

# НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОСТЬ БИСЛОЙНЫХ ПО СТРУКТУРЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК

*В.Р.Новак, Ю.М.Левов, И.В.Мягков, Г.А.Тетерник*

Впервые обнаружены бислойные по структуре полярные мультислойные ленгмюровские пленки. Обнаружен необратимый фазовый переход, характеризуемый изменением периода структуры пленок, уменьшением в 40 раз величины пироэлектрического коэффициента, наличием максимума в температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Впервые показанная в работе<sup>1</sup> возможность построения из мономолекулярных ленгмюровских слоев на водной поверхности полярных по структуре мультислойных ленгмюровских (МЛ) пленок стимулировала исследования по созданию и изучению нецентральносимметричных МЛ пленок, обладающих пиро- и пьезоэлектрическими<sup>2–6</sup>, квадратичными нелинейно-оптическими<sup>7–9</sup> свойствами. Такие пленки представляют интерес для использования в неохлаждаемых пироэлектрических детекторах теплового излучения, датчиках температуры и давления, волноводно-оптических модуляторах и преобразователях частоты. Согласно сложившимся представлениям<sup>1–9</sup> считается, что бислойные по структуре МЛ пленки, полученные из монослоев одного химического соединения, являются центросимметричными. Поэтому, усилия исследователей были направлены либо на получение структур с монослойным периодом<sup>1, 2, 5–8</sup>, либо на построение сверхрешеток с бислойным периодом из двух различных чередующихся монослоев<sup>3, 4, 9</sup>.

В настоящей работе обнаружены бислойные по структуре полярные МЛ пленки, состоящие из молекул одного химического соединения, и впервые исследованы температурные зависимости пироэлектрических и диэлектрических свойств полярных МЛ пленок.

МЛ пленки получены из мономолекулярных слоев π-октадециламиноазобензол-п'-сульфамида (АС), химическая формула  $\text{H}_3\text{C}_{18}\text{--NH--N=N--SO}_2\text{NH}_2$ , на основе метода Лэнгмюра – Шефера<sup>10</sup>. Для исследования изготавливались образцы, представляющие собой тонкопленочные конденсаторы, в которых диэлектрическим слоем являлась МЛ пленка АС. Интервал толщин МЛ пленок составлял  $30 \div 70$  монослоев ( $700 \div 1600 \text{ \AA}$ ).

Наличие пироэлектрического эффекта в полученных пленках является подтверждением полярности структуры МЛ пленок АС. Пироэлектрический коэффициент  $\gamma_n = dP_n/dT$ , где  $P_n$  – нормальная составляющая спонтанной поляризации,  $T$  – температура, определялся известным динамическим методом<sup>2</sup>. Величина  $\gamma_n$  МЛ пленок АС составляла  $\sim 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  (при  $T = 20^\circ \text{C}$ ), что сравнимо с ранее опубликованными значениями для МЛ пленок из подобных молекул ( $\sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>1, 2</sup>). В результате измерения температурных зависимостей (рис. 1, кривые а) пироэлектрического коэффициента, действительной части диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg}\delta$ ) в пленках обнаружен при температуре  $\sim 63 \div 66^\circ \text{C}$  необратимый фазовый переход, не связанный с плавлением пленки (температура плавления  $\sim 115^\circ \text{C}$ ). Переход характеризуется необратимым уменьшением в 40 раз величины  $\gamma_n$ , наличием максимума  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg}\delta$  при  $T = 66^\circ \text{C}$ . При повторных измерениях температурные зависимости  $\epsilon(T)$  и  $\operatorname{tg}\delta(T)$  (рис. 1, кривые б) особенностей не имеют и являются обратимыми.

Периодичность структуры МЛ пленок АС по толщине измерялась на малоугловом рентгеновском дифрактометре АМУР-К<sup>11</sup> с позиционно-чувствительным детектором, имеющим разрешение по углу 0,02 градуса. Излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , длина волны  $1,54 \text{ \AA}$ . На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы пленки толщиной 70 монослоев, измеренные а) перед прогревом и б) после прогрева пленки до  $85^\circ \text{C}$ . Величина периода структуры по толщине пленки, определенная из условия Вульфа – Брэгга, составляет  $d_p = 45,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$  в пленке не подвергнутой прогреву и  $d_p = 20,6 \pm 0,4 \text{ \AA}$  в подвергнутой прогреву. Аналогичные результаты повторялись на нескольких образцах. Полученное значение периода  $d_p = 45,5 \text{ \AA}$  соответствует бислойной упаковке молекул, поскольку длина молекулы АС составляет около  $39 \text{ \AA}$ . Этот

результат явился неожиданным и противоречит принятому взгляду на то, что пироэффект присущ пленкам с монослойным периодом структуры, а при переходе в структуру с бислойным периодом исчезает. Для построения возможной модели, объясняющей полученный результат, рассмотрим дополнительные экспериментальные факты. Пленки получались в результате переноса монослоя АС с водной поверхности на подложку при погружении последней через границу воды с монослоем и последующим вытягиванием из воды через чистую поверхность без монослоя. Таким образом в одном цикле погружения — вытягивания происходил перенос одного монослоя. Толщина такого монослоя в МЛ пленке, определенная из измерения толщины МЛ пленки на интерференционном микроскопе, составляет  $d_3 = 23 \pm 2 \text{ \AA}$ . Эта величина примерно в два раза меньше обнаруженного периода структуры  $d_p = 45,5 \text{ \AA}$ .

