

Распределение и усиление электрического поля в гетероструктурах сегнетоэлектрик-краситель

© С.Г. Юдин, Л.М. Блинов, В.В. Лазарев, С.П. Палто

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: lbf@ns.crys.ras.ru

Исследовано распределение поля в гетероструктурах, полученных последовательным переносом слоев сегнетоэлектрического сополимера P(70% VDF 70%–30% TrFE) и азокрасителя по методу Ленгмюра-Блоджетт. К электродам прикладывается переменное напряжение, которое распределяется неравномерно по слоям красителя и сополимера в соответствии с постоянством индукции вдоль нормали к гетероструктуре. Полевой сдвиг спектра поглощения красителя служит зондом электрического поля и обнаруживает заметное усиление поля на слоях красителя (в 2–7 раз). Поле на сегнетоэлектрике имеет направление, обратное направлению поля, приложенного к электродам гетероструктуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках гранта РФФИ № 12-02-00214а.

1. Введение

Пленочные гетероструктуры находят широкое применение в современной технике (транзисторы, интерференционные приборы, фотонные кристаллы), и часто пленочные сегнетоэлектрики являются важнейшими элементами таких структур [1]. Разумеется, проблема распределения электрического поля в пленочных гетероструктурах, использующих сегнетоэлектрики, становится ключевой. При этом все чаще используются полимерные сегнетоэлектрики на основе поливинилиденфторида и его сополимеров с трифторэтиленом P(VDF-TrFE) [2–4]. Для технологии гетероструктур с сополимерами лучше всего подходит метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [5,6].

Пленки ЛБ переносятся с поверхности воды монослой за монослой, что дает возможность получать тончайшие гибридные структуры из разных материалов (полимеров, красителей, биологических объектов). Красители особенно интересны, так как с их помощью можно зондировать локальное поле в плоскопараллельной щели, образованной в диэлектрике и заполненной одним монослой красителя [7,8], либо в полости, условно считающейся сферической и окружающей молекулу красителя, растворенного в сегнетоэлектрике [9–11]. В двухслойной ЛБ-структуре, образованной слоями сегнетоэлектрика (толщина d_F) и красителя (толщина d_d), отмечено заметное усиление поля на сегнетоэлектрике (по сравнению со случаем $d_d = 0$) в динамическом процессе переключения поляризации на частоте 80 Гц [12]. Насколько нам известно, систематических исследований локального поля в гетероструктурах, образованных сегнетоэлектриками и красителями, не проводилось.

В простейшем случае гетероструктура может состоять из двух слоев с нулевой проводимостью и разной диэлектрической проницаемостью, например из слоя сегнетоэлектрика ϵ_F и слоя красителя ϵ_d . Как следует из уравнений Максвелла, в отсутствие свободных зарядов диэлектрическая индукция D сохраняется постоянной

вдоль нормали к структуре: $D_F = \epsilon_0 \epsilon_d E_d$. Отсюда следует, что поле на слое красителя

$$E_d = D_F / \epsilon_0 \epsilon_d \quad (1)$$

при типичных величинах переключаемой индукции $D_F \approx 0.08 \text{ C/m}^2$ полимерных пленок и постоянной $\epsilon_d \approx 3$ может достигать чрезвычайно высоких значений $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ V/m}$. Для этого низкочастотное внешнее напряжение, поданное на гетероструктуру, должно быть достаточным для переключения поляризации сегнетоэлектрика [13]. Целью настоящей работы является проверка возможности усиления поля на красителе в ЛБ-гетероструктурах со слоями красителя и полимерного сегнетоэлектрика.

