

# ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНОМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА И КРАСИТЕЛЯ

*С. П. Палто\**, *Ю. А. Драгинда\*\**, *В. В. Лазарев\*\*\**, *С. Г. Юдин\*\*\**

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

Поступила в редакцию 1 марта 2014 г.

Представлены результаты изучения электрооптических свойств одномерного фотонного кристалла, созданного на основе чередующихся тонких слоев двух органических соединений: сегнетоэлектрика и красителя. Показано, что в такой гетероструктуре сегнетоэлектрическая подсистема молекулярных слоев может быть поляризована внешним электрическим полем, что приводит к линейному электрооптическому эффекту и бистабильности электрооптического отклика в спектральной области фотонной стоп-зоны. С другой стороны, в спектральной области поглощения молекул красителя наблюдается квазилинейный электрооптический эффект, обусловленный квадратичным эффектом Штарка и встроенным пространственно-периодическим статическим электрическим полем. Возникновение этого встроенного поля объясняется в терминах непрерывности вектора электрической индукции в пространственно-периодической диэлектрической гетероструктуре с макроскопически поляризованной подсистемой сегнетоэлектрических слоев.

DOI: 10.7868/S004445101409003X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Фотонные кристаллы в последнее время являются объектами очень активных исследований. Огромный интерес представляют так называемые управляемые фотонные кристаллы, свойства которых можно модулировать с помощью различных внешних воздействий [1–9]. Среди таких систем известны фотонные структуры на основе жидких кристаллов [1–6], которые показывают целый ряд управляемых электрическим полем оптических эффектов, связанных, например, с управлением дефектными модами [2], индуцированием интенсивных полюс селективного отражения [3], лазерной генерацией [4, 5], проявлением свойств оптических диодов [1] и др. Отдельный интерес представляют фотонные кристаллы с сегнетоэлектрическими свойствами, где оптические характеристики фотонной зоны можно модулировать электрическим полем благодаря изме-

нению показателя преломления или толщины в системе слоев сегнетоэлектрика [7–9].

Одномерный фотонный кристалл с центром фотонной зоны на длине волны  $\lambda$  получается в результате чередования оптически однородных слоев с толщинами  $d_{1,2} = \lambda/(4n_{1,2})$ , где показатели преломления  $n_1$  и  $n_2$  сильно различаются. Ширина фотонной зоны пропорциональна абсолютному значению разности показателей преломления  $\delta n = |n_1 - n_2|$ : чем больше эта разность, тем шире фотонная зона. В данной работе изучается одномерный фотонный кристалл, который содержит чередующиеся слои двух органических материалов: сегнетоэлектрического сополимера поливинилиденфторида-трифторэтилена состава 70:30 и красителя. В качестве красителя был выбран материал из класса азосоединений. Отличительной особенностью этого материала является существенно более высокий коэффициент преломления по сравнению с сегнетоэлектрическим сополимером, а также наличие в нем эффекта фотоиндуцированной оптической анизотропии (ФОА) [10]. Изучение ФОА в подобных гетероструктурах — это отдельная задача, не относящаяся к этой работе. Целью данной работы является

\*E-mail: palto@hotmail.ru

\*\*E-mail: draginda@mail.ru

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

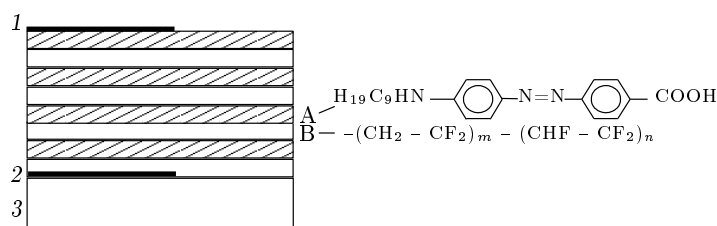


Рис. 1. Схема экспериментального образца: 1 — алюминиевый электрод, 2 — электрод из ИТО, 3 — стеклянная подложка, А — слои азокрасителя, В — слои сополимера

изучение особенностей электрооптического отклика в спектральной области фотонной зоны, а также в области поглощения слоев азокрасителя до наведения ФОА в системе слоев азокрасителя.

Работа состоит из двух частей. В первой части мы описываем способ приготовления фотонных структур методом Ленгмюра–Блоджетт, а также свойства отдельных органических веществ, применяемых в этих фотонных структурах. Во второй части мы обсуждаем оптические свойства гетероструктур, особенности используемой нами модуляционной электрооптической методики, а также анализируем результаты экспериментов в рамках предложенной физической модели.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Экспериментальные образцы гетероструктур были получены модифицированным методом Ленгмюра–Блоджетт на установке, подробно описанной в работе [11]. К неоспоримому достоинству метода Ленгмюра–Блоджетт относится возможность контроля толщины пленок с точностью до нескольких мономолекулярных слоев. Суть классического метода Ленгмюра–Блоджетт заключается в том, что на поверхности воды формируется мономолекулярный слой, который затем многократно переносится на твердую подложку. Для этого сначала приготавливается слабо концентрированный раствор изучаемого вещества. Малая часть этого раствора вносится на поверхность воды. После испарения растворителя на поверхности воды остаются молекулы вещества, образующие двумерный газ. Сжимая этот газ (уменьшая площадь, занимаемую молекулами), при определенном поверхностном давлении получают мономолекулярный слой (далее монослой) в состоянии с плотной упаковкой молекул. Это может быть жидкое или твердое состояние монослоя. Если поддерживать поверхностное давление в монослое постоянным и «протаскивать» твердую под-

