

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.375

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МАЛЫХ ЧАСТОТ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА

© 2009 г. М. А. Коршунов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: mkor@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 08.07.2008 г.

Получены экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света малых частот нанопленок парадихлорбензола толщиной ~30 мкм, ~1 мкм и ~400 нм. При уменьшении толщины пленки частоты линий понижаются, возрастает их ширина. Появляется ряд дополнительных линий. Их интенсивность с уменьшением толщины пленки увеличивается. 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 как в толщине пленки, так и в большей степени на ее границе. Структура изучаемой пленки подобна структуре монокристалла α -парадихлорбензола. Для правильной интерпретации спектров решеточных колебаний необходимо учитывать поверхностные колебания и наличие вакансий в структуре.

PACS: 78.67.Bf, 63.22.Kn, 78.30.-j

ВВЕДЕНИЕ

В молекулярной электронике находят все большее применение органические нанокристаллы и нанопленки 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]. При этом важным остается вопрос, 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 (КРС) малых частот. Для интерпретации спектра решеточных колебаний проведены расчеты по методу Дина [2], которые дают возможность судить о параметрах решетки, динамике молекул и их расположении. В работе исследуются нанопленки парадихлорбензола, так как их легко получить и проконтролировать толщину. Кроме того, массивные монокристаллы парадихлорбензола достаточно хорошо изучены различными методами, и имеется интерпретация их решеточных колебаний [3].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы были приготовлены следующим способом. На стеклянную пластинку (покровное стекло) был напылен в вакууме парадихлорбен-

зол. Толщина образовавшейся пленки контролировалась по величине поглощения луча He–Ne-лазера, используя метод, предложенный в работе [4]. После напыления пленка испарялась до нужной толщины. Были приготовлены образцы толщиной ~30 мкм, ~1 мкм и ~400 нм. Сверху полупрозрачная пленка была прикрыта другим покровным стеклом для уменьшения испарения. После этого были получены спектры КРС малых частот.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры решеточных колебаний, полученные для пленок парадихлорбензола толщиной ~30 мкм (а), ~1 мкм (б) и ~400 нм (в), приведены на рис. 1, а значения частот – в таблице. Насколько нам известно, спектры пленок парадихлорбензола такой толщины ранее не исследовались. Монокристалл парадихлорбензола кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/a$ с двумя молекулами в элементарной ячейке [5]. В спектре решеточных колебаний монокристалла должно наблюдаться шесть интенсивных линий, обусловленных вращательными качаниями молекул вокруг главных моментов инерции. Спектр пленки толщиной ~30 мкм практически подобен спектру монокристалла парадихлорбензола. В первом столбце таблицы приведены значения шести частот наиболее интенсивных линий пленки толщиной ~30 мкм и трех линий малой интенсивности, появление которых обусловлено нарушением правил отбора из-за присутствия в структуре паради-

