

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

С.Г.Юдин, Л.М.Блинов, Н.Н.Петухова, С.П.Палто

Институт кристаллографии РАН, 117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 октября 1999 г.

Обнаружен сегнетоэлектрический фазовый переход в пленках Ленгмюра – Блоджетт, приготовленных из молекул замещенного фталоцианина меди. В температурном интервале фазового перехода исследованы линейные и нелинейные диэлектрические свойства пленок, а также переключение их спонтанной поляризации. Наблюдаемые особенности объясняются моделью Ландау – Гинзбурга фазового перехода первого рода.

PACS: 68.18.+p, 77.80.-e

С момента получения первых сегнетоэлектрических пленок Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) на основе известного сополимера винилиден фторида и трифторэтилена (ПВДФ-ТФЭ) [1, 2] открылись принципиально новые возможности исследования сегнетоэлектричества. Стало возможным говорить о собственном двумерном сегнетоэлектричестве [3].

В настоящей работе сообщается о проявлении сегнетоэлектрических свойств в принципиально новом объекте – пленках ЛБ замещенного фталоцианина меди (ФЦМ). Особенность данного наблюдения состоит в том, что дискообразные молекулы металлических комплексов фталоцианинов (в том числе и ФЦМ) центросимметричны (симметрия D_{4h}) и, казалось бы, не могут образовать сегнетоэлектрическую структуру. В этой связи, пример фталоцианина свинца (ФЦС), в напыленных пленках которого наблюдались интересные электрические аномалии (в частности, переключение проводимости), объясняемые наведением полярной фазы внешним электрическим полем, не является показательным [4]. В молекуле ФЦС слишком объемный атом свинца по стерическим причинам выходит из плоскости макроцикла, снимая центр инверсии понижением симметрии молекулы до D_4 и создавая электрический диполь, перпендикулярный этой плоскости. Результаты настоящих исследований убедительно показывают наличие переключаемой спонтанной поляризации и фазового перехода в неполярную (параэлектрическую) фазу в пленках алкил-замещенного ФЦМ, полученных методом ЛБ [5]. Это второй пример проявления сегнетоэлектричества в пленках ЛБ, но в отличие от пленок ПВДФ-ТФЭ [1–3], в новой системе мы, по-видимому, имеем дело с несобственным механизмом сегнетоэлектричества.

Структурная формула используемого соединения представлена на рис.1. Детали приготовления пленок из данного соединения, а также исследования их структуры методом СТМ опубликованы в работе [6]. Здесь же отметим, что в данной работе исследуются пленки ЛБ, состоящие из десяти мономолекулярных слоев, приготовленных стандартным методом ЛБ при температуре 20 °С и поверхностном давлении $\pi = 18$ мН/м с использованием переноса Z-типа [7]. Толщина пленки (20 ± 2 нм) контролировалась по оптической плотности с калибровкой по атомно-силовому микроскопу Autoprobe Park Scientific Instruments, работающим в бесконтактном режиме [8].

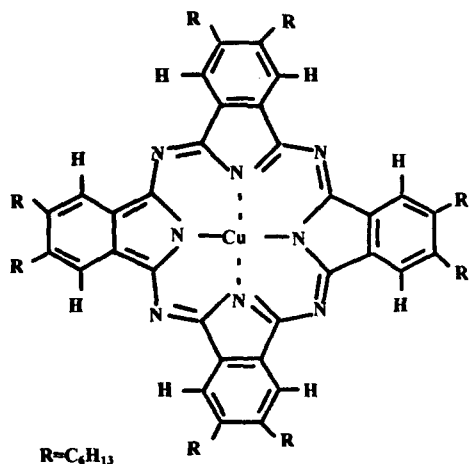
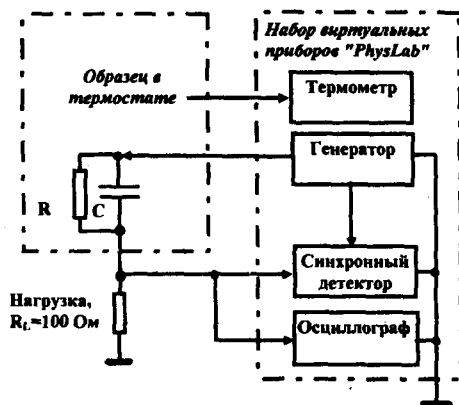


