

УДК 681.7: 538.913

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ И УЛЬТРАТОНКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЁНОК

Подопригора В.Г.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: yury1818@mail.ru

В данной работе рассчитаны динамические и электрооптические параметры решётки поверхностного слоя кристаллов парадихалоидбензолов. Используя методы атом-атомных потенциалов, Раман-рассеяния и модель пластины, исследован спектр фононов в объёме и на поверхности. Получено, что: 1) частоты решеточных колебаний уменьшаются при переходе к кристаллической поверхности; 2) решеточные колебания локализованы практически в одном-двух монослоях; 3) ориентационные и трансляционные колебания на поверхности сильно смешиваются. Локальное поле f связывает микро и макропараметры упорядоченной молекулярной среды. В данной работе вычислены значения тензоров f , эффективной молекулярной поляризуемости γ , структурного фактора L , также как диэлектрической восприимчивости χ в моно и мультислоях. Анизотропия тензоров f , γ , L и χ на поверхности в слое значительно меняется. Локальное поле индуцирует изменение макроскопического диэлектрического отклика кристалла и плёнки. Поэтому оптические и электрические параметры, такие как коэффициенты отражения, эллипсометрические, комбинационного рассеяния света, поверхностной проводимости – зависят от направления даже для изотропного кристалла. Результаты расчётов сравниваются с экспериментом по Раман-рассеянию и измерению коэффициентов преломления кристаллов и тонких слоёв. Хорошее согласие между данными вычисления и эксперимента позволяют надеяться на дальнейшее использование этих методов для исследования других интересных для практики объектов.

Ключевые слова: молекулярная электроника, молекулярные пленки, электрооптика, electro-optical parameters, surfaces layer

DYNAMIC AND ELECTRO-OPTICAL PARAMETERS INVESTIGATION OF CRYSTAL SURFACES AND THIN MOLECULAR FILMS

Podoprigora V.G.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: yury1818@mail.ru

The lattice dynamics and electro-optical parameters of surfaces layer of paradihaloid-benzenes crystals have been calculated in this work. Phonon spectrum in the bulk and on the surface of the crystal is investigated using the methods of atom-atom potential, Raman scattering and slab-model. It's found: 1) the lattice vibration frequencies decrease at the transition to the crystal surface; 2) surface vibration are localized practically in one or two surface monolayers; 3) oriental and translation vibrations are strongly mixed at the surface. The local field coefficients tensor f connects micro- and macroparameters of the ordered molecular media. In this work we calculate f tensor values, effective polarizability γ of molecules, structural factor tensor as well as the dielectric susceptibility χ of mono- and multilayers. The anisotropy of f , γ , L , χ tensors on the crystal surface and into thin film is significantly changing. Local field effect induced a change in the macroscopic dielectric response of crystal and film. That's why the optical and electrical parameters such as a reflectance, Raman scattering, ellipsometric coefficient, surface conductivity depend on directions even for cubical crystals. The results of calculation are compared with experimental Raman scattering and the refraction indexes for crystals and thin films. The good agreement between calculation and experiment data allow to hope on further using of this methods for the investigation other interest objects.

Keywords: electro-optical parameters, surfaces layer

Прогресс в использовании тонких молекулярных плёнок в устройствах молекулярной электроники стимулировал интенсивное изучение их физических свойств. В сильно анизотропных системах, таких как тонкие плёнки нанометровых толщин, разными способами нанесённые на подложку, адсорбированные монослои, плёнки Лэнгмюр-Блоджетт, жидкие кристаллы на поверхности твёрдого тела и т.д. молекулы, как правило, связаны между собой слабыми вандерваальсовыми силами. Характерные свойства таких систем определяются, во-первых, влиянием поверхности и границ раздела, и во-вторых – значительным

откликом их параметров на малые внешние воздействия (например, электрического или магнитного полей). Это позволяет создавать на основе тонких молекулярных плёнок разнообразные активные элементы оптоэлектроники, квантовой электроники, лазерной техники, работающих в наноразмерной области.

В целях разработки методов бесконтактного воздействия на индивидуальные молекулы и более эффективного управления процессами в плёночных устройствах записи и отражения информации, многосложных структурах микро- и наноэлектроники необходимо уметь находить их электрооп-

тические, динамические и структурные характеристики, распределение внутренних полей в слое, его линейный и нелинейный отклики на макроскопическое поле, а также адекватно моделировать эти процессы.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния поверхностных эффектов на динамические и оптические свойства кристаллических органических плёнок, которые, по меньшей мере, в одном направлении имеют нанометровые размеры.

