

УДК 539.216.2 : 535.39

Б. Н. Климов, Д. А. Горин, С. Н. Калашников, М. А. Гецьман*(Саратов)***ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК
ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ СОЛИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ,
СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЙ КРАСИТЕЛЬ РОДАМИН Б**

Получены пленки Ленгмюра – Блоджетт соли полиамидокислоты на кремниевых подложках, содержащих органический краситель родамин Б, введенный методом абсорбции из раствора. На основе рассмотренного метода двухугловой эллипсометрии создана программа расчета комплексного показателя преломления и толщины пленки, определены значения показателей поглощения и преломления и толщины 45-бислойной пленки Ленгмюра – Блоджетт диметил-октадециламониевой соли полиамидокислоты, содержащей органический краситель родамин Б.

Введение. Пленки Ленгмюра – Блоджетт (ПЛБ) являются ярким примером применения нанотехнологий в различных областях науки и техники. Технология формирования ПЛБ состоит в последовательном, многократном переносе мономолекулярного слоя дифильных органических веществ с поверхности водной субфазы на твердые подложки. Физико-химические и спектральные свойства ПЛБ могут регулироваться путем подбора химического состава монослоев, упорядоченного внедрения в них активных молекул, обладающих теми или иными функциональными особенностями. Примером таких систем являются ПЛБ на основе полимерной матрицы, содержащей органические красители [1]. В данной работе в качестве матрицы использовалась диметил-октадециламониевая соль полиамидокислоты (рис. 1, *a*), вводимым реагентом был краситель родамин Б (рис. 1, *b*). Для практического применения таких пленок необходимо знать их толщину, показатель преломления и показатель поглощения, которые могут быть определены эллипсометрическим методом, обладающим высокой чувствительностью и информативностью [2–4]. В связи с этим в данной работе эллипсометрическим методом исследовались пленки Ленгмюра – Блоджетт соли полиамидокислоты, содержащие органический краситель родамин Б. Вводимый в пленку реагент является поглощающим на длине волны измерений, что требует построения модели, учитывающей поглощение.

Получение исследуемых образцов и методы исследования. В качестве рабочего раствора использовался раствор соли полиамидокислоты с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворителем служила смесь хлороформа с диметилформамидом (1 : 1).

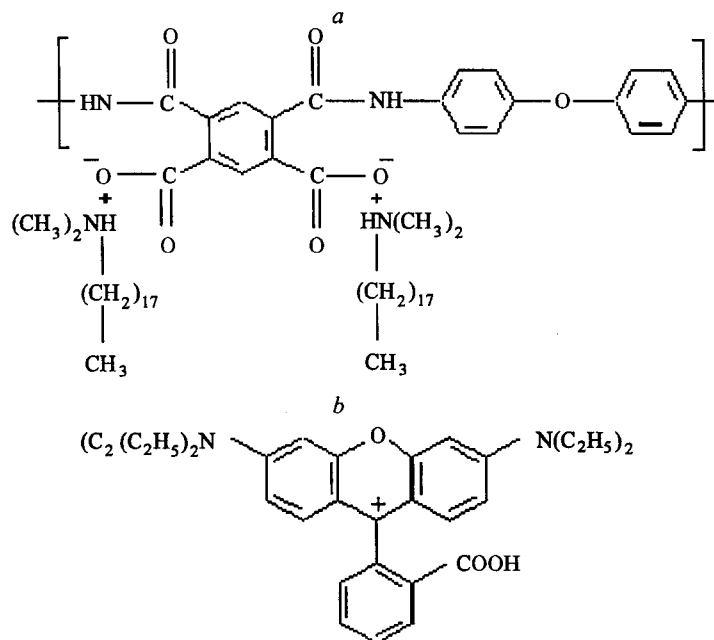


Рис. 1. Диметилоктадециламмониевая соль полиамидокислоты (а), родамин Б (b)

Исследование монослоев на границе раздела фаз вода – воздух и перенос их на твердые подложки осуществлялся на модернизированной установке УНМ-2. Давление нанесения выбрано 18 мН/м, температура нанесения – 22 °С. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния КЭФ-40. Условия нанесения соответствовали получению слоев диметилоктадециламмониевой соли полиамидокислоты (СПАК) Y-типа, в ходе нанесения получено 45 бислоев. Органический реагент вводили в ПЛБ методом абсорбции красителя из раствора, а именно погружением структуры ПЛБ – монокристаллический кремний в спиртовой раствор родамина Б с концентрацией 10^{-3} моль/л.

Выбор данного метода обусловлен тем, что он позволяет получить достаточно для измерения концентрацию реагента в ПЛБ, хотя существует другая методика получения монослоев и пленок соли полиамидокислоты, содержащей родаминовый краситель [1].

Эллипсометрические измерения проводились на нуль-эллипсометре ЛЭФ-3М ($\lambda = 632,8$ нм) в воздухе при нескольких углах падения света: $\Theta = 75, 60, 49^\circ$.

