

СПЕКТРЫ КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПАРАЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

М. А. Коршунов

УДК 535.37.5

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской АН,
660036, Красноярск, Академгородок; e-mail: mkor@iph.krasn.ru

(Поступила 24 июня 2008)

Получены экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света малых частот нанопленок парадибромбензола толщиной ~ 10 мкм и ~ 400 нм. При уменьшении толщины пленки частоты линий понижаются, возрастает их ширина, дополнительные линии становятся более интенсивными. Проведены моделирование структуры пленки по методу молекулярной динамики и расчет гистограмм спектров решеточных колебаний по методу Дина. Найдено, что при уменьшении толщины пленки увеличиваются параметры решетки, возрастает ориентационный беспорядок на ее границе. Структура изучаемой пленки подобна структуре монокристалла парадибромбензола. Для правильной интерпретации спектров решеточных колебаний необходимо учитывать поверхностные колебания и наличие вакансий в структуре.

Ключевые слова: нанопленки, спектроскопия комбинационного рассеяния света, дефекты в кристаллах.

Observational spectra of a low-frequency Raman scattering of para-dibromobenzene nanofilms ~ 10 μm and ~ 400 nm thick have been obtained. With a decrease in a film thickness, the frequency of lines is reduced, their width increases, and additional lines become more intense. A film structure was modeled by a molecular dynamics method and histograms of spectra of the lattice oscillations were calculated by Dyne method. It is found that as a film thickness decreases, the lattice parameters are elevated and the orientational disorder increases at its boundary. The structure of the film studied is similar to that of a monocrystal of para-dibromobenzene. To interpret correctly the spectra of the lattice oscillations, it is necessary to consider the superficial oscillations and the presence of vacancies in the film structure.

Keywords: nanofilms, Raman spectroscopy, crystal defects.

Введение. Органические нанокристаллы и нанопленки находят все более широкое применение в молекулярной электронике (при создании микросхем и в элементах памяти), поэтому их исследование представляет практический интерес. Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением периодов решетки и ориентации молекул [1]. Важно выяснить, увеличиваются или уменьшаются периоды решетки в органических нанокристаллах и нанопленках, так как экспериментальные данные по этому вопросу неоднозначны. На параметры решетки также влияет наличие дефектов. Изучать эти вопросы можно различными методами. В данной работе используется метод комбинационного рассеяния света малых частот (КРСМЧ). Для интерпретации спектра решеточных колебаний проведены расчеты по методу Дина [2], которые дают возможность судить о параметрах решетки, динамике молекул и их расположении. Исследуются нанопленки парадибромбензола, так как их легко получить и проконтролировать

SPECTRA OF THE LATTICE OSCILLATIONS IN NANOCRYSTAL FILMS OF A PARASUBSTITUTION BENZOL

M. A. Korshunov (L. V. Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia; e-mail: mkor@iph.krasn.ru)

толщину. Кроме того, массивные монокристаллы парадибромбензола достаточно хорошо изучены различными методами, и имеется интерпретация их решеточных колебаний [3, 4].

Эксперимент. Образцы нанопленок приготовлены следующим способом. Напыление парадибромбензола на стеклянную пластинку (покровное стекло) проведено в вакууме. Толщина образовавшейся пленки контролировалась по величине поглощения луча He—Ne-лазера с использованием метода, предложенного в работе [5]. Предварительно была построена зависимость поглощения от толщины пленки. После напыления пленка испарялась до нужной толщины. Приготовлены образцы толщиной ~10 мкм и ~400 нм. Сверху полученную пленку накрывали другим покровным стеклом для уменьшения испарения. После этого регистрировали спектры КРСМЧ на спектрометре Jobin Yvon T64000. Полученные спектры КРСМЧ представлены на рис. 1, а—в, а частоты линий — в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Частоты колебаний (ν , см^{-1}) монокристалла и пленок толщиной ~10 мкм и ~400 нм парадибромбензола

| Монокристалл | Пленка, ~10 мкм | Пленка, ~400 нм |
|--------------|-----------------|-----------------|
| 20.0 | 18.5 | 15.0 |
| 37.4 | 35.0 | 33.0 |
| 38.5 | — | — |
| 39.4 | 37.5 | 37.0 |
| 93.0 | 89.0 | 84.0 |
| 97.0 | 93.0 | 87.0 |
| — | 8.0 | 8.0 |
| — | 13.0 | 12.0 |
| 25.0 | 24.0 | 23.0 |
| — | — | 25.0 |
| — | 42.0 | — |
| 54.0 | 55.0 | 53.0 |
| 70.0 | 63.0 | 62.0 |
| 80.0 | 75.0 | 73.0 |
| — | 101.0 | — |

Расчет. Изучение структуры и процессов образования пленки на уровне движения отдельных молекул возможно с помощью компьютерного эксперимента и применения метода молекулярной динамики, который позволяет строить траектории частиц с использованием уравнения классической механики [6]. Этот метод для расчета структур, состоящих из атомов, подробно описан в работах [7, 8]. Его основной момент — расчет сил. При этом силы находятся из потенциала, выбор которого — определяющий для конечного результата.

