [57А]. Для теоретического обоснования полученных в предыдущем разделе результатов мы на примере более простой молекулы кумарина провели квантовохимический оценочный расчет возможных штарковских сдвигов синглетного электронного перехода молекулы С-47. Такие расчеты влияния кулоновских полей на спектры молекул к моменту наших работ отсутствовали.

Расчеты проводились в рамках метода Рутана (Автор благодарит Г.М. Жидомирова, К.А. Конькова и В.К. Михалко за предоставление программы и помощь в расчетах). В нем используется приближение Борна-Оппенгеймера – электронные движения рассматриваются отдельно от ядерных. Многоэлектронная волновая функция – молекулярная орбиталь – ищется по методу Хартри-Фока, в форме так называемого слейтеровского детерминанта, который удовлетворяет требованию антисимметричности относительно взаимных перестановок любых пар электронов. Для нахождения конкретного решения применяется вариационный метод, с помощью которого определяются молекулярные орбитали, приводящие к минимальной энергии системы. Для этого уравнение Шредингера заменяется системой связанных между собой одноэлектронных уравнений. Уравнения решаются отдельно, а для получения согласованного решения используется итерационная процедура. Молекулярная орбиталь представляется в виде линейной комбинация атомных орбиталей (метод МО ЛКАО), в которые в явном виде включаются только все валентные электроны.

Получаемые спектры требуют уточнения путем учета релятивистских эффектов и корреляции между движениями электронов. Наиболее просто эта проблема решается в различных полуэмпирических методах, где релятивистской поправкой пренебрегают, а корреляцию электронных движений учитывают с точностью, определяемой конкретным методом. Для наших задач достаточно точными являются методы ЧПДП (частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием), частично учитывающие дифференциальное перекрытие электронных облаков. Теоретическое обоснование этой группы полуэмпирических методов дано в [326].

Мы воспользовались одним из этих относительно простых полуэмпирических методов, так называемым методом INDO/S-KB [326, 327]. В нем одноцентровые интегралы межэлектронного взаимодействия вычисляются через эмпирические параметры,

определяемые из УФ спектров соответствующих атомов. Двухцентровые интегралы межэлектронного отталкивания оцениваются по формуле Оно-Клопмана, дающей результаты более близкие к экспериментальным. В конфигурационном взаимодействии учитывались переходы с восьми верхних занятых на восемь нижних вакантных орбиталей.

Квантово-химический расчет электронного спектра молекул кумарина показал, что за люминесценцию отвечает π - π^* переход с большой силой осциллятора. Действительно, в процессах видимого излучения σ -электроны не принимают непосредственного участия, поглощаемые ими частоты лежат в далекой УФ-области. Переход π - π^* разрешен, о чем свидетельствуют малые времена высвечивания (10^{-10} с). Полученная из расчета энергия перехода (~ 3.5 эВ) несколько больше энергии квантов люминесценции кумарина (2.5 эВ). Такое расхождение в сторону больших энергий характерно для этих методов. Дело в том, что при комнатной температуре за время жизни возбужденного состояния практически всегда успевает установиться равновесное распределение энергии колебаний, и излучательный переход происходит с нижнего уровня возбужденной молекулы на различные колебательные уровни невозбужденной молекулы. Квантово-химический расчет был проведен без учета колебательной структуры уровней. Поэтому рассчитанный переход соответствует самой "синей" части спектра люминесценции. В этот переход основной вклад (с весом 0.93) вносит переход с орбитали ϕ_{40} на ϕ_{39} . Значит в выражениях для энергии основному состоянию соответствует 39-я, а возбужденному – 40-я молекулярные орбитали – уровни энергии S_0 и S_1 на рис. 3.3. Примененная методика позволила также вычислить распределение электронной плотности на атомах молекулы С-47 в основном и возбужденном состояниях. Результаты расчета представлены на рис. 3.7.

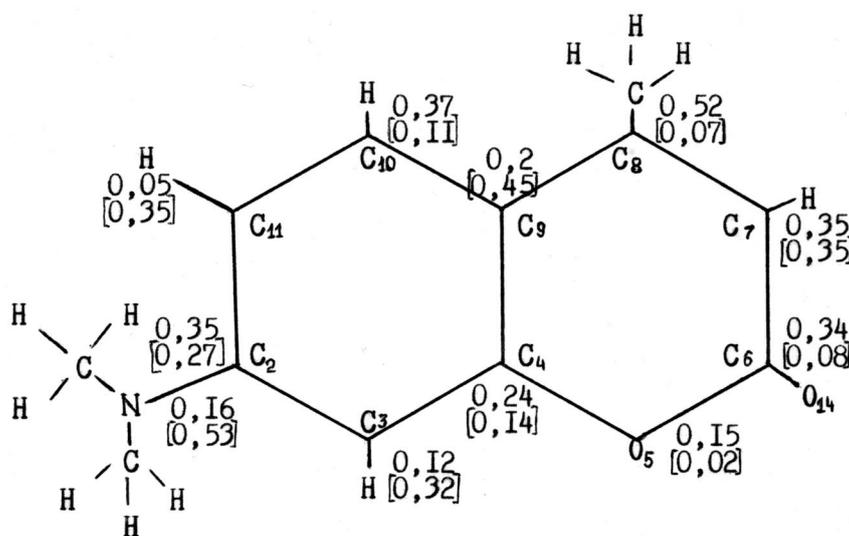


Рис. 3.7. Структурная схема молекулы кумарина-47. Цифры около обозначений атомов показывают величины коэффициентов $(C_{k,v}^i)^2$ и $[(C_{k,o}^i)^2]$, которые соответствуют электронным плотностям на этих атомах в возбужденном и основном состояниях молекулы.

Затем была разработана методика расчета сдвига полосы люминесценции адсорбированных на поверхности молекул под влиянием кулоновского поля заряженных дефектов. Мы рассмотрели две модельные ситуации: влияние поля точечного заряженного дефекта, находящегося вблизи молекулы, и влияние усредненного однородного поля дефектов, расположенных в приповерхностном слое. В обоих случаях было сделано очевидное предположение, что дополнительная энергия электронов, обусловленная включением электрического поля, мала по сравнению с расстоянием между уровнями энергии соседних орбиталей. Тогда для вычисления смещения уровней в электрическом поле можно воспользоваться теорией возмущений.

Сначала рассмотрим результаты расчетов воздействия на молекулу С-47 поля точечного заряда. Поправка первого приближения к энергии E молекулярной орбитали в поле точечного заряда определяется выражением:

$$\Delta E_i = \langle \varphi_i | eq_0 / r_{0i} | \varphi_i \rangle, \quad (28)$$

где r_{0i} – расстояние между зарядом и плоскостью молекулы.

В приближении МО ЛКАО [326] одноэлектронная волновая функция (молекулярная орбиталь) φ_i представляется как линейная комбинация атомных орбиталей:

$$\varphi_i = \sum c_j^i \Psi_j. \quad (29)$$

В волновую функцию φ_i включены в явном виде только валентные электроны. При этом $(C_j^i)^2$ представляет собой электронную плотность на j -м атоме. Подставляя (29) в (28) и пренебрегая всеми трехцентровыми интегралами, имеем:

$$\Delta E_i = eq \sum_k \left[\sum_{jj'} C_{kj}^i C_{kj'}^i \langle \Psi_j^k | 1/r_{0i} | \Psi_{j'}^k \rangle \right], \quad (30)$$

где k – номер атома, Ψ_j^k и $\Psi_{j'}^k$ – атомные орбитали атома k . Двухцентровые интегралы в (30) рассчитаны с использованием слейтеровских орбиталей [328].

Теперь рассмотрим действие на молекулу однородного поля, направленного перпендикулярно ее плоскости. Поправка первого приближения в этом случае обращается в ноль, и сдвиг уровней является эффектом второго порядка:

$$\Delta E = -\alpha_z \mathcal{E}^2 / 2, \quad (31)$$

где \mathcal{E} – напряженность поля, α_z – поляризуемость молекулы в направлении поля. При вычислении поляризуемости молекулы использовались следующие предположения: во-первых,

$$\alpha_z = \sum_k \alpha_{zk}, \quad (32)$$

где α_{zk} – поляризуемость атома k в направлении оси z ; во-вторых, изменение поляризуемости атома пропорционально изменению электронной плотности на атоме при переходе из основного (с электронной плотностью $(C_{k??}^i)^2$) в возбужденное ($(C_{k??}^i)^2$) состояние:

$$\Delta\alpha_{zk} = (\alpha_{zk}^0/n_k)[(C_{k??}^i)^2 - (C_{k??}^i)^2]. \quad (33)$$

Учитывая формулы (30) и (31) в методе INDO/S-KB, мы рассчитали поправки к энергии каждого электронного уровня молекулы С-47 в локальном и в однородном электрическом поле. Штарковский сдвиг спектра флуоресценции оценивался через разность таких поправок для основного и возбужденного состояний молекулы:

$$\Delta\lambda = -\lambda_0[1 + \delta E / (\Delta E_B - \Delta E_O)]^{-1}, \quad (33)$$

где δE – энергия перехода в отсутствие заряженных дефектов, ΔE_B и ΔE_O – изменение энергии орбиталей в электрическом поле. Из формул (30) – (33) видно, что изменение энергии электронного перехода ($\Delta E_B - \Delta E_O$) пропорционально разности электронных плотностей $((C_{k??}^i)^2 - (C_{k??}^i)^2)$.

По разработанной методике мы рассчитали величину сдвига полосы люминесценции кумарина под влиянием поля заряженных дефектов. Качественно результат можно получить непосредственно из анализа перераспределения электронной плотности на атомах молекулы С-47 на рис. 3.7 при переходе ее в возбужденное состояние. Пусть электрическое поле создается положительным электрическим зарядом. Тогда уровни энергий основного и возбужденного состояний сдвигаются вниз – рис. 3.8. Если поместить заряд под атом азота, на котором в основном состоянии электронная плотность намного больше, чем в возбужденном состоянии, то в соответствии с (30) – (33) поправка к энергии основного состояния будет больше, чем поправка к энергии возбужденного состояния, и в результате энергия перехода увеличится, т.е. должен будет наблюдаться сдвиг полосы люминесценции в коротковолновую область. Если поместить заряд под другим атомом, например С₈, на котором электронная плотность увеличивается при переходе молекулы в возбужденное

состояние (рис. 3.7), то в этом случае энергия перехода уменьшится (рис. 3.8) и полоса флуоресценции сдвинется в сторону больших длин волн. В случае, когда поле создается отрицательным зарядом, должна наблюдаться противоположная картина.

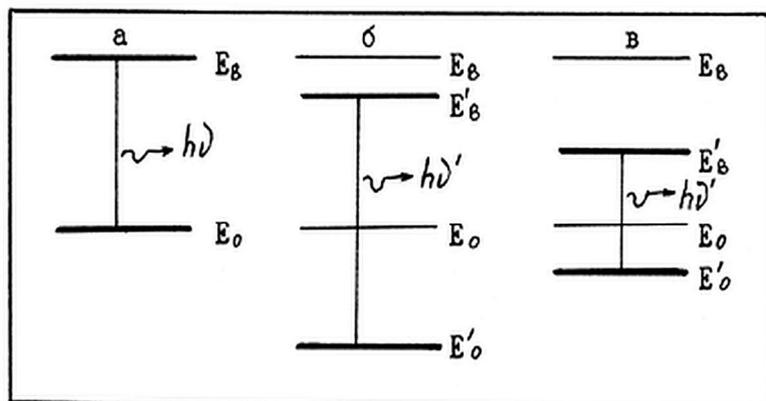


Рис. 3.8. Условная схема уровней энергии основного и возбужденного состояний молекулы кумарин-47 в отсутствии поля E_0 , E_B (а) и при наличии поля положительного точечного заряда – E'_0 и E'_B , находящегося под атомом N (б) и под атомом C_8 (в) молекулы С-47; $h\nu$ и $h\nu'$ -соответствующие энергии излучательного перехода.

Рассмотрим теперь, как меняется сдвиг максимума спектра при изменении расстояния от заряда до плоскости, в которой расположены адсорбированные молекулы, на примере заряда, находящегося под атомами азота – рис. 3.7. В таблице 3.1 представлены результаты расчета для случая единичного отрицательного заряда. Они показывают, что сдвиг $\Delta\lambda$ может наблюдаться практически только до расстояний порядка 1 нм.

Таблица 3.1. Зависимость величины штарковского сдвига спектра флуоресценции С-47 от расстояния между зарядом и атомом N в молекуле.

г, Å	2	3	4	5	10
$\Delta\lambda$, нм	123	61	35	22	1

Были также оценены возможные сдвиги перехода при расположении единичного заряда на расстоянии $r = 0.2$ нм под разными атомами в молекуле кумарина – таблица 3.2.

Таблица 3.2. Зависимость штарковского сдвига от того, под каким атомом молекулы С-47 находится пробный заряд.

Атом	O ₅	O ₁₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
$\Delta\lambda$, нм	22	34	-40	-20	9	37	43	39	20	4	-24

Для случая однородного поля рассчитанное значение сдвига полосы люминесценции составило $\Delta\lambda_m = 10^{-5}$ нм при использованных нами величинах напряженности

электрического поля порядка $5 \cdot 10^5$ В·см⁻¹. Такой сдвиг при использованной методике измерений наблюдаться не должен, что согласуется с нашими данными.

Сдвиг полосы электронного перехода меняет знак при изменении знака заряда и существенно ослабевает на расстояниях >1 нм. На гидратированной окисленной поверхности полупроводника (Ge с окислом 10–20 нм) центр тяжести ловушек находится около середины оксидной пленки – рис. 3.3, а молекулы красителя связаны с поверхностью водородными связями. В результате расстояния между зарядами и молекулами τ заведомо превышают величину 1 нм, сдвиг электронного перехода становится сравнимым и даже меньшим сдвигов колебательных уровней. Последние, как показал эксперимент, от знака заряда не зависят – рис. 3.6.

Проведенные расчеты электронной плотности на атомах молекулы С-47 позволяют получить дополнительную информацию о фиксации молекулы С-47 на поверхности. Действительно, из рис. 3.7 и рис. 3.8 видно, что по направлению сдвига максимума можно качественно судить о том, каким концом молекула С-47 прикрепляется к адсорбционному центру. При переходе молекулы в возбужденное состояние электронная плотность для атомов правой (по рис. 3.7) ее части либо остается практически неизменной, либо возрастает. А для левой части наоборот. Значит, если молекула С-47 прикрепляется к поверхности каким-нибудь из атомов правой части, то при отрицательном заряде поверхностных центров, например, должен наблюдаться сдвиг полосы флуоресценции в фиолетовую сторону, как это было в эксперименте с С-47, адсорбированным на легированную ионами хрома поверхность германия. При адсорбции одним из атомов левого (по рис. 3.7) конца молекулы, эффект должен быть противоположным.

Таким образом, наблюдаемые в эксперименте штарковские сдвиги обусловлены суммарным эффектом – сдвигами электронных синглет-синглетных переходов и сдвигами колебательных уровней молекул. Эти сдвиги вызваны действием неоднородных локальных электрических полей заряженных ловушек диэлектрика ЛД⁻ и ЛД⁺. Сдвиг Штарка существенно зависит от расстояния. Действие локальных полей на колебательную структуру спектров скрыто проявляется в параметрах диффузных спектров (кумарин) и явно прослеживается на вибронных полосах в спектре антрацена. Теоретические оценки сдвигов вибронных полос представляют собой самостоятельную и достаточно сложную задачу (см. например [134]).

Нам удалось объяснить высокую чувствительность спектральных характеристик адсорбированных молекул органических красителей к локальным электрическим полям заряженных частиц, находящихся в приповерхностном слое на небольшом расстоянии (~5 нм) от этих молекул. Заряды оказывают действие либо на энергию электронного перехода, либо на колебательный спектр. Ввиду достаточно небольшой величины расстояния, на

котором заряды действуют на молекулы, оказывается, что если поверхность заряжена неоднородно, то адсорбированные ЛМЗ испытывают разное по величине и направлению воздействие полей в разных точках поверхности. При этом спектры отдельных молекул смещаются в разные стороны по оси длин волн. И интегральный спектр, регистрируемый с оптическим разрешением, содержит вклады различных ЛМЗ, а значит суммарная ширина спектра при этом должна увеличиваться. Любое увеличение гетерогенности распределения полей по поверхности должно приводить к росту ширины спектральных линий ЛМЗ. Далее в этом параграфе мы убедимся в справедливости этого утверждения для поверхности полупроводников.

Еще раз отметим, что одна из основных проблем физики поверхности полупроводников – оценка ее геометрической, химической и зарядовой неоднородности. Достигнуты довольно значительные успехи в определении геометрической неоднородности поверхности методами дифракции медленных электронов, локальной рентгеновской и зондовой микроскопии. Гораздо скромнее данные по изучению химической гетерогенности поверхности. Стандартные методы ИК и радиоспектроскопии малопригодны для монокристаллов из-за малого количества поверхностной фазы. Выходом является применение метода полного внутреннего отражения в приповерхностной области, микроскопия ИК-поглощения и комбинационного рассеяния и, возможно, зондовые методики [29А, 32А, 55А, 56А]. Явно недостаточно детальных исследований по изучению зарядовой и, соответственно полевой неоднородности поверхности полупроводниковых материалов, определяющей в значительной степени работу микроэлектронных устройств. В этой области обычно применяли методы точечной контактной разности потенциалов, ртутных и иных металлических зондов [329, 330], а также лазерные методы. Недостатком последних является необходимость интегрирования данных по глубине проникновения лазерного луча и сильный разогрев тестируемой поверхности вплоть до изменения ее агрегатного состояния.

Имеется некоторое количество работ (например, [331, 332], в которых были использованы для визуализации заряженных дефектов электрооптические эффекты в жидких кристаллах нанесенных на полупроводник.

Работы, проведенные в нашей лаборатории, и наши собственные данные, изложенные выше, показали, что метод ЛМЗ имеет несомненное преимущество перед тестированием с помощью жидких кристаллов – дает сведения не только о заряженных дефектах, но и о природе источников кулоновских полей, а в случае электронных ловушек – об их пространственном и энергетическом распределении. Для изучения гетерогенности поверхности полупроводников в первую очередь важны измерения двух групп параметров ЛМЗ: 1) штарковские сдвиги, дающие информацию о всех зарядах на поверхности и 2)

тушение флуоресценции с переносом энергии от ЛМЗ (в случае полупроводниковых подложек сопровождающееся фотосенсибилизированным выбросом зарядов), которое дает информацию только об электронных ловушках, так как перенос энергии на ионные центры в используемом интервале энергий квантов флуоресценции практически отсутствует. Таким образом, можно отличить электронные и ионные (в частности протонные) заряды [3].

Поскольку названные эффекты наиболее ярко проявляются в системах с тонкими слоями диэлектрика, когда его толщина близка к величине критического радиуса переноса энергии $d \approx R_0$, то предлагаемые методы представляют особый интерес для структур с тонкими слоями диэлектрика, которые в последние годы все шире начинают использоваться в микроэлектронике.

Неоднородное уширение спектров ЛМЗ [10А, 58А] Величина неоднородного уширения спектров (НУС) в общем случае должна зависеть как от гетерогенности поверхности – химической и зарядовой, так и от молекулярного окружения рассматриваемой излучающей молекулы, в частности от ее сольватной оболочки (см. п. 1.2). В конечном итоге НУС определяется тем локальным электрическим полем, в котором молекула находится в момент испускания кванта света и, соответственно, зависит от глубины поверхностной потенциальной ямы, величины дипольного момента фотовозбужденной молекулы и степени перестройки ее окружения в этот момент времени.

Существует достаточно много работ, посвященных изучению неоднородного уширения в объемных фазах – см. 1.2.1. Однако к началу наших работ практически не было исследований НУС адсорбированных красителей. **Поэтому мы и поставили следующей целью нашей работы изучение влияния гетерогенности полупроводниковой подложки на НУС адсорбированных молекул.**

В 1.2.2 мы показали, что линейный участок зависимости $\nu_m(T)$ в температурном интервале T_1-T_2 (рис. 1.19, 1.20 в п. 1.2.2) соответствует перестройке системы молекула – ее окружение, при этом меняется значение локального электрического поля, в котором находится молекула в момент излучения светового кванта. В данном случае время жизни молекулы τ соизмеримо со временем ее колебательной релаксации τ_p .

Одновременно с изменением положения $\nu_m(T)$ в этом температурном диапазоне наблюдается также заметное изменение полуширины спектров флуоресценции $\lambda_{1/2}$ – рис. 3.9. Деформация формы спектров в данном случае как раз и связана с НУС [43].

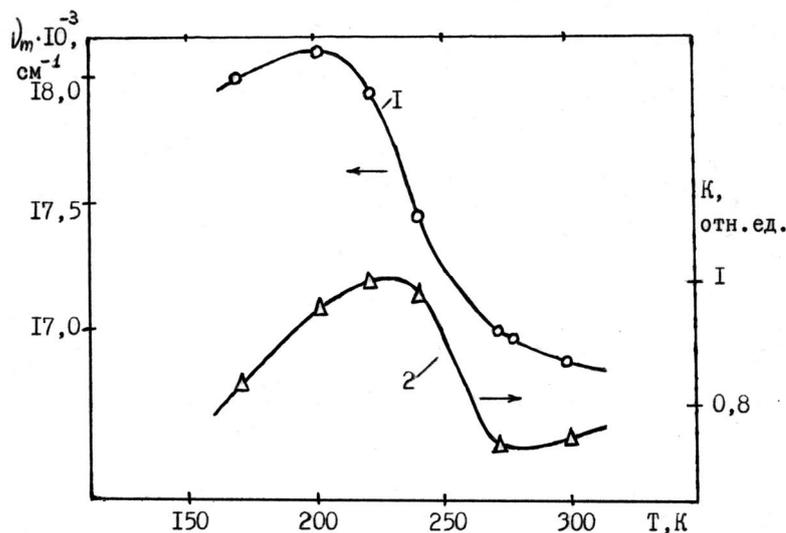


Рис. 3.9. Температурные зависимости положения максимума ν_m спектра флуоресценции акридинового желтого (АЖ) на поверхности $Si_p - I$ и относительной полуширины этого спектра $k = \lambda_{1/2} (\lambda_{1/2}^{\max})^{-1} - 2$.

Излучающие молекулы находятся на разной стадии колебательной релаксации и, соответственно, происходит уширение спектров, обусловленное статистическим разбросом условий в которых находятся молекулы в момент излучения. Причем наибольший разброс возможных положений молекул должен соответствовать средней части линейного участка зависимости $\nu_m(T)$, где $\tau = \tau_p$. Действительно, именно в средней части температурного интервала $T_1 - T_2$ наблюдается максимальное уширение спектров флуоресценции (кривая 2, рис. 3.9) [24А]. Заметим, что уширение спектров флуоресценции для молекул, адсорбированных на гидратированной поверхности, больше, чем в растворах таких же красителей [43]. Столь значительное уширение спектров говорит о сильной гетерогенности окружения молекул в адсорбированной фазе, что согласуется с известными данными ЯМР и ИК-спектроскопии [26].

Как следует из изложенного выше, для того чтобы уменьшить НУС адсорбированных молекул, обусловленное перестройкой их окружения, необходимо работать при температурах, лежащих вне интервала $T_1 - T_2$, либо путем вакуумных прогревов производить дегидратацию поверхности. Тогда потенциальный рельеф самой поверхности будет оказывать определяющее влияние на условия излучательной дезактивации и вращательной релаксации адсорбированных молекул, а параметры НУС флуоресценции будут давать информацию о зарядовой гетерогенности поверхности. Далее мы более подробно проанализируем возможности использования параметров НУС для характеристики степени гетерогенности поверхности, а сейчас остановимся на методике их расчета.

Будем предполагать, что функция неоднородного распределения центров адсорбции и, соответственно, функция НУС в силу статистического характера моделируется кривой Гаусса. Однородно уширенные спектры также обычно моделируются с помощью гауссовых

кривых. Количественной характеристикой формы такого распределения $\rho(\nu)$ является его дисперсия, определяемая следующим выражением:

$$\sigma^2 = \frac{1}{S_0} \int (\nu - \bar{\nu})^2 \rho(\nu) d\nu, \quad (34)$$

где $S_0 = \int \rho(\nu) d\nu$,

а интегрирование идет по спектральной полосе.

В условиях, когда ярко проявляется НУС, наблюдается сильная зависимость положения максимума спектра флуоресценции и его ширины от длины волны возбуждающего излучения ν_b – рис. 3.10 и 3.11.

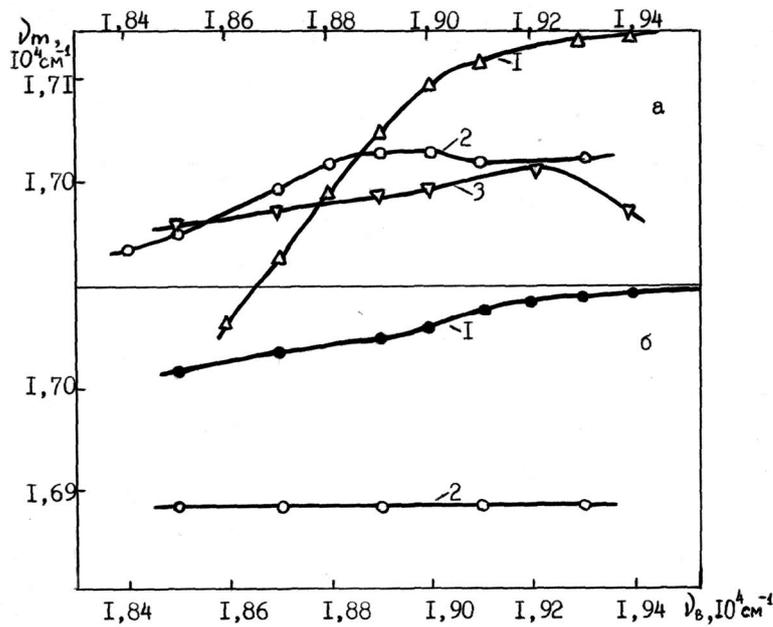


Рис. 3.10. Положение максимума спектра флуоресценции адсорбированного RB в зависимости от частоты возбуждающего света $\nu_m(\nu_b)$ при различной степени гидратации поверхности Si_p : 1 – $n_{H_2O} \sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ ($P_{H_2O} = 10^{-3} \text{ Па}$); 2 – $n_{H_2O} \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ($P_{H_2O} = 10^{-1} \text{ Па}$); 3 – $n_{H_2O} \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ($P_{H_2O} = 10^2 \text{ Па}$); (а) – при температуре $T = 293 \text{ К}$, (б) – при $T = 140 \text{ К}$

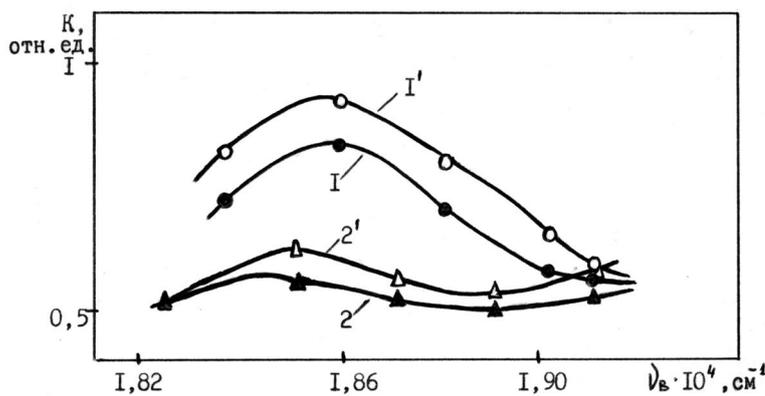


Рис. 3.11. Полуширина спектра RB на дегидратированной поверхности Si_p : 1, 1' – $T = 293 \text{ К}$; 2, 2' – $T = 140 \text{ К}$; 1, 2 – до заряжения, 1', 2' – после оптического заряжения поверхности ($Q_s \approx 10^{11} \text{ зар.эл.см}^{-2}$)

Теоретические зависимости ν_m и σ для случая, когда однородно уширенные спектры состоят из одной полосы шириной σ_0 , были получены в работе [133]:

$$v_m(v_B) = \frac{\sigma_H^2}{\sigma_0^2 + \sigma_H^2} v_B = \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2} v_B \quad (35)$$

$$\sigma^2(v_B) = \frac{\sigma_0^2}{4} \cdot \frac{\sigma_0^2 + 2\sigma_H^2}{\sigma_0^2 + \sigma_H^2} = \frac{\sigma_0^2}{4} \cdot \frac{1 + 2\alpha^2}{1 + \alpha^2} \quad (36)$$

Здесь σ_H – дисперсия, соответствующая неоднородному уширению спектра, σ_0 – дисперсия однородно уширенного спектра, $\sigma(v_B)$ определяется из анализа экспериментальных зависимостей ширины спектра $\lambda_{1/2}$ от частоты возбуждающего излучения v_B – рис. 3.11. На линейном участке зависимости $v_m(v_B)$ из угла наклона можно однозначно определить параметр неоднородности $\alpha = \sigma_H/\sigma_0$ (см. п. 1.2.1).

В первую очередь мы исследовали влияние на НУС химической неоднородности поверхности полупроводника – степени ее гидратации. В качестве удобного объекта была выбрана реальная поверхность кремния Si с адсорбированными на ней молекулами красителя RB. Поверхностная концентрация красителя, как и в предыдущих экспериментах, была выбрана равной $n_A \sim 2 \cdot 10^{13}$ мол.см⁻². Использовались образцы, дегидратированные прогревом при ≈ 400 К в вакууме ($p = 10^{-4}$ Па), а также образцы, частично гидратированные напуском паров H₂O при $p = 10^{-1}$ и 10^2 Па. Мы исследовали зависимость $v_m(v_B)$ при изменении v_B от 18200 до 19400 см⁻¹ – рис. 3.10. Из решения уравнений (35), (36) и из экспериментальных зависимостей $\sigma(v_B)$ и $v_m(v_B)$ можно определить также и абсолютное значение дисперсии σ_H . В частности, из угла наклона кривой 1 на рис. 3.10 на линейном участке определяем $\alpha = 1.14$. Затем, взяв значение $\sigma = \lambda_{1/2}$ на кривой 1 рис. 3.11, находим $\sigma_H = 27$ нм.

Зная значение σ_H для эталонной, достаточно совершенной поверхности кремния, можно оценивать степень гетерогенности и распределения флуктуаций потенциала для аналогичных поверхностей, подвергнутых различным воздействиям. Однако, практически величина σ_0 на различных поверхностях меняется незначительно, поскольку определяется в основном структурой самой молекулы красителя. Поэтому степень гетерогенности поверхности достаточно хорошо характеризует параметр неоднородности α , прямо связанный с σ_H . Из наклона линейных участков кривых, представленных на рис. 3.10, по изложенной выше методике мы вычислили значения α для каждого конкретного случая, представленные в таблица 3.3.

Таблица 3.3. Зависимость коэффициента НУС RB, адсорбированного на Si, от степени гидратации поверхности и температуры.

$n_{H_2O}, \text{см}^{-2}$	$\sim 10^8$		$\sim 10^{11}$		$\sim 10^{15}$
	Т, К				
Т, К	293	133	293	168	293
α	1.14	0.39	0.86	0	0.33

Как видно из таблицы 3.3, дополнительная гидратация поверхности сглаживает флуктуации адсорбционного потенциала, т.е. уменьшает гетерогенность подложки. В первую очередь молекулы H_2O экранируют координационно ненасыщенные атомы кремния в слое SiO_2 [2]. Кроме того, из таблицы 3.3 видно, что НУС сильно зависит от температуры. Скорее всего, это связано с термически активируемыми процессами переориентации молекул на поверхности. Действительно, для зависимостей, снятых при низких температурах, излучательная дезактивация молекулы происходит до начала переориентации молекулы на поверхности. В случае комнатных температур ситуация обратная.

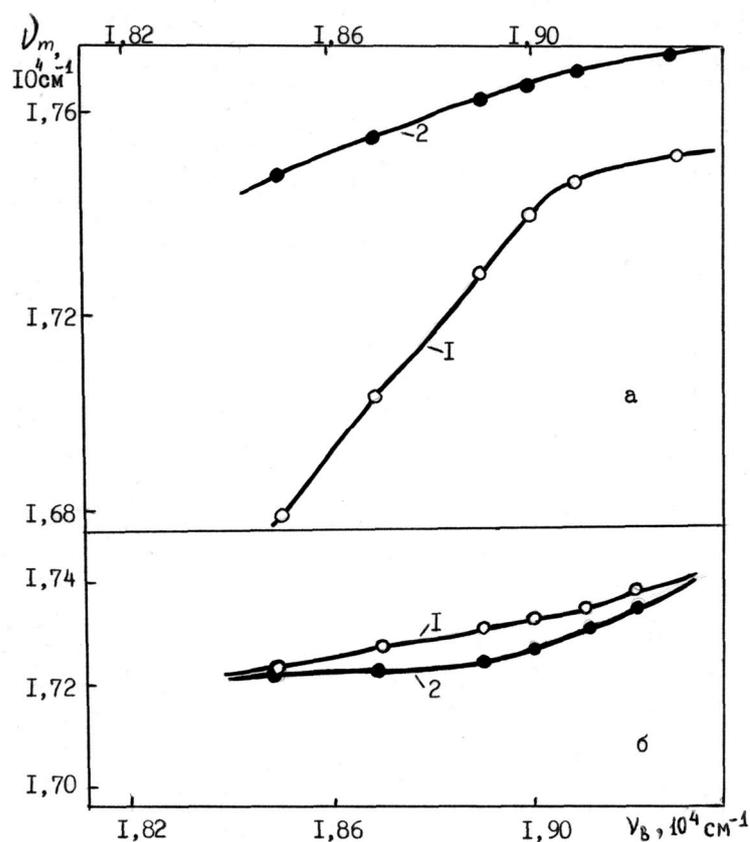


Рис. 3.12. Зависимости положения максимума спектра RB от частоты возбуждающего света $\nu_m(\nu_b)$ на дегидратированной поверхности Si_p , до заряжения – 1 и после оптического заряжения поверхности ($Q_s = 10^{11}$ зар.эл.см $^{-2}$) – 2, при $T = 293$ К – (а) и $T = 133$ К – (б).

Теперь перейдем к обсуждению влияния заряжения поверхностных дефектов на переориентацию адсорбированных молекул. Оптическое заряжение Si мы проводили аналогично тому, как это описано выше, до заряда $Q_s \approx -10^{11}$ зар.эл.см $^{-2}$. Соответствующие зависимости $\nu_m(\nu_b)$, говорящие о связи величины НУС флуоресценции с зарядением

поверхности, представлены на рис. 3.12. В результате захвата электронов, инжектированных из объема полупроводника, на ловушки диэлектрика в слое SiO₂ наблюдается заметное уменьшение угла наклона зависимостей $v_m(v_B)$ и, соответственно, значений α – таблица 3.3. Захват электронов может приводить к сглаживанию флуктуаций поверхностного электрического потенциала, связанных с дефектностью слоя SiO₂, причем как раз величина дисперсии σ_n , а значит и α должны быть наиболее чувствительны к такому изменению распределения случайных локальных электрических полей на поверхности. Значения коэффициента неоднородности, полученные из рис. 3.12, представлены в таблице 3.4. Независимость величины α от Q_s при низкой температуре говорит в пользу того, что влияние зарядов на НУС опосредовано термически активируемыми колебательно-вращательными процессами.

Таблица 3.4. Коэффициент НУС α для RB, адсорбированного на Si, при различных значениях заряда и температуры поверхности ($n_{H_2O} \sim 10^8 \text{ см}^{-2}$).

Т, К	293	133
$Q_s = 0$	1.14	0.39
$Q_s = 10^{11} \text{ зар.эл.см}^{-2}$	0.38	0.40

Таким образом, химическая и зарядовая гетерогенность поверхности оказывают сильное влияние на НУС флуоресценции адсорбированных ЛМЗ. Последнее в принципе позволяет по параметрам НУС характеризовать неоднородность подложки, подробнее об этом мы поговорим далее.

Сначала мы более детально изучили проявление зарядовой неоднородности в параметрах спектров флуоресценции (автор благодарит А.М. Салецкого, совместно с которым была проведена часть исследований этого цикла). Исследовались системы Si – SiO₂ – кумарин 47 и Ge – GeO₂ – эритрозин. Красители наносились из этанольных растворов до оптимальной поверхностной концентрации $n_A \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ молек см}^{-2}$, после чего образцы длительное время вакуумировались для удаления растворителя. Оптическое зарядение поверхности германия и кремния производилось аналогично описанному выше. При такой концентрации молекул n_A связь тушения флуоресценции с величиной выброшенного заряда практически линейна – рис. 3.13. Зависимости величины штарковского сдвига $\Delta\lambda_m$ от заряда Q_s для этих структур представлены на рис. 3.14 [11А], где приведены также данные о зависимости от Q_s в слое эпитаксиально наложенного окисла Cr₂O₃ на поверхности Ge коэффициента НУС – $\alpha(Q_s)$, методика вычисления которого изложена в выше. Из последних двух рисунков видно, что ЛМЗ – весьма чувствительный инструмент для исследования

величины интегрального заряда поверхности, зависимость $\alpha(Q_s)$ характеризует уменьшение зарядовой неоднородности поверхности с ростом Q_s .

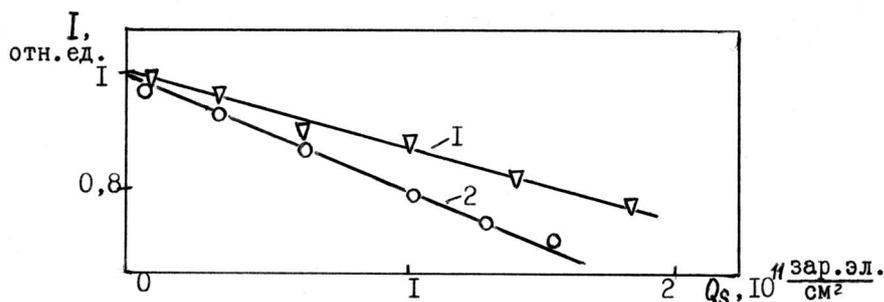


Рис. 3.13. Изменение с ростом заряда ловушек диэлектрика Q_s относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 в структурах Si_0 – кумарин-47 – 1 и Ge_0 – эритрозин – 2

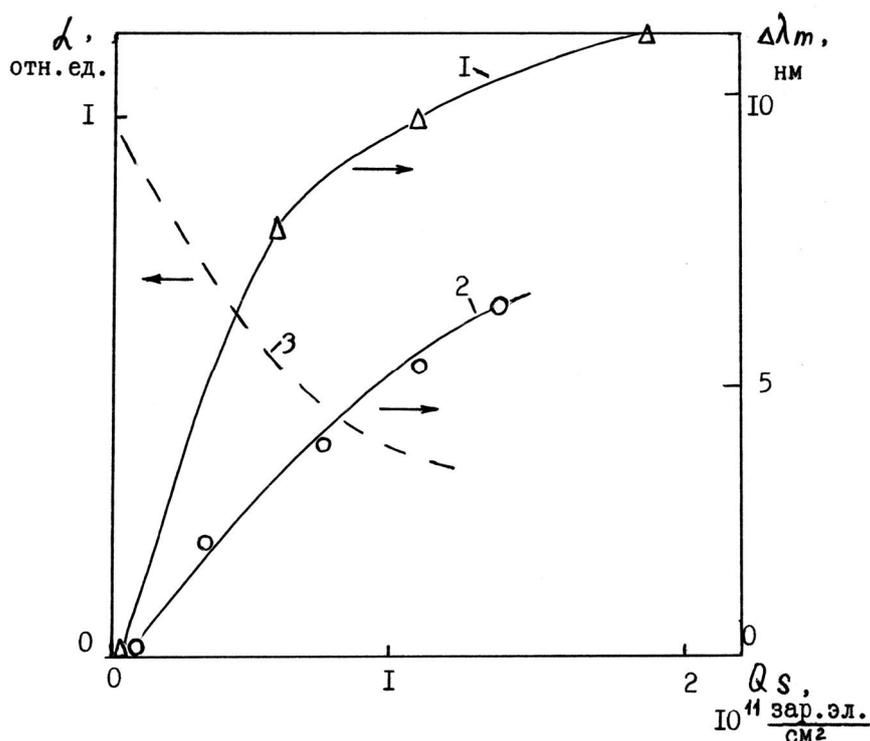


Рис. 3.14. Штарковский сдвиг спектров флуоресценции при зарядении ЛД в структурах Si_0 – кумарин-47 – 1 и Ge_0 – эритрозин – 2. Изменение коэффициента неоднородного уширения α при зарядении ЛД в слое Cr_2O_3 в структуре $Ge-Cr_2O_3$ -эритрозин – 3

Еще один пример изменения величины параметра неоднородности α – при модификации поверхности полупроводниковой подложки представлен на рис. 3.15. Поверхность Ge модифицировалась методом послойного молекулярного наслаивания окисла хрома. Как видно из этого рисунка, по мере роста числа n монослоев Cr_2O_3 на поверхности Ge значение α для нанесенного эритрозина резко падает (кривая 1). При малых значениях n адсорбция молекул красителя происходит на сильно гетерогенной поверхности, по-видимому, покрытие не является сплошным и молекулы флуоресцируют, находясь в резко отличных условиях, соответственно величина α достигает весьма заметных значений 1–2, что примерно на порядок превышает характерные значения для водных растворов эритрозина. Начиная с $n = 7$, α уже практически не изменяется, что свидетельствует об

образовании на поверхности достаточно однородного сплошного покрытия слоями Cr_2O_3 , свойства которых становятся близкими к свойствам и структуре объемной фазы Cr_2O_3 .

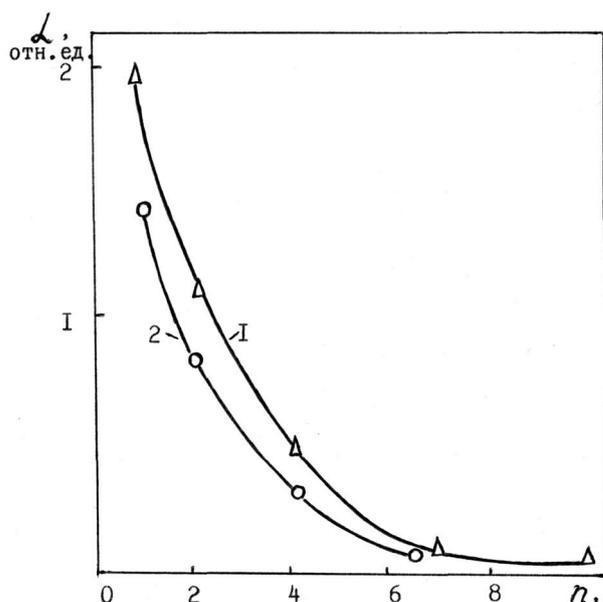


Рис. 3.15. Изменение коэффициента неоднородного уширения α в структуре Ge-GeO₂-Cr₂O₃-эритрозин в зависимости от числа монослоев n окисла Cr₂O₃. 1 – до и 2 – после заряжения ЛДГ в слое Cr₂O₃ на величину $Q_S = 1,2 \cdot 10^{11}$ зар.эл.см⁻².

Фотозарядение ловушек диэлектрика, которыми являются вакансионные дефекты границы раздела Ge – Cr₂O₃, приводит к значительному уменьшению величины α (рис. 3.15) [11А, 24А]. Это может быть связано со сглаживанием флуктуаций электростатического потенциала на поверхности, что согласуется с результатами, полученными для поверхности кремния.

Другой пример изучения неоднородности поверхности методом ЛМЗ – исследование образцов Si, подвергнутых имплантации ионами Ag с энергией 40 кэВ при разной величине дозы имплантации N_{Ag} . На рис. 3.16 представлена соответствующая дозовая зависимость сдвига максимума $\Delta\lambda_m$ и относительного тушения флуоресценции $\Delta I/I_0$ кумарина, нанесенного на имплантированные в разной степени образцы окисленного Si₀. Как видно из рисунка, явно имеют место пороговые значения N_{Ag} , после которых наблюдается резкое изменение обеих зависимостей. Интересно отметить, что ход этих зависимостей качественно отличается от роста концентрации парамагнитных вакансионных E`-центров в слое оксида на поверхности кремния, определенной методом ЭПР для аналогичных структур при близких условиях [3].

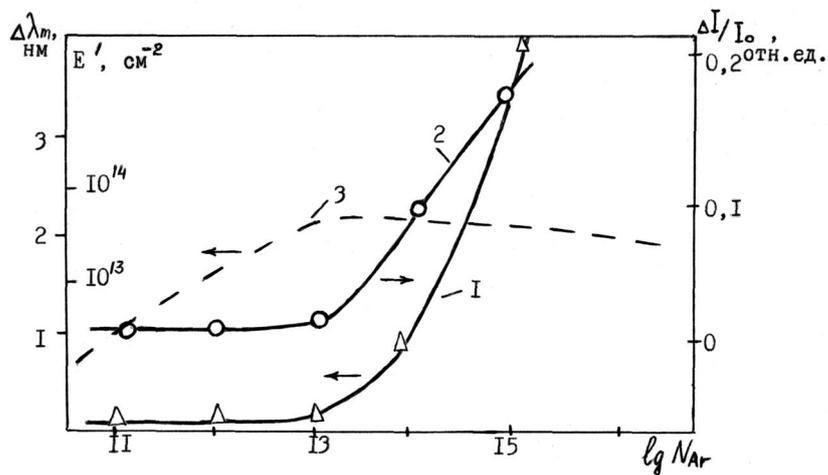


Рис. 3.16. Зависимость величины штарковского сдвига (1), убыви интенсивности флуоресценции (2) и концентрации E_1' -центров по данным [105] (3) от дозы имплантации ионами Ag^+ с энергией 40 кэВ для структуры Si_o - кумарин-47

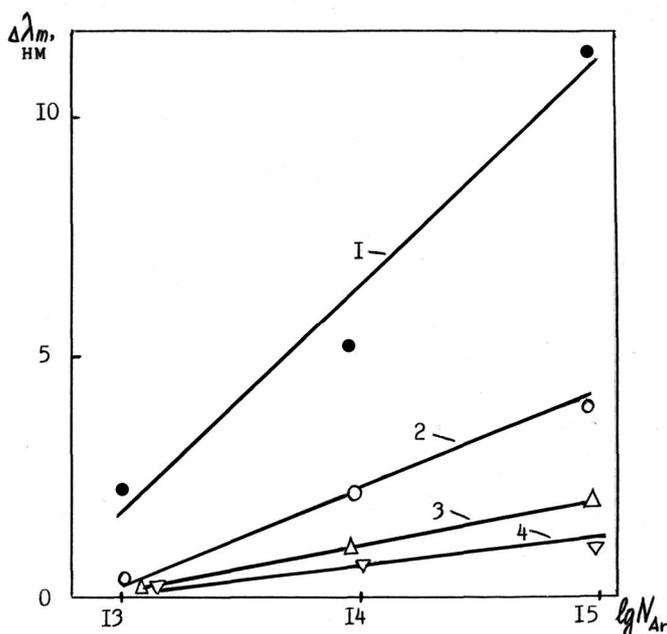


Рис. 3.17. Зависимость штарковского сдвига $\Delta\lambda_m$ в системе Si_p - кумарин-47 от степени имплантации Si_p ионами Ag^+ при следующих воздействиях: 1 - до прогрева; 2 - $T = 470$ К; 3 - $T = 770$ К; 4 - лазерный отжиг (рубиновый лазер, мощность ~ 1 Дж/см²)

После имплантации образцов Si_p с естественным (~ 2 нм) окислом ионами Ag^+ той же энергии наблюдался рост штарковского сдвига спектра кумарина – рис. 3.17, связанный, скорее всего с ростом при этом на поверхности заряда ($Q_{лд^-} - Q_{лд^+}$). Мы исследовали изменение этого сдвига при отжиге дефектов кремния, образовавшихся в процессе имплантации. Для этого серии образцов с разной дозой имплантации подвергались прогреву в вакууме при 473 К, 773 К, а также лазерному отжигу, для чего их поверхность обрабатывали излучением рубинового лазера с мощностью $W \sim 1$ Дж·см⁻². После этих обработок на образцы наносился кумарин-47 из этанольного раствора. Результаты этих исследований также приведены на рис. 3.17.

Весьма чувствительной к ионной имплантации оказалась величина коэффициента НУС α , характеризующая гетерогенность поверхности Si_0 . Исходная термически окисленная поверхность кремния характеризуется достаточно низким значением $\alpha = 0,05$. Однако при имплантации ионами аргона наблюдается сильный рост величины α с увеличением дозы имплантации – рис. 3.18 [24А]. При этом на контрольной, не подвергнутой имплантации стороне той же пластины величина коэффициента неоднородности остается неизменной с точностью 0,01 при сканировании по всей ее поверхности. Наличие резкой дозовой зависимости α позволяет в принципе оценивать степень однородности имплантирующего пучка.

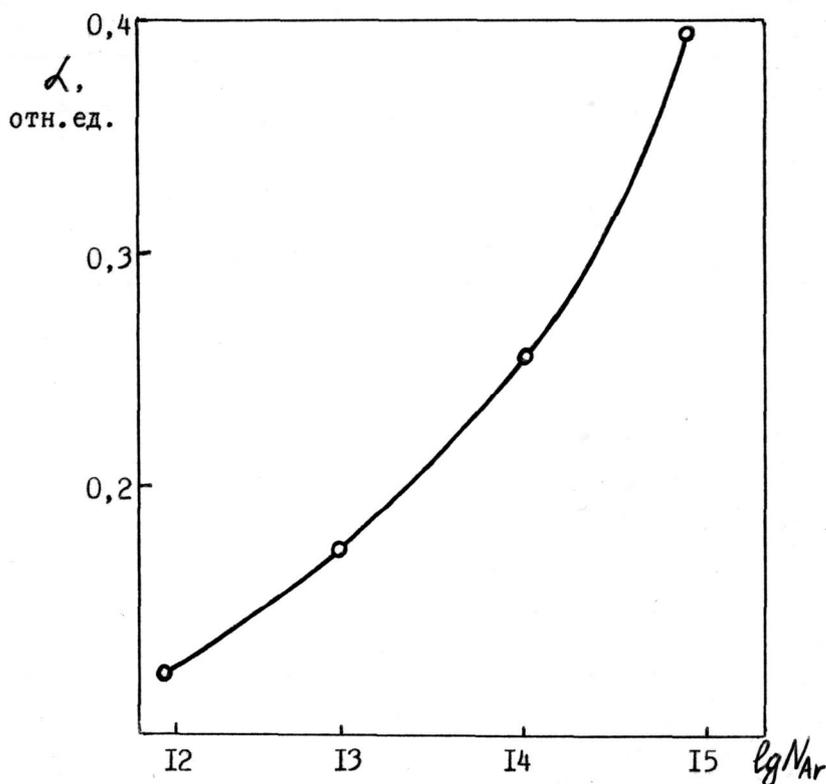


Рис. 3.18. Изменение коэффициента неоднородного уширения α в структуре Si_0 - кумарин-47 при имплантации кремния ионами Ar^+ с энергией 40 кэВ.

3.2.2. Визуализация заряженных областей поверхности и областей с разной степенью дефектности с помощью флуоресцентной микроскопии.

Заряд поверхности. Анализ спектров флуоресценции адсорбированных молекул позволяет получить не только обширную информацию об интегральной зарядовой гетерогенности поверхности и энергетическом спектре ПЭС. Работы, отраженные в этом разделе проводились совместно с Г. С. Плотниковым. Фокусируя пучок света, возбуждающего флуоресценцию, используя достаточно чувствительные детекторы и

применяя сканирующие устройства, можно получить сведения о пространственном распределении электронных ловушек и ионов. Для выяснения потенциальных возможностей предлагаемой методики мы провели исследования поверхностной гетерогенности полупроводниковых структур на основе германия и кремния. Используя сканирующее с шагом 1 мм устройство, нам удалось получить характерную картину границы заряженной и незаряженной областей поверхности кремния с адсорбированным кумарином [11А]. Эта граница создавалась наложением на образец перед оптическим зарядением непрозрачной маски и уверенно регистрировалась как по изменению I , так и по сдвигу спектра $\Delta\lambda_m$ – рис. 3.19.

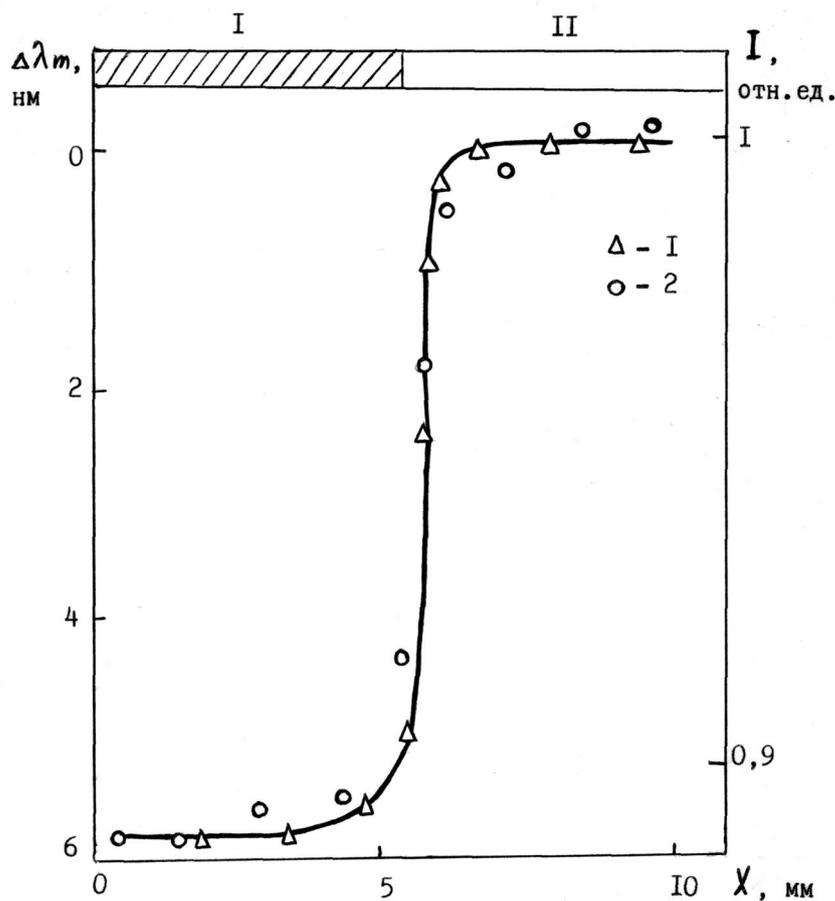


Рис. 3.19. Изменение относительной интенсивности I – 1 и штарковского сдвига $\Delta\lambda_m$ – 2 спектра флуоресценции кумарина при сканировании возбуждающего пучка света по поверхности прямоугольного образца S_1 вдоль координаты X . **I** – область образца с предварительно отрицательно заряженными ЛД. **II** – незаряженная область образца.

Имплантация. Так же, как и при изучении штарковского сдвига при зарядении поверхности, нам удалось показать возможность исследования пространственного распределения неоднородностей и в случае имплантации поверхности – рис. 3.20, с этой целью мы использовали микроскопический анализ светящихся адсорбированных на поверхности кремния ЛМЗ при возбуждении их сфокусированным лазерным лучом. Часть поверхности подвергалась ионной имплантации аналогично предыдущим экспериментам. Нами было достигнуто разрешение ~ 20 мкм при определении границы имплантированной и неимплантированной областей по тушению флуоресценции.

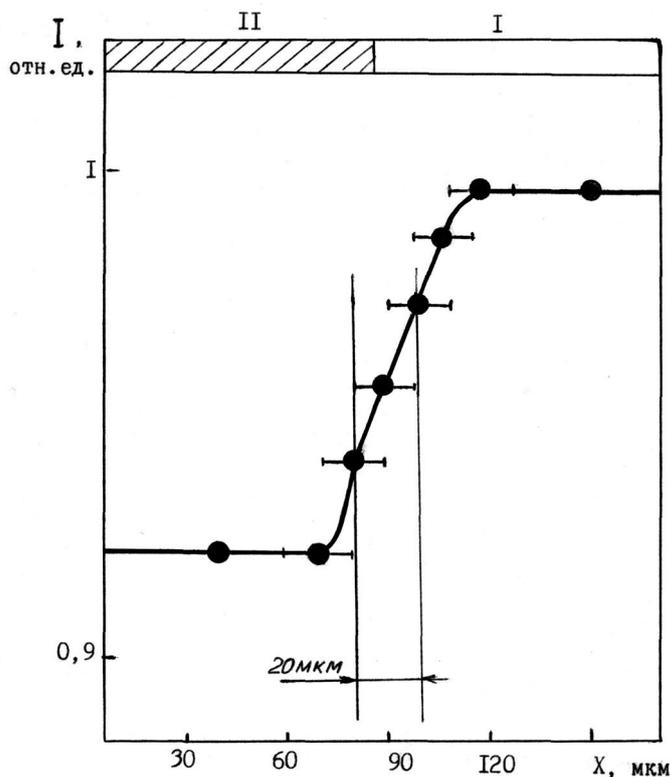


Рис. 3.20. Изменение интенсивности флуоресценции при сканировании возбуждающего пучка света по поверхности структуры Si_p -кумарин 47. I – неимплантированная область, II – область, подвергнутая имплантации ионами Ag^+ с энергией 40 кэВ (доза 10^{15}см^{-2}).

Современная лазерная сканирующая спектроскопия позволяет довести пространственное разрешение до долей микрометра.

Лазерное дефектообразование. Теперь представим пример применения нами ЛМЗ для оценки гетерогенности реальной (с тонкой пленкой естественного окисла) поверхности германия (Ge_p) при начальных стадиях микропластических изменений в результате многократных допороговых фототермических деформаций поверхности. Аналогичные исследования были нами проведены на поверхности кремния и арсенида галия [59А-61А] (автор благодарен С. В. Винценцу за предоставленные образцы и совместную работу).

Конечные стадии управляемого разрушения полупроводников (и металлов), инициированные многократным импульсным лазерным воздействием, ранее наблюдались при весьма низких пороговых плотностях падающей энергии $W_0 < 0.1 \text{ Дж/см}^2$ [333, 334], которые в условиях локального (радиус гауссова луча $a \ll 10\text{--}100 \text{ мкм}$) кратковременного тепловыделения характеризуются так называемым размерным эффектом: величина W_0 прямо пропорциональна радиусу a [333, 335]. Эксперименты базировались в основном на методиках, чувствительных лишь к макроразрушениям полупроводников (см., например, литературу в [333, 334]), а изучение начальных стадий микроскопических изменений, приводящих в условиях эффектов накопления к макроразрушениям в областях малых размеров (10–100 мкм), получило развитие лишь в некоторых работах (см., например [336]).

В процессах лазерного дефектообразования существенную роль играет совместное действие электронного возбуждения, нагрева и деформации приповерхностных слоев полупроводника [337]. Достаточно подробно исследовано лазерно-индуцированное точечное дефектообразование (и другие атомные перестройки) при квазиоднородном облучении поверхности полупроводников, когда сдвиговые деформации внутри освещаемой поверхностной области невелики. Описываемый здесь цикл наших работ был посвящен изучению дефектообразования и разрушения на поверхности полупроводников в условиях повторяющихся локальных облучений, которые характеризуются так называемыми «размерными» эффектами и усилением влияния возникающих в полупроводнике сдвиговых деформаций и напряжений (см. например [59А]).