2. Методика измерений

В настоящей работе исследованы гетероструктуры, состоящие из пленок сополимера P(VDF-TrFE) (70/30%) и азокрасителя M26 (*n*-октадецилокси-*n*'-сульфопиперидид-азобензол), последовательно перенесенных монослой за монослой с поверхности воды на кварцевые подложки методом Ленгмюра–Шеффера. Монослой на воде приготавливались из слабоконцентрированных (0.01 wt.%) растворов сополимера (в диметилсульфоксиде) и красителя (в хлороформе). Их перенос осуществлялся при температуре 17–24°C, pH= 6 и поверхностном давлении $\pi = 2.8 \text{ mN/m}$ (для сополимера) и 10–15 mN/m (для красителя). Для получения гетероструктур сначала переносились слои сополимера, а затем красителя. Кварцевые подложки имели площадки без электродов для проведения измерений спектров оптической плотности и площадки с прозрачными электродами из SnO₂ для электрооптических и диэлектрических измерений. Сверху пленки покрывались полупрозрачными слоями алюминия, напыленными в вакууме. Площадь перекрытия электродов варьировалась от 30 до 50 mm². Геометрия ячейки показана на рис. 1.

Параметры исследованных образцов

\mathcal{F}/\mathcal{D}	d_F , nm	d_d , nm	U_{eff} , V	D_{max}	$\text{Der}, 10^{-7} \text{m}^{-1}$ (при λ_{min})	$\Delta D_{\text{eff}}, 10^{-3}$ (при λ_{min})	E_{eff}^d , GV/m	$E_{\text{eff}}^{\text{av}}$, GV/m	K	E_{eff}^F , GV/m	P_{sw} , mC/m ²
0/10	—	33	5.3	0.107	−3.08	1.78	0.16	0.16	—	—	—
0/25	—	83	11.3	0.28	−7.33	3.3	0.14	0.14	—	—	—
45/3	90	10	12	0.032	−1.58	1.39	0.26	0.12	2.2	0.11	—
60/15	120	50	11.3	0.153	−3.65	6.1	0.49	0.066	7.4	−0.1	22.6
80/25	160	82.5	11.3	0.28	−7.32	4.6	0.185	0.046	4	−0.017	7.1
100/35	200	116	11.3	0.42	−11	5.2	0.14	0.036	4.1	−0.025	5.9

Примечание. В таблице приведены коды образцов \mathcal{F}/\mathcal{D} , толщины слоев сегнетоэлектрика d_F и красителя d_d , напряжение на контактах образца U_{eff} , оптические плотности образцов D_{max} в максимуме спектра поглощения красителя, производные $\text{Der} = v \partial(D/v) / \partial v$ в точке минимума, эффективные значения сигнала электропоглощения ΔD_{eff} в точке минимума, найденная напряженность поля на красителе E_{eff}^d , средняя напряженность по образцу $E_{\text{eff}}^{\text{av}}$, коэффициент усиления поля на красителе K , поле на слое сегнетоэлектрика E_{eff}^F и величина переключаемой поляризации P_{sw} .

Выбор красителя М26 неслучаен. Он формирует на воде полярные монослои, сохраняющиеся при переносе на подложку с фиксированной поляризацией P_d , направленной вдоль нормали к пленке. Эта поляризация ответственна за сильный (в отличие от квадратичного) линейный электрооптический эффект. При этом измерения показывают, что величина P_d оказывается одинаковой для пленок чистого красителя и гетероструктур. Все это позволяет сравнивать электрооптический отклик чистого красителя (эталона) с его поведением в гетероструктурах в условиях высокого отношения сигнал/шум. К сожалению, слои М26 страдают одним недостатком: они теряют полярную структуру при повышении температуры, что не позволяет отжигать готовые гетероструктуры. Мы исследовали шесть образцов, из которых два эталонных (без сополимера), а четыре — гетероструктуры с различными толщинами слоев сегнетоэлектрика и красителя (см. таблицу).