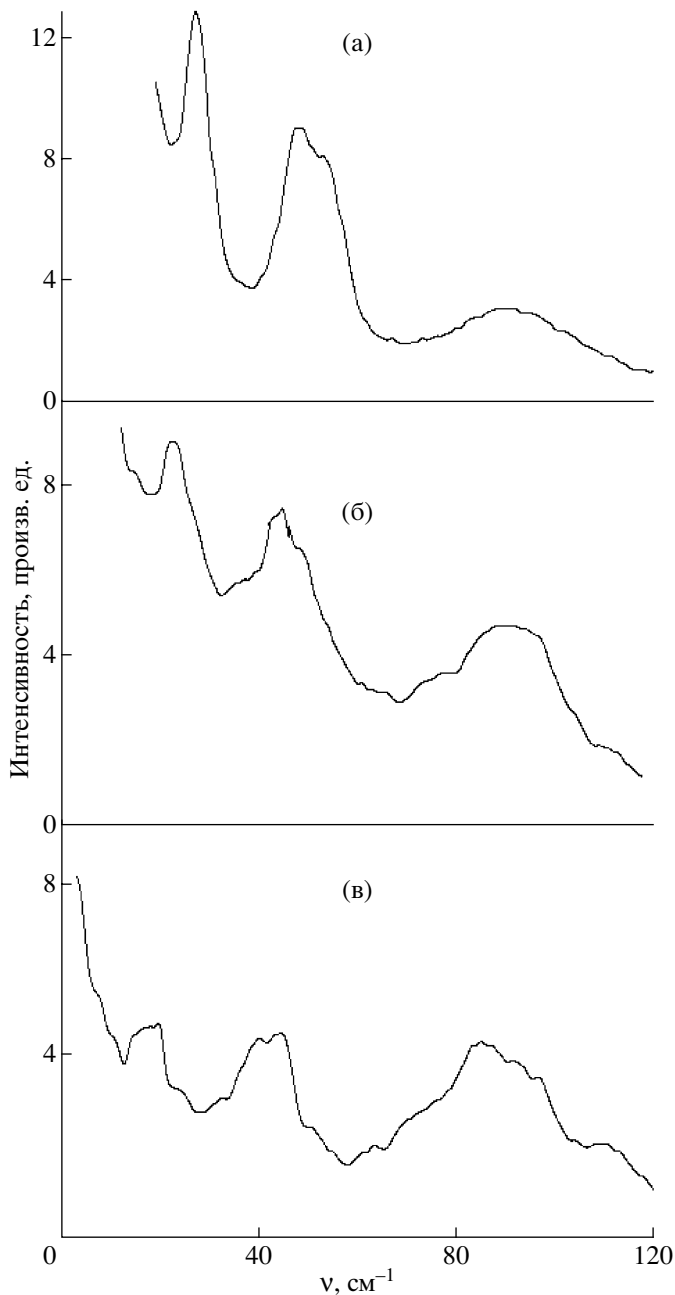


Рис. 1. Спектры решеточных колебаний пленок парадихлорбензола толщиной ~ 30 мкм (а), ~ 1 мкм (б) и ~ 400 нм (в).

хлорбензола дефектов (в частности, вакансий). В двух других столбцах приведены значения частот аналогичных линий других пленок. В их спектрах также наблюдается ряд дополнительных линий. Интенсивность этих линий возрастает с уменьшением толщины пленки.

Как видим, происходит изменение частот аналогичных линий спектра и увеличение их ширины, кроме линии в области 10 см^{-1} . При этом чем меньше толщина пленки, тем больше сдвиг.

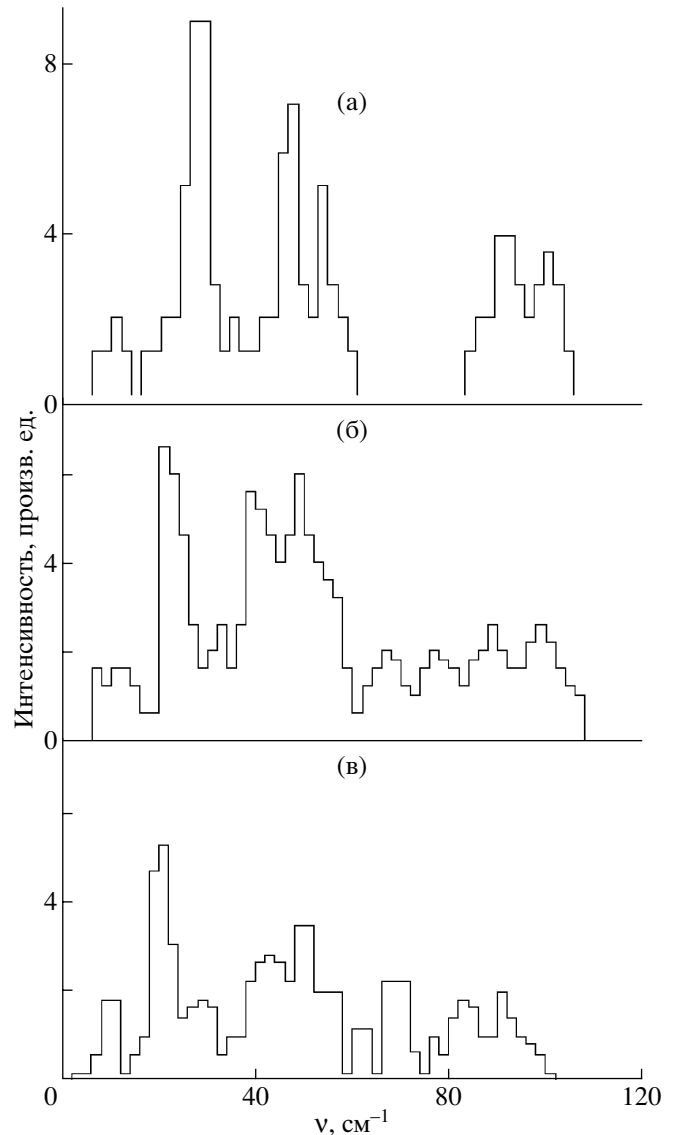


Рис. 2. Гистограммы спектров пленок парадихлорбензола толщиной ~ 30 мкм (а), ~ 1 мкм (б) и ~ 400 нм (в).

Для объяснения экспериментальных данных были проведены расчеты структуры пленки парадихлорбензола, используя метод молекулярной динамики [6], а также расчеты спектров решеточных колебаний полученной структуры, используя метод Дина. При расчетах структура молекул принималась абсолютно жесткой. Взаимодействие между молекулами описывалось по методу атом-атомных потенциалов. Коэффициенты в потенциале взаимодействия использовались те, при которых расчетный спектр решеточных колебаний монокристалла парадихлорбензола совпадал с экспериментальным спектром КРС малых частот.

При расчетах структуры пленки парадихлорбензола методом молекулярной динамики найдено, что при уменьшении толщины пленки расстояние между молекулами увеличивается, при этом в середине пленки по толщине структура подобна структуре монокристалла парадихлорбензола, но с некоторым ориентационным беспорядком. На границе пленки беспорядок возрастает. Используя найденную структуру пленки, были проведены расчеты спектров решеточных колебаний по методу Дина.