Алгоритм расчета. Если пленка является поглощающей, число неизвестных n_1, k_1, d (показатели преломления и поглощения и толщина пленки соответственно) превышает число величин эллипсометрических углов Ψ, Δ , получаемых в результате одного измерения, тем самым появляется многозначность решения обратной задачи эллипсометрии [2]. В этом случае для определения комплексного показателя преломления ($N_1 = n_1 - ik_1$) и толщины пленки (d) измерения эллипсометрических параметров поверхности образца проводятся, по крайней мере, в одном из двух различных режимов: изменяется либо угол падения, либо внешняя среда (показатель преломления среды n_2) [2, 3, 5].

Пусть (Ψ_1, Δ_1) и (Ψ_2, Δ_2) – эллипсометрические углы исследуемой поверхности, измеренные при двух различных углах падения света. Для каждой пары углов $(\Psi_1, \Delta_1), (\Psi_2, \Delta_2)$ из предполагаемых значений комплексного показателя преломления пленки $N_1 = n_1 - ik_1$ вычисляются значения толщины $d_{1,2} = d_{R1,2} + id_{I1,2}$, к примеру, методом Холмса [6]. Отметим, что условие $|X|=1$ (здесь $X = e^{-2i\delta}$, $2\delta = 4\pi(d/\lambda)N_1\sqrt{1 - (\sin^2\Theta/N_1^2)}$) не соблюдается, поскольку пленка является поглощающей, поэтому величины d_1 и d_2 , соответствующие эллипсометрическим углам (Ψ_1, Δ_1) и (Ψ_2, Δ_2) , следует вычислять как комплексные.

Физический смысл имеют лишь те значения толщины d_1, d_2 , у которых мнимые части равны нулю:

$$d_{I1} = d_{I2} = 0. \quad (1)$$

Далее фиксируются некоторые значения показателя преломления пленки и для каждой из пар эллипсометрических углов (Ψ_1, Δ_1) и (Ψ_2, Δ_2) определяются такие значения показателя поглощения k_{I1}, k_{I2} , при которых выполняется условие (1). Указанная процедура проводится для различных значений n_1 , в результате в координатах варьируемых величин (n_1, k_1) получаются две кривые, удовлетворяющие условию (1). Поиск истинных значений показателей преломления и поглощения пленки (n_{1p} и k_{1p}) сводится к нахождению точки пересечения этих кривых. Толщина пленки находится из выражения $d = (d_1 + d_2)/2$. Модуль разности $|d_1 - d_2|$ рассматривается как мера погрешности толщины пленки.

На основании представленного выше алгоритма создана программа в среде MatLab для расчета показателя преломления, показателя поглощения и толщины пленки Ленгмюра – Блуджетт.

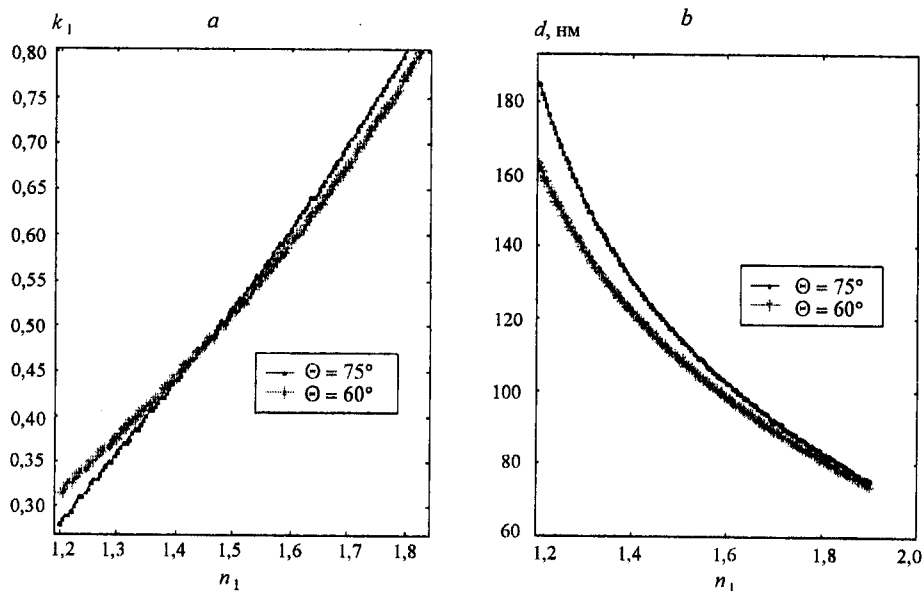


Рис. 2. Зависимости $k_1 = k_1(n_1)$ (a) и $d = d(n_1)$ (b) для углов падения 75 и 60°

