

ная стабильность в сочетании с другими достоинствами ПЭЛИ на широкозонных полупроводниках позволяют использовать их в оптической метрологии для определения параметров широкого класса фотоприемников.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ермаков О.Н. Влияние температурных эффектов на характеристики полупроводниковых источников излучения. 4. П. Обзоры по электронной технике. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1987. В. 1 (1254). 54 с.
- [2] Коган Л.М. Полупроводниковые светоизлучающие диоды. М.: Энергоатомиздат, 1983. 208 с.
- [3] В е р е щ а г и н И.К. и др. Электролюминесцентные источники света / М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
- [4] К о з у а с h e н к о L.A., М а к h n i y V.P. Fourt. Intern. Conf. on II-VI Compounds. 17-22 September. 1989. Berlin (West). Th. P-46.
- [5] К а б а н о в а И.С., К о с я ч е н к о Л.А., М а х н и й В.П. // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы, 1986. В.5 (184). С. 74-76.
- [6] К о с я ч е н к о Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. В. 10. С. 1934-1939.
- [7] К а б а н о в а И.С. Генерационно-рекомбинационные, туннельные и лавинные процессы в контактах металл-фосфид галлия. Авт. канд. дис., Черновцы, 1988. 20 с.

Поступило в Редакцию

5 апреля 1990 г.

В окончательной редакции

29 октября 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 17, вып. 3

12 февраля 1991 г.

02; 11

© 1991

ЛАЗЕРНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛ ГАЗА

В.С. А к с е н о в, А.П. Б е л и к о в,

В.Д. Б о р м а н, В.И. Т р о я н,

А.В. Х м е л е в

Ранее в работах [1, 2] был установлен эффект лазерного инициирования восстановления CuO аммиаком при колебательном возбуждении NH_3 и стимулировании электронных переходов при поглощении в оксиде излучения лазера. Об увеличении скорости реак-

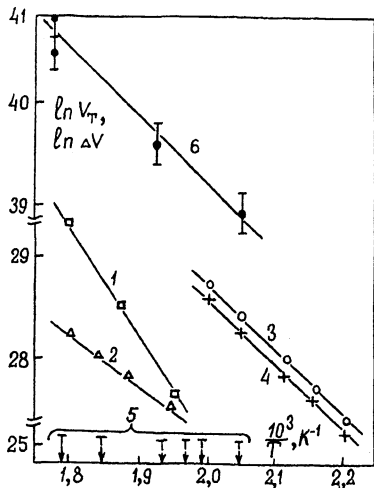


Рис. 1. Зависимость скорости термического (V) и лазерного ($\Delta V = V_{\text{лаз}} - V$) восстановления CuO (кр. 1, 2) и $\text{CuO}(\text{Pt})$ (кр. 3-6) при их облучении соответственно с $h\nu = 1.17$ эВ (кр. 1, 2) и $h\nu = 0.117$ эВ (кр. 3, 4) и при возбуждении NH_3 с $E_B = 0.116$ эВ (кр. 5) и $E_B = 0.232$ эВ (кр. 6) от величины обратной температуры.

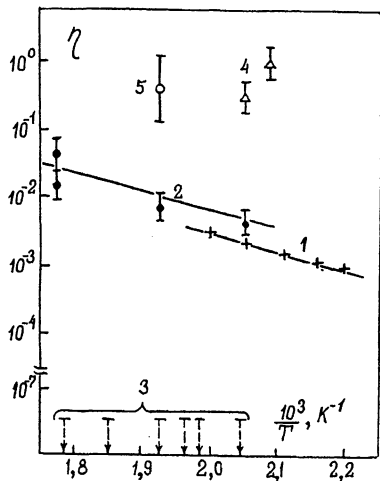


Рис. 2. Зависимость квантового выхода реакций восстановления $\text{CuO}(\text{Pt})$ (точки 1-3) и PtO (точки 4, 5) от величины обратной температуры. 1 - облучение $\text{CuO}(\text{Pt})$ с $h\nu = 0.117$; 2, 3 - возбуждение NH_3 с $E_B = 0.116$ эВ и 0.232 эВ соответственно; 4, 5 - колебательное [8] и электронное возбуждение NO_2 ($E_B = 2.5$ эВ).

