

# ГИГАНТСКИЙ КВАДРАТИЧНЫЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНКАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

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

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук  
119333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 июня 2011 г.

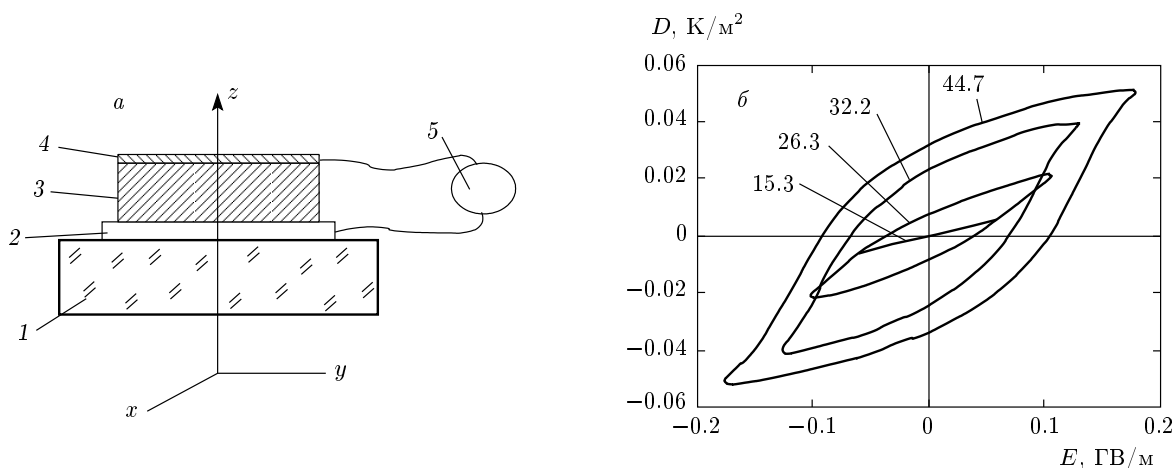
В пленках полимерного пленочного сегнетоэлектрика P(VDF(70%)-TrFE(30%)) исследован низкочастотный квадратичный электрооптический эффект с максимальным электрооптическим коэффициентом  $g = 8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{В}^2$ , превышающим значения коэффициента стандартного (высокочастотного) эффекта на четыре порядка величины. Наблюдаемый эффект связан с процессом переключения спонтанной поляризации, в ходе которого электронные осцилляторы дипольных групп C–F и C–H поворачиваются параллельно полю, приложенному к пленке. В результате эллипсоид показателя преломления сужается в направлении, перпендикулярном полю. Полевая зависимость коэффициента  $g$  коррелирует с зависимостью кажущейся диэлектрической проницаемости, которая может быть введена при условии переключения поляризации сегнетоэлектрика. Электрооптический эффект сильно уменьшается с повышением частоты поля до сотен герц. Температурная зависимость эффекта показывает явно выраженный гистерезис в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические материалы занимают одно из ключевых мест в физике твердого тела [1], а в последние годы особенное значение придается тонкопленочным сегнетоэлектрикам. Это связано с фундаментальной проблемой низкоразмерных систем и общей тенденцией к разработке миниатюрных электронных и оптических приборов микро- и наноразмеров. Это особенно относится к перспективным приборам, использующим чисто органические или гибридные (неорганические и органические) структуры. Не удивительно, что особенно резко возрос интерес именно к таким структурам (транзисторам [2], переключателям проводимости [3], гетероструктурам на ферроиках [4], ячейкам памяти с использованием микропечати [5] и др.). Все они используют единственный хорошо исследованный, давно известный класс полимерных сегнетоэлектриков на основе поливинилиденфторида и его сополимеров с трифторэтиленом (PVDF-TrFE) [2–5], хотя совсем недавно появились и новые органические сегнетоэлектрики [6].

Традиционно полимерные сегнетоэлектрические пленки наносятся центрифугированием [7]. Однако этим способом очень трудно получать качественные образцы толщиной менее 100 нм и тем более приготавливать гетероструктуры с чередующимися слоями полимера и какими-то другими функциональными слоями (красителями, эластомерами, липидами и другими органическими материалами). Для этих целей гораздо лучше подходит метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) последовательного переноса монослоев с поверхности воды на твердые подложки. С помощью ЛБ-технологии можно получать сегнетоэлектрические пленки с переключаемой спонтанной поляризацией в диапазоне толщин от 5 нм до 1 мкм и более [8–11]. Для гибридных структур, таких, например, как управляемые полем или светом фотонные кристаллы [11], нужно знать электрооптические и электромеханические свойства сегнетоэлектрической компоненты. Ранние исследования были выполнены на пленках PVDF [12] и P(VDF-TrFE) [13] толщиной около 50 мкм с использованием оптической схемы на одной длине волны света ( $\lambda = 633 \text{ нм}$ ) и были нацелены на измерения различных компонент тензоров линейного и квадратичного электрооптиче-

\*E-mail: lev39blinov@gmail.com



**Рис. 1.** а) Геометрия образца: 1 — стеклянная подложка; 2 — прозрачный электрод; 3 — сегнетоэлектрическая пленка; 4 — полупрозрачный электрод; 5 — источник напряжения. Ось  $z$  является осью вращательной симметрии. б) Петли гистерезиса  $D(E)$  при разных напряжениях  $U_m \sin \omega t$  с частотой  $f = 30$  Гц (амплитуды  $U_m$  поданного на ячейку напряжения указаны для каждой кривой; толщина слоя полимера 250 нм)

ских коэффициентов. Все измеренные коэффициенты оказались порядка  $10^{-22}$  (м/В)<sup>2</sup>.