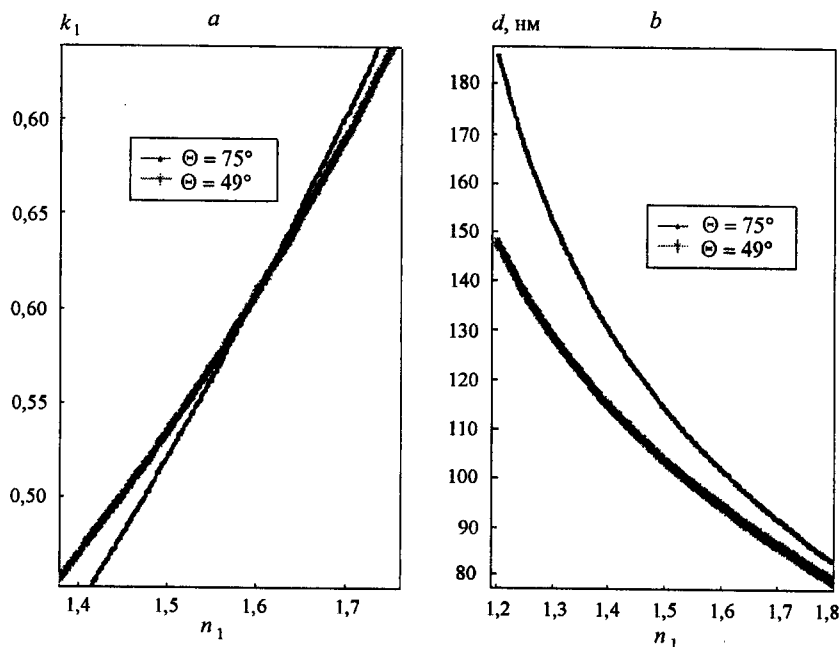


Рис. 3. Зависимости $k_1 = k_1(n_1)$ (a) и $d = d(n_1)$ (b) для углов падения 75 и 49°

Полученные результаты и их обсуждение. Получены зависимости $k(n)$ и $d(n)$ с использованием разработанной программы расчета для измеренных углов Ψ и Δ (рис. 2, 3). Результаты анализа зависимостей отражены в таблице. Предварительно были исследованы пленки СПАК без красителя. Для них получен показатель поглощения, равный нулю, а показатель преломления в среднем равен $1,48 \pm 0,05$. Таким образом, при введении в пленку Ленгмюра – Блоджетт соли полиаминокислоты красителя родамина Б изменяются ее оптические свойства, а именно: показатель преломления становится комплексным, показатель поглощения равен 0,56. При этом полученная толщина монослоя (1,2 нм) свидетельствует о том, что введение красителя не влияет на толщину монослоя. Этот факт объясняется тем, что абсорбция красителя из раствора происходит в основном за счет диффузии молекул реагента в пленку. Некоторое отличие толщины такого монослоя от данных [7], возможно, связано с тем, что при построении модели не учитывалась многослойность структуры. Различие оптических параметров и толщины пленки в зависимости от угла падения может быть связано с возможной анизотропией исследованных пленок. Введение красителя родамина Б методом абсорбции практически не влияет на показатель преломления ПЛБ СПАК, который составляет в среднем $1,48 \pm 0,06$.

Углы падения, град	Показатель преломления пленки n_1	Показатель поглощения пленки k_1	Толщина пленки d , нм	Толщина монослоя, нм
75 и 49	1,59	0,61	100	1,1
75 и 60	1,48	0,50	115	1,3
Среднее	1,54	0,56	108	1,2

Заключение. На основе рассмотренного метода двухугловой эллипсометрии создана программа расчета комплексного показателя преломления и толщины пленки. Определены значения показателя поглощения $k_1 = 0,56 \pm \pm 0,06$, показателя преломления $n_1 = 1,54 \pm 0,06$ и толщина 108 ± 9 нм 45-бислойной ПЛБ соли полиамидокислоты, содержащей органический краситель родамин Б.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории № 32 «Микроэлектроника» НИИМФ СГУ Д. И. Биленко, В. П. Полянской и Т. Е. Мельниковой за предоставленную возможность проведения измерений на эллипсометре ЛЭФ-3М и ценные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штыков С. Н., Климов Б. Н., Науменко Г. Ю. и др. Получение и исследование пленок Ленгмюра – Блоджетт на основе полиамидокислоты, содержащей краситель родаминового ряда // Физическая химия. 1999. 73, № 9. С. 1711.
2. Свиташева С. Н. Особенности решения обратной задачи эллипсометрии для сильно поглощающих пленок // Автометрия. 1996. № 4. С. 119.
3. Горшков М. М. Эллипсометрия. М.: Сов. радио, 1974.
4. Tronin A., Shapovalov V. Ellipsometric model for two-dimensional phase transition in Langmuir monolayer // Thin Solid Films. 1998. 313–314. P. 785.
5. Громов В. К. Введение в эллипсометрию. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986.
6. Holmes D. A. On the calculation of thin film refractive index and thickness by ellipsometry // Appl. Opt. 1967. 6, N 1. P. 168.
7. Kakimoto M., Morikawa A. Measurement of the long alkyl chain tilting angle of Langmuir – Blodgett of polyamik acid alkylamine salts // Journ. Colloid and Interface Sci. 1988. 121. P. 599.

*Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского,
E-mail: GorinDA@info.sgu.ru*

*Поступила в редакцию
17 августа 2000 г.*