

Усиление поля и сегнетоэлектрическое переключение в двухслойной гетероструктуре линейный диэлектрик—сегнетоэлектрик

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

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия

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

Получены и исследованы тонкопленочные гетероструктуры Ленгмюра–Блоджетт, состоящие из молекулярных слоев сегнетоэлектрического сополимера поливинилиденфторид-трифторэтилена и диэлектрика (азокрасителя). Представлена физическая модель усиления локального электрического поля в областях расположения молекул красителя и сегнетоэлектрика. Экспериментальные исследования сегнетоэлектрического переключения подтверждают, что в гетероструктурах уменьшается внешнее эффективное коэрцитивное напряжение и увеличивается переключаемая поляризация.

Работа выполнена в рамках программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“.

PACS: 77.80.Fm, 77.55.tf

1. Введение

Исследования сверхтонких сегнетоэлектрических пленок Ленгмюра–Блоджетт показали принципиальную возможность существования сегнетоэлектрических свойств в нескольких мономолекулярных слоях. Это позволило классифицировать явление как двумерное сегнетоэлектричество [1–3] и выявить критический характер переключения поляризации [4], что предсказывалось теорией Ландау–Гинзбурга, но не наблюдалось ранее в объемных образцах. В литературе начали обсуждаться различные механизмы переключения спонтанной поляризации [5,6]. Результаты исследований сегнетоэлектрических пленок Ленгмюра–Блоджетт стимулировали активное изучение сегнетоэлектричества в неорганических пленках предельно малых толщин, определяемых десятками атомных слоев [7–10].

В настоящей работе мы сообщаем о приготовлении и исследовании полярных гетероструктур Ленгмюра–Блоджетт, состоящих из двух подсистем молекулярных слоев. Первая подсистема представлена молекулами сегнетоэлектрического сополимера поливинилиденфторид-трифторэтилена (ПВДФ–ТрФЭ). Для второй подсистемы были выбраны молекулы азокрасителя, пленки которых исследованы ранее [11]. В работе рассматривались два основных вопроса. Во-первых, вопрос о сохранении сегнетоэлектричества в такой гетероструктуре, так как в случае пленок нанометровой толщины наличие молекулярных слоев азокрасителя может влиять на фазовое состояние сополимера. Во-вторых, из простой физической модели, которая представлена в настоящей работе, следует, что в случае сохранения сегнетоэлектрической фазы сополимера переключение спонтанной поляризации должно влиять не только на значение мгновенного электрического поля в подсистеме молекул азокрасителя, но и на величину поля в области сегнетоэлектрика. Поэтому второй вопрос был связан с исследованием влияния указанного обстоятельства на динамику сегнетоэлектрического переключения.

2. Приготовление образцов

Мы использовали сополимер ПВДФ–ТрФЭ с процентным соотношением компонент ВДФ и ТрФЭ 70:30. Такое соотношение обеспечивает наличие сегнетоэлектрической фазы при нагревании вплоть до температуры $\sim 120^\circ\text{C}$. Пленки Ленгмюра–Блоджетт получали следующим образом. Приготавливались слабоконцентрированные (0.01 wt.%) растворы сополимера в циклогексаноне и азокрасителя (*n*-октадецилокси-*n'*-сульфопиперидид-азобензол) в хлороформе. Далее, используя установку, описанную в [12], методом горизонтального лифта [13] последовательно наносили подсистемы молекулярных слоев сополимера и красителя на стеклянные подложки с предварительно нанесенными алюминиевыми электродами. Монослои сополимера и красителя переносили с поверхности воды соответственно при поверхностных давлениях 3 и 15 mN/m при температуре 22°C . Конструкция образцов схематически показана на рис. 1. Нами исследованы образцы с 60 монослоями ПВДФ–ТрФЭ и несколькими (от 3 до 6) монослоями азокрасителя.

3. Модель усиления локального поля в сегнетоэлектрической гетероструктуре

Считая гетероструктуру (рис. 1) однородной в плоскости подложки (направлениях x, y) и пренебрегая электропроводностью, имеем следующие соотношения между напряженностью поля $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ в различных частях гетероструктуры и разностью потенциалов $U \equiv U_{12} = \varphi_1 - \varphi_2$ между электродами

$$E_{z,1}\Delta z_1 + E_{z,2}\Delta z_2 = U, \quad (1)$$

$$\varepsilon_{z,1}E_{z,1} + \varepsilon_0^{-1}P_s = \varepsilon_{z,2}E_{z,2}, \quad (2)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к пространственным областям, занимаемым сегнетоэлектри-