ции травления Si при лазерном возбуждении полупроводника и газа SF_6 сообщалось в [3]. Однако механизмы указанных эффектов остаются невыясненными.

В данной работе установлены закономерности (методика проведения исследований аналогична использованной в работе [2]), указывающие на то, что ускорение восстановления оксидов металлов при наличии возбужденных молекул в газе связано с инициированием электронных переходов в оксиде при их релаксации на поверхности.

1. Увеличение скорости восстановления (V) поглощающих излучение оксидов CuO и CuO с примесью $\sim 1\%$ Pt аммиаком (не поглощающим излучение) на величину $\Delta V = V_{\text{лаз}} - V$ (рис. 1, кр. 2, 4) возможно при возбуждении непосредственно излучением электронных переходов в указанных оксидах из $2p$ зоны кислорода соответственно в $3d$ зону ($h\nu = 1.17$ эВ), либо гибридную зону [4] меди ($h\nu = 0.117$ эВ). В обоих случаях возникают активные [4, 5] в реакции восстановления оксидов

переходных металлов частицы O_5^- на поверхности ($O_5^{2-} \xrightarrow{h\nu} O_5^- + e$). При иницировании такого процесса в CuO барьер термической реакции восстановления $E_a = 0.97$ эВ (кр. 1) (т.е. ее лимитирующей [5] стадии $O_5^{2-} \xrightarrow{I} O_5^- + e$) снижается до значения $E_a = 0.56$ эВ (кр. 2), соответствующего последующей, теперь уже лимитирующей, стадии лазернестимулированной реакции



Такое же изменение лимитирующей стадии реакции имеет место при легировании CuO платиной, которая снижает барьер переноса электрона (0.97 эВ) до значения $E_a = 0.1$ эВ, по-видимому, вследствие образования гибридной зоны в запрещенной зоне CuO [4]. Об этом свидетельствует установленное по ИК-спектрам увеличение поглощения CuO при его легировании Pt в области $E \geq 0.1$ эВ ($k \approx 10^4$ см $^{-1}$ при $E_B = 0.11$ эВ). На таком оксиде $CuO(Pt)$ лазерное иницирование электронных переходов ускоряет реакцию (кр. 4), не изменяя E_a (ср. с кр. 3).

2. Иницирование реакции восстановления имеет место при энергиях возбуждения (E_B) молекул, соответствующих электронному каналу их релаксации на поверхности, и отсутствует при энергиях, соответствующих фононному каналу. Как видно из рис. 1, отношение скоростей восстановления $CuO(Pt)$ молекулами NH_3 , возбужденными на 2-й [6] ($E_B = 0.232$ эВ) и 1-й ($E_B = 0.116$ эВ) колебательные уровни (кр. 6,5) излучение CO_2 -лазера соответственно с интенсивностью $I \leq 10^7$ Вт/см 2 и $I \approx 10^2$ Вт/см 2 , составляет величину $> 10^7$ и не может быть объяснена существенно меньшим ($\leq 10^5$) отношением I (при близких коэффициентах поглощения NH_3 в обоих случаях $k = 10^{-2}$ см $^{-1}$ Тор $^{-1}$). Таким образом, энергия возбуждения существенно влияет на величину ΔV . Как видно из рисунка, иницирование реакции отсутствует (кр. 5) при $E_B = 0.116$ эВ. Это можно понять, если учесть, что, как показывают оценки в соответствии с [7], константа скорости фононной релаксации ($K_{\text{ф}} \leq 10^{12}$ с $^{-1}$) в случае дебаевской частоты $h\nu_D \sim E_B$ (для CuO $h\nu_D = 0.08$ эВ) превышает константу скорости электронной релаксации молекул на поверхности ($k_{эл} = 10^9 - 10^{11}$ с $^{-1}$)

При $E_B = 0.232$ эВ выполняется обратное соотношение $\frac{k_{эл}}{K_{\text{ф}}} \gg 1$, и в этом случае иницирование реакции имеет место (кр. 6). Отметим, что в выбранных условиях опыта ($P_{NH_3} = 0.05$ Тор), когда, как установлено, скорость реакции (1) не зависит от давления P_{NH_3} и от концентрации адсорбированных радикалов аммиака, ускорение реакции может быть связано лишь с увеличением концентрации O_5^- на поверхности (см. (1)).

