

## Поверхностный сегнетоэлектрический фазовый переход в многослойных полимерных ленгмюровских пленках

Т. В. Мурзина, Т. В. Мисюржев, Ю. Г. Фокин, С. П. Палто\*, С. Г. Юдин\*, О. А. Акципетров<sup>1)</sup>

Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 117234 Москва, Россия

\*Институт кристаллографии РАН, 117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 июня 2003 г.

Методом генерации второй оптической гармоники наблюдался сегнетоэлектрический фазовый переход на свободной поверхности полимерной сегнетоэлектрической пленки Ленгмюра–Блуджетт. Гистерезис температурных зависимостей интенсивности второй гармоники для многослойных пленок поливинилиден фторида с трифторэтиленом в окрестности  $T \approx 15^\circ\text{C}$  является проявлением сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода в верхнем поверхностном монослое пленки.

PACS: 7.57.Lm, 76.60.–k

Вклад поверхности в сегнетоэлектричество и магнетизм, а также поверхностные сегнетоэлектрические и ферромагнитные фазовые переходы продолжают представлять интерес для физики низкоразмерных систем вследствие фундаментальной роли размерности в этих явлениях. Значительный прогресс в экспериментальных исследованиях поверхностного магнетизма и двумерного магнетизма в магнитных монослоях, наблюдавшийся в последние десятилетия, был связан с развитием метода молекулярно-лучевой эпитаксии, позволившего готовить такие магнитные низкоразмерные системы, как эпитаксиальные монослои на поверхности монокристаллов [1], магнитные гетероструктуры [2] и сверхрешетки [3]. Более того, обнаружение генерации магнитоиндуцированной второй оптической гармоники [4], обладающей высокой избирательной чувствительностью к поверхностному магнетизму centrosymmetричных магнетиков, позволило развить весьма эффективный оптический метод исследования поверхностных магнитных явлений [5].

Иначе дело обстоит с наблюдением и исследованием поверхностного и двумерного сегнетоэлектричества. С одной стороны, даже методом молекулярно-лучевой эпитаксии не удается получить сегнетоэлектрические пленки с толщинами меньше  $20\div 30$  нм. С другой стороны, попытки наблюдения структурных поверхностных фазовых переходов на поверхности монокристаллов в отсутствие условий высокого вакуума, в том числе и нелинейно-оптическими методами [6], следует скорее относить к исследованию особенностей фазовых переходов в объемных слоях

микронной толщины с кристаллической структурой, нарушенной полировкой.

Ситуация изменилась с созданием в 1995 г. сегнетоэлектрических тонких пленок Ленгмюра–Блуджетт (ЛБ) на основе поливинилиден фторида (ПВДФ) [7]. ПВДФ относится к тефлоноподобным полимерам со структурной формулой  $(\text{C}_a\text{F}_{2-a}\text{C}_b\text{F}_{2-b})_n$ ,  $a, b = 0, 1, 2$ , и является сегнетоэлектриком. Особый интерес представляет сегнетоэлектрический сополимер ПВДФ с трифторэтиленом (ПВДФ-ТФЕ), так как, в отличие от чистого ПВДФ, температура его фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу лежит ниже точки плавления [8]. Использование метода Ленгмюра–Блуджетт позволяет получать пленки с контролируемой толщиной вплоть до одного мономолекулярного слоя (0.5 нм). Наличие двумерного сегнетоэлектричества в объеме многослойных ЛБ пленок ПВДФ-ТФЕ было установлено как диэлектрическими измерениями (емкостными измерениями диэлектрической проницаемости) [9], так и методом генерации второй оптической гармоники (ВГ) [10], обладающим уникальной чувствительностью к нарушению инверсной симметрии структуры вещества при фазовом переходе сегнетоэлектрик–параэлектрик.