ложку (как правило, плоскопараллельную пластинку) через монослой так, что нормаль к поверхности подложки параллельна поверхности воды, то монослой с поверхности воды переносится на подложку. В результате последовательного повторения этой процедуры получают мультимолекулярные пленки на подложке, называемые пленками Ленгмюра–Блоджетт. Однако описанный классический сценарий не всегда реализуем. В случае, когда молекулы склонны к сильной агрегации на поверхности воды, газообразное состояние и образование мономолекулярного слоя при сжатии не гарантированы. В последнем случае устойчивыми на поверхности воды могут быть твердые пленки толщиной в несколько монослоев. Эти пленки также могут быть перенесены на твердые подложки, если использовать модифицированный метод, известный как метод Ленгмюра–Шефера. В этом случае при переносе слоев с поверхности воды плоскость подложки почти параллельна поверхности воды. Именно этот модифицированный метод применялся в данной работе. При использовании данного метода требуется независимая калибровка, связанная с определением толщины слоя, переносимого на подложку за один технологический цикл (перенос). В данной работе это было сделано приготовлением очень толстых пленок из отдельных веществ с заданным количеством переносов и последующими прямыми измерениями толщины этих пленок на интерферометре Линника. В итоге были найдены средние значения толщин слоев, переносимых с поверхности воды в одном технологическом цикле.

В нашем случае для получения пленок приготавливались слабо концентрированные (0.01 wt %) растворы двух материалов: азокрасителя ([4-(4'-нониламино)фенил]диазенилбензойная кислота) и сополимера поливинилиденфторида-трифторэтилена состава 70:30. Структурные химические формулы молекул азокрасителя (А) и сополимера (В) показаны на рис. 1. В качестве растворителя для сополиме-

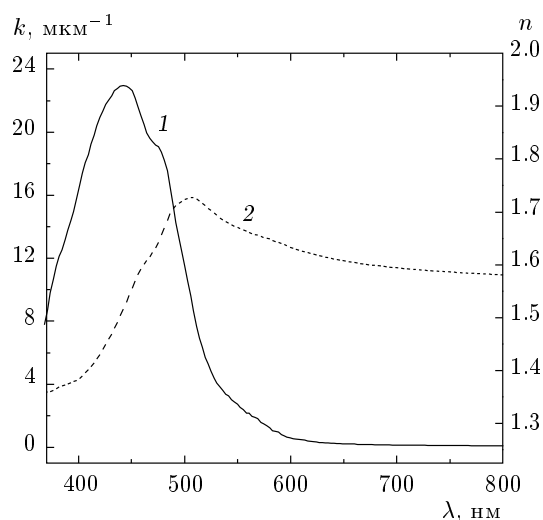


Рис. 2. Спектры коэффициентов оптического поглощения (1) и преломления (2) азокрасителя

ра использовался циклогексанон, а для азокрасителя — хлороформ. Мультимолекулярные слои отдельных веществ наносились на стеклянную подложку 3, половина которой была покрыта прозрачным электродом 2 из оксида индия и олова (ИТО), см. рис. 1. Фотонная гетероструктура была получена поочередным нанесением мультислоев каждого из веществ. После формирования гетероструктуры из четырех мультислоев каждого из веществ методом вакуумного напыления создавался верхний полупрозрачный электрод 1 из алюминия. Толщины одного мультислоя сополимера и азокрасителя составляли соответственно  $135 \pm 5$  и  $122 \pm 5$  нм. Общее число мультислоев двух веществ, равное восьми, было выбрано из условия, чтобы внешнее электрическое напряжение, необходимое для переполяризации сегнетоэлектрической подсистемы, не превышало достигаемого в экспериментах значения 400 В. Таким образом, формировалась структура типа «сэндвича», позволяющая исследовать как электрооптические свойства (в области пересечения электродов), так и оптические (спектры пропускания) в отсутствие электродов.