В качестве объектов исследования были взяты кристаллические плёнки пара-дихлорбензола (α -модификация) и изоморфного ему дибромбензола, хорошо изученные экспериментально. Элементарная ячейка объёмных кристаллов этих соединений относится к пространственной группе симметрии $P2_1/v$ (C_{2h}^5) и содержит 2 молекулы, лежащие в центрах инверсии.

Эффективными методами изучения физических свойств нанокластеров, сверхтонких кристаллических плёнок и монослоёв являются методы молекулярной динамики, математического моделирования, электрооптики и колебательной спектроскопии.

Для извлечения достоверной информации из спектров оптических, микроволновых и неупругого рассеяния нейтронов необходимо решить полную динамическую задачу. Ключ к эффективному компьютерному моделированию сложных молекулярных систем лежит в корректном описании взаимодействий между частицами на атомистическом (вместо электронного) уровне. Это сводит решение задачи о вычислении параметров сложных электронно-ядерных взаимодействий множества тел к решению обычного энергетического уравнения, включающего в себя координаты атомов, заданные рентгенографическими исследованиями. Для расчёта энергии межмолекулярного взаимодействия и частот решеточных колебаний был использован комбинированный потенциал, три члена которого отвечают за атом-атомное, электростатическое и трёхчастичное взаимодействия. Динамика сверхтонкой плёнки рассчитывалась в модели пластины [4] в которой силовые постоянные, входящие в уравнение движения молекул, инвариантны только относительно

конечных трансляций, параллельных свободной поверхности, и зависят от номера l слоя. Элементарная ячейка имеет $6lN$ степеней свободы, где N – число неэквивалентных молекул на элементарной площадке каждого слоя, а l – число слоёв. Молекулы в разных слоях отличаются равновесной ориентацией, а периоды между слоями разные. Затем, диагонализируя полную динамическую матрицу, находят все собственные частоты и собственные векторы колебаний системы.

Для использования упорядоченных молекулярных плёнок в устройствах отражения, управления и преобразования информации необходимо уметь определить величину отклика молекул на внешнее воздействие и связь между макро- и микропараметрами среды. Эти характеристики определяются с помощью макроскопической и молекулярной восприимчивостей, а также внутреннего поля, которое их связывает.

Так, макроскопическая линейная диэлектрическая восприимчивость молекулярной плёнки, находящейся под действием электрического поля, равна [1]:

$$\chi_{ij} = \frac{1}{V} \sum_m \gamma_{it}^{(m)} f_{ij}^{(m)}(\omega), \quad (1)$$

где V – объём элементарной ячейки; $\gamma_{it}^{(m)}(\omega)$ – эффективная поляризуемость m -й молекулы, ω – частота возбуждающего света, $f_{ij}^{(m)}(\omega)$ – тензор коэффициентов внутреннего (локального) поля, связывающего j -ю компоненту макроскопического поля E_j и t -ю компоненту E_t поля, действующего на m -ю молекулу:

$$f_{ij}^{(m)} = \left[\delta_{ij} - \frac{4\pi}{V} L_{ik}^{(m)} \gamma_{kj}^{(m)} \right]^{-1}. \quad (2)$$

В формуле (2) δ – символ Кронекера $L^{(m)}$ – нормированный анизотропный структурный фактор, описывающий распределение индуцированных диполей в плоскости кристаллической решётки. Компоненты эффективной поляризуемости γ молекулы в кристаллической среде определяется как [1]

$$\gamma_{ij} = \alpha_{ij} + \sum_p \frac{\alpha_k \alpha_{k'} / r_3(p)}{1 - 4\alpha_k \alpha_{k'} / r^6(p)} \left[3\Lambda_{it}^{(p)} \Lambda_{tj}^{(p)} - \delta_{ij} \right], \quad (3)$$

где α – поляризуемость свободной молекулы; во втором члене, определяющем добавки от межмолекулярного взаимодействия, α_k и $\alpha_{k'}$ – поляризуемости отдельных атомов, принадлежащих разным молекулам и образующих связь с номером p ; $r(p)$ – расстояние между этими атомами; $\Lambda_{it}^{(p)}$ – элементы матрицы направляющих косинусов p -й связи,

переводящие компоненты поляризуемости из молекулярной в кристаллофизическую систему координат.

