

# ВСТРОЕННЫЕ ПОЛЯ В НАНОРАЗМЕРНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК–ПОЛУПРОВОДНИК: ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗОНДОВ

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

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

Поступила в редакцию 6 июня 2014 г.

Рассматриваются внешние и внутренние (встроенные) макроскопические поля в наноразмерной гетероструктуре, состоящей из слоев органического сегнетоэлектрика и органического полупроводника, помещенных между двумя электродами (прозрачного из окиси индия и олова и полупрозрачного из алюминия). Для измерений поля используются оптические зонды как в полупроводнике (фталоцианин меди,  $CuPc$ ), благодаря особенностям его спектра поглощения, так и в сегнетоэлектрике с помощью внедренного в него молекулярного зонда (тетрафенил-порфирина палладия) со своим характерным спектром. Локальные поля измеряются методом электропоглощения с последующим их пересчетом в макроскопические поля. Установлено, что амплитудой и направлением макроскопического встроенного поля в полупроводнике можно управлять, изменяя величину поляризации гетероструктуры импульсами внешнего напряжения, приложенного к гетероструктуре. Этот эффект может оказаться полезным для повышения эффективности органических преобразователей световой энергии в электрическую.

DOI: 10.7868/S0044451014100204

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В современной физике сегнетоэлектриков и наноразмерных гетероструктур на их основе очень остро стоит проблема измерения внутренних полей, часто определяющих эффективность тех или иных устройств. Это могут быть элементы памяти [1], фотодиоды и преобразователи солнечной энергии [2], транзисторы [3] или мимисторы [4]. Ярким примером является полимерная солнечная батарея [5, 6], эффективность которой заметно повышается при внедрении в нее тонкого слоя органического сегнетоэлектрика. Обычно простейшая гетероструктура, состоящая только из слоев сегнетоэлектрика и полупроводника, подключена к внешнему источнику напряжения. Это напряжение делится между отдельными слоями. Кроме того, при конструировании гетероструктуры, а также после ее поляризации одиночными импульсами напряжения происходит спонтанное перераспределение зарядов вблизи границ между функциональными слоями или меж-

ду этими слоями и электродами. Заряды создают дополнительные внутренние (встроенные) постоянные поля в каждом из двух слоев гетероструктуры, и эти поля можно не только измерять, но и управлять ими [7]. Вообще, проблема управления внутренними полями в органических фотопроводниках с помощью поляризованных сегнетоэлектрических слоев является очень актуальной, так как открывает новые возможности для повышения эффективности таких гетероструктур.

Именно на решение такой задачи направлена данная работа. Мы развиваем технику оптических молекулярных зондов, которая обеспечивает прямые измерения локальных полей методом электропоглощения, благодаря спектральным особенностям материалов, входящих в гетероструктуры. До сих пор мы использовали особенности молекулярных спектров поглощения только полупроводниковых материалов [7–9], поскольку сегнетоэлектрики не имеют таких особенностей в удобных спектральных интервалах. Здесь же для исследования внутренних полей в гетероструктуре впервые используется оптический зонд, внедренный в полимерный сегнетоэлектрик [10], а молекулы органического полупроводни-

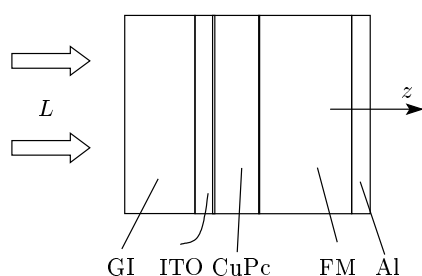
\*E-mail: lev39blinov@gmail.com

ка сами по себе служат оптическим зондом. Гетероструктура поляризуется импульсами напряжения, и после поляризации встроенные поля в слоях сегнетоэлектрика и полупроводника одновременно измеряются методом электропоглощения. При этом можно наблюдать, как поляризация сегнетоэлектрика влияет на направление и напряженность встроенного поля в полупроводниковом слое.

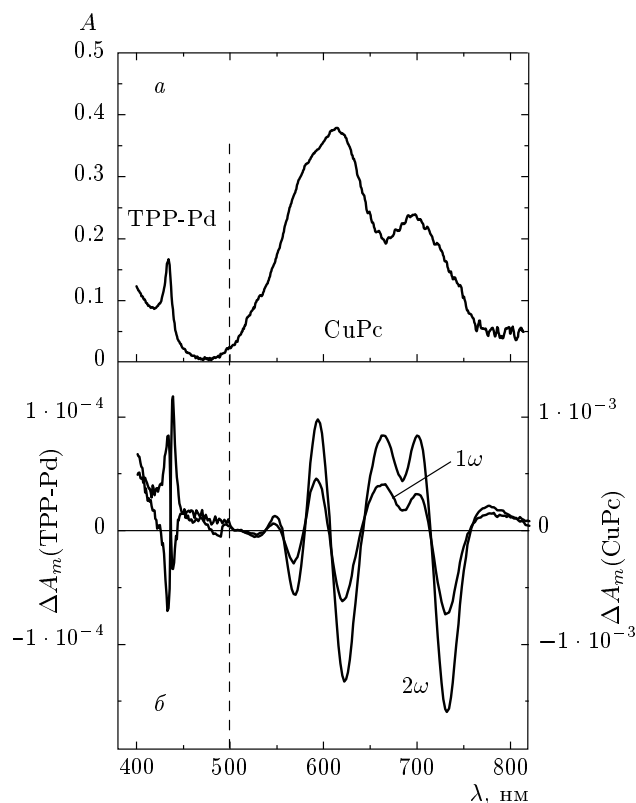
## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