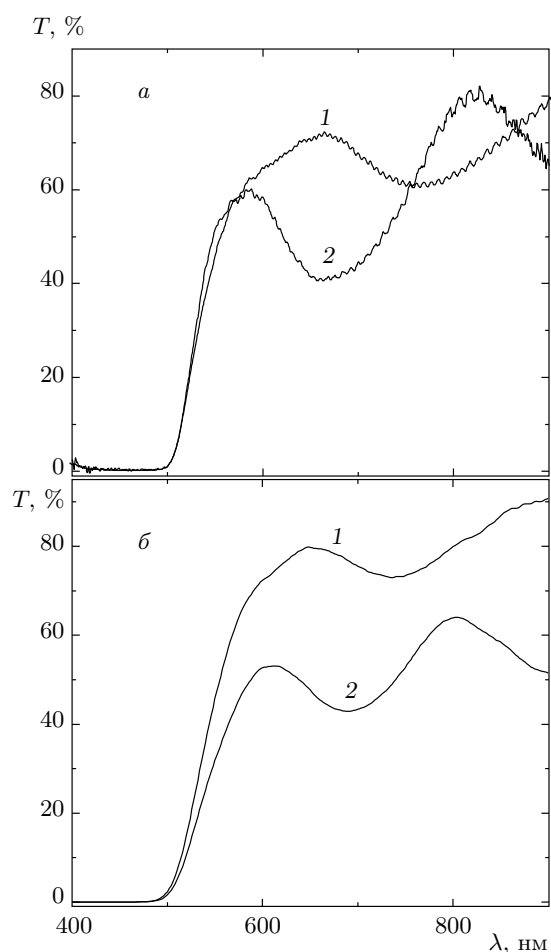
На рис. 2 показаны спектры коэффициентов оптического поглощения и преломления азокрасителя. Как видно, молекулы азокрасителя интенсивно поглощают свет в спектральном диапазоне 400–530 нм. Это поглощение обуславливает сильную нормальную дисперсию показателя преломления в области 500–700 нм. Среднее значение показателя преломления в области прозрачности (600–800 нм) составляет примерно 1.6. Что касается сегнетоэлектрического

сополимера, то это вещество является прозрачным во всем видимом диапазоне, а дисперсия показателя преломления незначительна. Среднее значение показателя преломления сополимера согласно [12] равно  $n_f \approx 1.43$ . Чтобы избежать перекрытия фотонной зоны со спектром поглощения, оптическая толщина мультислоев двух подсистем была выбрана равной  $\lambda_b/4$ , где  $\lambda_b \approx 780$  нм — длина волны, соответствующая положению центра фотонной зоны.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Оптические свойства

На рис. 3а показаны экспериментальные спектры коэффициента пропускания образца в области без электродов (кривая 1) и в области пересечения электродов (кривая 2). Низкое пропускание образца в спектральной области 380–550 нм связано с сильным поглощением света молекулами азокрасителя. В диапазоне 650–900 нм молекулы азокрасителя и сополимера заведомо не поглощают, а наблюдаемое снижение пропускания с минимумом на длине волны 780 нм связано с образованием фотонной зоны и селективным отражением света. Данный спектр пропускания подтверждает то, что толщины слоев азокрасителя и сополимера в изготовленной гетероструктуре соответствуют запланированным. Однако для нас оказалось неожиданным, что в спектре между электродами (кривая 2) полоса селективного отражения оказывается сильно сдвинутой в коротковолновую область. Спектральный сдвиг достигает примерно 100 нм. Кроме того, в длинноволновой области спектра возникает осцилляция с максимумом пропускания на 800 нм. Чтобы выяснить причину столь сильных изменений в спектре пропускания, мы провели численное моделирование исследуемой гетероструктуры с учетом присутствия электродов ИТО и Al. В основу моделирования было положено численное решение уравнений Максвелла для одномерно неоднородных сред [13]. На рис. 3б показаны вычисленные спектры для гетероструктуры без электродов (кривая 1) и с электродами (кривая 2). Как видно, результаты моделирования полностью подтверждают все особенности изменения спектров при введении электродов в оптическую систему. Как показали расчеты, эти изменения связаны главным образом с полупрозрачным алюминиевым электродом. Отсутствие точного совпадения вычисленных и экспериментальных спектров мы объясняем тем, что при моделировании алюминиевого электрода мы пренебрегли оксидной пленкой алюминия, а также



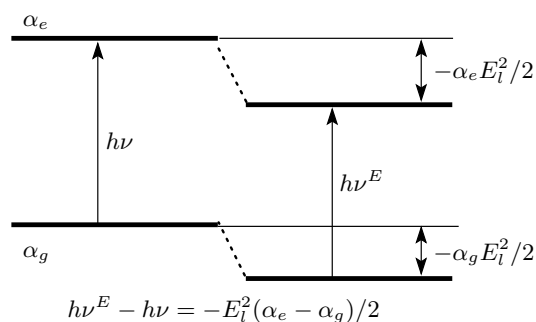
**Рис. 3.** Экспериментальные (а) и теоретические (б) спектры пропускания для гетероструктуры без электродов (1) и между электродами (2). Электроды из ИТО и Al моделировались в виде пленок толщиной соответственно 10 и 5 нм. При расчетах использовались следующие значения показателей преломления и коэффициентов поглощения:  $n_{ITO} = 1.8$ ,  $k_{ITO} = 0$ ;  $n_{Al} = 0.5$ ,  $k_{Al} = 80 \text{ мкм}^{-1}$

не учитывали спектральную дисперсию коэффициентов поглощения и преломления (при вычислениях удовлетворительное согласие с экспериментальными данными получено при использовании значений коэффициентов преломления и поглощения Al, равных соответственно 0.5 и  $80 \text{ мкм}^{-1}$ ).

