

$(f \cdot \tau)$  существует максимальное значение  $(\frac{L}{H})$ , выше которого спектральное разрешение заметно ухудшается вследствие упомянутого выше эффекта акустической анизотропии.

Заметим, что в случаях распространения звука под углом к самому медленному направлению описанное анизотропное уширение дифракционных состояний будет происходить как на левом, так и на правом крыльях углового распределения, а формула (2) будет иметь несколько иной вид.

Таким образом, в работе впервые установлено, что в сильно акустически анизотропных материалах при определенных условиях происходит заметное уширение дифракционных состояний, что может оказаться на спектральном расширении акустооптических устройств. Найдем критерий ( $\zeta < 1$ ), обеспечивающий выбор условий АО взаимодействия, снижающих влияние указанного эффекта.

### Л и т е р а т у р а

- [1] Антонов С.Н., Кузнецова Е.В., Миргородский В.И., Проклов В.В. - Ак. ж., 1982, т. 28, № 4, с. 433.
- [2] Антонов С.Н., Герус А.В., Проклов В.В. - ЖТФ, 1983, т. 53, № 8, с. 1618.
- [3] Yano T., Watanabe A. - Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, N 6, p. 256.

Институт радиотехники  
и электроники АН СССР,  
Москва

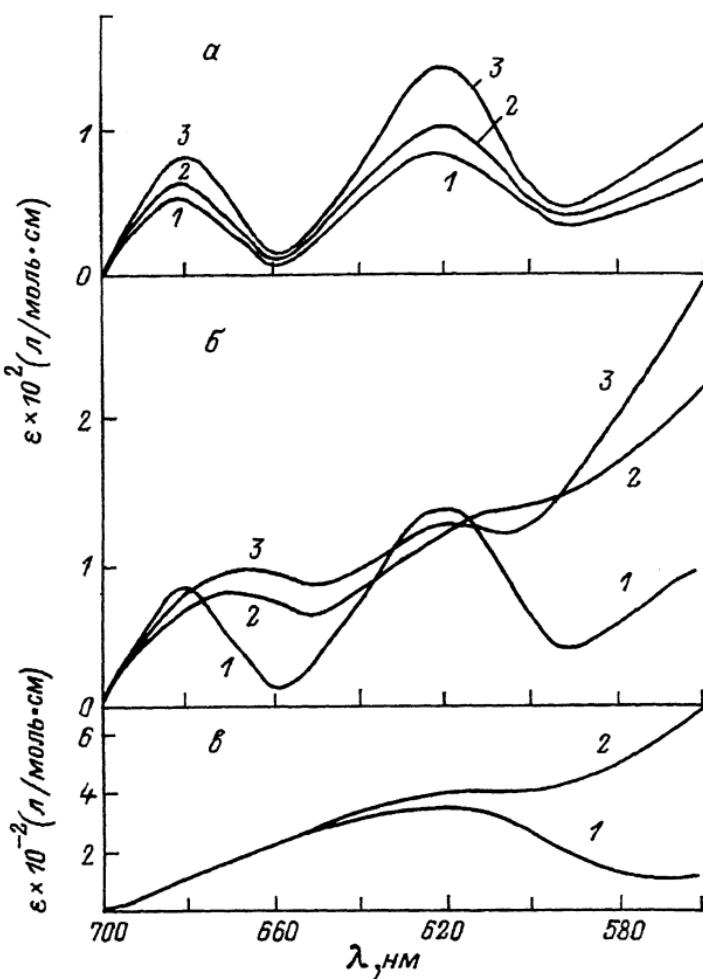
Поступило в Редакцию  
25 июля 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 21      12 ноября 1988 г.

### ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РОСТА ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ „СПРЯТАННОГО” КОЛЛЕКТИВНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ 1.7 эВ $\pi$ -ЭЛЕКТРОНОВ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА

Л.В. Иогансен, Ф.А. Уваров

Вопрос о природе и спектре возбуждений  $\pi$ -электронных колец и цепочек весьма актуален, в частности, потому, что последние возникают на реконструированной поверхности кремния [1]. Природа наблюдаемого на  $Si$  (III) (2 x 1)  $\pi$ -электронного возбуждения 0.58 эВ дискутируется [2]. По нашим представлениям [3, 4], это возбуждение в первом приближении полностью подобно давно предсказанному нами „спрятанному”  $\pi$ -электронному возбуждению 1.7 эВ бензольного кольца. Последнее мы наблюдали в [5]



методом электронных соударений. Заметим, что  $\pi$  – электронное строение молекулы бензола ныне является предметом острых дискуссий [6, 7].