### 2.1. Материалы и образцы

Исследовалась гетероструктура, символически обозначенная следующим образом: ITO-CuPc-FM-Al, где ITO — прозрачное электродное покрытие  $(\text{In}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{O}_3$  на стекле, CuPc — фталоцианин меди, FM — сегнетоэлектрическая смесь сополимера поливинилиден-фторида с трифторэтиленом P(VDF-TrFE) (70%/30%) с добавкой материала оптического зонда, а Al — полупрозрачный электрод из алюминия, см. рис. 1. Сополимер P(VDF-TrFE) хорошо зарекомендовал себя как один из лучших сегнетоэлектриков [11], обеспечивающий переключение поляризации в сверхтонких слоях толщиной менее 10 нм [12], хотя его спонтанная поляризация обычно не превышает  $0.1 \text{ Кл/м}^2$ . Материалом второго слоя служит органический полупроводник CuPc, широко известный донор электронов в преобразователях солнечной энергии [2, 7]. Спектр поглощения CuPc в длинноволновой области 500–800 нм (рис. 2а) вполне подходит для исследования локальных полей в этом полупроводнике методом электропоглощения. Чистый материал P(VDF-TrFE) совершенно прозрачен в



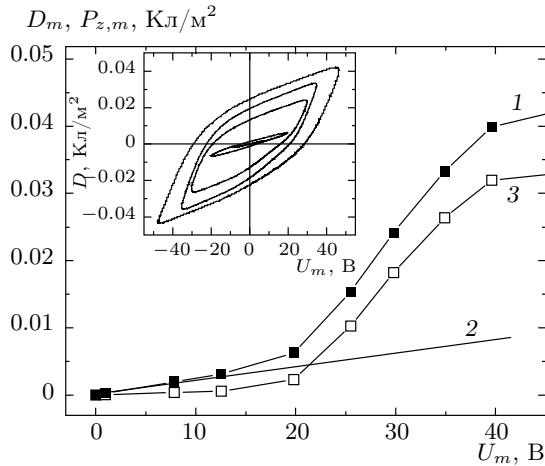
**Рис. 1.** Схема гетероструктуры на стеклянной подложке (GI) со слоями фталоцианина меди (CuPc) и сегнетоэлектрической смеси (FM) между двумя электродами (ITO и Al). Световой поток  $L$  от монохроматора и все обсуждаемые поля параллельны оси  $z$



**Рис. 2.** а) Спектр поглощения слоя CuPc (в интервале  $\lambda = 400\text{--}800 \text{ нм}$ ), включающий спектр оптического зонда TPP-Pd (в интервале  $\lambda = 400\text{--}500 \text{ нм}$ ). б) Спектр электропоглощения  $\Delta A_m$  на основной  $1\omega$  (30 Гц) и двойной  $2\omega$  (60 Гц) частотах приложенного к гетероструктуре переменного напряжения  $U_m = 8 \text{ В}$ . Масштаб для спектральной области TPP-Pd указан слева, а для области CuPc — справа

спектральной области 300–1000 нм. Поэтому в него вводится молекулярный оптический зонд, а именно, мезозамещенный тетрафенил-порфирин палладия (TPP-Pd) [9, 10]. Для измерения напряженности полей в сегнетоэлектрических слоях гетероструктур этот оптический зонд используется впервые. Материал TPP-Pd обладает очень узкой полосой поглощения с максимумом на 434 нм в твердом растворе с P(VDF-TrFE). На рис. 2а эта полоса хорошо видна в левой части спектра поглощения на фоне длинноволнового края ультрафиолетовой полосы  $S_{0e}$  в CuPc.

При изготовлении образца на стеклянную подложку, покрытую полоской ITO шириной 4 мм, сначала вакуумным напылением наносился слой полупроводника CuPc толщиной  $d_S = 35 \text{ нм}$ , а затем методом Ленгмюра–Блоджетт — слой сегнето-



**Рис. 3.** Зависимости амплитуды индукции ( $D_m$ , кривая 1) и переключаемой поляризации ( $P_{z,m}$ , кривая 3) от приложенного напряжения  $U_m$ . Прямая линия 2 показывает линейную часть  $D_{m,lin}$ . На вставке — петли гистерезиса электрической индукции  $D(U)$  в гетероструктуре при нарастающих амплитудах напряжения  $U_m = 8, 20, 30, 35, 45$  В

электрической смеси. Для этого порошок TPP-Pd смешивался с P(VDF-TrFE) в циклогексаноне в соотношении 1:30, и затем этот раствор наносился на поверхность дистиллированной воды в ленточной ванне. Циклогексанон испаряли, а поверхностный монослой сжимался барьером до давления 4.4 мН/м. Далее методом горизонтального лифта осуществлялся последовательный перенос 70 слоев с поверхности воды на подложку, уже покрытую слоем CuPc. В результате получался слой сегнетоэлектрической смеси толщиной  $d_F = 150$  нм, который вместе с CuPc отжигался в течение 1 ч при  $T = 110^\circ\text{C}$ . На отожженный слой вакуумным напылением наносились три полупрозрачных электрода из алюминия в виде полосок шириной 4 мм перпендикулярных полоске ИТО на стекле. Таким образом, на одной подложке получались три эквивалентные гетероструктуры с площадью пересечения электродов  $S = 16$  мм<sup>2</sup>. Толщина сегнетоэлектрического слоя определялась интерферометром Линника, а тонкого слоя CuPc — по измерению его оптической плотности с помощью того же интерферометра и более толстых слоев CuPc для калибровки.