### 3.2. Электрооптические свойства

#### 3.2.1. Эффект Штарка в области поглощения азокрасителя

В процессе электрооптических исследований к образцу прикладывалось синусоидальное электриче-



**Рис. 4.** Изменение энергетических уровней молекулы в электрическом поле при квадратичном эффекте Штарка

ское напряжение амплитудой 70 В. Сигнал электрооптического отклика  $\Delta T/T_0$  ( $\Delta T(\lambda) = T_E(\lambda) - T_0(\lambda)$ , где  $T_0 \equiv T_0(\lambda)$  и  $T_E \equiv T_E(\lambda)$  — спектры пропускания соответственно при отсутствии и наличии поля) регистрировался на фундаментальной частоте ( $f = \omega/2\pi = 30 \text{ Гц}$ ) и на удвоенной частоте ( $2f$ ) переменного электрического поля  $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$ .

В нашем случае мы ожидали, что электрооптический эффект будет иметь разную природу в области поглощения красителя и в области фотонной зоны. Известно, что в спектральной области поглощения красителей может наблюдаться квадратичный эффект Штарка. Согласно классическим работам Липтея [14] этот эффект проявляется в виде слабого спектрального сдвига полосы поглощения при наложении электрического поля. Природа этого сдвига иллюстрируется на рис. 4 на примере изотропной молекулы. Электрическое поле приводит к изменению энергии основного и возбужденного состояний молекулы соответственно на величины, равные  $\alpha_g E_l^2/2$  и  $\alpha_e E_l^2/2$ , где  $\alpha_g$  и  $\alpha_e$  — поляризуемости молекулы соответственно в основном и возбужденном состояниях, а  $E_l$  — локальное электрическое поле. Таким образом, если значения молекулярных поляризуемостей в основном и возбужденном состояниях различаются, то энергия перехода изменяется на величину

$$h\Delta\nu = -\frac{1}{2}(\alpha_e - \alpha_g)E_l^2, \quad (1)$$

где  $\Delta\nu$  — частотный сдвиг линии поглощения. Здесь также важно отметить, что если молекулы имеют статический дипольный момент, который изменяется при переходе молекулы в возбужденное состояние, то это приводит к дополнительному вкладу в изменение энергии перехода. Мы ограничиваемся лишь вкладом вида (1), так как для исследуемых в данной работе молекул значимого воздействия на

электрооптические свойства от изменения дипольного момента не наблюдалось.

В случае ансамбля молекул мы имеем дело не с отдельными линиями поглощения, а с полосой поглощения. Таким образом, наблюдается спектральный сдвиг полосы поглощения. Хотя этот сдвиг, как правило, очень мал, он может быть зарегистрирован в виде слабой модуляции оптической плотности или коэффициента пропускания в переменном электрическом поле. При малых спектральных сдвигах, ограничиваясь линейным членом в разложении пропускания  $T_E(\lambda)$  в ряд Тейлора, малое изменение коэффициента пропускания можно представить как

$$\Delta T(\lambda) \approx \frac{\partial T_0(\lambda)}{\partial \lambda} \Delta \lambda \equiv -\frac{\lambda^2 \Delta \nu}{c} \frac{\partial T_0}{\partial \lambda}. \quad (2)$$

Если спектральный сдвиг  $\Delta \lambda$  связан с квадратичным эффектом Штарка, то согласно формуле (1) модулированный во времени спектр относительного изменения пропускания имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{T_0}(\lambda, t) &\propto \frac{1}{T_0} \frac{\partial T_0}{\partial \lambda} E^2 \equiv \frac{E_0^2}{2T_0} \frac{\partial T_0}{\partial \lambda} (1 - \cos(2\omega t)) \equiv \\ &\equiv \frac{E_0^2}{2T_0} \frac{\partial T_0}{\partial \lambda} - \frac{\Delta T}{T_0} \Big|_{2\omega} \cos(2\omega t), \quad (3) \end{aligned}$$

где

$$\frac{\Delta T}{T_0} \Big|_{2\omega} \equiv \frac{E_0^2}{2T_0} \frac{\partial T_0}{\partial \lambda}$$

— регистрируемый на удвоенной частоте спектр амплитуды электрооптического отклика (для сокращения записи формул мы опускаем функциональную зависимость от  $\lambda$ , т. е. следует иметь в виду что, например,  $\Delta T \equiv \Delta T(\lambda)$ ). В выражении (3) также учтено, что амплитуда макроскопического поля  $E$  пропорциональна амплитуде локального поля  $E_l$ . Таким образом, особенностью проявления квадратичного эффекта Штарка в электрооптическом отклике на переменное электрическое поле  $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$  является то, что этот отклик должен быть пропорционален первой производной спектра оптического пропускания, нормированной на спектр  $T_0(\lambda)$  и, в силу квадратичности по полю, регистрироваться на удвоенной частоте  $2\omega$ . Для регистрации такого рода спектров используется метод синхронного детектирования, который обеспечивает очень высокое отношение сигнал/шум благодаря регистрации фурье-компонент сигнала от фотодетектора на частотах  $\omega$  и  $2\omega$  в очень узкой спектральной полосе ( $\Delta\omega/2\pi \approx 0.1$  Гц). Соответствующие виртуальные приборы, обеспечивающие синхронное детектирование, управление монохроматором (МДР-23) и