Ранее с помощью фотоакустической микроскопии, базирующейся на технике отклонения лазерных лучей [335], было обнаружено, что переход от упругих к неупругим (микропластическим) деформациям поверхности Ge может быть достигнут как за счет увеличения плотности энергии лазерных импульсов W , так и за счет увеличения числа импульсов N . Нам удалось показать, что пороги возникновения упругопластических деформаций отличаются для разных полупроводников, однако развитие структурных перестроек поверхности при увеличении дозы лазерного воздействия проходит по «одинаковому сценарию» для всех исследованных полупроводников. Сначала происходит низкопороговое ($W < W_0$, где W_0 – порог пластичности) скрытое точечное дефектообразование, в результате чего наблюдаются изменения в амплитуде, положении и ширине спектров комбинационного рассеяния света, нарастающие при надпороговых плотностях падающей энергии в лазерных импульсах ($W > W_0$). Затем на поверхности возникают неориентированные наноразмерные дефектные кластеры заметные с помощью атомно-силовой микроскопии [62А]. Кроме того, при этом начинается рост интенсивности диффузно-рассеянного света. При плотностях энергии облучения $W \geq W_1 \approx 1.2W_0$ происходит дальнейшая самоорганизация генерируемых светом точечных дефектов в полупроводнике с образованием «выпукло-вогнутых» двумерных периодических наноструктур (риплов) различной периодичности (с периодом от 350 до 550 нм и перепадом высот 10–30 нм). При превышении порога $W_2 \approx 1.5W_0$ отдельные выпуклости двумерного нанорельефа сливаются в параллельные полосы, т. е. образуются квазиодномерные субмикронные решетки с перепадом высот 30–60 нм. Ориентация решеток, возможно, связана с определенными кристаллографическими направлениями либо с направлением сканирования при лазерном облучении. При дальнейшем увеличении интенсивности воздействия наряду с отмеченной относительно мелкомасштабной периодической решеткой нанорельефа на части образцов наблюдалась дополнительная генерация образований с пространственным периодом рельефа в несколько микрон. Затем на фоне периодических

наноструктур возникают “катастрофы” с образованием кратеров в микронных (10–100 мкм) масштабах (глубиной 50–500 нм) [59А-61А].

Обнаруженные эффекты объясняются с помощью дефектно–деформационного механизма самоорганизации лазерно-индуцированных точечных дефектов и с помощью развитой в наших работах [61А] линейной теория дефектно-деформационной неустойчивости в модели дефектной двуосно анизотропно внутренне напряженной пленки.

Результаты исследований (за исключением значений пороговых воздействий) похожи для разных материалов. Мы приведем в качестве примера наши данные только для поверхности германия. Не будем в настоящей работе подробно излагать все результаты указанного цикла исследований, сосредоточимся здесь только на том, чтобы продемонстрировать успешное применение метода ЛМЗ.

Мы продемонстрировали удобство использования ЛМЗ для комплексного изучения обсуждаемых явлений на реальной (с тонкой пленкой естественного окисла) поверхности германия Ge_p в комбинации с другими оптическими неразрушающими методами – диффузного и комбинационного рассеяния света, а также метода прямого измерения фототермических деформаций поверхности. Для этого изучались поверхности (111) высокоомных монокристаллов германия, легированного сурьмой, n-типа проводимости (с удельным сопротивлением $\rho = 25\text{--}30 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), подвергнутые травлению в H_2O_2 при комнатной температуре. После процедуры травления образцы германия более суток выдерживались на воздухе. В этом случае на поверхности Ge образуется тонкий, $\sim(3\text{--}5) \text{ нм}$, слой GeO_2 гексагональной структуры. В дальнейшем такая “реальная” поверхность подвергалась на воздухе импульсному лазерному облучению. Воздействие импульсного лазера ЛТИ-501 на алюмоиттриевом гранате (вторая гармоника, длина волны 532 нм) на полупроводник осуществлялось в режиме сканирования лазерным лучом микрометровых размеров по поверхности образца, как это показано на рис. 3.21., причем образцы готовились так, что на каждом из них (размером приблизительно $20 \times 5 \times 0.3 \text{ мм}^3$) сканированием формировались последовательности из 5 – 6 площадок размером $\sim 3 \times 5 \text{ мм}^2$. Каждая такая область характеризовалась своим значением W при воздействии лазерного луча с размером гауссова пятна $2a \approx 70 \text{ мкм}$, длительностью импульсов $\tau_0 \geq 350 \text{ нс}$ и их числом $N \leq 10^3$. Выбранный диапазон изменения W ($10\text{--}250 \text{ мДж/см}^2$) лежал существенно ниже расчетных (при $\tau_0 \geq 350 \text{ нс}$) порогов плавления полупроводника $W_m \geq 1.2 \text{ Дж/см}^2$.

Спектральные исследования флуоресценции проводились с помощью гиперспектрометра – установки с координатно-чувствительным датчиком, позволяющей получать спектры с разрешением $\sim 0.8 \text{ нм}$ по длине волны и $\sim 10 \text{ мкм}$ по пространственной координате вдоль образца. В качестве координатно-чувствительного устройства

использовались микроканальная пластинка для регистрации спектров флуоресценции и ПЗС-матрица для исследования рэлеевского рассеяния. Для возбуждения флуоресценции молекул-зондов применяли галогеновую лампу (1000 Вт) с интерференционным фильтром на 530 нм.

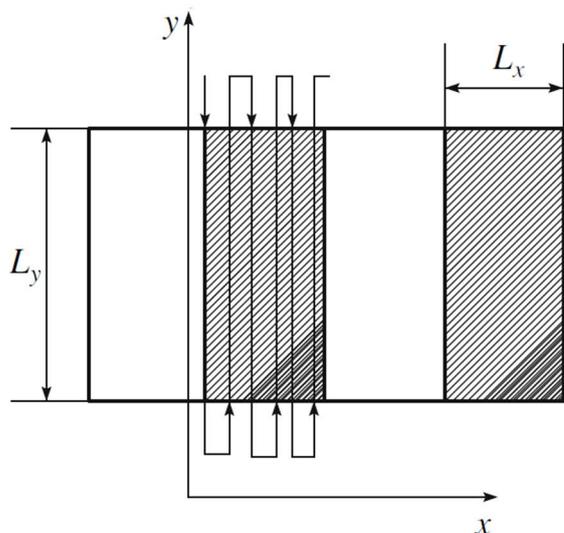


Рис. 3.21. Схема лазерного сканирования полупроводника. Прямоугольные области сканирования длиной $L_y \approx 5$ мм (вдоль оси y) и шириной $L_x \approx 3$ мм (вдоль оси x) сканировались импульсно-периодическим лазерным лучом с размером одномодового светового пятна на образце $2a \approx 70$ мкм. Шаг сканирования (вдоль оси x) составлял $\delta \approx 5-10$ мкм, скорость сканирования луча (вдоль оси y) $v_0 \approx 1-5$ мм/с. Импульсы с характерной длительностью $\tau \approx 0,4-0,5$ мкс следовали с частотой $f_p \approx 10^4$ с $^{-1}$. При переходе от одного участка сканирования к другому изменялась плотность энергии лазерного излучения

В качестве ЛМЗ был выбран краситель RB, наносившийся на поверхность обработанного лазером полупроводника из спиртового раствора. Поверхностная концентрация молекул красителя составляла $2 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$, что соответствует ~ 0.2 монослоя по данным измерений с помощью пьезорезонансных весов (см. п. 1.1.4). Специальные эксперименты показали, что адсорбция красителя на поверхности образца, а также примененные для исследования флуоресценции и рассеяния интенсивности облучения не изменяли степень неоднородности поверхности и спектр поверхностных электронных состояний (ПЭС).

Импульсное лазерное облучение малых областей (размер лазерного пятна $r \sim 10-100$ мкм) поверхности сильно поглощающих полупроводников создает большие нормальные и латеральные градиенты температуры. Это приводит к созданию в приповерхностном слое больших сдвиговых деформаций. Релаксация соответствующих сдвиговых напряжений происходит путем генерации в приповерхностном слое дислокаций. Движение дислокаций под действием лазерно-индуцированных сдвиговых напряжений приводит к генерации точечных дефектов: междоузлий и вакансий. При этом нагрев поверхности образцов (≤ 100 °С) существенно ниже порогов плавления и хрупкости, поэтому основную роль играют сдвиговые деформации и напряжения.

Результаты исследования флуоресценции красителя на поверхности германия представлены на рис. 3.22. Из рисунка видно, что при малых W ($W < W_0$) не происходит существенных изменений интенсивности (I_{PL}) и ширины спектральной линии на полувысоте ($\lambda_{1/2}$) излучения RB. Это подтверждает полученные ранее данные электрофизических

измерений медленных состояний диэлектрика [338], свидетельствующие о том, что в термоупругом режиме лазерных локальных воздействий качественных ярких изменений как в самом полупроводнике (Ge), так и в окисной пленке (GeO_2) не происходит. Наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности флуоресценции адсорбированных молекул родамина В (при $W \approx 50\text{--}70 \text{ мДж/см}^2$), связанное с допороговой лазерной генерацией незначительного числа глубоких медленных состояний окисного слоя [338]. Такие состояния, по-видимому, могут возникать при упругих изгибных движениях тонких диэлектрических пленок во время многократного фотостимулированного расширения приповерхностного объема полупроводника с амплитудой вертикальных смещений $U_z \approx 1\text{--}10 \text{ нм}$ [333]. Как известно (см. 1.1.3), глубокие ловушки диэлектрика могут служить акцепторами переносимой от ЛМЗ энергии электронного возбуждения, что и приводит к наблюдаемому в эксперименте незначительному тушению молекулярной флуоресценции при $W < W_0$.

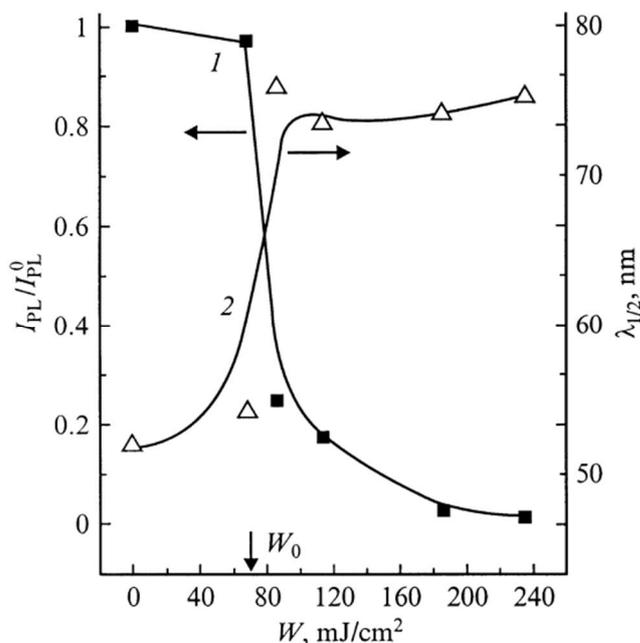


Рис. 3.22. Кривые порогового тушения флуоресценции молекул родамина В (1) и порогового уширения спектров свечения ЛМЗ (2) на реальной поверхности германия, предварительно подвергнутой упругому ($W < W_0$) и упругопластическому ($W > W_0$) воздействию импульсного лазерного луча. I_{PL}^0 – интенсивность излучения с поверхности полупроводника до обработки лазером

Наиболее сильные изменения в спектрах флуоресценции молекул родамина В наблюдаются при $W \approx 70\text{--}85 \text{ мДж/см}^2$, т.е. на порогах W_0 . При этом происходит значительное, в 5–10 раз, тушение интенсивности флуоресценции RB (рис. 3.22, кривая 1) и одновременное уширение спектра флуоресценции ЛМЗ (рис. 3.22, кривая 2). Подчеркнем, что при $W \approx W_0$ не было обнаружено сколько-нибудь заметных пороговых изменений спектрального положения максимума свечения λ_m . Это, на наш взгляд, объясняется тем, что необратимые пластические деформации, возникающие в этой области интенсивностей лазерного облучения, приводят к появлению дополнительных электронных состояний в нарушенном слое реального окисла на поверхности германия. Причем в этом случае вместе

с ростом концентрации глубоких ловушек для электронов (медленных состояний диэлектрика) наблюдается резкий рост плотности мелких флуктуационных состояний вблизи границ разрешенных зон GeO_2 . Об этом свидетельствует резкое понижение порога заряжения медленных состояний диэлектрика при фотоинжекции носителей из Ge [338].

По-видимому, флуктуационные состояния в GeO_2 так же, как и глубокие ловушки диэлектрика, служат эффективными акцепторами энергии фотовозбуждения молекул – зондов при безызлучательном переносе этой энергии в твердое тело. Действительно, критический радиус переноса энергии по механизму Ферстера в таких структурах составляет ~ 5 нм, а генерация флуктуационных состояний наиболее интенсивно происходит в части окисла (его толщина $< 3-5$ нм), непосредственно примыкающей к границе раздела с германием, эта область является наиболее разупорядоченной. Подчеркнем, что локальные электрические поля, возникающие при перезарядке таких дефектов, мало скажутся на положении максимума флуоресценции λ_m молекул-зондов, поскольку кулоновские заряженные центры могут эффективно влиять только на молекулы, расположенные от них в непосредственной близости, на расстояниях ~ 1 нм [57A].

Значительное (в 1.5–2 раза) уширение спектров флуоресценции ЛМЗ на порогах W_0 можно объяснить резким ростом геометрической гетерогенности поверхности при переходе от упругих к упругопластическим деформациям полупроводника, что прямо свидетельствует о начале возникновения необратимых (остаточных) смещений реальных поверхностей германия ΔU_z . Амплитуда таких смещений, по-видимому, близка (по порядку величины) к амплитуде максимальных обратимых упругих смещений германиевых поверхностей $U_{z \max} \sim 1-10$ нм, исследованных ранее методом фотоакустической микроскопии [333]. Заметим: поскольку на порогах W_0 величина $U_{z \max}$ сравнима со средним радиусом переноса энергии электронного возбуждения молекул $r_0 \approx 5-6$ нм по индуктивно-резонансному механизму Ферстера, а в этих условиях величина неоднородного уширения спектров максимальна, то в данном случае применение метода молекулярных зондов оказалось весьма эффективным.

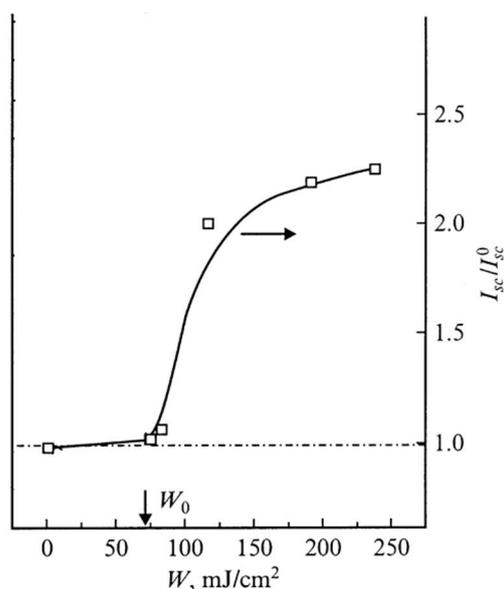


Рис. 3.23. Зависимость от W интенсивности диффузно рассеянного от поверхности германия света I_{sc} / I_{sc}^0 . I_{sc}^0 – интенсивность рассеяния от поверхности полупроводника не обработанной лазером ($W = 0$)

Отчетливый рост интенсивности диффузно рассеянного света наблюдался при $W > 85\text{--}100 \text{ мДж/см}^2$ с тенденцией к насыщению при больших плотностях энергии (рис. 3.23). В таких условиях наблюдаемый при $W > (1.2\text{--}1.5)W_0$ рост интенсивности диффузного рассеяния света, скорее всего, отражает более сильные изменения поверхности и постепенное накопление микропластических изменений в самом германии, когда при увеличении W возникающие в приповерхностном слое полупроводника рассеивающие неоднородности растут в размерах и достигают по своим масштабам величин порядка λ . Отметим, что комбинационное рассеяние света не дает четких данных о величине порога W_0 [59А]

Таким образом, нам удалось показать высокую чувствительность метода ЛМЗ к образованию дефектов на поверхности полупроводника вблизи порога пластичности. Чувствительность ЛМЗ оказалась выше, чем у других примененных оптических методик.

Подводя итог параграфа 3.2, можно утверждать следующее. Представленные данные показывают, что ЛМЗ дают ценную информацию о зарядовой, геометрической и химической неоднородности поверхности и ее изменениях при различных активных воздействиях. Дальнейшая разработка оптических регистрирующих сканирующих систем позволит резко увеличить разрешающую способность этого метода. Последнее может сделать метод ЛМЗ конкурентоспособным по сравнению с распространенными лазерными методами диагностики поверхности. Сопоставление результатов измерения пространственного распределения заряда и пространственного распределения коэффициента неоднородности позволит расширить наши знания о статистике заряженных дефектов.

В следующих параграфах настоящей главы мы приведем экспериментальные результаты, полученные методом ЛМЗ при протекании сложных процессов в подложке, таких, как переориентация сегнетоэлектрических пленок и фазовые переходы.

3.3. Влияние переориентации тонких неорганических сегнетоэлектрических пленок на поверхности Si на спектральные характеристики красителей.

Сегнетоэлектриками (СЭ) называют класс твердых тел, обладающих в определенном диапазоне температур спонтанной поляризацией, которая может изменяться под действием внешнего электрического поля. В отличие от обычных диэлектриков, в которых поляризация прямо пропорциональна напряженности электрического поля, у

сегнетоэлектриков (в некоторой области температур) поляризация может существовать и при отсутствии внешнего поля, но при нагревании сегнетоэлектрика его спонтанная поляризация будет уменьшаться и при температуре Кюри совсем пропадет. При температурах выше температуры Кюри сегнетоэлектрик превращается в параэлектрик. Характерная особенность всех сегнетоэлектриков – наличие диэлектрического гистерезиса [339], то есть нелинейной зависимости поляризации от напряженности электрического поля (зависящей от направления процесса и предыстории), характеризующейся остаточной поляризацией и коэрцитивным полем. Вследствие этого диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 1 + 4\pi P/E$ не является константой и зависит от напряженности поля: по мере увеличения электрического поля диэлектрическая проницаемость сначала возрастает, а затем начинает уменьшаться.

Структуры полупроводник – тонкая пленка СЭ представляют собой перспективную основу для создания микроэлектронных устройств, элементов хранения и преобразования информации в МДП-электронике [340, 341]. Исследование гетерогенности межфазных областей в МДП-структурах — одно из важных направлений МДП-электроники. Изучение электрофизических характеристик объемных СЭ, а, тем более, изучение свойств их поверхности связано с серьезными трудностями из-за неоднородности их структурного состава, присутствия большого числа дефектов и высокой плотности поверхностных электронных состояний, когда традиционные методики эффекта поля и CV-характеристик становятся малоэффективными.

Мы применяли метод ЛМЗ, описанный выше, для изучения различных типов тонких сегнетоэлектрических пленок различного состава. Эти пленки несут большой дипольный момент в сегнетофазе и могут быть принудительно переполяризованы. Как уже было показано выше в этой главе, штарковский сдвиг максимума спектра люминесценции молекулы, локализованной вблизи заряженного центра, обусловлен как сдвигом электронных уровней, направление которого зависит от знака заряда, так и изменениями вибронной структуры, не зависящими от знака заряда. При этом влияние точечных зарядов на электронные переходы относительно быстро спадает с увеличением расстояния ($\sim 1/R^2$). Влияние на вибронную структуру носит более дальнедействующий характер, обеспечиваемый, по-видимому, эстафетным механизмом поляризации электронных связей. Следовательно, по виду зависимости спектральных сдвигов от величины и знака заряда на поверхности можно судить о локализации зарядов в приповерхностной области.

При исследовании поверхностной фазы структур полупроводник – неорганические пленка СЭ открываются широкие возможности для применения метода ЛМЗ. Вблизи поверхности таких структур возникают большие электрические поля, создаваемые связанными зарядами сегнетоэлектрических доменов, ионами и зарядами, локализованными

на ловушках электронов (LD^-) и дырок (LD^+). При этом выдерживание этих структур в сильных поперечных электрических полях (термополевая обработка) позволяет изменять поляризационную компоненту заряда, а оптическое воздействие на диэлектрик – заряд на его ловушках.

Известно, что захват носителей заряда на поверхностные состояния границы раздела полупроводник – СЭ обуславливает связь устойчивого состояния поляризации СЭ пленки с типом проводимости полупроводниковой подложки [342, 343]. Информация о зонном строении и локализации электронных и дырочных ловушек в структурах СЭ – полупроводник может быть получена методом оптического заряжения поверхности [99].

В качестве образцов для исследования были выбраны СЭ пленки ЦТС – $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + Nb_2O_5$ 1 % ($T_C = 575$ К) толщиной 1.3 мкм, нанесенные на p-Si (КДБ-10); пленки ТБС – $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ ($T_C = 355$ К) толщиной 0.8 мкм, а также пленки ТС – $PbTiO_3:La$ ($T_C = 650$ К) толщиной 2.2 мкм, нанесенные на n-Si (КЭС-0.015). В качестве образцов сравнения использовали монокристаллы Si_p , соответственно p- и n-типа со слоем собственного оксида на поверхности.

Переполяризация пленок осуществлялась выдерживанием структур в течение 1 ч в поле 10^4 В/см при $T = 573$ К с последующим охлаждением в поле до $T = 293$ К и регистрировалась по изменению контактной разности потенциалов методом динамического конденсатора [344]. Знак такой термо-полевой обработки (ТПО) определялся знаком потенциала, прикладываемого к пленке СЭ. Оптическое заряжение структур проводили монохроматическим светом с потоком квантов 10^{15} квант·см⁻²·с⁻¹ в течение 5 мин.

Красители наносили на исследуемые структуры (после их поляризации) из этанольных растворов: родамин В (RB) при $T = 295$ К, антрацен при $T = 325$ К. Поверхностная концентрация красителей подбиралась по максимуму интенсивности флуоресценции I и составила 0.2–0.5 монослоя, что определяли методом кварцевых весов (см. п. 1.1.4). Спектры флуоресценции регистрировали, как описано в п. 1.1.5.

Спектры флуоресценции красителей на поверхности p- и n-кремния были идентичны. Исходный спектр флуоресценции RB на пленке ЦТС на p-Si был сдвинут по отношению к спектру на монокристаллическом Si в длинноволновую область [63А], на пленке ТС, сходной по составу с пленкой ЦТС, но на подложке n-Si – в коротковолновую область (рис. 3.24, таблица 3.25). Интенсивность флуоресценции RB на ТБС (подложка – n-Si) оказалась в 100 раз ниже, чем на ЦТС. Это свидетельствует о присутствии на поверхности ТБС большого числа акцепторов энергии, соответствующей энергии квантов флуоресценции RB ($h\nu_{фл} = 2$ эВ), и высокой вероятности фотосенсибилизированного выброса носителей с ловушек СЭ. Поэтому для сравнения ТБС с Si мы использовали в качестве красителя антрацен ($h\nu_{фл} = 3$ эВ), для которого такое сильное тушение флуоресценции не наблюдается.

Как видно из рис. 3.25, на ТБС форма спектра флуоресценции антрацена существенно искажается по сравнению с аналогичным спектром на кремнии [63А].

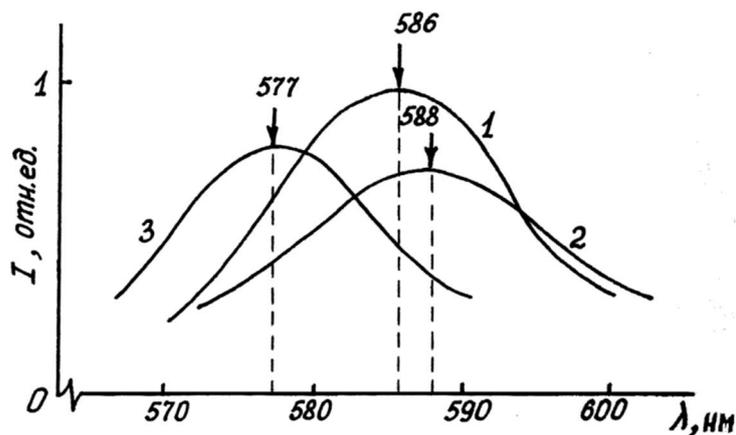


Рис. 3.24. Спектры флуоресценции родамина В:
1 – на Si;
2 – на ЦТС (подложка p-Si);
3 – на ТС (подложка – n-Si)

Таблица 3.5. Изменения сдвига $\Delta\lambda_{\max}$ спектра флуоресценции RB (при $T = 290\text{ K}$) на ЦТС относительно Si и ширины спектра на полувысоте $\Delta\lambda_{1/2}$ после реполяризации пленки СЭ

Параметры	Исходное	«-» на подложке	«+» на подложке
$\Delta\lambda_{\max}$ ($\lambda_{\max}^{\text{СЭ}} - \lambda_{\max}^{\text{Si}}$)	$+(2.0 \pm 0.3)$	$-(4.5 \pm 0.3)$	$-(2.5 \pm 0.3)$
$\Delta\lambda_{1/2}$	22.0 ± 0.5	17.5 ± 0.5	24.0 ± 0.5

Знак сдвига спектров флуоресценции RB и антрацена на структурах Si-СЭ по сравнению с Si свидетельствует о том, что в сегнетоэлектрической фазе на поверхности присутствуют связанные отрицательные заряды в том случае, когда подложкой является n-Si, и положительные в случае p-Si.

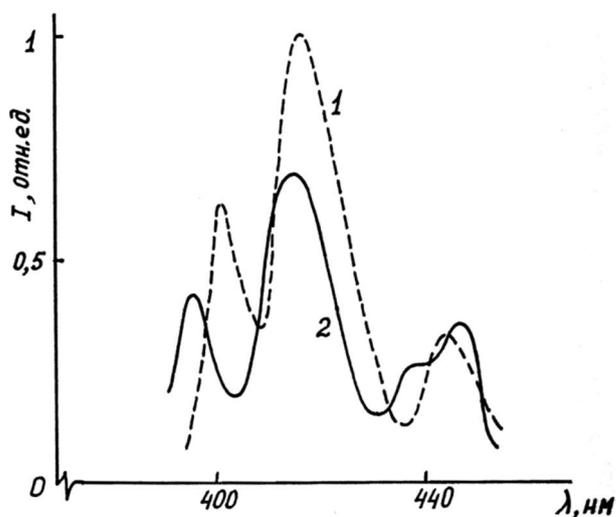


Рис. 3.25. Спектры флуоресценции антрацена: 1 – на Si; 2 – на пленке ТБС (подложка – n-Si)

Полученная зависимость направления спектральных сдвигов от типа кремниевой подложки позволяет предположить, что при поляризации пленки СЭ на ее внешней поверхности индуцируются заряды, по знаку соответствующие типу проводимости подложки. Причем расстояние R от этих зарядов до молекул красителя достаточно мало для того, чтобы начало сказываться их влияние на структуру электронных уровней, поскольку, как отмечалось выше, влияние на вибронную структуру молекулы не зависит от знака заряда. Это согласуется с данными работы [343], где отмечалось, что при наличии в пленке СЭ на полупроводниковой подложке, отличной от нуля макроскопической поляризации, вектор поляризации \mathbf{P} направлен так, что поле спонтанной поляризации экранируется основными носителями заряда в подложке (см. рис. 3.26а). Отметим еще раз, что интенсивность флуоресценции RB на ЦТС и ТС ниже, чем на Si, что указывает на присутствие в пленках СЭ большего числа акцепторов энергии, чем на реальной поверхности Si.

Переполяризация структур p-Si – ЦТС с приложением к кремниевой подложке отрицательного потенциала приводила к термодинамически устойчивому состоянию пленки СЭ, при котором величина поляризации $P \approx 0$, и сопровождалась сдвигом спектра флуоресценции на 6.5 нм в коротковолновую область (таблица 3.5). Одновременно наблюдалось сужение спектра на полувысоте $\Delta\lambda_{1/2}$ на 20% что в соответствии с [11А] указывает на повышение однородности электрического поля на внешней поверхности пленки при разрушении ее исходной поляризации. Обратная переполяризация пленки ЦТС с приложением к подложке положительного потенциала приводила к восстановлению первоначальной (до обработок) величины $\Delta\lambda_{1/2}$ и сдвигу спектра флуоресценции в красную область на 2.0 нм. Неполное возвращение спектральной кривой в первоначальное положение, по-видимому, связано с гистерезисными явлениями. Возникновение гистерезиса при полевых обработках подтверждается измерениями вольт-фарадных характеристик, проведенными в работе [345].

В следующей серии опытов проводилась оптическая перезарядка пленок ЦТС в структурах Si-ЦТС-RB, Сами молекулы красителя не создают дополнительных центров захвата носителей заряда. Спектр оптического воздействия на поверхность такой структуры (см. [344]) представлен на рис. 3.26б. Положительные заряды порядка 10^{11} эл. зар./см² накапливались в СЭ в результате воздействия светом с энергией квантов $h\nu = 4.5$ эВ, большей ширины его запрещенной зоны ($E_g = 3.8$ эВ [344]) поглощаемым в приповерхностной области СЭ.

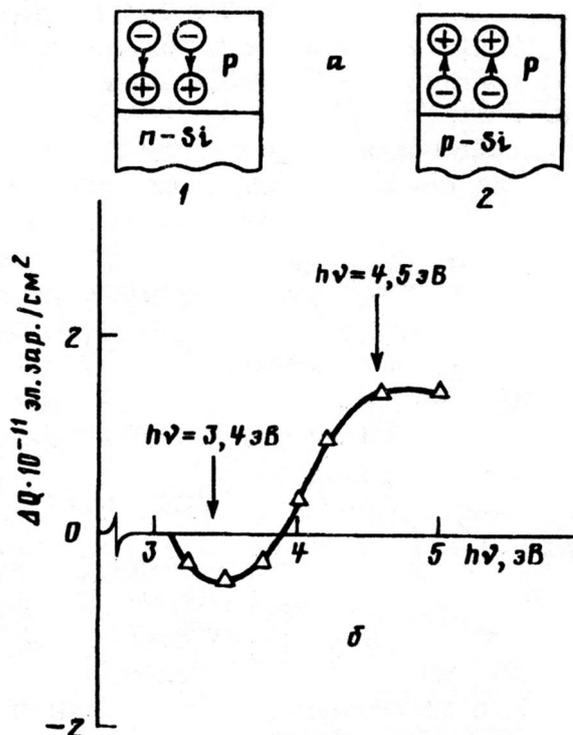


Рис. 3.26. а – Исходная поляризация в пленках СЭ: 1 ТБС, ТС; 2 – ЦТС. б – Зависимость заряда ΔQ , накопленного за 1 мин в пленке ЦТС, от энергии $h\nu$ квантов падающего света при оптическом зарядении

Отрицательные заряды того же порядка величины накапливались при энергии квантов $h\nu = 3.4$ эВ меньшей ширины запрещенной зоны СЭ поглощаемых на границе СЭ – Si. При этом в каждом случае в эксперименте наблюдается разностный заряд электронных и дырочных ловушек. Изменения спектров флуоресценции RB, вызванные фотозарядением, отражены в таблице 3.6. Заметим, что энергия квантов света $h\nu_0$, возбуждающих флуоресценцию, всегда была ниже порогов зарядения структур Si-СЭ.

Таблица 3.6. Влияние оптического зарядения (ОЗ) на сдвиг полосы флуоресценции λ_{\max} RB и изменение ее интенсивности $\Delta I/I_0$ на пленке ЦТС при $T = 293$ К

Параметры спектра	«-» ОЗ	«+» ОЗ
$\Delta\lambda_{\max}^{\text{СЭ}}$, нм	$-(2.0 \pm 0.3)$	$+(3.0 \pm 0.3)$
$\Delta I/I_0$, %	<2	40

Положительное оптическое зарядение, связанное с захватом дырок на ловушки вблизи внешней поверхности сегнетоэлектрика, вызывает сдвиг полосы флуоресценции на несколько нанометров в длинноволновую область. Это совпадает с направлением сдвига спектра люминесценции при возникновении связанных зарядов того же знака в приповерхностной области пленки СЭ в результате наличия поляризованного состояния с поляризацией $P \neq 0$. При отрицательном оптическом зарядении поверхности ЦТС наблюдали сдвиг спектра в сторону коротких длин волн, что также согласуется с данными

по переполаризации пленки. Отношение величины штарковских сдвигов к величине оптического заряжения хаактеризовалось коэффициентом пропорциональности $\Delta\lambda/\Delta Q \sim 10^{-11}$ нм/(эл.зар./см²).

При положительном оптическом зарядении пленки СЭ наблюдалось сильное (40%) тушение флуоресценции RB. Такое тушение обусловлено дополнительным оттоком энергии от молекул красителя к дырочным ловушкам и опустошением последних [57А, 11А]. О передаче энергии от фотовозбужденных молекул красителя к ловушкам СЭ свидетельствует наблюдавшийся выброс с ловушек положительных зарядов при освещении в полосе поглощения красителя RB [346]. Структуры Si-СЭ с нанесенным на поверхность красителем RB подвергали положительному оптическому зарядению до $Q = 2 \cdot 10^{11}$ эл.зар./см². При последующем освещении структур в полосе поглощения красителя $h\nu = 2.35$ эВ наблюдалось быстрое стекание части (20%) изначально накопленного в пленке СЭ заряда.

Отсутствие заметного тушения флуоресценции в случае отрицательного зарядения пленки ЦТС, по-видимому, обусловлено большим удалением основной части центров захвата отрицательного заряда от внешней поверхности пленки. Они в соответствии с [346] локализованы вблизи границы раздела СЭ – Si. Влияние на спектр флуоресценции RB отрицательных зарядов, отделенных от молекул красителя толстым слоем СЭ с высоким значением ϵ (~100–200), может быть связано с возникновением индуцированного заряда того же знака на внешней поверхности пленки СЭ.

Представляло интерес рассмотреть влияние на флуоресценцию красителя фазового перехода в пленке СЭ. Для этого мы использовали удобные для проведения экспериментов пленки ТБС на n-Si с низкой температурой фазового перехода ($T = 355$ К). Ниже приведены значения длины волны в максимуме полосы флуоресценции RB при нескольких температурах:

T, К	295	340	360
λ_{\max} , нм	584 ± 2	584 ± 2	610 ± 2

До $T = 355$ К величина λ_{\max} практически не изменялась, однако в точке фазового перехода СЭ наблюдалось сильное скачкообразное изменение λ_{\max} . Этот скачок соответствует, согласно таблицам 3.5 и 3.6, исчезновению с поверхности пленки СЭ отрицательного заряда. Наблюдаемый сильный сдвиг максимума спектра не связан с изменением условий ориентационной релаксации молекул на поверхности, так как для RB такое изменение происходит вблизи 190 К [10А].

Далее мы исследовали неоднородное уширение спектра флуоресценции молекул RB, адсорбированных на поверхности структуры Si – СЭ. В качестве примера рассмотрим результаты для образцов ТС на n-Si.

Как уже было отмечено в п. 1.2.2, неоднородное уширение спектров проявляется в зависимости длины волны максимума спектра λ_{\max} от длины волны света, возбуждающего флуоресценцию λ_e . Для линейных участков справедливо следующее выражение для волновых чисел $\nu = 1/\lambda$:

$$\nu_{\max}(\nu_e) = \frac{\sigma_n^2}{\sigma_0^2 + \sigma_n^2} \cdot \nu_e = \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2} \cdot \nu_e, \quad (37)$$

где $\alpha = \sigma_n/\sigma_0$ – параметр неоднородности; σ_n – дисперсия, соответствующая неоднородному уширению спектра, σ_0 – дисперсия однородно уширенного спектра, которая определяется из анализа экспериментальных зависимостей ширины спектра от частоты возбуждающего излучения. На линейном участке зависимости $\nu_{\max}(\nu_e)$ из угла наклона можно однозначно определить параметр неоднородности α [64А]. Данные по зависимости λ_{\max} от λ_e для образца ЦТС приведены на рис. 3.27.

Из рисунка видно, что на указанную зависимость сильное влияние оказывает знак ТПО. Вычисленный по экспериментальным данным коэффициент неоднородности оказался максимальным $\alpha = 1.9$ после ТПО(+), а после ТПО(-), он возвращается к значению $\alpha \approx 0$ близкому к исходному (кривая 1).

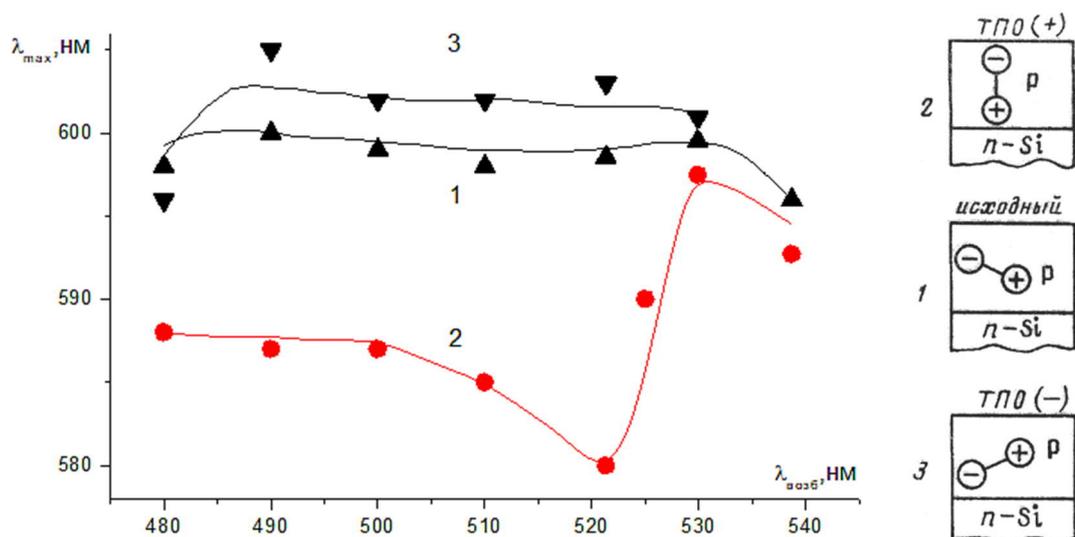


Рис. 3.27. Зависимость положения максимума λ_{\max} спектра люминесценции родамина В от длины волны возбуждения λ_e для образца $\text{PbTiO}_3:\text{La}$ и схема (справа от графиков), иллюстрирующая влияние знака ТПО на предполагаемое направление вектора поляризации в структуре n-Si-PbTiO₃:La: 1 – исходный (до ТПО), 2 – после ТПО(+), 3 – после ТПО(-)

Коэффициент неоднородности флуоресценции отражает степень различия условий, в которых находятся молекулы красителя, и тем самым напрямую связан со степенью гетерогенности поверхности. Полученные результаты хорошо соответствуют тому, что наблюдалось при ТПО образцов ЦТС. Разрушение исходной поляризации пленки при ТПО(-) не ухудшало однородность поля на внешней поверхности пленки. Обратная переполаризация пленки ЦТС при ТПО(+) приводила к значительному росту неоднородности свободной поверхности пленки СЭ и сопровождалась уменьшением интенсивности флуоресценции молекул в 10 раз. Это может свидетельствовать об одновременном зарядении ЛД⁺, находящихся вблизи от молекул красителя, что повышает неоднородность поля и приводит к тушению люминесценции за счет переноса энергии к носителям, захваченным на ПЭС. Зарядение ЛД⁺ при ТПО(+) подтверждается нашими данными по измерению контактной разности потенциалов [64А].

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования метода ЛМЗ для диагностики локальных электрических полей и фазовых переходов на поверхности структур полупроводник – пленка неорганического СЭ. Далее мы покажем успешное применение этого метода для анализа процессов, протекающих в поверхностных фазах других систем.

3.4.Изучение степени неоднородности поверхности методом молекулярных зондов при фазовых переходах в подложке.

3.4.1. Применение молекул органического красителя для изучения свойств поверхности ВТСП керамики при ее переходе в сверхпроводящее состояние.

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), открытые в 1986 г. все более активно используются во многих энергоемких отраслях промышленности: энергетике (электроэнергетика, ветроэнергетика, гелиоэнергетика), металлургии, медицине, транспорте [347-349]. Есть примеры использования ВТСП устройств в авиации [350].

Был изготовлен макетный образец ВТСП электродвигателя мощностью 5 МВт (230 об/мин, напряжение 4160 В) с электронной системой управления для испытания на морских судах. Низкооборотный ВТСП электродвигатель мощностью 5 МВт с большим вращающим моментом — первый шаг в разработке двигателей с номинальными мощностями до 36 МВт для полностью электрифицированных военных кораблей. Ожидается, что ВТСП электродвигатели такой мощности будут обладать в пять раз лучшими массогабаритными показателями по сравнению с двигателями традиционного исполнения [351].

В связи с большой перспективностью внедрения ВТСП-материалов в микроэлектронику и силовую технику [352, 353] существует интерес к исследованию их поверхностных свойств. В отличие от низкотемпературных металлических сверхпроводников ВТСП-материалы не очень пригодны для изготовления проводов. ВТСП, обладающий сверхпроводимостью при температуре жидкого азота, например, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) с критической температурой 93 К, является хрупкой керамикой и из-за большой кристаллографической анизотропии требует высокого уровня выравнивания зерен. Подобный материал способен пропускать большие токи только тогда, когда он существует в виде почти идеального кристалла. Проблема изготовления проводников из такого материала решается (см. рис. 3.28) за счет нанесения тонкой пленки YBCO на гибкую металлическую ленту с текстурирующим буферным слоем между лентой и ВТСП [354]. При этом для охлаждения ВТСП может использоваться кабельный криостат с проточной подачей жидкого азота.

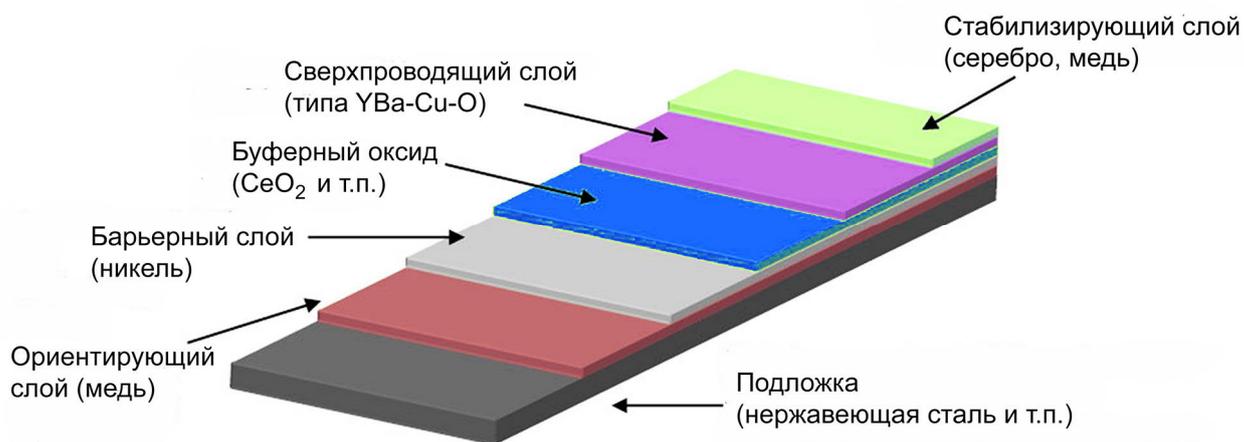


Рис. 3.28. Пример схемы сверхпроводящего ленточного кабеля с металлической подложкой, буферными и стабилизирующими слоями

Использование высокотемпературных керамических сверхпроводников часто осложняется нестабильностью свойств этих материалов [355, 356]. Известно, что скорость деградации ВТСП существенно зависит от соотношения между площадью поверхности и объемом образца (керамики, пленки). В частности, обнаружено, что при выдерживании ВТСП в воде исчезновение сверхпроводимости происходит тем быстрее, чем меньше размеры зерен керамики [357]. На порошке ВТСП, состоящем из микрокристаллов, исчезновение сопротивления при температуре перехода не наблюдается даже непосредственно после размора. Указанные факты свидетельствуют о большой роли поверхности в деградации ВТСП.

Особая роль поверхности проявляется также в экспериментах по изучению прижимных контактов металл-керамика и керамика-керамика [78, 79]. Снижение значений критических токов в керамике связывают с присутствием на границах зерен несверхпроводящего слоя толщиной от 1.5 до 250 нм [77, 79]. Результаты исследования эффекта поля на границе электролит-ВТСП авторы [78, 358] также объясняют существованием поверхностного диэлектрического слоя толщиной 1.5–3.0 нм.

Представляло интерес использовать для исследования поверхности ВТСП метод ЛМЗ, хорошо показавший себя при исследовании других систем. Изучалось изменение интенсивности флуоресценции $I(T)$ адсорбированных молекул в температурном диапазоне вблизи критической температуры T_c в системе YBCO – молекулы родамина В (RB), а также влияние на флуоресценцию перезарядки электронных ловушек в приповерхностной области ВТСП.

Образцы ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ получались, как описано в п. 1.1.6. Измерения проводились в вакууме 10^{-4} Па при температурах от 300 до 80 К (т.е. в том числе и ниже $T_c = 95$ К).

До нанесения красителя на "свежей" (шлифованной) поверхности ВТСП регистрировалась флуоресценция, имевшая сложные спектры излучения и возбуждения, сходные с ранее наблюдавшимися в [359]. Однако, после прогрева образца в вакууме при $T = 370$ К свечение исчезало. Свойства керамики, в частности T_c , в результате таких вакуумных прогревов не изменялись [12А].

После нанесения из этанольного раствора красителя RB как на ВТСП, так и на применявшихся в качестве эталонных пластинах из плавленого кварца фиксировалась флуоресценция RB, спектр которой имел две характерные полосы [13А]: с максимумом $\lambda_{\max} = 600$ нм ($h\nu \approx 2$ эВ), соответствующую свечению мономеров RB, и с максимумом в области $\lambda_{\max} = 720$ нм ($h\nu \approx 1.8$ эВ), относящуюся к димеризованным молекулам красителя. При охлаждении образцов от 128 К до 80 К в вакууме положение максимумов линий практически не изменялось. На рис. 3.29 представлен спектр флуоресценции RB на ВТСП при 80 К. При охлаждении образцов кварца наблюдался нормальный рост интенсивности флуоресценции, связанный с вымораживанием колебательных степеней свободы молекул – кривые 1 на рис. 3.30. Совершенно иначе изменялась $I(T)$ в случае ВТСП (ср. кривые 2 на рис. 3.30).

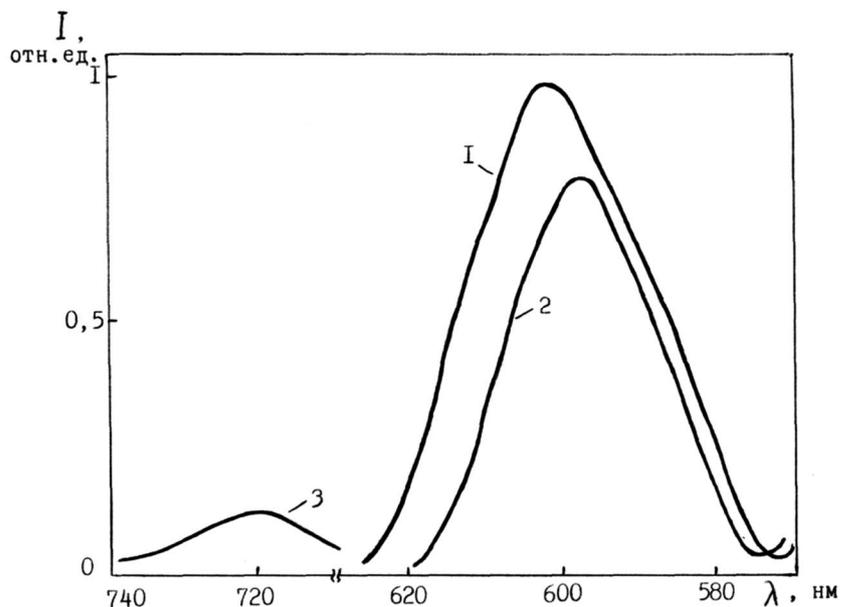


Рис. 3.29. Спектр флуоресценции родамина В на ВТСП-керамике при 80 К: полоса мономеров до заряжения (1), после заряжения (2) и полоса димеров (3)

Поскольку на кварце и на ВТСП создавались близкие концентрации красителя и эффективности канала миграции энергии по слою молекул совпадали, разность ΔI между нормальным ходом $I(T)$ на инертной подложке и на ВТСП можно рассматривать как характеристику изменений в ВТСП, связанных с переходом в сверхпроводящее состояние, — увеличения эффективности канала переноса энергии в твердое тело.

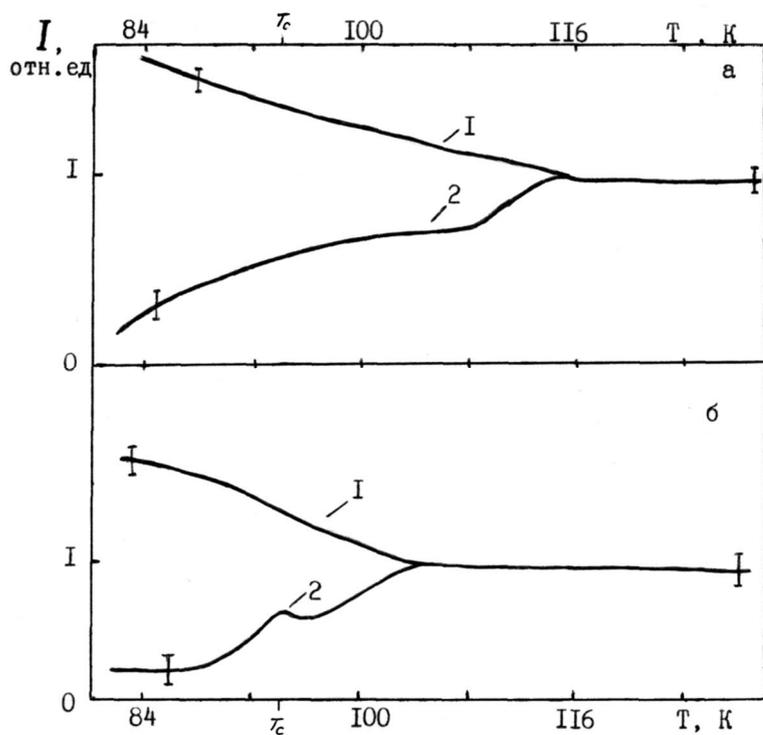


Рис. 3.30. Температурные зависимости интенсивности флуоресценции мономеров (а) и димеров (б) родамина В на кварцевой подложке (1) и на ВТСП-керамике (2) [13А]

Из рис. 3.31 видно, что величина ΔI как для мономеров (кривая 1), так и для димеров (кривая 2) отличается от нуля уже при температурах, на 10–15 К превышающих T_c , когда в керамике по данным магнитометрических измерений начинается возникновение зерен сверхпроводящей фазы. Характер зависимостей $\Delta I(T)$ существенно зависит от предыстории образцов ВТСП. Так, на состаренных образцах, выдержанных после шлифования и прогрева в вакууме при 370 К на воздухе в течение одного месяца, величина ΔI существенно снижалась – кривые 1' и 2' на рис. 3.31.

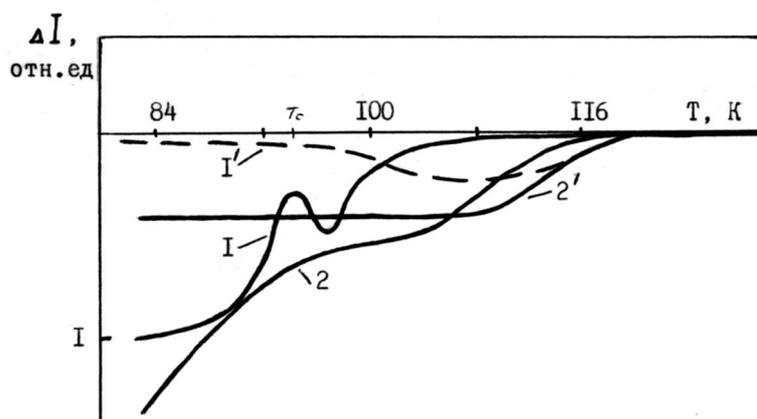


Рис. 3.31. Температурные зависимости относительной разности интенсивности ΔI флуоресценции RB между нормальным ходом $I(T)$ на кварцевой подложке и на ВТСП: 1 — момеры, 2 — димеры (1' и 2' — то же на состаренном образце ВТСП)

Как следует из рис. 3.30 и 3.31, в случае ВТСП имеет место аномальная (по сравнению со случаем кварца) зависимость интенсивности флуоресценции адсорбированных молекул красителя от температуры $I(T)$. Сильное тушение флуоресценции свидетельствует об эффективном переносе энергии в ВТСП (канал T). Некоторые аномалии хода $I(T)$ в области T_c на поверхности ВТСП и классического сверхпроводника NbN были обнаружены в [360]. Авторы связывали аномалии на температурной зависимости интенсивности флуоресценции вблизи T_c с изменением диэлектрической проницаемости ВТСП. Действительно, ϵ в скрытом виде входит в константу скорости переноса энергии K, но сложный характер зависимостей $I(T)$ не может быть объяснен только изменением ϵ . В частности, изменением величины ϵ с температурой не удастся объяснить несовпадение порогов аномальных зависимостей $\Delta I(T)$ для мономеров и димеров RB – кривые 1 и 2 на рис. 3.31.

Полученные данные позволяют предположить, что тушение флуоресценции молекул RB при переходе ВТСП в сверхпроводящее состояние в значительной мере связано с возникновением в приповерхностной фазе локальных акцепторов энергии. По мере увеличения толщины d поверхностного диэлектрического слоя при старении ВТСП эффект тушения уменьшается за счет роста $R_{да}$ – расстояния между молекулами RB и акцепторами энергии. Наблюдаемое уменьшение эффекта тушения флуоресценции при формировании

поверхностного слоя невозможно объяснить в рамках гипотезы о сверхпроводящем состоянии поверхности [360], но легко объясняется уменьшением эффективности переноса энергии фотовозбуждения от молекул RB к акцепторам энергии через поверхностный диэлектрический слой.

Взаимодействие электронных состояний поверхностного слоя с адсорбированными на его внешней поверхности молекулами красителя проявляется не только в экспериментах по фотоопустошению ловушек (см. п. 1.1.6). Изменение зарядового состояния поверхностного слоя ВТСП оказывало заметное влияние на спектры флуоресценции адсорбированных молекул RB. В результате положительного заряжения поверхности до величины $Q = 2 \cdot 10^{11}$ эл.зар.см⁻² наблюдался сдвиг максимума в спектре мономерных молекул в ультрафиолетовую область на величину $\Delta\lambda = 6$ нм, тушение флуоресценции на $\Delta I \approx 20\%$ и уменьшение ширины линии на 15% (ср.кривые 1 и 2 на рис. 3.29). Эти изменения связаны с положительным зарядением ловушек диэлектрического слоя и обусловлены воздействием на молекулы красителя локальных полей зарядов, захваченных в диэлектрическом слое, аналогично тому, как это ранее было обнаружено при исследовании полупроводниковых структур.

Дальнейшее исследование электрофизических свойств поверхности ВТСП и флуоресценции адсорбированных на ней молекул красителей с различными энергиями квантов излучения позволит более полно раскрыть механизм электронных взаимодействий между объемом ВТСП и поверхностью в области температур вблизи T_c .

3.4.2. Влияние процессов стеклования поверхностного слоя полистирола на флуоресценцию молекулярных зондов.

С помощью метода люминесцентных молекулярных зондов (см. начало п. 3.1), как описано выше, мы исследовали релаксационные процессы в тонком поверхностном слое полистирола (ПС) [65А-68А].

Исследование физических свойств и структуры поверхностных слоев полимеров представляет большой интерес как для фундаментальной науки, так и с практической точки зрения, поскольку именно характеристики поверхности определяют биосовместимость, адгезионные, фрикционные и др. свойства полимерных материалов. Кроме того, в последние годы в связи с тенденцией к миниатюризации и переходу к нанотехнологиям характеристики материалов во все большей мере определяются поверхностными и межфазными границами, а не объемными свойствами.

Для практических применений большое значение имеют аморфные стеклообразные полимеры (в том числе полистирол). Структура и свойства поверхности аморфных

полимеров изучены недостаточно по сравнению с кристаллическими полимерами и твердыми телами. Это объясняется, во-первых, экспериментальными сложностями, поскольку традиционные структурные методики (основанные на дифракции электронов и рентгеновских лучей) малоинформативны при изучении систем, не обладающих дальним порядком. Во-вторых, большинство методик носит интегральный характер и не позволяет исследовать поверхность с высоким пространственным разрешением. Кроме того, отсутствуют четкие теоретические модели, описывающие структуру и релаксационные свойства поверхностных слоев аморфных полимеров; большая часть установленных зависимостей носит эмпирический характер. Таким образом, для изучения поверхностных слоев полимеров требуется применение новых методов и подходов.

Возрастающий интерес к тонким полимерным пленкам и поверхностным слоям полимеров во многом обусловлен перспективами создания нанокомпозитов на их основе. Нанокомпозиты полимер—наночастицы металлов обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, определяющих их многочисленные возможные практические применения в нано- и оптоэлектронике, нелинейной оптике, для создания каталитических и сенсорных систем и т.д. Поэтому необходим поиск и оптимизация методов создания таких нанокомпозитов.

В качестве объектов исследования использовались пленки аморфного ПС с тремя различными молекулярными массами ($M_w = 270000$, 51000 и 9600). Структурная формула ПС приведена на рис. 3.32, а основные характеристики – в таблице 3.7.

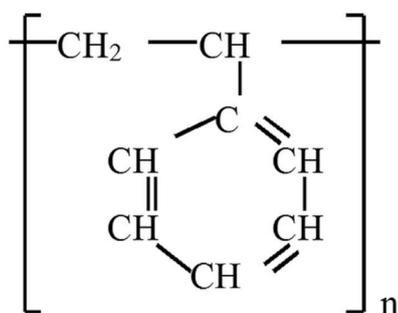


Рис. 3.32. Структурная формула полистирола.

Таблица 3.7. Основные характеристики использованных образцов ПС.

M_n	M_w	$m = M_w/M_n$	T_g^b , К [361]
8270	9560	1.096	≈ 365
49000	51000	1.04	≈ 375
98180	270000	2,75	≈ 380

Здесь и далее M_n – среднечисловая, а M_w – средневесовая молекулярные массы, $m =$

M_w/M_n – молекулярно массовое распределение, T_g^b – температура стеклования объема ПС. Как видно из таблицы 3.7., использовавшиеся полимеры имели достаточно узкое молекулярно-массовое распределение.

Пленки ПС наносились из раствора в толуоле (концентрация раствора – 2 мас. %) на поверхность пластин кремния с естественным окислом либо поливом, либо методом центрифугирования. Первый метод позволял получать пленки ПС толщиной ≥ 1 мкм. Метод центрифугирования давал более тонкие (~200–500 нм) и макроскопически более однородные пленки.

После нанесения пленок образцы выдерживали на воздухе в течение 1–2 суток и затем отжигали на воздухе при температуре $120 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. Эта процедура позволяла, во-первых, добиться более полного испарения растворителя из пленки, а, во-вторых, позволяла приготовить образцы с одинаковой термической предысторией, от которой существенно зависят свойства полимера.

В качестве люминесцентных зондов использовались молекулы красителя RB (см. п. 1.1.4). Краситель адсорбировался на поверхность ПС путем помещения образцов в этанольный раствор RB (0.4 мг/мл) на 15 минут с последующим высушиванием на воздухе не менее суток. При этом по оценкам, сделанным с помощью пьезорезонансных микровесов [69А], на поверхности образуется домонослойное покрытие красителя (менее 0.5 монослоя). В таких условиях молекулы красителя не влияют на свойства полимера.

Характерный спектр флуоресценции молекул RB на поверхности ПС представлен на рис. 3.33. Как видно из рисунка, в спектре можно различить две полосы: максимум в районе 580 нм соответствует свечению мономеров родамина В, пик на 640 нм (пунктирная кривая) – излучению ассоциатов. Последний появляется в спектре только в случае димеризации молекул родамина В или образования ими более сложных ассоциатов.

Для образцов ПС с различной молекулярной массой ($M_w = 270000, 51000$ и 9600) были получены спектры флуоресценции адсорбированных молекул родамина В.