В [8] выявлен быстрый рост оптической ширины уровня 0.58 эВ на  $Si$  (III) ( $2 \times 1$ ) с увеличением температуры. Это согласуется с нашими представлениями [4, 9, 10] о том, что уровень бензола 1.7 эВ оптически неактивен для молекулы, находящейся в основном электронном и колебательном состоянии, но становится оптически активным, если возбудить неполносимметричные (НПС) колебания остова. В настоящей заметке мы сообщаем, что оптическая активация уровня 1.7 эВ действительно наблюдается при нагревании производных бензола.

На рисунке, а, б изображены полученные нами спектры слабого оптического поглощения раствора гексахлорбензола  $C_6Cl_6$  в циклогексане при различных температурах и концентрациях. Исследовались слои раствора толщиной 1.5 м. Спектры записывались с помощью монохроматора МДР-76, фотодиода ФД-24 и самописца

КСП-4. Источником служила галогеновая лампа ККМ-100. Кювета с раствором помещалась в кожух, где температура регулировалась с помощью термостата УПУ-2. Спектром сравнения служил спектр поглощения аналогичной подогреваемой кюветы с растворителем длиной 1.5 м.  $C_6Cl_6$  использовался, во-первых, потому, что он имеет более низкие, чем бензол, частоты НПС колебаний, которые поэтому легче термически возбуждаются. Во-вторых, потому, что  $C_6Cl_6$  не имеет в исследуемой спектральной области поглощения, связанного с высшими обертонами C-H колебаний. Такое поглощение есть у бензола, оно маскирует искомое электронное поглощение. Низкие концентрации раствора использовались для того, чтобы ослабить маскирующее исследуемый эффект эксимерное поглощение.

На рисунке, а приведены спектры  $C_6Cl_6$  для минимальной, допускаемой чувствительностью аппаратуры концентрации, равной 0,014 моль/л при температурах 1 - 10 °C, 2 - 30 °C, 3 - 50 °C. Отчетливо проявилась полоса поглощения 680 нм, интенсивность которой растет с температурой. Проявилась также вторая полоса 630 нм, интенсивность которой тоже растет с температурой.

На рисунке, б приведены спектры  $C_6Cl_6$  при температуре 50 °C и различных концентрациях: 1 - 0.014 моль/л, 2 - 0.02, 3 - 0.04. Как видно, интенсивность полос 680 и 630 нм не меняется с концентрацией, что указывает на их мономерную природу. Интенсивность же поглощения в области 560 нм быстро растет с концентрацией, что указывает на его эксимерную природу. Это поглощение идет с возбужденных колебательных подуровней димера бензола.

Данные эксперименты подтверждают [11] и являются первым надежным прямым оптическим наблюдением предсказанного уровня 1.7 эВ бензольного кольца. Ранее аналогичное обнаруженному нами красное мономерное поглощение бензола и гексафторбензола наблюдалось лишь после пикосекундной ультрафиолетовой (УФ) лазерной вспышки [12-14]. Для сравнения результаты [12] по бензолу приведены на рисунке, в для двух концентраций: 1 - 0.0046, 2 - 0.11 моль/л. Эти результаты были интерпретированы в [9] как поглощение с возбужденных НПС колебательных подуровней основного электронного состояния. Наши спектры на рисунке, б подобны приведенным на рисунке, в, поэтому сопоставим цифры. В [12] коэффициент экстинкции  $\epsilon$  в максимуме полосы 620 нм равен 400 л/моль см. Он рассчитан по концентрации полностью возбужденных молекул. Наше значение  $\epsilon \sim 10^{-2}$  л/моль · см рассчитано по концентрации невозбужденных молекул. Несложные оценки дают, что у нас доля молекул на нижних возбужденных активных НПС колебательных подуровнях порядка  $10^{-2}$ . Следовательно, в сопоставимых единицах наша цифра для меньше полученной в [12] примерно в 100 раз. Чтобы понять причину различия, следует учесть известный факт, что после пикосекундной УФ вспышки молекула быстро переходит на очень высокие возбужденные НПС колебательные подуровни основного электронного состояния, которые отвечают большим амплитудам колебания. С них и происходит на-

блюдаемое в [12-14] наведенное поглощение. Согласно [10], с этих очень горячих уровней вероятность перехода на „спрятанный” электронный уровень 1.7 эВ сильно возрастает, а максимум поглощения сдвигается в фиолетовую область. С этих позиций можно считать, что наши результаты и результаты [12-14] находятся в качественном согласии.