Диэлектрические измерения, неотъемлемой методической особенностью которых является наличие металлических электродов на поверхности образцов, показали, что ЛБ пленки ПВДФ-ТФЕ обладают сегнетоэлектрическими свойствами вплоть до толщины в несколько монослоев [11, 12] и претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход при температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$ , имеющий место в объеме многослойной пленки. Диэлектрическими методами также на-

<sup>1)</sup>e-mail: aktsip@shg.ru

блюдался сегнетоэлектрический фазовый переход на границе раздела ЛБ пленка – металлический электрод [13]. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости обнаруживают гистерезисную особенность при температуре  $\approx 20^\circ\text{C}$ , не наблюдавшуюся ранее в объемных кристаллических образцах ПВДФ-ТФЕ. Именно этот переход связывают с сегнетоэлектрическим упорядочением в верхнем слое ЛБ пленки. Однако говорить о наблюдении поверхностного сегнетоэлектрического фазового перехода в этом случае проблематично из-за сильного возмущающего влияния металлического электрода на структурные и электронные свойства поверхностного слоя ЛБ пленки ПВДФ-ТФЕ в подобной системе. В данном случае необходим невозмущающий метод измерения полярного состояния свободной поверхности сегнетоэлектрика. Именно таким методом является метод генерации ВГ, не требующий для своей реализации нанесения электродов. Для ЛБ пленок ПВДФ-ТФЕ без верхнего электрода в окрестности "поверхностного" фазового перехода были изучены температурные изменения структуры зоны Бриллюэна [8]: при сканировании по температуре в окрестности этого фазового перехода наблюдалось удвоение зоны Бриллюэна, что свидетельствовало об изменениях электронной структуры поверхностного слоя ПВДФ-ТФЕ и сопровождалось переориентацией поверхностных диполей. В то же время, до сих пор не было прямого подтверждения сегнетоэлектрической природы этого перехода.

В данной работе температурные изменения полярного состояния свободной поверхности – поверхности, не возмущенной нанесением металлической пленки – многослойных сегнетоэлектрических ЛБ пленок ПВДФ-ТФЕ исследованы методом генерации ВГ. Обнаружены термоиндуцированные изменения и температурный гистерезис интенсивности ВГ в окрестности  $T \approx 15^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о проявлении сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода на свободной поверхности пленки ПВДФ-ТФЕ.

В работе исследовалась серия многослойных сегнетоэлектрических пленок ЛБ сополимера ПВДФ-ТФЕ в пропорции 70:30. Пленки были приготовлены [12] из сополимера в водном растворе диметилсульфоксида с концентрацией 0.01%. Ленгмюровские слои переносились на подложку из плавленного кварца методом Ленгмюра–Шеффера (методом горизонтального лифта – одной из модификаций метода ЛБ). Исследуемая серия образцов состояла из пленок, содержащих от 2 до 60 монослоев полимера.

Для экспериментального исследования квадратичного отклика пленок ЛБ использовался импульс-

ный YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер с длительностью импульса 15 нс и длиной волны  $\lambda_\omega = 1064$  нм. Плотность мощности падающего излучения составляла 10–50 МВт/см<sup>2</sup>. Излучение на длине волны ВГ, отраженное от исследуемых пленок, выделялось интерференционным фильтром и детектировалось фотоэлектронным умножителем и электронной стробируемой системой регистрации. Образцы помещались в оптический термостат, позволявший поддерживать температуру образца в диапазоне от  $-10^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  при давлении  $10^{-2}$  торр. Скорость изменения температуры в экспериментах составляла  $1 \div 3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Температура образцов измерялась медно-константановой термопарой, расположенной на поверхности образца, с точностью  $1^\circ\text{C}$ . Для измерения диффузной (незеркальной) компоненты интенсивности ВГ от ЛБ пленок система регистрации могла вращаться относительно вертикальной оси, лежащей в плоскости образца.

Для выявления особенностей структуры и симметрии нелинейно-оптических свойств ЛБ пленок при температуре  $T = 20^\circ\text{C}$  исследовались азимутальные угловые зависимости интенсивности ВГ для различных комбинаций поляризации излучения накачки и ВГ, а также зависимости интенсивности ВГ от полярного угла рассеяния – индикатрисы рассеяния ВГ.