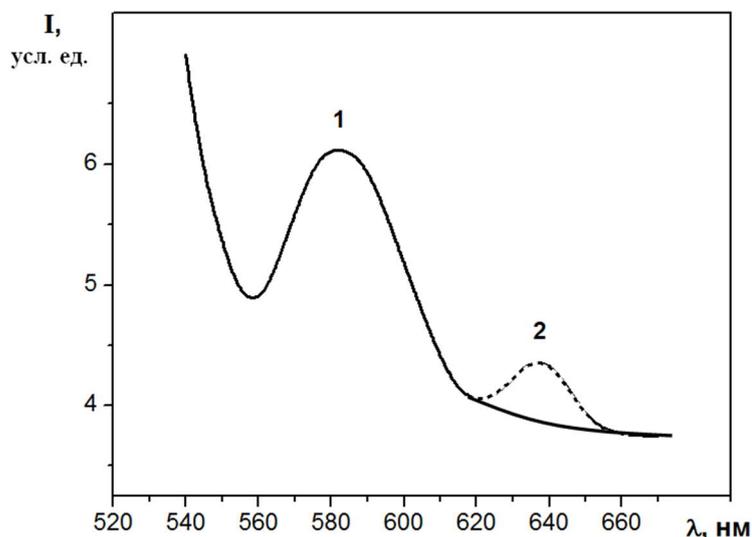


Рис. 3.33. Характерный вид спектра люминесценции родамина В, адсорбированного на полистироле. 1 – полоса мономеров, 2 – полоса димеров.

Исследовались [68А] температурные зависимости формы спектров в интервале 297–348 К (то есть при температурах существенно более низких, чем температуры стеклования объемные T_g^b всех исследованных образцов ПС – см. таблицу 3.8). На рис. 3.34 в качестве примера представлены спектры флуоресценции RB в ПС с $M_w = 270000$ при разных температурах.

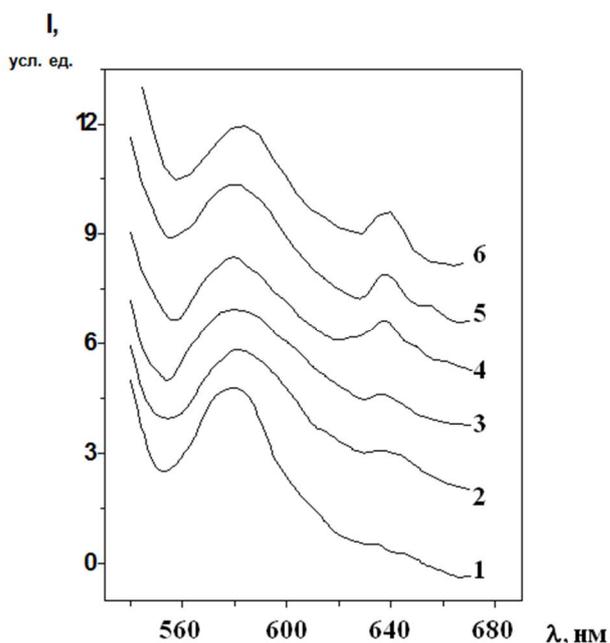


Рис. 3.34. Спектры люминесценции молекул RB в поверхностном слое полистирола при температурах 297 К (1), 305 К (2), 314 К (3), 319 К (4), 326 К (5), 339 К (6).

Для корректного определения спектральных характеристик (полуширины и амплитуды спектральных линий) из полученных спектров необходимо было вычистить «хвосты» линии возбуждения. Для этого спектр флуоресценции аппроксимировался суммой двух кривых Лоренца, одна из которых аппроксимировала «хвост» возбуждения, другая – спектр флуоресценции красителя (см. рис. 3.35). Далее из реального спектра вычиталась кривая Лоренца, аппроксимирующая «хвост» линии возбуждения. В некоторых случаях для вычитания из сложных спектров отдельных спектральных линий, последние аппроксимировались кривыми Гаусса.

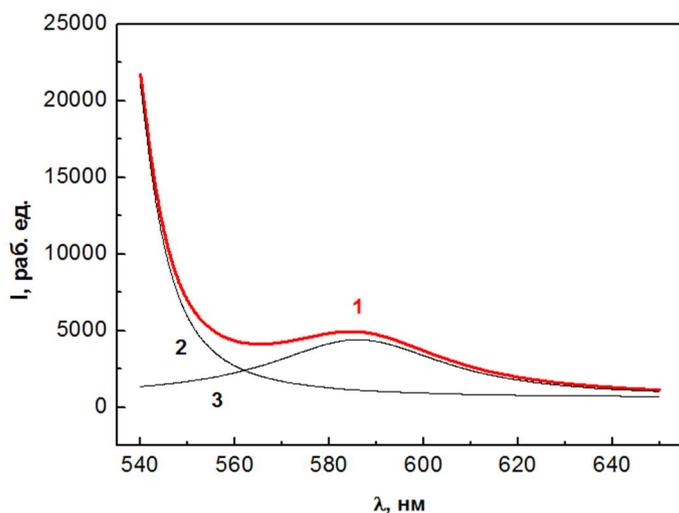


Рис. 3.35. Схема аппроксимации спектра флуоресценции адсорбированных молекул красителя (1) суммой двух кривых Лоренца (2 и 3).

Нами был проведен анализ температурных зависимостей ширины спектральной линии мономеров на полувысоте, $\Delta\lambda_{1/2}$ [66А, 67А]. На рис. 3.36 представлены зависимости $\Delta\lambda_{1/2}(T)$ для трех значений молекулярной массы M_w полистирола. Как видно из рисунка, в случаях $M_w = 270000$ и $M_w = 51000$ наблюдается максимум ширины линии в диапазонах температур 309—319 К и 302—312 К соответственно.

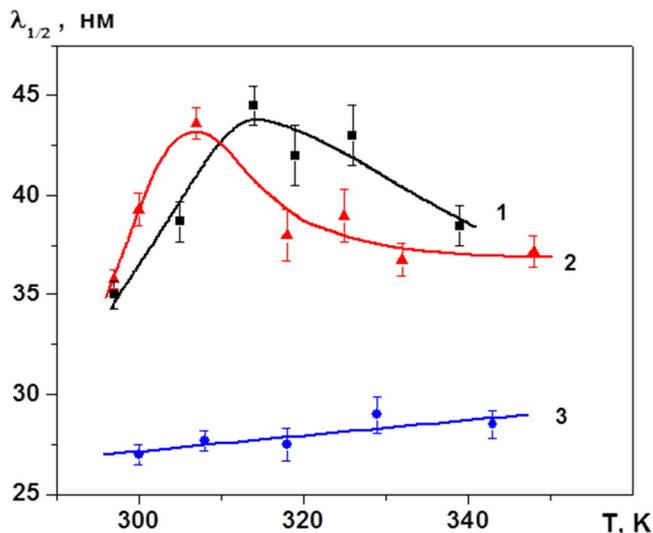


Рис. 3.36 Температурные зависимости ширины спектральной линии мономеров родамина В на полувысоте для трех значений молекулярной массы полистирола: $M_w = 270000$ (1), 51000 (2), 9600 (3)

Согласно известной модели формирования электронно-колебательных спектров (см. например [126]), основанной на предположении, что все возможные релаксационные процессы в молекулярной системе (например, электронная и фазовая релаксации [121]) отвечают за однородное уширение спектральной линии, а конфигурационные и внутримолекулярные взаимодействия приводят к неоднородному уширению, форма диффузной полосы спектра удовлетворительно описывается выражением типа:

$$I = \int A(\nu) \cdot B(\nu) d\nu, \quad (38)$$

где $A(\nu)$ – функция, отвечающая за однородную составляющую спектра, а $B(\nu)$ – функция, описывающая неоднородное уширение.

Если в состав спектра входит несколько колебательных полос, то величина I представляется суммой выражений (38) по полосам. Величина однородного уширения спектральной линии имеет монотонную степенную зависимость от температуры со степенью $k = 2 \div 3$. Из анализа и экстраполяции экспериментальных данных работы [126] следует, что для родамина в исследованном диапазоне температур величина однородной составляющей спектра должна плавно расти не более чем на 3 нм.

Для исследованных нами образцов, как видно из рис. 3.36, зависимость ширины спектра от температуры для ПС носит сложный характер: сначала ширина линии растет,

достигая максимума при температурах 314 ± 3 К (для $M_w = 270000$) и 307 ± 3 К (для $M_w = 51000$), затем ширина линии уменьшается. Это означает, что температурные зависимости ширины спектров флуоресценции молекул-зондов на ПС ($M_w = 270000$ и 51000) в основном определяются неоднородным уширением, возникающим из-за разброса условий, в которых находятся различные молекулы красителя в момент излучения им кванта света.

Известно, что на неоднородное уширение влияет степень взаимной перестройки молекулы-зонда и ее окружения в момент излучения [121]. Такая ориентационно-колебательная перестройка начинается непосредственно после поглощения молекулой красителя кванта света, приводящего к скачкообразному изменению величины и направления ее дипольного момента. В области температур, при которых становятся сравнимыми время жизни τ возбужденного состояния молекулы и время ориентационно-колебательной релаксации τ_p комплекса молекула-зонд – молекулы ближайшего окружения (зависящее от температуры), может наблюдаться максимум неоднородного уширения [43]. Однако в этом случае увеличение неоднородного уширения должно сопровождаться наличием немонотонной, S-образной зависимости положения максимума λ_m спектра флуоресценции от температуры [93], причем наиболее сильное изменение величины λ_m должно наблюдаться в том же диапазоне температур, что и максимум уширения спектра. В нашем же случае изменение λ_m в исследованном температурном интервале лежало в пределах ошибки эксперимента. Кроме того известно, что для молекул родаминов соответствующий температурный диапазон, как правило, на 100–150 К ниже использованного нами [362]. Следовательно, этим эффектом нельзя объяснить наблюдавшиеся нами экспериментальные зависимости.

Интересно отметить, что выше температуры ≈ 323 К (для $M_w = 51000$) и 333–343 К ($M_w = 270000$) неоднородная составляющая ширины линий возвращается к своему значению при 293 К (с учетом изменения однородного уширения). Такой ход температурных зависимостей ширины спектров может объясняться наличием в исследуемом температурном диапазоне значительных структурных перестроек в поверхностном слое полимера [66А, 67А].

В [363–365] независимым методом были определены температуры стеклования поверхностного слоя (T_g^s) ПС с $M_w = 270000$, 51000, 9600. Соответствующие значения T_g^s составляют 318 ± 5 К (для $M_w = 270000$), 308 ± 5 К (для $M_w = 51000$) и < 293 К (для $M_w = 9600$). Отсюда видно, что температуры стеклования тонкого поверхностного слоя ПС с $M_w = 270000$ и 51000 достаточно точно совпадают с температурными областями, где неоднородное уширение спектральных линий люминесценции родамина В в поверхностном

слое ПС имеет максимум. Поэтому мы считаем, что наблюдавшиеся нами изменения в спектрах соответствуют процессам стеклования в поверхностном слое ПС.

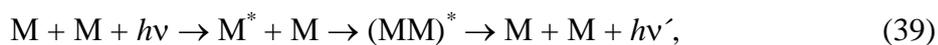
Как отмечалось выше, величина неоднородного уширения спектра флуоресценции молекулы-зонда определяется гетерогенностью (геометрической, зарядовой и химической) поверхностного слоя [66А]. В конечном итоге оно связано с разбросом локальных полей, в которых зонды находятся в момент испускания кванта света. Наблюдаемые особенности температурных зависимостей ширины спектральных линий зондов (для ПС с $M_w = 270000$ и 51000) можно связать с наличием максимального значения гетерогенности поверхностного слоя ПС в области температур стеклования. Известно, что α -релаксация (сегментальная релаксация), лежащая в основе процесса стеклования полимеров, имеет достаточно широкое распределение характерных времен, что связано с наличием мелкомасштабных неоднородностей (флуктуаций плотности) в полимере [366]. Таким образом, рост неоднородного уширения в области стеклования может быть объяснен неодинаковой степенью завершенности релаксационного перехода в разных точках на поверхности.

В случае ПС с $M_w = 9600$ ситуация несколько иная (см. рис. 3.36). Так как для данного полимера T_g^s ниже комнатной температуры (согласно проведенной в [363-365] аппроксимации она равна 260 К), то в исследуемом температурном диапазоне поверхностный слой полимера уже находится в расстеклованном состоянии и, по-видимому, не претерпевает существенных структурных перестроек в ходе нагрева. Как видно из рис. 3.36, ширина спектральной линии молекулы-зонда монотонно увеличивается с ростом температуры. Это увеличение незначительно (≈ 2 нм в диапазоне от 300 до 348 К) и в основном объясняется, по-видимому, ростом однородного уширения спектра.

Необходимо отметить, что вся температурная зависимость ширины линии флуоресценции родамина В на ПС с $M_w = 9600$ лежит значительно ниже соответствующих кривых для $M_w = 270000$ и 51000 . Данное обстоятельство можно объяснить более однородной (*равновесной*) структурой поверхностного слоя низкомолекулярного ПС, содержащего значительно более короткие полимерные цепи и находящегося в расстеклованном состоянии.

В ходе исследования температурных зависимостей флуоресценции молекул-зондов было замечено, что по мере нагрева образцов происходит уменьшение амплитуды спектральной линии мономеров родамина В [66А, 67А]. Одновременно растет более длинноволновая димерная линия (см. рис. 3.34). Известно, что подобные изменения в спектре люминесценции характерны для растворов некоторых органических веществ и связаны с образованием в них возбужденных димеров при росте концентрации раствора. Такие димеры состоят из двух молекул – возбужденной и невозбужденной, объединяющихся между собой за время меньшее, чем средняя длительность жизни их

возбужденного состояния. Поскольку эти комплексы существуют только в возбужденном состоянии, их часто называют *эксимерами* [93, 362]. Процесс образования возбужденного димера с его последующей флуоресценцией может быть описан следующей схемой:



где M – мономер, M^* – возбужденный мономер, $(MM)^*$ – возбужденный димер (эксимер), $h\nu$ – квант света, поглощенный мономером, $h\nu'$ – флуоресценция эксимера.

Появление в спектре длинноволновой полосы флуоресценции обусловлено именно образованием возбужденных димеров. Заметим, что мы фактически имеем дело с раствором молекул родамина В в поверхностном слое полистирола.

На рис. 3.37 представлены температурные зависимости отношения интенсивностей димерной линии спектра и линии мономеров (I_D/I_M) родамина В в поверхностном слое полистирола [68А]. На зависимости для ПС $M_w = 270000$ наблюдается ярко выраженная «ступенька» в области 314—323 К. Для образцов ПС $M_w = 51000$ аналогичная «ступенька» выражена несколько слабее и находится в районе 307—318 К. Заметим, что для обоих образцов указанные особенности наблюдаются при температурах, достаточно точно совпадающих с температурными интервалами, где происходят процессы стеклования поверхностного слоя ПС [363-365]. Приблизительно при тех же температурах наблюдаются и максимумы неоднородного уширения (см. рис. 3.36).

Необходимыми для димеризации адсорбированных молекул-зондов условиями являются достаточно высокие значения их концентрации и/или подвижности в поверхностном слое полимера, чтобы за время жизни возбужденного состояния они успели встретиться и образовать эксимеры [319]. Заметим, что непосредственно после нанесения родамина В на поверхность ПС в спектре наблюдалась только коротковолновая полоса; это означает, что при использованных нами концентрациях красителя димеры в результате адсорбции не образовывались. В ходе экспериментов концентрация молекул-зондов (в ходе их диффузии в поверхностном слое) возрастать не могла, поэтому усиление димеризации могло быть обусловлено только ростом подвижности молекул родамина В в поверхностном слое ПС. Известно, что процесс расстекловывания полимера связан с «размораживанием» сегментальной подвижности цепей, что приводит к значительному росту подвижности макромолекул и увеличению свободного объема, доступного для диффузии [367]. В работе [319] показано, что коэффициент поступательной диффузии D_n молекул-зондов в полимерной матрице связан с величиной свободного объема следующим образом:

$$D_n \sim \exp(-V^*/V_f), \quad (40)$$

где V^* — объем диффундирующей молекулы, а V_f — величина свободного объема, приходящегося на один мономер.

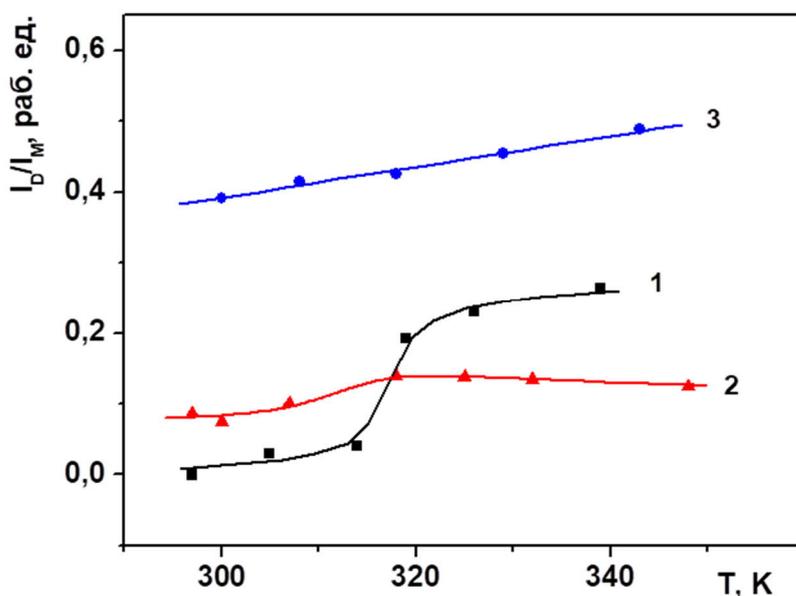


Рис. 3.37. Температурные зависимости отношения интенсивностей полосы димеров и полосы мономеров (I_D/I_M) для различных значений молекулярной массы полистирола: $M_w = 270000$ (1), 51000 (2), 9600 (3).

Рост коэффициента диффузии молекул-зондов в поверхностном слое полимера (вследствие увеличения свободного объема) повышает вероятность образования димеров и более сложных ассоциатов. Таким образом, скачкообразное усиление димеризации родамина В в поверхностном слое ПС ($M_w = 270000$ и 51000) может объясняться резким возрастанием подвижности молекул-зондов вследствие расстекловывания поверхностного слоя.

Заметим, что в работе [319] наблюдалось значительное увеличение коэффициента диффузии молекул-зондов (ферроцена и азулена) в объеме полиэтилена и полистирола при переходе через температуру стеклования. Авторы показали, что для объема ПС величина V_f меняется от 13 до 24 Å^3 (т.е. \approx в 2 раза) в интервале 293–373 К.

Из представленных на рис. 3.37 графиков можно непосредственно оценить коэффициент диффузии молекул родамина В в поверхностном слое ПС ниже и выше T_g^s [43, 93, 362]. Отношение интенсивностей флуоресценции мономеров I_M и возбужденных димеров I_D в максимумах спектров равно:

$$I_D/I_M = \gamma B_{KB}^D/B_{KB}^M, \quad (41)$$

где γ — спектральная поправка, B_{KB}^M и B_{KB}^D — квантовые выходы флуоресценции мономеров и возбужденных димеров соответственно, которые определяются следующими соотношениями констант скоростей:

$$B_{\text{кв}}^{\text{M}} = k_{\text{фМ}} / (k_{\text{бМ}} + k_{\text{фМ}} + k_{\text{д}}C), \quad (42)$$

$$B_{\text{кв}}^{\text{Д}} = k_{\text{фД}} / (k_{\text{бД}} + k_{\text{фД}} + k_{\text{р}}), \quad (43)$$

где $k_{\text{фМ}}$, $k_{\text{фД}}$ – константы скорости флуоресценции мономеров и димеров соответственно, $k_{\text{д}}$ – константа образования димера, $k_{\text{бМ}}$, $k_{\text{бД}}$ – константы безызлучательных процессов распада возбужденных состояний мономеров и димеров соответственно, $k_{\text{р}}$ – константа скорости распада возбужденного димера.

Константа образования возбужденного димера есть диффузионно-контролируемая бимолекулярная константа скорости, которая вычисляется по уравнению Смолуховского [93]:

$$k_{\text{д}} = 8\pi r D_n N_A / 1000. \quad (44)$$

Отсюда с учетом формул (41–43) получаем следующее выражение для коэффициента поступательной диффузии:

$$D_n \approx 1000 (I_D / I_M) / 8\pi r N_A \tau_0 C, \quad (45)$$

где r – радиус молекулы-зонда, N_A – число Авогадро, τ_0 – время жизни возбужденного состояния мономера, C – концентрация молекул-зондов в растворе (полимерной матрице).

Радиус молекулы родамина В можно оценить как $\sim 0,4$ нм (половина максимального размера молекулы), время жизни возбужденного состояния $\tau_0 \sim 10^{-9}$ с. Из экспериментов по кварцевому микровзвешиванию известно [70А], что при использованных нами концентрациях раствора красителя на поверхности адсорбируется $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ молекул родамина В. Поскольку точное распределение молекул-зондов в поверхностном слое ПС неизвестно, предположим, что глубина проникновения зондов в поверхностный слой составляла ~ 1 нм, тогда $C \sim 5 \cdot 10^{26} / N_A$ моль/м³. (Заметим, что это оценка возможной концентрации «сверху», так как при проникновении молекул красителя на большую глубину их объемная концентрация будет только уменьшаться.) Отсюда для ПС ($M_w = 270000$) получаем (*предположив, что τ_0 и C не меняются в интервале температур 305–326 К*):

$$D_n(T = 305 \text{ К}) \sim 8 \times 10^{-9} \text{ (м}^2/\text{с)}$$

$$D_n(T = 326 \text{ К}) \sim 6 \times 10^{-8} \text{ (м}^2/\text{с)}$$

Таким образом, коэффициент диффузии в результате релаксационного перехода увеличивается примерно на порядок. Отметим, однако, что полученные нами значения коэффициентов диффузии существенно выше литературных значений для подобных органических молекул в объеме полистирола. Так, экспериментально определенные в

работе [319] коэффициенты диффузии в объеме ПС для молекул ферроцена и азулена (приблизительно в 1.5 раза меньших по размеру, чем молекула родамина В) оказались на 5 порядков меньше. Это обстоятельство нельзя объяснить только ошибкой, связанной с грубой оценкой величин D_n . Поскольку полученные из анализа спектров значения (I_D/I_M) (и, соответственно D_n) характеризуют тонкий поверхностный слой ПС, можно заключить, что коэффициент диффузии в этом слое существенно выше, чем в объеме. Это можно объяснить уменьшением плотности ПС в поверхностном слое [368, 369], сегрегацией подвижных концевых групп [370], частичным разрушением сетки зацеплений, уменьшением параметра кооперативности [371] и т.п.

Кроме того, полученное высокое значение коэффициента диффузии может свидетельствовать о том, что в исследованной системе диффузия молекул родамина В осуществляется преимущественно по поверхности полимера. В этом случае, как следует из наших данных, поверхностная диффузия существенно зависит от сегментальной подвижности в поверхностном слое ПС.

Как видно из рис. 3.37, для ПС с $M_w = 9600$ наблюдается слабый монотонный рост отношения I_D/I_M с повышением температуры. При этом во всем исследуемом диапазоне доля димеров существенно выше, чем в случае образцов высокомолекулярных полимеров, что очевидно можно связать с большей подвижностью макромолекул и значительным свободным объемом в ПС с $M_w = 9600$ (большая доля свободных концов, отсутствие сетки зацеплений).

Таким образом, в данном параграфе продемонстрировано успешное применение метода люминесцентных молекулярных зондов для исследования релаксационных процессов на поверхности пленок полистирола и для определения температуры стеклования тонкого поверхностного слоя ПС. Из-за особенностей строения полимерных пленок эта температура значительно отличается от температуры стеклования объема полимера. Причем метод люминесцентных зондов позволил оценить указанную температуру по двум независимым параметрам, и полученные значения совпали с теми, что были найдены другим, независимым от люминесцентных зондов методом [363-365]. Приведем таблицу значений температур стеклования:

Таблица 3.8. Температуры стеклования поверхности и объема использовавшихся образцов ПС по различным данным

M_w	T_1 , К	T_2 , К	T_g^s , К [363-365]	T_g^b , К [361]
9560	< 293	< 293	≈260	≈ 365
51000	307 ± 3	307 ± 3	308 ± 5	≈375
270000	314 ± 3	315 ± 3	318 ± 5	≈380

В этой таблице T_1 и T_2 – температуры стеклования тонкого поверхностного слоя ПС с различными молекулярными массами [67А, 68А], полученные методом люминесцентных зондов по неоднородному уширению спектров – T_1 и по резкому возрастанию подвижности молекул-зондов вследствие расстекловывания поверхностного слоя – T_2 . Степень подвижности ЛМЗ оценивалась по усилению димеризации родамина В в поверхностном слое ПС. T_g^s – температура стеклования поверхности ПС по данным [363–365], T_g^b – температура стеклования объема ПС по данным [361].

Отметим, что методом люминесцентных молекулярных зондов нам удалось определить характерные температурные интервалы, в которых происходят α -релаксационные переходы в поверхностном слое ПС с различной молекулярной массой и показать, что температура стеклования поверхностного слоя ПС значительно понижена по сравнению с объемным значением.

Подводя итог Главы 3, можно отметить следующее.

1. С помощью экспериментов и квантовохимических модельных расчетов доказано, что сдвиги спектров флуоресценции адсорбированных на поверхности твердого тела молекул органических красителей вызваны неоднородными локальными полями поверхностных зарядов. Изменение энергии электронного перехода в молекуле меняет знак при изменении знака заряда и существенно ослабевает с увеличением расстояния между зарядом и молекулой, практически исчезая на расстоянии ≈ 3 нм.
2. На основании данных о влиянии локальных полей на спектральные характеристики различных органических молекул развит метод люминесцентных молекулярных зондов для исследования гетерогенности поверхности и тонких органических и неорганических пленок. Наиболее чувствительными к состоянию поверхности параметрами зондов являются интенсивность флуоресценции, положение и форма спектральных кривых, степень поляризации люминесценции, а также изменение степени димеризации молекул-зондов.
3. Метод ЛМЗ был применен для визуализации неоднородностей и детального исследования поверхностей разной природы с изменяющейся степенью гетерогенности, а также для исследования тонких органических пленок. Показана перспективность метода для таких исследований.
4. С помощью ЛМЗ было изучено изменение неоднородности поверхности твердого тела и тонких пленок при различных воздействиях: ионная имплантация, молекулярное наслаивание, перезарядка поверхностных дефектов, допороговое дефектообразование в полупроводниках, переполаризация сегнетоэлектрических пленок, структурные и фазовые переходы в подложке и др.

Глава 4. Ориентированные молекулярные слои на поверхности полупроводников и диэлектриков.

Предметом нашего дальнейшего изучения служат уже не отдельные органические молекулы, димеры или более сложные молекулярные кластеры на твердотельной подложке, а тонкие упорядоченные слои органических молекул, получаемые на поверхности полупроводников и диэлектриков по ленгмюровской технологии. Наша задача, как и в прошлых разделах, состоит в том, чтобы изучить особенности взаимодействия сверхтонких органических слоев с твердотельной подложкой, их взаимное влияние и возможность управления свойствами таких структур.

Актуальность исследования структур с пленками Ленгмюра-Блоджет (ЛБ) имеет, по меньшей мере, два аспекта. Во-первых, это возможные приложения пленок ЛБ в области микро-, наноэлектроники и оптоэлектроники. В последние годы ведется поиск принципиально новых решений, которые привели бы к значительному прогрессу в этих отраслях. Одно из таких направлений, основанное на попытках использовать отдельные органические молекулы или молекулярные слои в качестве элементной базы микроэлектронных устройств является частью задач молекулярной электроники. Для органических веществ в конденсированном состоянии (молекулярные кристаллы, упорядоченные пленки, полимеры и др.) характерны относительно слабые межмолекулярные взаимодействия, что дает возможность оптимально сочетать индивидуальные свойства молекул и коллективные свойства агрегатов. Учитывая огромное разнообразие органических соединений и сравнительную простоту их синтеза, можно надеяться на создание на базе твердых органических веществ устройств с принципиально отличными и более широкими возможностями, чем у традиционных устройств. Во-вторых, ленгмюровские пленки являются уникальными модельными объектами для фундаментальных исследований. При этом наиболее важной является возможность изучения самых различных межмолекулярных взаимодействий в условиях, когда и расстояние между молекулами и их взаимная ориентация строго фиксированы. Именно эта ситуация и реализуется в ленгмюровских пленках. Можно изучать спектральные проявления взаимодействий молекул как внутри одного монослоя, так и в соседних монослоях. Более того, ведутся исследования направленных химических реакций в ленгмюровских мультислоях.

Чрезвычайно важным является тот факт, что, как тип молекул, так и их ориентация могут целенаправленно варьироваться в пределах одного мономолекулярного слоя. Это обстоятельство даже привело к появлению термина "молекулярное зодчество" [372]. Таким образом, технология Ленгмюра-Блоджетт предоставила богатый спектр возможностей

получения новых упорядоченных молекулярных структур, в том числе и сверхтонких пленок органических полупроводников [373], пленок жидких кристаллов [374], полярных пленок, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами [375].

4.1. Влияние адсорбции ориентированных молекулярных слоев на электрофизические параметры полупроводниковой подложки.

4.1.1 Методика создания ориентированных молекулярных слоев на поверхности.

Ленгмюровские пленки. Общие сведения. Под ленгмюровскими пленками чаще всего понимают мономолекулярные слои амфифильных молекул, находящиеся на границе раздела жидкой и газообразной фаз. Если же эти монослои переносить на твердую подложку, то получится твердая мономолекулярная или мультимолекулярная пленка, называемая пленкой Ленгмюра — Блоджетт (ЛБ). Однако термины «ленгмюровская пленка» и «ЛБ пленка» часто употребляются и в более широком смысле, включающем пленки как на поверхности жидкой фазы, так и на твердой подложке [376].

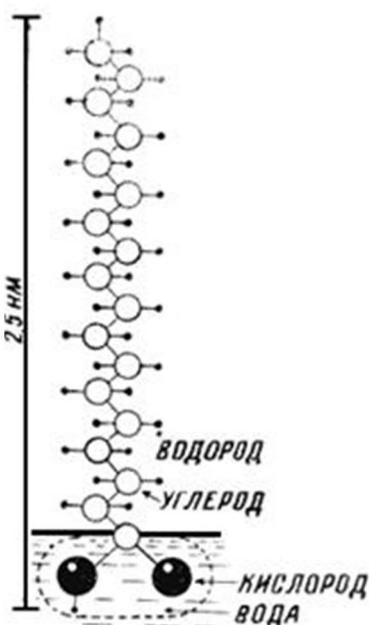


Рис. 4.1. Молекула стеариновой кислоты ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$).

Ленгмюровские пленки получают следующим образом. Сначала на поверхность жидкой фазы (обычно это дистиллированная вода, слабый водный раствор кислоты или щелочи) наносят раствор амфифильного соединения в легколетучем растворителе (бензол, толуол, CCl_4). Амфифильные молекулы быстро распределяются по поверхности жидкости, а растворитель улетучивается. Таким образом, на поверхности воды остаются только молекулы амфифильного соединения, которые будут иметь пространственно разделенные гидрофильные и гидрофобные концы (рис. 4.1). При образовании мономолекулярного слоя на поверхности воды гидрофильные «головки» молекул опущены в воду, а гидрофобные «хвосты» торчат вертикально над водной поверхностью [377]. Количество вещества нужно заранее рассчитать так, чтобы при заданной площади поверхности воды пленка получилась бы не толще одного мономолекулярного слоя. Структурой мономолекулярной пленки на поверхности воды можно управлять с помощью подвижного барьера, сжимающего монослой. Это делается в так называемой ленгмюровской ванне (рис. 4.2).

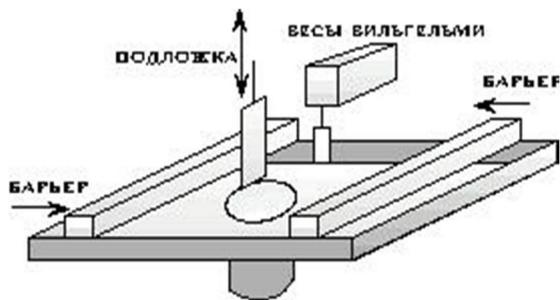


Рис. 4.2. Установка для получения пленок ЛБ.

В состав установки для изучения пленок Ленгмюра и получения пленок ЛБ входят следующие основные блоки:

- емкость, в которой находится жидкость (субфаза), называемая ванной,
- поверхностные барьеры, движущиеся согласованно по краям ванны, навстречу друг другу,
- электронные весы Вильгельми, для измерения величины поверхностного давления в монослое,
- устройство перемещения подложки.

Сама ванна обычно изготавливается из политетрафторэтилена (фторопласта), что обеспечивает химическую инертность и предотвращает возможность утечки субфазы. Материалом для изготовления барьеров может также быть гидрофобный фторопласт, либо иной химически инертный материал. Термостабилизация осуществляется циркуляцией воды по системе каналов находящихся под дном ванны. Установка располагается на виброзащитном основании в специализированном помещении с искусственным климатом – в так называемой чистой комнате. Кроме того, все используемые химические реактивы должны иметь высшую степень чистоты [374]. Поверхностное давление, т. е. сила, нормированная на единицу длины барьера, равно разности поверхностных натяжений чистой воды и воды с поверхностной пленкой, $\pi = \sigma_0 - \sigma$ (Н/м). Если уменьшать площадь поверхности воды, на которой расположены молекулы, контролируя при этом поверхностное давление, и зная полное число молекул, то можно построить π - A -изотерму, где A — площадь, приходящаяся на одну молекулу, которую часто называют, посадочной площадкой молекулы [376]. Такая изотерма содержит информацию как об универсальных эффектах межмолекулярного взаимодействия в монослое, так и о специфике поведения сложной амфифильной молекулы при изменении поверхностного давления (ее переориентации, конформационных перестройках и т. д.). Пример π - A -изотермы жирной кислоты показан на рис. 4.3.

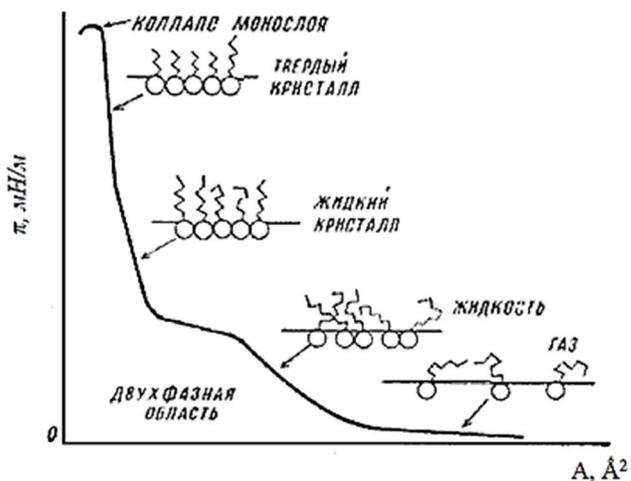


Рис. 4.3. Типичная π - A -изотерма жирной кислоты

Сжатие пленки посредством подвижного барьера приводит к уменьшению A и росту π . По достижении некоторого критического давления начинается переход из фазы, являющейся аналогом двумерного газа, в двумерную изотропно-жидкую фазу. В этой фазе молекулы уже сильнее взаимодействуют друг с другом, но их ориентационная упорядоченность практически отсутствует. В случае дальнейшего увеличения давления мы переведем монослой в состояние, подобное жидкокристаллической фазе. В таком состоянии хвосты молекул ориентированы вдоль нормали к поверхности, но по-прежнему сохраняют гибкость. И, наконец, при более сильном сжатии монослой перейдет в аналог двумерной кристаллической фазы. Последний участок кривой соответствует разрушению (коллапсу) пленки. Здесь, в мономолекулярной пленке, возникают многослойные образования (в случае твердой пленки) или капли (в случае жидкой пленки не переходящей в твердое состояние) [378, 379].

Для примера π - A -изотерма миристиновой кислоты с наличием фазовых превращений показана на рис. 4.4, кривая 2. При увеличении температуры и давления пленка переходит в двумерный аналог состояния газа Ван-дер-Ваальса, и фазовые переходы не наблюдаются (рис. 4.4 – 1). При низких температурах (рис. 4.4 – 3) структурных превращений также не обнаружено [376].

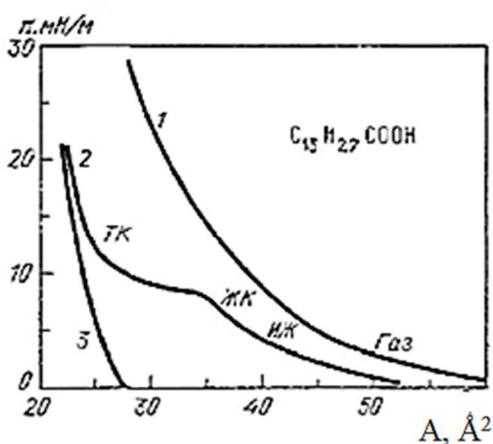


Рис. 4.4. π - A -изотермы миристиновой кислоты $C_{13}H_{27}COOH$. Температура измерений: 1 – 34,4 °С, 2 – 14,1 °С, 3 – 2,5 °С

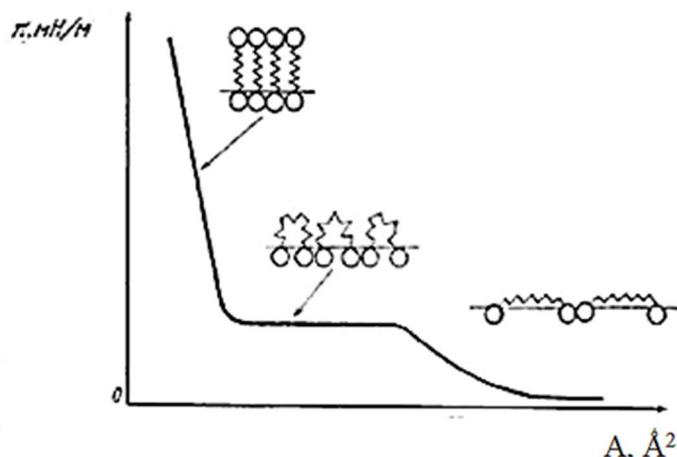


Рис. 4.5. Изотерма сжатия для молекул с двумя полярными головками

Существуют молекулы, сильно изменяющие свою конформацию с изменением поверхностного давления. Так происходит, например, с биполярными молекулами, имеющими на концах две полярные головки, соединенные гидрофобной углеводородной цепочкой. В этом случае на π - A -изотерме появляется широкое плато (рис. 4.5), соответствующее сильному изменению площади, приходящейся на одну молекулу. Микроскопическая картина состоит в том, что вначале молекулы изгибаются дугой, удерживая полярные головки в воде, а затем одна из головок все-таки покидает поверхность, и молекула устанавливается вертикально [376]. Наличие плато (или локального максимума) на π - A -изотермах трактуется как переход I рода из жидкорасширенного в конденсированное состояние. Вид фазового перехода обуславливается кинетическими ограничениями – при уменьшении скорости сжатия или уменьшении длины углеводородной цепи горб превращается в плато [374].

Перенос монослоев на твердую подложку. Впервые перенос монослоя на твердую подложку осуществил Ирвинг Ленгмюр. Его ученица Катарина Блджетт внесла существенные изменения в конструкцию ленгмюровской ванны, приспособив её для получения мультислойных пленок. Суть метода Ленгмюра-Блджетт или «вертикального лифта» состоит в переносе с поверхности жидкости на твердую подложку монослоя амфифильных молекул вещества, сжатого барьером на поверхности жидкости до необходимого поверхностного давления. Происходит это при движении подложки через монослой как вниз (рис. 4.6а), так и вверх (рис. 4.6б). На качество переноса влияют различные факторы, в том числе поверхностное давление, скорость переноса монослоя, природа вещества, структурная упорядоченность подложки, химический состав субфазы и т. д. Скорость движения подложки при нанесении пленки составляет обычно от 10^{-4} до 10^{-1} м/с. Особенно важно наносить первый монослой медленно, поскольку его структура имеет определяющее значение для качества ЛБ пленки в целом.

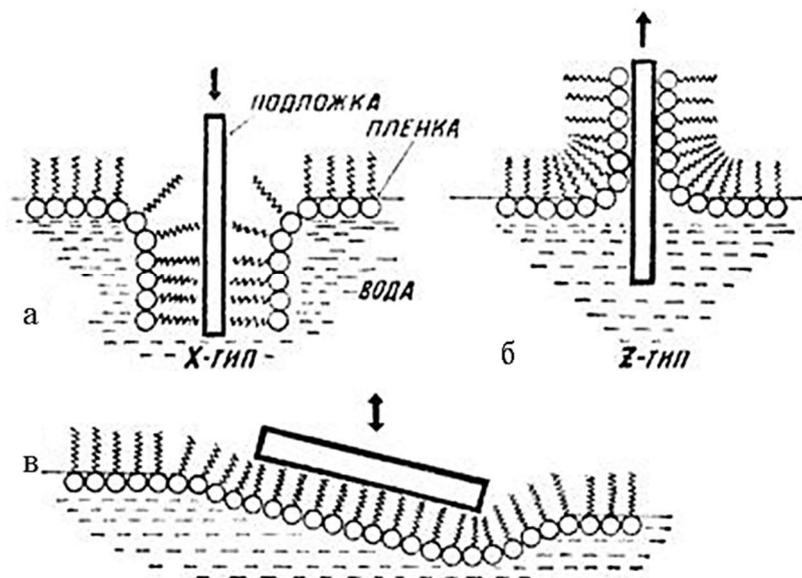


Рис. 4.6. Получение монослоев X (а) и Z (б) типа по методу Лэнгмюра — Блоджетт и монослоев X типа по Лэнгмюра — Шеффера (в).

Различают три типа переносимых на твердую подложку мономолекулярных слоев: X-, Y- и Z-типы.

Многослойные структуры этих типов отличаются ориентацией молекул относительно подложки. Структуры X- и Z-типов полярны, так как все молекулы ориентированы согласованно в одну сторону (хвосты – к подложке или от подложки для X- и Z-типов соответственно).

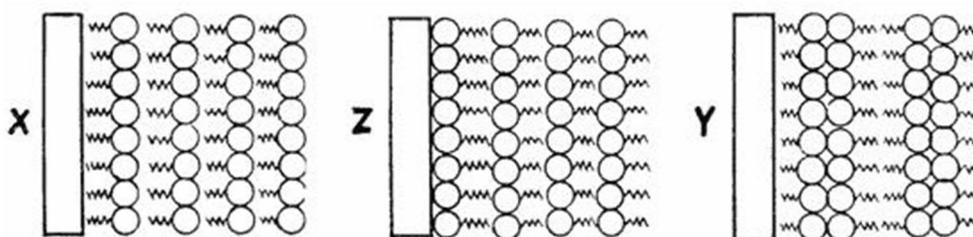


Рис. 4.7. Многослойные структуры X-, Z- и Y-типов.

Y-структура соответствует неполярной двухслойной упаковке (рис. 4.7). Если подложка является гидрофобной, то при движении ее вниз формируется монослой, в котором гидрофобные концы направлены к подложке. При движении вверх подложка проходит сквозь чистую поверхностную фазу. Такой мультимолекулярный слой называют пленкой ЛБ X-типа. Пленки Z-типа формируются при движении гидрофобной подложки сквозь монослой вверх. В этом случае полярные головки молекул направлены к подложке. Такие пленки не обладают центром симметрии. Формирование мультислой Y-типа осуществляется следующим образом: подложка поочередно проходит сквозь монослой сверху вниз и снизу вверх [376].

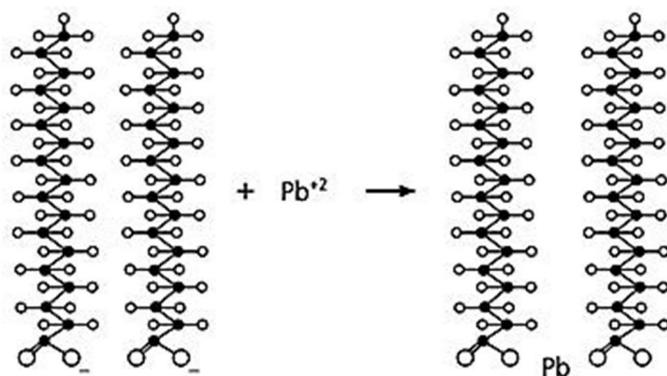
Еще одним методом переноса монослоев на твердую подложку является метод

Ленгмюра-Шеффера или «горизонтальный лифт» (рис. 4.6в). Сущность его состоит в том, что подложку опускают на монослой параллельно поверхности последнего, при этом гидрофобные хвосты прилипают к подложке. Чтобы получать монослои, прикрепленные к подложке гидрофильными частями молекул, подложку подводят к монослою снизу. Метод «горизонтального лифта» применяют для нанесения слоев, которые с трудом переносятся вертикальным методом.

Способ переноса пленки может определять её качество: однородность структуры и толщину. Доказано, что пленки, переносимые по Y-типу, являются наиболее качественными – с наиболее однородным микрорельефом и упорядоченностью молекул [377].

Составом монослоя на твердой подложке можно управлять с помощью процесса «скелетизации» пленки. Для этого в исходный монослой (например, соли жирных кислот) на водной поверхности вводят другие амфифильные молекулы, которые после переноса на твердую подложку будут «вымыты» из монослоя специальным растворителем. В результате останется «скелет» монослоя, состоящий из солей жирных кислот. Далее на этот скелет можно снова нарастить другие амфифильные молекулы, которые заполнят свободные места. Свойства монослоя изменятся, но память о предыдущей структуре останется. С помощью этого метода можно управлять свойствами пленки, например, коэффициентом преломления.

Методы получения пленок можно модифицировать, используя воду как активный рабочий элемент. Изменяя ее кислотность (рН) и растворяя в ней различные вещества, используют водную субфазу для проведения реакций взаимодействия монослоя с новыми молекулами и ионами. Кислотность раствора играет очень важную роль: от нее зависит активизация гидрофильных головок молекул, погруженных в субфазу. Влияние состава субфазы демонстрируется на простейшем примере: растворим в воде под монослоем жирной кислоты соль $Pb(NO_3)_2$. В результате диссоциации в субфазе появятся ионы свинца, которые могут присоединиться к карбоксильным группам молекул поверхностно-активного вещества (рис. 4.8), и при переносе на подложку мы получим уже не пленку жирной кислоты, а пленку ее соли [380]. Так, используя субфазу, можно химически модифицировать монослой. Причем операция с субфазой, содержащей ионы металлов, дает возможность получить в зависимости от валентности ионов слои металлов (по толщине в один и более атомов), внедренные в органическую матрицу (которая обычно бывает диэлектрической). Процент поверхностно-активного вещества, участвовавшего во взаимодействии с ионами металла, зависит от рН раствора. Таким же методом можно модифицировать монослои, присоединяя к ним из субфазы не только ионы металлов, но и



белковые молекулы, нуклеиновые кислоты и т.д.

Рис. 4.8. Схематичное представление формирования монослоя металла под слоем жирной кислоты.

Мы применяли подобную методику для создания наноструктур CdS под ленгмюровским слоем (см. п. 1.5.2).

Электрические и оптические свойства. В длинном углеводородном хвосте амфифильных молекул почти все химические связи насыщенные. По данной причине в этой области нет условий для генерации носителей тока, и хвост молекулы является хорошим диэлектриком. Прямые измерения показали, что электрическая емкость структуры обратно пропорциональна числу монослоев. Абсолютные значения диэлектрической проницаемости почти всех амфифильных соединений практически стандартны, $\epsilon \approx 2.5 - 3.5$ [376].

Пленки ЛБ обладают исключительно высокой диэлектрической прочностью (напряженность пробойных полей составляет порядка $10^8 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$). С изменением частоты внешнего электрического поля наблюдается дисперсия $\epsilon(\nu)$, которую можно связать с релаксационными процессами [377]. Значения электропроводности принципиально различны в направлениях поперек и вдоль мультислоя. При движении поперек мультислоя носитель заряда должен преодолевать «диэлектрические прокладки» из углеводородных цепей. В плоскости же мультислоя молекулярная упаковка может быть создана такой, чтобы максимально облегчить электронный перенос [376]. Для возможного применения пленок ЛБ в устройствах молекулярной электроники высокая проводимость пленок часто является необходимым условием. В настоящее время максимальные значения электропроводности в плоскости слоя всего в два–четыре раза меньше, чем для объемных кристаллов органических проводников. Особый интерес для техники представляет новый способ записи и репликации информации на молекулярном уровне. Запись на ленгмюровских пленках может осуществляться с помощью электронного луча, вызывающего какой-либо фотохимический процесс. Перезапись информации с одного монослоя на другой осуществляется контактным путем, подобно тому, как осуществляется репликация рибонуклеиновой кислоты в хромосомах клетки [381].

Пленки ЛБ обладают уникальными оптическими свойствами. Монослои в этих пленках имеют строго установленную толщину, что позволяет создавать структуры с нужным профилем коэффициентов поглощения и отражения. Пленки имеют ярко выраженную оптическую анизотропию $\Delta n = n_e - n_o = 0.01 \div 0.3$, зависящую от молекулярной структуры (n_o и n_e — показатели преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей) [376]. Вариация молекулярного состава как в пределах одного монослоя, так и в соседних монослоях, открывает возможность исследования разнообразных эффектов межмолекулярных взаимодействий. В пленках ЛБ возможна генерация второй гармоники [382, 383]. На основании этих и многих других уникальных особенностей пленки ЛБ находят разнообразное практическое применение в различных областях науки и техники:

- 1) электроника (новые методы литографии, основанные на свойстве некоторых молекул, из которых получают ЛБ пленки, полимеризоваться под воздействием

- ультрафиолетового или электронного облучения [384], изолирующие и проводящие ультратонкие пленки; туннельные диэлектрики; пассивирующие и защитные покрытия; элементная база молекулярной электроники);
- 2) оптика (светодиоды и системы обработки оптической информации [382, 385], просветляющие покрытия; дифракционные решетки [386];
 - 3) интерференционные и поляризационные светофильтры);
 - 4) прикладная химия (химия поверхности и поведения частиц на поверхности; катализ; адгезия);
 - 5) микромеханика (антифрикционные покрытия [387]);
 - 6) биосенсоры и датчики (электронные и электрохимические сенсоры на основе упорядоченных молекулярных структур со встроенными активными молекулами или молекулярными комплексами [388, 389]).

4.1.2. Влияние ориентированных молекулярных слоев на электрофизические параметры подложки

В п. 1.1.1 были рассмотрены электронные состояния на поверхности полупроводниковых структур. После нанесения на поверхность полупроводника сверхтонкой ЛБ пленки спектр поверхностных состояний может измениться. Поэтому мы в первую очередь изучали электрофизические свойства гетеро-структур полупроводник – ЛБ пленки с внедренными ионами металла.

Исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт с внедренными ионами металлов известны в литературе (например, [390-393]). Но к началу наших работ механизмы электронных процессов, протекающих в актах захвата носителей заряда, природа центров захвата, их локализация в ЛБ пленке, роль легирования пленки ионами не были исследованы. Также открытым оставался вопрос о влиянии состояния границы раздела полупроводник – пленка на перенос заряда в таких структурах.

В качестве модельной системы нами впервые были сформированы ЛБ методом на поверхности германия ориентированные пленки стеариновой кислоты легированные ионами меди. В качестве первого этапа исследований в настоящей работе изучены изменения электрофизических параметров структур полупроводник-ЛБ пленка на разных стадиях формирования пленки и при легировании ее ионами. Параллельно для контроля состояния самих ЛБ пленок исследовались их структурные и оптические свойства. Поскольку основным инструментом исследования структуры пленок служило малоугловое рентгеновское рассеяние, необходимо было также выяснить влияние рентгеновского излучения на электрофизические параметры структур полупроводник – ЛБ пленка.

Для проведения экспериментов были использованы образцы монокристаллического германия n-типа ($\rho \approx 27 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с термически ($T = 770 \text{ К}$) выращенным окислом GeO_2 толщиной 5 нм (Ge_o), а также германий и кремний с так называемой реальной поверхностью (Ge_p , Si_p), полученные в результате травления в перекисном и CP-4 травителях соответственно. Перед нанесением ЛБ пленок проводилась гидрофобизация подложки путем выдерживания ее в течение 20 мин в 5% растворе диметилдихлорсилана $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. В результате силанизации поверхность подложки покрывалась гидрофобным слоем, состоящим из групп $=\text{Si}(\text{CH}_3)$.

Для создания ЛБ пленок был выбран «классический» объект — стеариновая кислота ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), обозначаемая далее HSt, и ее соли — стеараты. Плёнки стеарата меди были получены на установке MDT LB5 по методике Ленгмюра-Блоджетт. Монослои стеарата меди формировались нанесением раствора стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) в хлороформе на поверхность субфазы, содержащей раствор $5 \cdot 10^{-4} \text{ М Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{pH} = 5.6\text{--}5.8$. Поверхностное давление в процессе осаждения поддерживалось равным 28 мН/м, скорость движения подложки (вверх и вниз) составляла 5 мм/мин. Были получены ЛБ плёнки от 5 до 50 бислоёв. Автор выражает глубокую благодарность Стёпиной Н. Д. за помощь в процессе приготовления образцов.

Для контроля толщины и структуры получаемых на поверхности германия ЛБ пленок использовался метод малоуглового рентгеновского рассеяния [394] на автоматическом дифрактометре АМУР-К с позиционно-чувствительным детектором ОД-2, разработанном и изготовленном в Институте ядерной физики СО РАН [395]. Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом; длина волны используемого излучения $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Кривые рентгеновского рассеяния измерялись в режиме θ -сканирования, при котором держатель образца поворачивался с помощью шагового двигателя, изменяя тем самым угол между первичным пучком и плоскостью образца. Угол падения изменялся от 0.5° до 4° . Угловое разрешение составляло 0.02° . Предварительно этим методом исследовались исходные германиевые подложки. Нам удалось получить рефлектограммы от структуры Ge- GeO_2 с толщиной слоя GeO_2 5 нм. Рефлектограммы обрабатывались по методике, разработанной для сверхтонких пленок [396] в предположении, что граница раздела Ge- GeO_2 является достаточно резкой и скачок электронной плотности на ней аппроксимируется ступенькой. Толщина слоя оксида составляла $5.0 \pm 0.5 \text{ нм}$, что согласуется с эллипсометрическими данными при выбранном режиме окисления. Это подтверждает выбранную модель границы Ge- GeO_2 и говорит о наличии переходного слоя протяженностью не более 0.5 нм. Отметим, что для структуры

Ge-GeO₂ этот результат методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей найден впервые.

Для изучения состава ЛБ плёнок применялась ИК-спектроскопия. Спектры пропускания исследованных плёнок записывались на ИК-фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum FT-IR (диаметр пучка падающего излучения 6 мм, область сканирования от 7800 до 370 см⁻¹, разрешение прибора 1–2 см⁻¹). Для определения электрофизических параметров структур полупроводник – пленка ЛБ при фотозарядении использовали стандартную методику эффекта поля на большом синусоидальном сигнале [99].

При исследовании пленки Cu(St)₂ с числом бислоев $m = 30$ наблюдалось два брэгговских пика, по положению которых определялось расстояние между плоскостями атомов Cu в ЛБ пленке. Оно оказалось равным $d = 43.4 \pm 0.4 \text{ \AA}$, что близко к удвоенной длине углеводородной цепи. Это соответствует тому, что пленка ЛБ имеет структуру Y-типа (т. е. состоит из бислоев, внутри которых слои молекул ориентированы гидрофобными группами навстречу друг другу), и углеводородные цепи HSt ориентированы под небольшим углом к нормали (либо возможно небольшое взаимопроникновение монослоев).

Поскольку основной целью работы было выяснение влияния пленки ЛБ на электрофизические параметры поверхности подложки, прежде всего необходимо было выяснить, воздействует ли на них рентгеновское излучение, используемое при структурных исследованиях. Как описано в п. 1.1.1, в классических системах типа Ge-GeO₂ (Si-SiO₂) имеются ловушки для электронов (ЛД⁻) и дырок (ЛД⁺) в слое диэлектрика, которые можно заряжать, инжектируя светом носители заряда из объема полупроводника в диэлектрическую пленку [3, 397]. Также имеются медленные адсорбционные (МС) и быстрые (БС) состояния на границе Ge-GeO₂, перезаряжающиеся при приложении к структуре поперечного электрического поля.

Стандартное в наших экспериментах по малоугловому рассеянию облучение имело интенсивность $I \ll 10^6 \text{ квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и в течение двух часов не приводило к изменению заряда и 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⁺. Дополнительные ЛД⁺, по всей вероятности, образованы создавшимися под действием облучения кислородными вакансиями, т. е. имеют ту же природу, что и собственные ловушки окисла [397]. Основой ЛД⁻ могут быть наиболее деформированные гидратированные тетраэдры GeO₄, возникновение которых может быть стимулировано рентгеновским облучением, аналогично тому как это наблюдалось в работе [398] при воздействии на структуру Ge-GeO₂ мощного

лазерного облучения. Концентрация МС и БС границы раздела и в этих условиях оставалась неизменной.

Нанесение ЛБ пленок стеаратов, модифицированных медью, приводило к заметному изменению спектров оптического заряжения (ОЗ) ЛД в полученных структурах [72А], что можно видеть из сравнения кривых 1 и 3 на рис. 4.9. Для выяснения причин этого эффекта и природы возникающих дополнительных центров захвата мы последовательно рассмотрели ОЗ в структурах трех типов:

- 1) Ge-GeO₂ после гидрофобизации (силанизирования) поверхности;
- 2) Ge-GeO₂ с пленкой ЛБ стеариновой кислоты;
- 3) то же с пленкой ЛБ стеариновой кислоты, модифицированной медью.

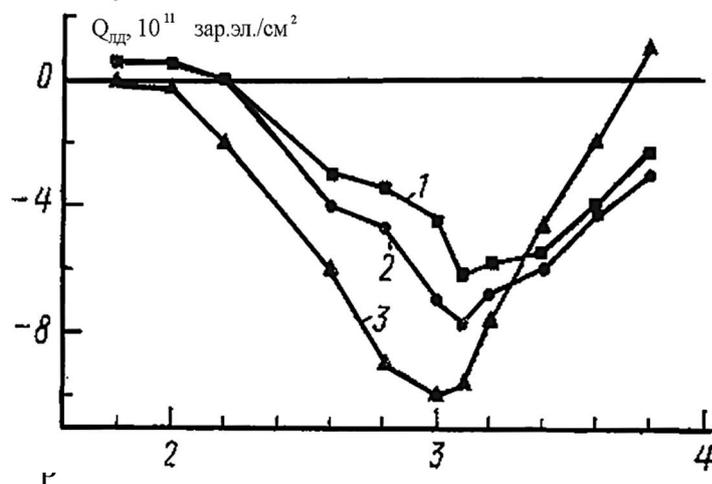


Рис. 4.9. Спектры оптического заряжения поверхности структуры Ge-GeO₂ (1). Ge-GeO₂—HSt (2), Ge-GeO₂-Cu(St)₂ (3)

В первом случае кривые оптического заряжения практически не отличались от кривой 1 на рис. 4.9. Это показывает, что новые ЛД в процессе гидрофобизации не образуются. В общем случае изменение заряда поверхности полупроводника обусловлено изменением заряда всех трех групп поверхностных состояний: $\Delta Q = \Delta Q_{\text{ЛД}} + \Delta Q_{\text{БС}} + \Delta Q_{\text{МС}}$. Однако, поскольку на окисленной поверхности германия плотность БС и МС существенно ниже, чем ЛД, изменение заряда ЛД в этом случае можно рассматривать независимо.

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 [72А, 397]. 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 [399] было показано, что оседание ионов металлов на внешней поверхности GeO_2 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 (O_2 , NO_2) из газовой фазы на активные центры, содержащие ионы меди. Эти молекулы могут образовывать в органических пленках уровни захвата дырок [4]. Наличие таких комплексов подтверждают и описанные ниже данные экспериментов по люминесценции пленок стеарата меди.