Сверхтонкие полимерные пленки (толщиной  $L = 50\text{--}200$  нм) обычно выдерживают сильные электрические поля (до  $3 \cdot 10^8$  В/м и даже больше для монослойных структур [14]). В этих условиях проявляются сильные нелинейности, которые пока слабо изучены не только в полимерных, но и в любых сегнетоэлектриках. Данная работа посвящена исследованию электрооптического эффекта в пленках сополимера P(VDF(70%)–TrFE(30%)) в условиях сильного низкочастотного поля, достаточного для переключения спонтанной поляризации. Мы исследуем спектральные и полевые, а также температурную характеристики эффекта и проводим его моделирование с использованием программного пакета, разработанного ранее одним из авторов [15] и базирующегося на точных решениях уравнений Максвелла. Главным результатом является наблюдение, можно сказать, «гигантской» нелинейности электрооптического эффекта и выяснение его корреляции с процессом переключения спонтанной поляризации сегнетоэлектрика. Такое явление можно также назвать гигантским эффектом Керра.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

### 2.1. Образцы и геометрия

Геометрия нашего эксперимента показана на рис. 1а. На стеклянную подложку, покрытую прозрачным проводящим слоем ИТО (окись индия с оловом), методом ЛБ наносится пленка сополимера, на

которую напыляется полупрозрачный слой алюминия. Слой ИТО протравливается так, чтобы получить необходимую конфигурацию для последующего приготовления нескольких образцов. Сначала сополимер наносится на поверхность воды из его раствора (0.18 вес. %) в циклогексаноне. Пленки переносятся на ИТО-электроды при температуре 20–22 °С и поверхностном давлении примерно 4 мН/м и затем отжигаются в течение 1 ч при 110 °С для повышения степени их кристалличности. Затем напыляются алюминиевые электроды. На каждой подложке обычно получают три независимых образца (конденсатора) площадью  $4 \times 3$  мм<sup>2</sup>. В данной работе мы использовали полимерные пленки толщиной  $L = 150\text{--}250$  нм.

Для дальнейшего обсуждения важно отметить роль частоты электрического поля. Процесс возникновения и переключения поляризации полимерных сегнетоэлектриков существенно отличается от такового в неорганических кристаллах. В частности, трудности возникают с динамикой переключения, особенно в тонких пленках. Оказывается, наблюдается сильная частотная дисперсия переключения, которую не удается объяснить в рамках известных теоретических подходов (в частности, теории Ландау или модели зародышеобразования). Именно поэтому мы недавно предложили вязко-упругую (макроскопическую) модель [10], в которой переключение вектора поляризации  $\mathbf{P}$  определяется некоторой характерной вязкостью  $\gamma$ , а «залипание»  $\mathbf{P}$  на границах пленки определяет коэрцитивное поле. На микроскопическом уровне поворот поляризации соответствует

вращение молекулярных диполей (соответственно, и их электронных осцилляторов), определяющее, как мы увидим в дальнейшем, величину и частотную дисперсию электрооптического эффекта.

В процессе переключения поляризации ключевую роль играет индукция  $D(E, \omega)$ , зависящая от напряженности  $E$  и частоты  $\omega$  приложенного к образцу поля. Обычно она измеряется с использованием схемы Сойера–Тауэра. Мы измеряли  $D(E, \omega)$  на разных частотах и наблюдали частотную дисперсию индукции с сильным уменьшением амплитуды и площади петель гистерезиса. Именно эти измерения дали нам повод для исследования электрооптического эффекта на низких частотах. На рис. 1б показаны несколько кривых  $D(E)$ , полученных при разных напряжениях на частоте  $f = \omega/2\pi = 30$  Гц (всего имеется 22 кривых при заданных амплитудах поля  $E_m$ ). Выбор частоты 30 Гц для исследования электрооптики обусловлен компромиссом между ограниченными возможностями фазочувствительного детектирования электрооптического сигнала со стороны низких частот и необходимостью переключения достаточно большой поляризации, близкой к поляризации в статическом режиме.