Переключение гетероструктуры низкочастотным напряжением  $U = U_m \sin \omega t$  ( $\omega/2\pi = 22$  Гц) наблюдалось с помощью классического метода Сойера–Тауэра. Несколько петель гистерезиса электрической индукции  $D$  показано на вставке к рис. 3. На самом деле таких петель гораздо

больше, и их максимальные значения показаны кривой 1 на основном рис. 3. Вычитанием линейной части кривой 1, показанной линией 2, получаем переключаемую часть поляризации  $P_z$  в направлении оси  $z$  гетероструктуры в зависимости от амплитуды внешнего переменного напряжения (кривая 3). Отметим, что при наличии полупроводникового слоя толщиной 35 нм переключаемая индукция достигает достаточно высокого значения,  $D_m = 0.04$  Кл/м<sup>2</sup> (примерно 70% от полного переключения индивидуальных слоев P(VDF-TrFE) при частотах 20–30 Гц) [10]. К вопросам, связанным с поляризацией гетероструктуры, мы вернемся в разд. 3.

## 2.2. Электропоглощение и измерение локальных полей

В методе электропоглощения, или штарк-спектроскопии [7, 13], переменное поле  $E_m \sin \omega t$  вызывает осциллирующие спектральные сдвиги полос поглощения с амплитудой сдвига  $\Delta\lambda_m$ , зависящей от разности дипольных моментов  $\Delta\mu$  и поляризуемостей  $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_g$  между основным и возбужденными состояниями молекулы. Из-за сдвига полосы появляется переменная добавка или инкремент  $\pm\Delta A_m$  к оптической плотности  $A$ ,  $\Delta A_m = -(\Delta T_m/T)/\ln 10$  (здесь  $T$  — оптическое пропускание образца вместе с электродами, а  $\Delta T_m$  — амплитуда изменения пропускания в электрическом поле). В твердых centrosymmetric структурах эффект электропоглощения квадратичен по полю и наблюдается только на удвоенной частоте ( $2\omega$ ) приложенного переменного поля. Для неcentrosymmetric структур наряду с квадратичным эффектом электропоглощения может наблюдаться и линейный эффект на частоте  $1\omega$ . Однако при наличии постоянного (статического) поля, например, встроенного поля  $E_b$  или поля  $E_0$  от внешнего источника постоянного напряжения, квадратичный электрооптический эффект, как и линейный, также наблюдается на основной частоте  $\omega$ . Последнее легко понять, если разложить квадрат суммарного поля на фурье-компоненты

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

где два последних члена соответствуют откликам на частотах  $\omega$  и  $2\omega$ . Электрооптический отклик, который наблюдается на основной частоте, но по своей природе приходит от квадратичного эффекта, сме-

шанного с постоянной составляющей поля, мы называем квазилинейным.

Рассмотрим случай, когда к исследуемой гетероструктуре приложено переменное напряжение с амплитудой ниже коэрцитивной ( $U = U_m \sin \omega t$ ,  $U_m = 8$  В,  $f = \omega/2\pi = 30$  Гц). Соответствующие спектры изменения оптической плотности образца на основной ( $1\omega$ ) и удвоенной ( $2\omega$ ) частотах показаны на рис. 2б. Оба спектра электропоглощения получены в области поглощения оптических молекулярных зондов и непосредственно отражают локальные поля, действующие на молекулы TRP-Pd и CuPc. Описание спектров электрооптического отклика в терминах микроскопических параметров возбужденных состояний молекул и производных к спектру поглощения дается известной теорией Липтэя [14], приспособленной для нашей геометрии, когда внешнее электрическое поле и пучок неполяризованного света монохроматора направлены вдоль оси  $z$  гетероструктуры [15]. В общем случае, для квадратичного эффекта в материале с несколькими полосами поглощения [13] связь между спектральной добавкой  $\Delta A_{m,2\omega}$  и квадратом амплитуды переменного локального поля  $E_{m,loc}^2$  дается уравнением

$$\begin{aligned} \Delta A_{m,2\omega}(\lambda) &= \frac{1}{2} E_{m,loc}^2 \times \\ &\times \sum_i \left[ \frac{\lambda^4 (\Delta\mu_i)^2}{10(hc)^2} \frac{\partial^2 A_i}{\partial \lambda^2} - \frac{\lambda^2 \Delta\alpha_i}{2hc} \frac{\partial A_i}{\partial \lambda} \right] \equiv \\ &\equiv \frac{1}{2} E_{m,loc}^2 f(\lambda). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $h$  и  $c$  — соответственно постоянная Планка и скорость света в вакууме, разности дипольных моментов  $\Delta\mu_i$  и поляризуемостей  $\Delta\alpha_i$  относятся к  $i$ -м молекулярным полосам, а  $f(\lambda)$  — спектральный множитель, отражающий суперпозицию вкладов от отдельных полос поглощения. Молекула-зонд TRP-Pd не полярна ( $\Delta\mu = 0$ ), и для вычисления локального поля на зонде в сегнетоэлектрической среде достаточно взять известную величину  $\Delta\alpha = (1 \pm 0.2) \cdot 10^{-39}$  Ф·м<sup>2</sup> или  $9 \pm 2$  Å<sup>3</sup> [16] для одиночной полосы с максимумом на длине волны  $\lambda = 434$  нм, а также и производную  $\partial A/\partial \lambda = -2.5 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup> на длинноволновом склоне ( $\lambda = 437$  нм) от максимума поглощения TRP-Pd. В результате величина спектрального множителя для TRP-Pd равна  $f(\lambda = 437$  нм) =  $1.2 \cdot 10^{-20}$  (м/В)<sup>2</sup>, а соответствующая напряженность локального поля на зонде в сегнетоэлектрическом слое  $E_{m,loc} = 1.3 \cdot 10^8$  В/м. Для полупроводникового слоя CuPc величина  $f(\lambda = 728$  нм) =  $-9.4 \cdot 10^{-20}$  (м/В)<sup>2</sup> была определена экспериментально [7] на индиви-