Заметим, что в результате нанесения пленок ЛБ $\text{Cu}(\text{St})_2$ значительно (на 0.2 эВ) снижаются пороги ОЗ как для электронов, так и для дырок, что связано с разупорядочением границы раздела Ge-GeO_2 и появлением дополнительных флуктуационных состояний у краев разрешенных зон GeO_2 [3, 397]. Такое разупорядочение может быть следствием флуктуаций электростатического потенциала на поверхности, обусловленных внедренными в пленку ионами меди. В пользу этого говорят и данные по БС. Модификация поверхности легированными пленками ЛБ существенно сказывалась и на плотности БС ($N_{\text{БС}}$), возникающих непосредственно в приповерхностной области самого германия.

Эксперименты с контрольными силанизированными образцами показали, что

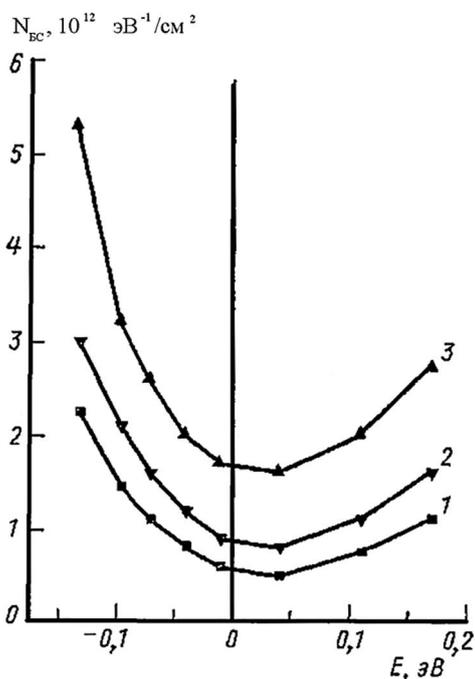


Рис. 4.10. Энергетический спектр быстрых поверхностных состояний на окисленной поверхности германия (1), после ее гидрофобизации (2) и после нанесения пленки ЛБ $\text{Cu}(\text{St})_2$ (3)

величина $N_{\text{БС}}$ во всем исследованном диапазоне поверхностного потенциала ψ возрастает на 70% в результате гидрофобизации образца. После нанесения пленки $\text{Cu}(\text{St})_2$ значение $N_{\text{БС}}$ увеличивается в два раза. Нанесение нелегированной пленки HSt в пределах ошибок измерений не сказывается на зависимости $N_{\text{БС}}(\psi)$. Соответствующие зависимости плотности БС от энергии в запрещенной зоне Ge приведены на рис. 4.10. 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 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 $N_{\text{БС}}$ после легирования медью являются микроскопические флуктуации поверхностного заряда $Q_{\text{МС}}$, 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.

Люминесцентные свойства исследуемых структур. Как известно, многие соединения меди обладают люминесцентными свойствами. Поэтому были проведены эксперименты, направленные на выявление характерных линий люминесценции меди, содержащейся в пленке стеарата. Спектры возбуждения люминесценции (с длиной волны $\lambda = 458 \text{ нм}$) пленок $\text{Cu}(\text{St})_2$ и HSt показаны на рис. 4.11 [72А]. Относительные интенсивности пиков позволяют говорить о существенно 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.

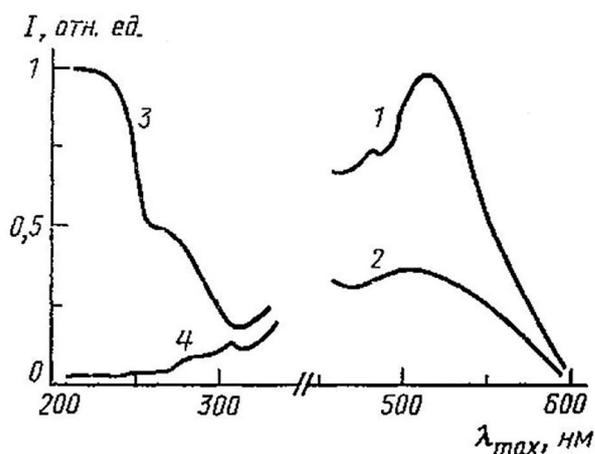


Рис. 4.11. Спектры люминесценции (1, 2) и ее возбуждения (3, 4) для ленгмюровских пленок $\text{Cu}(\text{St})_2$ (1, 3) и HSt (2, 4)

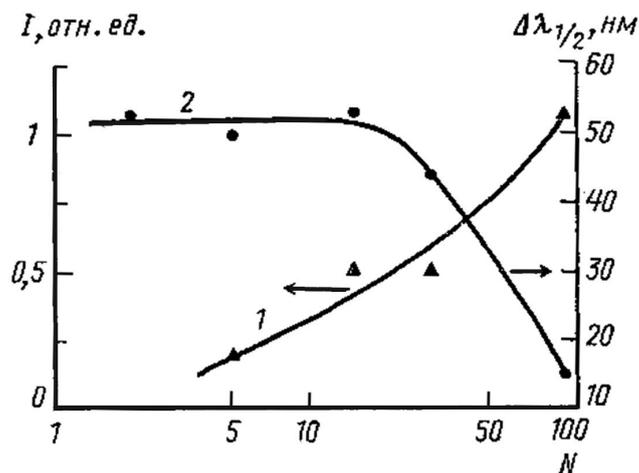


Рис. 4.12. Зависимость интенсивности пика 520 нм (1) и его полуширины (2) от количества N наносимых бислоев $\text{Cu}(\text{St})_2$

Перейдем к спектрам флуоресценции. Как видно из рис. 4.11, 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. 4.12). 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 [93]. 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.

Как нам удалось показать, нанесение ЛБ плёнок стеарата меди на поверхность полупроводников влияет на электрофизические свойства таких подложек [72А]. В частности, происходит некоторое увеличение захвата носителей заряда, фотоинжектированных из полупроводника на ПЭС. Поскольку в этих экспериментах ЛБ плёнки наносились на окисленную поверхность германия, покрытую сравнительно толстым (5–10 нм) слоем GeO_2 , этот эффект мог быть связан как с появлением ловушек заряда в ЛБ пленке, так и с перезарядкой ловушек в слое двуокиси германия, модифицированного ионами меди. Не до конца была ясна роль самой лангмюровской плёнки в эффекте перезарядки ЛД.

Поэтому была поставлена задача выяснить где локализуется основная часть заряда в результате оптического заряжения таких структур. С этой целью ЛБ плёнка стеарата меди наносилась на реальную поверхность полупроводника Ge_p , на которой слой окисла, образовавшийся при химическом травлении, был весьма тонким и не превышал 2 нм [73А]. Захват носителей заряда на электронные ловушки поверхности таких структур возрастает более чем в два раза (рис. 4.13); порог фотоинжекции носителей заряда на эти ловушки снижается почти на 0.9 эВ. Последнее может быть обусловлено разупорядочением подслоя

двуокиси германия и появлением дополнительных флуктуационных состояний у краёв разрешённых зон GeO_2 [399].

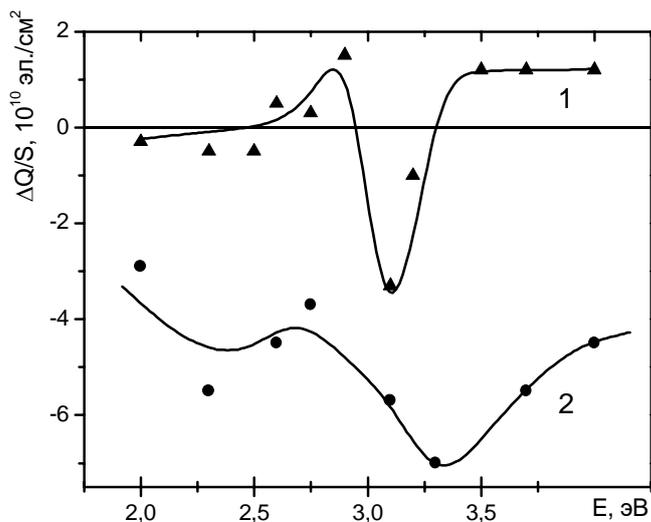


Рис. 4.13. Кривые оптического заряжения реальной поверхности германия до (1) и после (2) нанесения ЛБ плёнки $\text{Cu}(\text{St})_2$ (5 бислоёв)

В принципе, рост отрицательного оптического заряжения может быть связан с увеличением концентрации ловушек для электронов как в ЛБ плёнке, так и в слое GeO_2 . О возможности последнего варианта может говорить также и резкое снижение порога оптического заряжения в результате нанесения ЛБ-плёнки, поскольку ионы металлов, внедрённые в слой GeO_2 из пленки, могут вызывать не только появление мелких флуктуационных уровней, но и серьёзные искажения структуры окисла, приводящие к появлению дополнительных ловушек для электронов [399].

Для того чтобы выяснить место локализации дополнительного отрицательного заряда поверхности при оптическом заряжении, мы провели исследования кинетики стекания заряда при максимальном оптическом заряжении. Как видно из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 4.14, происходит резкое замедление кинетики стекания фотонжектированного заряда на образцах с нанесёнными ЛБ плёнками. Если бы существенная часть этого заряда была локализована в слое GeO_2 , то в условиях возросшего разупорядочения в результате внедрения ионов меди наблюдался бы обратный эффект — ускорение кинетики стекания локализованного там заряда. Наблюдаемое замедление кинетики можно объяснить, только предположив, что большая часть отрицательного заряда локализована на ловушках в самой ЛБ плёнке достаточно далеко от границы раздела Ge-GeO_2 .

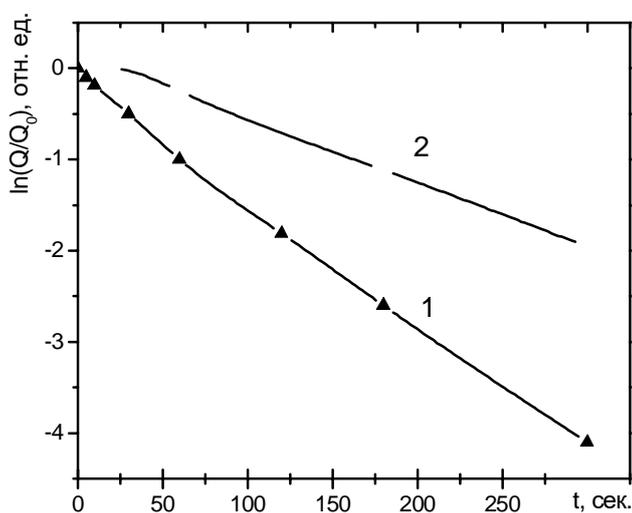


Рис. 4.14. Кинетика стекания заряда при максимальном отрицательном оптическом зарядении реальной поверхности германия до (1) и после (2) нанесения ЛБ плёнки $\text{Cu}(\text{St})_2$ (30 бислоёв) [73А]

Наличие в плёнке комплексов, содержащих медь, которые, по-видимому, и являются центрами захвата для электронов, подтверждают данные экспериментов по ИК-спектроскопии. Были исследованы спектры пропускания плёнок стеарата меди толщиной от 10 до 30 бислоёв. В спектрах были обнаружены линии поглощения на частотах 2847 и 2920 см^{-1} , относящихся соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям CH_2 -групп, а также полоса при 2962 см^{-1} , принадлежащая асимметричным колебаниям CH_3 -группы. Присутствие данных мод колебаний характерно для случая расположения CH_n групп вблизи иона металла [400-402]. В нашем случае это может быть ион меди. На ИК-спектрах отсутствует полоса поглощения около 1700 см^{-1} , которая относится к колебаниям COOH -группы жирной кислоты, т. е. плёнки не содержат свободной стеариновой кислоты. Взамен, в области 1750 – 1400 см^{-1} проявляются полосы асимметричных (1587 см^{-1}) и симметричных (1468 см^{-1}) валентных колебаний COO^- -групп, характерных для солей стеариновой кислоты. На рис. 4.15 в качестве примера показаны полосы поглощения в области 2900 см^{-1} ИК-спектра ЛБ плёнок $\text{Cu}(\text{St})_2$ различной толщины, нанесённых на гидрофобизированные кремниевые подложки. Из рисунка видно, что с ростом толщины плёнки сигнал от комплексов, включающих ионы меди, растёт, что прямо свидетельствует о росте фазы стеарата меди.

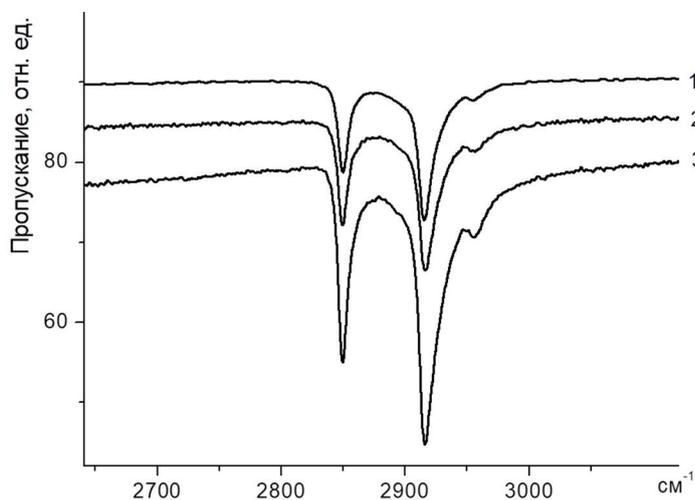


Рис. 4.15. ИК-спектры пропускания ЛБ плёнок $\text{Cu}(\text{St})_2$ различной толщины: (1) – 10 бислоёв, (2) – 20 бислоёв, (3) – 30 бислоёв.

Нанесение слоёв стеарата меди на гидрофобизированную поверхность кремния также приводило к росту захвата носителей заряда, фотоинжектированных из кремния, на центры, обусловленные комплексами меди в ЛБ плёнке. При этом величина дополнительного заряда была близкой к наблюдаемой на поверхности германия. Кинетика его стекания была существенно медленнее, чем для структуры Ge-GeO_2 – ЛБ пленка: отрицательный заряд в структурах Si-SiO_2 -ЛБ пленка в течение суток оставался практически неизменным при комнатной температуре. Такая ситуация, по-видимому, связана с тем, что окисел SiO_2 , отделяющий центры захвата от объёма кремния, является гораздо более совершенным, чем GeO_2 на поверхности германия. К тому же в случае структур Si-SiO_2 создаётся более высокий энергетический барьер для перехода электронов обратно в полупроводник [3].

Таким образом, удалось установить роль легирования ионами меди в образовании дополнительных центров захвата носителей заряда на границе раздела полупроводник – ЛБ пленка и в самой пленке. Достаточно глубокими ловушками для электронов в ЛБ пленке стеарата меди, вероятно, являются комплексы меди, локализованные в наиболее разупорядоченных, деформированных областях плёнки, примыкающих к подложке. Работы, посвященные использованию пленок ЛБ в качестве активных элементов, интенсивно развиваются, и широкие функциональные возможности пленок далеко не исчерпаны. В частности, тот факт, что в структурах полупроводник – пленка ЛБ реализуется захват носителей заряда, инжектированных из полупроводника в пленку, может быть использован в системах хранения и переработки информации.

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 ленгмюровских слоев стеарата меди наряду с методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

4.2. Влияние подложки на гетерогенность ориентированных молекулярных слоев.

Нам удалось показать, что нанесение ленгмюровской пленки на поверхность полупроводника меняет спектр поверхностных электронных состояний в такой структуре. С другой стороны, сам процесс формирования пленки ЛБ на поверхности должен зависеть от степени гетерогенности последней. Локализованные вблизи поверхности носители зарядов могут оказывать влияние на структуру плёнки, приводить к её перестройке [173]. Механизм структурных преобразований, протекающих при актах захвата носителей заряда, оставался не исследованным до начала наших работ.

Для гетероструктур Si-SiO₂-ЛБ пленка Cu(St)₂ оказалось возможным провести исследование влияния захваченного заряда на её структуру методом малоуглового рентгеновского рассеяния [73А]. Как видно из рис. 4.16, наблюдалось изменение формы пиков рентгеновского рассеяния после облучения УФ-светом ($h\nu = 4.5$ эВ). Подобно структуре Ge-GeO₂, такое облучение для структур Si-SiO₂-ЛБ пленка приводило к заметному зарядению ($\sim 10^{11}$ эл.зар./см²) ловушек для электронов в структуре Si-SiO₂-Cu(St)₂. Используемое в наших экспериментах рентгеновское облучение не приводило к изменению зарядового состояния поверхности в исследованных структурах [72А].

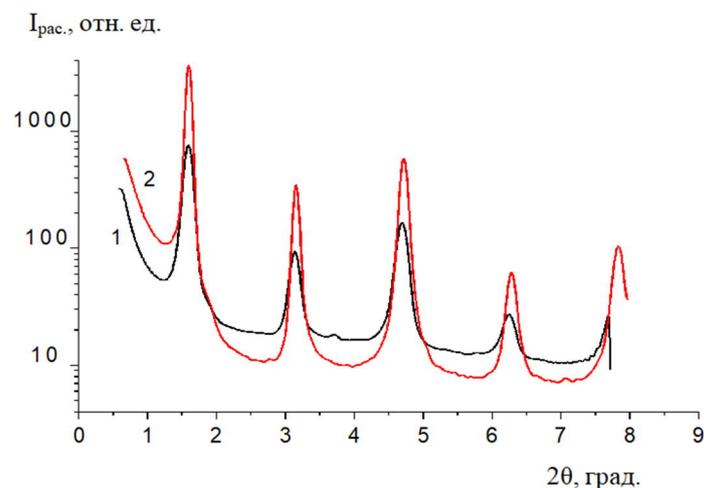


Рис. 4.16. Рефлектограммы от ЛБ плёнки стеарата меди толщиной 50 бислоёв (на гидрофобизированном кремнии) до (1) и после (2) оптического зарядения кремния

Были вычислены полуширины $\Delta(2\theta_n)$ брегговских рефлексов на кривых рентгеновского рассеяния как функции угловых положений рефлексов – $2\theta_n$. В борновском приближении эти полуширины связаны с параметрами структуры плёнки следующим соотношением [403]:

$$\Delta(2\theta_n) = \frac{\lambda}{\pi(2\theta_n)L_1} + \frac{4\pi(2\theta_n)\sigma^2}{\lambda L_2}, \quad (46)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, $2\theta_n$ – угловое положение n-го брегговского рефлекса, σ – шероховатость интерфейсов, L_1 – радиус горизонтальной корреляции, связанной с флуктуациями электронной плотности в плоскости, параллельной поверхности плёнки, L_2 – радиус вертикальной корреляции, связанной с конформностью шероховатостей, относящихся к различным интерфейсам.

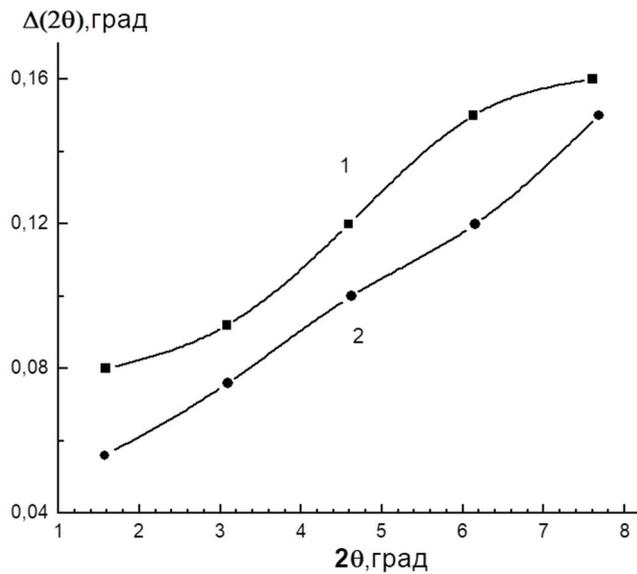


Рис. 4.17. Зависимость полуширины брегговских рефлексов от их углового расположения, рассчитанная из данных рис. 4.16: (1) – до, (2) – после оптического заряжения кремния

Данные по измерениям полуширин брегговских рефлексов до облучения и после УФ облучения отображены на рис. 4.17 [73А]. Из характера зависимостей полуширины от угла следует, что в соотношении (1) доминирующим является вклад от второго члена, поскольку в обоих случаях зависимость полуширины от угла близка к линейной. Кривая 1 на рис. 4.17 соответствует рассеянию плёнкой, не облучённой УФ. Относительно медленный рост полуширины на участке от 1° до 3° может быть объяснён влиянием горизонтальной корреляции флуктуаций плотности (первое слагаемое в выражении (46)). Линейный участок верхней кривой от 3° до 6° имеет наклон несколько больший, чем для нижней кривой, что соответствует большей неоднородности необлучённой плёнки. Наконец, небольшой “завал” на участке от 6° до 8° может быть связан с мозаичностью плёнки [404]. Кривая 2 на рис. 4.17 представляет зависимость полуширины от угла для плёнки после оптического заряжения ЛД. Близкий к линейному характер этой зависимости означает, что вклад в рентгеновское рассеяние от флуктуаций электронной плотности параллельно поверхности плёнки ничтожен, и рассеяние происходит от шероховатостях интерфейсов, коррелированных в направлении перпендикулярном поверхности.

Уменьшение полуширины всех наблюдаемых пиков рентгеновского рассеяния Δ после оптического заряжения можно объяснить увеличением радиуса корреляции L_2 . Вопрос о том, какие факторы определяют его величину в первую очередь, остаётся в значительной степени открытым. Естественно предполагать, что на корреляционную длину главным образом влияет степень упорядоченности подложки. При этом сформировавшиеся первые бислои ЛБ пленки будут задавать и структуру последующих слоёв. Соответственно и перестройка наименее упорядоченной области пленки ЛБ, примыкающей к подложке, будет приводить к изменению структуры всей плёнки в целом. С подобным эффектом, по-видимому, было связано резкое изменение спектра оптического поглощения в ЛБ плёнке, наблюдаемое в работе [173].

Таким образом, наблюдаемое изменение длины когерентности при оптическом заряжении ловушек для электронов в ЛБ плёнке может быть объяснено следующим образом [26А, 73А]. Как отмечено в п. 4.1.2, ловушками для электронов в системе полупроводник – пленка ЛБ стеарата меди, скорее всего, являются комплексы меди, локализованные в наиболее разупорядоченных, деформированных областях плёнки, примыкающих к подложке. При этом наиболее эффективно такие ловушки перезаряжаются в области, отстоящей не более, чем на 10 нм от границы раздела полупроводник – ЛБ пленка. Локальные поля захваченных в плёнке носителей заряда могут сглаживать наиболее заметные флуктуации электростатического потенциала в плёнке, инициировать упорядочение её структуры. Такая перестройка возможна, поскольку перенесённый с поверхности жидкости на подложку монослой ЛБ пленки не образует термодинамически устойчивой конфигурации. Этот монослой обычно находится в состоянии, не отвечающем минимуму свободной энергии системы (см., например, [405]). При переносе плотноупакованной плёнки при высоком поверхностном давлении механические манипуляции приводят к образованию не столь совершенной упаковки, как на поверхности жидкости, неоднородности подложки могут фиксировать дефектную, термодинамически неравновесную структуру плёнки. Заметим, что к возникновению исходной зарядовой неоднородности подложки может приводить и значительная концентрация ионов Cu^{2+} в используемом растворе. В этих условиях перенос плёнок стеарата меди на поверхность становится особенно сложной задачей [406].

Подводя итог этого параграфа, отметим: нами было установлено, что перезарядка центров захвата заряда на поверхности полупроводника приводит к упорядочению структуры нанесённых слоёв лангмюровской пленки [26А, 73А]. А первые слои, нанесенные непосредственно на полупроводник, во многом задают структуру последующих слоев и всей ЛБ пленки в целом. Это может стать основой важного технологического

приема при создании в МДП технологии совершенных сверхтонких покрытий методом Ленгмюра-Блоджетт.

В заключении также заметим, что процесс изменения структуры ЛБ плёнки при оптическом заряджении можно рассматривать как синергетический процесс (процесс самоорганизации), поскольку имеется ряд присущих ему признаков [16Б]: 1) система молекул, составляющих ЛБ плёнку, является открытой, поскольку осуществляется обмен зарядами с подложкой, 2) эта система термодинамически неравновесна, так как была сформирована при комнатной температуре за счёт внешних источников энергии, 3) она резко неоднородна, так как содержит границу раздела полупроводник-пленка ЛБ. Наши результаты показывают, что структуры полупроводник-ленгмюровская плёнка могут являться удобными модельными объектами для исследований синергетических явлений в процессах формирования интегральных гетероструктур. Проблема самоорганизации при синтезе электронных схем представляет значительный интерес в связи с перспективами развития нанoeлектроники и молекулярной электроники.

4.3. Изменение степени неоднородности и спектральных характеристик пленки Ленгмюра-Блоджетт сополимера ПВДФ при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.

Мы показали, как первые слои ленгмюровских пленок влияют на поверхность полупроводниковой подложки, и как перезарядка электронных состояний на поверхности полупроводниковых структур может влиять на структуру наносимых на поверхность полупроводника ленгмюровских пленок. Теперь рассмотрим особенности поведения ЛБ пленок активных молекул, адсорбированных на поверхности. Начнем с исследования свойств активных сегнетоэлектрических ЛБ пленок.

4.3.1. Структура и свойства ЛБ пленок сополимера поливинилфторида с трифторэтиленом.

Поливинилфторид (ПВДФ) и его сополимеры с трифторэтиленом (ТрФэ) и тетрафторэтиленом (ТФэ) исследуются ещё со времени открытия в них пьезоэлектричества (1969), пироэлектричества (1971) и подтверждения сегнетоэлектрической природы сополимеров ПВДФ/ТрФэ (1980). Благодаря своим пьезо- и пироэлектрическим свойствам, плёнки ПВДФ и сополимеров нашли очень широкое применение.

Сегнетоэлектрический сополимер винилиденфторид с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФэ) является полукристаллическим – области кристаллических ламелл перемешаны в нем с областями аморфной фазы. По структуре кристаллит ПВДФ представляет собой сферолит с расходящимися ламеллями толщиной порядка 20–50 нм,

зависящей от условий кристаллизации. Структурная единица поливинилиденфторида $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$ имеет дипольный момент $\mu = 7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м ($\sim 2\text{D}$), обусловленный высоким дипольным моментом группы CH_2-CF_2 [315, 408, 409]. Основные свойства ПВДФ – переключение поляризации и диэлектрический гистерезис – обусловлены вращением диполей (H^+-F^-) вокруг углеродной оси. Типичное значение молекулярной массы для этих полимеров оказывается порядка 10^5 , что соответствует длине растянутой цепи около 500 нм с числом повторяющихся структурных единиц 2000. Как правило, пленки чистого поливинилиденфторида содержат около 50% кристаллической фазы. Свойства аморфной фазы близки к свойствам обычной переохлажденной жидкости, которая обладает переходом из жидкого состояния в состояние стекла при температуре -50°C .

ПВДФ проявляет сильно выраженный полиморфизм. Обычно три из четырех наблюдаемых кристаллографических модификаций ПВДФ имеют отличный от нуля дипольный момент ячейки, перпендикулярный оси цепи, поэтому есть предпосылки формирования сегнетоэлектрической структуры. Полимерные цепочки ПВДФ упаковываются в кристаллическую ячейку одним из двух способов: либо в процессе упаковки их дипольные моменты складываются, и кристаллит обладает дипольным моментом, либо дипольные моменты противоположно направлены, и кристаллит электрически нейтрален. На рис. 4.18. Для примера показана структура цепочки ПВДФ с сонаправленными дипольными моментами (дипольные моменты связей направлены перпендикулярно оси цепи).

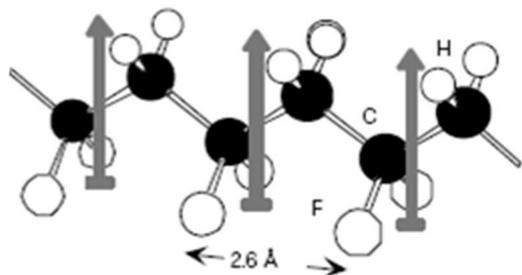


Рис. 4.18. Структура полярной упаковки ПВДФ

Известно, что полимерные цепи обнаруживают свойства цис-транс изомерии, когда каждый из двух атомов углерода связи $\text{C}-\text{C}$ имеет различные заместители (как в случае ПВДФ). Если все звенья цепи находятся в трансположении, и кристаллическая структура представляет собой плоский зигзаг, то это – так называемая “ТТ конформация”. Цис-конформация “транс-гош-транс-гош” (TGTG’) допускает такую упаковку атомов в элементарной ячейке, при которой образующийся кристалл оказывается антиполярным. Молекулярные модели трех конформаций и диаграммы расположения атомов углерода, водорода и фтора представлены на рис. 4.19.

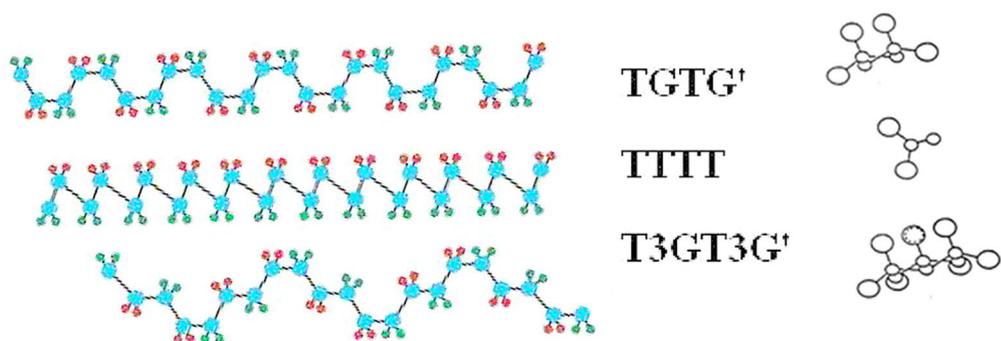


Рис. 4.19. Пространственная модель поливинилиденфторида

Сверху показана модель цис-конформации "транс-гош-транс-гош" ($TG TG'$), допускающей такую упаковку атомов в элементарной ячейке, при которой образующийся кристалл оказывается антиполярным. Модель в середине соответствует TT -конформации, когда все звенья цепи находятся в трансположении, и кристаллическая структура представляет собой планарный зигзаг. Модель снизу представляет $TTTGTTTG'$ -конформацию.

В кристаллической фазе ПВДФ может существовать в четырёх полиморфных модификациях: β (I), α (II), γ (III), α_r (IV). Они отличаются не только конформационной структурой цепи, но и характером упаковки макромолекул в элементарной ячейке кристаллитов. Для α -фаз характерна конформация $TG TG'$, для γ -фаз – $TTTGTTTG'$, а для β -фаз – TT ("Плоский зигзаг"). α_r -фаза отличается от α -фазы только тем, что суммарный дипольный момент на ячейку оказывается не равным нулю. При кристаллизации из расплава сразу образуется неполярная α -фаза. При кристаллизации в условиях повышенного давления (до 2000–5000 атм.) или одноосной вытяжки изотропных образцов образуется γ -фаза, или смесь α и γ фаз. Фазовый переход из α -фазы в α_r -фазу осуществляется путём поворота на 180° и трансляции на половину шага центральной цепи (см. рис 4.20.).

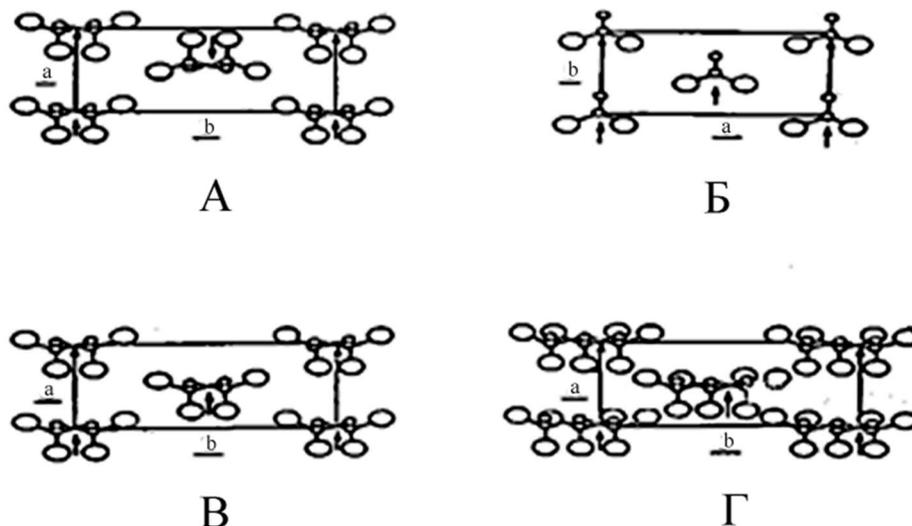


Рис. 4.20. Проекция атомов С (маленькие окружности) и F (большие окружности) молекулы поливинилденфторида на плоскость ab для четырех кристаллических форм:

А – α -фаза, орторомбическая ($a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9.64 \text{ \AA}$, $c = 4.62 \text{ \AA}$)

Б – β -фаза, орторомбическая ($a = 8.47 \text{ \AA}$, $b = 4.90 \text{ \AA}$, $c = 2.56 \text{ \AA}$)

В – α_p -фаза, орторомбическая ($a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9.64 \text{ \AA}$, $c = 4.62 \text{ \AA}$)

Г – γ -фаза, моноклинная ($a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9.67 \text{ \AA}$, $c = 9.20 \text{ \AA}$)

Из всех возможных полиморфных модификаций ПВДФ сегнетоэлектрической является только β -фаза, что было впервые доказано в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей [410] и инфракрасному поглощению [411], в которых демонстрировалось возникновение под действием внешнего поля изменений вектора спонтанной поляризации в структурной ячейке ПВДФ. Поэтому структуру β -фазы следует рассмотреть подробнее.

На рис. 4.21. Представлены полярная структура мономерного звена, трансляционная молекулярная конформация, структура кристаллита и полукристаллическая структура объема пленки ПВДФ в сегнетоэлектрической β -фазе. Из рисунка видно, что структура этой модификации представляет собой планарный зигзаг, причем дипольные моменты связей направлены перпендикулярно оси цепи. Аналогичным образом ориентированы дипольные моменты связей соседних цепочек, что и приводит к образованию полярного кристалла. Расчетное значение модуля спонтанной поляризации, полученное путем суммирования дипольных моментов μ единицы объема, составляет $P_0 = 2\mu/abc = 130 \text{ мКл/м}^2$, где a, b, c - постоянные решетки [315].

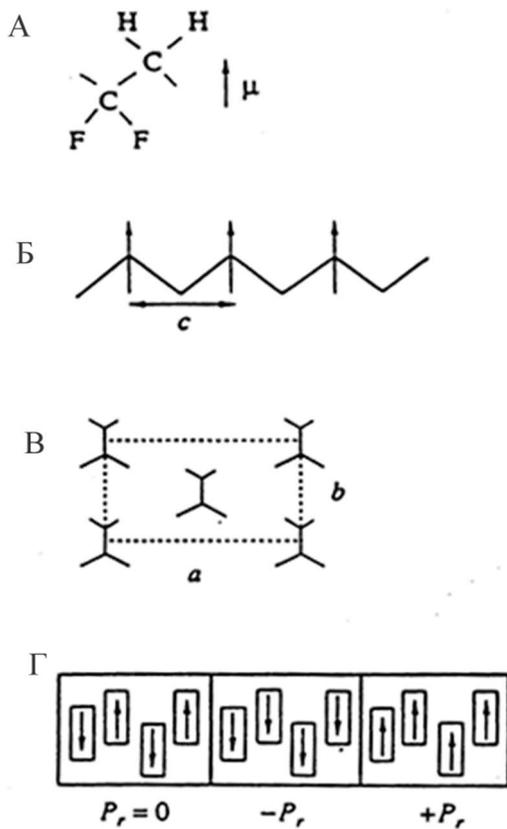


Рис. 4.21. Структура мономерного звена (А), молекулы (Б), кристаллита (В) и объема (Г) пленки ПВДФ в сегнетоэлектрической β -фазе.

Особый интерес представляют сополимеры винилиденфторида с трифторэтиленом (ТрФЭ). В их полимерной цепи $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n(-\text{CHF}-\text{CF}_2)_m$, содержится, соответственно, n и m мономеров. При полимеризации происходит замещение атомами фтора атомов водорода на соседних С-С связях ТрФЭ с формированием обычной TG'TG'-конформации полимерной цепи, что приводит к кристаллизации сополимера сразу в β -кристаллическую фазу. В настоящее время синтезируются сополимеры ВДФ/ТрФЭ с различным содержанием ВДФ, но особое внимание следует уделить ВДФ/ТрФЭ, содержащим от 50 до 80 М% ВДФ, так как в них фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу имеет место при температурах ниже точки размягчения сополимера (450 К). От содержания ВДФ зависит также и величина остаточной поляризации P_r она растет с увеличением содержания ВДФ в сополимере. Сополимеры содержащие менее 50% ВДФ перестают быть сегнетоэлектриками. Интересно отметить, что величина P_r для чистого ПВДФ заметно меньше, чем для сополимеров. В первую очередь это связано с малой степенью кристалличности ПВДФ, которая не превышает 50%, в то время как у сополимеров она может достигать 90%. Кроме того, при сополимеризации изменяются молекулярные дипольные моменты исходных полимерных звеньев, что также вносит вклад в изменение P_r .

Фазовый переход ПВДФ/ТрФЭ из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу сопровождается следующими конформационными изменениями. Молекулярная цепочка

только с транс-конформациями преобразуется в структуру, содержащую транс- и гош-конформации. В связи с конформационным беспорядком цепей в парафазе элементарная ячейка испытывает анизотропное расширение при фазовом переходе. Согласно данным по дифракции рентгеновских лучей [412], параметры кристаллической решетки a и b увеличиваются скачком, а параметр c уменьшается. Так как для псевдогексагональной сегнетоэлектрической β фазы параметр $a = b\sqrt{3}$, следовательно, в двух направлениях, перпендикулярных молекулярной цепи, при фазовом переходе имеет место аномальное расширение на 10% , а вдоль оси сжатие на 12%. Это сопровождается появлением конформаций TG , TG' . На рис. 4.22. штриховыми линиями обозначены области сосуществования двух фаз – сегнетоэлектрической и параэлектрической в режимах нагревания и охлаждения образцов. Довольно широкий температурный гистерезис ($\sim 40^\circ$) указывает на размытый фазовый переход. Это обусловлено тем, что кристаллиты разных размеров, присутствующие в сополимере, претерпевают фазовый переход при различных температурах.

Параметром порядка сегнетоэлектрического фазового перехода в ПВДФ/ТрФЭ является вектор электрической поляризации \vec{P} [372, 413]. Сегнетоэлектричество в ПВДФ было теоретически описано, например, в работах [414, 415]. Было обнаружено множество экспериментальных подтверждений наличия сегнетоэлектрических свойств у ПВДФ, и в первую очередь это наблюдение петель диэлектрического гистерезиса. Сегнетоэлектрическое переключение в ПВДФ и его сополимерах происходит в кристаллических областях вследствие возможного поворота молекул на 180° вокруг оси цепи, который осуществляется при помощи распространяющегося по оси цепи дефекта структуры – кинка. В [416] также сообщается о наблюдении 60-ти-градусных доменов в незаполяризованных пленках ПВДФ.

Сегнетоэлектрический фазовый переход сопровождается аномалиями различных физических свойств ПВДФ/ТрФЭ. Например, в области фазового перехода диэлектрическая проницаемость обнаруживает максимум и изменяется по закону Кюри-Вейса выше точки фазового перехода T_c . Такие аномалии хорошо известны для кристаллических сегнетоэлектриков, но в случае полимерных материалов имеются некоторые отличия. Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в ПВДФ при помощи ИК-спектроскопии показывают, что фазовый переход сопровождается исчезновением чисто трансляционных конформаций и появлением TG -, TG' - конформаций.

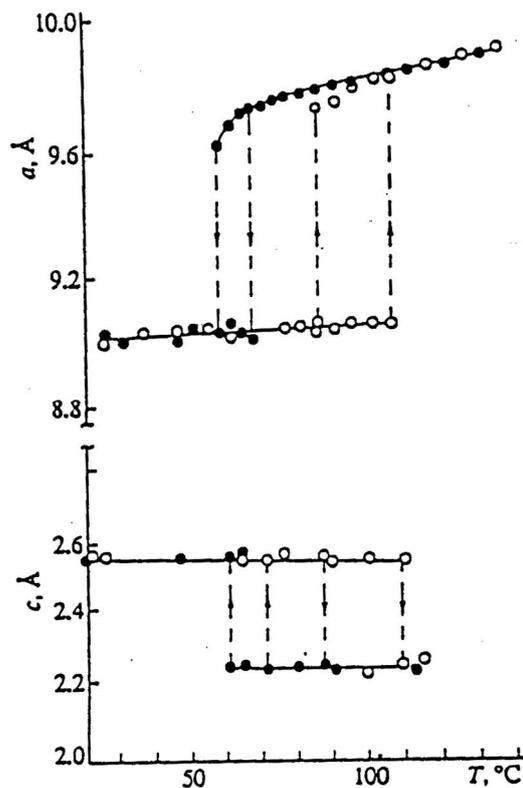


Рис. 4.22. Зависимость параметров решетки от температуры в области фазового перехода для сополимера ПВДФ/ТрФЭ (70/30). Штриховые линии ограничивают области сосуществования двух фаз от 85 до 110°С при нагревании и от 70 до 58°С при охлаждении

Процесс переключения спонтанной поляризации делится на несколько этапов:

1. Поворот одного звена вокруг молекулярной цепи и распространение этого дефекта (кинка) вдоль цепи;
2. Распространение поляризации от одной молекулярной цепи к другой внутри ламеллы;
3. Распространение поляризации по толщине пленки и по всей площади электрода.

В работе [416] поворот атомов водорода и фтора рассматривается как многоступенчатый процесс. Авторы считают структуру β -фазы псевдогексагональной, поэтому согласно их модели молекулярные сегменты могли бы поворачиваться вокруг своих длинных осей и занимать любую из шести возможных ориентационных позиций, сдвинутых друг относительно друга на $\pi/3$. Эти дискретные повороты хорошо наблюдаются на рентгенограммах неполяризованных пленок ПВДФ. При поляризации диполи поворачиваются от $\pm 30^\circ$ до $\pm 90^\circ$ по отношению к нормали к поверхности пленки. При увеличении поляризующего поля диполи продолжают выстраиваться по полю, но так как это движение не разрешено внутри кристаллита, то вероятно при этом поворачивается весь кристаллит.

Долгое время широко обсуждался вопрос о двумерном сегнетоэлектричестве в пленках из сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФЭ),

приготовленных методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). При устранении одного из пространственных направлений (переход к двумерному мономолекулярному слою), вклад спонтанной поляризации в свободную энергию может сильно измениться. Поэтому возникал вопрос о самой возможности существования собственного сегнетоэлектричества в двумерных системах. Получение сегнетоэлектрических пленок ЛБ и их первые исследования позволили положительно ответить на последний вопрос [409].

Для получения сегнетоэлектрических ЛБ пленок нами был использован сополимер ПВДФ/ТрФЭ с относительным содержанием винилиденфторида и трифторэтилена 70:30, представляющего собой цепочку $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n(-\text{CHF}-\text{CF}_2-)_m$, содержащую соответственно n и m мономеров. Слои сополимера составляли от 5 до 40 монослоев для различных образцов. Толщина полученных пленок была от 2.5 до 20 нм. Для получения монослоев 0.01% раствор сополимера в диметилсульфоксиде наносился на поверхность воды в ленгмюровской ванне. Ступенька на π -А изотерме, соответствующая изменению фазового состояния монослоя, наблюдалась в области 6–10 мН/м. Поэтому при 5 мН/м получались наиболее качественные слои. Пленки наносили на стеклянные и кварцевые подложки, имевшие при необходимости электрод из нихрома, напыленный в вакууме. Нанесение пленок производили методом Шефера при поверхностном давлении 5 мН/м когда вероятность локального коллапса (образования в отдельных местах на поверхности воды бимолекулярного слоя толщиной в 10 \AA) мала. Оценка толщины пленок была выполнена по косвенным данным. Во-первых за основу была взята величина 5 \AA на монослой, следующая из данных о структуре полимера [417]. Во-вторых учитывались результаты следующего эксперимента, выполненного авторами работы [417]. На кварцевой подложке на общем нижнем электроде в едином технологическом процессе была создана серия пленочных конденсаторов различной толщины и измерена их емкость. Из известной формулы для емкости плоского конденсатора следует, что $S/C = d/(\epsilon_0\epsilon)$ где S – площадь перекрытия электродов, C – емкость, d – толщина, ϵ – диэлектрическая проницаемость. Была получена линейная связь между S/C и n , что говорит о том, что действительно происходит послойный перенос вещества, причем степень дефектности слоев достаточно низка. Было также проведено измерение толщины с помощью эллипсометра, давшее 4 \AA /монослой. Эти данные позволяют утверждать, что при расчете толщины пленок мы вправе исходить из величины $5 \pm 1 \text{ \AA}$ на один монослой.

4.3.2. Изменение локального поля при фазовом переходе в ЛБ пленках ПВДФ/ТрФЭ.

Один из современных методов создания материалов для нелинейной оптики основан на идее ориентации полярных молекул красителя, внедренных в полимерную матрицу, сильным внешним электрическим полем. Использование в качестве матрицы сегнетоэлектрического полимера дает возможность заменить внешнее поле, ориентирующее молекулы красителя, упорядоченным локальным полем матрицы в сегнетофазе. Удобным модельным объектом при проведении исследования влияния локальных полей внутри сегнетоэлектрической ЛБ пленки на внедренные в нее молекулы органического красителя явились полярные пленки Ленгмюра-Блоджетт ПВДФ/ТрФЭ, претерпевающие сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода типа "порядок – беспорядок". Этот фазовый переход наблюдается в широком интервале температур, составляющим несколько десятков градусов и сопровождается изменением локальных электрических полей в пленке (см. выше).

Как отмечалось в 3.1 и в целом в главе 3, спектры флуоресценции молекул красителей, адсорбированных на поверхности, являются чувствительным индикатором ее зарядового состояния. На этом основан метод молекулярных зондов. Мы применили этот метод для исследования тонких полимерных пленок созданных по ЛБ технологии. Используя его мы имели возможность определить, как матрица полимера изменяет свойства красителя во время исследуемого фазового перехода и получить детальную информацию об особенностях этого перехода. Напомним, что в основе метода лежит измерение четырех групп параметров: 1) штарковского сдвига максимума в спектре люминесценции, дающего информацию о локальных полях в поверхностной фазе; 2) тушения интенсивности люминесценции, связанного с переносом энергии от возбужденных молекул в подложку; 3) неоднородного уширения спектральных линий, отражающего зарядовую и геометрическую неоднородность поверхности; 4) изменение степени поляризации флуоресценции.

Рассмотрим сначала штарковские сдвиги в спектрах флуоресценции молекул красителей адсорбированных в сегнетоэлектрическом сополимере. В отношении органических молекул термин "эффект Штарка" используется для описания изменений в оптических спектрах (электронных и колебательных), вызванных прямым взаимодействием электрического поля с молекулами. В силу того, что, как правило (из-за неоднородного уширения), в таких системах оптические спектры представляют собой широкие полосы $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$, эффект Штарка проявляется в уширении и сдвиге полос поглощения и люминесценции. Изменение симметрии системы при приложении электрического поля может также приводить и к появлению новых электронных переходов. Штарковские сдвиги

спектров обусловлены взаимодействием электрического поля с электрическими моментами молекул в основных и возбужденных состояниях.

Исследовались образцы сополимера ПВДФ/ТрФЭ (70:30 мол%) из 40 монослоев (толщина 20 нм) на кварцевом стекле, приготовление которых описано выше. Изучались спектры флуоресценции пленок сополимера, в которые из спиртового раствора концентрацией 10^{-3} моль/литр вводился краситель родамин 6Ж или антрацен. Молекулы красителей вводились между слоями пленки либо после создания пленки. Результаты измерений от этого не менялись.

На рис. 4.23а представлена температурная зависимость положения максимума флуоресценции, красителя родамин 6Ж нанесенного на пленку сополимера [70А, 74А, 75А]. Как видно из рисунка, при росте температуры на ~ 20 К вблизи температуры фазового перехода происходил гипсохромный (коротковолновый) сдвиг спектральной полосы на 20 нм. Величина этого эффекта зависела от вида органических молекул, внедренных в пленку.

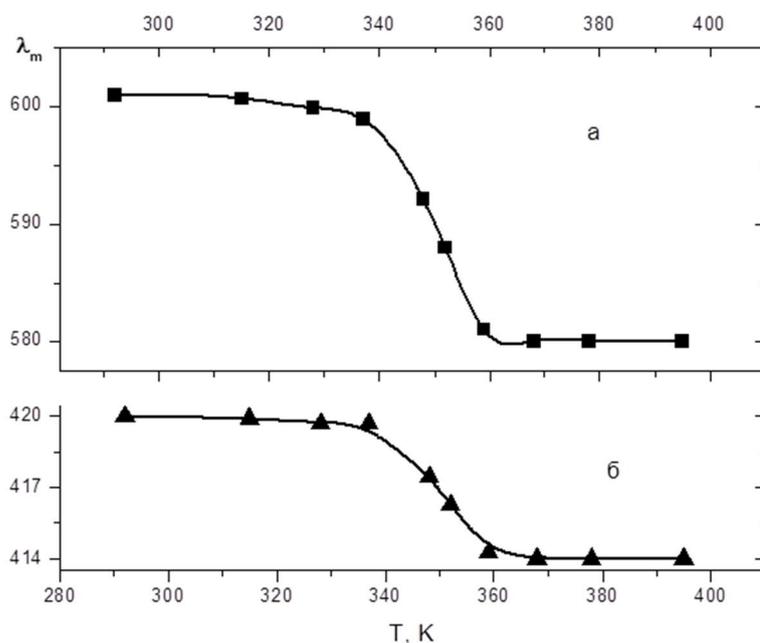


Рис. 4.23. Температурные зависимости длины волны λ_m максимума флуоресценции родамина 6Ж (а) и антрацена (б), адсорбированных в пленке ЛБ ПВДФ/ТрФЭ (40 монослоев). Длина волны возбуждения $\lambda_e = 480$ нм для родамина и 400 нм для антрацена.

Температурный сдвиг полосы флуоресценции может быть вызван несколькими причинами. Во-первых, адсорбированные в порах пленки молекулы красителя находятся в состояниях, соответствующих достаточно глубоким минимумам потенциальной энергии, фиксирующим ориентацию молекул. В результате межмолекулярной поворотной-колебательной релаксации адсорбированных молекул в полимерной матрице, которая происходит сразу после их оптического возбуждения, могут наблюдаться сильные сдвиги максимума флуоресценции в области температур, при которых становятся сравнимыми время жизни τ возбужденного состояния молекул и время их ориентационно-колебательной релаксации τ_p [24А] (см. п. 1.2.). Однако, для Р6Ж и антрацена соответствующий

температурный диапазон лежит существенно ниже исследованного в данной работе. Поэтому к моменту излучения кванта флуоресценции ориентационная релаксация молекулы полностью завершена. Это экспериментально подтверждается тем, что на нейтральной кварцевой подложке величина сдвига полосы флуоресценции красителей в используемом температурном диапазоне не превышала 1 нм (см., например, для антрацена рис. 4.24).

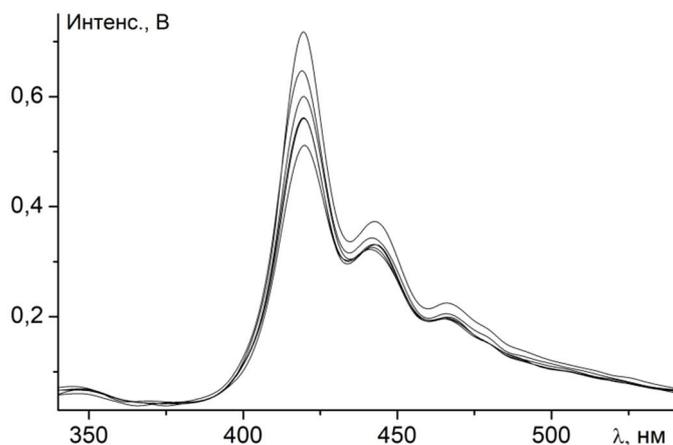


Рис 4.24. Спектр флуоресценции антрацена на кварце при температурах 20–120°C. Длина волны возбуждения 320 нм.

Второй возможной причиной сдвига спектра флуоресценции молекул-зондов при фазовом переходе может быть изменение стерических взаимодействий этих молекул с матрицей, которое происходит в результате изменения периода кристаллической решетки, а также поворотов звеньев полимерной цепи в пленке ЛБ. Все это может приводить к их частичной переориентации. Однако влияние переориентации молекул красителя в матрице на положение максимума спектра флуоресценции, детально оцененное в [418], оказалось незначительным. Наиболее вероятной причиной наблюдавшегося сильного сдвига полосы флуоресценции является штарковский сдвиг электронных уровней в молекуле красителя под действием изменяющегося локального электрического поля, в котором находится молекула [57А] (см. п. 3.2.1). Причиной сдвига спектра, является то, что в силу разной электронной плотности основного и возбужденного состояний молекулы, отвечающих за наблюдаемый оптический переход, их энергии изменяются во внешнем электрическом поле на разную величину (рис. 4.25). В исследованном нами случае эти изменения приводят к уменьшению энергии перехода в электрическом поле сегнетоэлектрика, и после перехода ЛБ пленки в парафазу наблюдается гипсохромный сдвиг спектра флуоресценции (с увеличением энергии перехода). В результате воздействия поля сегнетоэлектрика волновое число оптического перехода ν изменяется на величину [76А, 77А]

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{h \cdot c} (\Delta\vec{\mu} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \cdot \Delta\alpha \cdot E^2), \quad (47)$$

где $\Delta\vec{\mu}$ – изменение дипольного момента, а $\Delta\alpha$ – изменение поляризуемости молекулы при возбуждении, которые в первом приближении не зависят от локального электрического поля \vec{E} , в котором находится молекула.

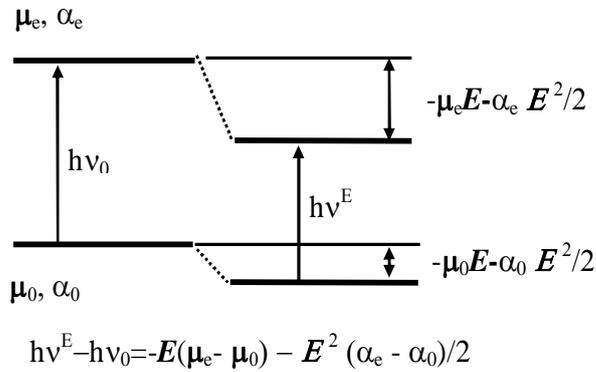


Рис 4.25. Схема, демонстрирующая изменение энергии основного и возбужденного состояния молекулы органического красителя в электрическом поле

В работе [418] показано, что для исследованного сополимера первым членом в формуле (47) можно пренебречь по сравнению со вторым, а также оценено изменение напряженности локального поля в наливной полимерной пленке ПВДФ/ТрФЭ при сегнетоэлектрическом переходе, составившее величину $\Delta E \approx 2.2-2.5 \cdot 10^9$ В/м. Упорядоченность структуры ЛБ пленки приводит к росту изменения локального поля при фазовом переходе более чем в полтора раза по сравнению с наливными пленками. Полученное из величины сдвига максимума флуоресценции РБЖ (рис. 4.23а) значение ΔE при фазовом переходе составляет величину $\approx 4 \cdot 10^9$ В/м. Молекулы антрацена, в отличие от РБЖ имеют существенно меньшие величины $\Delta\alpha$ и $\Delta\vec{\mu}$ и, следовательно, менее чувствительны к изменению локальных электрических полей. Для них сдвиг спектра лежал в пределах 7 нм (рис. 4.23б). Результаты оптических измерений согласуются с нашими данными по измерению диэлектрических свойств пленки ЛБ ПВДФ/ТрФЭ (см. рис. 1.16) [71А].

Вопрос о двумерном сегнетоэлектричестве в пленках из сополимера ПВДФ/ТрФЭ, приготовленных методом Ленгмюра-Блоджетт имеет большое значение для теории сегнетоэлектриков. Как отмечено выше, параметром порядка сегнетоэлектрического фазового перехода в ПВДФ/ТрФЭ является вектор электрической поляризации. Именно его вклад в свободную энергию является определяющим для возникновения сегнетоэлектрического состояния. При устранении одного из пространственных

направлений (переход к двумерному мономолекулярному слою), вклад спонтанной поляризации в свободную энергию может сильно измениться. Как уже было показано, при допировании матрицы из поливинилиденфторида органическими красителями наблюдается ряд интересных эффектов. Они связаны с взаимодействием электронной подсистемы молекул красителя с локальным полем сегнетоэлектрика и проявляются в изменении спектральных характеристик красителя при переходе матрицы из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу при повышении температуры. Молекула красителя, как отмечено выше, может рассматриваться в качестве датчика этого поля. Ясно, что допирование сегнетоэлектрического материала органическими красителями, дает возможность измерения поля связанного со спонтанной поляризацией и позволяет проследить за изменениями, происходящими в сополимере [70А]. В монокристаллических телах сегнетоэлектрический фазовый переход осуществляется скачком. В то же время в ЛБ пленках сополимера ПВДФ/ТрФЭ этот фазовый переход наблюдается в широком интервале температур, составляющем несколько десятков градусов, это связано с тем, что кристаллиты разных размеров претерпевают фазовый переход при различных температурах.

Для тонких пленок часто бывает трудно разделить фазовые превращения на переходы первого и второго рода, однако особенности фазового перехода в исследованных структурах позволяют применить для его описания теорию Ландау, конкретизированную Гинзбургом для сегнетоэлектриков [419, 339]. Количественная теория фазовых переходов второго рода исходит из рассмотрения термодинамических величин, характеризующих твердое тело, при заданных отклонениях от симметричного состояния. Рассмотрим соответствующую модель в применении к двумерному сегнетоэлектричеству в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ.

В этой феноменологической теории вблизи точки фазового перехода термодинамический потенциал ЛБ пленки F может быть представлен в виде разложения по параметру порядка – макроскопической поляризации P :

$$F = \frac{1}{2} A_0 (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} B P^4 + \frac{1}{6} C P^6, \quad (48)$$

где A_0 , B , C – не зависящие от температуры коэффициенты Ландау [77А]. Равновесные свойства сегнетоэлектрика можно определить путем вычисления равновесных значений A_0 , B , C и P_s из условий минимума термодинамического потенциала (48):

$$P_s \left[A_0 (T - T_0) + B P_s^2 + C P_s^4 \right] = 0 \quad (49)$$

Наряду с тривиальным решением $P_s = 0$, для $A_0 > 0$, $C > 0$ уравнение (49) имеет ненулевые решения, определяемые соотношением:

$$P_s^2 = \frac{-B}{2C} + \sqrt{\frac{B^2}{4C^2} - \frac{A_0}{C}(T - T_0)} \quad (50)$$

При положительных значениях коэффициентов B и C равновесная поляризация непрерывно стремится к нулю по мере нагревания до температуры T_0 , что соответствует фазовому переходу второго рода. При $B < 0$, $C > 0$ даже при $T > T_0$ помимо тривиального решения $P_s = 0$ существуют ненулевые решения P_s , определяемые соотношением (50), и соответствующие локальным минимумам свободной энергии. Решение $P_s = 0$ оказывается единственным и приводит к минимуму термодинамического потенциала F лишь при температурах выше T_c , определяемой выражением:

$$T_c = \frac{B^2}{4A_0C} + T_0 \quad (51)$$

Подставив (51) в (50), легко можно получить при $B < 0$.

$$\begin{cases} T \leq T_c; & P_s^2 = \sqrt{\frac{A_0(T_c - T_0)}{C}} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{(T - T_0)}{(T_c - T_0)}} \right); \\ T > T_c; & P_s = 0 \end{cases} \quad (52)$$

В общем случае, на основе микроскопической теории, электрическое поле в некоторой точке внутри диэлектрика (локальное поле) может быть представлено как сумма:

$$E_{лок} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 \quad (53)$$

Где E_0 – внешнее электрическое поле, $E_1 = -NP$ – деполяризующее поле, обусловленное связанными зарядами, наведенными на поверхности диэлектрика, $E_2 = P/3\epsilon_0$ – поле Лоренца, создаваемое зарядами внутренней поверхности воображаемой сферической полости, окружающей выбранную точку, E_3 – поле зарядов, расположенных внутри полости. E_3 равно нулю для изотропных сред для расположения атомов, имеющего кубическую симметрию. Деполяризующий фактор N зависит от геометрии образца и для плоскопараллельной пленки равен $1/\epsilon_0$.