Рассмотрим результаты исследования поверхностной динамики и электрооптических параметров молекулярных плёнок кристаллов п-дигалоидбензолов. Экспериментальные частоты колебаний их объёмных образцов измерены нами ранее с помощью поляризационной техники спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) малых частот [1]. Для вычисления поверхностных колебаний использовалась модель пластин и атомные потенциалы, подобранные из сравнения экспериментальных и вычислительных данных при исследовании не только объёмных кристаллов галоидбензолов, но и поверхностных колебаний антрацена и плёнок этана, адсорбированного на графите [5]. Бездефектная поверхность (001), ограничивающая пластину, сохраняет операции скольжения в этой плоскости и имеет 2 молекулы в элементарной ячейке, лежащих в центрах инверсии. Ячейка содержит семь молекулярных слоёв, т.е. 14 молекул и, следовательно, 84 частоты внешних длинноволновых колебаний. Выбор минимальной толщины пластины определяется радиусом сходимости действующих сил и необходимостью иметь в её центральной области молекулу с таким же окружением, как и в объёмной структуре. Равновесное положение молекул на поверхности незначительно отличалось от их положений в центре ячейки, а энергия связи составляла 70% от объёмной. Анализ результатов проводился путём рассмотрения собственных векторов полной динамической матрицы при переходе от объёмных молекул к поверхностным (по слоям) и выделением либрационных колебаний, активных в спектрах КРС. В табл. 1 приведены частоты ориентационных колебаний парадигаллоидбензолов, измеренных методом КРС и рассчитанных для объёмных кристаллов и поверхностных слоёв.

Из таблицы видно, что частоты поверхностных колебаний уменьшаются по сравнению с частотами объёмных образцов на 10–30%. Формы собственных колебаний молекул в пластине становятся смешанными – ориентационно-трансляционными, однако преимущественная локализация ориентационных смещений сохраняется в одном-двух поверхностных слоях. Получено также, что на поверхности большую роль, чем в объёме, играют непарные силы, поэтому учёт трёхчастичного потенциала улучшает согласие с экспериментом.

Диэлектрическая восприимчивость χ в (1) определяет все линейные процессы молекулярных кристаллов и тонких плёнок: комбинационное рассеяние и инфракрасное поглощение света, его поляризацию, отражение и преломление. Так, интенсивность линий КРС внешних колебаний пропорциональна величине $(\partial\chi/\partial Q)$, т.е. квадрату производной от χ по нормальной координате Q молекулы. Это, в частности, позволило определить собственные векторы колебаний из измеренных экспериментально значений абсолютной интенсивности спектров [1]. Линейная зависимость восприимчивости от тензора локального поля, достаточная доступность измерения коэффициентов рефракции вещества позволяет использовать данные по показателям преломления для проверки правильности расчёта тензора f . Это можно сделать при использовании известной формулы

$$n^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi / \nu\chi(\omega),$$

где $n(\omega)$ – показатель преломления на частоте ω видимого света, $\varepsilon(\omega)$ диэлектрическая проницаемость. Для обеспечения быстрой сходимости решёточных сумм (компонентов тензора L структурного фактора), входящих в формулу (2) для определения f , был разработан алгоритм, основанный на модификации метода Эвальда суммирования бесконечных рядов по пря-

Таблица 1

Частоты колебаний парадигаллоидбензолов, измеренных экспериментально и рассчитанных для объёма (1) и поверхности (2), см⁻¹

α-парадахлорбензол			Парадибромбензол		
эксп. [1]	расч.(1) [1]	расч.(2)	эксп. [1]	расч. (1) [1]	расч. (2)
48,5 (A _g)	46,0	42,0	47,5 (A _g)	36,0	27,0
55,0 (A _g)	55,0	49,0	39,5 (A _g)	44,0	38,5
92,5 (A _g)	94,5	86,5	93,0 (A _g)	95,5	79,0
28,0 (B _g)	24,0	22,5	20,0 (B _g)	18,0	17,0
47,5 (B _g)	48,0	44,0	40,5 (B _g)	42,0	38,5
101,0 (B _g)	100,5	90,0	97,0 (B _g)	101,0	92,0

В скобках указан тип симметрии колебаний объёмных кристаллов.