Рис.1. Структурная формула молекулы

Рис.2. Схема экспериментальной установки. Образец представлен в виде эквивалентной схемы с сопротивлением R и емкостью C



Для электрических измерений на подложки размером 20×20 мм в вакууме 10^{-5} торр напылялся алюминиевый электрод шириной 1 мм. Сверху на пленку наносились три аналогичных алюминиевых электрода.

Схема установки для температурных исследований показана на рис.2. Изменение температуры образца в диапазоне $-20 - +40$ °C осуществляется в термостате с использованием элементов Пельтье и платинового сопротивления в качестве датчика температуры. Измерительная система представляет собой набор виртуальных приборов (генератор, синхронный детектор, цифровой осциллограф и др.), реализованных в программном продукте PhysLab [9].

В случае диэлектрических измерений от генератора к образцу прикладывается синусоидальное напряжение, и с помощью синхронного детектора регистрируются амплитудные и фазовые соотношения токового отклика. В данной работе мы используем синусоидальное напряжение с частотой 1кГц и амплитудой 500 мВ. Синхронный детектор PhysLab позволяет осуществлять не только одновременную регистрацию действительной и мнимой компонент тока на фундаментальной частоте, но и одновременную регистрацию соответствующих компонент на других гармониках. Последнее свойство было использовано нами для исследования температурного поведения нелинейной части диэлектрической восприимчивости, характерного для сегнетоэлектрических фазовых переходов.

В соответствии с эквивалентной схемой включения образца, представленной на рис.2, ток в цепи определяется соотношением

$$I = I_R + I_C = \frac{U}{R} + \frac{d(CU)}{dt}, \quad (1)$$

где I_R , I_C – активная и реактивная компоненты тока, соответственно, R – омическое сопротивление образца, U – напряжение на образце. В (1) емкость образца не может быть вынесена из под оператора производной, так как в случае нелинейных диэлектриков она является функцией напряжения. Принимая это во внимание, емкостная

компонента тока может быть представлена в виде

$$I_C = C(U) \frac{dU}{dt} + U(t) \frac{dC(U)}{dt} \cong$$

$$\cong \left(C_0 + U(t) \frac{dC}{dU} \right) \frac{dU}{dt} + U(t) \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt} = C_0 \frac{dU}{dt} + 2U(t) \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt}, \quad (2)$$

где $C_0 = C(U = 0)$. В (2) мы воспользовались слабой зависимостью емкости от поля при малых напряжениях на образце, ограничившись двумя членами в ряде Тейлора. В случае, если к образцу приложено синусоидальное поле $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$, соотношение (1) с учетом (2) принимает вид

$$I = \frac{U_0}{R} \sin(\omega t) + \omega U_0 C_0 \cos(\omega t) + \omega U_0^2 \sin(2\omega t) \frac{dC}{dU}. \quad (3)$$

Легко видеть, что, используя фазочувствительное детектирование на фундаментальной частоте, можно измерять первые два слагаемых, пропорциональные проводимости и емкости образца. Эти составляющие легко разделяются синхронным детектором, так как имеют взаимный фазовый сдвиг, равный 90° . Третье слагаемое отражает нелинейный вклад и наблюдается на более высоких гармониках.

Для наблюдения переключения спонтанной поляризации мы используем известный метод Мерца, когда в той же схеме, представленной на рис.2, к образцу прикладывается напряжение треугольной формы и с помощью виртуального цифрового осциллографа регистрируются токовые импульсы, содержащие характерный вклад от тока переполяризации.