Рассмотрим пленку сегнетоэлектрического материала. Сумма $(E_0 + E_1)$ в пленке будет равна нулю вследствие экранировки поля. В предположении изотропного

распределения атомов в воображаемой полости ($E_3 = 0$) локальное поле будет представлено в виде.

$$E_{лок} = P/3\varepsilon_0 \quad (54),$$

где P – сумма индуцированной и спонтанной поляризации. В обычных сегнетоэлектриках $P_{cn} > 0.01$ Кл/м², и выполняется условие $P_{инд} \ll P_{cn}$, и величина локального поля в основном определяется спонтанной поляризацией.

Для получения зависимости величины штарковского сдвига спектра флуоресценции красителя от температуры, подставив соотношения (54) и (53) в (47), имеем.

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{h \cdot c} (\Delta\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{loc} + \frac{1}{2} \Delta\alpha \cdot E_{loc}^2) = \frac{1}{h \cdot c} \Delta\vec{\mu} \cdot \vec{P}/3\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \Delta\alpha \cdot (\vec{P}/3\varepsilon_0)^2 \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \nu = \nu_0 + \frac{1}{h \cdot c} (\Delta\vec{\mu} \cdot \left(\sqrt{\frac{A_0(T_c - T_0)}{C}} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{(T - T_0)}{(T_c - T_0)}} \right) / 3\varepsilon_0 \right)^{-1/2} + \\ + \frac{1}{2} \Delta\alpha \cdot \left(\sqrt{\frac{A_0(T_c - T_0)}{C}} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{(T - T_0)}{(T_c - T_0)}} \right) / 9\varepsilon_0^2 \right) \end{aligned} \quad (56)$$

С точки зрения современной теории фазовых переходов, феноменологическая теория Ландау неточна, так как не учитывает резкий рост флуктуаций параметра порядка при приближении к точке Кюри. Для точного описания происходящих при этом событий требуется обратиться к неравновесной термодинамике и корреляционному анализу. Однако известно, что область температур, где отклонения от модели Ландау значительны, в большинстве случаев является весьма узкой. Поэтому простая модель Ландау с успехом применяется для описания сегнетоэлектрических фазовых переходов. Применимость данного подхода в нашем конкретном случае подтверждается приведенными ниже экспериментальными данными.

На рис. 4.26 отложены экспериментальные точки температурной зависимости волнового числа, соответствующего максимуму спектра флуоресценции РБЖ в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ. На экспериментальный график наложена кривая, полученная с применением изложенной выше модели [77А].

При этом для вычислений мы использовали данные работы [418] для родамина 6Ж: $\Delta\alpha = 1.2 \text{ \AA}^3$, $\Delta\vec{\mu} = 1.5 \text{ Д}$, $\langle \cos\theta \rangle = 0.02$ средний косинус угла между вектором μ_0 и направлением локального поля, а также следующие значения параметров: коэффициенты Ландау $A_0 = 1.12 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{м} \cdot \text{Кл}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, $B = -0.96 \cdot 10^{20} \text{ Дж} \cdot \text{Кл}^{-4} \cdot \text{м}^5$, $C = 8 \cdot 10^{30} \text{ Дж} \cdot \text{Кл}^{-6} \cdot \text{м}^9$, значения температур $T_0 = 352 \text{ К}$, $\Delta T = T_c - T_0 = 10 \text{ К}$.

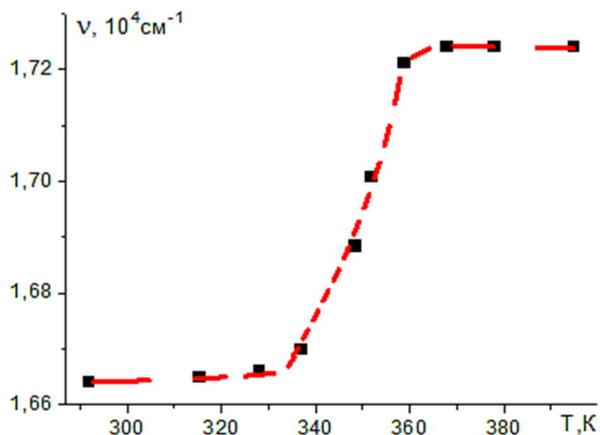


Рис. 4.26. Зависимость частоты флуоресценции родамина 6Ж в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ от температуры. Квадратные точки – экспериментальные данные, пунктирная кривая – теоретически рассчитанная зависимость

Хорошее количественное совпадение расчетной кривой и экспериментальной зависимости доказывает применимость феноменологической модели Ландау для описания фазового перехода в ЛБ пленках ПВДФ/ТрФЭ. В области температур вблизи T_0 наблюдается скачок спонтанной поляризации и частоты флуоресценции адсорбированного в полимер красителя Р6Ж. В достаточно широком диапазоне температур система находится в неравновесном состоянии, что проявляется в эксперименте в виде растянутого фазового перехода, соответствующего температурному диапазону $T_0 \pm \Delta T$.

Таким образом, в ходе исследования, описанного в этом параграфе, нам удалось показать влияние сегнетоэлектрического фазового перехода в ЛБ пленках на спектры флуоресценции внедренных в них молекул органических красителей, получить, в рамках феноменологического подхода Ландау, выражения, описывающие температурную зависимость положения максимума спектра флуоресценции и продемонстрировать хорошее согласие теоретических оценок с экспериментальными данными для двумерных сегнетоэлектрических систем.

Сильное влияние переполаризации исследованных активных пленок на оптические характеристики внедренных в них молекул красителей позволяет говорить о возможности создания на их основе новых материалов с управляемыми свойствами для электроники и нелинейной оптики.

4.3.3. Гетерогенность ЛБ пленок ПВДФ/ТрФЭ, испытывающих конформационные изменения

Как отмечалось в п. 3.4, величина неоднородного уширения спектра флуоресценции молекулы-зонда определяется гетерогенностью (геометрической, зарядовой и химической) окружения [69А, 71А] и связана с разбросом локальных полей, в которых зонды находятся в момент испускания кванта света. Поэтому ЛМЗ являются удобным инструментом для

изучения изменений степени гетерогенности ЛБ пленок в ходе структурных перестроек и фазовых переходов.

Известно, что неоднородно уширенные спектры люминесценции характеризуются сильной зависимостью формы, ширины и спектрального положения от длины волны возбуждающего излучения. Величина неоднородного уширения спектров в общем случае, как отмечалось выше, зависит как от гетерогенности поверхности, так и от молекулярного окружения рассматриваемого зонда, в частности от сольватной оболочки излучающей молекулы. В конечном итоге оно зависит, помимо разброса локальных полей, в которых ЛМЗ находятся в момент испускания кванта света, также и от глубины поверхностной потенциальной ямы для каждого зонда, от величины дипольного момента фотовозбужденной молекулы и степени перестройки ее окружения в этот момент времени.

Сдвиг максимума спектра флуоресценции красителей представленный на рис. 4.27, нанесенных на пленку сополимера сопровождался резким изменением ширины спектральных линий.

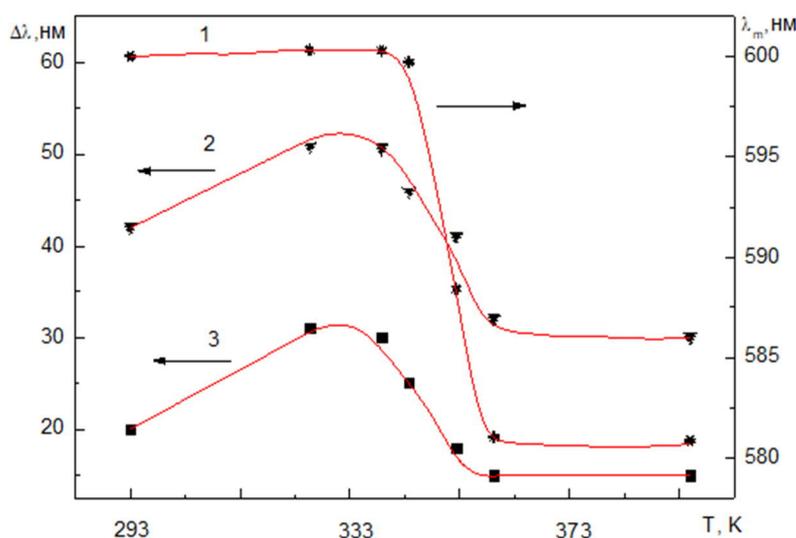


Рис. 4.27. Температурные зависимости длины волны максимума флуоресценции λ_m (1) и полуширины спектра флуоресценции $\Delta\lambda$ (2, 3) для родамина 6Ж (1, 2) и антрацена (3), адсорбированных на пленке ЛБ. (Длина волны возбуждения $\lambda_e = 480$ нм для Р6Ж и 400 нм – для антрацена).

В соответствии с известной теорией формирования электронно-колебательных спектров (см. п. 3.4.2 и формулу (38)), была получена более подробная формула удовлетворительно описывающая форму диффузной полосы спектра:

$$I = \int \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma(\nu)}{(\nu - \nu_u)^2 + \Gamma^2(\nu)} \cdot \mu^2(\nu) \cdot \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \frac{(\nu_n - \nu)^2}{\sigma^2}\right] \cdot d\nu \quad (57)$$

где ν_u и $\Gamma(\nu)$ – центр и полуширина однородной составляющей спектра, $\mu^2(\nu)$ – квадрат матричного элемента электрического дипольного момента электронного перехода, ν_n и σ –

центр и дисперсия распределения неоднородного уширения, N – объемная концентрация красителя.

Если в состав спектра входит несколько колебательных полос, то величина I представляется суммой выражений (57) по полосам. Температурная зависимость величины однородного уширения спектральной линии, как отмечалось в п.3.4.2 – степенная функция $\Gamma \approx T^k$, где $k = 2 \div 3$. Из анализа результатов [126] следует, что для Р6Ж в исследованном нами диапазоне температур величина однородной составляющей спектра должна плавно расти с 4 до 8 нм.

Для ЛБ пленки ПВДФ/ТрФЭ, как видно из рис. 4.27, зависимость полуширины спектра от температуры носит сложный характер: сначала полуширина спектра увеличивается, достигая максимума в начале фазового перехода, затем уменьшается, становясь при температуре 393 К меньше, чем при 293 К.

Значит представленные на рис. 4.27 зависимости полуширины спектров флуоресценции от температуры, в основном (так же, как и для красителя на пленке полистирола), определяются неоднородным уширением, возникающим из-за разброса по величине и направлению локальных электрических полей, в которых находятся различные молекулы красителя [24А, 78А].

Для подтверждения данных по неоднородному уширению и более полной оценки гетерогенности поверхности проведены дополнительные спектральные исследования флуоресценции молекул Р6Ж, адсорбированных в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ. Как отмечено в п.1.2.2, и п.3.3, неоднородное уширение спектров проявляется в зависимости λ_{\max} от длины волны света, возбуждающего флуоресценцию $\lambda_{\text{возб}}$ [11А]. На таких зависимостях имеются линейные участки в области длин волн, где поглощение максимально. Для этих участков справедливо выражение (37) для волновых чисел $\nu = 1/\lambda$ см. п.3.3:

Мы определяли параметр неоднородности α из угла наклона линейного участка зависимости частоты максимума спектра ν_m от частоты возбуждающего излучения ν_e [69А]. Зависимости $\nu_m(\nu_e)$ для родамина 6Ж адсорбированного в ЛБ пленке сополимера ПВДФ/ТрФЭ приведены на рис. 4.28.

Из рис. 4.28 видно, что на указанную зависимость сильное влияние оказывает фазовый переход, имеющий место в сополимере [69А, 78А]. Коэффициент неоднородности α , неизменный и имеющий небольшие значения при температурах ниже фазового перехода ($\alpha = 0,35$ при $T = 293$ К), становится максимальным во время внутримолекулярных перестроек в сополимере ($\alpha = 4,1$ при $T = 328$ и $\alpha = 3,5$ при $T = 338$).

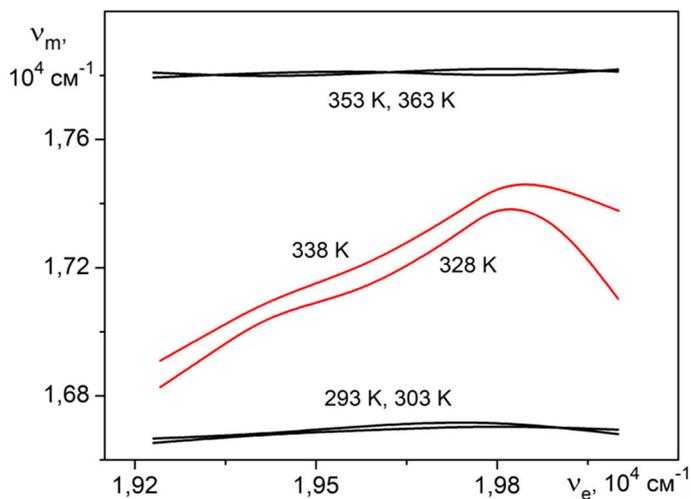


Рис. 4.28 Зависимости частоты максимума V_m спектра люминесценции красителя родамина 6Ж адсорбированного в сополимере ПВДФ/ТрФЭ от частоты V_e падающего излучения в диапазоне температур вблизи фазового перехода. Значения температур, при которых сняты зависимости, указаны около соответствующих кривых

После завершения перехода в параэлектрическую фазу коэффициент неоднородности снова становится неизменным и практически равным нулю. Таким образом, результаты измерений коэффициента неоднородности α по зависимостям $V_{max}(V_e)$ (рис. 4.28) подтверждают выводы, сделанные при изучении температурной зависимости ширины спектров флуоресценции (рис. 4.27).

Обнаруженное увеличение коэффициента неоднородности во время фазового перехода объясняется тем, что при этом ЛБ пленка переходит в состояние сильной разупорядоченности. Сопоставляя эти данные рис. 4.27. и рис. 4.28, можно видеть, что наибольшая неоднородность полей наблюдается в самом начале фазового перехода, когда сегнетоэлектрические домены в пленке начинают разрушаться, и максимальное уширение спектров флуоресценции проявляется при более низких температурах, чем штарковский сдвиг полосы флуоресценции (рис. 4.27). А значит можно утверждать, что фазовый переход в исследуемой структуре начинается с зарождения и роста антипараллельных доменов, а завершается полным разрушением ориентированной электрической структуры пленки. Эти данные согласуются с результатами работы [414].

В итоге, с учетом увеличения однородного уширения с ростом температуры, неоднородная составляющая полуширины спектра РБЖ, уменьшается с приблизительно 40 нм при 293 К до 20 нм при 393 К, когда ЛБ пленка переходит в параэлектрическую фазу. Это также подтверждает гипотезу о наличии в сегнетоэлектрической пленке при комнатной температуре неоднородностей, которые полностью усредняются в параэлектрической фазе. Последнее позволяет говорить о структуре пленок ПВДФ/ТрФЭ как "полукристаллической", когда кристаллические ламеллы в сегнетоэлектрической фазе чередуются с аморфными областями, что согласуется с результатами структурных и электрофизических измерений [416, 418].

4.3.4. Измерение коэффициента анизотропии люминесценции при фазовом переходе в ЛБ ПВДФ/ТрФЭ.

Исследование поляризации флуоресценции дает обширную информацию, как об особенностях излучающих молекул, так и об их ориентации в специфическом окружении. Молекулы люминесцирующих веществ оптически анизотропны, поэтому люминесцентное излучение каждой отдельной молекулы частично поляризовано. Однако если анизотропные молекулы ориентированы хаотично, то вещество в целом становится изотропным, а его люминесценция – неполяризованной. Для количественной оценки поляризованной люминесценции мы исследовали степень поляризации люминесценции:

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}), \quad (58)$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} – интенсивности флуоресценции при направлении пропускания выходного поляризатора параллельно и перпендикулярно направлению поляризации возбуждающего излучения.

Согласно принятой модели полностью анизотропных осцилляторов процессы поглощения света и люминесценции определяются диполями, расположенными под некоторым углом друг к другу. Следует отметить, что модель молекул с различным направлением диполей поглощения и люминесценции может иметь два варианта: статистический (поглощают и излучают различные осцилляторы, жестко ориентированные относительно осей молекулы) и кинематический (поглощает и излучает один и тот же диполь, который за время нахождения молекулы в возбужденном состоянии успевает повернуться на угол α относительно молекулярных осей). Для исследования перестроек, происходящих при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в сополимере ПВДФ/ТрФЭ, мы применили расчет степени поляризации, выполненный на основе осцилляторной модели, предложенной Левшиным и Переном.

Использовались образцы, приготовленные аналогично описанным в п. 4.3.2. На рис. 4.29, приведены результаты поляризационных измерений флуоресценции для пленок толщиной в 40 монослоев с введенными молекулами Р6Ж. Кривые 1 на рис. 4.29 – это спектры флуоресценции, измеренные при положении выходного поляризатора сонаправленном с направлением поляризации падающего на образцы излучения. Кривые 2 представляют спектры флуоресценции, измеренные при положении выходного поляризатора перпендикулярном по отношению к направлению поляризации возбуждающего флуоресценцию излучения. Из рисунка видно относительное изменение интенсивности двух компонент и можно сделать вывод, что в области температур выше

сегнетоэлектрического перехода в пленке степень поляризации флуоресценции резко падает.

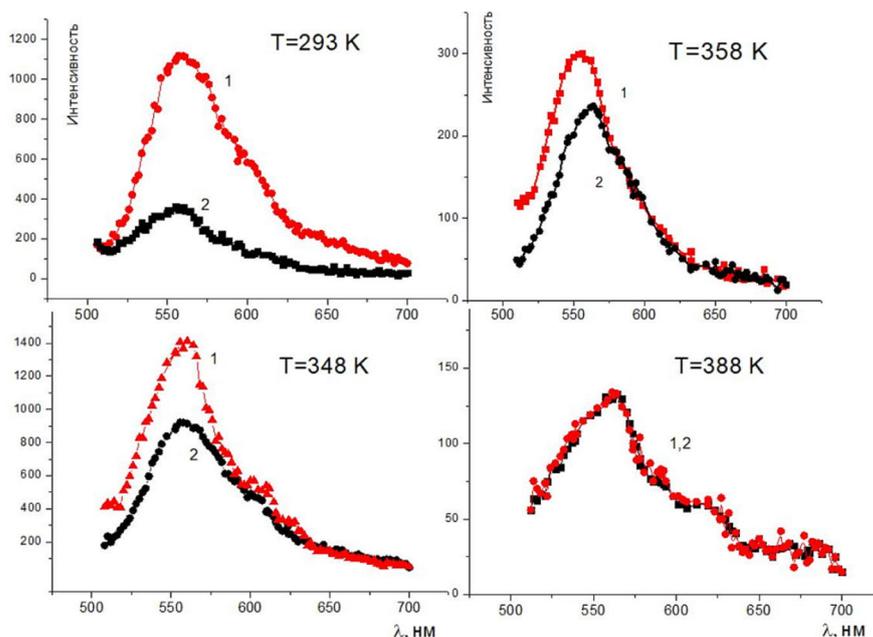


Рис. 4.29. Спектры флуоресценции \parallel (1) и \perp (2) поляризованной по отношению к поляризации падающего света компоненты флуоресценции родамина 6Ж в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ

Поскольку примененные молекулы Р6Ж обладают значительным дипольным моментом, то внутри сегнетоэлектрической фазы пленки можно представить их ориентированными под действием электрического поля. В областях пленки, остающихся аморфными при температурах ниже T_c , можно предположить изотропное распределение молекул красителя по углам.

Наличие областей с молекулами красителя ориентированными в поле пленки подтверждается тем, что в разных циклах экспериментов, в зависимости от взаимной ориентации образца и вектора поляризации возбуждающего света, достигалась различная максимальная степень поляризации флуоресценции при $T = 293 \text{ K}$ – от $P = 0.50$ до $P = 0.12$. Это можно объяснить, только полагая, что при изменении ориентации пленки, дипольный момент поглощения μ_e и излучения μ части молекул красителя поворачиваются относительно направления поляризации падающего света.

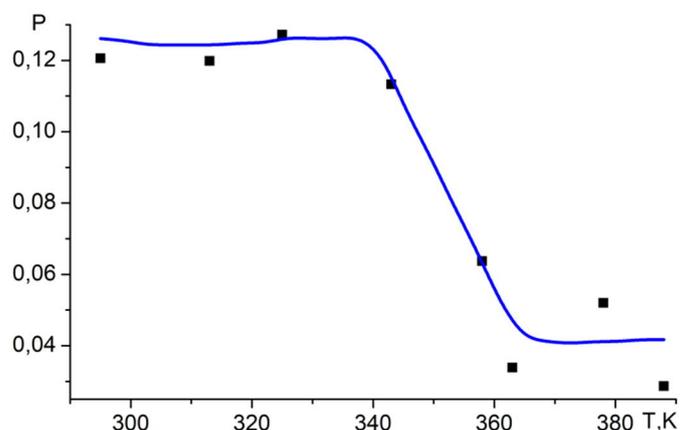


Рис. 4.30. Температурная зависимость степени поляризации флуоресценции родамина 6Ж в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ

При температурах выше T_c вся пленка переходит в неполяризованное состояние. Ориентирующее действие поля на молекулы красителя исчезает. И молекулы во всей пленке приобретают изотропное распределение. Изменение степени поляризации флуоресценции [70А, 78А] (рис. 4.30) при этом можно объяснить, привлекая теорию ориентационной деполаризации люминесценции. Для областей с изотропным угловым распределением молекул красителя внедренного в полимер из всей их совокупности возбуждаются преимущественно те, которые имеют близкую ориентацию осциллятора поглощения относительно электрического вектора возбуждающего света. В результате возникает анизотропное распределение возбужденных молекул красителя. Если эта анизотропия сохраняется в течение времени их пребывания в возбужденном состоянии (10^{-8} с) за счет фиксации молекул в поле пленки, то излучение будет поляризовано (область температур ниже фазового перехода на рис. 4.30). При уменьшении поля в пленке уменьшается жесткость фиксации молекул в местах адсорбции, и величина поляризации излучения зависит от взаимной ориентации электрического осцилляторов поглощения и излучения. Формула Левшина–Перрена устанавливает зависимость степени поляризации флуоресценции от угла между осцилляторами поглощения и испускания:

$$P = \frac{3 \cos^2 \xi - 1}{3 + \cos^2 \xi} \quad (59)$$

Для неполяризованного состояния пленки при температуре выше фазового перехода получаем из экспериментальных данных средний угол $\xi = 44^\circ$, что соответствует почти полной деполаризации флуоресценции.

При температурах ниже T_c , видимо, часть молекул красителя по-прежнему имеет изотропное распределения, находясь в аморфных областях. Для остальных молекул степень поляризации излучения определяется соотношением между ориентирующим действием электрического поля и тепловым вращательным движением молекул. Поэтому суммарная степень поляризации излучения определяется вкладом поляризованной компоненты от молекул находящихся в сегнетоэлектрической части пленки и той части молекул, которые расположены в аморфной фазе пленки. Интересную дополнительную информацию дает наблюдение за спектрами поляризованных компонент флуоресценции. На рис. 4.31б представлены температурные зависимости положения максимумов спектров двух компонент. Из рисунка видно, что компонента II, поляризованная в плоскости параллельной направлению поляризации падающего излучения, претерпевает изменения аналогичные сдвигу всего спектра флуоресценции, в то время, как перпендикулярная компонента I остается малочувствительной к изменению полей в пленке в ходе сегнетоэлектрического

фазового перехода. Подобная ситуация наблюдается и для полуширины спектров Π и \perp компонент (рис. 4.31в). Это подтверждает нашу гипотезу о том, что Π компонента соответствует излучению молекул жестко фиксированных в сегнетоэлектрических областях пленки, а \perp компонента, в основном, определяется излучением аморфных участков.

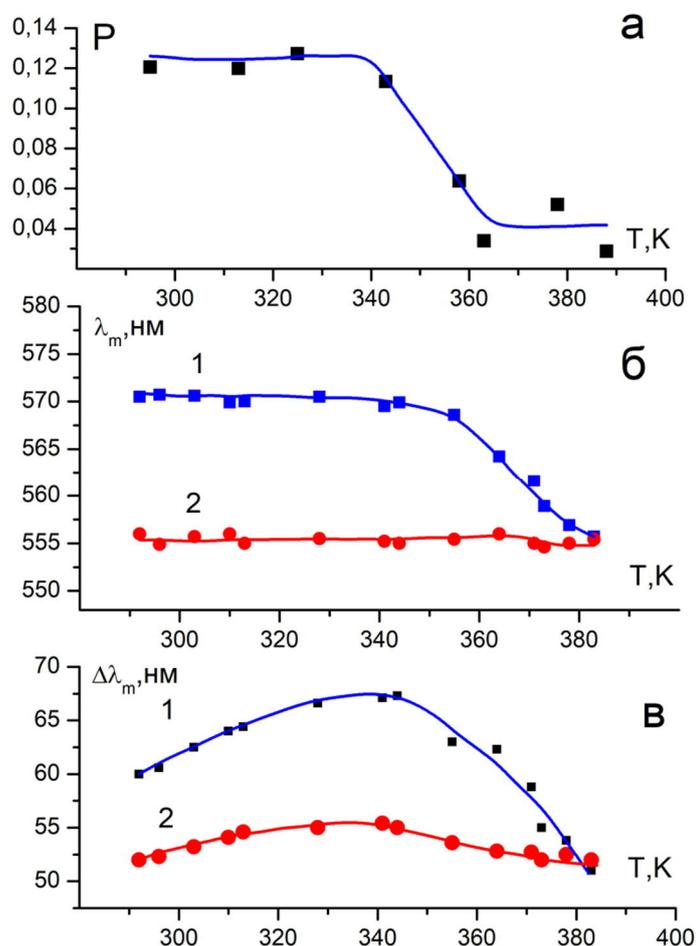


Рис. 4.31. Температурные зависимости а): степени поляризации флуоресценции родамина 6Ж в пленке ЛБ, б): длины волны λ_m максимума флуоресценции, проляризованной параллельно Π (1) и перпендикулярно \perp (2) по отношению к поляризации падающего света, в): полуширины $\Delta\lambda$ спектров флуоресценции Π (1) и \perp (2) компонент флуоресценции для родамина 6Ж в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ (Толщина пленок 40 монослоев, длина волны возбуждения $\lambda_e = 488$ нм)

Далее мы провели исследования зависимости интенсивности люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на поверхности сегнетоэлектрического сополимера от угла поворота выходного поляроида при возбуждении неполяризованным светом ксеноновой лампы. На рис. 4.32 приведены зависимости интенсивности люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на поверхности сегнетоэлектрического сополимера от угла выходного поляроида при возбуждении неполяризованным светом ксеноновой лампы, (1) – до фазового перехода и (2) – при температуре выше фазового перехода. Степень поляризации до фазового перехода $P(1) = 0.18$, после $P(2) = 0$.

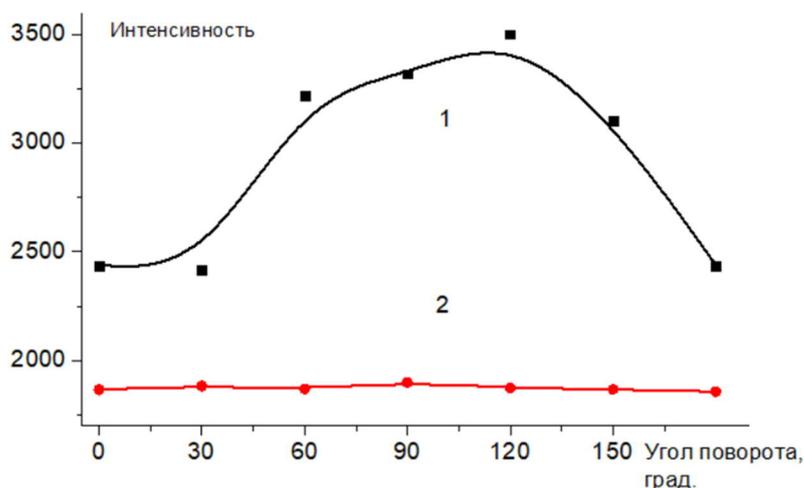


Рис. 4.32 Зависимости интенсивности люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на поверхности сегнетоэлектрического сополимера от угла выходного поляроида при возбуждении неполяризованным светом ксеноновой лампы, (1) – до фазового перехода и (2) – после фазового перехода

Таким образом, в настоящей работе нам удалось зарегистрировать влияние фазового перехода первого рода на спектральные характеристики и поляризацию флуоресценции ЛБ пленок с внедренными молекулами органических красителей. Чрезвычайно сильное влияние изменяющегося во время фазового перехода электрического поля в пленках на оптические характеристики внедренных в них молекул красителей позволяет говорить о возможности создания на их основе новых материалов с управляемыми свойствами для нелинейной оптики и молекулярной электроники.

4.4. Структурные переходы в тонких полимерных пленках.

4.4.1. Структурный переход в сверхтонкой ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ.

Все эксперименты, о которых речь шла в п. 4.3., повторялись нами на пленках толщиной 30-40 монослоев. Результаты были схожими. Далее приведены данные о том, как на спектральные характеристики сегнетоэлектрических ЛБ пленок с внедренными молекулами красителей влияет уменьшение толщины пленок.

На рис. 4.33 показана температурная зависимость положения максимума флуоресценции родамина 6Ж внутри сверхтонкой пленки сополимера ПВДФ/ТрФЭ (10 слоев, толщина 5 нм) [71А, 79А]. Из сравнения рис. 4.33 с рис. 4.23а из п. 4.3.2. видно, что сдвиг спектра при T_c в сверхтонких пленках аналогичен сдвигу в пленках толщиной 40 слоев. подтверждает существование сегнетоэлектричества в сверхтонких ЛБ пленках толщиной до 5 нм, что хорошо согласуется с результатами работ других авторов (см., например, [420]).

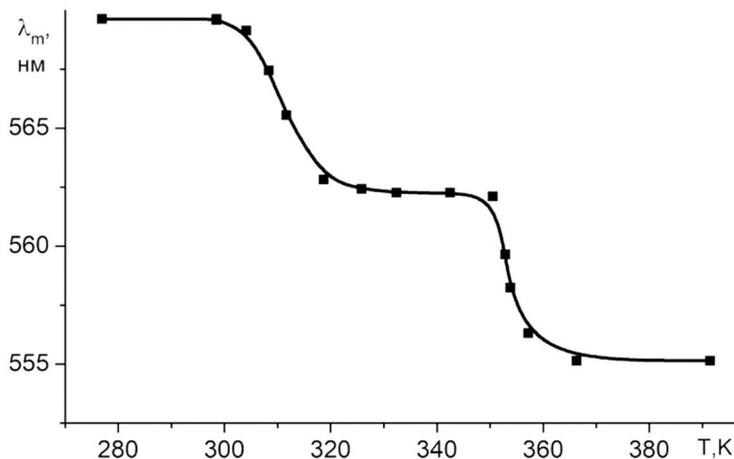


Рис. 4.33. Температурная зависимость длины волны λ_m максимума спектра флуоресценции родамина 6Ж в сверхтонкой пленке ЛБ (10 монослоев). (Длина волны возбуждения $\lambda_e=480$ нм)

Помимо основного фазового перехода, в сверхтонкой пленке мы обнаружили второй сильный сдвиг спектра при $T \sim 300$ К. Этот сдвиг может быть вызван структурным переходом или переходом из одной модификации сегнетофазы в другую (см. п. 4.3.1.). Наличие такого перехода подтверждается результатами структурных, адсорбционных и электрофизических измерений [420-422]. Этот переход наблюдается только в сверхтонких ЛБ пленках ПВДФ/ТрФЭ (<20 слоев). Переход может происходить из-за преобразования термодинамически нестабильной пленки, полученной методом ЛБ, в более стабильное состояние при незначительном повышении температуры. Преобразование можно наблюдать, когда свободная энергия пленки становится сопоставимой с энергией поверхностного натяжения и взаимодействия пленки с подложкой.

Таким образом, нам удалось оптическим методом (с использованием ЛМЗ) показать существование сегнетоэлектрического состояния и фазового перехода сегнетоэлектрик – параэлектрик вплоть до толщины пленки в несколько десятков ангстрем. Кроме того, в свехтонких (до 10 нм) пленках ЛБ из ПВДФ/ТрФЭ (70/30) наблюдается низкотемпературный структурный переход. В отличие от объемного сегнетоэлектрического фазового перехода, этот переход происходит при температуре ~ 300 К.

4.4.2. Изменение оптических свойств сверхтонких легмюровских пленок органического полупроводника фталоцианина ванадила вблизи фазового перехода

В предыдущем параграфе мы исследовали фазовые переходы в ЛБ пленках с помощью внедренных в пленки молекул органических красителей. Теперь приведем пример того, как меняются характеристики самой пленки в ходе структурных трансформаций. В качестве объекта исследования для этого примера мы выбрали ЛБ пленки фталоцианина ванадила (VOPc).

Фталоцианины – макрогетероциклические соединения, содержащие цикл тетраазатетрабензопорфина; структурно родственны порфиринам. Родоначальник ряда – собственно фталоцианин. Его химическая формула представлена на рис. 4.34а.

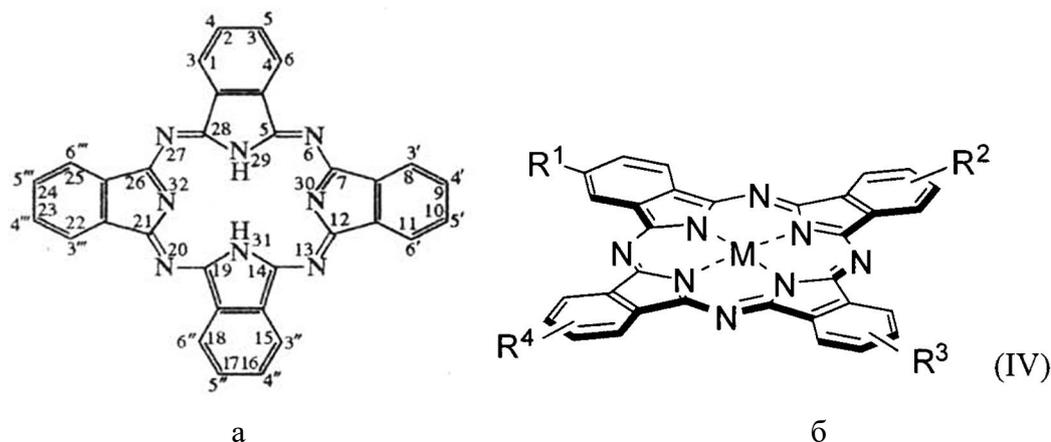


Рис. 4.34. Структура молекул фталоцианина (а) и металлофталоцианина с четырьмя заместителями (б). Атом металла (или металлокомплекс) – М, заместители – R₁–R₄.

Фталоцианины образуют комплексы почти со всеми металлами периодической системы. Металлофталоцианины – плоские или почти плоские молекулы с расположенным в центре ионом металла или металлического соединения (Cu, Pb, Zn, TiO, VO) – см. рис. 4.34б. При этом гетероцикл является экваториальным лигандом, а другие связанные с атомом металла лиганды располагаются перпендикулярно плоскости цикла (занимают транс-аксиальные положения).

Фталоцианины и их комплексы, давно известные как хорошие красители, три десятилетия назад стали использоваться в виде проводящих материалов. В последнее десятилетие фталоцианины находят применение в виде активных элементов полупроводниковых и электрохромных приборов, систем хранения информации и жидкокристаллических цветных дисплеев. [423–425]. Кроме того, металлофталоцианины обладают оптической нелинейностью третьего порядка. Наибольшим значением кубической поляризуемости $\chi^{(3)}$ обладают четырехвалентные TiOPc и VOPc. [426, 427]. Столь разнообразные возможности практических применений, очевидно, стимулировали рост интереса научной общественности к данному классу веществ. Достаточно подробный обзор свойств, применений и способов модификации фталоцианинов представлен в [428]. Исследование свойств тонких фталоцианиновых пленок является весьма перспективным с практической точки зрения.

В большинстве случаев у металлофталоцианинов наблюдается полиморфизм; например, для фталоцианина ванадила VOPc существуют три возможные полиморфные модификации. Многие из свойств металлофталоцианинов могут быть существенно

изменены за счет добавления дополнительных боковых групп – заместителей (рис. 4.34б) или изменения функциональных узлов в молекуле.

Целью работы, отраженной в этом параграфе, явилось изучение структурных перестроек тонких пленок фталоцианинов. Объект исследования – VOPc является органическим красителем, стабильным в воздухе до 623 К. В вакууме VOPc может практически целиком испаряться в интервале температур 638–893 К. VOPc обладает целым набором свойств, интересных для создания приборов молекулярной и наноэлектроники, а также оптоэлектроники [425, 426].

Основной способ создания тонких пленок фталоцианинов – напыление в вакууме. Получаемые при этом пленки оказываются поликристаллическими [429–433]. При выращивании многослойных структур, появляется значительное количество напряжений; выше некой критической толщины упорядоченность монослоев становится нестабильной, появляется тенденция к образованию 3d-островов.

VOPc обладает, как упоминалось выше, свойством полиморфизма и может существовать в одной из трех возможных фаз. В фазе I молекулы выстраиваются параллельно главной оси, причем соседние молекулы оказываются повернутыми на 180° .

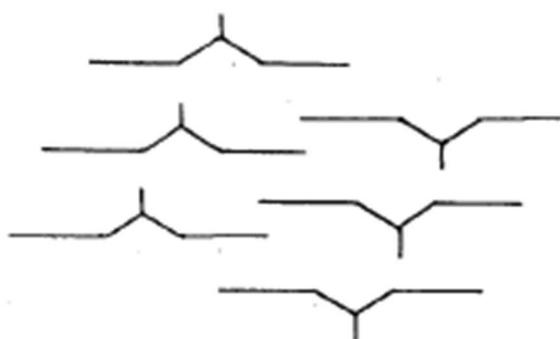


Рис. 4.35. Молекулы VOPc в фазе I

Таким образом, фаза I имеет димерную структуру. Фаза I получается, например, при неравновесном осаждении паров VOPc на кварц при давлении порядка 10^{-5} тор. [434]. Фаза I, обладая аморфными областями, является метастабильной, при нагревании до температур порядка 423 К происходит довольно широко исследованный в напыленных пленках фазовый переход I→II.

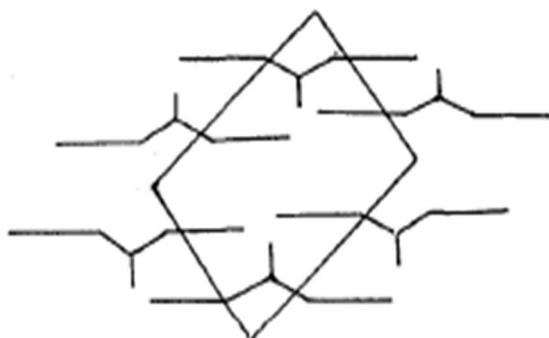


Рис. 4.36. Молекулы VOPc в фазе II

Фаза II характеризуется триклинной структурой, в которой соседние молекулы как бы вставлены друг в друга [435].

В фазе II периодически встречаются неоднородности, обусловленные микроскопическими "сдвигами" молекул под действием вращения вокруг оси. Фаза II может напрямую образоваться при равновесной кристаллизации VOPc из раствора и пара. При сильном нагреве (порядка 673 К) происходит фазовый переход в следующую фазу: II→III.

Фаза III, термодинамически наиболее устойчивая, обладает моноклинной структурой [435], может образовываться в процессе охлаждения из расплава и остается достаточно стабильной при дальнейшем нагревании вплоть до плавления.

Наиболее надежным методом получения упорядоченных свехтонких пленок (в том числе и фталоцианинов) является метод Ленгмюра-Блоджетт. ЛБ пленки фталоцианина VOPc(R₄) удалось сформировать на твердых подложках [436]. Оказалось, что они имеют упорядоченную, периодическую структуру, начиная с толщины в один монослой.

В настоящей работе мы использовали пленки модифицированного фталоцианина ванадила VOPc(R₄), где R = SO₂NHC₁₈H₃₇. В периферийной части молекул имеются четыре бензольных кольца, в каждом из которых один из атомов водорода замещен группой R (см. рис. 4.37). Пленки VOPc(R₄) получали методом Ленгмюра-Шефера при комнатной температуре посредством снятия с поверхности воды их монослоев при поверхностном давлении 5–12 мН/м, рН = 6.0. Этот метод позволил получить пленки X типа с одной стороны подложки (см. п. 4.1.1). Использовались пленки толщиной 5, 10 и 15 монослоев, полученные на подложках из кварцевого стекла.

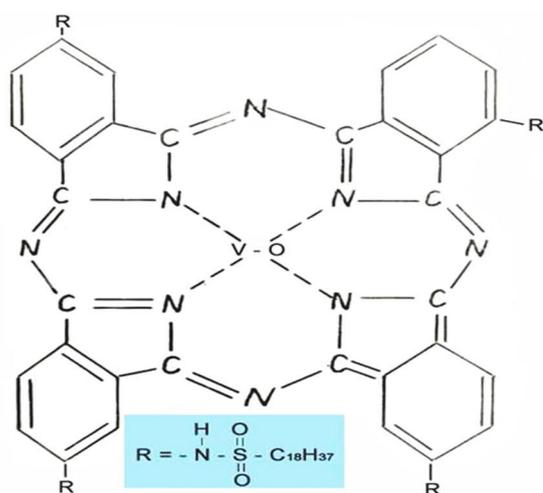


Рис. 4.37 Модифицированный фталоцианин ванадила (VOPc)

В ЛБ пленках фталоцианина ванадила был адсорбционным методом обнаружен структурный фазовый переход в области температуры 313 К [436, 80А]. В этой области температур слабые Ван-дер-Ваальсовы силы, связывающие молекулы VOPc, разрушаются,

и происходит активизация движения молекул. Этот фазовый переход наблюдается в сверхтонких пленках и исчезает с увеличением числа слоев, поэтому он был назван “поверхностным” переходом. “Поверхностный” характер обнаруженного фазового перехода, по-видимому, связан с тем, что в пленке, имеющей малое число слоев, легче осуществить перестройку структуры. Адсорбционный метод не позволяет сделать заключение о природе фазового перехода. Для решения этой задачи необходимо привлечение дополнительных методов. Поэтому в настоящей части работы была поставлена задача исследования оптических свойств этих ЛБ пленок VOPc(R₄) вблизи температуры фазового перехода.

Все пленки, исследованные в этой части работы, были получены С. Г. Юдиным в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. Спектральные исследования проводились на двухлучевом спектрофотометре UV-3600 производства фирмы Shimadzu. Рабочий диапазон длин волн 185-3300 нм, точность установки длины волны для видимого диапазона ± 0.2 нм для УФ и видимого диапазона, ± 0.8 нм для ближнего ИК диапазона. Часть исследований проводилась на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-45. Для изучения структурных перестроек была использована термоприставка, работающая в интервале 290–383 К с точностью задания температуры ± 1 К и окном для прохождения излучения.

Спектры поглощения растворов и напыленных пленок многих металлофталоцианинов имеют широкие максимумы в УФ и видимой областях спектра (вплоть до ближнего ИК) (см., например, [437, 438]), при этом спектры флуоресценции фталофианинов в основном лежат в ближней ИК области [439]. Аналогичные исследования для ЛБ пленок VOPc до наших работ не проводились.

На рис. 4.38а приведены полученные нами [80А] спектры поглощения ЛБ пленок VOPc толщиной 10 и 15 монослоев при $T = 296$ К.

Спектр поглощения имел два основных максимума, расположенных в районе $\lambda_1 = 370$ нм (линия Core – “S band”) и $\lambda_2 = 705$ нм (“Q-band”) (рис. 4.38а). Эти полосы поглощения обычно соотносят с электронными переходами между дважды вырожденными уровнями молекулярных HOMO и LUMO орбиталей, образованных системой сопряженных π -связей центрального кольца в молекулах фталоцианинов.

Положение этих максимумов близко к литературным данным, в которых исследовались пленки VOPc, полученные осаждением паров на кварцевую подложку [440, 441] (см. рис. 4.39). Наши измерения на пленках различной толщины показали, что амплитуда поглощения была прямо пропорциональна толщине пленки (см. рис. 4.38б).

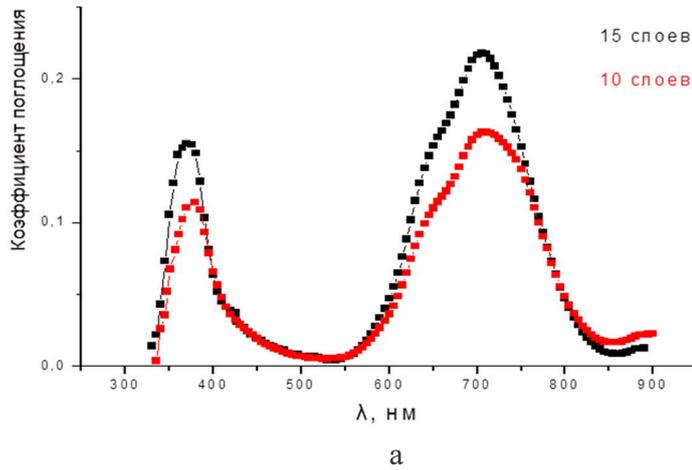


Рис. 4.38. а – Спектр поглощения пленок VOPc толщиной 10 и 15 монослоев и б – зависимость амплитуды линии Q-band в спектре поглощения пленок VOPc от толщины пленки при $T = 297\text{ K}$

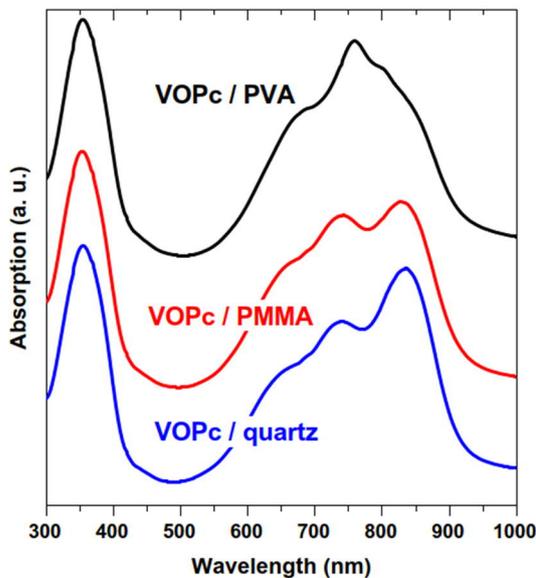
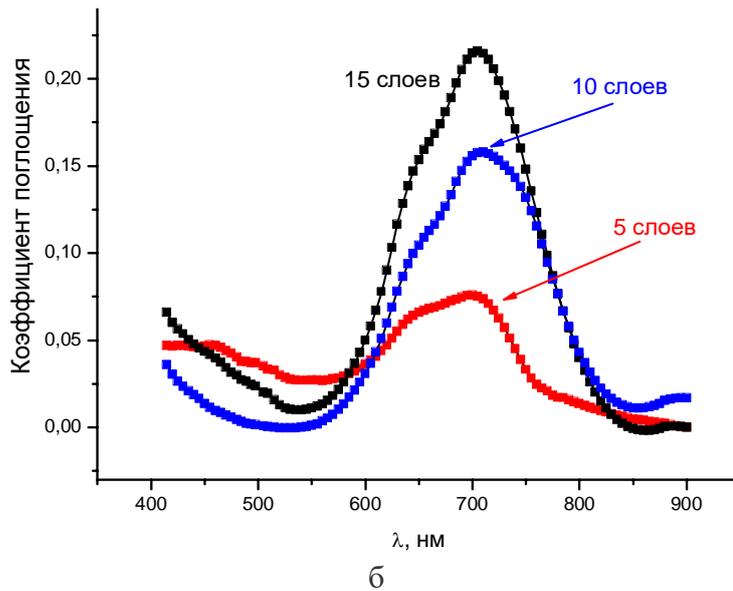


Рис. 4.39. Спектры поглощения для пленок VOPc, изготовленных методом вакуумного осаждения на различных подложках – кварцевое стекло (quartz), ПВА (PVA) и PMMA [441]

Линии в спектре поглощения ЛБ пленок оказались немного сдвинуты и имеют меньшую ширину по сравнению со спектром пленок, изготовленных методом вакуумного осаждения. Это может быть связано с большей упорядоченностью ЛБ пленок. Пик

поглощения с максимумом на длине волны λ_2 имел сложную форму (рис. 4.38б). Поэтому для установления структуры этого пика была проведена аппроксимация его формы в области длин волн 500–900 нм с помощью суммы двух гауссовых кривых. На рис. 4.40 в качестве примера показан результат аппроксимации для пленки толщиной 15 монослоев при комнатной температуре.

В результате такого анализа было установлено, что пик с максимумом при $\lambda_2 = 705$ нм состоит из линий, имеющих максимумы при $\lambda_{21} = 651$ нм и $\lambda_{22} = 705$ нм. Появление небольшого по амплитуде пика поглощения при λ_{21} авторы [442–444] связывают с вибронным повторением длинноволнового максимума λ_{22} . Относительная величина пика λ_{21} на ленгмюровских пленках VOPc(R₄) была несколько меньше, чем для пленок, осажденных из паров. Это свидетельствует о том, что в ЛБ пленках меньше проявляются вибронные взаимодействия (возможно из-за их большей упорядоченности). Отметим, что с ростом толщины пленки наблюдается относительное увеличение пика λ_{21} (с 0.08 от амплитуды пика λ_{22} при толщине пленки 10 монослоев до 0.15 при толщине пленки 15 монослоев). То есть с ростом толщины пленки увеличивается интенсивность вибронного повторения линии синглет-синглетного перехода.

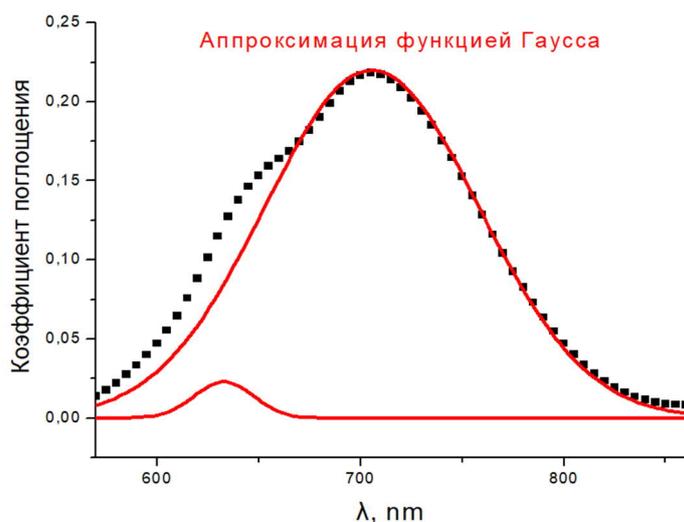


Рис. 4.40. Аппроксимация спектра поглощения пленки VOPc, 15 монослоев, функцией Гаусса (T = 297 К)

Остановимся на зависимости спектров поглощения от температуры. Измерялись спектры поглощения в интервале температур 290–340 К, то есть при температурах как ниже, так и выше обнаруженного структурного фазового перехода (T = 313 К). В указанном диапазоне температур линия с максимумом поглощения при $\lambda_1 = 370$ нм оставалась неизменной, а полуширина линии $\lambda_2 = 705$ нм уменьшалась примерно на 10%. Указанное сужение спектра происходило за счет наиболее интенсивного пика λ_{22} , а его вибронное повторение λ_{21} не менялось. Зависимости полуширины линии поглощения для пика λ_{22} представлены на рис. 4.41 [80А].

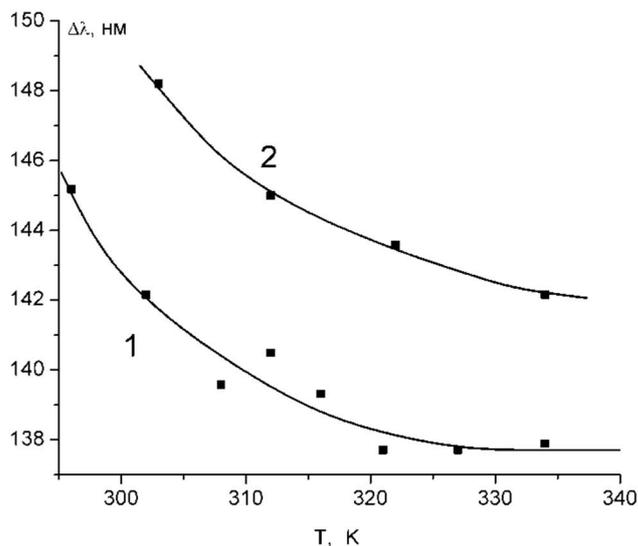


Рис. 4.41. Температурные зависимости полуширины спектральной линии поглощения ($\lambda_{22} = 705$ нм) для пленки PсVO(R₄) толщиной 10 монослоев (1) и 15 монослоев (2)

Причиной сужения спектра поглощения при нагревании могут быть два явления. С одной стороны, так же, как в объемных пленках фталоцианинов структура сверхтонких пленок непосредственно после их создания (фаза I), как правило, несовершенна, они обладают некоторым количеством дефектов и аморфизированных областей. Однако, как указано выше, метод Ленгмюра-Шеффера обеспечивает большую упорядоченность в исходной пленке. Поэтому, вполне вероятно, что перестройка ЛБ пленки при нагреве до 330 К происходит из-за существующих в пленке напряжений, связанных с несоответствием между решетками подложки и VOPс. Причем возникающие напряжения наиболее сильно проявляются в первых слоях пленки, с ростом толщины в приповерхностной области происходит формирование "3d"-островов.

При нагреве за счет дополнительной энергии возникает упорядочивание молекул приповерхностного слоя, стремящихся занять наиболее энергетически выгодное положение. Таким образом, увеличение однородности внутренних полей, приводящее к сужению спектра, может быть объяснено уменьшением площади аморфизированных областей, а также упорядочиванием структуры приповерхностного слоя.

О поверхностном характере данной структурной перестройки также свидетельствует тот факт, что с увеличением толщины пленки величина эффекта сужения уменьшается с 8 ± 0.4 нм для 10 монослоев до 6 ± 0.4 нм для 15 монослоев. В сверхтонкой пленке легче осуществить структурную перестройку. Таким образом, эффект является размерным; его проявление возможно исключительно в случае сверхтонких пленок VOPс.

Сопоставление полученных нами результатов с данными [440], полученными методом термограммометрии для толстых пленок VOPс, показывает, что этот процесс соответствует упорядочиванию в фазе I. Действительно, при последующем охлаждении до комнатной температуры окончательного возврата к исходному виду спектра не происходит;

после охлаждения спектр остается более узким, чем до нагрева, что может свидетельствовать о необратимом уменьшении доли аморфизированных областей в фазе I или о необратимой перестройке пленки в более энергетически выгодное состояние (в рамках существующей фазы I). Эффект сужения линии поглощения λ_{22} был частично необратим. Обратимая часть эффекта, по-видимому, связана со структурным фазовым переходом. Как правило, высокотемпературная фаза является более симметричной, а следовательно, упорядоченной. Вместе с тем в ленгмюровских пленках имеется определенное число дефектов и аморфизированных областей. В этих условиях неизбежно возникают метастабильные структуры в пленке. Нагрев образца облегчает переход таких структур в более стабильное состояние, характеризующееся меньшей энергией. И пленка в целом становится более упорядоченной, что и отражается в некотором необратимом сужении полосы спектра поглощения после "отжига" дефектов.

Величина же среднего межмолекулярного поля остается неизменной, поэтому частотного сдвига спектральной линии не наблюдается. Здесь можно отметить, что в [445] проводилось обратное исследование: спектр поглощения исследовался при уменьшении температуры до 77 К с последующим возвратом до 298 К. При этом наблюдалось изменение межмолекулярного поля: при уменьшении температуры линия Q-band сдвигалась в длинноволновую область. Являясь следствием уменьшения межмолекулярных расстояний и углов, этот эффект получил название "термохромного поведения"; он наблюдался в тонких ЛБ пленках в виде так называемого "J-aggregate"-феномена.

Согласно литературным данным, фаза I VOPc является метастабильной. Поэтому, при достаточном нагреве (отжиге) она должна трансформироваться в фазу II. В нашем исследовании это было **впервые** экспериментально подтверждено для ЛБ пленок фталоцианина ванадила.

Сужение спектра, описанное выше, заканчивается при температуре порядка 330 К. (см. рис. 4.42), и при дальнейшем нагреве спектр начинает становиться шире. Для примера, на рисунке показана зависимость полуширины спектра от температуры для пленок VOPc толщиной 10 монослоев на подложке из кварцевого стекла.

Для изучения фазового перехода I→II образцы VOPc на кварцевой подложке были нагреты до температур выше 393 К. Спектр значительно расширился; максимум полосы Q-band сдвинулся в длинноволновую область спектра, его интенсивность заметно выросла по сравнению со спектром для комнатной температуры (см. рис. 4.43). Этот результат также можно сравнить с данными работы [440].

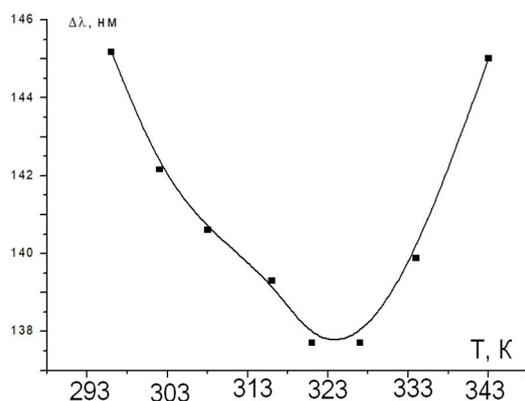


Рис. 4.42. Температурная зависимость полуширины спектра поглощения $\Delta\lambda$ ЛБ пленки VOPc толщиной 10 монослоев

Сравнение доказывает, что наблюдаемый эффект связан с началом образования фазы II. Для того, чтобы произошел фазовый переход, образцы находились при температуре 378 15 минут и 60 минут. При более длительной выдержке изменения спектра усиливались. После охлаждения обратно до комнатной температуры спектр не возвращался к исходной форме, однако форма его несколько изменилась, и стало более заметно появление нового максимума на длине волны 758 нм. Причём, чем больше время отжига, тем больше его интенсивность. Подобные изменения спектра свидетельствуют о фазовом переходе между фазами I→II в образце и находятся в хорошем соответствии с литературными данными за исключением точного положения максимумов в спектре. Приведем таблицу 4.1 для удобного сравнения спектров поглощения VOPc в виде тонких пленок, напыленных в вакууме и созданных по ЛБ методике.

Таблица 4.1. Положение максимумов в спектрах поглощения тонких пленок VOPc.

Длина волны, нм	S- band	Фаза I Q- band	Вибронное повторение Q- band	Фаза II
Напыленная пленка	350	725	670	820 – 830
ЛБ пленка	370	705	651	758

Заметные отличия в спектральных характеристиках пленок, приготовленных разными методами, видимо, определяются разницей их структуры. Мы относим эти отличия к большей упорядоченности ЛБ пленок и более сильной их связью с подложкой.