тому и обратному пространству для объёмной и плоской молекулярных решёток. Сумма в выражении (3) для нахождения эффективной молекулярной поляризуемости Υ сходится, если число окружающих атом достигает 20–30 тысяч. При изменении радиуса суммирования от 38 до 40 Å значения компонент тензора Υ изменяется не более, чем на 5%. В табл. 2 предоставлены коэффициенты тензора локального поля f и показатели преломления света, измеренные экспериментально и рассчитанные для объёма и поверхностного слоя относительно осей рефракции x, y, z кристалла α -парадахлорбензола.

от передней грани прозрачного образца. Измеренные в разных точках исследуемой поверхности отношения интенсивностей I_s / I_p в пределах 9%-й ошибки оказались примерно одинаковыми, что позволило определить среднее по образцу значение диэлектрической постоянной и показатель преломления приповерхностного слоя. Как видно из табл. 2, последние меньше соответствующих значений в объёме образца, найденных при той же частоте падающего света. Это может быть обусловлено релаксацией и реконструкцией поверхности вследствие изменения структуры и внутреннего поля, а также обработки образца.

Таблица 2

Тензор локального поля f и показатели преломления света, измеренные экспериментально и рассчитанные для объёма и поверхностного слоя кристалла α -парадахлорбензола

Образец	Тензор локального поля f			Показатели преломления		
				Эксп. [3]		Расч.
объёмный кристалл	1,571	-0,071	-0,040	n_x	1,752	1,783
	-0,112	1,398	0,059	n_y	1,679	1,653
	-0,101	0,085	1,602	n_z	1,528	1,539
поверхностный слой	1,662	-0,030	-0,010	n_x	1,492	1,411
	-0,888	1,467	0,010	n_y	1,407	1,325
	-0,061	0,027	1,442	n_z	1,322	1,201

Увеличение анизотропии межмолекулярных сил на поверхности по сравнению с объёмом приводит не только к смешиванию трансляционных и ориентационных мод, но и к изменению анизотропии тензоров локального поля и эффективной поляризуемости, что приводит к изменению интенсивности оптических процессов.

Для определения показателей преломления поверхностного слоя был использован разработанный ранее [2] лазерный поляризационный рефлектомер, предназначенный для измерения параметров шероховатостей сверхгладких диэлектрических пластин с помощью регистрации индикатрисс рассеянного плёнкой света. Поскольку пространственный спектр высот неровности поверхности не зависит от условий поляризации падающего света, то вычисляя отношение интенсивностей I_s - и p -рассеянных компонент, мы исключаем корреляционную функцию распределения неровностей и можем определить значение $\varepsilon(\theta, n)$ из отношения оптических факторов O :

$$I_s / I_p = O_s(\psi, \theta, \varepsilon) / O_p(\psi, \theta, \varepsilon) \quad (4)$$

при заданных углах падения (ψ) и рассеяния (θ) света.

Прибор устроен таким образом, что анализируется только свет, рассеянный

Таким образом, в работе исследованы спектры объёмных и поверхностных фононов и электрооптические параметры тонких молекулярных плёнок. Удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных данных позволяет надеяться на использование данной методики для исследования других сложных молекулярных систем. Разработанная модель локального поля позволила установить связь (через тензор f) между микро-и макроскопическими характеристиками кристаллов и сверхтонких молекулярных слоёв, определять их параметры, не проводя трудоёмких экспериментов.

Список литературы

1. Ботвич А.Н., Подопригора В.Г., Шабанов В.Ф. Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1989. – 221 с.
2. Подопригора В.Г., Кабанов И.С., Сургутанов И.В. Измерения параметров шероховатости прозрачных диэлектрических пластин // Метрология. – 1991, №2. – С.191–196; 1992. – №3. – С. 23–27.
3. Lasheen M.A., Abdeen A.M. Optical Anisotropics of Some Organic Molecules // Acta Crystall. A – 1972. – v. 28. – P. 245–249.
4. Podoprigora V.G., Remizov I.A., Shabanov V.F., Botvich A.N. Surface. Phonons in Molecular Crystals // Phys. Stat.sol. (b). – 1987. – V.139. – p. 109–115.
5. Podoprigora V.G., Remizov I.A., Shabanov V.F. Dynamic and Electrooptical Parameters of Monolayers in Ethane Adsorbed on Graphite // Phys State Sol. (b). – 1989. – V. 155 – P. 117 – 125.