дуальных слоях CuPc. В данном случае на этой же длине волны экспериментальная величина  $\Delta A_{m,2\omega} = -1.6 \cdot 10^{-3}$  (см. рис. 2б) приводит к локальному полю  $E_{m,loc} = 1.84 \cdot 10^8$  В/м на молекулах CuPc. Отрицательный знак  $\Delta A_{m,2\omega}$  на  $\lambda = 728$  нм определяется отрицательным знаком производной  $\partial^2 A/\partial \lambda^2$ , обусловленным уширением соответствующей полосы поглощения. Значения параметров гетероструктуры и амплитуд вычисленных локальных переменных полей  $E_{m,loc}$  приведены в табл. 1.

Обратимся теперь к квазилинейному эффекту. В области спектра CuPc кривые  $1\omega$  и  $2\omega$  различаются только амплитудами, а в области TRP-Pd — амплитудами и знаком. Форма же кривых сохраняется, а значит, сохраняются и величины  $f_{TRP}$  и  $f_{CuPc}$ . Отсюда с учетом формулы (1) при  $E_0 = 0$  получаем уравнение

$$E_{b,loc} = -\frac{E_{m,loc}}{4} \frac{\Delta A_{m,\omega}}{\Delta A_{m,2\omega}}. \quad (3)$$

Используя уравнение (3) и данные  $\Delta A_{m,\omega} = -5.7 \cdot 10^{-5}$  (для TRP-Pd,  $\lambda = 437$  нм) и  $-7.3 \cdot 10^{-4}$  (для CuPc,  $\lambda = 728$  нм) из кривой  $1\omega$  (рис. 2б), получаем значения встроенного локального поля  $E_{b,loc}$  на зонде TRP-Pd в сегнетоэлектрике ( $1.85 \cdot 10^7$  В/м) и на молекулах полупроводника CuPc ( $-2.1 \cdot 10^7$  В/м), см. столбцы с нулевым напряжением  $U_p$  в табл. 1.

### 2.3. Поляризация сегнетоэлектрика импульсами внешнего напряжения

Следующая задача — найти локальное встроенное поле  $E_{b,loc}$  после поляризации гетероструктуры положительными или отрицательными импульсами напряжения с различной амплитудой  $U_p$  и длительностью  $1$  с [10]. При этом на электродах мы по-прежнему оставляем слабое переменное напряжение  $U_m \sin \omega t$  с амплитудой  $U_m = 8$  В, для того чтобы на основной частоте ( $1\omega$ ) можно было наблюдать поле  $E_{b,loc}$ . После поляризации  $E_{b,loc}$  сохраняется в течение нескольких дней и поэтому можно наблюдать спектральную зависимость амплитуд  $A_{m,2\omega}$  и  $A_{m,1\omega}$  в широком интервале длин волн, который включает в себя области как CuPc, так и TRP-Pd. Существенно, что спектр  $A_{m,2\omega}$  практически не изменяется после поляризации, оставаясь таким, как показано кривой  $2\omega$  на рис. 2б. При этом кривые  $A_{m,1\omega}$  на основной частоте изменяются по амплитуде, а в области CuPc еще и по знаку, как хорошо видно на рис. 4 (кривая +33, соответствующая

**Таблица 1.** Параметры слоев и напряженности поля в гетероструктуре (четыре первых столбца); инкременты оптической плотности на частоте  $1\omega$  ( $A_{m,1\omega}$ ) и амплитуды локального встроенного постоянного поля  $E_{b,loc}$  до поляризации ( $U_p = 0$ ) и после поляризации гетероструктуры импульсами поля  $U_p = -23, +23, +33$  В (два последних столбца)

Слой	$d$ , нм	$\epsilon$	$\lambda$ , нм	$A_{m,2\omega} \times$ $\times 10^{-4}$	$E_{m,loc} \times$ $\times 10^7$ , В/м	$A_{m,1\omega} \cdot 10^{-4}$				$E_{b,loc} \cdot 10^7$ , В/м			
						-23 В	0	+23 В	+33 В	-23 В	0	+23 В	+33 В
VDF/TrFE+ +TRP-Pd	150	9	437	1.0	13	-0.48	-0.57	-1	-1.2	1.55	1.85	3.24	3.75
CuPc	35	4	728	-16	18.4	-10	-7.3	-2	2.2	-2.9	-2.1	-0.58	0.63