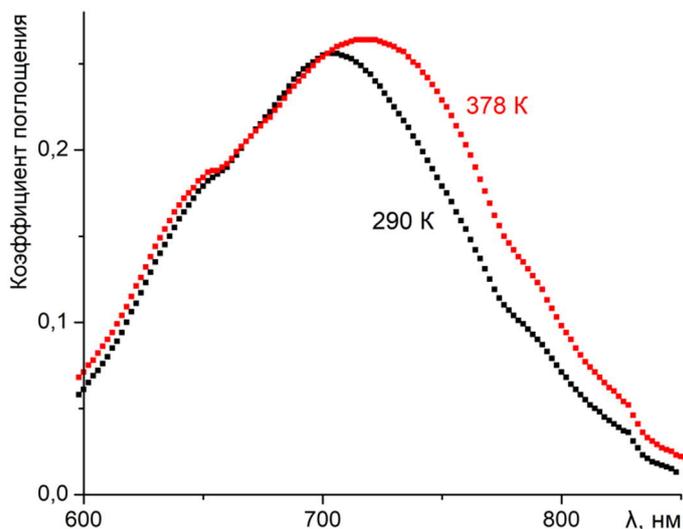


Рис. 4.43. Спектры поглощения ЛБ пленки VOx толщиной 15 монослоев при температуре 290 и 378 К

В ходе дальнейшего исследования стало очевидно, что "сдвиг" спектра в данном случае есть не что иное, как образование нового максимума с большей длиной волны. Для уточнения этого факта была проведена аппроксимация спектров гауссовыми кривыми (см. рис. 4.44, рис. 4.45). В отличие от спектров, полученных до отжига образцов и успешно аппроксимированных суммой двух гауссовых пиков, спектры после отжига для аппроксимации требуют по три гауссовых линии.

При увеличении времени отжига площадь под кривой, соответствующей новой фазе II, увеличивается, а фазе I – уменьшается (см. таблицу 4.2). Площадь, соответствующая длинноволновому максимуму, увеличивается при более длительном отжиге. Таким образом, можно сказать, что при отжиге происходит увеличение относительной доли вещества, находящегося в фазе II.

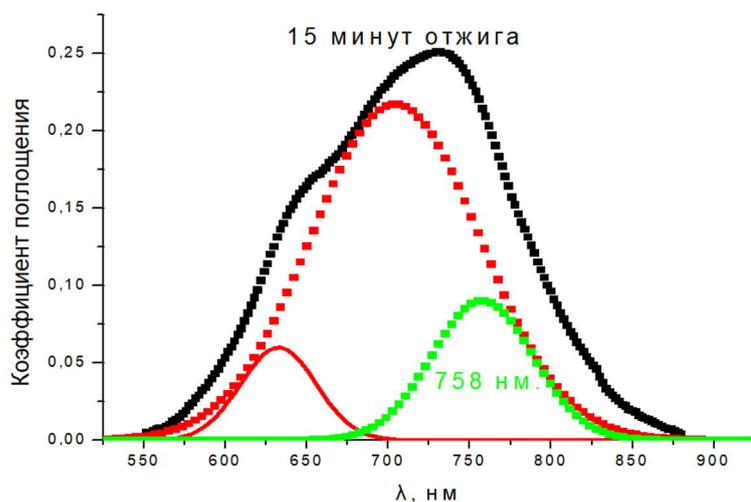


Рис. 4.44. Спектр поглощения ЛБ VOx (15 монослоев) после отжига продолжительностью 15 минут при температуре 373 К. Аппроксимация функцией Гаусса

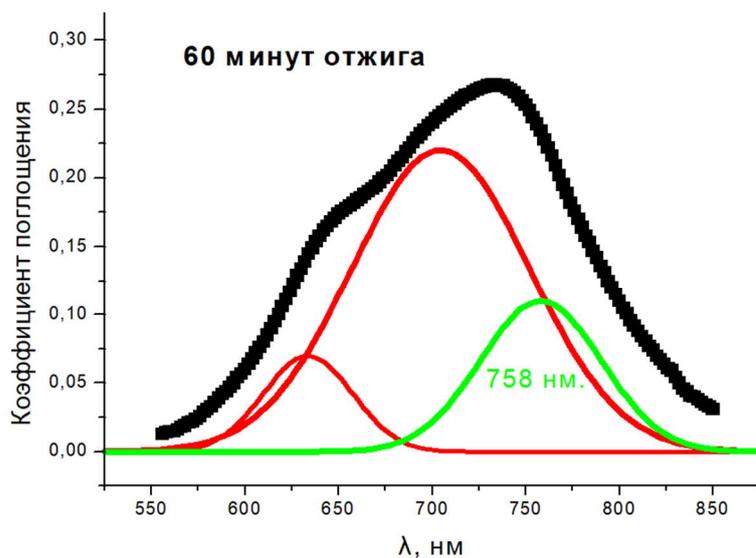


Рис. 4.45. Спектр поглощения ЛБ VOPc (15 монослоев) после отжига продолжительностью 60 минут при 373 К. Аппроксимация функцией Гаусса

Таблица 4.2. Результаты аппроксимации спектров функцией Гаусса.

{ 15 минут }	Площадь	Максимум, нм.	Полуширина, нм	Высота
Фаза II	7.0	758.9	72.72	0.09
Фаза I	28.12	704.2	121.21	0.21
Вибронный	3.5	634.1	56.56	0.06

{ 60 минут }	Площадь	Максимум, нм.	Полуширина, нм	Высота
Фаза II	8.87	758.3	74.2	0.11
Фаза I	26.3	704.5	113.13	0.21
Вибронный	4.18	634.5	56.56	0.07

Таким образом, нами впервые было обнаружено сужение спектров поглощения ЛБ пленок фталоцианина ванадила при нагреве до 323–333 К. Оно может быть объяснено уменьшением площади аморфизированных областей в пленках, а также упорядочиванием структуры приповерхностного слоя при температурной активизации молекул приповерхностного слоя тонкой пленки. Увеличение однородности пленок приводит к увеличению однородности внутренних полей. Показано, что эффект является размерным и проявляется только в сверхтонких (5–10 монослоев) пленках VOPc, уменьшаясь с ростом толщины пленки. Кроме того, впервые обнаружено, что при нагреве до температур выше 373 К в ЛБ пленках фталоцианина ванадила происходит фазовый переход из фазы I в фазу II, характеризующийся появлением нового длинноволнового максимума 758 нм в спектре поглощения пленок.

Подводя итог п. 4.4. можно утверждать, что структура сверхтонких (до 10 нм) ЛБ пленок сильно зависит от взаимодействия их первых слоев с подложкой, и сами пленки сразу после нанесения находятся в термодинамически неустойчивом состоянии. Небольшое

(5–30 К) повышение температуры может проводить к структурным переходам в пленках. Эти структурные переходы (наряду с возможными фазовыми переходами в активных пленках при более высоких температурах) влияют на свойства как самих пленок, так и внедренных в них молекул органических красителей. Наблюдаемые в сверхтонких пленках структурные переходы исчезают при увеличении толщины пленок.

4.5. Сегнетоэлектрический фазовый переход в тонких пленках жидкого кристалла ТДОБАМБЦ.

Экспериментальное и теоретическое исследование свойств сверхтонких пленок, изготовленных на основе жидких кристаллов находится в центре внимания специалистов, так как результаты этих исследований могут найти непосредственное техническое применение в приборах молекулярной электроники. В работах последних лет отмечалось, что свойства смектиков в объемной фазе и сверхтонких пленок того же состава существенно отличаются. Структура смектиков часто бывает неоднородна по толщине пленки. Наличие ограничивающих пленку поверхностей оказывает существенное влияние на ее характеристики. В научной литературе высказывается сомнение даже по поводу существования мезофазы в сверхтонких пленках. Для обнаружения фазового перехода и определения его природы необходимо подробно изучить различные свойства материала в широком интервале температур, включающем предполагаемую точку перехода. В литературе до наших работ практически отсутствовали данные о температурах и природе фазовых превращений в сверхтонких пленках жидких кристаллов, а также об изменении оптических, электрофизических и адсорбционных свойств этих объектов при фазовом переходе. Подобные исследования представляют большой интерес и для фундаментального описания систем пониженной размерности, и для анализа возможности практического применения тонких пленок жидких кристаллов.

Работы, результаты которых изложены в этом разделе, проводились совместно с Н. Л. Левшиным. Молекула ТДОБАМБЦ – это один из гомологов *n*-децилоксибензилиден-*n*-амино-2-метилбутилциннамата (ДОБАМБЦ) [446]. В объемных фазах это соединение является сегнетоэлектрическим жидким кристаллом (смектиком C^*) в интервале температур 327–343 К. Величина спонтанной поляризации составляет $P_s \approx 10^{-9}$ Кл см⁻². Химическая формула ТДОБАМБЦ: $C_{14}H_{29}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=C(CN)-COO-CH_2C^*N(CH)_3C_2H_5$. Звездочкой отмечен атом углерода, обеспечивающий хиральную структуру вещества. Дипольный момент, направленный под углом к директору, создается группой CN. Смектики характеризуются тем [447], что имеют слоистую структуру, слои могут перемещаться друг относительно друга. Толщина смектического слоя определяется длиной молекул.

Различают следующие основные модификации смектиков [448]:

Смектик А. Молекулы в основном расположены перпендикулярно плоскости слоя. Внутри каждого слоя молекулы могут вращаться свободно вокруг своих длинных осей. Толщина слоя d практически равна длине молекулы l .

Смектик В отличается от А тем, что центры молекул в каждом слое имеют гексагональную плотную упаковку.

Смектик С. Молекулы параллельны друг другу и наклонены под углом θ к нормали плоскости слоя. Внутри каждого слоя центры масс молекул распределены случайно, как в случае изотропной жидкости. Толщина слоя $d = l \cos \theta$.

Смектик Е, в отличие от смектика А, обладает более высокой степенью упорядоченности. Молекулы (из разных слоев) образуют орторомбическую решетку, причем свободное вращение молекул вокруг длинной оси отсутствует.

Смектик F отличается от В тем, что молекулы наклонены к плоскости слоя.

Смектик G отличается от смектика F более высокой степенью упорядоченности и отсутствием свободного вращения молекул вокруг длинной оси.

Смектик H. Его структура подобна структуре смектика Е, но молекулы наклонены к плоскости слоя.

На рис. 4.46 для примера приведены схемы организации молекул в смектиках А, В и С.

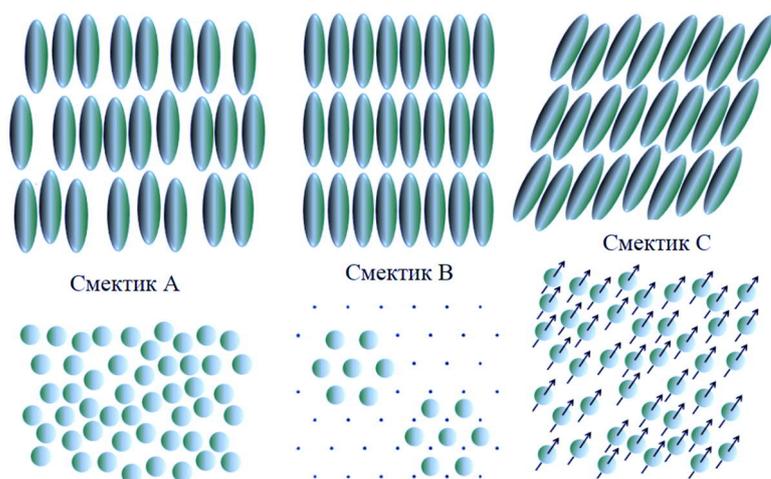


Рис.4.46. Расположение молекул в различных фазах смектического ЖК. Вид сбоку и вид сверху

Особенностью смектиков C^* из хиральных молекул является то, что угол поворота директора в слоях плавно меняется, образуя спираль с шагом p_0 , в сотни и тысячи раз превышающим размеры молекул. Компоненты директора смектической C^* фазы определяются двумя углами: углом наклона директора θ к оси z и азимутальным углом φ , имеющим период p_0 : $n_x = \sin \theta \cos \varphi$, $n_y = \sin \theta \sin \varphi$, $n_z = \cos \theta$ (рис. 4.47).

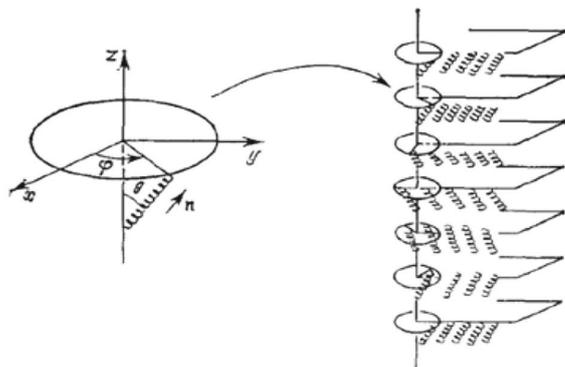


Рис. 4.47. Структура смектика С* и определение углов θ и φ

До начала наших работ было получено большое количество экспериментальных данных о соединениях ДОБАМБЦ, ТДОБАМБЦ и их гомологах для случаев, когда толщина исследуемого образца много больше шага геликоидальной спирали. В работе [446] были исследованы зависимости шага спирали и угла наклона молекул к нормали от температуры. Было доказано, что сегнетоэлектричество в хиральной смектической фазе жидкого кристалла возможно только как следствие согласованного наклона молекул и устранения винтовой структуры [449]. В работе [450] было обнаружено, что на спиральную структуру влияет взаимодействие с поверхностью подложки даже при толщине образцов порядка 200 мкм. Поверхностные эффекты сказываются тем существеннее, чем меньше размер системы. Толщина пленок в 5 мкм обычно может считаться малой для жидких кристаллов. В случае ТДОБАМБЦЦ это соответствует 2–3 периодам геликоидальной спирали. Обратный случай, когда шаг спирали больше, чем толщина изучаемой пленки, был практически не исследован.

Перед началом наших исследований ЛБ пленок на подложках было изучено поведение монослоя вещества ТДОБАМБЦЦ на поверхности воды – измерена зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу (π -А-изотерма) при температурах 294–302 К [452, 453]. Оценка усреднённой толщины монослоя (исходя из значения площади, приходящейся на одну молекулу, рассчитанной из кривых сжатия) даёт значения от 2,97 нм до 2,74 нм в указанном диапазоне температур. Эта величина очень близка к значению, которое ожидается для плотноупакованной последовательности молекул ТДОБАМБЦЦ, выстроенных перпендикулярно поверхности воды (площадь, приходящаяся на одну молекулу $A \approx 0,23 \text{ нм}^2$). Слои переносились на твердую подложку при давлении $\pi \approx 6 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$. После перенесения плёнок на кварцевую подложку толщина одного монослоя составила 0,6 – 0,7 нм (по данным ёмкостных измерений, проведенных аналогично работе [451]). Полученное значение толщины одного слоя очень близко к значению поперечного размера ($\sim 0,52 \text{ нм}$) алкильной цепи, теоретически рассчитанного в [451]. Этот факт говорит о том, что молекулы в перенесённой на подложку ленгмюровской плёнке располагаются под небольшим углом к плоскости подложки (от 11° до 15°). Причиной такого поведения

является либо сам процесс переноса молекулы на твердую подложку, либо влияние подложки в процессе кристаллизации пленки. Согласно данным [451] пленка на подложке находилась в полярной фазе в диапазоне температур 293–383 К.

Все пленки, исследованные в этой части работы, были получены доктором технических наук С. Г. Юдиным в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН. С целью обнаружения структурных фазовых переходов в изучаемых образцах исследовалась адсорбция молекул воды на пленках ТДОБАМЦЦ толщиной 5 и 10 монослоев [453, 81А]. Выбор молекул воды в качестве адсорбата был связан с тем, что небольшие молекулы H_2O , легко проникая в поры пленки, являлись достаточно надежным индикатором фазовых переходов в сополимере винилиденфторида с трифторэтиленом ПВДФ/ТрФЭ и во фталоцианине ванадила VOPc (см. п. 4.3 и п.4.4) [454].

Изучение изотерм адсорбции молекул воды при различных температурах на пленке толщиной 10 монослоев показало, что адсорбционная способность образца первоначально уменьшалась от температуры 293 К до 338 К, а затем резко возрастала при $T > 343$ К и снова уменьшалась после температуры 363 К (рис. 4.48). Первоначальное снижение адсорбционной активности с ростом температуры характерно для любых поверхностей твердых тел. Увеличение числа адсорбированных молекул N_a при температурах 343–363 К свидетельствует о протекании структурного фазового перехода в этом температурном интервале [81А].

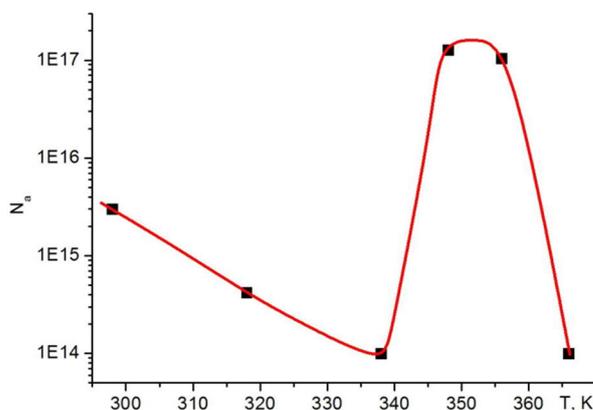


Рис. 4.48. Зависимость числа адсорбированных молекул от температуры для ЛБ пленки ТДОБАМЦЦ 10 монослоев [81А]

В настоящее время структура и характер связей в ленгмюровских пленках, изготовленных на основе жидких кристаллов, до конца не ясны. Вместе с тем с достаточной степенью достоверности можно сказать, что молекулы ТДОБАМБЦЦ могут быть связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Эти связи могут разрушаться под действием молекул адсорбата. Структурный фазовый переход сопровождается активизацией молекул, входящих в состав пленки, что способствует процессу диффузии молекул адсорбата вглубь пленки. После прохождения температуры фазового перехода

структура пленки становится менее подвижной и количество адсорбируемых молекул уменьшается. Небольшие по размерам молекулы H_2O могут проникать по всему объему пленки. Подобные предположения подтверждаются тем, что с уменьшением толщины пленки с 10 до 5 слоев ее адсорбционная способность упала более, чем на порядок [453]. Таким образом, в данном случае мы имеем дело с «объемным» фазовым переходом в отличие от «поверхностных» структурных превращений в ПВДФ/ТрФЭ и VOPc, исчезающих с увеличением числа слоев (см. п.4.3 и п.4.4) [436]. Резкое (более чем на порядок) падение числа адсорбированных молекул с уменьшением толщины пленки в два раза свидетельствует также о том, что подвижность молекул ТДОБАМБЦЦ значительно уменьшается при снижении числа слоев пленки. Об этом же говорит повышение более, чем на 20 К температуры структурного фазового перехода, определяемой адсорбционным методом, при переходе от 10 к 5 монослоям [453]. Следует, по-видимому, ожидать, что достаточно толстые ленгмюровские пленки, изготовленные на основе жидких кристаллов, будут приближаться по свойствам к «объемным» образцам жидких кристаллов.

Для выяснения природы обнаруженного фазового перехода потребовались дополнительные исследования другими методами. Мы провели исследования оптических и электрофизических свойств ЛБ пленок ТДОБАМБЦЦ в диапазоне температур вблизи перехода.

Спектр поглощения перенесённых на подложку плёнок содержит две основные полосы с максимумами в районе 227 нм и 291 нм (поглощение исследовалось с помощью спектрофотометра UV-3600 Shimadzu). Температурные зависимости интенсивности этих пиков в диапазоне 293–373 К оказались плавными без особенностей в области температур возможных фазовых переходов в плёнке. Это легко объяснить. Энергия квантов света в полосах поглощения соответствует электронному возбуждению молекул ТДОБАМБЦЦ. Поскольку молекулы ТДОБАМБЦЦ связаны слабыми силами ван-дер-ваальсовского типа, а фазовые переходы в плёнке являются структурными, то их влияние на энергию электронных переходов отсутствует.

Далее мы получали спектры диффузного отражения света от поверхности исследуемых плёнок при различных температурах. Исследования спектров диффузного отражения и поляризации отраженного света проводились на спектрометре Perkin-Elmer LS-55 с использованием термоприставки. Диффузное отражение было выбрано для минимизации влияния излучения, отражённого от полированной поверхности кварцевой подложки. Отдельно измерялись спектры вертикально поляризованной (перпендикулярно плоскости падения) и горизонтально поляризованной (в плоскости падения) компонент диффузно отражённого излучения при падении на образец естественного света. Общий вид сглаженных спектров отражения представлен на рис. 4.49, максимум диффузного

отражения соответствует длине волны около 400–420 нм [82А, 83А].

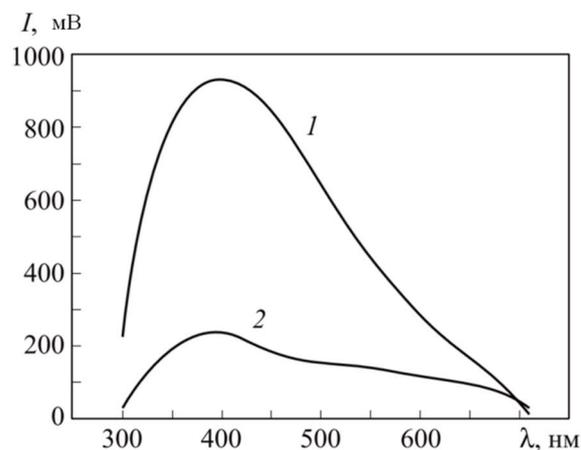


Рис. 4.49. Спектры вертикально поляризованной (1) и горизонтально поляризованной (2) компонент в отраженном свете при температуре 297 К

Диффузное отражение значительно изменялось при изменении температуры плёнок. На рис. 4.50 в качестве примера представлены температурные зависимости суммарной интенсивности отражённого света на длинах волны 420 нм и 580 нм [83А, 84А]. Из рис. 4.50 видно, что температурные зависимости интенсивности диффузно отражённого на разных длинах волн света имеют сходный характер. В области температур от 333 до 353 К наблюдается резкое падение интенсивности (с минимумом вблизи температуры ~343 К) отражённого света в выбранном направлении в широком диапазоне длин волн.

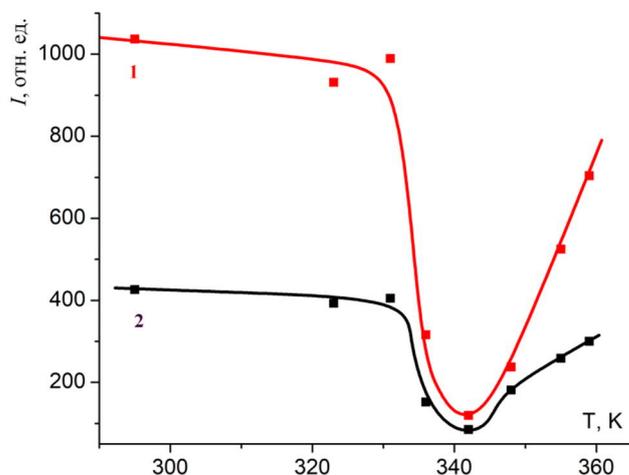


Рис. 4.50. Температурные зависимости интенсивности диффузно отражённого света для двух длин волн (1 – 420 нм, 2 – 580 нм)

Пространственное распределение диффузно отражённого потока излучения и его интенсивность различны в разных конкретных случаях и определяются, в том числе, наличием в плёнке неоднородностей и их структурой. Поэтому при значительных изменениях структуры плёнки может, например, меняться распределение рассеянного света по углам, и может нарушаться закон распределения Ламберта. Кроме того, изменение углового распределения дипольных моментов молекул в плёнке способно значительно влиять на поляризационные характеристики рассеянного света.

Следующим шагом исследований было изучение температурных зависимостей спектров поляризованных компонент диффузно отражённого света. Как следует из рис.

4.49, диффузно отражённый от плёнки свет оказался частично поляризованным (преимущественно перпендикулярно плоскости падения). Мы провели исследование температурных зависимостей степени поляризации отражённого света.

На рис. 4.51 в качестве примера результатов наших расчётов представлена температурная зависимость степени поляризации света диффузно отражённого от исследованной плёнки на длине волны 580 нм [82А, 83А]. Необходимо отметить, что исходная степень поляризации диффузно отражённого света при комнатной температуре определялась геометрией опыта (как частичная поляризация при отражении от диэлектрической плёнки). Из рис. 4.51 видно, что степень поляризации света отражённого от плёнки жидкого кристалла резко изменяется в области температур от 333 до 353 К, достигая максимума вблизи температуры 343 К. Это подтверждает наличие структурного фазового перехода у исследованных плёнок при температуре ~343 К, который был обнаружен по адсорбционным данным.

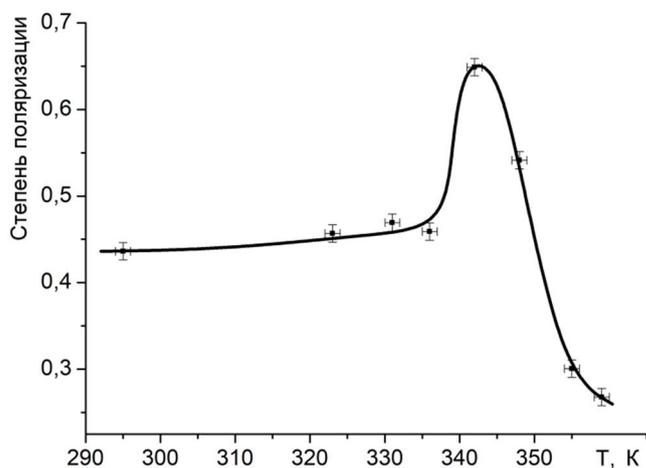


Рис. 4.51. Степень поляризации отражённого света на длине волны 580 нм в зависимости от температуры

Как отмечено выше, основные свойства диффузно отражённого потока излучения различны при разных состояниях пленки и определяются структурой пленки. При этом за счет разного распределения дипольных моментов молекул в плёнке могут значительно меняться поляризационные характеристики рассеянного света. Наши данные подтверждают, что такое изменение действительно имеет место на исследованных образцах. Наблюдавшиеся изменения степени поляризации диффузно отраженного света можно объяснить следующим образом. При нормальной температуре плёнки находятся в жидкокристаллическом состоянии смектика С*. Дипольные моменты электрических доменов внутри этих плёнок в общем случае оказываются непараллельными действующему вектору световой волны. Это влияет на взаимодействие падающего излучения с

поверхностью, внося своего рода деполяризующий фактор. То есть при наличии на поверхности полированного кварца плёнки ТДОБАМБЦЦ степень поляризации отражённого света меньше, чем была бы при отсутствии такой плёнки. Последнее было проверено нами путем проведения прямых экспериментов. В ходе растянутого по температуре (в силу значительной гетерогенности плёнок) фазового перехода структура плёнок может настолько значительно разупорядочиваться, что их деполяризующее влияние на отражаемую электромагнитную волну исчезает.

Для внесения ясности в вопрос о природе обнаруженного фазового перехода далее мы провели изучение температурной зависимости электрической емкости образца сверхтонкой пленки ТДОБАМБЦЦ. Для электрофизических измерений использовались пленки ТДОБАМБЦЦ толщиной 10 монослоев, которые переносились ЛБ методом на подложки из стекла с нанесенными алюминиевыми электродами. Сверху на пленки напылялся второй алюминиевый электрод. Таким образом, в полученной структуре могла измеряться емкость и проводимость образца. Площадь перекрытия электродов составляла 1 мм^2 . Отсутствие влияния алюминиевых контактов на свойства тонких пленок обсуждалось в работе [455]. Емкость и проводимость полученных структур измерялась на переменном сигнале при частотах от 5 Гц до 13 МГц с помощью импеданс-анализатора HP4192A. Вольтамперные характеристики также снимались на постоянном токе с помощью пикоамперметра/источника Keithley 6487. Измерения проводились аспирантом Хлыбовым С. В.

Из приведенной для примера на рис. 4.52 зависимости видно, что при увеличении температуры емкость структуры имеет широкий максимум, достигая самого высокого значения при температурах вблизи 348 К [84А, 85А]. На ветви температурной зависимости емкости снятой при охлаждении пленок максимум отсутствовал. Такое изменение емкости в зависимости от температуры с наличием гистерезиса является прямым указанием на протекание фазового перехода 1 рода [456] и характерно для перехода сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую [71А]. При этом ЛБ пленок положение максимума емкости должно соответствовать температуре сегнетоэлектрического фазового перехода. Аналогичные зависимости наблюдались и на образцах ЛБ пленок ТДОБАМБЦЦ толщиной 1, 3 и 5 монослоев [457]. Не очень значительное изменение емкости и широкий интервал температур, при котором наблюдается фазовый переход, говорит о том, что мы имеем дело с «размытым» фазовым переходом, характерным для гетерогенных систем. Вместе с тем, можно констатировать, что сегнетоэлектрическая фаза существует в пленках ТДОБАМБЦЦ, начиная с одного монослоя. То есть сегнетоэлектрическая фаза может существовать в органических пленках, значительно более тонких, чем пленки из

традиционных неорганических сегнетоэлектриков. Например, по данным [458] минимальная толщина сегнетоэлектрической пленки BaTiO_3 составляет 23 нм.

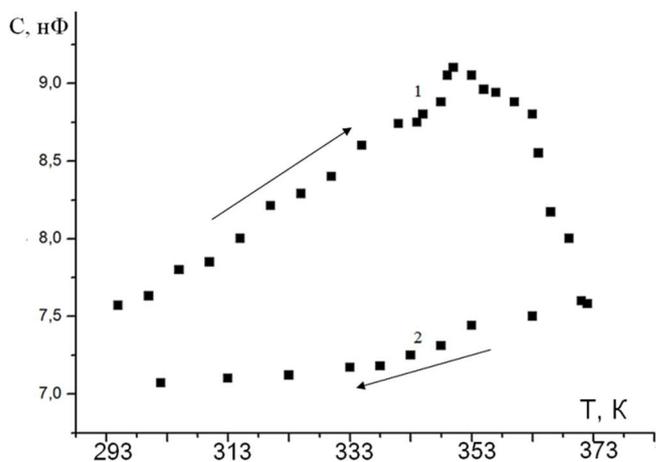


Рис. 4.52. Температурная зависимость емкости образца на основе пленки ТДОБАМБЦЦ, полученной в результате десяти переносов. 1 – повышение температуры, 2 – понижение температуры. Частота измерения 1 кГц

В литературе имеются данные о последовательности смены фаз в объемных образцах ТДОБАМБЦЦ при повышении температуры от комнатной: смектик C^* – смектик A – изотропная фаза [459]. Полученные нами результаты качественно близки к данным работы [451]. В широком интервале температур существует сегнетоэлектрическая фаза, а при температуре $\sim 343\text{--}353$ К происходит фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик, сопровождающийся перестройкой структуры пленки. Взаимодействие сверхтонкой пленки с подложкой стабилизирует более упорядоченную сегнетоэлектрическую фазу. С этим связано достаточно затянутое (на десятки градусов) уменьшение емкости, которое отражает сосуществование двух фаз.

Таким образом, в ЛБ пленках ТДОБАМБЦЦ мы, видимо, имеем дело с фазовым переходом типа «порядок-беспорядок». Полярная фаза, имеющая дипольные моменты в каждой элементарной ячейке должна по-разному отражать свет различной поляризации. Поскольку основным структурным признаком жидких кристаллов является наличие ориентационного порядка, то естественно, что все их свойства, так или иначе, определяются степенью ориентационного упорядочения. Наблюдавшиеся нами эффекты изменения интенсивности и степени поляризации отражённого света можно объяснить наличием у исследованных плёнок сегнетоэлектрического фазового перехода. Во время структурных перестроек связанных с фазовыми превращениями происходит изменение анизотропных свойств плёнки [460], что, видимо, приводит к изменению пространственного распределения диффузно отражённого от плёнки сигнала, а также к резкому изменению степени его поляризации.

Параллельно исследованию емкости структур на основе сверхтонких пленок ТДОБАМБЦЦ были изучены температурные зависимости проводимости таких структур на постоянном и переменном токе. В работе [452] отмечалось, что основную роль в

проводимости ТДОБАМБЦЦ играет движение электронов и отрицательных ионов. Полученные нами температурные зависимости проводимости имели сходный характер в широком диапазоне частот приложенного напряжения. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 4.53 [86А, 87А]. Резкое изменение проводимости ленгмюровской пленки при фазовом переходе свидетельствует о влиянии структуры ТДОБАМБЦЦ на проводимость образца. При измерении поперечной проводимости образца носитель заряда двигается по нормали к поверхности слоя и преодолевает “диэлектрические прокладки” из углеводородных цепей. Мы считаем, что в сверхтонкой пленке в районе температуры 348 К протекает фазовый переход смектик С* – смектик А. В низкотемпературной фазе молекулы смектика С*, как отмечалось ранее, наклонены под углом 11° – 15° к поверхности слоя, а в фазе смектик А они ориентированы перпендикулярно плоскости слоя. В длинном углеводородном хвосте амфифильных молекул почти все химические связи насыщенные. Значит в этой области нет условий для генерации носителей тока, и хвост молекулы является хорошим диэлектриком. При переходе к смектику А происходит резкое увеличение длины прохождения носителя заряда через углеводородные цепи, что приводит к значительному уменьшению проводимости пленки.

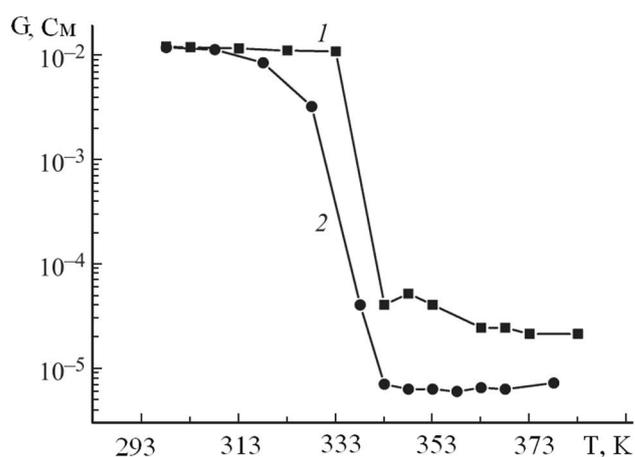


Рис. 4.53. Температурные зависимости проводимости на постоянном (кривая 1) и переменном токе частотой $f = 1$ кГц (кривая 2) при напряжении $U = 1$ В для пленки ТДОБАМБЦЦ, полученной в результате десяти переносов

Наличие указанных переходов в пленке объясняет и описанные выше изменения оптических свойств ЛБ пленок. При использовании ЛБ пленок минимум на температурной зависимости отражения и максимальное значение степени поляризации отраженного света наблюдается при температуре, соответствующей началу сегнетоэлектрического фазового перехода. Малое количество слоев в пленке становится причиной того, что в смектической фазе А будет сохраняться определенная поляризация (не будет полной компенсации дипольных моментов). Это приводит к обратному снижению степени поляризации отраженного света после прохождения фазового перехода. Переход из смектика С* в

сметтик А (также структурно упорядоченную фазу) приводит к возрастанию диффузного отражения света при росте температуры после фазового перехода (рис. 4.50).

Далее представим результаты сравнения свойств ЛБ пленок ТДОБАМБЦ, описанных выше, со свойствами тонких «наливных» пленок из того же материала, адсорбированных на аналогичные подложки.

Наливные жидкокристаллические пленки толщиной 500 нм были получены с помощью центрифуги из того же раствора, что и ЛБ пленки. Материал этих пленок, как уже было отмечено ранее, должен обладать свойствами, более близкими к свойствам объемных образцов. Выбор толщины наливных пленок был обусловлен тем, что их толщина была значительно меньше величины шага смектической спирали этих жидких кристаллов, минимальное значение которой составляет ~2 мкм [461]. Таким образом, нам удалось исключить влияние спирального расположения диполей в наливной пленке на оптические свойства.

Остановимся сначала на сравнении оптических характеристик ленгмюровских и «наливных» пленок. Спектры диффузного отражения света от наливных пленок (рис. 4.54) похожи на те, что были получены для ЛБ пленок (рис. 4.49). Максимум диффузного отражения от наливной пленки соответствует длине волны $\lambda = 400\text{--}420$ нм. При этом отраженный свет оказался приблизительно в той же степени частично поляризованным (преимущественно перпендикулярно плоскости падения). Напомним, что это определялось геометрией опыта, то есть частичной поляризацией света при отражении от границы раздела диэлектриков.

Так же, как и в случае ЛБ пленок, диффузное отражение света от наливных пленок ТДОБАМБЦ значительно изменялось при изменении температуры пленок. Сначала исследовались температурные зависимости суммарной интенсивности отраженного света. В качестве примера на рис. 4.55 представлены такие зависимости для длин волн 420 нм и 580 нм для пленок обоих типов [84А, 85А, 87А]. Из рисунка видно, что для каждого типа образцов, температурные зависимости отраженного на разных длинах волн света носят сходный характер. Для пленок обоих типов в области температур 298–338 К наблюдается резкое падение интенсивности диффузно отраженного света широком диапазоне длин волн. Для ленгмюровских пленок при $T > 343$ К регистрируется рост интенсивности отраженного света, а для наливных – интенсивность после падения практически не меняется при росте температуры. Кроме того, заметное отличие зависимостей на рис. 4.55 состоит в том, что падение интенсивности отраженного от наливной пленки света происходит при температуре на 6–8 К ниже, чем для ленгмюровской.

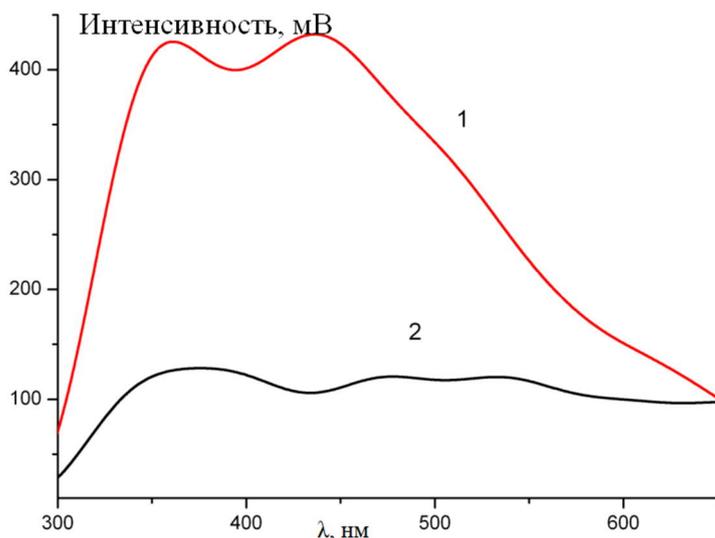


Рис. 4.54. Спектры вертикально поляризованной (1) и горизонтально поляризованной (2) компонент в отраженном свете от наливной пленки ТДОБАМБЦЦ при температуре 297 К

Далее с использованием данных, полученных для вертикально и горизонтально поляризованной компонент отраженного света, были исследованы температурные зависимости степени поляризации света, диффузно отраженного от наливных пленок.

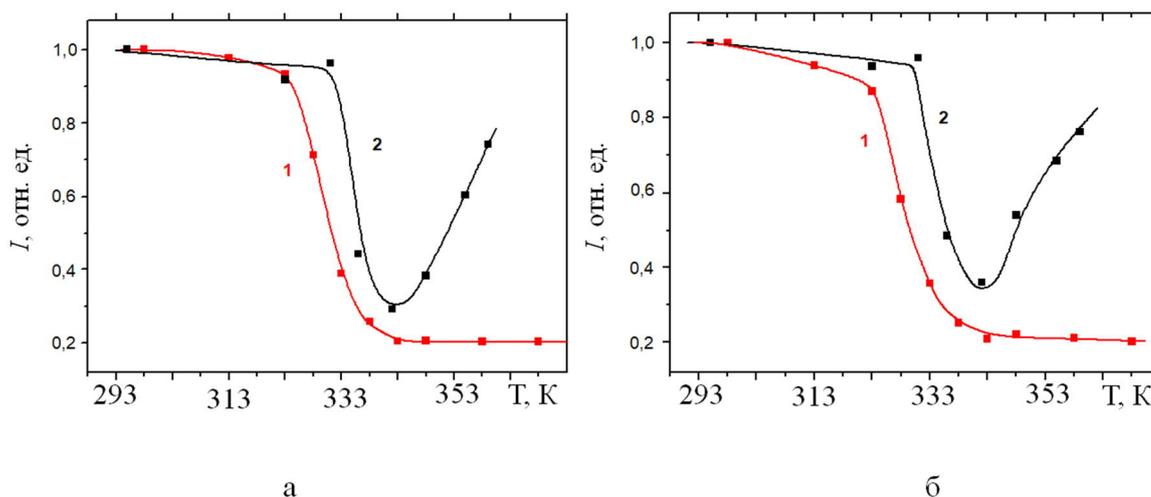


Рис. 4.55. Температурные зависимости суммарной интенсивности вертикально и горизонтально поляризованных компонент отражённого света на длине волны а – $\lambda = 420$ нм, б – $\lambda = 580$ нм от наливных плёнок ТДОБАМБЦЦ (1) и от ЛБ плёнок ТДОБАМБЦЦ (2)

На рис. 4.56 представлена усредненная температурная зависимость степени поляризации $P(T)$ излучения, диффузно отраженного от наливной пленки [84А, 85А, 87А, 88А]. Оказалось, что эта зависимость имеет существенные отличия от того, что наблюдается на ЛБ пленках (рис. 4.51). На наливной пленке рост величины P наблюдается в широком интервале температур от 325 до 350 К. При более высокой температуре ($T > 355$ К) изменение степени поляризации прекращался. Напомним, что на ленгмюровских пленках степень поляризации рассеяного света начинает расти при температуре выше 333 К и имеет

четко выраженный максимум при 343 К, после которого наблюдается спад степени поляризации вплоть до 363 К.

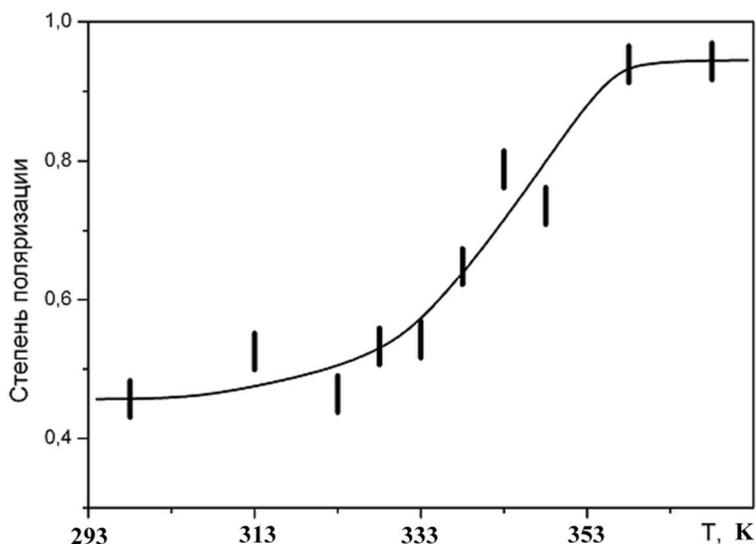


Рис. 4.56. Температурная зависимость степени поляризации света при диффузном отражении от наливной пленки толщиной 500 нм

Прежде, чем дать объяснение наблюдаемых отличий оптических свойств наливных и ЛБ пленок ТДОБАМБЦ, приведем некоторые результаты исследования электрофизических свойств наливных пленок.

Сначала сравним температурную зависимость емкости структур на основе наливных пленок (рис. 4.57) с тем, что было получено на ЛБ пленках (рис. 4.52) [85А].

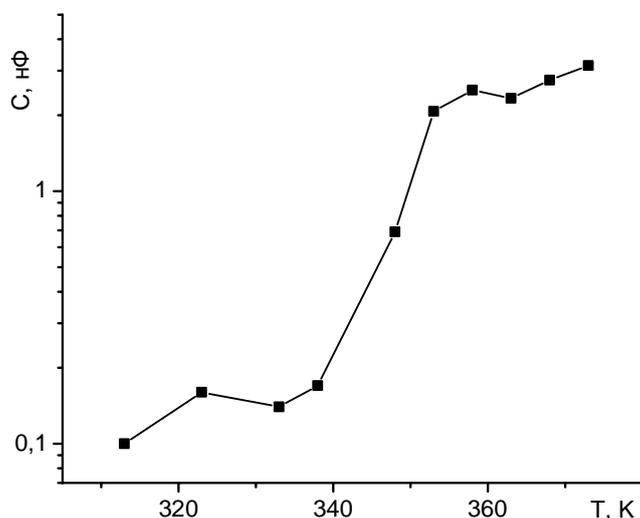


Рис. 4.57. Температурная зависимость емкости конденсатора на основе наливной пленки ТДОБАМБЦ толщиной 500 нм. Частота измерения 1 кГц.

На наливных пленках начиная с температуры 340 К происходит рост емкости, что (так же, как в ЛБ пленках) соответствует протеканию сегнетоэлектрического фазового перехода.

Исследование температурной зависимости проводимости наливных пленок ТДОБАМБЦ показывает сильное отличие этих зависимостей от того, что наблюдается для свехтонких (10 монослоев) ЛБ пленок из аналогичного материала (рис. 4.53). На рис. 4.58 в

качестве примера приведена температурная зависимость проводимости наливной пленки на переменном сигнале [87А].

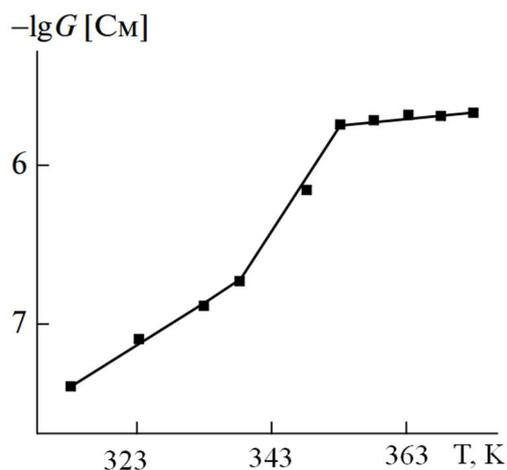


Рис. 4.58. Температурная зависимость проводимости на переменном токе для наливной пленки ТДОБАМБЦЦ толщиной 500 нм ($f = 0.1$ кГц)

В то время, как проводимость сверхтонких ЛБ пленок резко падает при температуре вблизи фазового перехода, для наливных пленок наблюдается обратный эффект – проводимость возрастает при повышении температуры. Это говорит о существовании разных механизмов проводимости в различных фазах.

Объяснить всю совокупность полученных данных оптических и электрофизических исследований можно следующим образом. В наливных пленках ТДОБАМБЦЦ, скорее всего, фаза смектик С* сразу переходит в изотропное состояние, минуя фазу смектик А. В изотропной фазе молекулы ориентированы равновероятно. Поэтому носитель заряда может выбрать для своего движения оптимальные каналы, характеризующиеся минимальными путями прохождения через углеводородные хвосты молекул ТДОБАМБЦЦ. В этом случае проводимость пленки должна возрастать.

Снижение температуры фазового перехода на 6–8 К при переходе от ленточной пленки к более толстой наливной пленке можно объяснить отсутствием или значительным ослаблением в этом случае стабилизирующего влияния подложки на температуру фазового перехода, имеющего место в сверхтонкой ленточной пленке. Отсутствие возрастания интенсивности отраженного света после прохождения сегнетоэлектрического фазового перехода в наливной пленке также свидетельствует о том, что в тонких наливных пленках мы имеем дело с переходом смектик С* – изотропная фаза, минуя жидкокристаллическую фазу смектик А. Этим же объясняется отсутствие уменьшения степени поляризации после прохождения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (рис. 4.56).

Таким образом, в работах, изложенных в п. 4.5, удалось зарегистрировать наличие жидкокристаллической сегнетоэлектрической мезофазы в сверхтонких (менее 10 нм) ЛБ пленках ТДОБАМБЦЦ (начиная с одного монослоя) в достаточно широком диапазоне

температур, а также фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик в этих пленках при повышении температуры. Температура фазового перехода зависела от числа слоев в пленке и не соответствовала температурам, наблюдаемым в «объемных» образцах жидких кристаллов. Показано, что температурные зависимости интенсивности, а также степени поляризации света диффузно отраженного от ленточных и наливных пленок, имеют существенные отличия. Аномалии интенсивности и степени поляризации в сверхтонких пленках связаны с протеканием структурного фазового перехода SmC^* - SmA . Зафиксировано значительное влияние подложки на такие пленки, в результате которого фазовый переход в них заметно отличается от того, что наблюдается в тонких (500 нм) наливных пленках из того же материала. Обнаружено сильное влияние фазового перехода на оптические, электрофизические и адсорбционные свойства пленок, связанное с изменением их структуры. Полученные результаты актуальны для физики нанопленок и для применения ЛБ пленок жидких кристаллов для нелинейной оптики и микроэлектроники.

Итак, подводя итог Главы 4, можно утверждать следующее.

- 1) Нанесение ЛБ пленок способно существенно влиять на электрофизические свойства поверхности полупроводников, что следует учитывать при использовании ЛБ пленок в микроэлектронике.
- 2) Структура сверхтонких (до 10 нм) ЛБ пленок сильно зависит от взаимодействия их первых слоев с подложкой, и сами пленки сразу после нанесения могут находиться в термодинамически неустойчивом состоянии. На структуру и свойства пленок можно влиять с помощью заряжения поверхности подложки и отжига.
- 3) Практически все свойства сверхтонких (менее 20 нм) ЛБ пленок из активных (сегнетоэлектрических, полупроводниковых, жидкокристаллических) материалов (ПВДФ/ТрФЭ, VOPc, ТДОБАМБЦЦ), а также протекание фазовых переходов в них заметно отличаются от наблюдаемых в более толстых пленках из тех же материалов. Новые свойства сверхтонких пленок и композитов на их основе с внедренными молекулами органических красителей позволяют эффективно использовать их в нано- и микроэлектронике и оптоэлектронике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе была поставлена цель проведения комплексных исследований электронных, вибронных и ионных процессов воздействующих на генезис низкоразмерных органических структур на поверхности твердого тела, изучения влияния этих процессов на свойства получаемых структур на разных стадиях создания молекулярной пленки – при адсорбции отдельных молекул на поверхности, при образовании молекулярных кластеров и при создании ориентированных молекулярных слоев. В работе рассмотрено взаимное влияние подложки и адсорбированных систем активных органических молекул. Под активными органическими молекулами в работе понимаются молекулы, способные обмениваться с поверхностью подложки энергией или заряженными частицами (электронами, ионами), а также молекулы органических полупроводников, сегнетоэлектриков и жидких кристаллов. Все эти типы объектов являются перспективными для применения в современной микро- и наноэлектронике.

В ходе работы детально изучено влияние электронных и колебательных процессов в поверхностных фазах различных твердых тел с адсорбированными молекулами органических красителей на оптические свойства адсорбционных комплексов и на обмен энергией на межфазных границах.

На основании полученных данных разработан оригинальный принцип построения резистивных полупроводниковых газовых сенсоров, работающих за счет обмена энергией между адсорбированными органическими молекулами и поверхностью полупроводника. Доказана исключительно высокая селективность получаемых сенсоров к газам, основанная на резонансном переносе колебательной энергии в адсорбционной фазе. Построены лабораторные прототипы таких сенсоров на основе CdS и доказана их высокая чувствительность в органических соединениях типа *VTEX* (бензол, толуол, этилбензол, ксилол) – начиная с 1 ppm в условиях реальной атмосферы.

Кроме того, детальное изучение взаимодействия адсорбированных молекул органических красителей с поверхностью твердого тела и с тонкими органическими пленками позволило развить метод люминесцентных молекулярных зондов (ЛМЗ) для изучения гетерогенности поверхности полупроводников и диэлектриков и изменения степени гетерогенности при различных изменениях в подложке. С помощью развитого метода был изучен широкий класс явлений в поверхностных фазах и тонких ориентированных пленках: перезарядка локальных электрических состояний на поверхности полупроводников и в поверхностных фазах высокотемпературных сверхпроводников и сегнетоэлектрических структур, допороговое дефектообразование на поверхности полупроводников, структурные превращения на поверхности полимерных материалов, фазовые переходы различной природы, в том числе в тонких и сверхтонких

пленках Ленгмюра-Блоджетт. Полученные результаты дают подробную информацию для применения этих материалов на практике, а также ценную фундаментальную информацию о происходящих в таких системах процессах. Детальность полученной информации показала высокую перспективность метода люминесцентных молекулярных зондов для исследования широкого класса объектов.

Исследованы особенности фотохромных процессов в адсорбционных комплексах на поверхности твердого тела с адсорбированными молекулами фотокислот нафтолов. С помощью органических фотохромных молекул нафтолов, подробно изучены поверхностная протонная проводимость и влияние фотостимулированных протонных процессов в поверхностной фазе полупроводников на электронику поверхности. Идентифицировано влияние продуктов фотодиссоциации молекул фотокислот на перезарядку и кинетические параметры различных групп поверхностных электронных состояний германия и кремния.

С помощью комплекса методов проведены детальные исследования тонких ориентированных ленгмюровских пленок активных органических молекул. Доказана возможность управления структурой тонких органических пленок на поверхности твердого тела с помощью заряжения поверхностных электронных состояний и оптических воздействий. Подробно изучены характерные свойства ленгмюровских пленок органического сегнетоэлектрика (на примере сополимера ПВДФ/ТрФЭ), органического полупроводника (фталоцианина ванадила) и жидкого кристалла (ТДОБАМБЦЦ), критически важные для их использования в микро- и нанoeлектронике и оптоэлектронике.

С помощью ЛМЗ удалось продемонстрировать существование в пленках ЛБ из ПВДФ/ТрФЭ (70/30) сегнетоэлектрического состояния и фазового перехода сегнетоэлектрик – параэлектрик вплоть до толщины пленки в несколько десятков ангстрем. Кроме того, в свехтонких (до 10 нм) пленках ЛБ из ПВДФ/ТрФЭ обнаружен низкотемпературный структурный переход. В отличие от объемного сегнетоэлектрического фазового перехода (340–350 К), этот переход наблюдается при температуре ~300 К. Он может происходить когда свободная энергия пленки становится сопоставимой с энергией поверхностного натяжения и взаимодействия пленки с подложкой. Чрезвычайно сильное влияние изменяющегося во время фазового перехода электрического поля в пленках ПВДФ/ТрФЭ на все оптические характеристики внедренных в них молекул красителей позволяет говорить о возможности создания на их основе новых материалов с управляемыми свойствами для нелинейной оптики и молекулярной электроники.

В ЛБ пленках фталоцианина ванадила (VOPc) был обнаружен структурный фазовый переход вблизи температуры 313 К. В этой области температур слабые Ван-дер-Ваальсовы силы, связывающие молекулы VOPc, разрушаются, и происходит активизация движения молекул. Этот фазовый переход наблюдается в свехтонких пленках и исчезает с

увеличением числа слоев, поэтому он был назван “поверхностным” переходом. Впервые обнаружено сужение спектров поглощения ЛБ пленок VOPc при нагреве до температур выше структурного перехода. Оно объясняется упорядочиванием структуры приповерхностного слоя тонкой пленки при температурной активизации молекул. Показано, что эффект является размерным и проявляется только в сверхтонких (5–10 монослоев) пленках VOPc, уменьшаясь и затем исчезая с увеличением числа слоев. Впервые обнаружено, что при нагреве до температур выше 373 К в ЛБ пленках VOPc происходит фазовый переход из фазы I в фазу II.

В случае ТДОБАМБЦЦ удалось зарегистрировать наличие жидкокристаллической сегнетоэлектрической мезофазы в сверхтонких (менее 10 нм) ЛБ пленках ТДОБАМБЦЦ в достаточно широком диапазоне температур, а также фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик в этих пленках при повышении температуры. Зафиксировано значительное влияние подложки на такие пленки, температура фазового перехода зависела от числа слоев в пленке и не соответствовала температурам, наблюдаемым в «объемных» образцах жидких кристаллов. Фазовый переход в ТДОБАМБЦЦ можно считать «объемным» в отличие от «поверхностных» структурных превращений в ПВДФ/ТрФЭ и VOPc, исчезающих с увеличением числа слоев. Об этом, в частности, говорит снижение температуры структурного фазового перехода при увеличении толщины пленки. Поскольку молекулы ТДОБАМБЦЦ связаны слабыми силами ван-дер-ваальсовского типа, а фазовые переходы в плёнке являются структурными, то их влияние на энергию электронных переходов отсутствует. Наблюдавшиеся аномалии интенсивности и степени поляризации света, отраженного от сверхтонких пленок, связаны с протеканием структурного фазового перехода смектик С* - смектик А.

Практически все свойства сверхтонких (менее 20 нм) ЛБ пленок из активных (сегнетоэлектрических, полупроводниковых, жидкокристаллических) материалов (ПВДФ/ТрФЭ, VOPc, ТДОБАМБЦЦ), а также протекание фазовых переходов в них заметно отличаются от наблюдаемых в более толстых пленках из тех же материалов. Полученные результаты актуальны для физики нанопленок. Новые свойства сверхтонких пленок и композитов на их основе с внедренными молекулами органических красителей позволяют эффективно использовать их в нано- и микроэлектронике и оптоэлектронике.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. Показано как взаимосвязаны электронные, вибронные и ионные процессы в поверхностной фазе, и определено их влияние на свойства получаемых структур на разных стадиях генезиса молекулярной пленки – при адсорбции отдельных молекул на поверхности, при образовании молекулярных кластеров и при создании ориентированных

молекулярных слоев. Установлено и детально изучено влияние вибронных взаимодействий адсорбированных органических молекул и активных центров поверхности твердых тел на электронные процессы и подвижность ионов на поверхности, а также на фазовые переходы в твердом теле. Влияние электронно-колебательных взаимодействий в низкоразмерных системах адсорбированных молекул выражается в обмене энергией или заряженными частицами между органическими молекулами и поверхностью или пленками, а также в резонансном переносе колебательной энергии от органической молекулы в адсорбционной фазе к другим молекулам с близким набором колебательных мод, что в свою очередь может влиять на последовательность электронных переходов в полупроводниках, ионных процессов на поверхности твердого тела или структурных перестроек в твердом теле и в тонких пленках. Показано также, что изменение локальных электрических полей заряженных дефектов на поверхности твердого тела меняет характер колебательного движения адсорбированных молекул, приводя к значительному уменьшению барьера переориентации адсорбированных молекул. Обнаружена возможность фотосенсибилизации с помощью молекул красителей, подвижности ионов на поверхности твердого тела, фазовых переходов полупроводник-металл в пленках VO_2 и сегнетоэлектрик-параэлектрик в ЛБ пленках сополимера поливинилиденфторида с заметным снижением температур переходов (не менее 20 К для поливинилиденфторида).

2. Предложен новый физический принцип построения высокочувствительных селективных полупроводниковых резистивных газовых сенсоров, фотосенсибилизированных молекулами красителей, с использованием резонансного вибронного переноса энергии в адсорбционной фазе. Экспериментально доказана возможность разделения с помощью таких сенсоров молекул отличающихся только изотопным составом. Построены прототипы сенсоров на основе предложенного принципа для определения концентрации летучих органических соединений типа *BTEX* (бензол, толуол, этилбензол, ксилол) в реальной атмосфере и продемонстрированы высокие характеристики прототипов (чувствительность прототипов до 1 ppm).

3. Доказана возможность темновой диссоциации адсорбированных органических молекул (на примере фотохромных молекул нафтолов) за счет их взаимодействия с активными центрами поверхности диэлектриков и полупроводников. Обнаружена фотостимулированная и фотоиндуцированная протонная проводимость на поверхности диэлектрика с молекулами красителей, и исследованы ее параметры. При возбуждении фотохромных протонодонорных молекул в адсорбционной фазе возникают протонные процессы на поверхности полупроводниковых структур. Идентифицировано влияние продуктов фотодиссоциации молекул фотокислот (нафтолов) на перезарядку и кинетические параметры различных групп поверхностных дефектов полупроводника.