Заметим, что максимальные значения  $D$  несколько уступают индукции лучших образцов того же материала с обоими электродами из алюминия [10]. Во-первых, это связано с несколько уменьшенным значением переключаемой поляризации на частоте 30 Гц (по сравнению с обычно используемыми частотами порядка 0.1 Гц). Во-вторых, систематическое снижение  $D(E)$ , замеченное именно на образцах с ИТО-электродами, может быть обусловлено какими-то приэлектродными процессами (контактными явлениями, неидеальной адгезией полимера и др.). К сожалению, для полимерных сегнетоэлектриков пока нет ни достоверных экспериментальных данных, ни расчетов *ab initio*, касающихся роли граничных условий.

Сополимер P(VDF-TrFE) не поглощает свет в используемой области спектра ( $\lambda = 300\text{--}800$  нм), и, таким образом, частично отражающие свет слои ИТО и Al образуют структуру Фабри–Перо. Сквозь нее проходит неполяризованный свет от монохроматора, поступает на фотумножитель, а затем сигнал усиливается, если это необходимо. В измеряемой зависимости пропускания от длины волны,  $T(\lambda)$ , наблюдаются характерные осцилляции. К электродам прикладывается только переменное напряжение, которое вызывает соответствующие изменения коэффициента преломления  $\Delta n(E)$  и толщины пленки  $\Delta L(E)$ . Соответственно, модулируется спектраль-

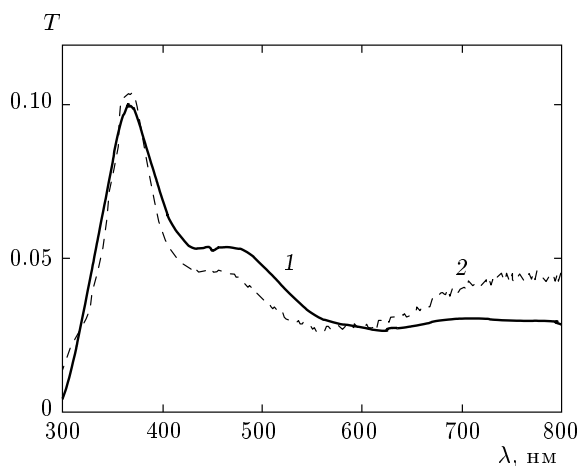
ная картина оптического пропускания  $T(\lambda, E)$ . Регистрация и обработка сигнала осуществляется программой PhysLab, управляющей 16-разрядным аналого-цифровым преобразователем звуковой карты компьютера и фильтрующей сигналы первой и второй гармоник методом фазочувствительного (синхронного) детектирования.

Существенно, что стекло и материалы электродов изотропны, а исходная полимерная пленка не поляризована и макроскопически однородна в плоскости  $xy$ . При нормальном падении неполяризованного света вся структура, включающая образец и оптическую схему (см. рис. 1а), имеет цилиндрическую симметрию  $D_{\infty h}$ . В постоянном поле вдоль оси  $z$  она стала бы полярной (коническая симметрия  $C_{\infty v}$ ), однако в переменном поле  $E_m \sin \omega t$  из-за усреднения на временном интервале  $\Delta t \gg 2\pi/\omega$  симметрия  $D_{\infty h}$  сохраняется. Поэтому мы не наблюдаем линейного эффекта, и все обсуждение сводится лишь к изменению одного, в данном случае самого важного, принципиального коэффициента преломления  $n_x = n_y = n_{\parallel}$ . Для вектора поляризации света в плоскости пленки за эти изменения отвечает компонента электрооптического тензора  $g_{xyzz} = g_{yxzz}$  [16].

## 2.2. Спектр пропускания и его моделирование

В данной работе с помощью ССД спектрометра Avantes 2948 записывались последовательно спектры пропускания всех компонент структуры, показанной на рис. 1а (подложки отдельно, подложки с ИТО, подложки с ИТО и сополимером и, наконец, всей структуры с верхним Al-электродом). Мы не приводим эти вспомогательные спектры, хотя они необходимы для дальнейшего моделирования. Спектр пропускания типичного образца с пленкой сополимера толщиной 250 нм показан на рис. 2 (кривая 1). На том же рисунке приведена кривая 2, полученная численным моделированием экспериментальной многослойной ячейки.

При расчете использовались спектры коэффициентов преломления и поглощения для стекла и алюминия из разных справочников, а для ИТО — из работ [17, 18]. Для пленок сополимера P(VDF-TrFE) (70/30%) спектры  $n_{\parallel}(\lambda) \equiv n_{xy}(\lambda)$  (in-plane) и  $n_{\perp}(\lambda) \equiv n_z(\lambda)$  (out-of-plane) были заимствованы из статьи [19], а коэффициент поглощения  $k$  сополимера в области  $\lambda = 300\text{--}800$  нм считался равным нулю. Кроме того, поскольку данные для разных стекол и образцов ИТО могут различаться, мы вносили в их спектры некоторые поправки с учетом наших соб-

