

ПОГЛОЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН ЛЭНГМЮРОВСКИМИ ПЛЕНКАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

Г. Н. Жижин, Н. Н. Морозов, М. А. Москалева, А. А. Сигарев,
Е. В. Шомина, В. А. Яковлев и В. И. Григор

Лэнгмюровские пленки с упорядоченным расположением молекул в слое являются хорошим приближением к двумерному кристаллу и широко используются в научных исследованиях, например, в качестве моделей биологических мембран. Известны и технологические применения их в тонкопленочных элементах приборов [1]. Способ приготовления пленок по методу Лэнгмюра—Блоджетт [2] состоит в переносе мономолекулярных слоев вещества с поверхности жидкости на твердую подложку и позволяет получать структуры определенного состава, толщина которых определяется числом монослоев. Информацию о степени совершенства пленки, а также о взаимодействии монослоев между собой и с подложкой можно получить из колебательных спектров пленок. Известны попытки измерения ИК спектров мономолекулярной пленки методом многократного отражения от металлического зеркала [3] и методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [4].

Для изучения ИК спектров тонких лэнгмюровских пленок нами используются поверхностные электромагнитные волны (ПЭВ) [5, 6], поглощение которых при распространении вдоль поверхности металла зависит от свойств пленки, покрывающей металл. Интенсивность ПЭВ, распространяющейся вдоль границы металл—воздух, экспоненциально убывает с константой затухания L , называемой длиной пробега ПЭВ (обратная ей величина — коэффициент поглощения ПЭВ — α) [7]. Пленка на металле увеличивает поглощение ПЭВ, и при больших длинах пробега (для металлов с высокой проводимостью — несколько сантиметров) можно получить заметное изменение поглощения путем увеличения расстояния, проходимогo волной.

В качестве исследуемого вещества был выбран тетраметилсилоксан дикарбоновой кислоты



который имеет интенсивную полосу поглощения $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$, попадающую в область перестройки CO_2 лазера по вращательным компонентам.

Измерения проводились для пленок, состоящих из одного и трех мономолекулярных слоев вещества (1), полученных по методу Лэнгмюра—Блоджетт. Поверхностное давление в монослое при нанесении составляло 25 дин/см. В качестве подложек применялись плоскопараллельные полированные пластины из стекла размером $130 \times 30 \times 6$ мм, на которые вакуумным испарением напылялся слой меди толщиной ~ 1 мкм, причем пленка наносилась на половину (по ширине) подложки. Для возбуждения ПЭВ в металле и обратного преобразования ее в объемное излучение использовались призмы из бромистого калия, расстояние между которыми R было фиксированным и составляло 110 мм.

Из предварительных измерений длины пробега волны по поверхности меди, не покрытой (L_0) и покрытой (L) пленкой, было видно, что соответствующие им α_0 и α различаются мало. Для более надежного определения $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$ были использован дифференциальный метод, для чего измерялось отношение интенсивностей ПЭВ, прошедшей расстояние R по металлу без пленки (J_0) и с пленкой вещества (J). Тогда

$$\Delta\alpha = \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} = \left(\ln \frac{J_0}{J} \right) / R. \quad (2)$$

На рис. 1 показана зависимость $\Delta\alpha$ от частоты для пленок вещества (1), состоящих из одного и трех монослоев. Точки получены после усреднения 5—10 измерений. На рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные зависимости длины пробега ПЭВ от частоты для меди без пленки и с плен-

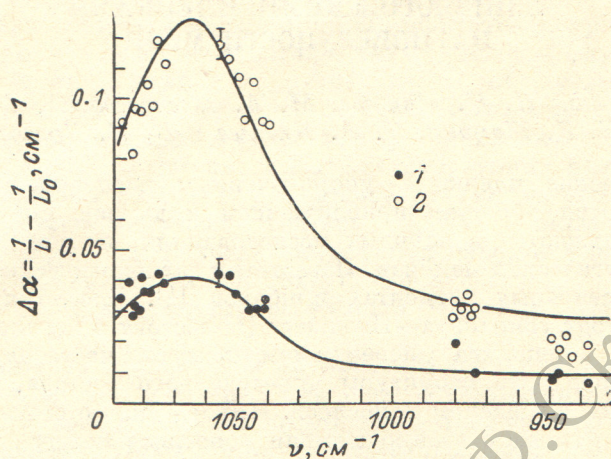


Рис. 1. Зависимость поглощения ПЭВ от частоты для пленок вещества (1) на меди. 1 — один монослой, 2 — три монослоя; кривые соответствуют расчетным данным.

кой вещества (1). Расчеты проводились без учета и с учетом пленки окисла меди.

Для очень тонкой анизотропной пленки толщиной d с диэлектрической проницаемостью ϵ_{\perp} в направлении, перпендикулярном поверхности, и

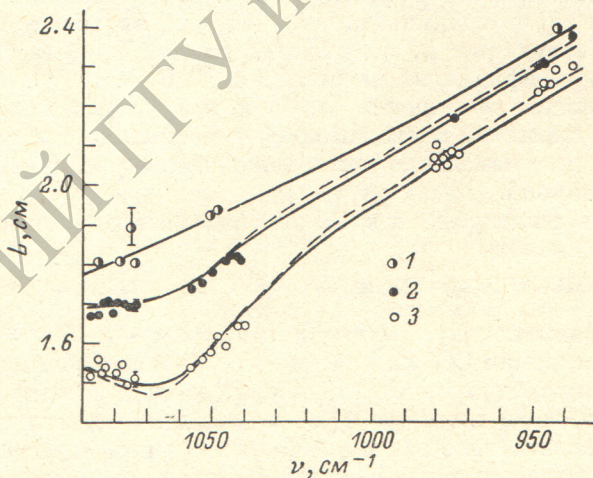


Рис. 2. Зависимость длины пробега ПЭВ от частоты.