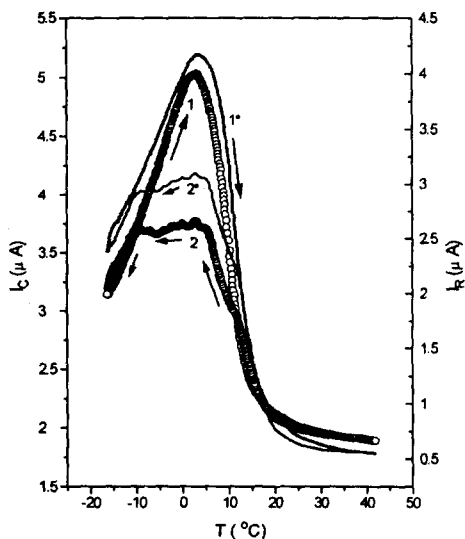


Рис.3. Температурные зависимости емкостной I_C (кривые 1,2) и активной I_R (кривые 1*, 2*) составляющих эффективного тока приложении к образцу напряжения синусоидальной формы $U = U_0 \sin(2\pi ft)$ ($f = 1000$ Гц, $U_0 = 500$ мВ). Стрелками указано направление изменения температуры

На рис.3 показаны температурные зависимости емкостной и активной составляющих токов, которые, соответственно, пропорциональны действительной части диэлектрической проницаемости и проводимости образца. При охлаждении в температурной области от $+15$ до $+5^\circ\text{C}$ наблюдается резкий рост указанных величин, достигающих максимума при температуре $+5^\circ\text{C}$. При нагревании от -20°C до $+40^\circ\text{C}$

изменения еще более ярко выражены: емкость изменяется в 3 раза, а проводимость почти в 10 раз. Таким образом, наблюдается достаточно выраженный фазовый переход.

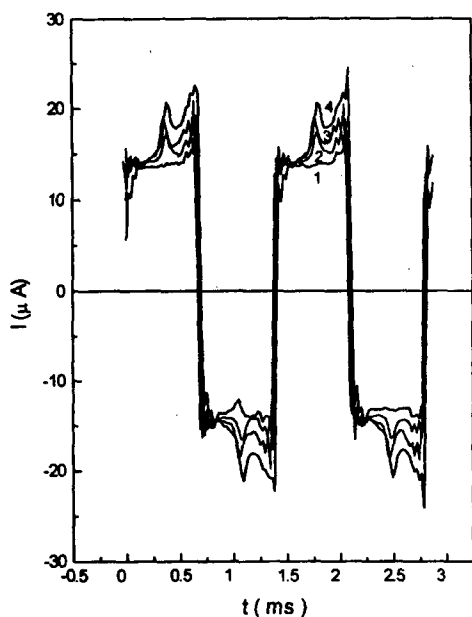


Рис.4. Осциллограммы тока для различных температур при приложении к образцу напряжения треугольной формы с амплитудой $U_0 = 6$ В. Кривые: 1 - $T = 30^\circ\text{C}$; 2 - $T = 15^\circ\text{C}$; 3 - $T = 12^\circ\text{C}$; 4 - $T = 10^\circ\text{C}$

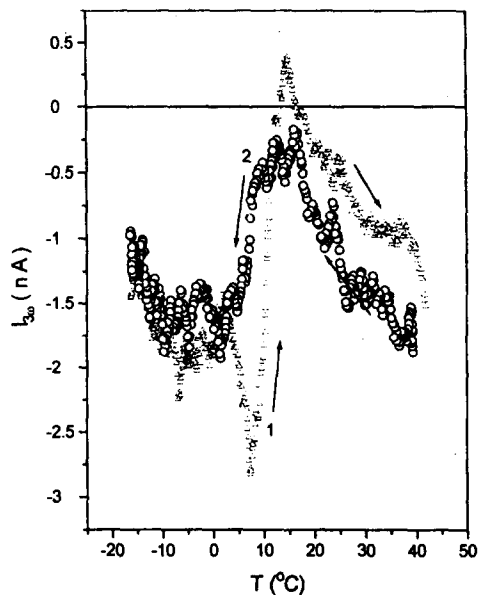


Рис.5. Y-компонента токового отклика (эффективное значение) на третьей гармонике приложенного к образцу напряжения синусоидальной формы ($U = U_0 \sin(2\pi ft)$, $f = 1000$ Гц, $U_0 = 500$ мВ). Стрелками указано направление изменения температуры. Кривые: 1 - нагрев; 2 - охлаждение

