

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МЕЛКИХ АКЦЕПТОРОВ В $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$

© Л.М.Гуцуляк, В.И.Иванов-Омский, Д.И.Цыпишка, А.М.Андружие

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 26 декабря 1995 г. Принята к печати 17 января 1996 г.)

Впервые в эпитаксиальных слоях $n-Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ наблюдалось фотовозбуждение мелких акцепторов с помощью метода фотоэлектрической магнитоспектроскопии. Наблюдаемые в спектрах полосы были идентифицированы как переходы из основного состояния акцептора ($1S_{3/2}\Gamma_8$) в его возбужденные состояния, которые образуются под уровнями Ландау легких дырок, и с зеemanовских подуровней состояния $1S_{3/2}\Gamma_8$ на зеemanовские подуровни состояний $3P_{5/2}\Gamma_8$ и $3P_{5/2}\Gamma_7$. Построена эмпирическая диаграмма этих компонент в магнитном поле. Расщепление полосы, связанной с уровнем Ландау $0a$, на три компоненты объясняется фотовозбуждением трех химически разных акцепторов (химический сдвиг основного состояния).

1. В настоящее время существует довольно большое количество полупроводниковых материалов, относящихся к узкозонным и используемых для изготовления фотоприемников инфракрасного излучения. Одним из наиболее изученных и широко используемых материалов этого типа является $Cd_xHg_{1-x}Te$. В качестве возможной альтернативы этому материалу в последнее время рассматриваются твердые растворы $Zn_xHg_{1-x}Te$. Они обладают схожими свойствами, но более стабильны и в структурном плане более совершенны [1]. Использование же четверных растворов $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ предоставляет дополнительные возможности для плавного изменения основных параметров материала [2]. При этом одной из важнейших задач, стоящих перед технологией, является получение довольно чистых кристаллов. В связи с этим весьма полезной должна оказаться информация о примесях, содержащихся в них. Такую информацию можно получить с помощью фотоэлектрической спектроскопии [3].

Спектроскопия в таких полупроводниках, как Ge, Si, InSb, достигла весьма серьезных успехов в диагностике химической природы акцепторов. Данных же об энергетических спектрах акцепторов в $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ в литературе практически нет. Этот факт, по-видимому, связан с тем, что пока еще трудно выращивать эти кристаллы в достаточно чистом виде.

Таблица 1. Параметры исследуемых образцов

Образец	A-210	A-235	A-238	A-247
Тип	p	n	p	n
Состав: x	0.18	0.113	0.17	0.113
y	0.12	0.092	0.13	0.110
$N_d - N_a, \text{см}^{-3}$	$-5 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{14}$	$-7.6 \cdot 10^{15}$	6.7^{14}
$E_g, \text{эВ}$	0.35	0.17	0.36	0.21
$E_p, \text{эВ}$	17.9	17.9	17.9	17.9
ϵ_0	16.3	17.2	16.3	17.0
γ_1	20.23	36.71	19.52	31.30
γ_2	8.81	16.26	8.53	14.00
γ_3	9.32	18.09	8.92	15.08
k	7.72	16.02	7.36	13.26

Ранее нами сообщалось о фотовозбуждении мелких акцепторов в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [4]. В задачу настоящей работы входило исследование фотопроводимости эпитаксиальных слоев $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ во внешних магнитных полях.

2. Исследуемые образцы были получены методом жидкофазной эпитаксии из теллурического раствора на подложках $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, ориентированных в направлении [111]. Толщина эпитаксиальных слоев составляла 10–25 мкм. Состав слоев контролировался методом количественно-рентгеноспектрального микроанализа. Выращенные слои обладали p -типом проводимости. Отжиг слоев в насыщенных парах ртути при температурах 240–300°C позволял получать более чистые образцы p -типа, а также образцы n -типа. Тип проводимости и концентрация носителей определялись в результате холловских измерений. Основные параметры исследуемых в данной работе образцов представлены в табл. 1.

