

## ЭФФЕКТ ФРАНЦА – КЕЛДЫША В ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ПОЛЕВОЙ ДЕСОРБЦИИ ТОНКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ

*С.Е.Егоров, В.С.Летохов, Е.В.Московец*

Сообщается об экспериментальном исследовании лазерно-стимулированной однофотонной полевой десорбции. Спектральная зависимость ее описывается на основе эффекта Франца – Келдыша. Соответствующий сдвиг границы фотопроводимости в аморфном слое антрацена составляет  $1,1 \pm 0,1$  эВ при величине электрического поля в вакууме  $4 \cdot 10^7$  В/см.

1. Туннельные процессы в твердых телах вызывают значительный интерес. В применении к молекулярным конденсированным средам наиболее развит метод туннельной спектроскопии, основанный на использовании М – Д – М структур<sup>1</sup>. Перспективным методом исследования туннельных процессов в атомных и молекулярных диэлектрических слоях является метод полевой десорбции<sup>2,3</sup>. Туннельная структура в этом случае – тонкий диэлектрический слой, напыленный в вакууме на острие металлического эмиттера (W, Pt, Ir и т.д.). В данной работе впервые сообщается о проявлении эффекта Франца – Келдыша в однофотонной лазерно-стимулированной полевой десорбции тонких молекулярных слоев.

2. Экспериментальная установка представляет собой полевой ионный микроскоп<sup>2</sup> с возможностью ввода лазерного излучения. Исследования лазерной стимуляции полевой десорбции проводились с молекулярными слоями антрацена, напыленными на вольфрамовую иглу при комнатной температуре. Использовалось излучение импульсных эксимерных лазеров и лазеров на красителях.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости интегрального количества  $N$  молекулярных ионов антрацена, десорбирующихся с острия в результате облучения импульсом эксимерного ХеСl ( $\lambda = 308$  нм) лазера в зависимости от (а) потока энергии лазерного излучения  $\Phi$  и (б) толщины адсорбированного слоя антрацена  $\Delta$ . Напряженность поля на острие в вакууме составляла  $4 \cdot 10^7$  В/см. Аналогичные линейные зависимости наблюдались в широком интервале напряженностей поля на острие на различных длинах волн лазерного излучения.

При уменьшении длины волны излучения наблюдалось монотонное нарастание эффективности  $\gamma$  лазерной стимуляции. Экспериментально измерялась эффективность стимуляции по отношению к эффективности на длине волны 308 нм ( $\hbar\omega = 4$  эВ):  $\gamma = \frac{N}{N_{308}} \cdot \frac{\Phi_{308}}{\Phi}$ . На рис. 2 приведена зависимость  $\gamma$  от энергии фотона лазерного излучения для нескольких экспериментальных лазеров и лазеров на красителях, измеренная при напряженности поля на острие  $4 \cdot 10^7$  В/см. На энергетической шкале отмечены энергия нижнего синглетного состояния  $\epsilon_{s_1}$ , граница зоны проводимости  $\epsilon_C$  и потенциал ионизации  $I_C$  кристаллического антрацена<sup>4</sup>, а также разница между потенциалом ионизации  $I_C$  и работой выхода электрона из вольфрама  $\phi$ .

Основные особенности наблюдаемой лазерно-стимулированной полевой десорбции: 1) линейная зависимость от потока энергии, указывающая на однофотонный механизм; 2) линейная зависимость от толщины адсорбированного слоя, указывающая на то, что стимуляция связана с процессом в объеме слоя; 3) наличие эффекта ниже красной границы поглощения кристаллического антрацена в отсутствие поля (и тем более ниже зоны проводимости); 4) монотонное увеличение эффективности стимуляции с ростом энергии фотона.

3. Лазерная стимуляция полевой десорбции, по-видимому, связана с ионизацией молекулярного слоя в электрическом поле, сопровождающейся поглощением фотона. Возможные элементарные процессы: а) фотоионизация, б) фотогенерация электронно-дырочных пар в материале эмиттера с последующим туннелированием электрона из молекулярного слоя на вакантный уровень в металле; в) резонансное поглощение фотона в слое с последующей туннельной ионизацией экситона; г) туннелирование, сопровождающееся поглощением фотона (эффект Франца — Келдыша). Перечисленная совокупность экспериментальных фактов качественно наиболее адекватно описывается с точки зрения эффекта Франца — Келдыша.