Важным является наблюдение токов переключения, возникающих при температурах ниже $+25^\circ\text{C}$, рис.4, и характерных для сегнетоэлектриков. Действительно, при температуре $+30^\circ\text{C}$ токовый отклик на треугольную форму напряжения ($f = 700$ Гц, $U_0 = 6$ В) представляет собой прямоугольные импульсы, что является типичным емкостным вкладом в образцах линейных диэлектриков. Ниже 20°C ситуация резко меняется. На фоне емкостного вклада и возникающего тока проводимости возникают явно выраженные токовые импульсы длительностью $dt \approx 100$ мкс. Амплитуда импульсов возрастает по мере снижения температуры до $+4^\circ\text{C}$. Токи реполяризации сохраняются вплоть до самых низких температур, достигаемых в эксперименте, однако при температурах ниже $+10^\circ\text{C}$ они в значительной степени скрыты резко нарастающим вкладом от тока проводимости, который виден уже при $T = 10^\circ\text{C}$ (рис.4). Переключаемая поляризация при температуре 10°C достигает значения $3 \cdot 10^{-4}$ Кл/м². Козрцитивное поле увеличивается по мере снижения температуры и соответствует 1 В внешнего напряжения при $T = 10^\circ\text{C}$. Исходя из толщины пленки, равной 20 нм, оценка козрцитивного поля дает значение $5 \cdot 10^8$ В/м.

Несмотря на то, что наблюдается явно выраженный амплитудный гистерезис диэлектрической проницаемости ϵ , ее температурный гистерезис выражен слабо. Это

затрудняет определение рода фазового перехода из температурного хода ϵ . Существенную дополнительную информацию о характере фазового перехода можно получить из данных о нелинейности диэлектрической проницаемости, измеренной на третьей гармонике. Согласно феноменологической модели Ландау – Гинзбурга [10], вклад в плотность свободной энергии собственного сегнетоэлектрика (или несобственного с поляризацией пропорциональной структурному параметру порядка), обусловленный поляризацией P , может быть представлен в виде

$$F = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - EP, \quad (4)$$

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0),$$

где α_0 , β , γ – температурно независимые коэффициенты Ландау, T_0 – температура Кюри. Отметим, что при $\beta > 0$, $\gamma \geq 0$, (4) описывает фазовый переход второго рода, а при $\beta < 0$, $\gamma > 0$ – переход первого рода.

Минимизируя свободную энергию (4) легко найти уравнение состояния в электрическом поле:

$$E = P[\alpha_0(T - T_0) + \beta P^2 + \gamma P^4]. \quad (5)$$

Чтобы получить нелинейный вклад, определяемый последним членом в (3), нам необходимо найти производную по полю от диэлектрической восприимчивости χ , которая определяется из (5) дифференцированием по поляризации:

$$\chi^{-1} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4. \quad (6)$$

Интересующая нас производная получается повторным дифференцированием (6):

$$\frac{d\chi}{dE} = -\chi^3(6\beta P + 20\gamma P^3). \quad (7)$$

В (7) поляризация зависит от поля в соответствии с уравнением состояния (5), однако при малых полях (ниже коэрцитивного), соответствующих эксперименту, поляризацию удобно выразить в приближенном виде:

$$P \cong P_s + E\chi, \quad (9)$$

где P_s – спонтанная поляризация, отличная от нуля только в сегнетоэлектрической фазе.