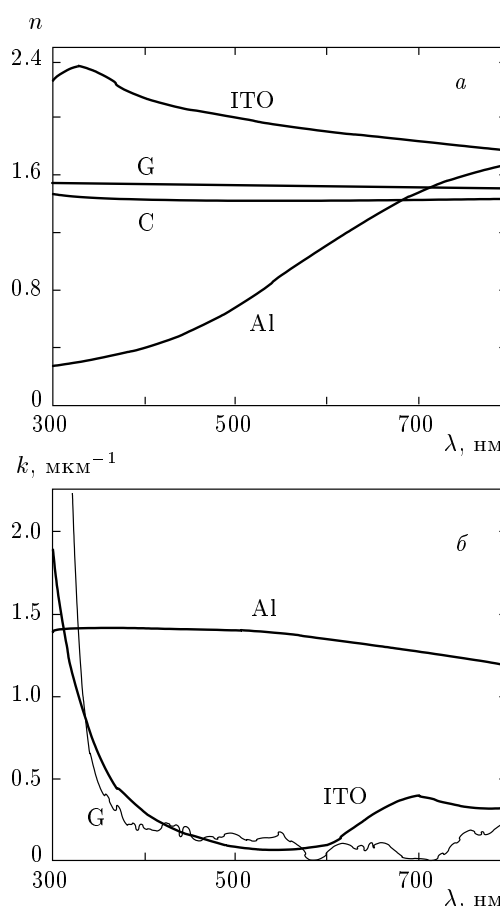


**Рис. 2.** Экспериментальная (1) и расчетная (2) кривые оптического пропускания ячейки, состоящей из стеклянной подложки (толщиной 1.5 мм), слоя ITO (113 нм), слоя сополимера (250 нм) и алюминия (19 нм). Указанные значения толщин получены моделированием с использованием известных спектров соответствующих материалов. Для сополимера сделано усреднение спектров пропускания для диапазона толщин 240–260 нм

ственных измерений зависимости  $T(\lambda)$ . Все спектры, использованные в моделировании, приведены на рис. 3. В результате подгонки к экспериментальным данным были найдены неизвестные толщины слоев ITO ( $L_{ITO} = 113$  нм) и Al ( $L_{Al} = 19$  нм) и уточнена толщина слоя сополимера ( $L = 250$  нм), оцененная ранее по емкости образца. С этими значениями и построена кривая 2 на рис. 2, которая, к сожалению, заметно отличается от экспериментальной кривой 1. Расхождение легко объясняется неоднородностью всех пленок в образце и неполным соответствием эксперименту используемых в расчете спектральных данных по коэффициентам преломления и поглощения. Заметим, однако, что расчетная кривая абсолютно необходима в дальнейшем для нахождения полевых добавок  $\Delta T(E)$  к пропусканию, зависящих от изменений  $\Delta n$  и  $\Delta L$ , индуцированных полем.

### 2.3. Оптическое пропускание в электрическом поле

На рис. 4 (кривая 1) показан экспериментальный спектр добавки  $\Delta T(\lambda)$ , нормированный на исходный спектр пропускания в отсутствие поля. К пленке приложено переменное напряжение с амплитудой 26 В и частотой 30 Гц. В данном случае сиг-



**Рис. 3.** Спектры коэффициентов преломления  $n$  (а) и поглощения  $k$  (б) стекла (G), ITO, сополимера (C) и напыленного в вакууме алюминия (Al). Для алюминия масштаб  $k$  уменьшен в  $10^2$  раз, а для стекла увеличен в  $10^4$  раз (поглощение света сополимером в интервале длин волн 300–800 нм незначительно)

нал  $\Delta T(\lambda)$  снимался на автоматизированном спектрометре МДР-23. Кривая 1 получена на второй гармонике ( $2\omega$ ) приложенного поля, при практически полном отсутствии сигнала на первой ( $1\omega$ ), как и ожидалось для высокой симметрии образца. Форма кривой практически полностью соответствует форме первой производной от спектра пропускания, поскольку под действием поля вся кривая  $T(\lambda)$  (кривая 1 на рис. 2) слегка смещается в сторону коротких волн на величину  $\Delta\lambda$ . Знак этого сдвига определялся специальной калибровкой фазы (на частоте  $2\omega$ ) с помощью пары встречно включенных светодиодов, располагающихся перед фотоумножителем. Для классической структуры Фабри–Перо с зеркальными электродами любой максимум пропускания с номером  $m$  соответствует условию