Экспериментальные измерения проводились при температурах 2.0–4.2 К во внешних магнитных полях до 6 Тл в дальней инфракрасной области спектра (4.21–17.90 мэВ). В качестве источников субмиллиметрового излучения использовались газовые лазеры, работающие на парах CH_3OD и CH_3OH с оптической накачкой от перестраиваемого CO_2 -лазера. Магнитное поле создавалось с помощью сверхпроводящего соленоида. Напряжение, которое прикладывалось к образцам, соответствовало линейным участкам их вольт-амперных характеристик. Запись спектров осуществлялась разверткой магнитного поля при фиксированной частоте падающего на образец субмиллиметрового излучения. Механизм возникновения линий в спектрах фотопроводимости при данной методике описан в работе [5].

В некоторых случаях для оптической перезарядки примеси использовалась дополнительная подсветка образцов излучением с частотой, соответствующей фундаментальному поглощению материалов (так называемая «межзонная подсветка»). Измерения проводились как в геометрии Фарадея ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{B}$, где \mathbf{q} — вектор распространения субмиллиме-

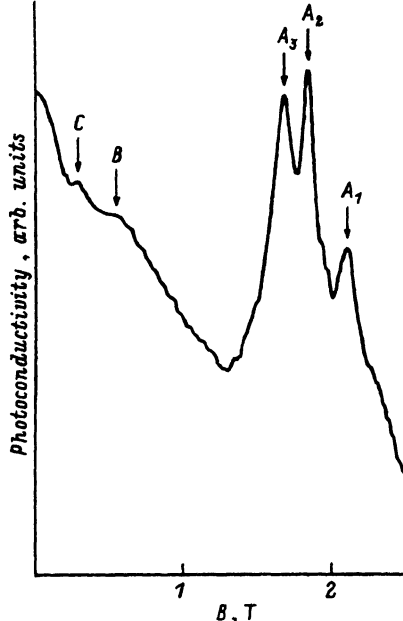


Рис. 1. Спектр фотопроводимости образца A-247 ($\lambda = 103.125$ мкм, $T = 4.2$ К).

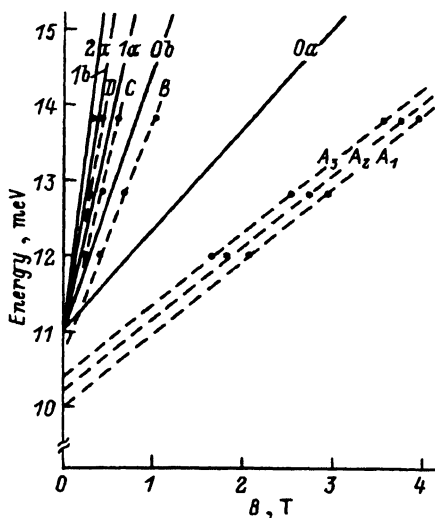


Рис. 2. Зависимость энергии оптических переходов от магнитного поля и уровни Ландау легких дырок (образец A-247).

трового излучения; \mathbf{B} — вектор индукции внешнего магнитного поля), так и в геометрии Фогта ($\mathbf{q} \perp \mathbf{B}$).

3. На рис. 1 представлен спектр фотопроводимости образца A-247, снятый в геометрии Фарадея при температуре 4.2 К на субмиллиметровом излучении с длиной волны $\lambda = 103.125$ мкм. При этом была использована межзонная подсветка. В спектре наблюдается ярко выраженная линия A, состоящая из трех компонент (A_1 , A_2 и A_3), и две слабиотенсивные линии B и C. Следует отметить, что в отсутствие межзонной подсветки не наблюдается ни одна из этих линий. Весьма схожие по структуре спектры были получены и на других длинах волн, с той лишь разницей, что положение линий в магнитном поле другое. Кроме того, при более коротковолновом излучении в области малых полей наблюдались еще две линии: D и F.

С целью идентификации наблюдаемых линий была построена зависимость энергии оптических переходов от магнитного поля (точки на рис. 2). Прерывистые линии на рис. 2 получены путем обработки экспериментальных данных с помощью метода наименьших квадратов. Они отсекают на оси энергий значения, лежащие в интервале 10–11 мэВ. Эта картина характерна для фотовозбуждения мелких примесей.