Подставляя (7) с учетом (9) в (3), получаем нелинейные вклады до пятой гармоники:

$$I_{2\omega} = -2 \left\{ \chi^3[3\beta P_s + 10\gamma P_s^3] + 15 \frac{U_0^2}{d^2} \chi^5 \gamma P_s \right\} S\omega \frac{U_0^2}{d^2} \sin 2\omega t, \quad (10.1)$$

$$I_{3\omega} = 3\chi^4[\beta + 10\gamma P_s^2] S\omega \frac{U_0^3}{d^3} \cos(3\omega t) + \frac{15}{2} \gamma \chi^6 S\omega \frac{U_0^5}{d^5} \cos(3\omega t), \quad (10.2)$$

$$I_{4\omega} = 15\chi^5 \gamma P_s S\omega \frac{U_0^4}{d^4} \sin(4\omega t), \quad (10.3)$$

$$I_{5\omega} = -\frac{5}{2} \gamma \chi^6 S\omega \frac{U_0^5}{d^5} \cos(5\omega t), \quad (10.4)$$

где S – площадь перекрытия электродов образца.

Легко видеть, что, измеряя отмеченные гармоники тока, можно определить все коэффициенты Ландау. Здесь мы ограничимся обсуждением измерений третьей гармоники, которая в соответствии с моделью определяется выражением (10.2). Очень важным моментом является то, что после сдвига опорного сигнала, используемого для синхронного детектирования, на 90° (то есть опорный сигнал должен иметь вид $\sim \cos(3\omega t)$, и в этом случае регистрируется так называемая Y -компонента), знак сигнала третьей гармоники в параэлектрической фазе ($P_s = 0$), регистрируемый синхронным детектором, должен определяться знаком коэффициента β . Это сразу же позволяет делать вывод о роде фазового перехода. Более того, в случае фазового перехода первого рода возможно нулевое значение $I_{3\omega}$, когда выполняется условие:

$$\beta + 10\gamma P_s^2 = 0. \quad (11)$$

Соответственно, при достаточно большом значении P_s возможна смена знака $I_{3\omega}$ в сегнетоэлектрической фазе или в области сосуществования фаз.

Экспериментальные данные, представленные на рис.5, содержат отмеченные особенности. Во-первых, в параэлектрической фазе, при $T = +40^\circ\text{C}$, Y -компонента сигнала имеет отрицательный знак. Во-вторых, при $T = +15^\circ\text{C}$ сигнал достигает минимума и даже меняет знак (в случае нагревания) в соответствии с (11). Таким образом, в соответствии с (10.2) коэффициент $\beta < 0$, и фазовый переход имеет первый род. При понижении температуры абсолютное значение сигнала возрастает, что обусловлено ростом диэлектрической восприимчивости, четвертой степени которой пропорционален отклик. При температурном цикле имеет место смещение максимума абсолютного значения сигнала по температуре (от $+8^\circ\text{C}$ при нагревании, до $+1^\circ\text{C}$ при охлаждении), что также согласуется с первородностью фазового перехода. Заметим, что отмеченный интервал $\{+1, +8^\circ\text{C}\}$ отнюдь не определяет область сосуществования двух фаз. Как было отмечено выше, при нагревании условие (11) реализуется вблизи $T = 15^\circ\text{C}$, которая лежит ниже верхней предельной температуры существования полярной фазы. Значение температуры Кюри мы пока относим к интервалу от -10°C до $+5^\circ\text{C}$. Что касается механизма сегнетоэлектричества, то его установление требует более детальных исследований. Молекула замещенного ФЦМ достаточна объемна (объем $V_m \approx 3 \text{ нм}^3$), чтобы объяснить возможность возникновения собственного сегнетоэлектричества за счет диполь-дипольных взаимодействий, даже если допустить, что молекула имеет спонтанно нарушенную D_4 симметрию. Действительно, уверенной оценкой для возникновения сегнетоэлектричества является неравенство [11] $p^2 / \epsilon_0 V_m \gg kT$, где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, а p – молекулярный диполь. В нашей системе при $T = 300 \text{ К}$ сегнетоэлектричество может спонтанно возникнуть при значении молекулярного дипольного момента $p \gg 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ ($\approx 3 \text{ Д}$), и ожидаемая спонтанная поляризация (дипольный момент единицы объема p/V_m) должна превышать $3.3 \cdot 10^{-7} \text{ Кл}/\text{м}^2$. В эксперименте же мы наблюдаем поляризацию на порядок более низкую, к тому же трудно представить столь сильное искажение структуры молекулы ФЦМ, имеющей только неполярные заместители, которое могло бы обеспечить $p \approx 3 \text{ Д}$.