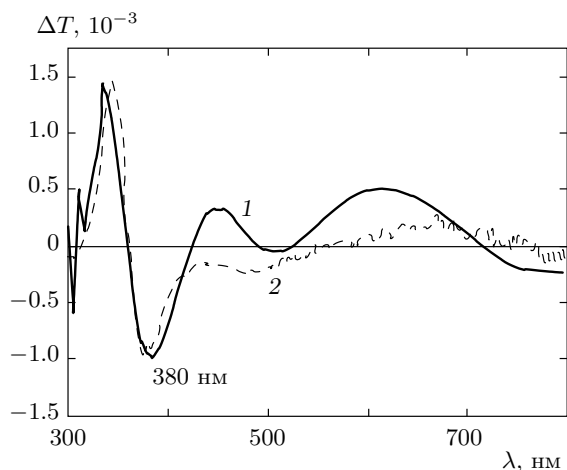


Рис. 4. Экспериментальный (1) спектр «добавки»  $\Delta T_{eff}$  к исходному спектру пропускания (кривая 1 на рис. 2) при приложении к пленке переменного напряжения (амплитуда 26 В, частота 30 Гц) и расчетный (2) спектр  $\Delta T$  при уменьшении коэффициента преломления  $n_{\parallel} = 1.432$  на величину  $\Delta n_{\parallel} = 3.1 \cdot 10^{-3}$

$$m\lambda_m = 2nL \cos \alpha, \quad (1)$$

где  $nL$  — оптическая длина, а  $\alpha$  — угол падения света. В нашем случае  $\alpha = 0$  и уменьшение  $\lambda_m$  означает уменьшение  $n_{\parallel}L$  из-за совместного вклада величин  $\Delta n_{\parallel}$  и  $\Delta L$ . При малых спектральных сдвигах  $\Delta\lambda$  из условия (1) следует, что величина  $\Delta T(\lambda)$  в максимумах первой производной от спектра пропускания зависит линейно как от  $\Delta n_{\parallel}$ , так и от  $\Delta L$ . Заметим, что изменение толщины слоя,  $\Delta L(E)$ , может трактоваться как вклад вторичного электрооптического эффекта.

К сожалению, уравнение (1) не может быть напрямую приложено к структуре Фабри–Перо с прозрачным и полупрозрачным электродами. Численное моделирование предоставляет нам эту возможность. В нашем случае свет распространяется нормально к пленке и  $n \equiv n_{\parallel}$ . Пренебрегая величиной  $\Delta L$  (это проверяется в разд. 2.4) и варьируя величину  $n_{\parallel}$ , мы подгоняем разностную кривую  $T(\lambda, n_{\parallel} + \Delta n_{\parallel}) - T(\lambda, n_{\parallel})$  к экспериментальному спектру. Кривая 2 на рис. 4 соответствует уменьшению исходного коэффициента преломления  $n_{\parallel} = 1.432$  на величину  $\Delta n_{\parallel} = 3.1 \cdot 10^{-3}$ . Учитывая сложности с неоднородностью сверхтонких слоев, мы полагаем, что кривая 2 достаточно хорошо воспроизводит экспериментальный спектр электропропускания. Заметим, что  $\Delta n_{\parallel}$  соответствует эффективной величине модуляции пропускания  $\Delta T_{eff}(E, 2\omega) = -9.4 \cdot 10^{-4}$

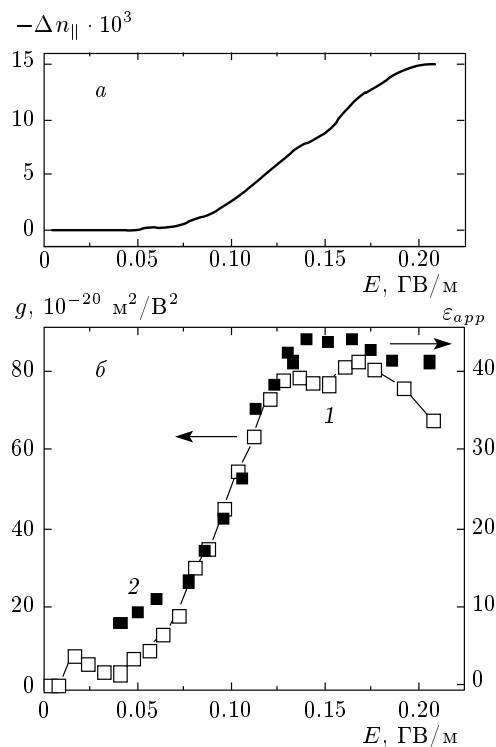


Рис. 5. а) Зависимость отрицательной добавки  $\Delta n_{\parallel}$  от амплитуды поля, приложенного к образцу. б) Полевые зависимости электрооптического коэффициента  $g$  (1) и кажущейся диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{app}$  (2)

на длине волны  $\lambda = 380$  нм при амплитуде поля  $E_m = 1.04 \cdot 10^8$  В/м. Так как характер спектра не меняется с напряжением, подгоночный коэффициент  $\Delta T_{eff}/\Delta n_{\parallel} = 0.305$  используется для всей полевой зависимости  $\Delta T_{eff}(E)$  при  $\lambda = 380$  нм, а, следовательно, и для зависимости  $\Delta n_{\parallel}(E)$ . Экспериментальная зависимость отрицательной добавки  $\Delta n_{\parallel}$  к  $n_{\parallel}$  от амплитуды приложенного к пленке поля с частотой 30 Гц показана на рис. 5а. Максимально достигнутая абсолютная величина  $\Delta n_{\parallel}$  составляет 0.015.