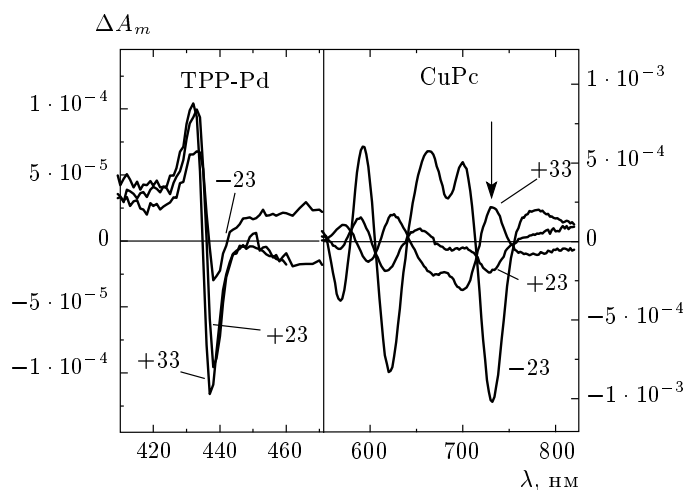
*Примечание.*  $d$  — толщина слоев,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\lambda$  — длины волн характерных экстремумов в спектрах  $A_{m,2\omega}$  и  $A_{m,1\omega}$ ;  $A_{m,2\omega}$  — инкременты оптической плотности и  $E_{m,loc}$  — амплитуды локального переменного поля на частоте  $2\omega$

$U_p = +33$  В). Мы полагаем, что в пределах каждого из двух слоев гетероструктуры поле  $E_{b,loc}$  однородно и может быть вычислено по любому характерному пику в пределах каждого участка спектра электропоглощения, относящемуся к TRP-Pd или CuPc. Для TRP-Pd удобен пик на  $\lambda = 437$  нм, а для CuPc — на 728 нм. Подставляя в уравнение (3) значения  $A_{m,2\omega}$  из рис. 2б и  $A_{m,1\omega}$  из рис. 4 на выбранных длинах волн, а также уже известную (см. табл. 1) амплитуду переменного локального поля  $E_{m,loc}$ , находим значения  $E_{b,loc}$  в каждом слое гетероструктуры после ее поляризации импульсным полем с амплитудами  $U_p = -23, 0, +23, +33$  В. Эти значения показаны на рис. 5 (кривые 1 и 2), а также сведены в столбец  $E_{b,loc}$  табл. 1. Видно, что по мере увеличения амплитуды импульсов оба поля заметно возрастают, и при этом в слое CuPc локальное поле меняет знак с отрицательного на положительный. Итак, мы получили в обоих элементах гетероструктуры значения локальных, переменных и постоянных, электрических полей, зависящих от внешних поляризующих импульсов. Однако для дальнейшего обсуждения результатов важно перейти к макроскопическим полям.

### 3. ПЕРЕХОД К МАКРОСКОПИЧЕСКИМ ПОЛЯМ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

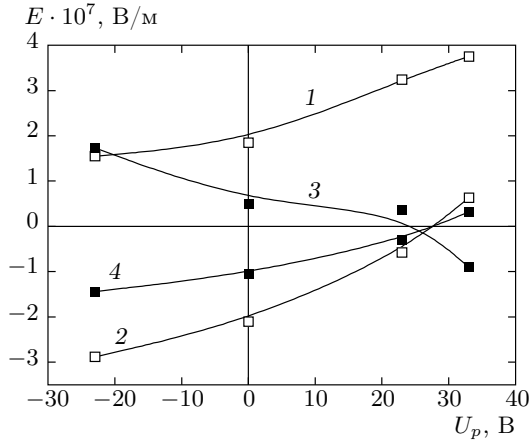
#### 3.1. Макроскопические поля в неполяризованной гетероструктуре

Сначала рассмотрим распределение переменного макроскопического поля в неполяризованной гетеро-



**Рис. 4.** Спектры электропоглощения  $\Delta A_m$  на основной частоте  $1\omega$  приложенного к гетероструктуре переменного напряжения  $U_m = 8$  В. Цифры около кривых соответствуют амплитудам  $U_p$  импульсов, поляризующих гетероструктуру. Масштаб для спектральной области TRP-Pd указан слева, а для области CuPc — справа

структуре ( $U_p = 0$ ), которое в дальнейшем останется неизменным вкладом при всех  $U_p$ . неполяризованная сегнетоэлектрическая среда, как и поликристаллический слой CuPc, изотропны и характеризуются фактором Лоренца  $L_z = 1/3$ . Кроме того, при переменном напряжении, меньшем коэрцитивного, изменяется только линейная часть полной поляризации сегнетоэлектрика [9],



**Рис. 5.** Зависимости встроенных полей в слоях сегнетоэлектрика с зондом ТРР-Рд и полупроводника CuPc от амплитуды импульсов  $U_p$ , поляризующих гетероструктуру. Кривые 1 и 2 соответствуют локальным встроенным полям  $E_{b,loc}$ , а кривые 3 и 4 — макроскопическим встроенным полям  $E_b$  (данные соответствуют табл. 2)

$$P_{z,m}^{lin} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_m, \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  и  $E_m$  — соответственно диэлектрическая проницаемость и амплитуда макроскопического поля в каждом слое гетероструктуры, а  $z$  — нормаль к слоям. Отсюда следует уравнение для  $z$ -компоненты тензора локального поля:

$$\gamma_z = \frac{E_{m,loc}}{E_m} = 1 + L_z(\varepsilon - 1) = \frac{\varepsilon + 2}{3}. \quad (5)$$