Несмотря на то что данный образец имеет n -тип проводимости, есть все основания считать, что наблюдаемые в спектре линии обусловлены фотовозбуждением акцепторов, а не доноров. Во-первых, энергия связи доноров

$$E_d = \frac{13.6 \text{ эВ}}{\epsilon_0} \frac{m_c^*}{m_0} \quad (1)$$

(здесь ε_0 — диэлектрическая постоянная, m_c^* — эффективная масса электронов) равна $E_d = 0.75$ мэВ, что намного меньше вышеупомянутой величины 10–11 мэВ. Во-вторых, тот факт, что линии фотопроводимости наблюдаются только при межзонной подсветке, свидетельствует о том, что они принадлежат компенсирующей примеси [3], в качестве которой в данном случае выступают акцепторы. В-третьих, доноры в исследуемых материалах не образуют локализованных состояний, поскольку их концентрация (N_d) превышает концентрацию Мотта (N_M). В этом легко убедиться, определяя N_M с помощью выражения

$$N_M = 10^{23} \left(\frac{m_c^*}{m_0} \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \text{ см}^{-3}. \quad (2)$$

Для доноров получаем значение $N_M = 6.8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Эта величина на порядок меньше N_d . Для акцепторов концентрация Мотта составляет $N_M = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Исследования фотолюминесценции эпитаксиальных слоев $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ свидетельствуют о наличии в них мелких акцепторов с энергией связи 10–12 мэВ [6]. Расчет энергии связи примесного центра, образующего мелкий акцепторный уровень, проведенный в рамках сферической модели [7] с учетом поправок, предложенных в [8], дает значение $E_a = 11.05$ мэВ.

Сплошные кривые на рис. 2 представляют энергетический спектр легких дырок в магнитном поле, т.е. уровни Ландау. Расчет этого спектра проведен в рамках трехзонной модели Пиджена–Брауна [9]. При этом были использованы параметры, представленные в табл. 1. Как видно из рис. 2, упомянутые выше прерывистые кривые A , B , C , D и E расположены почти параллельно определенным уровням Ландау. Это свидетельствует о том, что линии A , B , C , D и E обусловлены оптическими переходами из основного состояния акцептора в его возбужденные состояния, образующиеся соответственно под уровнями Ландау легких дырок $0a$, $0b$, $1a$, $1b$ и $2a$. Эти состояния были теоретически рассмотрены в [10]. Похожую картину возбужденных состояний мы получили ранее для $Cd_xHg_{1-x}Te$ [4].

Кроме того, линии A_1 , A_2 и A_3 расположены параллельно друг другу. По нашему мнению, они принадлежат трем химически разным акцепторам, поскольку энергия основного состояния примеси зависит от ее химической природы (так называемый «химический сдвиг»). Наиболее мелким является уровень A_1 . В результате экстраполяции зависимостей A_1 , A_2 и A_3 в точке $B = 0$ были определены величины абсолютных химических сдвигов (ΔE) акцепторов A_2 и A_3 относительно A_1 :

$$\Delta E_2 = 0.12 \text{ мэВ} \quad \text{и} \quad \Delta E_3 = 0.23 \text{ мэВ}$$

Принимая для энергии основного состояния акцептора A_1 расчетное значение $E_1 = 11.05$ мэВ, для акцепторов A_2 и A_3 получаем соответственно

$$E_2 = 11.17 \text{ мэВ} \quad \text{и} \quad E_3 = 11.28 \text{ мэВ}$$

Относительные химические сдвиги ($\delta E = \Delta E/E$) этих акцепторов будут составлять значения