Природа четко проявившегося на рисунке, а расщепления уровня 1.7 эВ, вероятно, связана с неточным совпадением „спрятанных” синглетных и триплетных  $\pi$ -электронных уровней. Совпадение имеет место лишь в приближении бесконечно сильного отталкивания, когда параметр корреляции (взаимная туннельная прозрачность при встрече двух  $\pi$ -электронов в потенциальной трубке)  $T_r = 0$  [4]. Расщепление на величину  $\sim 0.1$  эВ является весьма вероятным и отвечает реалистическому значению  $T_r \sim 10^{-5}$ . На столько же сдвинут нижний „спрятанный” триплетный уровень над основным синглетным. Полоса 630 нм, вероятно, отвечает „спрятанному” синглетному уровню 1.7 эВ. Полоса 680 нм, вероятно, отвечает подобному же „спрятанному” триплетному уровню. Заметим, что „спрятанные” низкие триплетные уровни, как и синглетные, являются короткоживущими, поэтому их не удается прямо наблюдать методами ЭПР.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Pandey K.S. - Phys. Rev. Lett., 1981, v. 45, N 6, p. 494-497.
- [2] Di Nardo N.J., Demuth J.E., Thompson W.A., Avouris Ph. - Phys. Rev. B., 1985, v. 31, N 6, p. 4077-4079.
- [3] Иогансен Л.В. - Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 11, с. 649-653.
- [4] Иогансен Л.В. - ЖТФ, 1988, т. 58, № 6, с. 1049-1062.
- [5] Иогансен Л.В., Фесенко Е.П. - ЖТФ, 1985, т. 55, № 11, с. 2285-2287.
- [6] Cooper D.L., Gerratt J., Raimondi M. - Nature, 1986, v. 323, N 6090, p. 699-701.
- [7] Schultz P.A., Messmer R.P. - Phys. Rev. Lett., 1987, v. 58, N 23, p. 2416-2419.
- [8] Cicaccia F., Selci S., Chiariotti G. - Phys. Rev. Lett., 1986, v. 56, N 22, p. 2411-2414.
- [9] Иогансен Л.В. - Опт. и спектр., 1985, т. 59, № 1, с. 5-6.
- [10] Иогансен Л.В. - ДАН СССР, 1988, т. 299, № 6, с. 1374-1376.
- [11] Иогансен Л.В., Уваров Ф.А. - ДАН СССР, 1969, т. 189, № 3, с. 516-517.

- [12] Nakashima N., Sumitani M., Ohmine I., Yoshihara K. - Journ. Chem. Phys., 1980, v. 72, N 4, p. 2226-2230.
- [13] Suijker J.L.G., Varma C.A.G.O. - Chem. Phys. Lett., 1983, v. 97, N 6, p. 513-520.
- [14] Suijker J.L.G., Varma C.A.G.O., Huijzer A.H. - Chem. Phys. Lett., 1984, v. 107, N 6, p. 496-501.

Поступило в Редакцию  
6 июня 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 21

12 ноября 1988 г.

ГЕНЕРАЦИЯ РЕШЕТОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ  
ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ КРЕМНИЯ  
В ХЛОРСОДЕРЖАЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

А.И. Курбаков, Э.Э. Рубинова,  
Н.А. Соболев, А.А. Стук,  
И.Н. Трапезникова, В.А. Трунов,  
Е.И. Шек

Геттерирование дефектов в процессе термообработки (ТО) в хлорсодержащей атмосфере (ХСА) широко используется для улучшения качества кремния [1, 2] и параметров изготавливаемых из него приборов [3, 4]. Согласно существующей модели [1, 4], геттерирование связано с уходом из объема кремния к границе раздела  $Si - SiO_2$  междуузельных атомов кремния и примесных атомов. При этом междуузельные атомы аннигилируют с избыточными вакансиями, создающимися вышеуказанный ТО на границе раздела. Примесные атомы образуют летучие хлорсодержащие соединения или электрические неактивные комплексы в слое  $SiO_2$ . Прямые эксперименты по наблюдению вакансий, генерированных при ТО в ХСА, отсутствуют. В [5, 6] показано, что для исследования слабых искажений решетки, создаваемых дефектами, может быть применена дифракция монохроматических  $\gamma$ -квантов с длиной волны  $\lambda = 0.03 \text{ \AA}$  ( $\Delta\lambda/\lambda \leq 10^{-6}$ ) методом  $\omega$ -сканирования в геометрии на прохождение. Поскольку используется хорошо сколлимированный пучок  $\gamma$ -квантов с высокой проникающей способностью, падающий практически параллельно поверхности кристалла,  $\gamma$ -дифракция является эффективным методом контроля как объема, так и поверхностного слоя кристаллов [7].

Исследовался бездислокационный кремний, выращенный в направлении  $\langle 111 \rangle$  методом быстригельной зонной плавки и облученный на номинал удельного сопротивления 180-250 Ом·см в канале ре-