Обнаружено, что зависимость интенсивности ВГ от азимутального угла вращения образца для  $s$ - $s$  комбинации поляризаций излучения накачки и ВГ изотропна, что находится в противоречии с фундаментальным правилом запрета на генерацию  $s$ -поляризованной ВГ для гладкой изотропной поверхности или однородной пленки (так называемый " $s$ - $s$ "-запрет [14]).

В зависимости интенсивности ВГ от полярного угла рассеяния отсутствует выраженный зеркальный пик и рассеяние ВГ наблюдается для широкого диапазона углов (рис.1). Максимум интенсивности ВГ наблюдается вблизи нормали к поверхности образца. Таким образом, наблюдаемая вторая гармоника диффузна и деполяризована, то есть некогерентна, и является гиперрелеевским рассеянием света (ГРР) второго порядка. Диффузность и деполяризация квадратичного нелинейно-оптического отклика указывают на мелкомасштабную пространственную неоднородность пленок ЛБ с корреляционной длиной неоднородности, значительно меньшей длины волны излучения накачки (1.06 мкм) и излучения ВГ (0.53 мкм). Значение корреляционной длины, полученное из угловой ширины индикатрис ГРР [15] в исследованных пленках ЛБ, составляет приблизительно 100 нм.

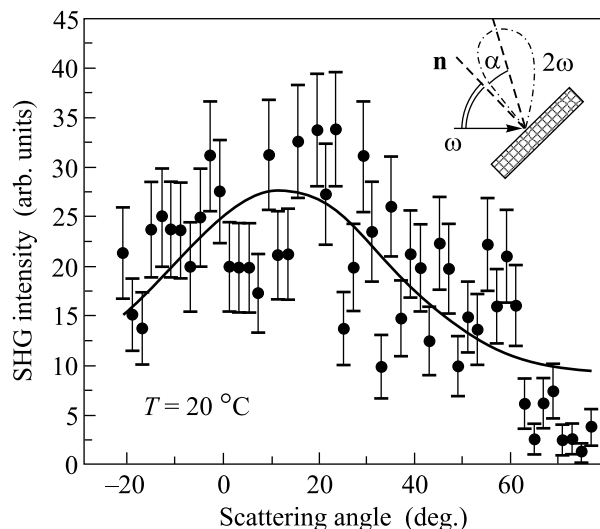


Рис.1. Индикатриса рассеяния ВГ в 20-слойной лангмюровской пленке ПВДФ-ТФЭ 20 °С. На вставке – схема измерения индикатрис рассеяния ВГ,  $\alpha$  – полярный угол рассеяния излучения накачки на образец

На рис.2 приведены температурные зависимости интенсивности ВГ в области температур 0 ÷ 110 °С, измеренные в зеркальном направлении для ЛБ плен-

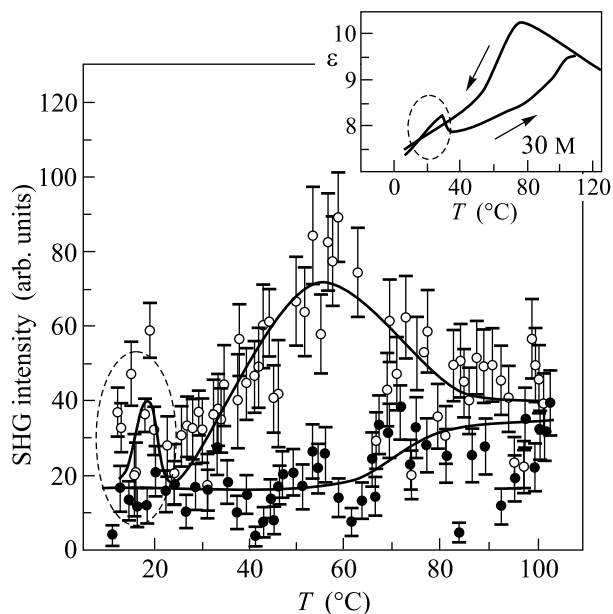


Рис.2. Температурная зависимость интенсивности ВГ в 60-слойной пленке ПВДФ-ТФЭ. На вставке – температурная зависимость диэлектрической проницаемости 30-слойной пленки ПВДФ-ТФЭ [11]