Для характеристики образцов используется известная схема Сойера–Тауэра, позволяющая измерять индукцию $D(E, \omega)$ в зависимости от напряженности E и частоты ω приложенного к образцу поля. Спектры оптической плотности записывались с помощью CCD-спек-

рометра Avantes 2948. Электрооптические измерения проводились с помощью автоматического дифракционного монохроматора МДР-23 в области 250–450 nm. Неполяризованный свет от монохроматора проходит сквозь образец и регистрируется фотоумножителем и затем усиливается, если это необходимо. Зависимость пропускания образца вместе с электродами $T(\lambda)$ измеряется при модуляции света обтюратором; этот спектр необходим для нормировки спектра электрооптического эффекта (электропоглощения). При измерениях электропоглощения обтюратор отключается, и к электродам прикладывается только переменное напряжение с частотой 1 kHz, которое вызывает соответствующие изменения коэффициента пропускания $\Delta T_{\text{eff}}(\lambda, E)$ или оптической плотности $\Delta D_{\text{eff}}(\lambda, E) = -[\Delta T_{\text{eff}}(\lambda, E)/T(\lambda)] / \ln 10$. Регистрация и обработка сигнала выполняются программой PhysLab, управляющей аналого-цифровым преобразователем звуковой карты компьютера и осуществляющей фазочувствительное выделение сигналов первой и второй гармоник.

3. Результаты и обсуждение

Спектры оптической плотности $D(\lambda)$ пяти образцов приведены на рис. 2, а. Образцы промаркированы следующим образом: первая цифра означает число перенесенных (с поверхности воды) слоев (ПС) сополимера, а вторая — красителя. Например, образец 0/10 означает 10 ПС красителя и ни одного слоя сополимера; наряду с образцом 0/25 он является эталонным. Спектр последнего не показан, так как практически совпадает со спектром гетероструктуры 80/25. Значения D_{max} в точках максимума приведены на рис. 2, б в зависимости от толщины слоя красителя d_d . Как видно, значения $D_{\text{max}}(d_d)$ могут быть аппроксимированы прямой (пунктирная линия). С ее помощью получена дополнительная точка, обозначенная стрелкой, и восстановлен сильно зашумленный спектр образца 45/3 с $d_d \approx 10$ nm (см. таблицу). Для вычисления толщин красителя d_d использована калибровка 1ПС(М26) = 3.3 nm,

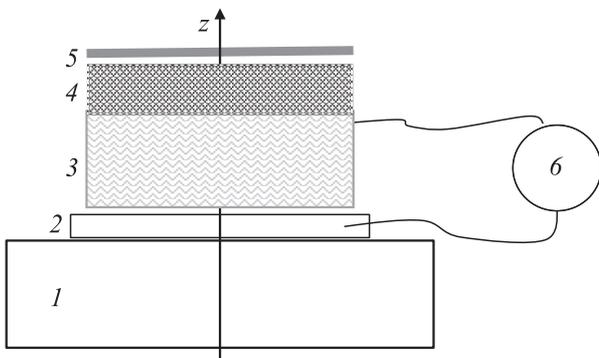


Рис. 1. Геометрия образца: стеклянная подложка (1), прозрачный электрод (2), сегнетоэлектрическая пленка (3), слой красителя (4), полупрозрачный электрод (5), источник напряжения (6).