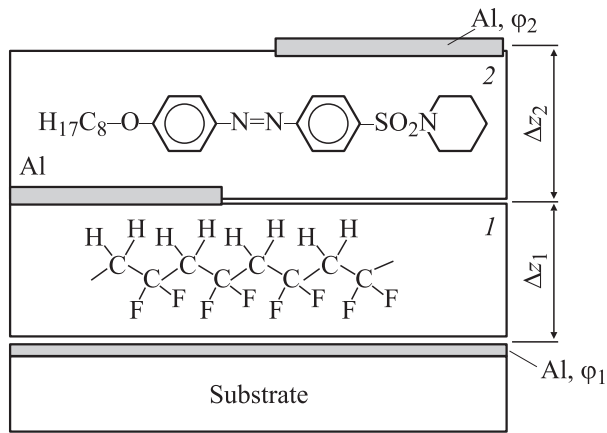


Рис. 1. Схема гетероструктуры. 1 — область молекулярных слоев сегнетоэлектрического сополимера, 2 — область молекулярных слоев азокрасителя. В соответствующих областях изображены структурные формулы фрагмента молекулы сополимера и красителя.

ческим полимером (толщиной Δz_1) и красителем (толщиной Δz_2), P_s — величина спонтанной поляризации, вектор которой нормален к поверхности подложек, $\epsilon_0 \cong 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m, $\epsilon_{z,1,2}$ — безразмерные (выраженные в относительных единицах) компоненты тензора диэлектрической проницаемости вдоль нормали (направление z). В (2) отражено одно из уравнений Максвелла ($\text{div } \mathbf{D} = 0$), определяющее постоянство нормальной компоненты вектора индукции \mathbf{D} в условиях отсутствия свободного пространственного заряда. В действительности проводимость пленок ненулевая, и выражения (1) и (2) могут удовлетворительно выполняться лишь в переменных полях с частотой f много больше обратного времени максвелловской релаксации ($2\pi f \gg (\rho_{z,1,2}\epsilon_0\epsilon_{z,1,2})^{-1}$, где $\rho_{z,1,2}$ — удельное сопротивление материалов вдоль нормали) при условии переключения спонтанной поляризации. Таким образом, мы исходим из предположения, что внешнее напряжение U всегда выше некоторого минимального коэрцитивного напряжения U_c , обеспечивающего переключение сегнетоэлектрической подсистемы. Именно быстрое переключение поляризации исключает ее экранирование свободными зарядами.

Из (1) и (2) легко найти электрическое поле в области молекул красителя и сегнетоэлектрика

$$E_{2,z}(t) = (U(t)\epsilon_{z,1} + \Delta z_1\epsilon_0^{-1}P_s(t))(\Delta z_2\epsilon_{z,1} + \Delta z_1\epsilon_{z,2})^{-1}, \quad (3)$$

$$E_{1,z}(t) = (U(t)\epsilon_{z,2} - \Delta z_2\epsilon_0^{-1}P_s(t))(\Delta z_2\epsilon_{z,1} + \Delta z_1\epsilon_{z,2})^{-1}. \quad (4)$$

В (3) и (4) с помощью зависимости от времени t отражены переменный характер электрического поля и соответствующее переключение спонтанной поляризации. Как видно из (3), переключаемая поляризация может увеличить напряженность поля в области под-

системы красителя. Следует, однако, заметить, что в общем случае переключение поляризации сдвинуто во времени по отношению к переключаемому внешнему напряжению U , и поэтому эффект усиления поля является частотно-зависимым. В соответствии с (3) увеличение мгновенного значения поля в области красителя возникает после переключения поляризации, т.е. когда поляризация направлена в том же направлении, что и поле, создаваемое внешним напряжением U .

Очень важным, на наш взгляд, также является соотношение (4), которое определяет поле, действующее в подсистеме сегнетоэлектрика. Рассмотрим ситуацию, когда внешнее напряжение отрицательного знака переключается до положительного значения. В этом случае до момента очередного переключения спонтанная поляризация направлена против внешнего поля (если U является положительной величиной, то P_s имеет отрицательное значение). Однако так как в числитель выражения (4) член с P_s входит со знаком „минус“, в результате оба слагаемых в числителе оказываются одного знака, и возможен эффект усиления поля до момента переключения. Последнее должно способствовать ускорению переключения и снижению внешнего коэрцитивного напряжения на гетероструктуре в целом.

Таким образом, если в подсистеме красителя эффект усиления поля возможен после переключения спонтанной поляризации, то в подсистеме сегнетоэлектрика возможно усиление поля до момента переключения поляризации.

Эффект усиления поля в области сегнетоэлектрика можно выразить отношением поля (4) к соответствующему полю при отсутствии красителя ($\Delta z_2 = 0$)

$$F_1 = \frac{E_{1,z}\Delta z_1}{U} = \left(\epsilon_{z,2} - \Delta z_2 \frac{\epsilon_0^{-1}P_s}{U}\right) \left(\epsilon_{z,2} + \frac{\Delta z_2}{\Delta z_1} \epsilon_{z,1}\right)^{-1}. \quad (5)$$

Эффект усиления поля реализуется, если значение $F_1 > 1$, т.е. когда

$$\Delta z_1 > \epsilon_0\epsilon_{z,1} \left| \frac{U}{P_s} \right| = \Delta z_{1,c}. \quad (6)$$

Таким образом, наличие дополнительного слоя диэлектрика (подсистемы красителя) при достаточной толщине сегнетоэлектрической подсистемы может приводить к усилению локального поля на сегнетоэлектрике, что может положительно отразиться на динамике сегнетоэлектрического переключения и величине переключаемой поляризации.