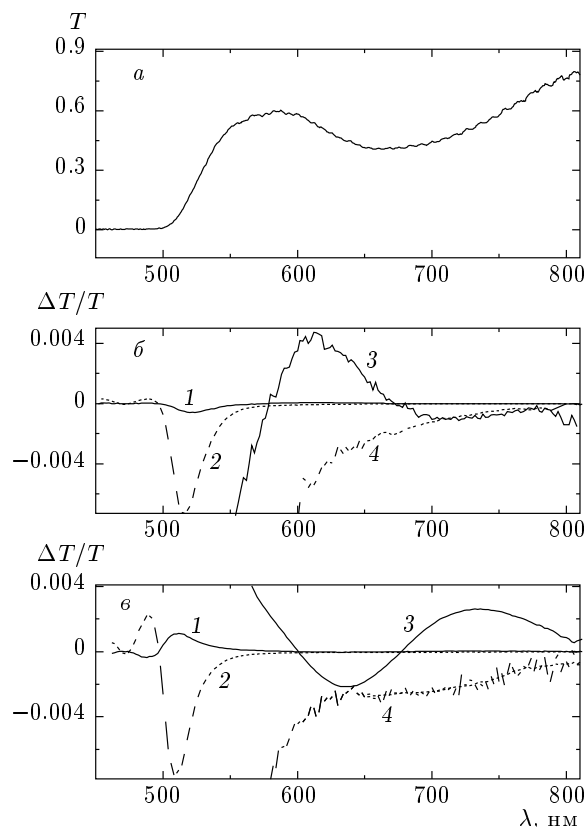


Рис. 5. Спектр оптического пропускания (а). Спектры электрооптического отклика в свежеприготовленном образце (б) и в образце после поляризации электрическим напряжением  $U = -110$  В (в) на первой (1) и второй (2) гармониках. Также показаны спектры электрооптического отклика в области 600–850 нм после увеличения в 70 раз (кривые 3, 4)

регистрацию спектров, реализованы в программе PhysLab (автор С. П. Палто), которая использовалась в наших экспериментах.

Измерения спектров электрооптического отклика действительно показывают наличие квадратичного эффекта со спектральной зависимостью, пропорциональной нормированной первой производной от спектра оптического пропускания (см. рис. 5). Однако результаты измерений также показывают, что и на основной частоте  $\omega$  в области поглощения красителя электрооптический отклик имеет ту же спектральную зависимость. Такое поведение хорошо известно и объясняется наличием встроенного статического электрического поля  $E_b$ . Действительно, наличие постоянной составляющей в суммарном поле приводит к тому, что

$$E^2 = (E_b + E_0 \sin(\omega t))^2 = E_b^2 + \frac{1}{2} E_0^2 + 2E_b E_0 \sin(\omega t) - \frac{1}{2} E_0^2 \cos(2\omega t). \quad (4)$$

В разложении квадрата поля имеется фурье-компонента не только на удвоенной, но и на основной частоте модулирующего поля. Таким образом, при наличии встроенного статического поля  $E_b$  квадратичный эффект Штарка проявляется не только на удвоенной частоте ( $2\omega$ ), но и на основной частоте ( $\omega$ ) (статические фурье-компоненты сигнала, соответствующие нулевой частоте, не регистрируются). Часто такого рода эффект, наблюдаемый на основной частоте модулирующего поля, называют «квазилинейным», где приставка «квази» подчеркивает тот факт, что по своей природе электрооптический эффект все же является квадратичным по полю. Здесь мы используем термин «квазилинейный» именно в упомянутом выше смысле. Из формулы (4) легко понять, что из измеренных значений электрооптического отклика на основной и удвоенной частотах можно определить амплитуду встроенного статического поля следующим образом:

$$E_b = \frac{E_0}{4} \frac{\Delta T}{T} \bigg|_{\omega, \lambda = \lambda_{max}} \left( \frac{\Delta T}{T} \bigg|_{2\omega, \lambda = \lambda_{max}} \right)^{-1}, \quad (5)$$

где  $\lambda_{max}$  соответствует длине волны, на которой наблюдается максимальное абсолютное значение отклика (в этом случае погрешность определения встроенного поля минимальна). В рамках простой «диэлектрической» модели амплитуда переменного поля  $E_0$  в области слоев азокрасителя определяется выражением

$$E_0 = \frac{U_a}{L_a} = \frac{U_0}{L_a + L_f \varepsilon_a / \varepsilon_f}, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_f$ ,  $\varepsilon_a$  и  $L_f$ ,  $L_a$  — соответственно диэлектрические проницаемости и толщины подсистем сегнетоэлектрика и красителя, а  $U_a$ ,  $U_0$  — электрическое напряжение соответственно на подсистеме слоев азокрасителя и на внешних электродах.