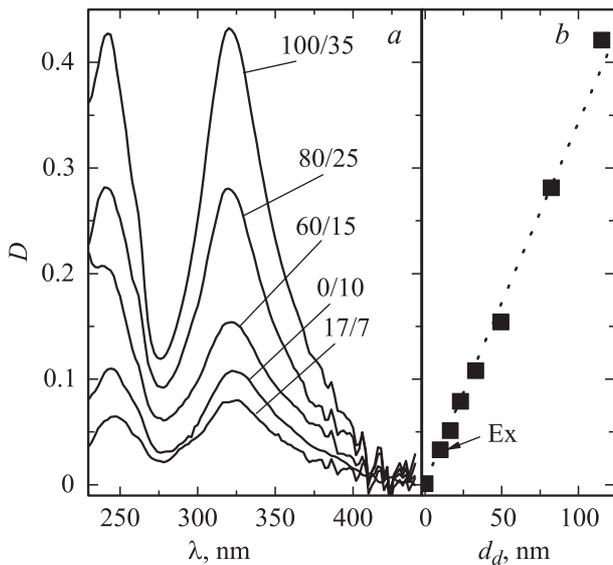


Рис. 2. *a)* Спектры оптической плотности красителя M26 для пяти образцов разного состава (см. таблицу). Около кривых указано число перенесенных с поверхности воды слоев сополимера и красителя в каждом образце. *b)* Оптическая плотность D_{\max} как функция толщины слоя красителя. Дополнительная точка для образца 45/3, показанная стрелкой, получена экстраполяцией (Ex) с использованием пунктирной прямой.

полученная на нескольких толстых слоях красителя с помощью интерферометра МИИ-4. Отметим, что для исследуемого сополимера использована другая калибровка $1\text{ПС(P)} \approx 2\text{ nm}$, полученная с помощью емкостных измерений и эллипсометрии [14].

В качестве примеров на рис. 3 (кривые 1) показаны спектры электропоглощения, т.е. полевой добавки $\Delta D_{\text{eff}}(\nu)$ к спектрам оптической плотности двух из шести образцов. Эти спектры получены на частоте приложенного поля $f = \omega/2\pi = 1\text{ kHz}$. Рис. 3, *a* относится к структуре без сополимера (образец 0/25), а рис. 3, *b* — к гетероструктуре с сополимером и красителем 80/25. Здесь мы не приводим одновременно измеренных спектров электропоглощения на второй гармонике, поскольку амплитуды соответствующих сигналов на порядок величины ниже, чем на первой гармонике. Кривые $\Delta D_{\text{eff}}(\nu)$ сравниваются с первыми производными $\nu \partial(D/\nu)/\partial \nu$ (кривые 2) соответствующих спектров оптической плотности, приведенных на рис. 2. При этом кривые 2 умножены на подгоночный коэффициент k (см. далее). Для удобства расчетов все спектры приведены в шкале волновых чисел ν .

Очевидное сходство кривых 1 и 2 позволяет ограничиться известной простой формулой

$$\Delta D_{\text{eff}}(1\omega) = \frac{(\Delta\mu S_1 L)}{hc} E_{\text{eff}}^d \nu \partial(D/\nu)/\partial \nu, \quad (2)$$

где h и c — постоянная Планка и скорость света. Численный коэффициент $k = \Delta\mu S_1 L/hc$ считается оди-

наковым для всех исследуемых образцов. Он включает в себя разность дипольных моментов возбужденного и основного состояний $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$ для оптического перехода с полосой, соответствующей рис. 2, полярный параметр порядка красителя S_1 и фактор локального поля L . Формула (2) не учитывает некоторые факторы (например, разность поляризуемостей возбужденного и основного состояний $\Delta\alpha$), включаемые в более общую теорию электропоглощения для анизотропных сред [15].

Пока мы интересуемся только проблемой усиления поля на красителе за счет сегнетоэлектрика, нам важен лишь коэффициент k . Мы находим его с использованием эталонных образцов 0/10 и 0/25 (без сегнетоэлектрика), для которых знаем напряженность поля на слое чистого красителя: $E_{\text{eff}}^d = U_{\text{eff}}/d_d$. После этого на основе спектров электропоглощения, аналогичных

