

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

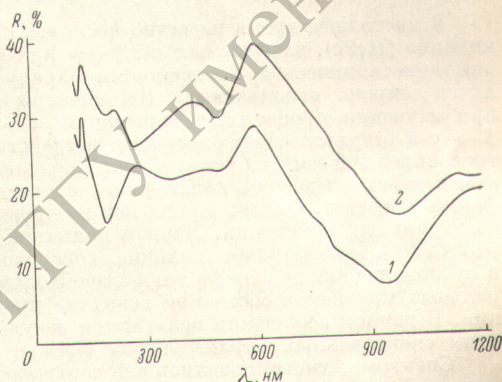
УДК 535.324+535.341 : 539.238

О СПЕКТРАХ ОТРАЖЕНИЯ И ПРОПУСКАНИЯ
АКТИВИРОВАННЫХ РТУТЮ ПЛЕНОК
АМОРФНОГО СЕЛЕНАМ. И. Корсунский, В. П. Котенко, С. А. Кутюлин,
А. П. Тыщенко и В. Л. Шурман

В пленках аморфного селена, выдержанных в парах ртути, наблюдается [1] так называемая аномальная фотопроводимость (АФ). В соответствии с феноменологической теорией специфические свойства АФ обусловлены существованием в приповерхностной области активированных ртутью пленок аморфного селена особого класса ловушек — удерживающих центров (У-центров). Условия возникновения и физическая природа У-центров остается к настоящему времени неясной. Согласно [1], У-центр является образованием типа коллоидной частицы, состоящим из большего числа атомов хорошо проводящего материала — ртути или селенида ртути. Некоторые сведения относительно физической природы аномально фотопроводящих пленок могут быть получены из исследования их оптических свойств.

Нами были сопоставлены оптические свойства конденсированных пленок аморфного селена и тех же пленок, выдержанных в парах ртути. Слои селена толщиной $0.1 \div 0.3$ мкм были пол-

Спектры отражения пленки аморфного селена (1) и той же пленки, выдержанной в парах ртути (2).



учены в вакууме на подложки, подогретые до температуры 50°C . Для термического испарения использовался порошкообразный кристаллический селен марки В₃, скорость конденсации была равна 20 \AA/сек . Материалом подложек служили пластины монокристаллического кремния, кварцевые стекла и монокристаллы NaCl. Спектры пропускания измерены в области $0.22 \div 20$ мкм, а спектры отражения — в диапазоне $0.1 \div 1$ мкм.

Спектр отражения исследованных нами не активированных ртутью пленок селена (см. рисунок, кривая 1) по своей форме сходен со спектром аморфного селена, измеренным Кандаром [2]. После того как пленка селена была подвергнута кратковременному воздействию паров ртути, в спектре отражения (кривая 2), кроме максимумов, свойственных аморфному Se, появились новые четко выраженные максимумы в области 240 и 450 нм и слабо выраженный максимум в области 1140 нм. Для квантов с длиной волны λ около 280 нм на кривой 2 наблюдается уменьшение коэффициента отражения R , тогда как в спектре отражения аморфного селена в этой области был максимум.

Как известно [3], в спектрах отражения селенида ртути также наблюдается максимум в области 240 , 450 и 1140 нм и уменьшение коэффициента отражения в районе 280 нм. На основании этого факта можно сделать вывод, что в приповерхностной области активированных ртутью аморфного селена образуется HgSe. Поскольку в спектре отражения активированных ртутью пленок Se, кроме максимумов, присущих селениду ртути, имеются максимумы, свойственные аморфному селену, то можно предположить, что такие пленки представляют гетерогенную систему селен—селенид ртути. Не исключено, что HgSe образует на поверхности селена островковую структуру, аналогичную структуре островковых конденсатов металлов [4].

Характер спектра поглощения аморфного селена после обработки его парами ртути не изменяется в области $0.2 \div 20$ мкм, однако наблюдается уменьшение коэффициента пропускания, наиболее значительное в диапазоне $500 \div 800$ нм (почти на 30%).

Согласно [5], пленки HgSe стехиометрического состава прозрачны в видимой области спектра, тогда как слои селенида ртути с избытком Hg окрашены в серые или коричневые цвета. Весьма вероятно, что HgSe, образующийся в слое аморфного селена, подвергнутого воздействию паров Hg, также содержит избыток ртути.