В отличие от структур, состоящих из атомов, в молекулярных структурах потенциальная энергия зависит не только от взаимного расположения центров тяжести молекул, но и от ориентации каждой молекулы. При расчетах структура молекул принималась абсолютно жесткой. Потенциал взаимодействия выбран в форме (6-EXP). Коэффициенты в потенциале взаимодействия использованы те же, при которых расчетный спектр решеточных колебаний монокристалла парадибромбензола совпадал с частотами линий экспериментального спектра КРСМЧ, полученного при поляризационных исследованиях. Ориентация каждой молекулы относительно неподвижной системы координат задавалась тремя углами Эйлера. При расчете сил проведено дифференцирование потенциала взаимодействия относительно неподвижной системы координат по трем трансляциям и трем углам Эйлера. Для расчета скоростей и координат молекул по методу молекулярной динамики использован алгоритм Верле в скоростной форме [8]. При этом скорость для разных направлений задавалась исходя из поставленной задачи.

Как известно, потенциал кристалла в зависимости от ориентации молекул и их расположения может иметь несколько локальных минимумов, но истинной структуре соответствует наименьший из них. Это можно применять для нахождения структуры пленок с помощью метода молекулярной динамики. Сначала задается произвольная структура пленки. После этого, изме-

няя на большие углы ориентации молекул и их расположение, находят кривую потенциалов локальных минимумов в грубом приближении. Для структуры, отвечающей наименьшему из минимумов, применяется метод молекулярной динамики, позволяющий уточнить движение молекул и определить структуру более точно.

С использованием найденной структуры пленки проведены расчеты спектров решеточных колебаний методом Дина [2]. Идея вычислительной процедуры по этому методу следующая: задавая расположение атомов в молекуле и учитывая поля межмолекулярных сил, получаем элементы динамической матрицы. Силовые постоянные находим путем прямого дифференцирования потенциальной энергии, записанной в виде парных (атом—атом) взаимодействий. Порядок матрицы равен ушестеренному числу молекул, принятых в рассмотрение. К матрице такого порядка не могут применяться стандартные методы нахождения собственных значений, поэтому использован алгоритм Дина. Он позволяет находить собственные значения для матриц высокого порядка. На основании расчетов получены гистограммы, которые показывают вероятность проявления линий спектра в выбранном частотном интервале. Идентификация пиков в разных частях гистограммы получена путем сопоставления пиков на гистограмме с вычисленными