3. Зависимости квантового выхода (η) лазернестимулированной реакции от T^{-1} совпадают в пределах ошибок измерений ΔV при поглощении излучения в оксиде и возбуждении молекул газа.

Величина η определялась выражением

$$\eta = \Delta V/Q, \quad (2)$$

где Q — поток возбужденных ($E_B = 0.232$ эВ) молекул NH_3 на поверхность (кр. 2), либо поток поглощенных квантов в поверхностном слое оксида (кр. 1), рассчитываемые с учетом установленных величин (см. выше). Из рис. 2 видно, что в обоих случаях инициирования реакции зависимости $\eta(T^{-1})$ совпадают в пределах ошибок опыта (кр. 1, 2).

4. Квантовый выход реакции возрастает с ростом E_B независимо от того, какие молекулы (газа-восстановителя либо примесного газа) и какие степени свободы возбуждаются. На рис. 2 представлены результаты исследования квантового выхода реакции восстановления $CuO(Pt)$ возбужденными молекулами NH_3 с $E_B = 0.116$ эВ (точки 3), $E_B = 0.232$ эВ (точки 2), а также восстановления PtO невозбужденными молекулами C_2H_4 , находящимися в смеси с электронно возбужденными излучением аргонового лазера ($E_B = 2.5$ эВ) молекулами NO_2 (точки 4). На рис. 2 представлены также данные из работы [8] по восстановлению PtO возбужденными на верхние колебательные уровни ($E_B \lesssim 2.5$ эВ) молекулами NO_2 (точка 5). В опытах к C_2H_4 добавлялся газ NO_2 при $p = 0.05$ Тор, что позволяло, как установлено методом РФЭС, проводить быстрое по сравнению с восстановлением PtO окисление поверхностных атомов Pt . Величина ΔV определялась по давлению невымораживающегося при 77 К газа NO , образующегося в реакции. Из рис. 2 видно, что квантовый выход реакции восстановления оксидов $CuO(Pt)$ и PtO возрастает с ростом E_B при возбуждении как молекул восстановителя (NH_3), так и примесных молекул (NO_2). При этом для разных возбуждаемых степеней свободы NO_2 с близкой энергией $E_B \approx 2.5$ эВ величина η не отличается в пределах ошибок опыта (точки 4, 5) и равна 10^{-1} .

Установленные закономерности позволяют предложить механизм инициирования восстановления оксидов возбужденными молекулами. Запишем систему уравнений для изменения концентраций частиц

$$M^* = \{NH_3, NO_2\}; \quad N = \{NO; N_2\}; \quad P_{adc} = \{NH; C_2H_4\}; \quad O_S^{2-}; \quad O_S^-$$

$$\frac{dM^*}{dt} = Q - k_{\varphi}[M^*][O_S^{2-}] - k_{эл}[M^*][O_S^{2-}], \quad (3)$$

$$\frac{dO_S^-}{dt} = k_{эл}[M^*][O_S^{2-}] - k_{рек}[O_S^-][e] - k_p[O_S^-][P_{adc}], \quad (4)$$

$$\frac{dN}{dt} = k_p[O_S^-][P_{adc}], \quad (5)$$

где $K_p, K_{рек}$ — константы скорости реакции и рекомбинации соответственно. Из решения (3-5) с учетом квазистационарности (3, 4) получим выражение для γ :

$$\gamma = \frac{dN}{Qdt} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K_{\phi}}{K_{эл}}\right) \left(1 + \frac{K_{рек}}{K_{\phi} [P_{адс}]\right)}, \quad (6)$$