В рассматриваемом случае  $\lambda_{max} = 510$  нм (рис. 5б), а найденное согласно формуле (5) значение встроенного поля  $E_b$  для свежеприготовленного (до поляризации внешним напряжением) образца составляет  $2.4 \cdot 10^6$  В/м. Встроенное поле мы связываем с наличием макроскопической поляризации в системе слоев сегнетоэлектрика (модель представлена ниже), поэтому наличие встроенного поля означает, что сама технология приготовления пленок обеспечивает некоторую начальную поляризацию сегнетоэлектрических слоев в гетероструктуре. Важным

обстоятельством является и то, что переполаризация сегнетоэлектрической подсистемы с помощью внешнего статического напряжения  $U = 110$  В приводит к инвертированию знака электрооптического отклика по сравнению с исходным (рис. 5в, кривые 1, 2). Абсолютное значение встроенного поля почти в два раза увеличивается ( $E_b \approx -4.5 \cdot 10^6$  В/м), а его знак инвертируется в соответствии с изменением знака поляризации в слоях сегнетоэлектрической подсистемы. Понять происхождение встроенного поля можно в рамках простой модели. Если пренебречь наличием свободного заряда в объеме гетероструктуры и исходить из однородности диэлектрических пленок в плоскости  $xy$  (плоскости, параллельной поверхности подложки), то  $z$ -компонента электрической индукции непрерывна и сохраняется одинаковой в подсистеме слоев сегнетоэлектрика и красителя. С учетом того, что через внешние электроды гетероструктура подключена к источнику напряжения с нулевым значением постоянной составляющей электрического напряжения, имеем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \varepsilon_0 E_f + P_f = \varepsilon_0 \varepsilon_a E_a, \\ E_f L_f + E_a L_a = 0. \end{cases} \quad (7)$$

В системе (7) первое уравнение отражает постоянство  $z$ -компоненты электрической индукции, а второе уравнение соответствует нулевому значению суммарного статического напряжения на электродах;  $E_f$ ,  $E_a$  — напряженности статических электрических полей в подсистеме соответственно сегнетоэлектрика и красителя,  $P_f$  — полная поляризация слоев сегнетоэлектрика. Статическое поле в подсистеме красителя — это встроенное поле  $E_b$ , наблюдаемое нами методом штарк-спектроскопии. Из системы уравнений (7) имеем

$$E_b \equiv E_a = \frac{P_f}{\varepsilon_0} \left( \varepsilon_a + \frac{L_a}{L_f} \right)^{-1}. \quad (8)$$

В случае гетероструктуры встроенное поле (8) является пространственно-периодическим. При этом в объеме слоев сегнетоэлектрика также действует пространственно-периодическое поле, но, в соответствии со вторым уравнением системы (7), это статическое поле имеет противоположное направление.

Величина измеренного поля  $4.5 \cdot 10^6$  В/м может быть получена из выражения (8) при условии, что значение полной поляризации  $P_f \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup> (при оценке мы полагали, что низкочастотное значение диэлектрической проницаемости азокрасителя

$\varepsilon_a = 3$ ). Оцененная величина полной поляризации существенно меньше, чем известное значение спонтанной поляризации для сегнетоэлектрического сополимера,  $P_s \approx 0.08$  Кл/м<sup>2</sup> [15]. Таким образом, если предположить, что встроенное поле не экранируется свободными зарядами, которые в реальности могут присутствовать в нашей гетероструктуре, то следует признать, что после переполяризации напряжением 110 В в подсистеме сегнетоэлектрика достигнута лишь незначительная ориентационная упорядоченность молекулярных диполей вдоль нормали к слою. Степень этой упорядоченности может быть определена коэффициентом  $\eta = |P_f/P_s| \approx 0.002$ .

### 3.2.2. Линейный электрооптический эффект в области фотонной зоны

Рассмотрим, что происходит в спектральной области фотонной зоны (600–800 нм), где поглощение красителя незначительно, см. рис. 5. Амплитуда электрооптического эффекта на основной и удвоенной частотах в данном спектральном диапазоне оказалась почти на два порядка ниже, чем в области поглощения красителя. Обращает на себя внимание и тот факт, что в области фотонной зоны спектры электрооптического отклика, измеренные на основной и удвоенной частотах, имеют совершенно разное спектральное поведение (кривые 3, 4 на рис. 5). Это различие исключает возможность квазилинейного электрооптического эффекта в области фотонной зоны и позволяет рассматривать такой электрооптический отклик на основной частоте поля как проявление линейного электрооптического эффекта. В центре полосы селективного отражения электрооптический отклик на основной частоте поля равен нулю и достигает экстремальных значений разных знаков на ее краях. Таким образом, в электрическом поле наблюдается спектральный сдвиг фотонной зоны, и направление этого спектрального сдвига зависит от мгновенного знака поля. Это поведение объясняется обратным пьезоэлектрическим эффектом в сегнетоэлектрической подсистеме, хотя нельзя исключить и наличие вклада от эффекта Поккельса, вызванного линейным по полю изменением показателя преломления в сегнетоэлектрической подсистеме слоев. С учетом низкого значения степени ориентационной упорядоченности  $\eta$  молекулярных диполей можно оценить изменение средней толщины одного сегнетоэлектрического мультислоя в результате обратного пьезоэлектрического эффекта как

$$\delta d_f = \eta d_f D E_f \approx 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ нм}, \quad (9)$$