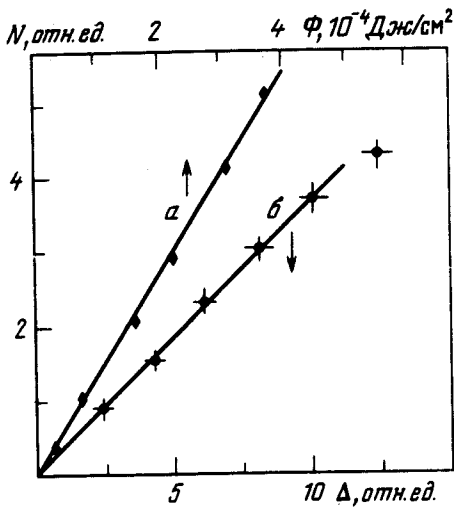


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость сигнала лазерно-стимулированной полевой десорбции от (а) потока энергии лазерного излучения (♦) и (б) толщины адсорбированного слоя антрацена (★)

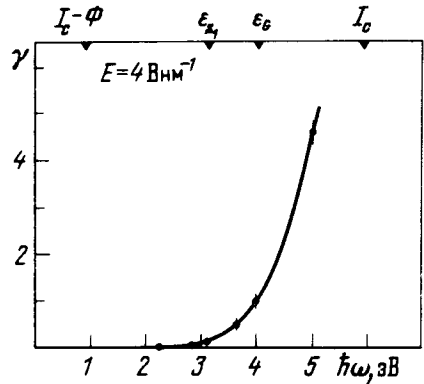


Рис. 2

Рис. 2. Эффективность лазерно-стимулированной полевой десорбции в зависимости от энергии фотона

Эффект Франца — Келдыша состоит в сдвиге границы собственного поглощения света в полупроводнике или диэлектрике в присутствии внешнего электрического поля<sup>5,6</sup>. В полях  $10^7 \div 10^8$  В/см, реализующихся в наших экспериментах, должны наблюдаться значительные сдвиги границы фотопроводимости.

Эффект Франца — Келдыша приводит к спектральной зависимости вида:

$$\alpha(\omega) \propto \exp\left\{-\left(\frac{\epsilon_0 - \hbar\omega}{\Delta\epsilon}\right)^{3/2}\right\}, \quad (1)$$

$$\Delta\epsilon = \left(\frac{9e^2 E^2 \hbar^2}{32\mu}\right)^{1/3} = 1,29 E^{2/3} \mu^{-1/3}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_0$  — расстояние между зонами, связанными туннельным переходом с поглощением фотона энергии  $\hbar\omega$ ,  $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$  — приведенная масса электрона и дырки,  $E$  — напряженность электрического поля в диэлектрическом слое. В последнем выражении  $\Delta\epsilon$  дано в эВ, напряженность поля  $E$  в  $10^8$  В/см = 1 В/Å,  $\mu$  — в массах свободного электрона. Подгонка экспериментальных данных для спектра эффективности лазерной стимуляции под выражение (1) дает:  $\epsilon_0 = 5,9 \pm 0,5$  эВ;  $\Delta\epsilon = 1,1 \pm 0,1$  эВ. Соответствующая кривая приводится на рис. 2.

Значение  $\epsilon_0$  совпадает с потенциалом ионизации кристалла антрацена, а не с шириной запрещенной зоны  $\epsilon_G = 4$  эВ, что выглядит довольно естественно. Действительно, даже в идеальном кристалле антрацена зоны возбужденных электронных состояний, в том числе зоны проводимости, имеют небольшую ширину около 0,1 эВ, соответствующие эффективные массы электронов и дырок в 5 — 20 раз превышают массу свободного электрона (см. <sup>4</sup>, стр. 268 — 269). Тонкий слой антрацена на вольфраме, по-видимому, является аморфным, соответственно уровни отдельных молекул хаотически распределены на ширине порядка 0,1 эВ и электроны и дырки локализованы. В этих условиях туннелирование с поглощением фотона эффективно происходит в состоянии, соответствующие ионизации слоя антрацена. Энергия ионизации аморфного слоя примерно равна энергии ионизации кристалла.

Основная неопределенность при оценках величины  $\Delta\epsilon$  связана с отсутствием данных о внутреннем электрическом поле. Имеются указания на то, что диэлектрическая проницаемость  $K$  в таких полях близка к единице. Положив для оценок  $\mu = 1$ ,  $K = 1$ , получаем  $\Delta\epsilon = 0,7$  эВ. Таким образом, полученное экспериментально значение  $\Delta\epsilon = 1,1$  эВ кажется довольно разумным.

Наблюдение однофотонной лазерно-стимулированной полевой десорбции молекулярных ионов открывает возможность реализации идеи лазерного фотоионного микроскопа <sup>7</sup>.

#### Литература

1. Khanna S.K., Lambe J. Science, 1983, 220, 1345.
2. Мюллер Э., Цонь Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972.
3. Veckey H. D. Principles of field ionization and field desorption mass spectrometry. Oxford: Pergamon, 1978.
4. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985.
5. Franz W. Z. Naturforsch., 1958, 13a, 484.
6. Келдыш Л.В. ЖЭТФ, 1958, 34, 1138.
7. Летохов В.С. Квантовая электроника, 1975, 2, 930.