$$\delta E_2 = 0.011 \quad \text{и} \quad \delta E_3 = 0.020.$$

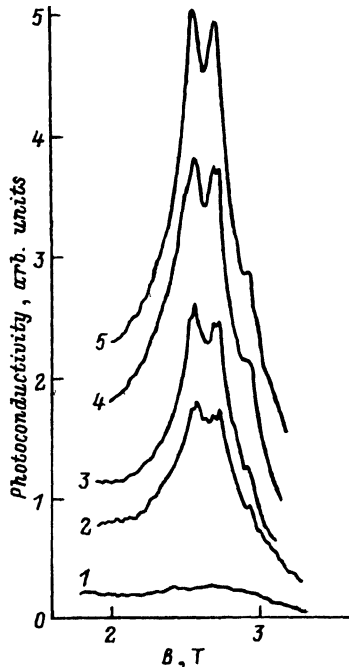


Рис. 3. Фрагменты спектров образца A-247 ($\lambda = 96.52$ мкм, $T = 4.2$ К), содержащие линию A и снятые при разных уровнях мощности (W) межзонной подсветки. Спектрам 1-5 соответствуют следующие мощности (в отн. ед.): 1 — 0.2, 2 — 0.23, 3 — 0.38, 4 — 0.51, 5 — 0.58.

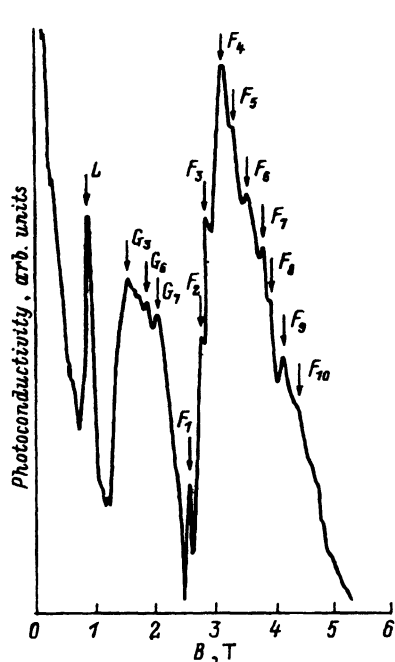


Рис. 4. Спектр фотопроводимости образца A-235 ($\lambda = 96.52$ мкм, $T = 4.2$ К, $E \perp B \parallel [111]$).

Анализ относительных интенсивностей компонент полосы A показал, что три акцептора A_1 , A_2 и A_3 содержатся в данном образце в отношении 2 : 3 : 3.

На рис. 3 представлены фрагменты спектров фотопроводимости образца A-247, содержащие полосу A. Спектры сняты на длине волны $\lambda = 96.52$ мкм в геометрии Фарадея при различных уровнях мощности (W) межзонной подсветки. Как было отмечено выше, в отсутствие подсветки полоса A не наблюдается (кривая 1). С ростом W интенсивность полосы растет (кривые 2-5). Анализ полученных данных позволяет заметить, что в интервале используемых нами мощностей интенсивность всех трех компонент зависит линейно от W . Это может свидетельствовать о высокой степени компенсации примесей [3].

В результате измерений, проведенных в геометрии Фогта, были получены спектры, практически ничем не отличающиеся от спектров, снятых в геометрии Фарадея.

Кроме того, анализ спектров, снятых при температурах $T = 2$ и 4.2 К, показал, что с ростом температуры полоса A становится интенсивнее. Этот результат, скорее всего, связан с тем, что с ростом температуры растет вероятность термической ионизации акцептора, перешедшего из основного состояния в возбужденное в результате поглощения кванта субмиллиметрового излучения [3].

4. На рис. 4 представлен спектр образца $A-235$, снятый на длине волн $\lambda = 96.52 \text{ мкм}$ в геометрии Фарадея при следующей ориентации полей относительно кристаллографических осей образца: $\mathbf{E} \perp \mathbf{B} \parallel [111]$, где \mathbf{E} — вектор электрического поля субмиллиметрового излучения, а \mathbf{B} — вектор индукции внешнего магнитного поля. Использовалась также межзонная подсветка. В спектре наблюдаются три ярко выраженные полосы: F , G и L . В отсутствие подсветки ни одна из этих линий не наблюдается. Из тех же соображений, что и в случае образца $A-247$, можно полагать, что данные полосы соответствуют также фотовозбуждению акцептора. Оценка значения энергии связи мелкого акцептора в отсутствие внешнего магнитного поля для образца $A-235$ дает величину $E_a(0) = 12.10 \text{ мэВ}$.

