

УДК 537.311;31.32

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ПЛЕНОК
ФТАЛОЦИАНИНА СВИНЦА МОНОКЛИННОЙ МОДИФИКАЦИИ

М. В. СИМОНЯН

Институт физических исследований АН АрмССР

(Поступила в редакцию 6 декабря 1986 г.)

Измерены спектры отражения пленок фталоцианина свинца моноклинной модификации в ИК диапазоне длин волн ($400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$). Из анализа этих спектров методом Друде-Лоренца и с помощью соотношения Крамерса-Кронига получены частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, оптической проводимости, коэффициентов преломления и поглощения. Получены также величины плазменной частоты, ширины запрещенной зоны, времени релаксации и эффективной массы носителей заряда.

Спектральные измерения квазиодномерных и квазидвумерных органических соединений в последние годы получили значительное развитие [1, 2]. Характерной особенностью спектров этих соединений является сильная оптическая анизотропия и наличие края плазменного отражения. В поляризационных спектрах отражения выявляются также полносимметричные колебания, обычно запрещенные в ИК спектрах поглощения [3]. Из анализа спектров отражения могут быть получены частотные зависимости электрических и оптических характеристик: действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости ($\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$), коэффициенты преломления и поглощения ($n(\omega)$ и $k(\omega)$), электропроводность ($\sigma(\omega)$), параметры, характеризующие плазменные колебания, и т. д.

В настоящей работе получены и проанализированы ИК спектры отражения текстурированных пленок фталоцианина свинца $PbC_{32}H_{16}N_4$ моноклинной модификации ($\mu\text{-PbPc}$) — соединения, которое представляет особый интерес как однокомпонентная система [4]. Пленки $PbPc$ толщиной $\sim 10\text{ мкм}$ были получены при вакуумной (10^{-4} Торр) сублимации на подложках KBr . ИК спектры отражения снимались при комнатной температуре на двухлучевых спектрометрах UR-10, ИКС-22, «Perkin-Elmer» в диапазоне длин волн $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ ($25\text{--}2\text{ мкм}$) при угле падения луча, близком к нормали подложки. В качестве эталона использовалось зеркало с алюминиевым покрытием, коэффициент отражения R которого равнялся 97%. Точность отсчета составляла 4%, а градуировка прибора по частотам соответствовала $\pm 5\text{ см}^{-1}$. Потери при отражении на зеркалах учитывались с помощью эталона. Программы для анализа полученных спектров были составлены на языке «Бейсик», вычисления проводились на ЭВМ.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (1)$$

а также другие вышеуказанные характеристики (n , k , σ) могут быть получены из спектров отражения при использовании либо соотношений Крамера—Кронига, либо феноменологической модели невзаимодействующих дисперсионных осцилляторов [5]. Для интерпретации спектра отражения пленок μ -PbPc мы использовали как дисперсионные соотношения Крамера—Кронига, так и модель Друде—Лоренца.

Математическая форма соотношения Крамера—Кронига для действительной и мнимой частей комплексного коэффициента отражения $r^* = r \exp(i\theta)$ имеет вид

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln |R(\omega_1)|}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1, \quad (2)$$

где $\theta(\omega)$ — разность фаз между падающим и отраженным лучами, $R = |r^*|^2$.

Коэффициенты преломления, поглощения, $r(\omega)$ и $\theta(\omega)$ связаны между собой соотношениями

$$r^2 = \left| \frac{n^* - 1}{n^* + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (3)$$

$$n = \frac{1 - r^2}{1 - 2r \cos \theta + r^2}, \quad (4)$$

$$k = \frac{2r \sin \theta}{1 - 2r \cos \theta + r^2}, \quad (5)$$

где $n^* = n - ik$ — комплексный показатель преломления, ε_1 и ε_2 выражаются через n и k следующим образом:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2(\omega) = 2nk. \quad (6)$$