Для CuPc  $\varepsilon_S \approx 4$  [7],  $\gamma_z = 2$ , а для сегнетоэлектрической смеси при малых полях имеем  $\varepsilon_F \approx 9$  [10, 11] и  $\gamma_z = 3.67$ . Исходя из значений  $E_{m,loc}$  в табл. 1, а именно,  $1.3 \cdot 10^8$  В/м для ТРР-Рд и  $1.84 \cdot 10^8$  В/м для CuPc, получаем амплитуды переменного макроскопического поля  $E_m = E_{m,loc}/\gamma_z$  в слое сегнетоэлектрика  $E_{m,F} = 3.5 \cdot 10^7$  В/м и в слое CuPc  $E_{m,S} = 9.2 \cdot 10^7$  В/м, а затем при известных толщинах этих слоев  $d_F$  и  $d_S$  находим разности потенциалов  $U_{m,F} = E_{m,F}d_F = 5.25$  В и  $U_{m,S} = E_{m,S}d_S = 3.22$  В на соответствующих слоях. Полученная сумма  $U_{m,F} + U_{m,S} = 8.47$  В превышает амплитуду внешнего переменного напряжения на 6%, что вполне удовлетворительно, если учесть возможные ошибки при измерениях величин  $f_{ТРР}$  и  $f_{CuPc}$  и толщины слоев.

Точно так же, исходя из величин  $E_{b,loc}$  в табл. 1 при  $U_p = 0$ , с учетом  $\gamma_z$  для неполяризованной гетероструктуры получаем напряженности встроенных

постоянных макроскопических полей в слоях полупроводника CuPc ( $E_{b,S} = -1.05 \cdot 10^7$  В/м) и сегнетоэлектрика с зондом ( $E_{b,F} = 0.5 \cdot 10^7$  В/м), приведенные во втором и предпоследнем столбцах табл. 2 при  $U_p = 0$ . Здесь положительный знак встроенного макроскопического поля в сегнетоэлектрической смеси означает его направление от Al к ИТО-электроду. Вероятнее всего, это поле обусловлено разностью работ выхода электронов из электродов в вакуум ( $\varphi = 4.2$  эВ из Al и 4.8 эВ из ИТО). В данном случае сумма измеренных разностей потенциалов на слое CuPc ( $U_S = -0.35$  В) и сегнетоэлектрическом слое ( $U_F = 0.75$  В) равна 0.4 В, что не очень далеко от  $\Delta\varphi = 0.6$  эВ с учетом вклада приэлектродных слоев, см. табл. 2.

### 3.2. Макроскопические поля в гетероструктуре, поляризованной импульсным напряжением

Обратимся теперь к встроенным локальным полям, возникшим после поляризации импульсным напряжением длительностью 1 с, и конвертируем их в макроскопические поля. Для слоя CuPc по-прежнему фактор Лоренца  $L = 1/3$ , и та же компонента  $\gamma_z = 2$  тензора локального поля дает  $E_{b,S} = E_{loc}/2$ , см. табл. 2 и рис. 5 (кривая 4). Что касается слоя сегнетоэлектрика, то здесь расчет макроскопического поля усложняется. Во-первых, фактор Лоренца теперь определяется величиной переключаемой поляризации  $P_{z,m}$ , зависящей от амплитуды поляризующих импульсов [10]. Во-вторых, полное поле содержит две составляющие, а именно, макроскопическое постоянное поле, обусловленное разной работой выхода электронов из электродов и уже учтенное нами ранее,  $E_{b,F} = 0.5 \cdot 10^7$  В/м, и добавку к этому полю  $\Delta E_b$ , которую нужно вычислить с помощью величин локального поля  $E_{b,loc}$ , приведенных еще раз в табл. 2 для зонда ТРР-Рд. Эта добавка появляется после поляризации импульсами с амплитудой  $U_p = -23, +23, +33$  В и последующей релаксации гетероструктуры в условиях короткого замыкания электродов по постоянному току:  $\Delta E_{b,loc} = E_{b,loc} - E_{b,loc}^0$ , где  $E_{b,loc}^0 = E_{b,loc}$  при  $U_p = 0$  ( $1.85 \cdot 10^7$  В/м). Для добавочного поля можно использовать общее уравнение, связывающее локальные поля с макроскопическими [17]:

$$\Delta E_{b,loc} = \Delta E_b + L_z \frac{P_z}{\varepsilon_0}. \quad (6)$$

Значения переключаемой поляризации  $P_z$  при  $U_p = -23, +23, +33$  В взяты из данных рис. 3 при соот-

**Таблица 2.** Зависимость параметров слоя полупроводника (столбцы 2 и 3) и слоя сегнетоэлектрика (остальные столбцы) от амплитуды напряжения поляризующих импульсов  $U_p$