Аналогичные спектры были получены и на других длинах волн. Анализ зависимости энергий переходов, соответствующих полосам F , G и L , от магнитного поля и их сравнение с уровнями Ландау легких дырок показал, что полоса L обусловлена переходом в возбужденное состояние, которое образуется под уровнем Ландау $0a$. Другими словами, полоса L аналогична полосе A в спектре образца $A-247$. Однако полоса L в отличие от A имеет простую структуру. Отсюда можно сделать вывод, что в образце $A-235$ наблюдается фотовозбуждение одного лишь акцептора.

Полосы F и G имеют более сложную структуру. Легко воспроизводимые особенности этих полос мы отметили стрелками и обозначили соответствующими буквами с номерными индексами (i). Смысл этих индексов будет раскрыт далее в тексте. Анализ полученных нами экспериментальных результатов и их сопоставление с теоретическими результатами работ [7,8] позволяет сделать вывод, что линия F соответствует оптическому переходу из основного состояния $1S_{3/2}\Gamma_8$ акцептора в его возбужденное состояние $3P_{5/2}\Gamma_8$, а линия G — переходу в состояние $3P_{5/2}\Gamma_7$ (обозначение состояний по работе [7]). Отмеченные стрелками особенности F_i и G_i мы связываем с переходами между различными зеемановскими компонентами вышеуказанных состояний. Как было предложено в [8], мы сокращенно обозначили зеемановские компоненты с магнитными квантовыми числами (m) $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$ и $-3/2$ соответственно b_1 , 4 , 5 и b_2 .

Согласно правилам отбора [11], в используемой нами ориентации полей относительно кристаллографических осей образца разрешены переходы, в результате которых $\Delta m = \pm 1, \pm 2$. В табл. 2 представлены все разрешенные переходы между зеемановскими компонентами основного и возбужденных состояний акцептора. Каждый из этих переходов обозначен номером i . Следует, однако, отметить, что эта таблица полностью применима только к переходам в возбужденные состояния, которые преобразовываются по представлениям Γ_8 (например, в состояние $3P_{5/2}\Gamma_8$) и которые четырехкратно вырождены. Состояние $3P_{5/2}\Gamma_7$ состоит из двух компонент: 4 и 5 . Следовательно, в случае $1S_{3/2}\Gamma_8 \rightarrow 3P_{5/2}\Gamma_7$ возможны лишь переходы $i = 3-8$.

Индексы i , использованные нами в обозначениях F_i и G_i на рис. 4, соответствуют номерам i из табл. 2. Это означает, что каждая из отмеченных стрелками особенностей соответствует определенному переходу. Идентификация этих переходов была осуществлена в ходе анализа вероятностей переходов, степени заполнения соответствующих компонент основного состояния и относительных интенсивностей сигнала в пиках.

Таблица 2. Разрешенные переходы между зеемановскими подуровнями основного и возбужденного состояний мелкого акцептора ($\mathbf{E} \perp \mathbf{B} \parallel [111]$)

Переход	Δm	Обозначение, i
4 \rightarrow 6 ₂	+2	1
5 \rightarrow 6 ₂	+1	2
6 ₁ \rightarrow 5	+2	3
4 \rightarrow 5	+1	4
6 ₂ \rightarrow 5	-1	5
6 ₁ \rightarrow 4	+1	6
5 \rightarrow 4	-1	7
6 ₂ \rightarrow 4	-2	8
4 \rightarrow 6 ₁	-1	9
5 \rightarrow 6 ₁	-2	10

Как видно из рис. 3, линии F наблюдаются все 10 разрешенных переходов. Этот факт, по нашему мнению, связан с тем, что зеемановские компоненты состояния $3P_{5/2}\Gamma_8$, на которые совершаются эти переходы, расположены вблизи уровней Ландау легких дырок $-1a$ и $-1b$ и вероятность дальнейшей термической ионизации акцептора достаточно велика. В линии G нам не удалось разрешить все переходы.