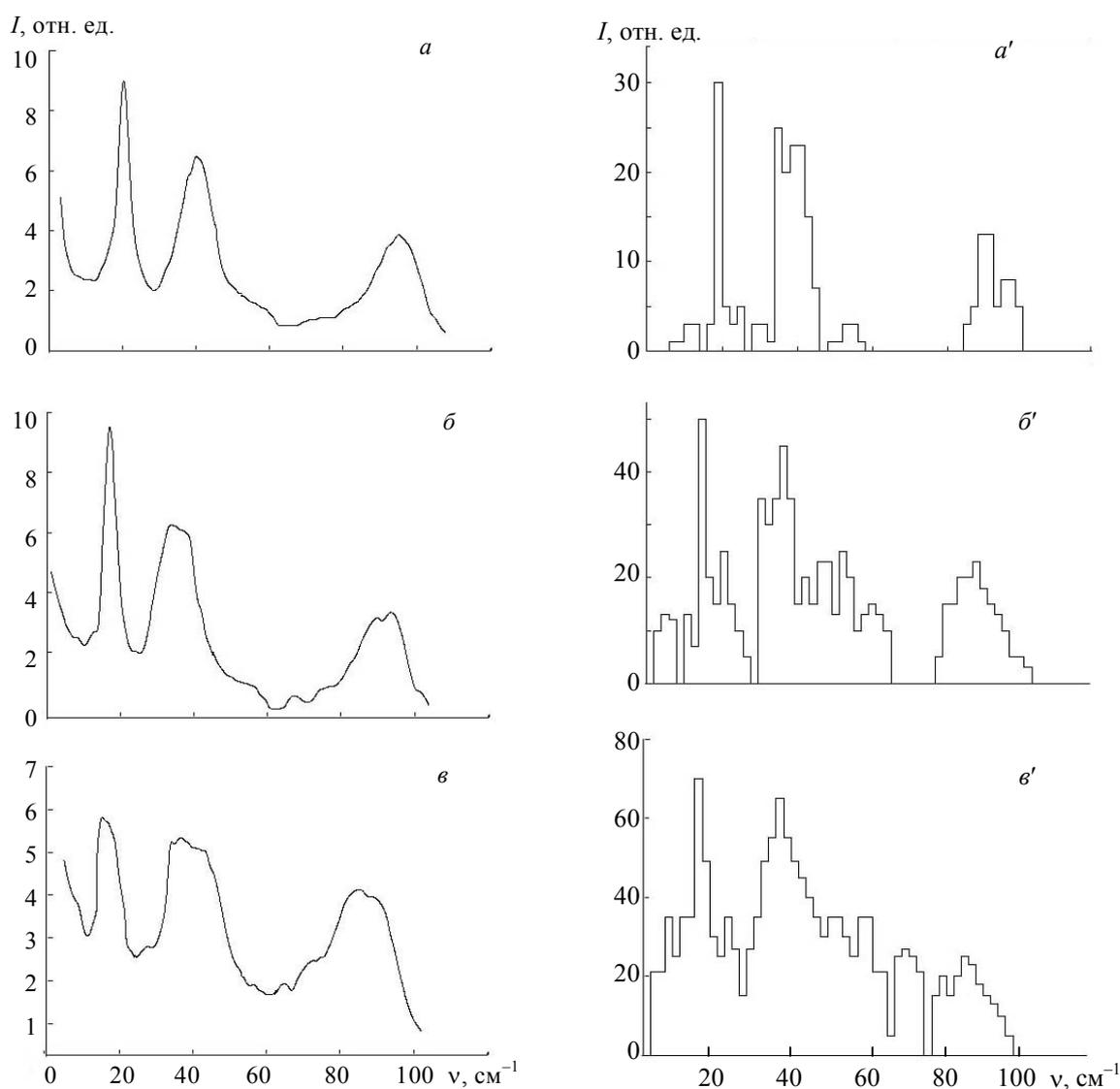


Рис. 1. Спектры решеточных колебаний (a — v) и гистограммы спектров (a' — v') монокристалла (a , a') и пленок толщиной ~ 10 $\mu\text{м}$ (b , b') и ~ 400 нм (v , v') парадибромбензола

спектрами для конкретных кластеров, которые представляют собой энергетически устойчивые структуры с небольшим числом молекул. Более подробно метод описан в работе [2]. Рассчитанные гистограммы спектров представлены на рис. 1, a' — e' .

Обсуждение результатов. На рис. 1, a — e приведены спектры решеточных колебаний, полученные для монокристалла в неполяризованном свете и пленок толщиной ~ 10 мкм и ~ 400 нм парадибромбензола. Насколько нам известно, спектры КРСМЧ пленок парадибромбензола такой толщины ранее не исследовались. Монокристалл парадибромбензола кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/a$ с двумя молекулами в элементарной ячейке [4]. В спектре решеточных колебаний монокристалла должно наблюдаться шесть интенсивных линий, обусловленных вращательными колебаниями молекул вокруг главных моментов инерции. В табл. 1 приведены частоты шести линий ориентационных колебаний монокристалла и пяти линий малой интенсивности, появление которых обусловлено нарушением правил отбора из-за присутствия в структуре парадибромбензола дефектов (в частности, вакансий), а также частоты аналогичных линий для пленок. В их спектрах также наблюдается ряд дополнительных линий, интенсивность которых возрастает при уменьшении толщины пленки. Также увеличивается ширина линий. В спектре наблюдается сдвиг частот аналогичных линий в зависимости от толщины пленки: чем меньше толщина, тем больше сдвиг. В работе [9] изучался спектр КРСМЧ частиц малых размеров (10^{-7} м и менее), полученных воздействием ударной волны на поликристаллический нитрат натрия. При уменьшении размеров частиц наблюдалось уширение линий и их сдвиг к линии возбуждения.