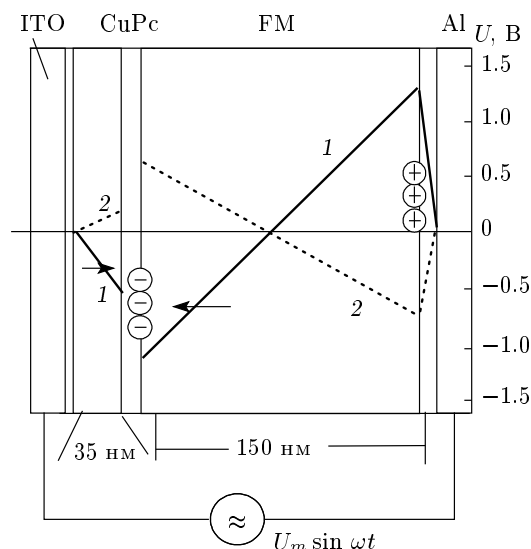
$U_p$ , В	Слой CuPc		Слой сегнетоэлектрика P(VDF-TrFE):TPP-Pd							
	$E_{b,S} \times 10^7$ , В/м	$U_S$ , В	$P_{z,m}$ , Кл/м <sup>2</sup>	$L_z$	$\frac{L_z P_{z,m}}{\epsilon_0} \times 10^7$ , В/м	$E_{b,loc} \times 10^7$ , В/м	$\Delta E_{b,loc} \times 10^7$ , В/м	$\Delta E_b \times 10^7$ , В/м	$E_{b,F} \times 10^7$ , В/м	$U_F$ , В
-23	-1.44	-0.5	-0.008	0.017	-1.53	1.55	-0.3	1.23	1.73	2.6
0	-1.05	-0.35	0	3.3	0	1.85	0	0	0.5	0.75
+23	-0.29	-0.1	+0.008	0.017	+1.53	3.24	1.39	-0.14	0.36	0.54
+33	0.16	0.11	+0.023	0.013	+3.38	3.75	1.9	-1.48	-0.9	-1.35

*Примечание.*  $P_{z,m}$  — переключаемая импульсная поляризация,  $L_z$  — фактор Лоренца,  $E_{b,loc}$  — локальное встроенное поле, включающее добавку  $\Delta E_{b,loc}$  от импульсной поляризации,  $\Delta E_b$  — макроскопическое добавочное поле,  $E_{b,S}$  и  $E_{b,F}$  — полные макроскопические встроенные поля в слоях полупроводника и сегнетоэлектрика и соответствующие разности потенциалов  $U_S$  и  $U_F$  на тех же слоях

ветствующих напряженностях средних полей в гетероструктуре. Затем при точно таких же внешних полях, но для индивидуальной сегнетоэлектрической смеси, с помощью рис. 4 из работы [10] найдены искомые значения фактора Лоренца  $L_z$ . Отсюда получаем добавки  $\Delta E_b$  для всех амплитуд импульсов  $U_p$  и складываем их с постоянным макроскопическим полем при  $U_p = 0$ . Найденные напряженности макроскопического встроенного постоянного поля  $E_{b,F}$  в слое сегнетоэлектрика при различных значениях  $U_p$  обозначены кривой 3 на рис. 5 и приведены в табл. 2, куда также добавлены разности потенциалов этих полей на каждом элементе гетероструктуры.

С помощью табличных данных для двух крайних случаев, а именно,  $U_p = -23, +33$  В, на рис. 6 построена простая потенциальная диаграмма, позволяющая наглядно увидеть расположение этих полей. По горизонтальной и вертикальной осям диаграммы отложены реальные масштабы толщин слоев и разностей потенциалов на каждом слое гетероструктуры. Сплошная кривая 1 соответствует импульсному напряжению  $U_p = -23$  В, а пунктирная кривая 2 — напряжению  $U_p = +33$  В. При этом наклон кривых вниз от Al к ITO соответствует положительному полю, как показано стрелками на кривой 1.

При построении диаграммы были учтены два важных обстоятельства. Во-первых, мы исходим из модели однородного распределения поля по толщине отдельных слоев. При этом заряд, который может инжектироваться из электрода, локализуется



**Рис. 6.** Диаграмма потенциалов для встроенных макроскопических постоянных полей в гетероструктуре. Ломаные сплошные кривые 1 (со стрелками, показывающими направления полей) и пунктирные кривые 2 относятся соответственно к полям, индуцированным импульсами с амплитудами  $U_p = -23$  В,  $+33$  В. Символы со знаками «плюс» и «минус» указывают на места скопления носителей заряда для  $U_p = -23$  В (для  $U_p = +33$  В эти знаки инвертируются)

ся на границах отдельных слоев или электродов. Во-вторых, из дополнительных данных, полученных методом Сойера–Тауэра на индивидуальных слоях CuPc, мы установили, что контакт между ИТО и CuPc практически является омическим, что подтверждается работой [18]. Это позволяет установить начало отсчета диаграммы на нулевой линии, соответствующей уровню Ферми. Наконец, поскольку CuPc является полупроводником с  $\varepsilon = 4$  и проводимостью порядка  $\sigma = 10^{-6}$ – $10^{-8}$  (Ом·м) $^{-1}$ , максвелловское время релаксации  $\tau = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$  в слое CuPc не превышает 1 мс. Это означает, что слой CuPc легко пропускает заряды от ИТО к его границе с более толстым слоем полимерного сегнетоэлектрика, который практически является изолятором. Действительно, при подаче на гетероструктуру отрицательного импульса  $-23$  В в обоих слоях гетероструктуры на фоне поляризации, обусловленной фиксированной разностью потенциалов между электродами, возникает дополнительная сильная поляризация, направленная от ИТО к Al, а деполяризующее поле — от Al к ИТО.