4. С помощью экспериментов и квантовохимических модельных расчетов доказано, что сдвиги спектров флуоресценции адсорбированных на поверхности твердого тела молекул органических красителей вызваны неоднородными локальными полями заряженных поверхностных дефектов. Изменение энергии электронного перехода в молекуле меняет знак при изменении знака заряда и существенно ослабевает с увеличением расстояния между зарядом и молекулой, практически исчезая на расстоянии ≈ 3 нм.
5. На основании сведений о действии неоднородных локальных полей развит метод люминесцентных молекулярных зондов для исследования гетерогенности поверхности и тонких пленок. Следующие оптические характеристики молекул красителей являются наиболее чувствительными к различным изменениям в подложке: сдвиг максимума спектра, неоднородное уширение спектральных линий, тушение люминесценции, степень поляризации люминесценции, а также изменение степени димеризации молекул-зондов. Метод применен для визуализации неоднородностей и исследования поверхностей разной природы с изменяющейся степенью гетерогенности, а также для исследования тонких органических пленок. С помощью люминесцентных молекулярных зондов измерено изменение степени неоднородности поверхности твердого тела и тонких пленок при различных воздействиях: зарядение поверхностных дефектов полупроводника, образование дополнительных дефектов на поверхности, переполяризация сегнетоэлектрических пленок, структурные и фазовые переходы. Показана перспективность метода люминесцентных молекулярных зондов для исследования таких сложных процессов в полупроводниках и диэлектриках.
6. Локальные электрические поля способны влиять на кластерную структуру (степень упорядоченности) тонких органических пленок на поверхности твердого тела. Методами малоуглового рентгеновского рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии, оптического поглощения и флуоресценции показана возможность управления структурой тонких ленгмюровских пленок на поверхности твердого тела путем электронных и оптических воздействий. Зарядение поверхностных дефектов полупроводника способно значительно упорядочивать первые слои ленгмюровской пленки и приводить к увеличению радиуса вертикальной корреляции в пленке (связанной с конформностью шероховатостей, относящихся к различным интерфейсам). При этом сформировавшиеся первые слои ленгмюровской пленки задают и структуру последующих слоев. Соответственно, перестройка наименее упорядоченной области пленки, примыкающей к подложке, приводит к изменению структуры всей плёнки в целом, что подтверждается оптическими методами.
7. Детальные исследования тонких пленок активных органических молекул с помощью комплекса методов раскрыли характерные свойства ЛБ пленок органических сегнетоэлектриков, полупроводников и жидких кристаллов, критически важные для их

использования в микро- и наноэлектронике и оптоэлектронике. Структурные перестройки и фазовые переходы в тонких ЛБ пленках активных органических молекул – сегнетоэлектриков (поливинилиденфторид с трифторэтиленом), полупроводников (фталоцианин ванадила) и жидких кристаллов (паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата) меняют оптические свойства таких систем.

8. Оптическим методом обнаружено наличие фазового перехода из фазы I в фазу II в ЛБ пленках органического полупроводника фталоцианина ванадила при нагреве до температур выше 373 К. Зарегистрировано наличие жидкокристаллической сегнетоэлектрической мезофазы в сверхтонких (менее 10 нм) ЛБ пленках смектического жидкого кристалла паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата в достаточно широком диапазоне температур, а также фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик в этих пленках при повышении температуры до 340–350 К. Сильное влияние переполяризации органических пленок (например, поливинилиденфторида с трифторэтиленом) и фазовых переходов в них на оптические характеристики самих пленок и внедренных в них молекул красителей позволяет говорить о возможности создания на их основе новых материалов с управляемыми свойствами для нелинейной оптики, микроэлектроники и молекулярной электроники.

В заключении я хочу выразить глубокую благодарность профессору В. Ф. Киселёву, идеи которого лежали в основе значительной части исследований настоящей работы. Я благодарен заведующему кафедрой общей физики и молекулярной электроники профессору П. К. Кашкарову за строгое руководство, внимательное изучение результатов работы и ценные замечания. Я также благодарю профессоров Н. Л. Лёвшина, П. А. Форша, Г. С. Плотникова, Л. А. Голованя и Е. А. Константинову, взявших на себя труд ознакомиться с работой и высказать полезные советы. Кроме того, я признателен всем сотрудникам кафедры общей физики и молекулярной электроники за совместную работу и доброе отношение. А также я благодарен аспирантам С. А. Пестовой, Т. В. Пановой, Д. И. Ольшанскому, Р. Ростю, С. В. Хлыбову, принимавшим участие в отдельных измерениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, M. Katayama. Surface Science. An introduction. Springer, 2003, – 460 p.
2. Kiselev V.F., Krylov O.V. Electronic Phenomena in Adsorption and Catalysis on Semiconductors and Dielectrics. Berlin, Springer Verlag, 1987, 279 p.
3. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990, С. 141-176.
4. Броудай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1985. 494с.
5. Гуртов В.А. Твердотельная электроника. Петрозаводск, 2004. 312 с.
6. Лифшиц В.Г., Репинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2003. – 700 с.
7. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зарифьянц Ю.А. О медленных электронных и протонных процессах в системе диэлектрик - полупроводник. В кн.: Проблемы физической химии поверхности полупроводников. Новосибирск, Наука, 1978, С. 200-246.
8. Карягин С.Н., Курганский А.В., ЭПР центров фотопамяти в структуре Si-SiO₂. Вестник МГУ. Физика. Астрономия. 1981, №6, С.67-70.
9. Кузнецов С.Н., Козлов С.Н. О природе электронных состояний в тонком слое аморфного оксида на Si. В кн. Аморфные и стеклообразные полупроводники. Калининград, 1977, Ч.2, С.10-17.
10. Karyagin S.N., Kashkarov P.K., Kiselev V.F., Kozlov S.N. On the Nature of Electron and Hole Traps in Germanium Dioxide Thermally Grown on Germanium. Phys. Stat. Sol. (a), 1976, V.37, №1, P.17-19.
11. Кашкаров П.К., Козлов С.Н. Оптическая зарядовая "память" в системе германий - термическая двуокись германия. Микроэлектроника, 1976, Т.5, №5, С.535-539.
12. Плотников Г.С. Дис. доктора физ.-мат. наук. 1992, 400 с.
13. Koc S. Slow Non-exponential Changes of Surface Conductivity of Germanium. Czech. J. Phys., 1961, V.11, №3, P. 193-198.
14. Kozlov S.N. Slow Relaxation Kinetics on a Heterogeneous Semiconductor Surface. Phys. Stat. Sol. (a), 1977, V.42, P.115-124.
15. Lenahan P.M., Warren W.L., Dressendorfer P.V., Mikawa R.E. Zs. f. Phusikalische Chemie. Neue Folge. 1987, Bd.151, P. 235-250.
16. Johnson N.M., Biegelsen D.R., Mayer M.D., Chang S.T. e.a. Appl. Phys. Lett. 1983. V.43, №3, P. 563-571.
17. Гергель В.А., Сурис Р.А. Теория поверхностных состояний и проводимости в

- структурах металл - диэлектрик -полупроводник. ЖЭТФ, 1983, Т.84, вып.2, С. 719-736.
18. Новотоцкий-Власов Ю.Ф. Исследования природы доминирующих центров рекомбинации на реальной поверхности германия. Труды ФИАН СССР, 1969, Т.48, С. 3-75.
 19. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М: 1982, 662 с.
 20. Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П., Кафнер Р., Миронов А.Г., Эндерлайн Р., Эссер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М.: Наука, 1981, 384 с.
 21. Rosencher E., Coppard R. Transient capacitance spectroscopy of Na⁺-induced surface states at the Si-SiO₂ interface. J. Appl. Phys., 1984, V.55, №4, P. 971-979.
 22. Гергель В.А., Шпатаковская Г.А. Флуктуационные поверхностные состояния и проводимость инверсионных структур в МДП-структурах. ЖЭТФ, 1992, Т.102, вып.2, С. 640-647
 23. Кашкаров П.К., Киселев В.Ф., Матвеев В.А. О связи быстрых поверхностных состояний с флуктуациями заряда в структурах диэлектрик - полупроводник. Поверхность. Физика, химия, механика. 1986, №4, С. 50-56.
 24. Besspalov V.A., Kashkarov P.K., Kiselev V.F., Matveev V.A., Plotnikov G.S. The study of slow relaxation of charged centers in insulator - semiconductor structures using fluorescent molecular probes. Phys. Stat. Sol. (a), 1985, V.92, P. 315-326.
 25. Козлов С.Н., Новотоцкий-Власов Ю.Ф., Киселев В.Ф. Об эффективных параметрах медленных состояний на поверхности германия. ФТП, 1972, Т.6, №11, С.2102-2106.
 26. Kiselev V.F., Krylov O.V. Adsorption processes on semiconductor and dielectric surfaces. Berlin: Springer-Verlag, 1985, 287 p.
 27. Киселев В.Ф. Реакционная способность хемосорбированных молекул и электрон-ные процессы в полупроводнике. ДАН СССР, 1967, Т.176, №1, С. 124-127.
 28. Киселев В.Ф., Козлов С.Н. Влияние адсорбционно-десорбционных процессов на поверхностные электронные состояния Ge и Si. Поверхность. физика, химия, механика, 1982, №2, С.13-24.
 29. Киселев В.Ф. Наноструктуры и метастабильные состояния в адсорбции и катализе. Кинетика и катализ, 1994, Т.35, №5, С.714-723.
 30. Kiselev V.F., Matveev V.A., Prudnikov R.V. The Proton Mechanism of Neutralization of Surface Recombination and Fast Capture Centers on Germanium. Phys. Stat. Sol. (a), 1978, V.50, P. 739-744.
 31. Абакумов В.Н., Пахомов А.А., Яссиевич И.Н. Разогрев локальных колебаний при безызлучательной рекомбинации и рекомбинационно-стимулированные явления в полупроводниках. ФТП, 1991, Т.25, №9, С. 1489-1516.
 32. Kiselev V.F., Kozlov S.N., Levshin N.L. On the Mechanism of Dissipation of Energy

Released in the Capture of Charge Carriers to Adsorptive Slow States of a Semiconductor. Phys. Stat. Sol. (a), 1981, V.66, P. 93-101.

33. Киселев В.Ф., Козлов С.Н. О роли колебательных возбуждений молекулярной системы в кинетике медленной релаксации заряда на поверхности полупроводников. Вестн. МГУ, Физика, 1979, Т.20, С. 56-62.
34. Зотеев А.В., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. Резонансные эффекты фотоадсорбции и фотокатализа, стимулируемые CO₂-лазерным облучением поверхности полупроводника. ДАН СССР, 1990, Т.315, №5, С. 1156-1160.
35. Киселев В.Ф., Тимашев С.Ф. Наноструктуры - гетерогенность и флуктуации. Ж. Физ. Хим., 1995, Т.69, №11, С. 1927-1941.
36. Силаев Е.А., Голованова Г.Ф. Исследование моно- и биполярного эффекта диссоциации адсорбированных молекул на поверхности кремния. Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, №2, С. 109-114.
37. Федоров А.Ф. (ред.). Оптика наноструктур. СПб. «Недра», 2005, 330 с.
38. Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности. М: 2009. 189 С.
39. Цао Г., Ван И.. Наноструктуры и наноматериалы: синтез, свойства и применение. М.: Научный мир, 2012, 600 с.
40. Кашкаров П.К. Необычные свойства пористого кремния. Соросовский образовательный журнал. 2001, Т.7, №1. С. 102–107.
41. Кутергина И.Ю. Композиты на основе жидкокристаллических сополимеров и квантовых точек селенида кадмия. Дисс. канд. хим. наук. М.: РГТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 147 с.
42. Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Vasil'ev R.B., Rebrov A.V., Bondarenko G.N., Merekalov A.S., Gas'kov A.M., Talroze R.V. Effect of H-bonded liquid crystal polymers on CdSe quantum dot alignment within nanocomposite. Macromolecules. 2008. V. 41. № 6. P. 2178-2185.
43. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения молекулярная люминесценция. М., МГУ, 1989, 279 с.
44. Ермолаев В.А., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977, 311 с.
45. Pujari S.R., Bhosale P.N., Rao P.M. R., Patil S.R. Sensitized monomer fluorescence and excitation energy transfer in perylene-doped phenanthrene in crystalline and in polymer matrix. Materials Research Bulletin. 2002. V. 37. P. 439-448.
46. Бодунов Е.Н. Кинетика сенсibilизированной люминесценции как инструмент для идентификации безызлучательного переноса энергии. Оптика и спектроскопия, 2021, Т. 129, вып. 2, С. 167-173.

47. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Кондратенко Т.С., Перепелица А.С., Гревцева И.Г., Асланов С.В.. Фотосенсибилизация синглетного кислорода ассоциатами метиленового голубого и коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой. Оптика и спектроскопия, 2018, Т. 125, № 1, С. 105-110.
48. Егоров С.Ю. Фотосенсибилизированное образование и дезактивация синглетного молекулярного кислорода и их роль в биологических системах. Диссертация на соискание степени доктора биологических наук. М.: 2007, 350 с.
49. Rabek J. Photosensitized processes in polymer chemistry: a review. Photochemistry and Photobiology. 2008. V. 7, №1, P. 5-57.
50. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. М.: МГУ, 2004. 125 с.
51. Громов С.П. Фотохромизм молекулярных и супрамолекулярных систем. М.: Моск. физ.-техн. ин-т., 2002. 88 с.
52. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсibilizированный фотоэффект. М.: Наука, 1980, 384 с.
53. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. Dye-Sensitized Solar Cells. Chem. Rev., 2010, V. 110, P. 6595–6663.
54. Zhang Ch., Wang J., Olivier M.-G., Debligny M. Room temperature nitrogen dioxide sensors based on N719-dye sensitized amorphous zinc oxide sensors performed under visible-light illumination. Sensors and Actuators B, 2015, V. 209, P. 69–77.
55. Tokarev S., Rumyantseva M., Nasriddinov A., A. M. Gaskov, A. A. Moiseeva, Yu. V. Fedorov, Fedorova O., and J. Gediminas. Electron injection effect in In_2O_3 and SnO_2 nanocrystals modified by ruthenium heteroleptic complexes. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020. V.22, №15, P. 8146-8156
56. Lagowski J., Gatos H.C., Holmstrom R., Balestra C.L. Interraction of surfaces with oxigen after illumination in the presence of CO and O . Surface Sci., 1978, V.76, P. L575-L579.
57. Gatos M.C., Lagowski T., Banisch R. Surface fotovoltage Spectroscopy - Applications to the Study of Photosensitive Surfaces and Interfaces. Photogr. Sci. Engineer., 1982, V.26, N 1, P.42-49.
58. Hong Lu. Single-Molecule Interfacial Electron-Transfer Dynamics. Chapter 22 in Handbook of Spectroscopy. Editors: G. Gauglitz, D.S. Moore. 2014. P. 877-910.
59. Винценц С.В., Кашкаров П.К., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. Люминесценция адсорбированных органических молекул на поверхности германия и кремния. ДАН СССР, 1983, Т.268, N 2, С.373-377.
60. Vintsents S.V., Kiselev V.F., Plotnikov G.S. Energy Transfer between Excited Adsorbed Dye Molecules and Charged Defects in Insulator-Semiconductor Structures. Phys. Stat. Sol. (a),

1984, V.85, P.273-281.

61. Киселев В.Ф., Плотников Г.С., Беспалов В.А., Зотеев А.В., Фомин Ю.Д. Элементарные возбуждения в системе полупроводник - адсорбированные молекулы. Кинетика и катализ, 1987, Т.28, В.1, С.20 - 34.
62. Винценц С.В., Киселев В.Ф., Левшин Л.В., Плотников Г.С., Салецкий А.М. О механизме миграции энергии возбужденных молекул красителя, адсорбированных на поверхности полупроводника. ДАН СССР, 1984, Т. 274, № 1, С. 96-99.
63. Киселев В.Ф., Плотников Г.С., Фомин Ю.Д. О возможности диагностики перезаряжающихся кислотных центров на поверхности полупроводника с помощью адсорбированных молекул. ДАН СССР, 1987, Т. 297, № 2, С.407-410.
64. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Плотников Г.С. О стимулировании разрядки глубоких ловушек диэлектрика путем электронного возбуждения адсорбированных молекул. Письма в ЖЭТФ, 1981, Т. 7, № 16, С.992-994.
65. Беспалов В.А., Киселев В.Ф., Плотников Г.С., Салецкий А.М. Fluorescence Decay of Adsorbed Dye Molecules on Solid Surfaces. Short Notes, Phys. Stat. Sol. [a], 1984, V.85,P. K73-K76.
66. Киселев В.Ф., Плотников Г.С., Фомин Ю.Д. Влияние фотовозбужденных молекул красителей на медленные адсорбционные состояния в структурах диэлектрик - полупроводник. Поверхность. Физ.Хим.Мех., 1987, N 9, С. 145-151.
67. Вышкварко А.А., Корватовский Б.Н., Пащенко В.З., Плотников Г.С. Процессы дезактивации фотовозбужденных молекул родамина В на поверхности полупроводника. Поверхность. Физ. Хим. Мех., 1989, № 5, С. 121-125.
68. Ржанов А.В. Электронные явления на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971. 470 с.
69. Inglesfield J.E. Surface electronic structure. Rep. Prog. Phys. 1982. V. 45, P. 223-284.
70. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зарифьянц Ю.А. О медленных электронных и протонных процессах в системе диэлектрик - полупроводник. В кн.: Проблемы физической химии поверхности полупроводников. Новосибирск, Наука, 1978, С. 200-246.
71. Smirnov A.P., Goryaev M. Dye-sensitized photoprocesses in “silver stearate – silver bromide” system. Physics of Complex Systems. 2020, V. 1, № 1, P. 10-14.
72. Гецко О.М., Снитко О.В., Юрченко И.А. Рождение экситонов CdS при фотовозбуждении адсорбированного красителя. ДАН УССР. Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки, 1986, N 10, С.40-42.
73. Медведева Н.В. Механизм сенсibilизации антистоксовой люминесценции в кристаллах с адсорбированными молекулами красителей. Дис. канд. физ.-мат. наук. 2013, Воронеж 179 с.

74. Овчинников О.В. Сенсibilизированная антистоксова люминесценция ионно-ковалентных кристаллов с адсорбированными молекулами органических красителей и малоатомными кластерами серебра. Вестник ВГУ, серия: физика. математика, 2006, № 2, С. 107–115.
75. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-диэлектрик и его применение. Л.: Наука, 1979, 183 с.
76. Лосева Г.В., Овчинников С.Г., Балаев А.Д., Киселев Н.И.. Переходы металл-диэлектрик, магнетизм, электронная структура системы легированных марганцем сульфидов ванадия. Физика твердого тела, 2000, Т. 42, №. 3, С. 527–531.
77. Kroeger D.M., Brynstad J., Padgett R.A. Changes in fracture surface composition and morphology with time in vacuum in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Appl. Phys. Lett., 1988, V.62, № 15, P. 1266-1267.
78. Мануэл Луиш Жони Франсиско. Исследование электрофизических свойств поверхности ВТСП-материалов методом эффекта поля в электролитах. Дис. канд. физ.-мат. наук. 2002, Санкт-Петербург. 123 с.
79. Черных И.А. Многослойные эпитаксиальные структуры сверхпроводник-интерслои для увеличения токонесущей способности сверхпроводящих лент второго поколения. Дис. канд. физ.-мат. наук. М.: 2015. 136 с.
80. Старокуров Ю.В., Летута С.Н., Пашкевич С.Н., Антропова Т.В., Гордеева Ю.А., Салецкий А.М. Кинетика люминесценции двухкомпонентных молекулярных систем в пористых стеклах. Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 1. С. 95-99.
81. Afanasyev D.A., Ibrayev N.K., Saletsky A.M., Starokurov Y.V., Gun'ko V.M., Mikhailovsky S.V. Annihilation of the triplet excitons in the nanoporous glass matrices. J. Luminesc. 2013. V. 136. P. 358-364.
82. Kedia S., Sinha S. Influence of photonic crystal on fluorescence resonance energy transfer efficiency between laser dyes. J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. N 16. P. 8924-8930.
83. Строкова Ю.А., Свяховский С.Е., Салецкий А.М.. Перенос энергии электронного возбуждения между молекулами красителей, адсорбированных в одномерных фотонных кристаллах. Оптика и спектроскопия, 2018, Т. 125, вып. 2. С. 200–203.
84. Строкова Ю.А., Свяховский С.А., Салецкий А.М. Угловая зависимость эффективности переноса энергии электронного возбуждения между молекулами красителей в фотонном кристалле. Журнал прикладной спектроскопии. 2018. Т. 85, № 6. С. 886–890.
85. Kashkarov P.K., Konstantinova E.A., Efimova A.I., Kamenev B.V., Lisachenko M.G., Pavlikov A.V., Timoshenko V.Yu. Carrier Recombination in Silicon Quantum Wires Surrounded by Dielectric Medium. Physics of Low-Dimensional Structures. 1999. V. 1999. No 3-4. P. 191-202.

86. Кашкаров П.К., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю. Механизмы влияния адсорбции молекул на рекомбинационные процессы в пористом кремнии. ФТП. 1996. Т. 30. Вып. 8. С. 1479-1489.
87. Синдяев А.В. Влияние адсорбционных покрытий на фотолюминесценцию пористого кремния. Дис. Канд. физ.-мат. наук. Ульяновск, 2001. 139 с.
88. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical dissolution of wafers. Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57, P. 1046-1048
89. Ainorkhilah M., Zainuriah H., Naser M.A., Ellis Sh., Alhan F.A.R., Mohamad S.A., Visible Luminescence of Nanoporous Silicon Using Alternating Current Photo-Assisted Electrochemical Etching for Potential MSM Photodetector. Materials Science Forum, 2016, V. 846, P. 274-282.
90. Лисаченко М.Г., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Особенности рекомбинации неравновесных носителей заряда в образцах пористого кремния с различной морфологией наноструктур. ФТП. 2002. Т. 36, № 3, С. 344-348.
91. Gupta, A., Jain, V.. Luminescence from Porous Silicon. Defence Science Journal, 2013, V. 48, № 1, P. 61-68.
92. Быковская Л.А., Куликов С.Г., Еременко А.М., Янкович В.Н. Низкотемпературные спектры флуоресценции антрацена, адсорбированного на поверхности кремнеземов при селективном лазерном возбуждении. 1988. Т. 64. № 2. С. 320-324.
93. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. М., 1994. 319 с.
94. Letant S., Vial J.C. Energy transfer in dye impregnated porous silicon. J. Appl. Phys. 1997. V. 82, №1, P. 397-401.
95. Canham L.T. Laser dye impregnation of oxidized porous silicon on silicon wafers Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63, № 3. P. 337-339.
96. Jeong J., Aetukuri N., Graf T., Schladt T.D., Samant M.G., Parkin S.S.P. Suppression of Metal-Insulator Transition in VO₂ by Electric Field-Induced Oxygen Vacancy Formation. Science, 2013, V. 339, № 6126, P. 1402-1405.
97. Шер Э.М. Термоэлектрические преобразователи электрических и оптических сигналов - новый класс термоэлектрических устройств. Термоэлектричество, 2007, № 1, С. 85-98.
98. Lee D., Chung B., Shi Y., Kim G.-Y., Campbell N., Xue F., Song K., Choi S.-Y., Podkaminer J.P., Kim T.H., Ryan P.J., Kim J.-W., Paudel T.R., Kang J.-H., Spinuzzi J.W., Tenne D.A., Tsymbal E.Y., Rzechowski M.S., Chen L.Q., Lee J., Eom C.B. Isostructural metal-insulator transition in VO₂. Science. 2018, V. 362, № 6418, P. 1037-1040.
99. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: МГУ, 1999, 284 с.
100. Левшин Н.Л. Влияние адсорбционно-десорбционных процессов на фазовые переходы

- в твердых телах. Дисс. док. физ.-мат. наук. М. 2000, 435 с.
101. Lamsal C., Ravindra N.M. Optical properties of vanadium oxides – an analysis. *J Mater Sci.* 2013, V. 48, P. 6341–6351.
102. Пергамент А.Л. Электронные неустойчивости в соединениях переходных металлов. Дисс. док. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 2007, 302 с.
103. Бурдюх С.В. Модификация свойств оксидов ванадия методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации. Дис. канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2018. 207 с.
104. Левшин Н.Л., Крылова Е.А. Поверхностные явления в физике фазовых переходов в твердых телах. Москва, Физфак МГУ, 2008. 288 с.
105. Ильинский А.В., Квашенкина О.Е., Шадрин Е.Б. Фазовый переход и корреляционные эффекты в диоксиде ванадия. *Физика и техника полупроводников*, 2012, Т. 46, № 4, С. 439–446
106. Гончарук И.Н., Ильинский А.В., Квашенкина О.Е., Шадрин Е.Б. Электрон-электронные корреляции в спектрах комбинационного рассеяния VO_2 . *Физика твердого тела*, 2013, Т. 55, № 1, С. 147–156.
107. Jiang H., Gomez-Abal R.I., Rinke P., Scheffler M. First-principles modeling of localized d states with the GW@LDA+U approach. *Physical Review B.* 2010, V. 82, P. 045108(1)-045108(16).
108. Винецкий В.Л., Чайка Г.Е. Теория рекомбинационно-стимулированных атомных скачков в неметаллических кристаллах. *ФТТ*, 1986, Т. 28, №11, С. 3389-3395.
109. Lysenko, S., A.J. Rua, V. Vikhnin, J. Jimenez, F. Fernandez, and H. Liu. Light-Induced Ultrafast Phase Transitions in VO_2 Thin Film. *Applied Surface Science.* 2006, V. 252, № 15, 5512–5515.
110. Furukawa T. Structure and Properties of Ferroelectric Polymers. *Key Engineering Materials.* 1994, V. 92–93, P. 15–30.
111. Кочервинский В.В. Свойства и применение фторсодержащих полимерных пленок с пьезо- и пироактивностью. *Успехи химии.* 1994. Т. 63, № 4. С. 383–388.
112. Bune, A., Fridkin, V., Ducharme, S. L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin, A. Zlatkin. Two-dimensional ferroelectric films. *Nature.* 1998, V. 391, P 874–877.
113. Кузнецова Н.И. Диэлектрические и оптические свойства сегнетоэлектрических полимерных пленок. Дис. канд. физ.-мат. наук. М. 2002. 128 с.
114. Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1989, 551 с.
115. Cavallo C., Pascasio F.Di, Latini A., Bonomo M., Dini D., .Nanostructured Semiconductor Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Nanomaterials.* 2017, V. 2017, Article ID 5323164, 31 p.
116. Горяев М.А., Смирнов А.П. Люминесценция адсорбированного на стеарате серебра

- красителя и сенсбилизация фототермографических материалов. Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2015. № 173, С. 50-54.
117. Spitler M.T., Parkinson B.A. Dye sensitization of single crystal semiconductor electrodes. *Acc. Chem. Res.* 2009, V. 42, № 12, P. 2017-2029.
118. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск, изд. СО АН СССР, 1988, 316 с.
119. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М. Химия, 1990, 312 с.
120. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., Наука, 1967, 456 С.
121. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., "Наука", 1972, 263 С.
122. Левшин Л.В., Павленко Ю.Р., Рууге Э.К., Рыжиков Б.Д. и др. Влияние сольватации на характер бруоновского вращения молекул бензокарболина в спиртовых растворах. *Вестн. Моск. Университета. Сер.3. Физика. Астрономия.* 1982, Т.23, N 4, С.80-83.
123. Салецкий А.М. Спектроскопия фотофизических процессов в гетерогенных молекулярных системах. Дис. док. физ.-мат. наук М. 1998. 470 с.
124. Южаков В.И. Влияние температуры на спектрально - люминесцентные свойства растворов родаминовых красителей. *Ж.П.С.*, 1984, N 1, С. 61-65.
125. Kubo R.A. *Fluctuation, Relaxation and Resonance in magnetic systems.* Ed. by E.W. Tev-Naar, Edinburg, London, 1961, P. 23-78.
126. Бойцов В.М., Южаков В.И. О природе вибронных спектров растворов родаминовых красителей. *Опт. и Сп.*, 1986, Т.61, В.5, С. 966-969.
127. Непорент Б.С. Молекулярная фотоника. Л., "Наука", 1970, С. 18-44.
128. Schenzle A., Brewer R.G. Optical coherent transients: Generalized two-level solutions. *Phys.Rev.*, 1976, V.A 14, № 5, P. 1756-1765.
129. Коява В.Т., Попечиц В.И., Саржевский А.М. Межмолекулярные взаимодействия и их влияние на спектрально-поляризационные зависимости флуоресценции.- *Опт. и Сп.*, 1980, Т. 48, № 5, С. 896-902.
130. Naumov A.V., Gorshchev A.A., Vainer Y.G., Kador L., Kohler J. Impurity spectroscopy at its ultimate limit: relation between bulk spectrum, inhomogeneous broadening, and local disorder by spectroscopy of (nearly) all individual dopant molecules in solids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, V. 13, № 5, P. 1734-1742.
131. Kinoshita S., Nishi N., Kushida T. Stochastic behavior of the dynamic stokes shift in Rhodamine 6G. *Chem. Phys. Letters.*, 1987, V. 134, № 6, P. 605-609.
132. Левшин Л.В., Струганова И.А., Толеутаев Б.Н. Влияние флуктуационных перестроек сольватов на флуоресценцию растворов красителей. *Опт. и Сп.*, 1988, Т.64, В.2, С. 314-319.

133. Головин Н.Б., Мелищук М.В., Шпак М.Т. Применение метода моментов для анализа неоднородно уширенных спектров люминесценции красителей. Укр. физ. журнал, 1986, Т. 31, № 3, С. 338-341.
134. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., 1983, 336 с.
135. Коява В.Т., Сакович В.В., Саржевский А.М. Влияние межмолекулярных взаимодействий на "элементарные" спектры флуоресценции растворов сложных молекул. Опт. и Сп., 1985, Т. 58, № 2, С. 346-349.
136. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. Госиздатфизматлит, 1959, 288 с.
137. Капинус Е.И., Кучерова И.Ю., Дилунг И.И. Влияние температуры на тушение флуоресценции феофитина толухиноном. Теоретическая и экспериментальная химия. 1985, № 1, С. 115-118.
138. Леоненко И.И., Александрова Д.И., Егорова А.В., Антонович В.П.. Аналитическое применение эффектов тушения люминесценции. Методы и объекты химического анализа. 2012, Т. 7, № 3, С. 108-125.
139. Бушук Б.А., Рубинов А.Н., Ступак А.П. Неоднородное уширение спектров растворов красителей, обусловленное межмолекулярной водородной связью. Укр. физ. журнал. 1987, Т. 33, № 5, С. 934-938.
140. Еременко А.М., Смирнова Н.П., Чуйко А.А. Природа центров кремнезема, активных в хемосорбции ароматических молекул. Кинетика и Катализ, 1987, Т.28, В.5, С.1158-1162.
141. Благовещенский В.В., Янкович В.Н., Еременко А.М. Электронные спектры адсорбционных комплексов антрацена на гидроксильной поверхности силикагеля и аэросила. Журн. Физ. Хим., 1987, Т. 61, № 11, С. 2990-2994.
142. Янкович В.Н., Осипов В.В., Еременко А.М., Чуйко А.А. Фотофизика пирена, адсорбированного на аэросиле. ТЭХ, 1987, № 1, С. 121-125.
143. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Исследование электронных спектров молекул красителей различных классов, адсорбированных силикатной мелкопористой матрицей. Опт. и Спектр. 1986, Т. 60, № 5, С. 932-936.
144. Еременко А.М., Бобонич Ф.М., Кость М.В. Электронные спектры поглощения и излучения нафталина, адсорбированных на цеолитах и некоторых аморфных сорбентах. Опт. и Спектр. 1973, Т. 35, № 2, С. 224-228.
145. Земский В.И., Либов С.В., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. Спектры флуоресценции органических молекул, адсорбированных в мелкопористом стекле и их релаксация у поверхности. Журн. Физ. химии, 1985, Т. 59, № 1, С. 167- 171.
146. Гордеева Ю.А., Салецкий А.М. Влияние размеров пор силикатного стекла на степень

- ассоциации. молекул красителей. Журн. прикл. спектр. 2006. Т. 73. № 6. Р. 824–827.
147. Бахшиев Н.Г., Богомолов В.Н., Киселев М.Б. Флуоресценция и ориентационная упорядоченность молекул красителей в ультратонкоканальной матрице. Опт. и Спектр., 1988, Т. 64, № 2, С. 439-441.
148. Еременко А.М., Смирнова Н.П., Косицкая Т.Н., Чуйко А.А. Электронные спектры красителя акридинового желтого в матрице двуокиси кремния. Журн. прикл. спектр. 1984, Т. 36, № 5, С. 742-747.
149. Stanishevsky I., Solov'ev K., Egorova, G. Burning of spectral holes and fine-structure fluorescence of octaethylporphine in polyethylene at 77 K. Journal of Applied Spectroscopy. 1992. V. 56, P. 155-159.
150. Быковская Л.А., Куликов С.Г., Еременко А.М., Янкович В.Н. Низкотемпературные спектры флуоресценции антрацена, адсорбированного на поверхности кремнезёмов при селективном лазерном возбуждении. Опт. и Спектр. 1988, Т. 64, № 2, С. 320-324.
151. Basche Th., Brauchle C. Fluorescence Line Narrowing and Persistent Spectral Hole Burning of Cresyl Violet Adsorbed on Heterogeneous Surfaces. J. of Phys. Chem., 1988, V. 92, № 18, P. 5069-5072.
152. Lieberherr M., Fattinder Ch., Lukosz W. Optical - environment - dependent effects on the fluorescence of submonomolecular dye layers on interfaces. Surface Sci. 1987, V. 189/190, 1-3, P. 954-959.
153. Земский В.И., Либов С.В., Сечкарев А.В. Влияние релаксационных процессов на поляризацию флуоресценции органических молекул, адсорбированных в пористом стекле. Журн. прикл. спектр. 1987, Т. 26, № 1, С. 60—64.
154. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М. 1984, 592 с.
155. Einfeld A., Braun L., Strunz W.T., Briggs J.S. Vibronic energies and spectra of molecular dimers. The Journal of Chem. Phys. 2005, V. 122, P. 134103(1-10).
156. Вышкварко А.А., Пащенко В.З., Плотников Г.С. Кинетика дезактивации фотовозбужденных молекул родамина В, адсорбированных на поверхности кварца. Хим. Физика, 1989, Т. 8, № 2, С. 180-184.
157. Колесников Ю.Л., Новиков А.Ф. Неоднородное уширение электронных спектров молекул красителей в нанопористом стекле. Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2012, № 5 (81) С. 123-128.
158. Leither A., Lippitsch M.E., Draxler S., Riegler M., Anssenegg F.R. Fluorescence properties of dyes adsorbed to silver islands, investigated by picosecond techniques. Appl. Phys. 1985, V. B.36, P. 105-109.
159. Горяев М.А. Квантовый выход и спектры люминесценции красителей в

- адсорбированном состоянии. *Опт. и Спектр.*, 1981, Т.51, В.6, С.1016-1020.
160. Nagarajan N., Paramaguru G., Vanitha G., Renganathan R. Photosensitization of Colloidal SnO₂ Semiconductor Nanoparticles with Xanthene Dyes. *Journal of Chemistry*. 2013, V. 2013, Article ID 585920, 7 p.
161. Акимов И.А., Горяев М.А. Фотопроцессы в полупроводниках с адсорбированным красителем. *Журн. Физ. Хим.* 1984, Т. 58, № 5, С. 1104-1107.
162. Hua Su, Yufeng Nie, Qianlu Sun, Linliang Yin, Jian Li, Xing-Hua Xia, Weigao Xu, Wei Wang. Spatiotemporally Controlled Access to Photoluminescence Dark State of 2D Monolayer Semiconductor by FRAP Microscopy. *Advanced Functional Materials*. 2022, V. 32. P. 2107551(1-8).
163. Liang Y., Moy P.F., Poole J.A. Ponte Goncalves A.M. Fluorescence of Rhodamine B on Semiconductor and Insulator Surfaces: Dependence of the Quantum Yield on Surface Coverage. *J. Phys. Chem.*, 1984, V.88, N 12, P.2451-2455.
164. Spitler M., Calvin M. Electron transfer at sensitized NiO electrodes. *J. Chem. Phys.*, 1977, V.66, N 10, P.4294-4305.
165. Ponte Goncalves A.M. Fluorescence of Dye Molecules Adsorbed on Semiconductor Surfaces. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1989, V. 47, P. 403-417
166. Beneking C., Heiland G. Fluorescence of a merocyanine dye adsorbed on ZnO crystals. *J. Luminescence*, 1989, V.43, P.9-24.
167. Сурин Н.М., Влияние электрического поля на оптические спектры сложных органических молекул. Дис. канд. физ.-мат. наук. 1984, 157 с.
168. Kador L., Haarer D. Optical detection of injected charge carriers in polymer films via Stark spectroscopy. *J. Apl. Phys.*, 1987, V.62, N 10, P. 4226-4230.
169. Дубинин Н.В. Эффект Штарка на молекулах бисмероцианинового красителя. *Опт. и Сп.*, 1977, Т.43, В.2, С.368-375.
170. Gygax H., Rebane A., Wild U.P. Stark effect in dye-doped polymers studied by photochemically accumulated photon echo. *Journal of the Optical Society of America B*. 1993, V. 10, № 7, P. 1149-1158.
171. Liand Y., Ponte Goncalves A.M. Picosecond Fluorescence Lifetime Measurements on Dyes Adcorbed at Semiconductor and Insulator Surfaces. *J. Phys. Chem.*, 1983, V. 87, № 1, P. 1-4.
172. Spitler M., Calvin M. Adsorbtion and oxidation of rhodamin B at ZnO electrodes. *J. Phys. Chem.*, 1977, V.67, N 11, P.5193-5200.
173. Киселев В.Ф., Львов Ю.М., Плотников Г.С., Постникова О.А. Оптическая память в структурах кремний - фталоцианиновые пленки Ленгмюра - Блоджетт. *Микроэлектроника*. 1990, Т. 19, № 4, С. 341-347.
174. Земский В.И., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. Спектрально-люминесцентное

- исследование поведения органических молекул в мелкопористой стеклянной матрице. ДАН СССР, 1982, Т. 267, № 6, С.1357-1360.
175. Fang Y., Zhou A., Yang W., Araya T., Huang Y., Zhao P., Johnson D., Wang J., Ren Z.J. Complex Formation via Hydrogen bonding between Rhodamine B and Montmorillonite in Aqueous Solution. *Scientific Reports*. 2018, V. 8, P. 229(1)-229(11).
176. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Исследование процессов релаксации красителей, адсорбированных на системе полупроводник - диэлектрик. *Поверхность. Физ. Хим. Мех.*, 1987, № 4, С. 145-147.
177. Беспалов В.А., Киселев В.Ф., Плотников Г.С., Салецкий А.М. Кинетики флуоресценции молекул красителей, адсорбированных на поверхности твердых тел. ДАН СССР, 1985, Т. 282, № 4, С. 911-914.
178. Гольцев В.Н., Каладжи М.Х., Кузманова М.А., Аллахвердиев С.И. Переменная и замедленная флуоресценция хлорофилла а – теоретические основы и практическое приложение в исследовании растений. Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2014. 220 с. ISBN 978-5-4344-0180-7
179. Fukumura H., Kikuchi K., Koike K., Kokubuni H. Temperature effect on inverse intersystem crossing of antracenes. *J. Photochem. and Photobiol., A. Chemistry*, 1988, V. 42, P. 283-291.
180. Demir H.V., Hern´andez Mart´inez P.L., Govorov A. Understanding and Modeling Forster-type Resonance Energy Transfer (FRET). *Springer Briefs in Applied Sciences and Technology*. Singapore: Springer, 2017. 40 p.
181. Shi J., Tian F., Lyu J., Yang M. Nanoparticle based fluorescence resonance energy transfer (FRET) for biosensing applications. *J. Mater. Chem. B*. 2015. V. 3. № 35. P. 6989-7005.
182. Pietraszewska-Bogiel A., Gadella T.W.J. FRET microscopy: from principle to routine technology in cell biology. *J. Microscopy*. 2011. V. 241. № 2. P. 111-118.
183. Булаков Д.В., Салецкий А.М. Процессы переноса энергии электронного возбуждения между молекулами люминесцентных красителей в микрогетерогенных системах на основе полимер мицеллярных растворов. *Опт. и спектр.* 2008. Т. 104. № 3. С. 423-426.
184. Пащенко В.З., Коновалова Н.В., Багдашкин А.Л., Горохов В.В., Тусов В.Б., Южаков В.И. Перенос энергии возбуждения в ковалентно связанных гетеродимерах порфиринов. *Опт. спектр.* 2012. Т. 112. № 4. С. 568-577.
185. Bodunov E.N., Antonov Yu.A., Simões Gamboa A.L. On the origin of stretched exponential (Kohlrausch) relaxation kinetics in the room temperature luminescence decay of colloidal quantum dots. *J. Chem. Phys.* 2017, V. 146, P. 114102(1-8).
186. Бодунов Е.Н., Берберан-Сантуш М.Н. дробно-экспоненциальная (stretch exponential) кинетика концентрационной деполяризации люминесценции и глубина проникновения молекул в среду. *Опт. и спектр.* 2015. Т. 119. № 1. С. 25-31.

187. Dexter D.L. A Theory of sensitized luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.*, 1953, V. 21, P. 836-850.
188. Inokuti M., Hirayama F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *J. Chem. Phys.*, 1965, V. 43, № 6, P. 1978-1989.
189. Беляков В.А., Васильев Р.Ф. Межмолекулярный перенос энергии в хемилюминесцентной системе окисления органических веществ в растворе. // В кн. Молекулярная фотоника. Наука, 1970, С. 70-86.
190. Forster Th. Zwischenmolekulare Energiewendening und Fluoreczenze. *Ann. der. Phys.*, 1948, V. 2, P. 55-75.
191. Галанин М.Д. Резонансный перенос энергии возбуждения в люминесцирующих растворах. В сб. Труды ФИАН, 1960, Т. 12 «Исследования по оптике», С. 3-15.
192. Allingerk., Blumen A. On the direct energy transfer to moving acceptors. *J. Chem. Phys.*, 1980, V. 72, № 8, P. 4608-4619.
193. Blumen A., Manz J. On the concentratin and time dependence of the energy transfer to randomly distributed acceptors. *J. Chem. Phys.*, 1979, V. 71, № 1, P. 4694-4702.
194. Twardowski K., Kusbu J. Reversible energy transfer and fluorescence decay in solid solutions. *Z. Nat. forsch. A. Phys., Phys. Chem. Kosmophys.*, 1988, V. 43 A, № 7, P. 627-632.
195. Sienicki K., Winnik M.A. Donor-acceptor kinetics in the presence of energy migration. Forward and reverse energy tranfer. *J. Chem. Phys.* 1988, V. 121, № 1, P. 163-174.
196. Bojarski C. Remarks and the concentrational Changes of the fluorescence decay time and quantum yield due to the energy transfer. *Asta Phys. Polon.*, 1983, V. A63, № 2, P. 251-258.
197. Erusting N.P., Kashre M., Kleinschmidt J., Drexhage K.H. Sub-picosecond time-resolved intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric dyes in solution. *J. Chem. Phys.*, 1988, V. 122, № 3, P. 431-442.
198. Гулис И.М., Комяк А.И. Особенности индуктивно - резонансного переноса энергии в условиях неоднородного уширения электронных уровней органических молекул. *ЖПС*, 1977, Т. 27, № 5, С. 841-845.
199. Рыжиков Б.Д., Левшин Л.В., Сенаторова Н.Р. О природе длинноволнового концентрационного смещения спектров люминесценции молекул красителей. *Опт. и Спектр.*, 1978, Т. 45, № 2, С.282-287.
200. Kolaric B., Baert K., Auweraer M.V.D., Vallee R.A.L., Clays K. Controlling the fluorescence resonant energy transfer by photonic crystal band gap engineering. *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 23. P. 5547- 5552.
201. Agranovich V.M., London R. *Surface Excitation*. North-Holland Publ. Amst. 1985, 658 p.
202. David L., Bernard J., Orrit M., Kottis P. Coherent Surface fluorescence versus thermally activated energy transfer to the bulk in the anthracene crystal. *Chem. Physics*, 1989, V. 132, №1-2,

P. 31-39.

203. Жевандров Н.Д., Ильиных Т.В. Исследование структуры примесных молекулярных кристаллов с помощью поляризации люминесценции. Труды ФИАН СССР, 1974, Т. 79, С. 145-169.
204. Лэм Дж. Введение в теорию солитонов. Мир, 1983, 295 с.
205. Давыдов А.С. Солитоны в молекулярных системах. Наук. думка, 1988. 304 с.
206. Powell R.C., Biass G. Energy transfer in concentrated system. Structure and bondings, 1980, V.42, P.43-96.
207. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Перенос энергии электронного возбуждения между адсорбированными молекулами красителя. Журнал прикл. спектр. 1987, Т. 46, № 6, С. 1011-1014.
208. Kemnitz K., Murao T., Yamazaki I., Nakasima N., Yoshihara K. Picosecond Fluorescence Measurement of submono- and mono- Layer of adsorbed Rhodamin B on a single crystal of naphthalene and on Glass. Chem. Phys. Lett., 1983, V. 101, № 4-5, P. 337-340.
209. Kemnitz K., Tamai N., Yamazaki I., Nakasima N., Yoshihara K. Fluorescence decays and spectral properties of rhodamine B in submono-, mono-, and multilayer systems. J. Phys. Chem., 1986, V. 90, № 21, P. 5094-5101.
210. Loring R.F., Fager M.D. Electronic excited state transport and trapping in one- and two-dimensional disordered systems. Chem. Phys., 1982, V. 70, № 1-2, P. 139-147.
211. Santos D.I., Brito Cruz C.H., Scarparo M., Zarzycki J., et al. Optical properties of dye molecules adsorbed on fractal structures. J. of Non-Crystalline Solids, 1986, V. 82, P. 165-170.
212. Champagnon B., Rousset J.L., Monteie A., Ferrari M. et al., Fast laserspectroscopy for determination of energy transfer on the fractal structure of silica-gels. J. Phys. Collog., 1987, V. 48, № с-7, P. с7/529-531.
213. Аймуханов А. К., Ибраев Н. Х., Селиверстова Е. В. Особенности триплет-триплетного переноса энергии в пленках ленгмюра-блоджетт. Журнал физической химии, 2010, Т. 84, № 11, С. 2115-2118.
214. Yonezawa Y., Mobius D., Kuhu H. Luminescence and excitation energy transfer in monolayer assemblies incorporating organic dye molecules. J. Appl. Phys., 1987, V. 62, № 5, P.2016-2027.
215. Bartnik E.A., Blinowska K.J. Efficient Energy Transfer in Langmuir-Blodgett Monolayers by Optimized Quantum Capture. Phys. Lett. A., 1989, V. 134, NNº 7, P. 448-450.
216. Свешникова Е.Б., Ермолаев В.Л. Индуктивно-резонансный электронно-колебательный перенос энергии как механизм безызлучательных переходов. Изв. АН СССР. Сер. Физическая, 1982, Т. 46, № 2, С. 226-231.
217. Bondybey V. E.. Experimental Studies of Nonradiative Processes in Low Temperature

- Matrices. In the book *Advances in Chemical Physics: Photoselective Chemistry*. V. 47, Part 2, 2007, P. 521-533.
218. Черняковский Ф.П., Ашиткова Н.С., Черняковская К.А. Превращение энергии электронно-колебательного возбуждения органических молекул, растворенных в полимерных стеклах. *Журн. Физ. Химии*, 1987, Т. 61, № 3, С. 715-720.
219. Ашиткова Н.С., Черняковский Ф.П., Щапов А.Н. Передача энергии электронно-колебательного возбуждения растворенных молекул в полимерную матрицу. *Высокомолекулярные соединения*, 1987, Т. 29, № 3, С. 838-840.
220. Pandya R, Chen RYS, Cheminal A, Thomas T, Thampi A, Tanoh A, Richter J, Shivanna R, Deschler F, Schnedermann C, Rao A. Observation of Vibronic-Coupling-Mediated Energy Transfer in Light-Harvesting Nanotubes Stabilized in a Solid-State Matrix. *J Phys Chem Lett*. 2018, V. 9, № 18, P. 5604-5611.
221. Perlík V, Seibt J, Cranston L.J., Cogdell R.J., Lincoln C.N. Savolainen J, Šanda F, Mančal T, Hauer J. Vibronic coupling explains the ultrafast carotenoid-to-bacteriochlorophyll energy transfer in natural and artificial light harvesters. *J Chem Phys*. 2015, V. 142, № 21, P. 212434(1-15).
222. Airinei A., Tigoianu R., Rusu E., Ortansa D.D. Fluorescence quenching of anthracene by nitroaromatic compounds. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2011, V. 6, № 3, P. 1265-1272.
223. Wu D., Sedgwick A., Gunnlaugsson T., Akkaya E., Yoon J., James T.D. Fluorescent chemosensors: The past, present and future. *Chemical Society Reviews*. 2017, V. 46, № 23, P. 7105-7123.
224. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках. М.: Мир, 1970, 399 с.
225. Коротков В.И., Холмогоров В.Е. Фотосорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах. Вып.4, Новосибирск, Ин-т катализа СО АН СССР, 1974, С. 96-103.
226. Брюханов В.В., Кецле Г.А., Левшин Л.В. Определение квантовых выходов фосфоресценции родаминовых красителей. *Опт. и Спектр.*, 1978, Т. 44, № 2, С. 392-394.
227. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М. Физматгиз. 1960, 339 с.
228. Хауффе К., Штехемессер Р. в кн.: *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках*. М.:Мир, 1969, С. 15-30.
229. Lorenz W., Engler C. Partial charge injection from Surface and adsorbate states into semiconductor space charge layers. *Surface. Sci.*, 1980, V. 95, P. 431-446.
230. Torenz W. Chemical Bond Formation Processes on Semiconductor Interfaces at Electronic Equilibrium or Nenequilibrium. *Phys. Stat. Sol. [b]*, 1987, V. 44, P. 585-599.
231. Zemel J.N. Theoretical description of Gas - Film Interaction on SnO₂. *Thin Solid Film*. 1988, V. 163, P. 189-202.

232. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров. *Успехи химии*. 2004, Т. 73, № 10, С. 1019-1038.
233. Тягай В.А., Ширшов Ю.М., Омельчук В.В. Импульсная адсорбция молекул на поверхности полупроводников и газовые датчики на ее основе. В кн. *Проблемы физики поверхности полупроводников*. Наукова думка, 1981, С. 126-129.
234. Lin J.Y., Xie W.M., He X.L., Wang H.C. A novel NO₂ gas sensor based on Hall effect operating at room temperature. *Applied Physics A*. 2016, V. 122, № 9, P. 801(1-6).
235. Козлов С.Н., Демидович Г.Б., Славова М.Л. Изотопный эффект в миграции ионов по поверхности двуокиси кремния. *Поверхность. Физ. Хим. Мех.* 1987, № 2, С. 152-154.
236. Nunes D., Pimentel A., Gonçalves A., Pereira S., Branquinho R., Barquinha P., Fortunato E., Martins R. Metal Oxide Nanostructures for Sensor Applications. *Semiconductor Science and Technology*, 2019, V. 34, № 4, paper 043001, 178 p.
237. Dobrokhoto V., Larin A. Multisensory Gas Chromatography for Field Analysis of Complex Gaseous Mixtures. *Chem. Engineering*. 2019, V. 3, № 1, P. 13(1-18).
238. Киселев В.Ф., Курьлев В.В., Тимашев С.В. Поверхностные явления в полупроводниках в биологии. *Активная поверхность твердого тела*. изд. ВИНТИ, М., 1976, С. 56-63.
239. Graunke T., Schmitt K., Wöllenstein J. Organic Membranes for Selectivity Enhancement of Metal Oxide Gas Sensors. *Journal of Sensors*. 2016, № 24, P. 1-22.
240. Nguyen H.H., Lee S.H., Lee U.J., Fermin C.D., Kim M. Immobilized Enzymes in Biosensor Applications. *Materials*. 2019, V. 12, № 1, P. 121(1-34).
241. Gopeb W. Solid state chemical sensors: atomistic models and research trends. *Sensors and Actuators*. 1989, V. 16, № 1-2, P. 167-193.
242. Fedorenko, G., Oleksenko, L., Maksymovych, N., Skolyar G., Ripko O. Semiconductor Gas Sensors Based on Pd/SnO₂ Nanomaterials for Methane Detection in Air. *Nanoscale Res. Lett.* 2017, V. 12, P. 329(1-9).
243. Dannelun H., Lundstrom I., Petersson L.-G. Hydrocarbon dissociation on palladium studied with a hydrogen sensitive Pb - metal - oxide - semiconductor structure. *J. Appl. Phys.*, 1988, V. 3, № 1, P. 207-215.
244. Maclay G.J., Steller J.R., Christesen S. Use of Time-dependent. Chemical Sensor Signals for Selective Identification., 1989, V. 20, № 3, P. 277-285.
245. Еременко А.М. Фотоника адсорбированных комплексов молекул ароматических углеводородов на поверхности дисперсного диоксида кремния. Автореф. дис. докт. хим. наук, М., 1989, 39 с.
246. Sharina A., Wolfbeis O.S. Unusually efficient quenching of the fluorescence of an energy transfer-based optical sensor for oxygen. *Anal. Chim. Acta*. 1988, V. 212, P. 261-265.

247. Homola J. (ed.). Surface Plasmon Resonance Based Sensors. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors. Series 4. Berlin: Springer Science. 2006, 252 p.
248. Сотников Д.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Детекция межмолекулярных взаимодействий, основанная на регистрации поверхностного плазмонного резонанса. Успехи биологической химии. 2015, Т. 55, С. 391–420.
249. Thorstensen J., Haugholt K.H., Ferber A., Bakke K.A.H., Tschudi J. Low-cost resonant cavity Raman gas probe for multi-gas detection. Journal of the European Optical Society - Rapid publications. 2014, V. 9, P. 14054(1-6).
250. Wong J.Y., Anderson R.L. Non-Dispersive Infrared Gas Measurement. IFSA Publishing. 2012, 120 p.
251. Palzer S. Photoacoustic-Based Gas Sensing: A Review. Sensors. 2020, V. 20, № 9, P. 2745(1-22).
252. Chizhov A., Romyantseva M., Gaskov A. Light activation of nanocrystalline metal oxides for gas sensing: Principles, achievements, challenges. Nanomaterials. 2021. V. 11, №. 4. P. 892-924.
253. Ионов С.П., Кондратьев В.А., Любимов В.С. Колебательная релаксация двухэлектронного состояния через промежуточный терм. ДАН СССР. 1984, Т. 277, № 2, С. 399-403.
254. Панова Т.В. Особенности структурных и электрофизических свойств нанокompозитов на основе ленгмюровских и химически осажденных пленок. Дисс. канд. физ.-матем. наук. М.: 2002, 131 с.
255. Enriquez, J. and X. Mathew, Influence of the Thickness on Structural, Optical And Electrical Properties of Chemical Bath Deposited CdS Thin Films, Solar Energy Materials and Solar Cells. 2003, V. 76, P. 313-322.
256. Панов В.В., Панова Г.Д., Шейнкман М.К. Долговременные релаксации проводимости, обусловленные фотостимулированной диффузией кислорода по межзеренным границам в пленках сульфида кадмия// Физика и техника полупроводников, 1992. Т. 26. № 1. С. 95–101.
257. Корнаухов А. П. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения. II. Использование модели. Кинетика и катализ. 1971, Т. 12, № 5, С. 1235-1241.
258. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu., Khamova T.V., Kopitsa G.P., Evzrezov A.N., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Chemoresistive gas-sensitive ZnO/Pt nanocomposites films applied by microplotter printing with increased sensitivity to benzene and hydrogen. Materials Science and Engineering: B. Advanced Functional Solid-State Materials. 2021. V. 271. P. 115233(1-11).
259. Gutman E.E., Kiselev V.F., Plotnikov G.S., Vibronic effects as a clue to the solution of the

- selectivity problem of semiconductor gas sensors, *Sens. Actuat. B: Chem.* 1997. V. 44, P. 468–473.
260. Li G.Q., Lai P.T., Zeng S.H., Huang M.Q., Li B., A new thin-film humidity and thermal micro-sensor with Al/SrNb_xTi_{1-x}O₃/SiO₂/Si structure, *Sens. Actuat.* 1999, V. 75, 70–74.
261. Lantto V., Golovanov V. A comparison of conductance behavior between SnO₂ and CdS gas-sensitive films, *Sens. Actuat. B: Chem.* 1995, V. 24–25, P. 614–618.
262. Miremadi B.K., Colbow K., Harima Y. CdS photoconductivity gas sensor as an analytical tool for detection and analysis of hazardous gases in the environment. *Review of Scientific Instruments.* 1997. V. 68. № 10. P. 3898-3903.
263. Gaiardo A., Fabbri B., Guidi V., Bellutti P., Giberti A., Gherardi S., Vanzetti L., Malag C., Zonta G. Metal Sulfides as Sensing Materials for Chemoresistive Gas Sensors. *Sensors.* 2016, V. 16, P. 296(1)-296(19).
264. Meishan L., Wei R., Rong W., Min Zh. CeO₂ Enhanced Ethanol Sensing Performance in a CdS Gas Sensor. *Sensors.* 2017, V. 17, № 7, P. 1577(1)-1577(7).
265. Navale S.T., Mane A.T., Chougule M.A., Shinde N.M., Kim JunHo, Patil V.B. Highly selective and sensitive CdS thin film sensors for detection of NO₂ gas. *RSC Advances*, 2014, V. 4, P. 44547-44554.
266. Keithley, Low Level Measurements, 5th ed., Keithley Instruments, Inc., Cleveland, OH, 1998, 119 p.
267. Mark P. The Role of Chemisorption in Current Flow in Insulating CdS Crystals, *J. Phys. Chem. Solids.* 1965, V. 26, P. 959-972.
268. Добровольский Ю.А. Физическая химия материалов с высокой протонной проводимостью. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Черноголовка, Институт проблем химической физики РАН, 2008 г. 323 с.
269. Анимца И.Е. Протонный транспорт в сложных оксидах. Екатеринбург: изд-во Урал. ун-та. 2014, 216 с.
270. Manabe, R. and Okada, S. and Inagaki, R. and Kazumasa, Oshima and Ogo, Shuhei and Sekine, Yasushi. Surface Protonics Promotes Catalysis. *Scientific Reports.* 2016, V. 6, № 1, Art. №: 38007, P. 2-7.
271. Kim Y., Noh C., Jung Y., Kang H. The Nature of Hydrated Protons on Platinum Surfaces. *Chemistry – A European Journal.* 2017, V. 23, № 69, P. 17566-17575.
272. Amdurskya N., Lin Y., Aho N., Groenhof G. Exploring fast proton transfer events associated with lateral proton diffusion on the surface of membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS).* 2019, V. 116, № 7, P. 2443–2451.
273. Карягин С.Н., Киселев В.Ф., Плотников Г.С., Фомин Ю.Д. Фотосенсибилизация электронных переходов в системе полупроводник - адсорбированные молекулы

- парабензохинона молекулами красителей. Теоретическая и экспериментальная химия. 1989, № 5, С. 545-550.
274. Golovanova G.F., Kiselev V.F., Kozlov S.N., Petrov A.S., Silaev E.A. On the Effect of Halogens on Proton Processes in Si-SiO₂ Structures. Phys. Stat. Sol. (a). 1981, V. 64, P. 177-186.
275. Griscom D.L. Electron spin resonance in glasses. J. Non-Cryst. Sol., 1980, v.40, № 1-3, P. 211-272.
276. Nicollian E.H., Berglund C.N., Schmidt P.F., Andrews J.M. Electrochemical Charging of Thermal SiO₂ Films by Injected Electron Currents. J. Appl. Phys. 1971, V. 42, № 13, P. 5654-5664.
277. Lisovskie I.P., Litovchenko V.G., Romanova G.P., Didenko P.E., Schmidt E.G. Proton release and defect creation in MOS structures due to high electric fields. Phys. Stat. Sol. (a) 1994, V. 142, № 1, P. 107-116.
278. Балагуров В.Я., Вакс В.Г. О случайных блужданиях частицы в решетке с ловушками. ЖЭТФ. 1973, Т. 65, С. 1939-1946.
279. Венкстерн С.А., Козлов С.Н. Миграция ионов по поверхности структур диэлектрик - полупроводник. Микроэлектроника. 1979, Т. 8, № 3, С. 239-244.
280. Родионова Е.В., Козлов С.Н., Демидович Г.Б. Перенос протонов по пленке адсорбированной влаги на поверхности диэлектрика. Поверхность. Физика, химия, механика. 1993, № 12, С. 41-46.
281. Курзаев А.Б., Козлов С.Н., Киселев В.Ф. Об электропроводности и молекулярной подвижности адсорбированной на поверхности двуокиси кремния воды. ДАН СССР. 1976, № 228, С. 877-880.
282. Таперо К.И. Эффекты низкоинтенсивного облучения в приборах и интегральных схемах на базе кремния. Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016, Т. 19, № 1. С. 5-21.
283. Константинова Е.А. Фотоэлектронные процессы в наноструктурированном кремнии со спиновыми центрами. Дис. док. физ.-мат. наук. 2007, 279 с.
284. Schulz M. Interface States at the Si-SiO₂ Interface. Surface Sci. 1983, v.132, p.422.
285. Pearton S.J., Haller E.E. Palladium- and platinum-related levels in silicon: Effect of a hydrogen plasma. J. Appl. Phys. 1983, v.54, p.3613-3615.
286. Grinev V.I., Kiselev V.F. On The Nature And Energy Spectrum Of Surface Recombination Centers. Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v.66, p.493-502.
287. Lundstrom K.I., Shivaraman M.S., Svensson C.M. Hydrogen-sensitive Pd-gate MOS-transistor. J. Appl. Phys. 1975, V. 46, P. 3876-3881.
288. Staebler D.L., Wronski C.R. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. Appl. Phys. Lett. 1977, V. 31, P. 292-295.