где  $d_f = 135$  нм — толщина одного слоя сегнетоэлектрика в фотонной гетероструктуре,  $D \approx 30$  пм/В — коэффициент обратного пьезоэффекта в поляризованном сополимере [16],  $E_f \approx 3.1 \cdot 10^7$  В/м — амплитуда переменного поля в подсистеме сегнетоэлектрика. Поскольку толщины слоев в нашей фотонной гетероструктуре выбраны из четвертьволнового условия, из найденного изменения толщины слоя сегнетоэлектрика можно оценить значение спектрального сдвига фотонной зоны:

$$\delta \lambda \approx 2n_f \delta d_f \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ нм}. \quad (10)$$

Представляет интерес сравнить полученное значение спектрального сдвига с экспериментальным значением из спектра электрооптического отклика. Исходя из амплитуды электрооптического отклика и величины первой производной от спектра пропускания образца на краю фотонной зоны, легко найти спектральный сдвиг зоны:

$$\delta \lambda \approx T|_{\lambda=720} \frac{\Delta T/T|_{\lambda=720}}{\partial T/\partial \lambda|_{\lambda=720}} \approx 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ нм}. \quad (11)$$

Как видно, экспериментально измеренное значение спектрального сдвига примерно в два раза превышает значение, полученное исходя из модели встроенного поля и соотношения (10). Возможны два объяснения этому факту. Во-первых, наблюдаемый спектральный сдвиг может быть обусловлен не только изменением толщины сегнетоэлектрической подсистемы, но и изменением ее показателя преломления (эффект Поккельса). Во-вторых, это различие может свидетельствовать и о том, что наше предположение о пренебрежимо малом влиянии свободных зарядов на статическое встроенное поле неверно. Наличие свободного заряда должно приводить к экранированию встроенного поля. Соответственно значение поляризации, вычисленное из соотношения (8) и измеренного значения встроенного поля, оказываются заниженными.

Если поляризовать сегнетоэлектрическую подсистему в более сильных электрических полях, то удастся поднять степень ориентационной упорядоченности диполей  $\eta$  и, соответственно, линейный электрооптический отклик увеличивается более чем в 20 раз, см. рис. 6. Соответствующее экспериментальное значение спектрального сдвига достигает  $\delta \lambda \approx 2.8 \cdot 10^{-2}$  нм. Из данных на рис. 6 мы также видим, что электрооптический сигнал, измеряемый на удвоенной частоте внешнего поля (квадратичный эффект), остается практически постоянным и не зависит от знака и амплитуды поляризирующего напряжения, зато сигнал на основной частоте (линейный

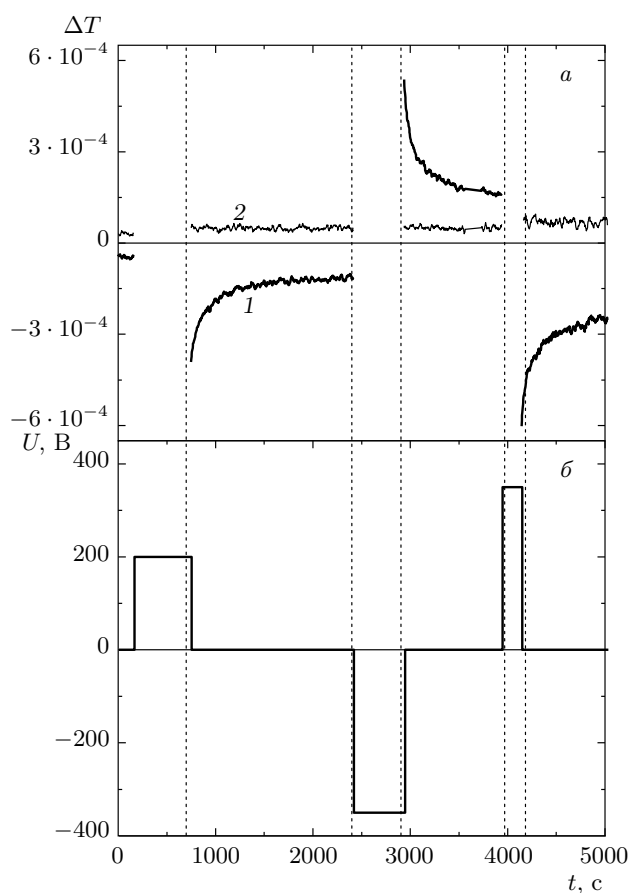


Рис. 6. Электрооптический отклик на первой (1) и второй (2) гармониках на длине волны  $\lambda = 720$  нм (а); форма поляризующего напряжения (б)

отклик) переключается в соответствии с поляризующим напряжением. Исходно отрицательный и незначительный сигнал ( $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ ) линейного электрооптического отклика после поляризации положительным импульсом напряжения +200 В (длительность импульса  $\Delta t = 3$  с, знак электрического потенциала определяется по отношению к нижнему электроду на подложке) увеличивается по амплитуде, достигая значения  $-4 \cdot 10^{-4}$ , а после поляризации отрицательным импульсом  $-350$  В он меняет знак, достигая значения  $+5 \cdot 10^{-4}$ . Если затем снова приложить положительный импульс напряжения +350 В (длительность импульса  $\Delta t = 5$  с), то опять имеет место переключение — сигнал отклика снова становится отрицательным. Таким образом, наблюдается бистабильность электрооптического отклика.