позволяющее объяснить экспериментальные данные (рис. 2). При $E_B \approx \approx h\nu_D$ величина $\frac{K_{\phi}}{K_{эл}} \gg 1$. Оценки в соответствии с (6) показывают, что $\gamma < 10^{-6} - 10^{-7}$, что согласуется с установленной величиной $\gamma \leq 10^{-7}$ для восстановления $CuO(Pt)$. При $E_B \gg h\nu_D$ величина $\frac{K_{\phi}}{K_{эл}} \ll 1$, тогда из (6) следует

$$\gamma = \frac{1}{1 + \frac{K_{рек}}{K_p [P_{адс}]}} \quad (7)$$

что означает, что в этом случае γ определяется лишь процессами рекомбинации и реакции. Установленное в опытах отличие величин γ для восстановления PtO и $CuO(Pt)$ на 5 порядков качественно объясняет (см. (7)) отличие величин (точки 2, 4, 5 рис. 2). Таким образом, полученные результаты указывают, что инициирование восстановления оксидов металлов возбуждением молекул газа протекает вследствие электронной релаксации молекул на поверхности в условиях ее конкуренции с фононной релаксацией, реакцией, электронно-дырочной рекомбинацией.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Беликов А.П., Борман В.Д., Николаев Б.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 22. С. 1395.
- [2] Беликов А.П., Борман В.Д., Николаев Б.И. и др. // Химическая физика. 1985. Т. 4. № 8. С. 2030.
- [3] Chuang T.G. // Surf. Sci. Reports. 1983. N 3. P. 1.
- [4] Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981.
- [5] Захарченко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П. и др. Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. В. 1. С. 182.
- [6] Tablas F.G.M., Schmidt W.E., Cowra K.L. // Opt. Commun. 1976. V. 16. N 1. P. 136.
- [7] Жданов В.П., Замаараев К.М. // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 5. С. 112.

Поступило в Редакцию
2 октября 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 17, вып. 3

12 февраля 1991 г.

06.3; 12

© 1991

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МОД
НА ПРОСТРАНСТВЕННО-МОДУЛЯЦИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ ИНЖЕКЦИОННЫХ ЛАЗЕРОВ
С РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ
($\lambda = 1,58$ МКМ)

Р.А. Б о г о р о д и ц к а я, Э.М. Р а б и н о в и ч,
Г.А. С м о п я к о в

Инжекционные лазеры с распределенной обратной связью (РОС) являются чрезвычайно перспективными источниками излучения для высокоскоростных линий волоконно-оптической связи (ВОС), так как в них реализуется динамический режим работы, близкий к одночастотному. Однако в ряде случаев условия существования динамически одночастотного режима в РОС лазерах могут нарушаться. Особенно подвержены этому лазеры с однородной дифракционной решеткой [1], в которых может наблюдаться генерация мод на двух длинах волн, относительная интенсивность которых существенно зависит от тока инжекции и температуры [2]. При модуляции тока инжекции возможно переключение мод генерации, что неизбежно должно сказываться на характеристиках РОС лазера.

В настоящей работе исследовано влияние переключения мод РОС лазера с однородной дифракционной решеткой, обусловленное модуляцией тока инжекции, на наиболее важные для применения в линиях ВОС характеристики – пространственно-модуляционные. Исследования были выполнены с использованием РОС лазеров, созданных на основе *InGaAsP/InP* ($\lambda = 1,58$ мкм) с мезаэпипосковой зарощенной структурой, работающих при температуре 11-13 °С.

В целом установка для анализа характеристик РОС лазера была во многом аналогична установке, использованной ранее [3]. Для исследования пространственно-модуляционных характеристик излучения (ПМХИ) ток инжекции РОС лазера модулировался гармоническим сигналом в диапазоне звуковых и ультразвуковых частот. В дальней зоне излучения лазера располагался фотоприемник, апертура которого была ограничена щелью, ориентированной