Как видно из (2), фазовый угол $\theta(\omega)$ на любой частоте сильно зависит от амплитуды $R(\omega)$ коэффициента отражения на всех частотах от 0 до ∞ . Однако практически соотношением (2) пользоваться невозможно, поскольку значения $R(\omega)$ известны лишь в конечном интервале частот. Для получения $\theta(\omega)$ ограничиваются тем диапазоном интегрирования, где известен экспериментальный спектр отражения, причем вне этой области для коэффициента отражения берутся постоянные значения. Такое приближение используется и в настоящей работе. Область частот от 0 до ∞ была разделена на три области: $(0, \omega_0)$, (ω_0, ω_L) и (ω_L, ∞) , где ω_0 и ω_L — начальная и конечная частоты регистрируемого спектра. В интервалах частот $0 - \omega_0$ и $\omega_L - \infty$ спектры отражения экстраполировались постоянными значениями: $R(\omega < \omega_0) = 30\%$ и $R(\omega > \omega_L) = 10\%$. Применение других возможных приближений, например $R(\omega < \omega_0) \sim 1/\omega^2$ и $R(\omega > \omega_L) \sim 1/\omega^4$, не вносит существенных изменений в общую картину. На основе вышеуказанных приближений и простых математических преобразований формулы (2) можно получить удобный для машинной обработки вид, где задаются $R(\omega)$ и ω и получаются $n(\omega)$, $k(\omega)$, $\theta(\omega)$, $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ и $\sigma(\omega)$.

На рис. 1, 2 приведены полученные частотные зависимости вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости и оптической проводимости. Вещественная часть диэлектрической проницаемости дважды пересекает ось абсцисс и при больших частотах стремится к 2. Мнимая часть диэлектрической проницаемости, которая в основном определяет

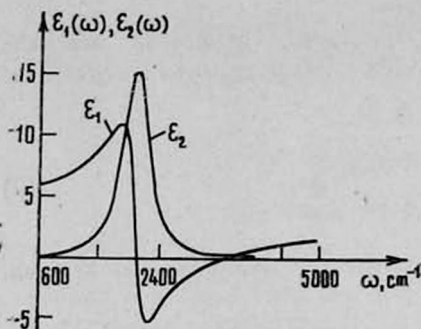


Рис. 1. Частотная зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, полученная с помощью анализа Крамерса—Кронига.

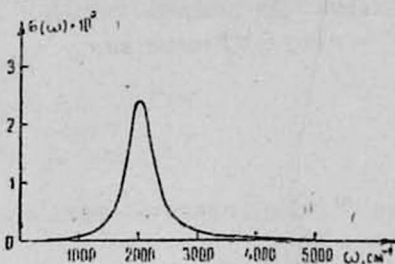


Рис. 2. Частотная зависимость оптической проводимости, полученная с помощью анализа Крамерса—Кронига.

поглощение вещества, имеет максимум при частоте $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$. Аналогичное поведение проявляет и оптическая проводимость $\sigma(\omega)$, которая выражается через $\varepsilon_2(\omega)$ соотношением

$$\sigma(\omega) = \omega \varepsilon_2(\omega) / 4\pi. \quad (7)$$

С другой стороны, эти системы могут быть описаны феноменологической моделью Друде—Лоренца [5]. Комплексная диэлектрическая функция с учетом межзонных переходов определяется выражением

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{\omega_g^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma}, \quad (8)$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная при высоких частотах, обусловленная поляризацией остова, ω_p — плазменная частота, ω_g — ширина запрещенной зоны, $\Gamma = 1/\tau$ — величина, обратная времени релаксации носителей. Коэффициент отражения R выражается через диэлектрическую проницаемость соотношением

$$R = \frac{1 + |\varepsilon| - [2(|\varepsilon| + \varepsilon_1)]^{1/2}}{1 + |\varepsilon| + [2(|\varepsilon| + \varepsilon_1)]^{1/2}}, \quad (9)$$

где $|\varepsilon| = (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}$.

На рис. 3 (кривая 2) представлен результат расчета коэффициента отражения $R(\omega)$ по формуле (9). Параметры, входящие в выражение (8), брались из кривых рис. 1: $\varepsilon_0 = 2$, $\omega_p = 3900 \text{ см}^{-1}$, $\omega_g = 2000 \text{ см}^{-1}$, $\tau = 7,3 \cdot 10^{-14} \text{ с}$. Так как в выражении (8) мы не учитывали резонансные члены, на расчетной кривой не проявляется тонкая структура, которая хорошо видна в экспериментальном спектре отражения. Узкие пики в экспериментальном спектре связаны как с симметричными внутримолеку-

лярными колебаниями A_g , которые проявляются из-за резонанса Фано [6], так и с колебаниями, которые разрешены в спектрах поглощения.