Энергию этих оптических переходов можно описать выражением

$$\hbar\omega = E_a(0) + E_{\text{dia}}(B) + \Delta E_z(B) - E_{\text{ex}}^z(B), \quad (3)$$

где $E_{\text{dia}}(B)$ — диамагнитный сдвиг энергии, а $\Delta E_z(B)$ — зеемановское расщепление основного состояния в магнитном поле, $E_{\text{ex}}^z(B)$ — энергия зеемановской компоненты возбужденного состояния.

Величина диамагнитного сдвига была определена в приближении малых полей ($\beta \leq 1$), которое выполняется в интервале используемых нами магнитных полей:

$$E_{\text{dia}}(B) = -\frac{1}{2}\beta^2 \cdot R_0^*, \quad (4)$$

где R_0^* — эффективный ридберг акцептора [7], β — приведенное магнитное поле ($\beta = \hbar\omega_c/2R_0$).

Для определения значений зеемановского расщепления основного состояния были использованы выражения, полученные в [11]. При данной ориентации полей эти выражения в линейном приближении принимают форму

$$\Delta E_z(\pm 3/2) = \pm \left[\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{g'_1}{g'_2} + \frac{23}{8} \right)^2 + \frac{1}{2} \right]^{1/2} g'_2 \cdot \mu_b \cdot B, \quad (5')$$

$$\Delta E_z(\pm 1/2) = \pm \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{g'_1}{g'_2} + \frac{13}{8} \right] g'_2 \cdot \mu_b \cdot B, \quad (5'')$$

где μ_b — магнетон Бора; g'_1, g'_2 — g -факторы основного состояния.

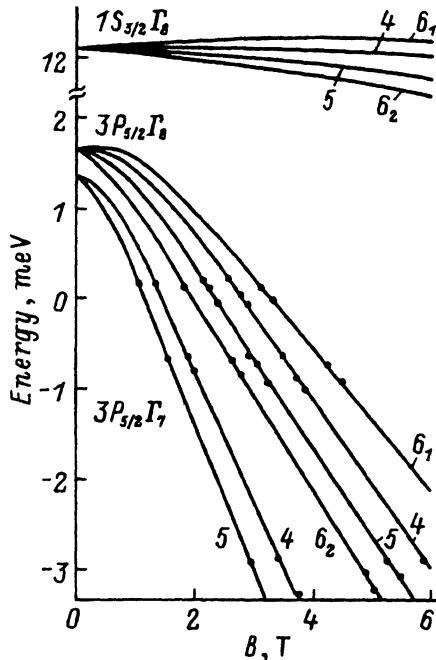


Рис. 5. Эмпирическая диаграмма зеемановских подуровней ряда энергетических состояний мелкого акцептора (образец А-235, В || [111]).

Значения g -факторов ($g'_1 = 0.42$ и $g'_2 = 0.08$) определялись по схеме, описанной в [8].

Исходя из полученных нами экспериментальных данных была построена эмпирическая диаграмма зависимостей энергий зеемановских компонент состояний $1S_{3/2}\Gamma_8$, $3P_{5/2}\Gamma_8$ и $3P_{5/2}\Gamma_7$ от внешнего магнитного поля. Эта диаграмма представлена на рис. 5. Энергия четырех зеемановских компонент основного состояния были рассчитаны с помощью выражений (4), (5') и (5'') с учетом значения $E_a(0) = 12.10$ мэВ. Точки на этом рисунке соответствуют особенностям F_i и G_i . Соответствующие им энергии определялись путем вычета энергии кванта субмиллиметрового излучения ($\hbar\omega$) из энергий соответствующих компонент основного состояния в данном магнитном поле. Зависимости энергий компонент возбужденных состояний от магнитного поля представлены сплошными интерполяционными кривыми, проведенными через соответствующие точки и значения энергии этих состояний в точке $B = 0$. Следует отметить, что при построении этой диаграммы мы ориентировались на схожую картину, полученную теоретически для Ge [8], а также на картину, полученную нами ранее для InSb. Этот шаг, по нашему мнению, оправдан, учитывая схожесть энергетических спектров мелких акцепторов в этих материалах [7,8].