По окончании действия импульса дополнительная поляризация CuPc исчезает, а в сегнетоэлектрическом слое остается. Однако при закороченных по постоянному току электродах деполяризующее поле экранируется, но не полностью, что и иллюстрируется сплошной кривой 1. Этому способствует миграция отрицательных зарядов сквозь слой CuPc, которые собираются на границе с сегнетоэлектриком и наряду с остаточными положительными зарядами на алюминиевом электроде создают долговременное, положительное, встроенное поле в сегнетоэлектрике. При этом разрывы кривых 1 и 2 между слоями полупроводника и сегнетоэлектрика объясняются разным сродством к электрону этих материалов. Что касается узкой (порядка нанометра) области запорного слоя вблизи алюминиевого электрода, то там появляется очень сильное отрицательное поле, соответствующее одинаковым (нулевым) потенциалам электродов.

Интересно, что напряженность и направление встроенного поля на CuPc сильно зависят от амплитуды импульса, поляризующего сегнетоэлектрик. Действительно, поляризованный сегнетоэлектрический слой существенно влияет на перемещение свободных зарядов в полупроводнике и фактически управляет последним. Это может оказаться полезным в тех случаях, когда органический полупроводник используется как фотопроводник в органических фотодиодах, светодиодах, солнечных батареях и других приборах.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, проведены исследования распределения макроскопических полей в отдельных слоях органической гетероструктуры, состоящей из сегнетоэлектрика (P(VDF-TrFE)), полупроводника (CuPc) и двух электродов, прозрачного (ИТО) и полупрозрачного (Al). В эксперименте к гетероструктуре прикладывалось слабое внешнее переменное поле, а также поляризующие импульсы напряжения. Методом электропоглощения измерялись локальные поля как на молекулах CuPc, так и на оптическом молекулярном зонде (TRP-Pd), внедренном в полимерный сегнетоэлектрик. С помощью этого зонда впервые удалось измерить локальные поля (переменные и постоянные) как в сегнетоэлектрике, так и внутри органического полупроводника. В дальнейшем локальные поля в обоих слоях гетероструктуры были пересчитаны в макроскопические поля с помощью фактора Лоренца. Установлено, что после поляризации отрицательными импульсами по отношению к ИТО макроскопическое внутреннее постоянное поле в сегнетоэлектрическом слое направлено от алюминиевого электрода к электроду из ИТО и уменьшается по мере увеличения амплитуды импульсов от  $U_p = -23$  В до  $U_0 = +33$  В, где оно меняет знак. При этом макроскопическое внутреннее постоянное поле на полупроводнике вначале имеет направление от ИТО к электроду из Al, а затем оно изменяет знак при  $U_p = +33$  В. Значения напряженности всех полей, измеренных в гетероструктуре, указаны в табл. 1, 2. Приведена также простая диаграмма распределения макроскопических встроенных полей в слоях сегнетоэлектрика и полупроводника после поляризации гетероструктуры импульсами противоположного знака  $-23$  В и  $+33$  В. Интересно, что поляризованный сегнетоэлектрический слой существенно влияет на перемещение свободных зарядов по гетероструктуре и фактически управляет напряженностью и направлением поля в полупроводнике.

Исследование выполнено в рамках работ по проекту РФФИ (заявка № 14-12-00553). Авторы благодарны А. С. Семейкину и Н. В. Усольцевой (Ивановский государственный университет) за предоставление исходных образцов meso-TRP-Pd.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).



2. P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **93**, 3693 (2003).
3. R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom, G. N. Ge-link, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, and D. M. De Leeuw, *Nature Mater.* **4**, 243 (2005).
4. A. Chanthbouala, V. Garcia, R. O. Cerifi, K. Bouzehouane, S. Fusil, X. Moya, S. Xavier, H. Yamada, C. Deranlot, N. D. Mathur, M. Bibes, A. Barthelemy, and G. Groller, *Nature Mater.* **11**, 860 (2012).
5. Y. Yuan, T. J. Reece, P. Sharma, S. Poddar, S. Ducharme, A. Gruverman, and J. Huang, *Nature Mater.* **10**, 296 (2011).
6. Y. Yuan, P. Sharma, Zh. Xiao, S. Poddar, A. Gruverman, S. Ducharme, and J. Huang, *Energy Environ. Sci.* **5**, 8558 (2012).
7. Л. М. Блинов, В. В. Лазарев, С. Г. Юдин, *Кристаллография* **58**, 908 (2013).
8. L. M. Blinov, V. V. Lazarev, S. G. Yudin, and S. P. Palto, *Письма в ЖЭТФ* **95**, 175 (2012).
9. Л. М. Блинов, В. В. Лазарев, С. П. Палто, С. Г. Юдин, *ЖЭТФ* **145**, 1121 (2014).
10. L. M. Blinov, V. V. Lazarev, S. P. Palto, and S. G. Yudin, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 511 (2014).
11. T. Furukawa, *Phase Transition* **18**, 143 (1989).
12. A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme, L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin, and A. Zlatkin, *Nature (London)* **391**, 874 (1998).
13. С. П. Палто, А. В. Сорокин, А. А. Тевосов, С. Г. Юдин, *Опт. и спектр.* **98**, 627 (2005).
14. В. Липтэй, *Современная квантовая химия*, Мир, Москва (1968), т. 1, с. 274.
15. R. Reich and S. Schmidt, *Ber. Bunsenges. Physik Chem.* **76**, 589 (1972).
16. Л. М. Блинов, В. В. Лазарев, С. Г. Юдин, *Опт. и спектр.* **116**, 105 (2014).
17. J. H. P. Colpa, *Physica* **56**, 185 (1971).
18. A. K. Mahapatro and S. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4840 (2002).