### 2.4. Вторичный электрооптический эффект

В уравнении (1) фигурирует оптическая длина  $nL$ , а внешнее поле добавляет инкремент

$$\Delta(nL) = L\Delta n + n\Delta L,$$

где второй член ответствен за вторичный электрооптический эффект. В экспериментах по исследованию пропускания света практически невозможно отделить второй член от первого. Чтобы оценить эту поправку, мы применили другую схему измерений,

заменяв прозрачный алюминиевый электрод сильно отражающим. Кроме того, перед образцом было установлено полупрозрачное зеркало на расстоянии  $d \approx 10$  мкм от зеркального электрода, чтобы сформировать внешний интерферометр Фабри – Перо, работающий в режиме отражения. Действие поля приводит к изменению толщины пленки и зазора интерферометра. Свет от спектрометра падает под некоторым углом  $\alpha \approx 20^\circ$  на полупрозрачное зеркало, частично проходит сквозь него, отражается от Al-электрода и выходит обратно сквозь полупрозрачное зеркало, направляясь на фотоумножитель. В результате в спектре отраженного света наблюдаются осцилляции, которые сдвигаются по оси длин волн под действием поля, приложенного к образцу.

Этим методом можно легко наблюдать изменения толщины образца  $\Delta L(E) \leq 0.01$  нм. Мы получили зависимости относительной деформации  $\Delta L/L$  от поля в том же диапазоне  $E_m$ , что и на рис. 5, на образцах толщиной 180 и 90 нм, причем в обоих случаях максимальные значения  $\Delta L/L$  были порядка  $10^{-3}$ . Используя данные рис. 5а, для образца с  $L \approx 200$  нм в поле  $E_m \approx 0.1$  ГВ/м получаем инкремент

$$\Delta(nL) \approx 200 \text{ нм} \cdot 0.015 + 1.43 \cdot 0.2 \text{ нм} = 3.3 + 0.28 \text{ нм}.$$

Отсюда видно, что вклад вторичного электрооптического эффекта составляет примерно 8.5 % от первичного.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обычно электрооптический коэффициент  $g$  вводится через обратную диэлектрическую проницаемость, которая для немагнитных материалов равна  $1/n^2$ :

$$\Delta \left( \frac{1}{n^2} \right) = \frac{1}{n_E^2} - \frac{1}{n_0^2} \approx -\frac{2\Delta n}{n_0^3} = gE^2, \quad (2)$$

где принято  $\Delta n \ll n_0$ , а индексы «E» и «0» при коэффициенте преломления указывают на наличие или отсутствие поля. Для синусоидального поля  $E_m \sin \omega t$  имеем

$$\frac{2}{n_0^3} \Delta n = -\frac{1}{2} g E_m^2 (1 - \cos 2\omega t)$$

и амплитуду модуляции  $\Delta n_m$  на второй гармонике,

$$\Delta n_m(2\omega) = \frac{1}{4} g n_0^3 E_m^2.$$

Отсюда

$$\Delta n_{eff}(2\omega) = \frac{g n_0^3}{4\sqrt{2}} E_m^2. \quad (3)$$

Каждому конкретному значению  $\Delta n_{eff}(E_m)$  соответствует величина  $\Delta T_{eff}(E_m)$ , а каждому значению  $\Delta T_{eff}(E_m)$  сопоставляется величина  $\Delta n_{\parallel}$ , найденная моделированием при обсуждении рис. 4. Теперь с помощью выражения (3) из рис. 5а можно найти значение коэффициента  $g(E)$ . Соответствующая зависимость, показанная кривой 1 на рис. 5б, оказывается сильно нелинейной. При этом в поле  $E_m = 1.5 \cdot 10^8$  В/м максимальная величина  $g$  действительно оказывается гигантской,  $g_{max} = 8 \cdot 10^{-19} (\text{м/В})^2$  по сравнению со значениями  $(0.7-2.6) \cdot 10^{-23} (\text{м/В})^2$ , полученными в отсутствие переключения спонтанной поляризации [12].

С нашей точки зрения, эффект связан с переключением поляризации в симметричных образцах полимерного пленочного сегнетоэлектрика, в процессе которой дипольные группы поворачиваются полем  $E_z$ . Соответственно, изменяются длины осей эллипсоида показателя преломления: будучи эллипсоидом вращения, он удлиняется в направлении  $z$  поля и сужается в поперечном направлении. Это сужение и наблюдается по сильному уменьшению коэффициента преломления света с электрическим вектором в плоскости  $xy$  пленки на величину  $\Delta n_{\parallel} \approx 0.015$  нм (в поле порядка 0.1 ГВ/м); вследствие симметрии эксперимента это должно сопровождаться еще большим увеличением компоненты  $n_z$ . Эти изменения очень велики, но, учитывая измеренную ранее оптическую анизотропию,  $n_{\parallel} = 1.432$ ,  $n_{\perp} = 1.408$  [19], оказываются вполне допустимыми.