289. Kazanskii A.G., Kiselev V.F., Silaev E.A., Vavilov V.S. On the Role of Surface Phenomena in the Staebler-Wronski Effect. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1983, V. 76, P. 337-343.
290. Демидович Г.Б., Козлов С.Н., Родионова Е.В. Влияние поверхностной миграции заряда на высокочастотную емкость МДП-структур. *Поверхность*. 1992. №3. С. 62-68.
291. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. *Наук. Думка*. 1991. 672 с.
292. Громов С. П. Фотохромные свойства органических молекул. Москва, МИТХТ им. М.В.Ломоносова 2008, 50 с.
293. Cox M.J., Timber R.L.A., Bakker H.J., Park S., Agmon N. Distance-Dependent Proton Transfer along Water Wires Connecting Acid-Base Pairs. *Journal of Physical Chemistry A*. 2009, V. 113, № 24, P. 6599-6606.
294. Magnes, B.Z., Pines D., Strashnikova N., Pines E. Hydrogen-bonding interactions of photoacids: correlation of optical solvatochromism with IR absorption spectra. *Solid State Ionics*. 2004, V. 168, № 3-4, P. 225-233.
295. David O., Dedonder-Lardeux C., Jouvet C., Is there an excited state proton transfer in phenol (or 1-naphthol)-ammonia clusters? Hydrogen detachment and transfer to solvent: a key for non-radiative processes in clusters. *International Reviews in Physical Chemistry*. 2002, V. 21, № 3, P. 499-523.
296. Prémont-Schwarz M. Elementary solute-solvent interactions and the photophysical properties of photoacids. Doctoral Dissertation. Humboldt University of Berlin. 2013. 179 p.
297. Lee J. Competitive Ionic Hydration Involving Outer-Shell Solvent: Temperature Dependence. *J. Phys. Chem.* 1990, V. 94, № 1, P. 258-262.
298. Lee J. Time-Resolved Studies of "Salt Effects" on Weak Acid Dissociation. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, V. 111, P. 427-431.
299. Fillingim T.G., Zhu S.-B., Yao S., Lee J., Robinson G.W. Chemically Stiff Water: Ions, Surfaces, Pores, Bubbles and Biology. *Chem. Phys. Lett.* 1989, V. 161, № 4-5, P. 444-448.
300. Joshi, H; Antonov, L. Excited-State Intramolecular Proton Transfer: A Short Introductory Review. *Molecules*. 2021, V. 26, № 5, P. 1475(1-18).
301. Mohammed, O.F., Pines D., Dreyer J., Pines E. Nibbering E. Sequential proton transfer through water bridges in acid-base reactions. *Science*. 2005, V. 310, № 5745, P. 83-86.
302. Spies C., Shomer Sh., Finkler B., Pines D., Pines E., Jung G., Huppert D. Solvent dependence of excited-state proton transfer from pyranine-derived photoacids. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, V. 16, № 19, P. 9104-9114.
303. Spry D.B. Ultrafast Excited State Proton Transfer in the Condensed Phase and Nanoconfinement. Thesis Ph. D. in Chemistry. 2009, Stanford University, 254 p.
304. Zhang W., Chen J., Chen Q., He M., Pan B., Zhang Q. Effects of the surface chemistry of

- macroreticular adsorbents on the adsorption of 1-naphthol/1-naphthylamine mixtures from water. *Journal of Environmental Sciences*. 2005, V. 17, № 5, 782-785.
305. Raks V., Zaitseva N., Alekseev S.A., Zaitsev V.N. Solid-Phase Spectrophotometric Analysis of 1-Naphthol Using Silica Functionalized with m-Diazophenylarsonic Acid. *Nanoscale Research Letters*. 2016, V. 11, № 1, P. 149-156.
306. Forster Th. Deactivation by Proton Transfer in the Excited State. *Chem. Phys. Lett.* 1972, P. 17, № 3, P. 309-311.
307. Гринев В.И., Карягин С.Н., Киселев В.Ф., Оглоблин И.О. О характере энергетического спектра и природе центров поверхностной рекомбинации в кремнии. *Известия ВУЗов, Физика*. 1982, № 9, С. 94-97.
308. Козлов С.Н., Кузнецов С.Н. Исследование заряжения поверхности кремния при освещении. *ФТП*. 1978, Т. 12, № 9, С. 1680-1685.
309. Либрович Н.Б., Майоров В.Д. Ионно-молекулярный состав водных растворов H₂SO₄ при 25 °С // *Известия АН СССР. Сер. хим.* 1977, №3, С. 684-687.
310. Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Савельев В.А. Ион H₅O₆⁺ в колебательных спектрах водных растворов сильных кислот // *Докл. АН СССР*. 1975. Т. 225. № 6. С. 1358-1361.
311. Либрович Н.Б., Сакун В.П., Соколов Н.Д. Колебательный спектр гидратированного протона. *Теорет. и эксперим. химия*. 1978. Т. 14. № 4. С. 435-446.
312. Nikogosyan D.N., Oraevsky A.A., Rupasov V.I. Two Photon Ionization and Dissociation of Liquid Water by Powerfull Laser UV Radiation. *J. Chem. Phys.* 1983, V. 77, P. 131-143.
313. Шкловский Б.И. Модель поверхностной рекомбинации. *Письма в ЖЭТФ*. 1986, Т. 44, № 2, С. 95-98.
314. Флид В.Р. Химические преобразователи солнечной энергии. *Соросовский образовательный журнал*. 1999, № 9, С. 33-37.
315. Верховская К.И. Допированные сегнетоэлектрические полимеры. *Кристаллография*. 1994, Т. 39, № 5, С. 939-957.
316. Блинов Л.М., Верховская К.А., Палто С. Локальное поле в сегнетоэлектрических полимерах и его влияние на ориентацию молекул красителя. *Кристаллография*. 1996, Т. 41. № 2. С. 310-316.
317. Dhinojwala A., Wong G.K., Torkelson J.M. Quantitative Analysis of Rotational Dynamics In Doped Polymers Above And Below The Glass Transition Temperature: A Novel Application of Second-Order Nonlinear Optics. *Macromolecules*. 1992, V. 25, P. 7395—7397.
318. Dhinojwala A., Wong G.K., Torkelson J.M. Rotational Reorientation Dynamics of Disperse Red 1 in Polystyrene: α -Relaxation Dynamics Probed By Second Harmonic Generaion And Dielectric Relaxation. *J. Chem. Phys.* 1994, V. 100, № 8, P. 6046—6043.
319. Biscoglio M.. Photophysical studies of heterogeneous polymers: the effect of crystallinity on

- the distribution and mobility of probe molecules in partially crystalline polyethylene. *J. Phys. Chem. B.* 1999, V. 103, P. 9070—9079.
320. Колесников Ю.Л., Новиков А.Ф. Неоднородное уширение электронных спектров молекул красителей в нанопористом стекле. *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики.* 2012, № 5 (81), С. 123-127.
321. Рожкова Ю.А., Малкин В.М., Коротков В.И., Цыганенко А.А. Исследование адсорбции акридина на диоксиде кремния методами люминесцентной и ИК-спектроскопии. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика. Химия.* 2018, Т. 5 (63), № 1, С. 40-49.
322. Peteanu A.L., Chowdhury A., Locknar S.A. Premvardhan L. Using Stark spectroscopy to probe polymer and organic glass matrices.. *Inter-American Photochemical Society Newsletter.* 1999, V. 22, № 2. P. 1–13.
323. Hopkins N. Stanleyft.J. Measurement of the electronic properties of the flavoprotein old yellow enzyme (OYE) and the OYE:p-Cl phenol charge-transfer complex using Stark spectroscopy. *Biochemistry.* 2003, V. 42, P. 991-999.
324. Vasilev K., Doppagne B., Neuman T. Rosławska A., Bulou H., Boeglin A., Scheurer F., Schull G. Internal Stark effect of single-molecule fluorescence. *Nat. Commun.* 2022. V. 13, 677(1)-677(8).
325. Завацкий С.В., Пирятинский Ю.П. О локализации экситонов на структурных дефектах в пленках антрацена. *Укр. физ. журн.,* 1985, Т. 30, № 7, С. 1011-1016.
326. Валиев Р.Р. Квантовая химия в спектроскопии. Томск, 2018, 144 с.
327. Клопман Г.М., Ивенс Р.В. в кн.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. М.: Мир, 1980, С. 46-93.
328. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983, 293 с.
329. Гуртов В.А. Электронные процессы в структурах металл - диэлектрик - полупроводник. Петрозаводск, 1984, 116 С.
330. Зимогляд В.А., Климов Ю.А., Крылов М.В., Лукьянченко А.В. Комбинированный зонд для исследования вольт-фарадных характеристик ДП - структур. Труды VI республ. конференции: Физ. проблемы МДП - интегральной электроники, Киев, 1990, С. 91.
331. Незская Г.Е., Макарова О.В., Балакирев О.А., Потапов Н.П. Обнаружение электрически активных дефектов поверхности кремниевых пластин методом жидких кристаллов. *Поверхность. Физ. Хим. Мех.* 1989, № 9, С. 40-51.
332. Гриценко И.И., Кучеев С.И., Мошель И.В. Использование нематических жидких кристаллов для неразрушающего контроля изделий микроэлектроники. *Изв. АН СССР, сер. Физическая.* 1989, Т. 53, № 10, С. 2030-2045.
333. Барсков А.Г., Винценц С.В. Предпороговые фототермические деформации поверхности в процессах разрушения непрозрачных твердых тел под многократным

- воздействием сфокусированных лазерных импульсов. Физика твердого тела. 1994, Т. 36 № 9, С. 2590–2598.
334. Володин Б.Л., Емельянов В.И., Шлыков Ю.Г. Взрывное накопление точечных дефектов как механизм многоимпульсного разрушения поглощающих сред. Квант. электрон. 1993, Т. 20, № 1, С. 57–61.
335. Винценц С.В., Дмитриев С.Г., Шагимуратов О.Г. Квазиодномерный режим смещений и низкопороговые локальные разрушения поверхностей твердых тел при многократном лазерном облучении. Письма ЖТФ. 1996, Т. 22, №8, С. 8–12.
336. Островский И.В., Стебленко Л.П., Надточий А.Б.. Образование поверхностного упроченного слоя в бездислокационном кремнии при ультразвуковой обработке. Физика и техника полупроводников. 2000, Т. 34, №3, С. 257–260.
337. Emel'yanov V.I., Kashkarov P.K. Laser-induced defect formation in semiconductors. Applied Physics A. 1992, V. 55, P. 161–166.
338. Винценц С.В., Дмитриев С.Г., Захаров Р.А., Плотников Г.С. Пороговое влияние локального импульсного лазерного облучения на поверхностные состояния окисного слоя на реальной поверхности германия. Физики и техника полупроводников. 1997, Т. 31, № 5, С. 513–514.
339. Смоленский Г.А. (отв. ред.) Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука. 1985, 396 с.
340. Ворошилов К.А., Петровский В.И., Федотов Я.А. Сегнетоэлектрические пленки в микроэлектронике. Электрон. техника. Сер. 3, Микроэлектроника. 1989, № 1, С. 7-11.
341. Томашпольский Ю.Я. Пленочные сегнетоэлектрики. М.: Радио и связь. 1984, 192 с.
342. Wurfel P., Batra T.O., Jacobs J.T. Polarization Instability in Thin Ferroelectric Films. Phys. Rev. Lett. 1973, V. 30, № 24, P. 1218-1221.
343. Мухортов В.М., Толстоусов С.В., Бирюков С.В., Мухортов В.М., Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г. Некоторые особенности проявления сегнетоэлектрических свойств в пленках $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, выращенных на подложках из монокристаллов кремния. Журн. Тех. Физ., 1981, Т. 51, № 7, С. 1524-1528.
344. Алейников Н.М., Алейников А.Н. Способ измерения изменений поверхностного потенциала. Патент RU 2156983. 2000.
345. Городник Л.Б., Левшин Н.Л., Невзоров А.Н. Температурная зависимость поляризационного гистерезиса вольт-фарадных структур $\text{Al}-(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{TiO}_3\text{-Si}$. Вести. МГУ, Сер. 3. Физика. Астрономия. 1986. Т. 27. № 3. С. 84-86.
346. Петрухин А.Г., Петров А.В. Фотоинжекционные процессы в структуре $\text{Si} - \text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$. Поверхность. Физ., хим., мех. 1992, №8, с.124-127.
347. Бупежанова А.Б., Зингер М.А., Клементьева К.В., Захаров И.В. Применение

- высокотемпературной сверхпроводимости в электроэнергетических устройствах. Вестник ПГУ им. С. Торайгырова, Энергетическая серия. 2016, № 1, С. 51-61.
348. Стоякин В.В. ВТСП электроэнергетика в США. Информационный бюллетень «Сверхпроводники для электроэнергетики». М: НИЦ Курчатовский институт, 2013, Т. 10, № 4, С. 1–3.
349. Никонов А.А., Щербаков В.И. Сверхпроводниковые устройства для металлургии. Информационный бюллетень «Сверхпроводники для электроэнергетики». М: НИЦ Курчатовский институт, 2007, Т. 4, № 6, С. 7–8.
350. Смаев М.П. ВТСП для авиации. Информационный бюллетень «Сверхпроводники для электроэнергетики». М: НИЦ Курчатовский институт, 2007, Т. 4, № 5, С. 7–8.
351. American Superconductor Corporation (AMSC). Информационный бюллетень «Сверхпроводники для электроэнергетики». М: НИЦ Курчатовский институт, 2004, Т. 1, № 2, С. 5–9.
352. Зингер М.А. Клементьева К.В., Захаров И.В. Применение промышленных моторов с использованием высокотемпературной сверхпроводимости на морском флоте. Техника. Технологии. Инженерия. 2017, № 1 (3), С. 27-33.
353. Порохов Н.В. Высокотемпературные сверхпроводящие пленки для проводников третьего поколения. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, МГУ. 2019, 106 с.
354. Gouge M.J., Demko J., Duckworth R., Lindsay D.T., Rey C.M., Roden M.L., Tolbert J.C. Testing of an HTS power cable made from YBCO tapes. Applied Superconductivity, IEEE Transactions. 2007, № 17, P. 1708-1711.
355. Baldan C.A., Oliveira U.R., Bernardes A.A., Oliveira V.P., Shigue C.Y. Electrical and Superconducting Properties in Lap Joints for YBCO Tapes. J. Supercond. Nov. Magn. 2013, V. 26, P. 2089–2092.
356. Berger A.D. Stability of superconducting cables with twisted stacked YBCO coated conductors. Research Report Series (RR). MIT Plasma Science and Fusion Center. 2015, 142 p.
357. Kushida S., Tokutaka H., Hishimory K. et al. Effects of water on the resistance-temperature characteristics of YBaCuO oxides. Jap. J. Appl Phys. 1988, V.27. № 9, P. L1616-L1619.
358. Яфасов А.М., Коноров П.П. Эффект поля в соединении YBaCuO. Сверхпроводимость. Физ.Хим.Техн. 1989, Т. 2, № 10, С. 133-135.
359. Станкевич В.Г., Свечников Н.Ю., Казначеев К.В., Кинх Р.А. и др. Оптическое исследование тонких пленок YBa Cu O синхронным излучением в области 4 - 30 эВ. Письма в ЖЭТФ. 1988, Т. 47, № 6, С. 321-325.
360. Bortchagovski E.G., Lozovski V., Shilo S.A., Yurchenko I.A. The method of molecular luminescent markers on solids in the study of superconducting and structural phase transitions.

Physica C: Superconductivity. 1990, V. 165. P. 308-314.

361. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. Study of the surface glass transition behavior of amorphous polymer film by scanning force microscopy and surface spectroscopy. Polymer. 1998, V. 39, P. 4665-4673.

362. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Лазеры на основе сложных органических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1992, 330 с.

363. Дементьева О.В., Рудой В.М., Яминский И.В., Сухов В.М., Корытко М.Е., Шишлова А.В., Огарев В.А. Новый подход к исследованию поверхностных слоев стеклообразных полимеров. Сборник статей «Структура и динамика молекулярных систем». 2000, № 7, С. 268-271.

364. Дементьева О.В., Карцева М.Е., Зайцева А.В., Букреева Т.В., Рудой В.М. Зондирование поверхностей стеклообразных полимеров и конструирование функциональных «двумерных» нанокомпозитов. Сборник статей «Структура и динамика молекулярных систем». 2002, № 9, С. 165-169.

365. Rudoy V.M., Zaitseva A.V, Dementeva O.V., Kartseva M.E., Yaminsky I.V. New approach to nanocomposite formation and study. Materials of 4th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-4), Lviv. 2002, P. 88-89.

366. Hall D.B., Hooker J.C., Torkelson J.M. Ultrathin Polymer Films near the Glass Transition: Effect on the Distribution of α -relaxation Times as Measured by Second Harmonic Generation. Macromolecules. 1997, V. 30, P. 667-669.

367. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г.. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.

368. Theodorou D.N. Variable-density model of polymer melt surfaces: structure and surface tension. Macromolecules. 1989, V. 22, P. 4578.

369. Mansfield K.F., Theodorou D.N. Molecular dynamics simulation of a glassy polymer surface. Macromolecules. 1991, V. 24, P. 6283.

370. Mayes A.M. Glass Transition of Amorphous Polymer Surfaces. Macromolecules. 1994, V. 27, P. 3114-3115.

371. Ngai K.L., Rizo A.K., Plazek D.J. Reduction of the Glass Temperature of Thin Freely Standing Films Caused by the Decrease of the Coupling Parameter in the Coupling Model. J. Non-Cryst. Solids. 1998, V. 235-237, P. 435-443.

372. Юдин С.Г. Полярные лэнгмюровские плёнки - получение и свойства. Дис. док. техн. наук, М. 1995, 372 с.

373. Комолов А.С. Полупроводниковые органические пленки на поверхности твердого тела. Дис. док. физ.-мат. наук. СПб. 2006, 420 с.

374. Александров А.И. Структура мезогенов в объемных образцах и пленках Ленгмюра-

Блоджетт. Дис. док. физ.-мат. наук. Иваново, 2012, 450 с.

375. Bune A., Fridkin V., Ducharme S. Blinov L.M., Palto S.P., Sorokin A.V., Yudin S.G., Zlatkin A.. Two-dimensional ferroelectric films. *Nature*. 1998, V. 391, P 874–877.
376. Блинов Л.М. Ленгмюровские пленки. *Усп. Физ. Наук*. 1988, Т. 155, № 3. С. 443–475.
377. Блинов Л.М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур. *Успехи химии*. 1983, Т. 52, № 8, С. 1263-1300.
378. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. 368 с.
379. Ivakin G.I., Klechkovskaya V.V., Sukhorukov G.B. Fabrication of thin crystal films of organic compounds. *Thin Solid Films*. 1994, V. 250, № 1-2. P. 238-242.
380. Ковальчук М.В., Клечковская В.В., Фейгин Л.А. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт. *Природа*. 2003, Т. 72, № 12, С. 45-48.
381. Рожкова Е.А., Краснов И.А., Суходолов Н.Г., Иванов Н.С., Янклович А.И., Подольская Е.П., Краснов Н.В. Исследование поверхностных свойств наноструктур (пленок Ленгмюра—Блоджетт), содержащих ионы железа, и определение их состава с привлечением методов масс-спектрометрии. *Научное приборостроение*. 2008, Т. 18, № 4, С. 54–60.
382. Акципетров О.А., Ахмедиев Н.Н., Мишина Е., Новак В.Р. Генерация второй гармоники в ленгмюровском монослое. *Письма в ЖЭТФ*. 1983, Т. 37, С. 175–179.
383. Беловолова Л.В., Масляницын И.А., Савранский В.В., Шигорин В.Д. Нелинейно-оптические свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт родаминовых красителей. *Квантовая Электроника*. 1996, Т. 23, № 6, С. 553-556.
384. Суходолов Н.Г., Иванов Н.С., Подольская Е.П. Новые материалы, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении. *Научное приборостроение*. 2013, Т. 23, № 1, С. 86–105.
385. Казак А.В., Юдин С.Г., Быкова В.В., Семейкин А.С., Надмолекулярная организация ленгмюровских пленок мезо-замещенных производных порфирина. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2011, № 2 (36), С. 52-58.
386. Львов Ю.М. Ленгмюровские пленки – получение, структура, некоторые применения. *Кристаллография*. 1987, Т. 32, № 3, С. 800-814.
387. Seto J., Nagai T., Ishimoto C., Watanabe H. Frictional properties of magnetic media coated with Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*. 1985, V. 134, № 1-3, P. 101-108.
388. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева)*. 2008, Т. LII, № 2, С. 92-100.
389. Дульцев Ф.Н. Тонкие пленки как основа химических и биологических сенсоров. Дис. док. хим. наук. Новосибирск, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО

РАН. 2007. 251с.

390. Суходолов Н.Г. Физико-химические свойства и структура пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих ионы переходных металлов. Дис. док. хим. наук. СПб. 2017, 302 с.
391. Khomutov G.B., Antipina M.N., Bykov I.V., Dembo K.A., Klechkovskaya V.V., Yurova T.V., Bohr J., Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L. Structural Studies of Langmuir-Blodgett Films Containing Rare Earth metal Cations. *Colloids and Surfaces, A*. 2002, V. 198-200, P. 261-274.
392. Букреева Т.В., Арсланов В.В., Гагина И.А., Плёнки Лэнгмюра-Блоджетт из солей жирных кислот двух- и трехвалентных металлов: стеараты Y, Ba, Cu //Коллоидный журнал 65, №2, 156, 2003
393. Yuchun Wang, Xuezhong Du, Lin Guo, Huijin Liu. Chain orientation and headgroup structure in Langmuir monolayers of stearic acid and metal stearate (Ag, Co, Zn, and Pb) studied by infrared reflection-absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 2006, V. 124, № 13, P. 134706(1-9).
394. Львов Ю.М., Фейгин Л.А. Получение и структура лэнгмюровских пленок УФН. 1987. 152, № 4. С. 698–701.
395. Могилевский Л.Ю., Дембо А.Т., Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Малоугловой рентгеновский дифрактометр с однокоординатным детектором. *Кристаллография*, 1984, Т. 29, № 3, С. 587–591.
396. Коновалов О.В., Фейгин Л.А. К методике нахождения структуры ленгмюровских пленок с малым числом слоев по данным рентгеновской рефлектометрии. *Докл. АН СССР*. 1991, 320, № 2, С. 334–338.
397. Карягин С.Н., Козлов С.Н., Плотников Г.С. О центрах оптической памяти на поверхности кремния адсорбционной природы. *Изв. вузов. Физика*. 1981. № 1. С. 92-96.
398. Кашкаров П.К., Петров А.В. Генерация дефектов в оксидном слое системы Ge-GeO₂ при лазерном облучении. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1984. № 5. С. 92-95.
399. Козлов С.Н., Плотников Г.С. Влияние легирования ионами металлов на оптическую зарядовую память в системе Ge-GeO₂. *Известия ВУЗов*. 1978, № 10, С. 105-109.
400. Chollet P. Determination by infrared absorption of the orientation of molecules in monomolecular layers. *Thin Sol. Films*. 1978, V. 52, P. 343-360.
401. Koichi Kobayashi, Kyo Takaoka, Shukichi Ochiai. Application of X-Ray photoelectron spectroscopy and Fourier Transform IR-Reflection absorption spectroscopy to studies of the composition of Langmuir-Blodgett films. *Thin Sol. Films*. 1988, V. 159, P. 267-273.
402. Urquhart R.S., Hoffmann C.L., Furlong D.N. Geddes N., Rabolt J., Grieser F. FTIR study of changes in orientation and chemistry of Langmuir-Blodgett films of cadmium arachidate during the formation of Q-state CdS particles. *J. Phys. Chem.* 1995, V. 99, P. 15987-15992.
403. Stommer R., English U., Pietsch U., Holy V. X-ray and neutron diffuse scattering from

- multilayers of fatty acid salt molecules. *Physica B*. 1996, V. 221, P. 284-288.
404. Хомутов. Г.Б., Яковенко С.Я., Юрова Т.В., Твердислов В.А. Взаимодействие катионов меди с ленгмюровским монослоем и образование медьсодержащих кластеров нанометровых размеров в монослоях и плёнках Ленгмюра-Блоджетт. *Микроэлектроника*. 1994, Т. 23, № 5, С. 29-40.
405. Kaganer V., Möhwald H., Dutta P. Structure and phase transitions in Langmuir monolayers. *Reviews of modern phys.* 1999, V. 71, № 3, P. 779-819.
406. Сривастава В.К. Ленгмюровские молекулярные плёнки и их применение. В сб.: *Физика тонких плёнок*. М.: Мир, 1977, Т. 7. С. 340-433.
407. Хакен Г. *Синергетика*. М.: Мир. 1980, 327 с.
408. Choi J., Dowben P.A., Borca C.N., Adenwalla Sh., Bune A.V., Ducharme S., Fridkin V.M., Palto S.P., Petukhova N. Evidence of dynamic Jahn-Teller distortions in two-dimensional crystalline molecular films. *Phys. Rev. B*. 1998, V. 59, P. 1819-1824.
409. Palto S., Blinov L., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N, Sorokin A, Verkhovskaya K., Yudin S, Zlatkin A. Ferroelectric Langmuir-Blodgett films showing bistable switching. *Europhys. Lett.* 1996, V. 34, № 6. P. 465-470.
410. Kepler R.G. , Anderson R.A. Ferroelectricity in polyvinylidene fluoride. *J. Appl. Phys.* 1978, V. 49, P. 1232-1235.
411. Kuhn H. Functionalized monolayer assembly manipulation. *Thin Sol. Films*, 1983, V. 99, № 1-3, P. 1-16.
412. Yudin S.G., Palto S.P., Khavrichev V.A., Mironenko S.V., Barnik M.I. Equipment for the preparation of polar and heterogeneous Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films* 1992, V. 210–211(part 1), P. 46-47.
413. Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Trans.* 2006, V. 18, P. 143-211.
414. Перцев М.А., Зембильготов А.Г. Микроскопический механизм переключения поляризации в полимерных сегнетоэлектриках. *Физика твердого тела*, 1991, т.33. № 1, С. 287–297.
415. Blinov, L.M.; Bune, A.V.; Dowben, P.A.; Ducharme, S.; Fridkin, V.M.; Palto, S.P.; Verkhovskaya, K.A.; Vizdrik, G.V.; and Yudin, S.G., Ferroelectricity at molecular level. *Phase Transitions*. 2004, V. 77, № 1–2, P. 161–173.
416. Верховская К.А. Допированные сегнетоэлектрические полимеры. *Кристаллография*. 1994, Т. 39, № 5, С. 939-957.
417. Bune, A., Fridkin, V., Ducharme, S.L. Blinov M., Palto S.P., Sorokin A.V., Yudin S. G. Zlatkin A. Two-dimensional ferroelectric films. *Nature*. 1998, V. 391, P. 874–877.
418. Блинов Л.М., Верховская К.А., Палто С.П., Сорокин А.В., Тевосов А.А. Локальное

- поле в полимерном сегнетоэлектрике и его влияние на упорядоченность молекул красителя. Кристаллография. 1996, Т. 41, № 2, С. 328-334.
419. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: 1983, 411 с.
420. Гейвандов А.Р., Юдин С.Г., Фридкин В.М., Дюшарм С. О проявлении сегнетоэлектрического фазового перехода в сверхтонких пленках поливинилиденфторида. Физика твердого тела. 2005, Т. 47, № 8, С. 1528-1532.
421. Плаксеев А.А. О существовании фазового перехода в сверхтонких сегнетоэлектрических пленках поливинилиденфторида. Дис. канд. физ.-мат. наук. М. 2011. 116 с.
422. Левшин Н.Л., Юдин С.Г. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических наноразмерных пленок и нанокристаллов на основе сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом. Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 2004, Т. 46, № 11, С. 1981-1984.
423. Torre G., Claessens C.G., Torres T. Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology; Chem. Commun. 2007, P. 2000–2015.
424. Witte G., Wolla C. Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics. J. Mater. Res. 2004, V. 19, № 7, P. 1889-1916.
425. Klyamer D, Sukhikh A, Nikolaeva N, Morozova N, Basova T. Vanadyl Phthalocyanine Films and Their Hybrid Structures with Pd Nanoparticles: Structure and Sensing Properties. Sensors. 2020, V. 20, № 7, P. 1893(1-14).
426. Zhang Y., Learmonth T., Wang Sh., Matsuura A.Y., Downes J., Plucinski L., Bernardis S., O'Donnella C., Smith K.E. Electronic structure of the organic semiconductor vanadyl phthalocyanine (VO-Pc). J. Mater. Chem. 2007, V. 17, P. 1276–1283.
427. Fang Sh., Tada H., Mashiko Sh.. Enhancement of the third-order nonlinear optical susceptibility in epitaxial vanadyl-phthalocyanine films grown on KBr. Appl. Phys. Lett. 1996, V. 69, № 6, P. 767-769.
428. Зуев К.В. Химическое модифицирование фталоцианинов и их применение в гетерогенных системах. Дис. канд. техн. наук. М.: 2019. 169 с.
429. Ohta H., Kambayashi T., Hiarano M., Hoshi H., Ishikawa K., Takezoe H., Hosono H. Application of a transparent conductive substrate with an atomically flat and stepped surface to lateral growth of an organic molecule: vanadyl phthalocyanine. Adv. Mater. 2003, V. 15, P. 1258-1262.
430. Strohmaier R., Ludwig C., J. Petersen, B. Gompf, W. Eisenmenger. Scanning tunneling microscope investigations of lead-phthalocyanine on MoS₂; J. Vac. Sci. Technol. B. 1996, V. 14, P. 1079-1082.

431. Hu W.P., Liu Y.Q., Zhou S.Q., Xu D.F., Zhu D.B.. Highly ordered vacuum-deposited thin films of copper phthalocyanine induced by electric field; *Thin Solid Films*. 1999, V. 347, P. 299–301.
432. Ji Z.G., Wong K.W., Tse P.K., Kwok R.W.M., Lau W.M. Copper phthalocyanine film grown by vacuum deposition under magnetic field; *Thin Solid Films*. 2002, V. 402, P. 79–82.
433. Басова Т.В. Физико-химические закономерности формирования пленок фталоцианинов металлов. Дис. док. хим. наук. Новосибирск. 2011, 305 С.
434. Chen Q., Tada H., Yamada H., Matsushige K. Local Electrical Properties of Vanadyl Phthalocyanine Multilayers Studied by Atomic Force Microscopy; *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1999, V. 337, P. 505-509.
435. Wang H., Song D., Yang J., Yu B., Geng Y., Yana D. High mobility vanadyl-phthalocyanine polycrystalline films for organic field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* 2007, V. 90, 253510(1-3).
436. Левшин Н.Л., Юдин С.Г., Крылова Е.А., Златкин А.Т.. Структурный фазовый переход в лангмюровских пленках фталоцианина ванадила. *Журнал Физическом Химии*. 2008, Т. 82, № 11, С. 2135-2139.
437. Rauf M.A., Hisaindee S., Graham J.P., Nawaz M. Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Cu(II)-phthalocyanine and DFT calculations, *Journal of Molecular Liquids*. 2012, V. 168, P. 102-109.
438. Пахомов Г.Л., Травкин В.В., Лукьянов А.Ю., Стахира П.И., Костив Н.В. Тонкопленочные фотовольтаические ячейки на основе фталоцианина ванадила и фуллерена. *Журнал технической физики*. 2013, Т. 83, № 2. С. 74–81.
439. Ağırtaş M.S. "Fluorescence properties in different solvents and synthesis of axially substituted silicon phthalocyanine bearing bis-4-tritylphenoxy units: Heterocyclic Communications. 2020, V. 26, №. 1, P. 130-136.
440. Griffiths C.H., Walker M.S., Goldstein P. Polymorphism in Vanadyl Phthalocyanine; *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* 1976, V. 33, P. 149-170.
441. Wang H., Zhou Y., Roy V.A.L., Yan D., Zhang J., Lee C.-S., Polymorphism and electronic properties of vanadyl-phthalocyanine films, *Organic Electronics*. 2014, V. 15, № 7, P. 1586-1591.
442. Tamaki Y., Asahi T., Masuhara H. Nanoparticle formation of vanadyl phthalocyanine by laser ablation of its crystalline powder in a poor solvent. *J. Phys. Chem. A*. 2002, V. 106. P. 2135-2139.
443. Nilsson K., Ahlund J., Brenda B., Gothelid E., Schiessling J., Martinsson N., Puglia C.// *J. of Chem. Phys.* 2007, V. 127, P. 114702(1-9).
444. Tamaki Y., Asahi T., Masuhara H. Nanoparticle Formation of Vanadyl Phthalocyanine by Laser Ablation of Its Crystalline Powder in a Poor Solvent; *J. Phys. Chem. A*. 2002, V. 106, P.

2135-2139.

445. Panl Y.L., Wu1 Y.J., Chen L.B., Zhao Y.Y., Shen Y.H., Li F.M., Shen S.Y., Huang D.H. Structure and spectroscopic characterization of polycrystalline vanadylphthalocyanine (VOPC) films fabricated by vacuum deposition; *Appl. Phys. A.* 1998, V. 66, P. 569–573.
446. Martinot-Lagarde Ph. Flexo- and ferro-electricity observation of ferroelectrical monodomains in the chiral smectic C liquid crystals. *J. Phys. Colloques.* 1976, V. 37, № 3, P. 129–132.
447. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980, 344 с.
448. Shakya N. Studies of electronic transport in novel smectic and discotic liquid crystalline organic semiconductors. Diss. PhD, Kent State University, 2010? 147 p.
449. Островский Б.И., Рабинович А.З., Сонин А.С., Струков Б.А., Чернова Н.И. Сегнетоэлектрические свойства смектического жидкого кристалла. *Письма в ЖЭТФ.* 1979, Т. 25, № 2, С.80–83.
450. Kondo K., Takezoe H., Fukuda A., Kuze E. Temperature sensitive helical pitches and wall anchoring effects in homogeneous monodomains of ferroelectric Sm C* Liquid Crystals, nOBAMBC (n = 6-10). *Jpn. J. Appl. Phys.* 1982, V. 21, № 2, P. 224–229.
451. Lazarev V.V., Blinov L.M., Palto S.P., Yudin S.G. Electro-optical and ferroelectric switching of Langmuir-Blodgett films made of a chiral smectic-C liquid crystalline compound. *Thin Solid Films.* 2008, V. 516, № 24, P. 8905–8908.
452. Левшин Н.Л., Мартышов М.Н., Форш П.А., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. Исследование влияния адсорбции молекул метанола и йода на проводимость ленгмюровских пленок жидкого кристалла ТДОБАМБЦЦ. *Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия.* 2010, Т. 65, № 4, С. 89–91.
453. Левшин Н.Л., Форш П.А., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. Структурные фазовые переходы в ленгмюровских пленках жидких кристаллов. *Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия.* 2011, Т. 66, № 1, С. 25–27.
454. Левшин Н.Л., Юдин С.Г., Крылова Е.А., Златкин А.Т. Структурный фазовый переход в ленгмюровских пленках фталоцианина ванадила. *ЖФХ.* 2008, Т. 82, № 11, С. 2135–2139.
455. Гакель В.Р., Юдин С.Г., Дорошенко В.С., Давыдова Н.Н. Туннельная проводимость мономолекулярных органических пленок. *Электроника органических материалов. Сб. науч. тр., М.: 1985, С. 173-176.*
456. Bune A.V., Ducharme S., Fridkin V.M., Blinov L.M., Palto S.P., Petukhova N., Yudin S.G. Novel switching phenomena in ferroelectric Langmuir–Blodgett films. *Appl. Phys. Lett.* 1995, V. 67, № 26, P. 3975-3978.
457. Хлыбов С.В., Левшин Н.Л., Форш П.А., Юдин С.Г., Крылова Е.А., Назаров В.В. Влияние толщины ленгмюровских пленок жидких кристаллов на их электрофизические

свойства в сборнике "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2012", Т. 2, 2012, С. 146-148.

458. Томашпольский Ю.Я. Пленочные сегнетоэлектрики. М.: 1984, 193 с.

459. Yoshino K., Ozaki M., Agawa H., Shigeno Y. Thickness and temperature dependences of dielectric property and electro-optic effect in ferroelectric liquid crystal. *Ferroelectrics*. 1984, V. 58, № 1, P. 283-304.

460. Долганов В. К. Структуры и фазовые переходы в тонких жидкокристаллических пленках. *Усп. Физ. Наук*. 2005, Т. 175, № 7, С. 779-784.

461. Glogarova M., Pavel J. Behaviour of thin samples of ferroelectric liquid crystals. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1984, V. 114, № 1-3, P. 249-256.

1A. Vasiliev R.B., Lebedev A.I., Lazareva E.P., Shlenskaya N.N., Zaytsev V.B., Vitukhnovsky A.G., Yuanzhao Y., Kazuaki S. High-energy exciton transitions in quasi-two-dimensional cadmium chalcogenide nanoplatelets. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2017, V. 95, N 16. P. 165414(1)–165414(7).

2A. Saidzhonov B.M., Kozlovsky V.F., Zaytsev V.B., Vasiliev R.B.. Ultrathin CdSe/CdS and CdSe /ZnS core-shell nanoplatelets: The impact of the shell material on the structure and optical properties. *Journal of Luminescence*, 2019, V. 209. P. 170–178.

3A. Степанова У.А., Аль-Майяхи Х., Мурадова А.Г., Юртов Е.В, Зайцев В.Б. Получение эпоксиполимерного нанокompозита, содержащего квантовые точки CdSe. *Успехи в химии и химической технологии*. 2019, Т. 33, № 10, С. 53-55.

4A. Saidzhonov B.M., Zaytsev V.B., Berekchiian M.V., Vasiliev R.B. Highly luminescent copper-doped ultrathin CdSe nanoplatelets for white-light generation. *Journal of Luminescence*, 2020. V. 222. P. 117134(1)–117134(9).

5A. Saidzhonov B.M., Zaytsev V.B., Eliseev A.A., Grishko A.Y., Vasiliev R.B. Highly Luminescent Gradient Alloy CdSe_{1-x}S_x Nanoplatelets with Reduced Reabsorption for White-Light Generation. *ACS Photonics*, 2020, V.7, №11, P. 3188–3198.

6A. Aslanov L.A., Zaytsev V.B., Zakharov V.N., Kudryavtsev I. K., Senyavin V. M., Lagov P. B., Pavlov Yu. S. Nanosilicon stabilized with ligands: Effect of high-energy electron beam on luminescent properties. *Surf. Interface Anal.* 2020, V. 52, № 12, P. 957-961.

7A. Елопов А.В., Зайцев В.Б., Жигунов Д.М., Шандрюк Г.А., Ежов А.А., Меркалов А.С., Головань Л.А. Влияние полимера на спектр и кинетику фотолюминесценции квантовых точек селенида кадмия в аморфной и жидкокристаллической полимерных матрицах. *Изв. РАН, серия физическая*. 2019, Т. 83, № 1. С. 41–45.

8A. Головань Л.А., Елопов А.В., Зайцев В.Б., Ежов А.А., Жигунов Д.М., Карпов О.Н.,

- Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Тальрозе Р.В. Фотолюминесценция квантовых точек Cdse и Cdse/ZnS в аморфной и жидкокристаллической полимерных матрицах. Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2020. Т. 62, №6, С. 430–443.
- 9А. Saidzhonov B.M., Zaytsev V.B., Vasiliev R.B. Effect of PMMA polymer matrix on optical properties of CdSe nanoplatelets. Journal of Luminescence, 2021. V. 237, P. 118175(1)-118175(7).
- 10А. Зайцев В.Б., Левшин Л.В., Плотников Г.С., Салецкий А. М.. Изучение взаимодействия фотовозбужденных адсорбированных молекул с локальными заряженными центрами. Химическая физика, 1988, Т.7, С.731-733.
- 11А. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. Диагностика и управление поверхностными состояниями в структурах диэлектрик - полупроводник с помощью люминесцирующих молекулярных зондов. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1991. вып. 20, С. 71-78.
- 12А. Данилкин А.А., Висков А.С., Зайцев В.Б., Петров А.В. Электронные поверхностные состояния на $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1990, Т. 3, № 5, С. 968 -972.
- 13А. Данилкин А.А, Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Петров А.В., Плотников Г.С. Диагностика поверхности ВТСП методом молекулярной флуоресценции. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1991, Т. 4, N 4, С. 712 -715.
- 14А. Данилкин А.А, Зайцев В.Б. Исследование молекулярной люминесценции на поверхности ВТСП - керамики. Тезисы III Всесоюзной конференции “Физика окисных пленок”, Петрозаводск, 1991, т.1, С. 79.
- 15А. Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Рябчиков Ю.В. Особенности взаимодействия адсорбированных органических молекул с матрицей пористого кремния. Структура и динамика молекулярных систем, 2003, Т. 10, Часть 3, С. 37-40.
- 16А. Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Рябчиков Ю.В. Особенности фотолюминесценции органических молекул в пористом кремнии. Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия, 2004, №5, С. 29 - 31.
- 17А. Константинова Е.А., Кушников М.П., Зайцев В.Б., Кытин В.Г., Марикуца А.В., Трусов Г.В., Седегов А.С., Кашкаров П.К. Наноматериалы на основе диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью. Российские нанотехнологии, 2019, Т. 14, №5-6 С. 8–15.
- 18А. Константинова Е.А., Зайцев В.Б., Миннеханов А.А., Ле Н.Т., Кашкаров П.К. Влияние параметров спиновых центров на фотоактивность нанокристаллического диоксида титана в видимой области спектра. Кристаллография, 2020, Т. 65, №1 С. 130–137.
- 19А. Konstantinova E., Zaitsev V., Marikutsa A., Ilin A. Comparative study: Catalytic activity and rhodamine dye luminescence at the surface of TiO_2 -based nanoheterostructures. Symmetry,

2021, V. 13, № 9, P. 1758(1)-1758(12).

20А. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Левшин Н.Л., Новиков В.Н., Плотников Г.С., Пужляков А.Ф. Снижение температуры фазового перехода металл - полупроводник под действием света в системе VO_2 - краситель. Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 1988, Препринт № 7. 6 с.

21А. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Левшин Н.Л., Новиков В.Н., Плотников Г.С., Поройков С.Ю., Пужляков А.Ф. Влияние фотовозбужденных адсорбированных молекул красителя на фазовый переход полупроводник - металл. ДАН СССР, 1989, Т. 304, № 3, С. 649-652.

22А. Esaulkov M., Solyankin P., Zaitsev V., Parshina L., Mikhalevsky V., Novodvorsky O., Chernykh I., Zhanaveskin M., Shkurinov A. The use of dye photosensibilization to control light induced ultrafast phase transition of VO_2 films for terahertz applications. Materials of 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), Copenhagen, IEEE, 2016, pp. 1-2. ISSN: 2162-2035.

23А. Зайцев В.Б., Левшин Л.В., Плотников Г.С., Салецкий А.М.. Изучение взаимодействия фотовозбужденных адсорбированных молекул с локальными заряженными центрами. Химическая физика, 1988, Т. 7, С. 731-733.

24А. Беспалов В.А., Зайцев В.Б., Левшин Л.В., Плотников Г.С., Салецкий А. М. Влияние подложки на спектральные характеристики флуоресценции адсорбированных молекул красителей. Журнал прикладной спектроскопии, 1992. Т. 56, С. 787-792.

25А. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Плотников Г.С., Пономарев Ю.Е. Колебательная дезактивация молекул красителя на поверхности полупроводников в присутствии примесных адсорбированных молекул. Химическая физика, 1990, Т. 9, № 9, С. 1201-1205.

26А. Зайцев В.Б., Зотеев А.В., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. Вибронные эффекты в поверхностных фазах и молекулярная электроника. Вестник МГУ. Сер.3, физика, астрономия. 1992, Т. 33, № 2, С. 3-18.

27А. Zaytsev V.B., Zhukova A.A., Rumyantseva M.N., Dobrovolsky A.A., Calvo L. Gaskov A.M.. Antimony doped whiskers of SnO_2 grown from vapor phase. Journal of Crystal Growth, 2010, V. 312, № 3, P. 386-390.

28А. Zhukova A.A., Rumyantseva M.N., Zaytsev V.B., Zaytseva A.V., Abakumov A.M., Gaskov A.M. Pd nanoparticles on $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ whiskers: Aggregation and reactivity in CO detection. Journal of Alloys and Compounds. 2013, V. 565, P. 6–10.

29А. Vorobyeva N.A., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Kozlovskiy V.F., Soshnikova Yu M., Filatova D.G., Zaytsev V.B., Zaytseva A.V., Gaskov A.M. Doping effects on electrical and optical properties of spin-coated ZnO thin films. Vacuum. 2015, V. 114, 198–204.

30А. Forsh, E.A.; Zaytsev, V.B.; Martyshov, M.N.; Forsh, P.A.; Kashkarov, P.K. Optical and Photoelectrical Properties of Nanocrystalline Indium Oxide. Journal of Nanoelectronics and

Optoelectronics. 2015, V. 9, № 6, P. 762-765.

31A. Forsh E.A., Abakumov A.M., Zaytsev V.B., Konstantinova E.A., Forsh P.A., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Kashkarov P.K. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains. *Thin Solid Films*. 2015, V. 595. Part A. P. 25–31.

32A. Vorobyeva N., Rumyantseva M., Filatova D., Spiridonov F., Zaytsev V., Zaytseva A., Gaskov A. Highly sensitive ZnO(Ga, In) for sub-ppm level NO₂ detection: effect of indium content. *Chemosensors*. 2017. V. 5, № 2, P. 18(1)–18(11).

33A. Zaytseva A.V., Zaytsev V.B., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Zhukova A.A. SnO₂ Whiskers With Pd Nanoparticles For Sensor Applications. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2012, V. 7, № 6. P. 607–613.

34A. Linga K., Godik E., Krutov J., Zaitsev V.B., Shubin V.E., Shushakov D.A., Vinogradov S.L.. Novel sensor for ultrasensitive and single-molecule detection. *Proc. SPIE V. 6092, Ultrasensitive and Single-Molecule Detection Technologies*, 2006, P. 60920X1-60920X10.

35A. Linga K., Godik E., Levin E.V., Krutov J., Zaitsev V.B., Shubin V.E., Shushakov D.A., Vinogradov S.L. Bio-sensing: the use of a novel sensitive optical detector. *Proc. SPIE Vol. 6083, Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications*. 2006, P. 60830F1-60830F10.

36A. Жигунов Д.М., Зайцев В.Б., Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Чувствительный элемент сенсора для молекулярного анализа на основе щелевых кремниевых структур. Патент РФ RU129296. 20.06.2013, 10 с.

37A. Тимошенко В. Ю., Зайцев В. Б., Головань Л. А., Жигунов Д. М., Чувствительный элемент сенсора для молекулярного анализа. Патент РФ RU2524453. 27.07.2014, 12 с.

38A. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. Использование вибронных эффектов с целью повышения селективности полупроводниковых сенсоров для газового анализа. *Химическая физика*. 1992, Т. 11, № 8, С. 1081-1085.

39A. Плотников Г.С., Зайцев В.Б. Микроэлектроника: основы молекулярной электроники: учебное пособие для вузов. Москва, 2022, 166 с.

40A. Zaitsev V. B., Kebbecus B. Use Of Vibronic Phenomena In Adsorption Phase For Developing Of Semiconductor Gas Sensors. *Materials Science*. 2002. V. 20, № 3, P. 29-37.

41A. Зайцев В. Б., Зотеев А. В., Клечковская В. В., Панова Т. В., Плотников Г. С., Ракова Е. В., Степина Н. Д. Структура и фотоэлектрические свойства тонких пленок CdS, полученных химическим осаждением из водного раствора и выращенных под ленгмюровским монослоем жирной кислоты. *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. 2001, Том. 1. № 4. Приложение. С. 43 – 46.

42A. Зайцев В. Б., Зотеев А. В., Панова Т. В., Плотников Г. С. Влияние адсорбции на фотосенсибилизированную проводимость тонких пленок сульфида кадмия. *Химическая*

Физика. 1999, № 9, С. 35-38.

43A. Zaitsev V. B., Panova T. V. The use of vibronic resonance phenomena in semiconductor gas sensors. Applied Surface Science. 2000, V. 167, P. 184-190.

44A. Kebbekus B., Zaitsev V. Development of semiconductor-based adsorption-modified photosensitization (SAMP) sensors for a sensor array device for the monitoring of organic gases. EPA Center on Airborne Organics 1999 Annual Report. MIT. 1999, P. 16–21.

45A. Kebbekus B., Zaitsev V. Development of semiconductor-based adsorption-modified photosensitization (SAMP) sensors for a sensor array device for the monitoring of organic gases. EPA Center on Airborne Organics 2000 Annual Report. MIT. 2000, P. 86–91.

46A. Kebbekus B., Zaitsev V. Development of semiconductor-based adsorption-modified photosensitization (SAMP) sensors for a sensor array device for the monitoring of organic gases. EPA Center on Airborne Organics Final Report. MIT. 2002, P. 50 – 51.

47A. Zaitsev V., Rosty R., Kebbekus B. The testing of a semiconductor-based adsorption modified photosensitive sensor for its response to a volatile organic compound, oxygen, humidity and temperature. Sensors & Actuators - Part B - Chemical Sensors 2005. V. 107, P. 347-352.

48A. Зайцев В.Б., Козлов С.Н., Родионова Е.В. Сенсбилизация ионной миграции на поверхности диоксида кремния молекулами красителей. Поверхность. Физика, химия, механика, 1993, № 3, С. 85-88.

49A. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Ольшанский Д.И., Плотников Г.С. Фотоиндуци-рованная протонная проводимость на поверхности кварца. Химическая физика. 1995, Т. 14, № 5, С. 51-54.

50A. Зайцев В.Б., Ольшанский Д.И. Влияние природы поверхности на диссоциацию молекул натриевой соли 2-нафтол-6-сульфоукислоты. Журнал физической химии. 1996, Т. 70, № 6, С. 1148-1151.

51A. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Ольшанский Д.И., Плотников Г.С. Роль протонов в зарядении поверхности полупроводника. Вестник МГУ. Сер. 3, физика, астрономия. 1997, № 2, С. 24-28.

52A. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Ольшанский Д.И., Плотников Г.С. Взаимосвязь протонных и электронных процессов на поверхности полупроводника. Поверхность. Физика, химия, механика. 1998, № 7, С. 82-98.

53A. Zaitsev V.B. The ion phenomena on semiconductor and dielectric surfaces with photoacids. Surface Science. 1999, V. 1-3, № 433-435, P. 904-908.

54A. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Ольшанский Д.И., Плотников Г.С. Протоны в качестве источников флуктуационных полей на межфазной границе диэлектрик – полупроводник. Химическая физика. 1998, № 12, С. 29-32.

55A. Ефимова А.И., Зайцев В.Б., Болдырев Н.Ю., Кашкаров П.К. Оптика: инфракрасная

фурье-спектрометрия. М.: Юрайт, 2019. 144 с.

- 56А. Ефимова А.И., Болдырев Н.Ю., Зайцев В.Б., Казанцев Д.В. Современная инфракрасная спектроскопия: основные принципы, методы и приборная база. М.: МГУ, 2021, 380 с.
- 57А. Зайцев В.Б., Жидомирова С.Г., Плотников Г.С.. Штарковские сдвиги полосы флуоресценции молекул красителей, адсорбированных на поверхности полупроводника. Химическая физика. 1990, Т. 9, № 4, С. 485-492.
- 58А. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. Использование люминесцирующих молекул красителей для определения неоднородности поверхности ДП - структур. Тезисы VI Республиканской конференции “Физические проблемы МДП-интегральной электроники”. Киев, 1990, С. 90-91.
- 59А. Винценц С.В., Зайцев В.Б., Зотеев А.В., Плотников Г.С., Родионов А.И., Червяков А.В. Низкопороговое дефектообразование и модификации реальных поверхностей германия при упругих и упруго-пластических воздействиях импульсного лазерного луча. Физика и Техника Полупроводников. 2002, Т. 36, № 8, С. 947-952.
- 60А. Винценц С.В., Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Плотников Г.С. Генезис наноразмерных дефектов и разрушений в GaAs при многократном квазистатическом фотодеформировании микронных областей полупроводника. Физика и Техника Полупроводников. 2004, Т. 38, № 3, С. 257-264.
- 61А. Емельянов В.И., Зайцев В.Б., Плотников Г.С. Образование и эволюция наноструктур на поверхности полупроводников при лазерном неупругом фотодеформировании. Поверхность. 2008, № 5, С. 80-87.
- 62А. Vintsents S.V., Zaitseva A.V., Zaitsev V.B., Zoteyev A.V., Plotnikov G.S. Self-assembled nano-defects genesis caused by photodeformation of Ge, Si and GaAs surface. Extended Proceedings of ECOSS-22 Conference, Praha, Czech Republic, 2003, № 17041, 14 p.
- 63А. Зайцев В.Б., Петров А.В., Петрухин А.Г., Старостин В.В. Спектры адсорбированных молекул красителей на поверхности структур кремний - сегнетоэлектрик. Химическая физика. 1994, Т. 13, № 6, С. 106-110.
- 64А. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Петрухин А.Г., Плотников Г.С., Старостин В.В. Заряженные состояния в сегнетоэлектрических пленках на поверхности полупроводника. Поверхность. Физика, химия, механика. 1995, № 10, С. 71-79.
- 65А. A.V. Zaitseva, V.B. Zaitsev, V.M. Rudoy. The Study of Polystyrene Surface Layer Glass Transition and Nano-Mechanical Properties. Abstracts of AVS 50th International Symposium of the American Vacuum Society, Electronic Materials And Processing Division, Baltimore, MD, November 2-7, 2003, P. 433
- 66А. Zaitseva A.V., Zaitsev V.B., Rudoy V.M. The study of polystyrene surface layer glass transition by luminescent molecular probes. Surface Science. 2004, V. 566-568, Part 2, P. 821-825.

- 67А. Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Рудой В.М. Исследование процессов стеклования поверхностного слоя полистирола с помощью люминесцентных молекулярных зондов. Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2007, № 2, С. 40-43.
- 68А. Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Рудой В.М. Димеризация люминесцентных молекулярных зондов на поверхности полистирола. Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2007, № 4, С. 39-42.
- 69А. Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Руднева С.А. Исследование гетерогенности сегнетоэлектрических пленок Ленгмюра–Блоджетт с помощью молекулярных зондов. Химическая физика. 2003, Т. 22, № 3. С. 113-116.
- 70А. Зайцев В.Б., Пестова С.А., Плотников Г.С. Исследование структурных перестроек в тонких органических пленках с помощью молекулярных зондов. Поверхность. 2001, № 11, С. 53-57.
- 71А. Zaitsev V.B., Nevzorov A.N., Plotnikov G.S. Optical Properties of Ferroelectric Langmuir-Blodgett Films Impregnated With Dye Molecules. Materials Science. 2002, V. 20, № 3. - P.57-63.
- 72А. Зайцев В.Б., Коновалов О.В., Плотников Г.С., Фейгин Л.А., Яковенко Д.Л. Межфазные электронные локализованные состояния в структурах германий - ленгмюровские плёнки стеарата меди. Вестник МГУ, сер. 3, физика, астрономия, 1996, № 4, С. 53-58.
- 73А. Беляев В.В., Зайцев В.Б., Панова Т.В., Плотников Г.С., Занавескин М.Л. Влияние заряженных поверхностных электронных состояний на структуру тонких плёнок Ленгмюра-Блоджетт на поверхности полупроводников. Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2002, № 1, С. 44-48.
- 74А. Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Пестова С.А. Исследование тонких пленок органических и неорганических сегнетоэлектриков с помощью молекулярных зондов. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 1999, Том. 1. № 2. Приложение. С. 98 – 104.
- 75А. Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Пестова С.А. Исследование тонких пленок органических и неорганических сегнетоэлектриков с помощью молекулярных зондов. В ежегодном сборнике “Структура и Динамика Молекулярных систем”. Вып. 6, с. 274-277, Казань, 1999.
- 76А. Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Пестова С.А., Плотников Г.С., Юдин С. Г. Изменение адсорбционных свойств и спектров флуоресценции при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в пленках Ленгмюра-Блоджетт. Химическая Физика. 2000, № 5, С. 86-91.
- 77А. Зайцев В. Б., Плотников Г. С., Руднева С. А. Штарковские сдвиги полосы флуоресценции молекул красителей, адсорбированных в сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра-Блоджетт. Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2001, № 6, С. 54-58.
- 78А. Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Салецкий А.М. Оптические методы в исследовании

- структурных перестроек в тонких органических пленках. Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2009, № 3, С. 50-53.
- 79А. Зайцев В.Б., Зайцева А.В., Левшин Н.Л., Юдин С.Г. Влияние строения ленгмюровских пленок сополимера на протекание структурных фазовых переходов. Письма в ЖЭТФ. 2015, Т. 102, № 2, С. 130–134.
- 80А. Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Юдин С.Г. Изменение адсорбционных и оптических свойств сверхтонких ленгмюровских пленок фталоцианина ванадила вблизи фазового перехода. Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2009, № 2, С. 82–85.
- 81А. Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. Изменение оптических свойств ленгмюровских плёнок ТДОБАМБЦЦ при фазовом переходе. Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2011, Т. 66, № 1, С. 49–52.
- 82А. Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. Изменение оптических и электрофизических свойств ленгмюровских пленок жидких кристаллов при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013, № 1, С. 71–76.
- 83А. Zaitsev V.B., Levshin N.L., Khlybov S.V., Yudin S.G.. Changes in adsorption and optical properties of liquid crystal langmuir films at structural phase transition. Crystallography Reports. 2012, V. 57, № 7, P. 934–938.
- 84А. Zaitsev V.B., Levshin N.L., Khlybov S.V., Yudin S.G.. Phase Transition in Super Thin Liquid Crystal Films. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. V. 8, № 2, 2013, P. 188-192.
- 85А. Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. Изменение оптических свойств сверхтонких пленок жидкого кристалла ТДОБАМБЦЦ при фазовом переходе. Журнал физической химии. 2013, Т. 87, № 6, С. 1045–1048.
- 86А. Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Форш П.А., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. Структура и электрофизические свойства пленок жидких кристаллов, изготовленных по ленгмюровской технологии. ФТТ. 2014. Т. 56. № 2. С. 371 – 374.
- 87А. Зайцев В.Б., Зайцева А.В., Левшин Н.Л., Форш П.А., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. Влияние способов приготовления на свойства тонких пленок жидких кристаллов. Журнал физической химии. 2014, Т. 88, № 9, С. 1419–1424.
- 88А. Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. Изучение оптических свойств тонких пленок жидких кристаллов, изготовленных по различным технологиям. Ежегодный сборник статей “Структура и динамика молекулярных систем”. 2012, Т. 2, С. 142-146.