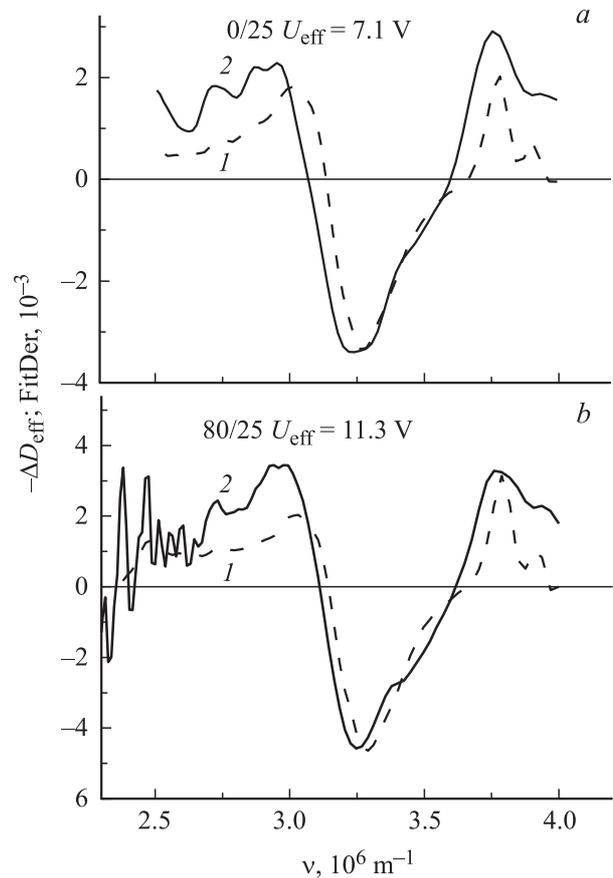


Рис. 3. Спектры полевой добавки $\Delta D_{\text{eff}}(\nu)$ к оптической плотности (1) и спектры первых производных $\nu \partial(D/\nu)/\partial \nu$ (2), подогнанных к кривым 1 единым численным коэффициентом k (V^{-1}) и обозначенных FitDer ($\text{FitDer} = k \cdot E_{\text{eff}}^d \cdot \text{Der}$). *a* — образец чистого красителя 0/25 измерен при напряжении $U_{\text{eff}} = 7.1\text{ V}$ и использован для нахождения коэффициента k ; *b* — в гетероструктуре 80/25 (при $U_{\text{eff}} = 11.3\text{ V}$) найдена напряженность поля на слое красителя с использованием коэффициента k . Производные вычислены исходя из спектров, приведенных на рис. 2.

показанным на рис. 3, *b*, по формуле (2) вычисляем E_{eff}^d для гетероструктур. Параметры всех исследованных образцов сведены в таблицу. Например, из рис. 3, *a* при известной напряженности поля на образце $E_{\text{eff}}^{\text{av}} = E_{\text{eff}}^d = 0.14 \text{ GV/m}$ (см. таблицу) находим для образца 0/25 $k = \Delta D_{\text{eff}} / [E_{\text{eff}}^{\text{av}} \nu (\partial(D/\nu)/\partial\nu)] = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ V}^{-1}$. Точно так же для образца красителя 0/10 получаем близкое значение $k = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ V}^{-1}$ и затем с использованием среднего значения $k \approx 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ V}^{-1}$ находим напряженности поля на слоях красителей E_{eff}^d для всех четырех гетероструктур. Видно, что они заметно превышают средние поля в гетероструктурах $E_{\text{eff}}^{\text{av}} = U_{\text{eff}} / (d_F + d_d)$. Теперь нетрудно найти коэффициент усиления поля в слоях красителей $K = E_{\text{eff}}^d / E_{\text{eff}}^{\text{av}}$, а также поле на слоях сегнетоэлектрика $E_{\text{eff}}^F = (U_{\text{eff}} - E_{\text{eff}}^d d_d) / d_F$. Как видно из таблицы, K изменяется в диапазоне от 2 до 7. При этом поле E_{eff}^F противоположно внешнему полю и полю E_{eff}^d , за исключением образца 45/3 с очень тонким слоем красителя.