Для объяснения экспериментальных данных проведены расчеты структуры пленки парадибромбензола с использованием метода молекулярной динамики, а также расчеты спектров малых частот полученной структуры методом Дина. При расчетах структуры пленки парадибромбензола методом молекулярной динамики найдено, что при уменьшении толщины пленки расстояние между молекулами увеличивается. Расчеты однослойной молекулярной пленки парадибромбензола (300×300 молекул) показывают, что молекулы располагаются в основном параллельно — плоскостями бензольных колец друг к другу. При добавлении следующего слоя взаимная ориентация молекул немного изменяется. При увеличении количества слоев более 30 внутри объема образуется кристаллическая структура, подобная монокристаллу парадибромбензола. На границах перпендикулярного сечения пленки молекулы имеют некоторый ориентационный и трансляционный беспорядок (~ 3 слоя молекул), а в центре сечения — структуру упорядоченного парадибромбензола.

На рис. 1, a' показана рассчитанная гистограмма решеточных колебаний монокристалла парадибромбензола при учете ориентационной неупорядоченности молекул. Как видно, в основном рассчитанный спектр подобен экспериментальному спектру на рис. 1, a . Это показывает, что коэффициенты взаимодействия в потенциале подобраны правильно. Разброс частот обусловлен проявлением в спектре ориентационной неупорядоченности молекул, что находит отражение в уширении линий спектра. С использованием найденных коэффициентов и рассчитанной структуры нанопленки с учетом ориентационного беспорядка в поверхностных слоях рассчитана гистограмма по методу Дина (рис. 1, b'). При этом учтено увеличение параметров решетки в пленке парадибромбензола. Результаты расчета небольших кластеров (30×30 молекул) показывают, что первые пять линий в спектре пленки парадибромбензола (табл. 1) связаны с ориентационными колебаниями молекул вокруг главных моментов инерции. Разброс и появление дополнительных линий обусловлены проявлением в спектре ориентационного беспорядка молекул и поверхностных колебаний. Как видно, рассчитанный спектр (рис. 1, b') отражает не все особенности экспериментального спектра (рис. 1, b). Поэтому проведен расчет гистограммы по методу Дина с учетом вакансий в структуре пленки парадибромбензола. Полученный спектр (рис. 1, c') в основном совпадает с экспериментальным спектром решеточных колебаний пленки парадибромбензола (рис. 1, c). Дополнительные линии в области 70 см^{-1} , по-видимому, обусловлены наличием вакансий в структуре [10]. Таким образом, можно предположить, что понижение частот линий с уменьшением толщины пленки вызвано увеличением параметров решетки в нанопленке. В структуре пленки, вероятно, присутствуют вакансии и имеет место поверхностная ориентаци-

онная неупорядоченность молекул. При уменьшении толщины пленки возрастает роль поверхности. Все это находит отражение в спектрах решеточных колебаний пленки парадибромбензола.

Заключение. Получены и исследованы спектры комбинационного рассеяния света малых частот нанопленок парадибромбензола толщиной ~ 10 мкм и ~ 400 нм. Найдено, что при уменьшении толщины пленки понижаются частоты линий, возрастает их ширина, дополнительные линии становятся более интенсивными. Моделирование структуры пленки по методу молекулярной динамики показало, что при уменьшении толщины пленки увеличиваются параметры решетки. Структура изучаемой пленки подобна структуре монокристалла парадибромбензола, но на ее границе возрастает ориентационный беспорядок. Это подтверждается расчетами гистограмм спектров решеточных колебаний по методу Дина. При этом для правильной интерпретации спектров решеточных колебаний необходимо учитывать поверхностные колебания и наличие вакансий в структуре.

- [1] **А.И.Гусев.** УФН, **168** (1998) 55—83
- [2] **П.В.Дин.** Сб. ст. “Вычислительные методы в теории твердого тела”, Москва, Мир (1975) 209—298
[**P.Deen.** Rev. Mod. Phys., **44** (1972) 127—168]
- [3] **В.Ф.Шабанов, В.П.Спиридонов, М.А.Коршунов.** Журн. прикл. спектр., **25**, № 4 (1976) 698—701
- [4] **А.И.Китайгородский.** Органическая кристаллохимия, Москва, изд-во АН СССР (1955)
- [5] Аппаратура и методы исследования тонких магнитных пленок, под ред. Л.В.Киренского, Красноярск, ИФ СО АН СССР (1968) 59—63
- [6] **M.P.Allen, D.J.Tildesley.** Computer Simulation of Liquids, Oxford, Clarendon Press (1987)
- [7] **D.Frenkel, B.Smit.** Understanding Molecular Simulation, San Diego, Academic Press (1996)
- [8] **D.C.Rapaport.** The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge, University Press (1995)
- [9] **А.А.Артамонов, П.Г.Епишева, И.П.Беляева.** Журн. прикл. спектр., **25**, № 5 (1976) 855—858
- [10] **В.Ф.Шабанов, М.А.Коршунов.** ФТТ, **37** (1995) 3463—3469