Выражения действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической функции (8) и оптической проводимости имеют следующий вид:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{\omega_p^2(\omega_g^2 - \omega^2)}{(\omega_g^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}, \quad (10)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\omega\Gamma}{(\omega_g^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}, \quad (11)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{(\omega_p^2/4\pi)\omega\Gamma}{(\omega_g^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}. \quad (12)$$

Максимальное значение оптической проводимости $\sigma(\omega_g) = \omega_p^2\tau/4\pi$ в пленках μ -PbPc имеет место при $\omega = 2000\text{см}^{-1}$. Этот результат коррелирует с наблюдаемой широкой полосой поглощения в интервале $1000 - 3000\text{см}^{-1}$, которая обусловлена переносом электронов между соседними молекулами, расположенными вдоль кристаллографической оси C [7]. Зная величину плазменной частоты и концентрацию носителей заряда, можно оценить эффективную массу носителей, так как $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m^*$. Значение N нами взято из ЭПР измерений и из данных,

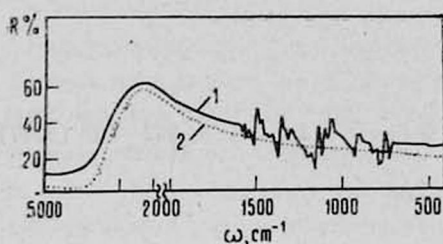


Рис. 3. Частотная зависимость коэффициента отражения: 1 — эксперимент; 2 — расчет на основе модели Друде-Лоренца.

полученных при измерении термоэдс, $N \sim 5 \cdot 10^{18}\text{см}^{-3}$ [8]. В этом случае эффективная масса получается равной $m^* \simeq 2 \cdot 10^{-2} m_e$. Столь малое значение эффективной массы, очевидно, вызвано широкими зонами μ -PbPc, которые обусловлены перекрыванием гибридных $6sp$ -орбиталей ионов Pb^{2+} вдоль кристаллографической оси C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власова Р. М., Иванова Е. И., Семкин В. ФТТ, 27, 530 (1985).
2. Tanner D. et al. Phys. Rev., B13, 3381 (1976).
3. Белоусов М. В. и др. ФТТ, 20, 107 (1978).
4. Ukei K., Takamoto K. Phys. Lett., A45, 345 (1975).
5. Мадельунг О. Теория твердого тела. Изд. Наука, М., 1980.
6. Kaplunov M., B., Rapova T., C., Borodko Yu. B. Phys. Stat. Sol. (a), 13, K67 (1972).
7. Ukei K. Acta Cryst., B29, 2290 (1973).
8. Асаков А. Н., Вартамян А. Т. Ж. физической химии, 55, 2965 (1981).

Մ. Վ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Հետազոտված են կապարի ֆտալոցիանինի թաղանթների անդրադարձման սպեկտրները, ինֆրակարմիր տիրույթում ($400-5000$ սմ $^{-1}$): Դրուդե-Լորենցի մեթոդով և Կրամերս-Կրոնիգի առնչության օգնությամբ անդրադարձման սպեկտրների վերլուծությունից ստացվել են դիէլեկտրիկ թափանցելիության իրական և կեղծ մասերի, օպտիկական հաղորդականության, բեկման և կլանման ցուցիչների հաճախային կախումները: Ստացվել են պլազմային հաճախությունը, արգելված գոտու մեծությունը, ռելակսացիայի ժամանակը և լիցքակիրների էֆեկտիվ զանգվածը:

IR REFLECTION SPECTRA OF LEAD PHTHALOCYANINE FILMS OF MONOCLINIC MODIFICATION

M. V. SIMONYAN

In the IR range ($400-5000\text{cm}^{-1}$) the reflection spectra of lead phthalocyanine films of monoclinic modification were measured. Frequency dependences of real and imaginary parts of dielectric susceptibility, optical conductivity, absorption and refraction coefficients were obtained by means of Drude-Lorenz method and Kramers-Kronig relation. The values of plasma frequency, energy gap, relaxation time and of the effective mass of charge carriers were obtained as well.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 22, вып. 4, 202—209 (1987)

УДК 621.382.3

МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ УЧАСТКА ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ N-ТИПА В ЛОКАЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ ГЕРМАНИЕВЫХ МЕЛКИХ p-n-ПЕРЕХОДАХ И ДИОДАХ ШОТТКИ

М. Г. АКОПЯН

Ереванский политехнический институт

(Поступила в редакцию 15 января 1986 г.)

Выполнен расчет статических вольт-амперных характеристик германиевых мелких p-n-переходов и диодов Шоттки при локальном давлении сферическим индентором по кристаллографическим плоскостям (111) и (001). Дано теоретическое объяснение эффектов увеличения тока насыщения, формирования и исчезновения участка отрицательной дифференциальной проводимости N-типа.

Известно, что ВАХ германиевых мелких p-n-переходов и диодов Шоттки претерпевают большие смещения при локальном давлении твердосплавным сферическим индентором по кристаллографическим плоскостям