ки ПВДФ-ТФЭ, состоящей из 60 слоев. В температурном поведении интенсивности ВГ можно выделить две характерные области, имеющие ярко выра-

женные гистерезисы. В первой области нагревание выше 60 °С сопровождается увеличением интенсивности ВГ и последующим выходом на насыщение при  $\sim 100$  °С. При охлаждении образца интенсивность ВГ увеличивается, а после  $\sim 60$  °С падает. Во второй области наблюдается пик в интенсивности ВГ в районе 10 ÷ 20 °С. Температурная зависимость интенсивности ВГ для более тонкой 15-слойной пленки, также демонстрирующая ярко выраженный гистерезис в окрестности 15 °С, представлена на рис.3.

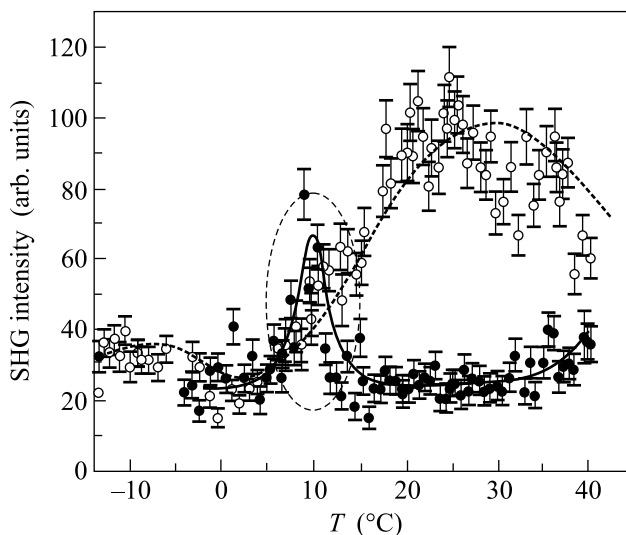


Рис.3. Температурная зависимость интенсивности ВГ в 15-слойной пленке ПВДФ-ТФЭ

Интенсивность ВГ от ЛБ пленок ПВДФ-ТФЭ качественно имеет такую же зависимость от температуры, как и диэлектрическая проницаемость, измеренная диэлектрическим методом (рис.2, вставка). Это позволяет утверждать, что особенности в поведении интенсивности ВГ также связаны с фазовыми переходами, наблюдаемыми в пленке ПВДФ-ТФЭ, и в квадратичном отклике проявляются сегнетоэлектрические свойства пленок полимера. Как уже отмечалось, температурное поведение диэлектрической проницаемости определяется двумя сегнетоэлектрическими фазовыми переходами – объемным и “интерфейсным”. Области ЛБ пленки, ответственные за эти фазовые переходы, имеют разную локализацию: фазовый переход в диапазоне температур около 80 °С связан с сегнетоэлектрическими свойствами объема многослойной ЛБ пленки и прослеживается непосредственно от сегнетоэлектрического перехода объемного кристаллического ПВДФ-ТФЭ. В то же время, “интерфейсный” фазовый переход, наблюдавшийся ранее в окрестности  $\sim 20$  ÷ 30 °С [16], определяется сегнетоэлектрическими свойствами верхнего слоя пленки,

находящегося в контакте с металлическим электродом. В нашем случае ЛБ пленки со свободной поверхностью этот фазовый переход представляет собой проявление *поверхностного* сегнетоэлектричества.

Отметим, что в наших экспериментах со свободной поверхностью исследуемых ЛБ пленок гистерезис интенсивности ВГ проявляется при более низких температурах, чем это наблюдалось ранее для границ раздела пленка–металл, а именно, петля гистерезиса оказывается сдвинутой приблизительно на  $5 \div 10$  °С в сторону низких температур. Разница температур, при которых наблюдается фазовый переход на свободной поверхности пленки ПВДФ-ТФЭ и на границе раздела пленка ПВДФ-ТФЭ – металлический электрод связана, по-видимому, с сильным влиянием металлического покрытия на сегнетоэлектрическое упорядочение в верхнем слое ЛБ пленки.