Это явление связано с переключением поляризации сегнетоэлектрика P_{sw} и рассмотрено в нашей работе [12]. Действительно, возвращаясь к формуле (1), где $D_F = \epsilon_0 \epsilon_F E_F + P_s$ и добавляя к ней уравнение $E_F d_F + E_D d_d = U$, мы находим напряженности полей на слоях красителя и сегнетоэлектрика:

$$E_d = \frac{U \epsilon_F + d_F (P_{\text{sw}} / \epsilon_0)}{\epsilon_d d_F + \epsilon_F d_d}, \quad E_F = \frac{U \epsilon_d - d_d (P_{\text{sw}} / \epsilon_0)}{\epsilon_d d_F + \epsilon_F d_d}. \quad (3)$$

Здесь известны все параметры, кроме переключаемой полем поляризации P_{sw} , являющейся частью спонтанной поляризации P_s . Значения P_{sw} , вычисленные по любой из двух формул, одинаковы и приведены в последнем столбце таблицы. Они невелики (примерно от 0.023 до 0.006 C/m²), что в 5–10 раз меньше, чем для лучших образцов этого же сегнетоэлектрика. Причина в том, что наши образцы не отжигались, и эксперимент проводился на достаточно высокой частоте, где, как показывают другие измерения, переключаемая поляризация действительно мала. Что касается образца 45/3, для него, по-видимому, внешнее поле оказалось ниже коэрцитивного; в этом случае усиление поля на красителе определяется только диэлектрическими проницаемостями ϵ_F и ϵ_d . Для выяснения всех деталей мы планируем провести дополнительные эксперименты на образцах с более высокой кристалличностью и при более низких частотах приложенного поля.

4. Заключение

В настоящей работе обнаружено перераспределение электрического поля в гетероструктурах с достаточно большим (в 2–7 раз) усилением поля на слоях с низкой диэлектрической проницаемостью (в частности, в слоях красителя) и обращением направления поля на сегнетоэлектрике. Это усиление может быть использовано в гибридных структурах со слоями полимерных сегнетоэлектриков.

Список литературы

- [1] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [2] R.C.G. Naber, C. Tanase, P.W.M. Blom, G.N. Gelink, A.W. Marsman, F.J. Touwslager, S. Setayesh, D.M. De Leeuw. *Nature Mater.* **4**, 243 (2005).
- [3] K. Asadi, D.M. De Leeuw, B. De Boer, P.W.M. Blom. *Nature Mater.* **7**, 547 (2008).
- [4] Z. Hu, M. Tian, B. Nysten, A.M. Jonas. *Nature Mater.* **8**, 62 (2009).
- [5] A.V. Bune, V.M. Fridkin, S. Ducharme, L.M. Blinov, S.P. Palto, A.V. Sorokin, S.G. Yudin, A. Zlatkin. *Nature* **391**, 874 (1998).
- [6] Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто, А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм. *УФН* **170**, 247 (2000).
- [7] L.M. Blinov, S.P. Palto, S.G. Yudin. *J. Mol. Electr.* **5**, 45 (1989).
- [8] L.M. Blinov, S.P. Palto, A.A. Udalyev, S.G. Yudin. *Thin. Solid. Films* **179**, 351 (1989).
- [9] K. Hasegawa, A. Tomioka, K. Miyano. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 775 (1995).
- [10] L.M. Blinov, K.A. Verkhovskaya, S.P. Palto, A. Sorokin. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2369 (1996).
- [11] Л.М. Блинов, К.А. Верховская, С.П. Палто, А.В. Сорокин, А.А. Тевосов. *Кристаллография* **41**, 328 (1996).
- [12] В.В. Лазарев, С.П. Палто, Л.М. Блинов, С.Г. Юдин. *ФТТ* **51**, 1274 (2009).
- [13] V.V. Lazarev, L.M. Blinov, S.P. Palto, S.G. Yudin. *Phys. Rev. B* **82**, 134122 (2010).
- [14] M. Bai, A.V. Sorokin, D.W. Thomson, C.M. Herzinger, S.P. Palto, V.M. Fridkin, S.G. Yudin, V.E. Savchenko, L.K. Gribova. *J. Appl. Phys.* **95**, 3372 (2004).
- [15] L.M. Blinov, S.P. Palto, A.A. Tevosov, M.I. Barnik, T. Weyrauch, W. Haase. *Mol. Mater.* **5**, 311 (1995).