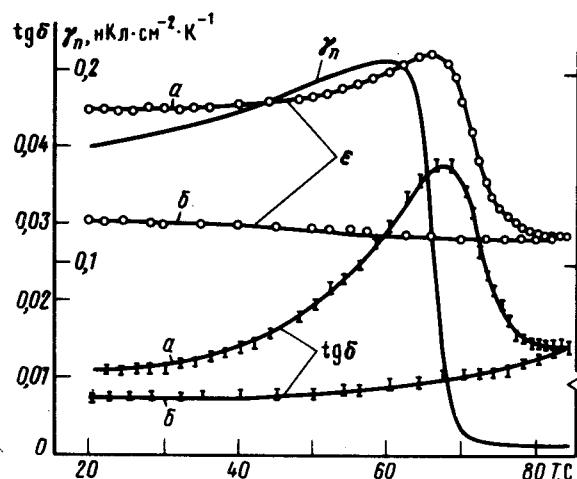


Рис. 1

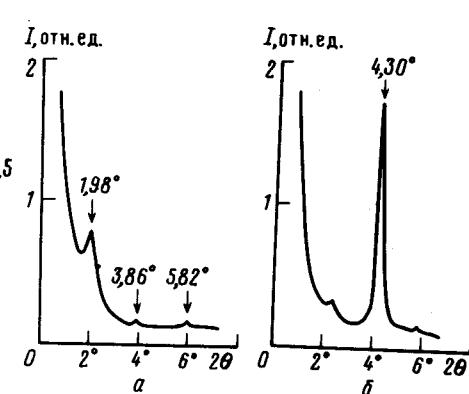


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента  $\gamma_n$ , действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , и тангенса угла диэлектрических потерь,  $\text{tg}\delta$  (частота 1 кГц)

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы МЛ пленки АС:  $a$  — перед прогревом,  $b$  — после прогрева.  $I$  — интенсивность дифрагированного излучения,  $2\theta$  — угол между падающим и дифрагированным лучом

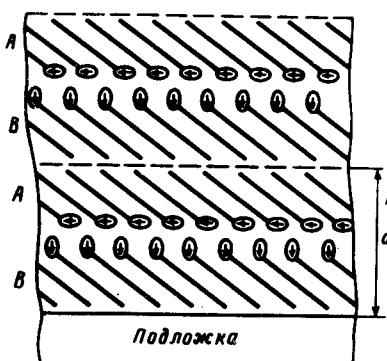


Рис. 3. Схематическое изображение возможной упаковки молекул с различной ориентацией дипольных моментов в четных ( $A$ ) и нечетных ( $B$ ) слоях бислойной структуры. Стрелками изображены дипольные моменты молекул

Можно предположить, что в каждом переносимом монослое происходит переориентация половины молекул с образованием бислойной структуры, например, подобно тому, как это происходит в МЛ пленках солей карбоновых кислот при  $X$ -типе нанесения<sup>12</sup>. В образуемой бислойной структуре с периодом  $45,5 \text{ \AA}$  молекулы длиной  $39 \text{ \AA}$  должны иметь наклонную ориентацию (рис. 3). Используемые молекулы имеют форму слегка изогнутого стержня, на одном конце которого находится сравнительно небольшая ( $\sim 0,1$  объема молекулы) группа  $(-\text{SO}_2\text{NH}_2)$ , которой в основном и обусловлен дипольный момент молекулы. Особенность состоит в том, что дипольный момент направлен под углом к оси молекулы. Для объяснения полярных свойств МЛ пленок АС можно предположить различную ориентацию дипольных мо-

ментов молекул в четных и нечетных слоях бислойной структуры, как это схематически изображено на рис. 3. При этом молекулы могут иметь примерно одинаковую ориентацию относительно нормали.

### Литература

1. Блинов Л.М., Давыдова Н.Н., Лазарев В.В., Юдин С.Г. ФТТ, 1982, **24**, 2686.
2. Blinov L.M., Dubinin N.V., Mikhnev L.V., Yudin S.G. Thin Solid Films, 1984, **120**, 161.
3. Smith G.W., Daniel M.F., Barton J.W., Ratcliffe N. Thin Solid Films, 1985, **132**, 125.
4. Christie P., Roberts G.G., Petty M.C. Appl. Phys. Lett., 1986, **48**, 1101.
5. Новак В.Р., Мягков И.В., Львов Ю.М. Тез. докл. XIII Всесоюз. сов. по органическим полупроводникам. М.: Патент, 1984, с. 192.
6. Новак В.Р., Мягков И.В. Письма в ЖЭТФ, 1985, **11**, 385.
7. Акципетров О.А., Ахмедиев Н.Н., Мишина Е.Д., Новак В.Р. Письма в ЖЭТФ, 1983, **37**, 175.
8. Акципетров О.А., Ахмедиев Н.Н., Баранова И.М., Мишина Е.Д., Новак В.Р. ЖЭТФ, 1985, **89**, 911.
9. Girling I.R., Kolinsky P.V., Cade N.A., Earls J.D., Peterson I.R. Optics Comm., 1985, **55**, 289.
10. Langmuir I., Schaefer V.J. J. Amer Chem. Soc., 1938, **60**, 1351.
11. Могилевский Л.Ю., Дембо А.Т., Свереун Д.И., Фейгин Л.А. Кристаллография, 1984, **29**, 587.
12. Сриавастава В.К. Кн.: Физика тонких пленок, т. 7, ред. Дж. Хасс и др. М.: Мир, 1977, с. 340.

Поступила в редакцию  
16 апреля 1987 г.