Необходимо подчеркнуть, что свободная поверхность ЛБ пленок ПВДФ-ТФЭ в наших экспериментах содержит поверхностные слои адсорбированных молекул и не является в этом смысле чистой поверхностью. Роль адсорбционных слоев в установлении дальнего сегнетоэлектрического порядка требует специальных исследований.

Особенностью генерации ВГ в ЛБ пленках ПВДФ-ТФЭ, как уже было сказано, являются ее некогерентность и диффузность, что позволяет описывать процесс генерации ВГ в терминах гиперрелеевского рассеяния второго порядка. В этом случае интенсивность сигнала на длине волны ВГ определяется флуктуациями квадратичной поляризации, а значит, в случае сегнетоэлектриков, и флуктуациями спонтанной поляризации в образце. При этом температурные зависимости интенсивности ГРР могут отличаться от температурных зависимостей когерентной ВГ, полученных для сегнетоэлектрических кристаллов с регулярной структурой [17]. Причиной некогерентности и диффузности отклика на длине волны ВГ является неоднородность структуры пленок и, в первую очередь, мелкомасштабная полидоменная структура сегнетоэлектрической фазы пленок ЛБ. Характерные размеры неоднородности ЛБ пленок ПВДФ-ТФЭ порядка 100 нм, как это следует из измерений индикатрисы ГРР, много меньше длины волны зондирующего излучения и излучения ВГ [15,18]. Интенсивность ГРР, рассеиваемая в единицу телесного угла в направлении единичного вектора  $\xi$ , определяется усреднением корреляций флуктуаций нелинейной поляризации:

$$I_d \propto B_{ij} \int \langle \Delta_i(\mathbf{r}) \Delta_j^*(0) \rangle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3r \quad (1)$$

где  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_\omega + \mathbf{k}_{2\omega}$ ,  $\mathbf{k}_{\omega,2\omega}$  – волновые векторы излучения накачки и ВГ, соответственно,  $B_{ij} = \sigma_{ij} + \xi_i \xi_j$  и  $\Delta_i(\mathbf{r}) = P_i(\mathbf{r}) - \langle P_i(\mathbf{r}) \rangle$  корреляционная функция нелинейной поляризации  $P_i$ ,  $\sigma_{ij}$  – символ Кронекера. Отсутствие зеркального вклада в наших экспериментах означает, что среднее по ансамблю значение нелинейной поляризации равно нулю, и источником диффузного излучения некогерентной ВГ являются флуктуации нелинейной поляризации на длине волны ВГ.

Такой подход к описанию процесса генерации ВГ в ЛБ пленках ПВДФ-ТФЭ в терминах гиперрелеевского рассеяния второго порядка может объяснить малую величину сигнала ВГ при температурах, меньших  $10 \div 20$  °С, когда ЛБ пленки ПВДФ-ТФЭ находятся в полярной (микроскопически нецентросимметричной) сегнетоэлектрической фазе. Если в сегнетоэлектрической фазе размеры доменов с противоположно направленными векторами спонтанной поляризации много меньше длины волны света, сегнетоэлектрическая фаза может рассматриваться как макроскопически центросимметричная структура: полярная структура оказывается “замытой” пространственным усреднением по площади с характерным масштабом порядка длины волны света. Сигнал ВГ в этой фазе является некогерентным и, как следствие, малым и диффузным, и обусловлен пространственными флуктуациями нелинейной поляризации  $\Delta(\mathbf{r})$ . Мелкомасштабность доменной структуры в наших ЛБ пленках ПВДФ-ТФЭ связана с тем, что молекулы сополимера не являются амфифильными и, как следствие, не ориентируются спонтанно на поверхности воды, а значит, и далее при переносе ЛБ слоя на твердую подложку.