Интересна корреляция полевой характеристики  $g(E_m)$  с кажущейся (apparent) диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{app}$ , меняющейся в процессе переключения поляризации. Действительно, мы можем записать индукцию  $D = \varepsilon_0 \varepsilon E + P$  следующим образом:

$$\begin{aligned} D(t) &= \varepsilon_0 \varepsilon E(t) + P(t) = \varepsilon_0 \varepsilon E_m \sin \omega t + \\ &+ P_{m,1} \sin(\omega t + \varphi) = \varepsilon_0 \varepsilon E_m \sin \omega t + \\ &+ P_{m,1}^{in-phase} \sin \omega t + P_{m,1}^{out-of-phase} \cos \omega t + \sum_k D_k(t) = \\ &= \left( \varepsilon_0 \varepsilon + \frac{P_{m,1}^{in-phase}}{E_m} \right) E_m \sin \omega t + \\ &+ P_{m,1}^{out-of-phase} \cos \omega t + \sum_k D_k(t). \quad (4) \end{aligned}$$

Заметим, что при подаче переменного поля на образец мгновенные значения  $D(t)$  оббегают петлю гистерезиса, показанную на рис. 1б. При этом появляются высшие гармоники, и их вклад обозначен суммой  $D_k$ , где  $k = 2, 3, \dots$ . Кроме того, имеется фазовый сдвиг  $\varphi$  индукции по отношению к полю  $E(t)$ , отра-

жающий гистерезис на основной частоте  $\omega$ . Вместо фазового сдвига удобно ввести ортогональный член  $P_{m,1}^{out-of-phase}$ , который сдвинут по фазе по отношению к  $P_{m,1}^{in-phase}$  на  $90^\circ$  (нижний индекс « $m, 1$ » отмечает амплитудное значение первой гармоники).

Синхронное детектирование выдает на выходе эффективную по петле гистерезиса величину индукции на первой гармонике, а также эффективные величины  $\Delta T(t)$  на первой (если она имеется) и на второй гармониках. Вклады от фазового сдвига ( $\cos \varphi$ ) и высших гармоник оценивались по 22-м временным зависимостям  $D(E, t)$ , таким же, как на рис. 1б. Их общий вклад становится заметным (порядка 10–15 %) только при полях выше 0.1 ГВ/м. Таким образом, для каждого значения поля  $E_m$  мы можем ограничиться приблизительным выражением

$$\begin{aligned} D_{m,1} &\approx (\varepsilon_0 \varepsilon + P_{m,1}/E_m) E_m = \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_{app}(P_{m,1}, E_m) E_m \equiv \varepsilon_0 \varepsilon_{app} E_m, \end{aligned}$$

где диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_{app}$ , учитывает переключаемую поляризацию с амплитудой  $P_m$ .

Величина  $D_m/E_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{app}$  показана на рис. 5б кривой 2. Она почти совпадает с кривой 1 для электрооптического коэффициента. Совершенно очевидно, что гигантский электрооптический коэффициент управляется тем же механизмом поворота диполей [10] и их электронных осцилляторов, который определяет рост  $\varepsilon_{app}$  и наблюдается также в колебательных инфракрасных спектрах [20]. Разумеется, с повышением частоты гигантский эффект быстро убывает вплоть до «нормальных» значений, практически ненаблюдаемых в экспериментах на сверхтонких пленках (рис. 6). Это связано с частотным спадом амплитуды переключаемой поляризации на характерных частотах в сотни герц.

При повышении температуры коэффициент  $g(T)$  заметно растет, коррелируя с ростом диэлектрической проницаемости, хорошо известным из литературы [7, 21], а также показывает четкий гистерезис, характерный для фазового перехода первого рода (рис. 7). Похожая картина наблюдалась ранее в оптическом эксперименте с красителями-зондами, введенными в тот же полимер [22]. В этом эксперименте внешнее поле не прикладывалось, а температурный гистерезис оптической плотности красителя был обусловлен сильным локальным полем сегнетоэлектрика. Здесь уместно отметить, что оптические и электрооптические эффекты, связанные с локальным полем полимерных сегнетоэлектриков вблизи фазового перехода, заслуживают дальнейшего и более детального изучения.

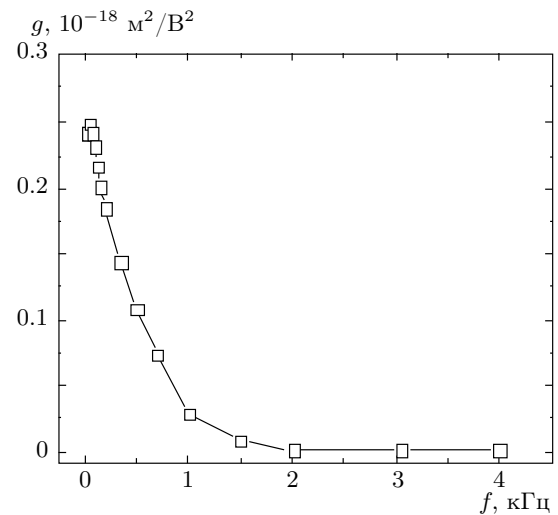


Рис. 6. Частотная характеристика коэффициента гигантского электрооптического эффекта ( $E_m = 0.1$  ГВ/м)