Литература

- [1] М. И. Корсунский. Аномальная фотопроводимость. Изд. «Наука», М., 1972.
- [2] S. K a n d a g e. Compt. Rend., 244, 571, 1957.
- [3] В. В. Соболев. Опт. и спектр., 18, 813, 1965.
- [4] Л. С. Палатник. ДАН СССР, 189, 1996, 1969.
- [5] О. Д. Елпатъевская. ЖЭТФ, 28, 2667, 1958.

Поступило в Редакцию 23 января 1974 г.

УДК 535.34-15

α, β -ПОЛИМОРФИЗМ И ИК СПЕКТРЫ СУБЛИМИРОВАННОГО СЛОЯ ФТАЛОЦИАНИНА

К. З. Огородник

В настоящее время известно несколько полиморфных форм безметалльного фталоцианина (H_2Pc), называемых α -, β -, γ - и X-формами [1-3]. Для опознания определенной кристаллической модификации наряду с картинками дифракции рентгеновских лучей широко используются ИК спектры поглощения [4-6]. ИК спектры удобны при изучении процессов превращения $\alpha \rightarrow \beta$ в результате температурного [7, 8] и $\beta \rightarrow \alpha$ в результате механического воздействия [9]. Указанное применение ИК спектров определяется наличием в них признаков, весьма чувствительных к изменению взаимодействия между молекулами, соответствующему изменению кристаллической формы вещества. Однако до сих пор не проводилось интерпретации этих характерных спектральных изменений. Первой попыткой такого рода на примере $CuPc$ явилась работа [10], показавшая наличие совершенной плоскостной ориентации молекул в сублимированном слое, а также необходимость применения для объяснения спектральных признаков состояния вещества представлений теории экситонного поглощения. В данном сообщении излагаются результаты экспериментального изучения природы спектральных характеристик H_2Pc в области $700-800 \text{ см}^{-1}$.

Спектры регистрировались на спектрофотометре UR-20 в режиме записи со спектральной шириной щели 2.0 см^{-1} на участке $700-800 \text{ см}^{-1}$. Для измерений в поляризованном свете использовались поляризаторы ИПП-12, устанавливаемые в оба канала для снятия искажений из-за поляризующих свойств прибора. Образец гововилсь напыленным промышленного продукта H_2Pc на полированную поверхность пластины KBr в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ тор. Были исследованы пленки толщиной $0.5-0.6 \text{ мкм}$, спектры поглощения которых для неполяризованного излучения и обычного положения образца совпадают с приведенными в [7, 8] для α - H_2Pc . Запись спектров отражения и пропускания в поляризованном свете выполнена при наклоне плоскости пластины под углами к падающему лучу, близкими к 45° . Положение частот в области $700-800 \text{ см}^{-1}$ проверялось по спектру контактного слоя индена (полосы 74-77, согласно [11]).

На рис. 1, а приведено поглощение в области $670-1700 \text{ см}^{-1}$ сублимированного слоя H_2Pc , которое совпадает во всех деталях с приведенным в [7]. Согласно [6-9], наибольшие различия в поглощении α - и β -форм H_2Pc проявляются на участке спектра $700-800 \text{ см}^{-1}$. Рис. 1, б содержит кривые пропускания неполяризованного излучения в растянутой шкале для того же образца, расположенного перпендикулярно (T°) и под углом (T^α) к падающему лучу. Как видно, в случае наклонного расположения появляется новый пик поглощения. На рис. 1, в представлены кривые пропускания и отражения поляризованного излучения при том же наклонном положении пластины KBr. Спектральный ход пропускания для поляризации параллельной плоскости падения луча (T_{\parallel}^{α}) и соответствующего отражения (R_{\parallel}^{α}) показывают, что появление нового пика поглощения не может быть объяснено увеличением вклада отражения в величину ослабления луча света, проходящего сквозь наклоненную пластину. Максимум дополнительного поглощения находится при 747 см^{-1} (для сравнения приводим положение соседних полос: 715, 731, 737 и 767 см^{-1}).

Увеличение интенсивности полосы поглощения 747 см^{-1} в спектрах T_{\parallel}^{α} при увеличении угла падения α (рис. 2, а) и полное отсутствие соответствующего поглощения в спектрах T_{\perp}^{α} и T° свидетельствуют о совершенной плоскостной ориентации молекул