Наличие температурного гистерезиса, наблюдаемого как в диэлектрических, так и в нелинейно-оптических измерениях, говорит о том, что наблюдаемые фазовые переходы являются переходами первого рода, а значит, допускают сосуществование двух фаз – сегнетоэлектрической и парэлектрической – в некоторых интервалах температур. Это объясняет возрастание интенсивности некогерентной ВГ в области обоих фазовых переходов при изменении температуры пленки. По мере увеличения температуры в сегнетоэлектрической пленке появляются области параэлектрической фазы. Наличие таких областей приводит к увеличению пространственных флуктуаций спонтанной поляризации, связанных с флуктуациями размеров и ориентаций сегнетоэлектрических областей в температурном интервале сосуществования фаз. Следовательно, увеличивается интенсивность и некогерентной ВГ в данном интервале темпе-

ратур, поскольку флуктуации нелинейной поляризации определяются возросшими флуктуациями спонтанной поляризации.

Таким образом, методом генерации второй оптической гармоники наблюдался сегнетоэлектрический фазовый переход на свободной поверхности многослойных лангмюровских пленок ПВДФ-ТФЕ, связанный с сегнетоэлектрическим упорядочением дипольных моментов полимерных молекул в поверхностном ЛБ слое. Уменьшение температуры поверхностного фазового перехода на свободной поверхности пленки по сравнению с границей раздела пленка–металл обусловлено сильным влиянием металлического электрода на сегнетоэлектрическое упорядочение верхних слоев пленки ПВДФ-ТФЕ. Выяснение роли адсорбционного слоя (в первую очередь молекул воды) на свободной поверхности пленки в установлении сегнетоэлектрического дальнего порядка в поверхностном слое ЛБ пленок требует специального экспериментального подхода.

Предложен механизм генерации некогерентной – диффузной и деполяризованной – второй оптической гармоники в окрестности поверхностного и объемного фазовых переходов в сегнетоэлектрической пленке ПВДФ-ТФЕ. Некогерентность нелинейно-оптического отклика от ЛБ пленок полимера связана с флуктуациями нелинейной поляризации, которые, в свою очередь, определяются флуктуациями спонтанной поляризации. Последние значительно возрастают в окрестности поверхностного и объемного фазовых переходов первого рода вследствие сосуществования фаз.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 01-02-04018), Президентского гранта “Ведущие научные школы России” # 1604.2003.2, “Фонда содействия отечественной науке” и гранта INTAS # 2002-113F1/b.

1. N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
2. S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
3. M. Baibich, J. Broto, and A. Fert, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
4. O. A. Aktsipetrov, O. V. Braginskii, and D. A. Esikov, *Kvantovaya Electron. (Moscow)* **17**, 320 (1990) [*Sov. J. Quantum Electron.* **20**, 259 (1990)].
5. J. Reif, J. C. Zink, C.-M. Schneider, and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2878 (1991).
6. E. D. Mishina, T. V. Misuryaev, N. E. Sherstyuk et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3664 (2000).
7. S. P. Palto, L. M. Blinov, A. Bune et al., *Ferroelectrics Lett.* **19**, 65 (1995).
8. J. Choi, P. A. Dowben, S. Ducharme et al., *Phys. Lett.* **A249**, 505 (1998).
9. A. Bune, S. Ducharme, V. M. Fridkin et al., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3975 (1995).
10. O. A. Aktsipetrov, T. V. Misuryaev, T. V. Murzina et al., *Opt. Lett.* **25**, 411 (2000).
11. S. Ducharme, A. V. Bune, L. M. Blinov et al., *Phys. Rev.* **B57**, 25 (1998).
12. A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme et al., *Nature* **391**, 874 (1998).
13. J. Choi, C. N. Borca, P. A. Dowben et al., *Phys. Rev.* **B61** 5760 (2000).
14. O. A. Aktsipetrov, I. M. Baranova, and Yu. A. P'inskii, *Sov. Phys. JETP* **64**, 167 (1986).
15. O. A. Aktsipetrov, A. A. Fedyanin, D. A. Klimkin et al., *Ferroelectrics* **183**, 215 (1996).
16. J. Choi, P. A. Dowben, S. Ducharme et al., *Phys. Lett.* **A249** 505 (1999).
17. J. F. Legrand, *Ferroelectrics* **91**, 303 (1989).
18. T. V. Murzina, G. B. Khomutov, A. A. Nikulin et al., *J. Opt. Soc. Am.* **B17**, 63 (2000).