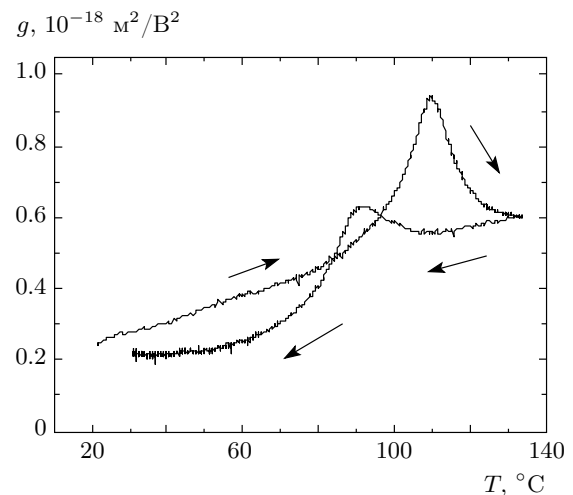


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента электрооптического эффекта

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в ленточных пленках полимерного сегнетоэлектрика P(VDF(70%)-TrFE(30%)) обнаружен не исследованный ранее низкочастотный квадратичный электрооптический эффект с электрооптическим коэффициентом, превышающим типичный (высокочастотный) на четыре порядка величины. Экспериментально эффект наблюдается по смещению осцилляций в спектре пропускания образца, который представляет собой структуру Фабри–Перо, образованную частично отражающими

свет электродами. Ввиду сложности учета спектральной дисперсии использованных материалов, эксперимент дополнен численным моделированием оптического пропускания, позволяющим рассчитывать изменения конкретных параметров структуры в электрическом поле. Наблюдаемый эффект связан с процессом переключения спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, в ходе которого дипольные группы С–F и С–H и их электронные осцилляторы поворачиваются в направлении поля  $\pm E_z$ . Соответственно изменяются длины осей эллипсоида показателя преломления, который сужается в направлении, перпендикулярном полю. Это сужение наблюдается по сильному уменьшению коэффициента преломления для света с вектором поляризации в плоскости  $xy$  пленки на величину вплоть до 0.015 нм (в поле порядка 0.1 ГВ/м). Коэффициент квадратичного электрооптического эффекта оказывается зависящим от амплитуды поля и достигает величины  $g = 8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{В}^2$ . Интересно, что полевая зависимость  $g(E)$  коррелирует с кажущейся диэлектрической проницаемостью, учитывающей переключение поляризации, и быстро убывает с увеличением частоты поля до сотен герц. Приведена также температурная зависимость  $g(T)$ , показывающая явно выраженный гистерезис в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00214).

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
2. R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom et al., *Nature Mater.* **4**, 243 (2005).
3. K. Asadi, D. M. De Leeuw, B. De Boer et al., *Nature Mater.* **7**, 547 (2008).
4. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nature Mater.* **6**, 21 (2007).
5. Z. Hu, M. Tian, B. Nysten et al., *Nature Mater.* **8**, 62 (2009).
6. S. Horiuchi and Y. Tokura, *Nature Mater.* **7**, 358 (2008).
7. T. Furukawa, *Phase Transitions* **18**, 143 (1989).
8. S. P. Palto, L. M. Blinov, E. Dubovik et al., *Europhys. Lett.* **34**, 465 (1996).
9. A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme et al., *Nature* **391**, 874 (1998).
10. V. V. Lazarev, L. M. Blinov, S. P. Palto et al., *Phys. Rev. B* **82**, 134122 (2010).
11. С. П. Палто, Ю. А. Драгинда, С. Г. Юдин, *Кристаллография* **55**, 1031 (2010).
12. D. Broussoux and F. Micheron, *J. Appl. Phys.* **51**, 2020 (1980).
13. Y. Tajitsu, *J. Mat. Sci. Lett.* **18**, 1501 (1999).
14. V. Bune, Ch. Zhu, S. Ducharme et al., *J. Appl. Phys.* **85**, 7869 (1999).
15. С. П. Палто, *ЖЭТФ* **119**, 638 (2001).
16. М. Лайнс, Ф. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные материалы*, Мир, Москва (1981).
17. H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué et al., *J. Appl. Phys.* **86**, 6451 (1999).
18. M. Losurdo, M. Giangregorio, P. Capezzuto et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 37 (2002).
19. M. Bai, A. V. Sorikin, D. W. Thomson et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 3372 (2004).
20. D. Naegle and D. Y. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 132 (1978).
21. А. М. Лотонов, А. С. Иевлев, Н. Д. Гаврилова и др., *ФТТ* **48**, 1101 (2006).
22. L. M. Blinov, K. A. Verkhovskaya, S. P. Palto et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 269 (1996).