1 — по меди, 2 — по меди с одним монослоем и 3 — по меди с тремя монослоями вещества (1). Сплошные кривые соответствуют расчету без учета пленки окисла меди, штриховые — с учетом окисла.

ϵ_{\parallel} — в плоскости пленки, нанесенной на поверхность металла с $|\epsilon| \gg 1$, легко получить (ν — волновое число)

$$\Delta\alpha(\nu) \approx 8\pi^2\nu^2 d \operatorname{Im} [(1 - \epsilon_{\perp}^{-1}) / (-\epsilon)^{1/2}]. \quad (3)$$

Величина поглощения должна быть пропорциональна толщине пленки, что и наблюдалось в эксперименте для одного и трех монослоев (рис. 1). Этот факт, а также отсутствие сдвига максимума и изменения ширины полосы валентного Si—O—Si колебания при переходе от одного монослоя к трем позволяют предположить, что силоксановая группа заметным образом не взаимодействует с медью. Для проверки этого нами проведен расчет по точным формулам [5] для длины пробега ПЭВ по меди с плен-

ками и без пленок вещества (1). Для расчета диэлектрической проницаемости меди использовалась модель свободного электронного газа (Друде) с плазменной частотой $65\ 100\text{ см}^{-1}$ и частотой соударений 320 см^{-1} , которые выбирались такими, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментом (рис. 2) для меди без пленки. Толщина монослоя вещества (1) принималась равной 20 \AA . Частота, ширина и сила осциллятора исследуемого колебания взяты из спектра МНПВО 13 монослоев вещества (1), нанесенных на Ge-призму (25 отражений при угле падения 45°), записанного на Фурье-спектрометре FTS-20B. Получить такую информацию из спектра МНПВО монослойной пленки затруднительно. Эти данные использовались в качестве нулевого приближения при расчете длины пробега ПЭВ в присутствии пленок, затем они варьировались так, чтобы получилось наилучшее согласие расчета с экспериментом.

Результаты такого «дисперсионного анализа» спектров ПЭВ приведены на рис. 1 и 2 сплошными линиями. Положение (1063 см^{-1}) и ширина полосы валентного Si—O—Si колебания для пленок вещества (1) на Ge и металле одинаковы. При переходе к металлу уменьшается только сила осциллятора, что можно связывать с анизотропией пленки, так как в спектрах ПЭВ проявляется компонента ϵ_{\perp} , а для МНПВО главную роль играет ϵ_{\parallel} . Анизотропия пленок, как видно из сравнения спектров ПЭВ и МНПВО, не слишком велика. В спектре пропускания вещества (1), запрессованного в таблетку KBr, максимум полосы поглощения Si—O—Si колебания находится при $\nu=1075\text{ см}^{-1}$.

Особо следует отметить значительное отличие высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} исследуемых пленок от ϵ_{∞} исходного вещества. Расчеты показали, что поглощение в области $940\text{—}980\text{ см}^{-1}$ значительно меньше, чем следовало бы ожидать при величине $\epsilon_{\infty} > 2$, характерной для большинства органических веществ. Для согласования расчетных данных (сплошные линии на рис. 1 и 2) с экспериментальными надо брать $\epsilon_{\infty}=1.2$. Такое малое значение диэлектрической проницаемости можно объяснить скелетизацией пленок, т. е. неплотной упаковкой молекул в плоскости пленки [1]. Учет окисной пленки толщиной 30 \AA на поверхности меди дает близкие результаты (штриховые линии на рис. 2).

Литература

- [1] В. К. Сривастава. В сб.: Физика тонких пленок, т. 7, 340. «Мир», М., 1977.
- [2] K. Blodgett, I. Langmuir. Phys. Rev., 51, 964, 1937.
- [3] S. A. Francis, A. H. Ellison. J. Opt. Soc. Am., 49, 131, 1959.
- [4] T. Ohnishi, A. Ishitani, H. Ishida, N. Yamamoto, H. Tsu-bomura. J. Phys. Chem., 82, 1989, 1978.
- [5] K. Bhasin, D. Bryan, R. W. Alexander, R. J. Bell. J. Chem. Phys., 64, 5019, 1976.
- [6] Г. Н. Жижин, М. А. Москалева, Е. В. Шомина, В. А. Яковлев. Письма ЖЭТФ, 24, 221, 1976.
- [7] В. М. Агранович. Усп. физ. наук, 115, 199, 1975.

Поступило в Редакцию 1 июня 1979 г.

УДК 535.34 : 548.0

УТОЧНЕНИЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПОЛНОСИММЕТРИЧНОГО ТИПА В КВАРЦЕПОДОБНОМ КРИСТАЛЛЕ α -AlPO₄

А. П. Миргородский

Большинство длинноволновых колебаний кристалла α -берлинита надежно идентифицировано в ИК и КР-спектрах [1]. Расхождения в отношении частот с результатами предшествующих исследований [2] касались преимущественно двух наиболее высокочастотных колебаний в неприводимом представлении A_1 . В отличие от работы [2], исходившей из локали-