Идея вычислительной процедуры по этому методу следующая. Задаваясь расположением атомов в молекуле и учитывая поля межмолекулярных сил, получаем элементы динамической матрицы. Силовые постоянные находились путем прямого дифференцирования потенциальной энергии, записанной в виде парных атом-атомных взаимодействий. Порядок матрицы равен ушестеренному числу молекул, принятых в рассмотрение. К матрице такого порядка не могут быть применены стандартные методы нахождения собственных значений. Поэтому был применен алгоритм Дина. Он позволяет находить собственные значения для матриц высокого порядка. На основании расчетов были получены гистограммы, которые показывают вероятность проявления линий спектра в выбранном частотном интервале. Идентификация пиков в разных частях гистограммы была получена путем сопоставления пиков на гистограмме с вычисленными спектрами для различных конкретных кластеров, которые представляют собой энергетически устойчивые структуры с небольшим числом молекул. Более подробно метод описан в работе [2].

На рис. 2а показана рассчитанная гистограмма решеточных колебаний пленки парадихлорбензола толщиной ~ 30 мкм при учете ориентационной неупорядоченности молекул. Как видим, в основном рассчитанный спектр подобен экспериментальному спектру на рис. 1а. Это показывает, что коэффициенты взаимодействия в потенциале подобраны правильно. При этом использовалась структура пленки, найденная методом молекулярной динамики. Используя найденные коэффициенты и рассчитанные структуры нанопленок, был вычислен спектр решеточных колебаний пленок парадихлорбензола толщиной ~ 1 мкм и ~ 400 нм (рис. 2). При этом учитывались увеличение параметров решетки и ориентационная неупорядоченность молекул парадихлорбензола, наличие которой сказывается на уширении линий спектра. Результаты расчета небольших кластеров показали, что первые шесть линий в спектре пленки парадихлорбензола (таблица) связаны с ориентационными колебаниями молекул вокруг главных моментов инерции. Эти линии подобны линиям в спектре монокристалла парадихлорбензола. Это подтверждает, что структура изучае-

Частоты колебаний ν , см^{-1} , пленок парадихлорбензола (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) толщиной ~ 30 мкм, ~ 10 мкм и ~ 400 нм

~ 30 мкм	~ 1 мкм	~ 400 нм
27.0	22.5	22.0
47.0	43.5	40.0
48.0	45.5	44.0
55.0	49.5	51.0
92.5	91.0	84.0
101.0	100.0	92.0
10.0	14.5	12.0
–	–	17.0
–	–	23.0
37.0	36.5	31.0
–	–	63.0
–	78.0	72.0
–	116.0	110.0

мой пленки в большей степени подобна структуре монокристалла. После ряда расчетов найдено, что для более вероятного совпадения спектров необходимо при расчетах учитывать не только объемные, но и поверхностные колебания. Кроме этого, необходимо учитывать наличие в структуре пленки вакансий. Полученный спектр представлен на рис. 2в, этот рассчитанный спектр в основном совпадает с экспериментальным спектром решеточных колебаний пленки парадихлорбензола на рис. 1в. Линия экспериментального спектра пленки в области 110 см^{-1} не объясняется расчетным спектром, но в ряде работ появление аналогичной линии в спектре монокристалла парадихлорбензола относят к линиям спектра внутримолекулярных колебаний.

Таким образом, можно предположить, что понижение частот линий с уменьшением толщины пленки обусловлено увеличением параметров решетки в нанопленке. В структуре пленки наблюдается ориентационная неупорядоченность молекул и присутствуют, по-видимому, вакансии. При уменьшении толщины пленки возрастает роль поверхности, молекулы которой более неупорядочены, чем в глубине пленки. Все это находит отражение в спектрах решеточных колебаний пленки парадихлорбензола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены спектры решеточных колебаний нанопленок парадихлорбензола толщиной ~ 30 мкм, ~ 1 мкм и ~ 400 нм. Найдено, что при уменьшении толщины пленки частоты линий по-

нижаются, возрастает их ширина, дополнительные линии становятся более интенсивными. Моделирование структуры пленки по методу молекулярной динамики и расчет гистограмм спектров решеточных колебаний по методу Дина показали, что при уменьшении толщины пленки увеличиваются параметры решетки, возрастает ориентационный беспорядок как в толще пленки, так и на ее границе. Однако структура изучаемой пленки подобна структуре монокристалла парадихлорбензола. При этом для правильной интерпретации спектров решеточных колебаний необходимо учитывать поверхностные колебания и наличие вакансий в структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. // УФН. 1998. Т. 168. С. 55.
2. Дин П. В. Вычислительные методы в теории твердого тела. М.: Мир, 1975. 400 с.
3. Шабанов В.Ф., Спиридонов В.П., Коршунов М.А. // ЖПС. 1976. Т. 25. С. 698.
4. Аппаратура и методы исследования тонких магнитных пленок / Под ред. Киренского Л.В. Красноярск, 1968. 59 с.
5. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 558 с.
6. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 387 p.