4. Экспериментальные результаты

На рис. 2 кривыми 1 и 2 показаны зависимости токового отклика, измеренные соответственно для отдельного сегнетоэлектрического слоя (левая часть образца

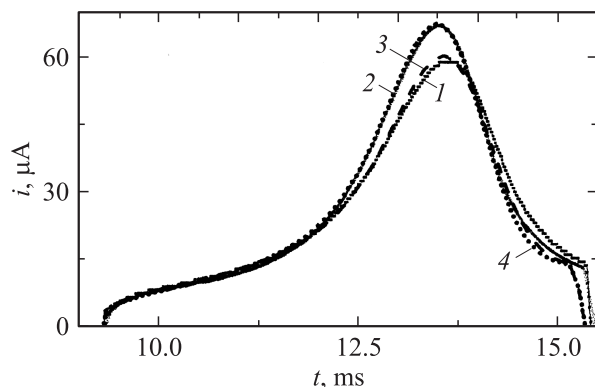


Рис. 2. Осциллограммы токового отклика для индивидуальной пленки ПВДФ-ТрФЭ (1) и гетероструктуры (2) при приложении к образцам напряжения треугольной формы с амплитудой 40 V и частотой 80 Hz. Показан временной интервал для полупериода возрастания треугольного напряжения. Представлены также соответствующие теоретические кривые для индивидуальной пленки (3) и гетероструктуры (4), полученные при значении вращательной вязкости 0.03 МПа · с.

на рис. 1) и для гетероструктуры (правая часть на рис. 1). Подчеркнем, что оба образца находятся на общей подложке и имеют общий сегнетоэлектрический слой, что минимизирует погрешность измерений, связанную с неоднородностью толщины слоя сегнетоэлектрика. Хотя измерения выполнены при одинаковой амплитуде напряжения на сегнетоэлектрической пленке и гетероструктуре, в случае гетероструктуры переключаемая поляризация оказывается выше ($P = 5.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), чем для индивидуальной пленки сегнетоэлектрика ($P = 5.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Более того, максимум тока в гетероструктуре соответствует меньшему значению мгновенного напряжения в сравнении с напряжением максимума для отдельной пленки ПВДФ-ТрФЭ. Последнее означает, что эффективное внешнее коэрцитивное напряжение оказывается меньше для гетероструктуры.

В работе также проведено численное моделирование наблюдаемого эффекта в рамках изложенной выше модели с учетом вращательного механизма переключения поляризации [5]. Соответствующие теоретические кривые наложены на экспериментальные зависимости и иллюстрируют хорошее совпадение с последними (рис. 2).

5. Заключение

Таким образом, в работе показано, что переключение поляризации в гетероструктуре может происходить более эффективно, чем в индивидуальной пленке сегнетоэлектрика. Это обстоятельство обусловлено эффектом усиления локального электрического поля, действующего в сегнетоэлектрической подсистеме гетероструктуры.

Список литературы

- [1] S. Palto, L. Blinov, A. Bune, E. Dubovik, V. Fridkin, N. Petukhova, K. Verkhovskaya, S. Yudin. *Ferroelectrics Lett.* **19**, 65 (1995).
- [2] 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).
- [3] Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто, А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм. *УФН* **170**, 247 (2000).
- [4] В.М. Фридкин. *УФН* **176**, 203 (2006).
- [5] А.Р. Гейвандов, С.П. Палто, С.Г. Юдин, Л.М. Блинов. *ЖЭТФ* **126**, 99 (2004).
- [6] H. Kliem, R. Tadros-Morgane. *J. Phys. D: Appl Phys.* **38**, 1860 (2005).
- [7] T. Tybell, C.H. Ahn, J.-M. Triscone. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 856 (1999).
- [8] T. Tybell, P. Paruch, T. Giamarchi, J.-M. Triscone. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 097601 (2002).
- [9] C.H. Ahn, K.M. Rabe, J.-M. Triscone. *Science* **303**, 488 (2004).
- [10] Z. Wu, N. Huang, Z. Liu, J. Wu, W. Duan, B.-L. Gu, X.-W. Zhang. *Phys. Rev. B* **70**, 104108 (2004).
- [11] Л.М. Блинов, С.П. Палто, С.Г. Юдин. *Опт. и спектр.* **60**, 756 (1986).
- [12] S.G. Yudin, S.P. Palto, V.A. Khavrichev, S.V. Mironenko, M.I. Barnik. *Thin Solid Films* **210/211**, 46 (1992).
- [13] I. Langmuir, V.J. Schaeffer. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 667 (1938).