5. Тот факт, что в спектрах образца А-247 не наблюдалось оптических переходов в состояния $3P_{5/2}\Gamma_8$ и $3P_{5/2}\Gamma_7$, связан, по нашему мнению, с тем, что в этом образце содержатся три разных акцептора. Учитывая их химический сдвиг, можно предположить, что зеемановские компоненты возбужденных состояний акцепторов пересекаются. Это

обстоятельство делает невозможным разрешение спектральных линий, обусловленных переходами на эти компоненты.

В ходе исследования образцов $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ p -типа нами не наблюдалось фотовозбуждение акцепторов. Этот факт можно объяснить тем, что концентрация акцепторов в данных образцах превышает на один-два порядка их концентрацию в образцах n -типа. А большие концентрации примесей значительно ограничивают возможность применения вышеописанной методики для их исследования.

Таким образом, нами впервые наблюдалось фотовозбуждение мелких акцепторов в эпитаксиальных слоях n - $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$. Обнаруженные полосы в спектрах фотопроводимости были идентифицированы как переходы из основного состояния $1S_{3/2}\Gamma_8$ акцептора в его возбужденные состояния $3P_{5/2}\Gamma_8$ и $3P_{5/2}\Gamma_7$, а также в состояния, образующиеся под уровнями Ландау легких дырок. Эмпирическая картина зеэмановских компонент состояний $3P_{5/2}\Gamma_8$ и $3P_{5/2}\Gamma_7$ позволяет наиболее полно интерпретировать наши экспериментальные результаты.

Список литературы

- [1] R. Triboulet. *J. Cryst. Growth*, **86**, 79 (1988).
- [2] S.N. Ekpenuma, C.W. Myles. *J. Vac. Sci. Techn. A*, **7**, 321 (1989).
- [3] S.M. Kogan, T.M. Lifshits. *Phys. St. Sol. (a)*, **39**, 11 (1977).
- [4] Д.И. Цыпишка, В.И. Иванов-Омский, Е.И. Георгице, Л.М. Гуцуляк, К.Е. Миронов. *ФТП*, **27**, 714 (1993).
- [5] Ш.М. Коган, Т.М. Лифшиц. *Изв. АН СССР. Физика*, **42**, 1122 (1978).
- [6] А.М. Андрухив, О.А. Гадаев, В.И. Иванов-Омский, К.Е. Миронов, В.А. Смирнов, Ш.У. Юлдашев, Э.И. Пидильковский. *ФТП*, **26**, 1288 (1992).
- [7] A. Baldereschi, N.O. Lipari. *Phys. Rev. B*, **8**, (1973).
- [8] W.O.G. Schmitt, E. Bangert, G. Landwehr. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **3**, 6789 (1991).
- [9] C.R. Pidgeon, R.N. Brown. *Phys. Rev.*, **146**, 575 (1966).
- [10] P.J. Lin-Chung, D.W. Htnvis. *Phys. Rev. B*, **12**, 630 (1975).
- [11] A.K. Bhattacharjee, S.Rodrigues. *Phys. Rev. B*, **6**, 3836 (1972).

Редактор В.В. Чалдышев

Photoelectrical spectroscopy of shallow acceptors in $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$

L.M. Gutsulyak, V.I. Ivanov-Omskii, D.I. Tsypishka, A.M. Andrukhiu

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

A photoexcitation of shallow acceptors in epitaxial layers of n - $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ was first observed by means of photoelectricalmagnitospectroscopy. The spectral bands were identified as transitions from the ground state of the acceptor ($1S_{3/2}\Gamma_8$) to its excited states bound to the Landau levels of light holes as well as transitions from Seeman sublevels of the state $1S_{3/2}\Gamma_8$ to those of the states $3P_{5/2}\Gamma_8$ and $3P_{5/2}\Gamma_7$. An empiric diagram of these sublevels in magnetic fields is constructed. Splitting of the band bound to the Landau level $0a$ into three components is explained by photoexcitation of three chemically different acceptors (the chemical shift).