Если связывать увеличение линейного электрооптического отклика после поляризации в сильных

полях исключительно с увеличением эффективности пьезоэлектрического эффекта, то можно также оценить из (9) и индуцированное модулирующим напряжением (70 В) изменение толщины для одного сегнетоэлектрического слоя  $\delta d_f \approx 4.8 \cdot 10^{-3}$  нм, которое, естественно, в 20 раз выше первоначального значения в образце, поляризованном при более низких напряжениях (110 В). Тем не менее, обращает на себя внимание тот факт, что оценка значения ориентационной упорядоченности  $\eta$  все же остается неправдоподобно низкой ( $\eta \approx 2 \cdot 10^{-2}$ ). Кроме того, всякий раз после поляризации системы и затем выключения внешнего поляризирующего поля наблюдается релаксация — уменьшение амплитуды электрооптического отклика до установившегося значения  $|\Delta T/T| \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ . Характерное время этой релаксации составляет приблизительно 150 с, что согласуется с типичным максвелловским временем релаксации для сополимеров [17]. Все это указывает на то, что в гетероструктуре все же важна роль свободного заряда. Мы полагаем, что этот заряд в значительной степени экранирует как встроенное поле, так и сегнетоэлектрическую поляризацию, что в итоге объясняет заниженное значение вычисленной из модели ориентационной упорядоченности диполей при поляризации гетероструктуры в предельно сильных (предпробных) электрических полях.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено исследование электрооптических свойств фотонных гетероструктур, созданных на основе чередующихся тонких пленок двух органических соединений: сегнетоэлектрического сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) состава (70:30) и азокрасителя. Наличие сегнетоэлектричества в системе слоев сополимера приводит к тому, что в области слоев красителя возникает пространственно-периодическое встроенное электрическое поле, зависящее от величины и знака макроскопической поляризации в сегнетоэлектрической подсистеме. С одной стороны, встроенное статическое поле приводит к квазилинейному электрооптическому эффекту, который обусловлен квадратичным эффектом Штарка в подсистеме слоев азокрасителя (благодаря выраженному эффекту Штарка это поле было измерено). С другой стороны, обратный пьезоэлектрический эффект в подсистеме сегнетоэлектрика приводит к модуляции толщины слоев, что, в свою очередь, обуславливает линейный



электрооптический эффект в области фотонной зоны. Предложенная простая диэлектрическая модель встроенного поля, с учетом его измеренной величины, дает низкие значения степени макроскопической поляризованности сегнетоэлектрической подсистемы, что указывает на существенную роль свободных носителей заряда в процессах переполяризации слоев сегнетоэлектрика.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hwang, M. H. Song, B. Park et al., *Nature Mater.* **4**, 383 (2005).
2. V. Ya. Zyryanov, V. A. Gunyakov, S. A. Myslivets et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **488**, 118 (2008).
3. С. П. Палто, М. И. Барник, А. Р. Гейвандов и др., *Письма в ЖЭТФ* **98**, 3 (2013).
4. M. I. Barnik, L. M. Blinov, V. V. Lazarev et al., *J. Appl. Phys.* **103**, 123113 (2008).
5. S. P. Palto, N. M. Shtykov, B. A. Umanskii et al., *J. Appl. Phys.* **112**, 013105 (2012).
6. V. A. Tolmachev, T. S. Perova, S. A. Grudinkin et al., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 011908 (2007).
7. T. V. Murzina, F. Yu. Sychev, I. A. Kolmychek et al., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161120 (2007).
8. K. L. Jim, D. Y. Wang, C. W. Leung et al., *J. Appl. Phys.* **103**, 083107 (2008).
9. С. П. Палто, Ю. А. Драгинда, *Кристаллография* **55**, 1137 (2010).
10. S. P. Palto and G. Durand, *J. Phys. II France* **5**, 963 (1995).
11. S. G. Yudin, S. P. Palto, V. A. Khavrichev et al., *Thin Solid Films* **210/211**, 46 (1992).
12. M. Bai, A. V. Sorokin, D. W. Thompson et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 3372 (2004).
13. С. П. Палто, *ЖЭТФ* **119**, 638 (2001).
14. W. Liptay, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80**, 207 (1976).
15. T. Furukawa, *Phase Transitions* **18**, 143 (1989).
16. S. Ducharme, S. P. Palto, and V. M. Fridkin, *Handbook of Thin Films Materials*, ed. by H. S. Nalwa (2002), Vol. 3, Ch. 11.
17. J. Schutrumpf, S. Zhukov, Y. A. Genenko et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 165301 (2012).