Более реальным представляется несобственный механизм сегнетоэлектричества. Известно, что аналогичные замещенные фталоцианины формируют колоночные фазы с электронной проводимостью вдоль колонок [12]. Такого типа колонки наблюдались и в монослое нашего вещества на графитовой подложке [6]. Мы предполагаем, что в

диапазоне $5 - 20^\circ\text{C}$ происходит фазовый переход от структуры с полярными колонками к структуре с неполярными. В более высокотемпературной (параэлектрической) фазе молекулы либо сохраняют свою centrosymmetric форму, либо, приобретая форму чашки, упакованы в колонках случайным образом, так что дипольный момент колонки равен нулю. В низкотемпературной, сегнетоэлектрической фазе "молекулы-чашки" (образованные, например, за счет деформации алкильных хвостов) вставлены одна в другую, образуя полярные колонки, обладающие суммарным дипольным моментом $\mathbf{P} = pN$ (N – число молекул в колонке). Вектор \mathbf{P} играет роль спонтанной поляризации, которая переключается электрическим полем, и мы наблюдаем сегнетоэлектрический эффект. Такая модель обсуждалась ранее [13] (см. также обзор [14]), и, по-видимому, также объясняет недавние наблюдения сегнетоэлектрического переключения в колоночной фазе жидкого кристалла [15]. В нашем случае, чтобы объяснить наблюдаемую величину спонтанной поляризации по несобственному механизму, достаточно иметь $p \approx 0.3 \text{ Д}$, что не вызывает никаких затруднений.

Таким образом, нами впервые обнаружен сегнетоэлектрический фазовый переход в пленках ЛБ, полученных из молекул замещенного ФЦМ. Полученные результаты объясняются в рамках теоретических представлений Ландау – Гинзбурга, основанных на модели фазового перехода первого рода. Наиболее вероятная молекулярная модель исходит из представления о несобственном сегнетоэлектрическом фазовом переходе в колоночную фазу с дипольными молекулами в форме чашек, плотная упаковка которых приводит к спонтанной поляризации.

Авторы благодарны Ж.Симону (Prof. J.Simon, ESPCI, Paris) за предоставленное вещество фталоцианина меди, а также М. Десанто (M. De Santo, Calabria University) за определение толщины пленки на AFM приборе. Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 99-02-16484, 98-02-17071).

-
1. S.Palto, L.Blinov, A.Bune et al., *Ferroelectrics Lett.* **19**, 65 (1995).
 2. S.Palto, L.Blinov, E.Dubovik et al., *Europhys. Lett.* **34**, 465 (1996).
 3. A.Bune, V.Fridkin, S.Ducharme et al., *Nature* **391**, 874 (1998).
 4. Th.Frauenheim, C.Hamann, and M.Mueller, *Phys. Stat. Sol.* **86a**, 735 (1984).
 5. Л.М.Блинов, УФН **155**, 443 (1988) [*Sov. Phys. Usp.* **31**, 623 (1988)].
 6. A.Zlatkin, S.Yudin, J.Simon et al., *Adv. Mater. for Opt. and Elect.* **5**, 259 (1995).
 7. S.G. Yudin, S.P.Palto, V.A.Khavrichiev et al., *Thin Sol. Films* **210/211**, 46 (1992).
 8. L.M.Blinov, R.Barberi, G.Cipparrone et al., *Liq. Cryst.* **26**, 427 (1999).
 9. С.П.Палто, *Эффекты молекулярного поля в пленках Ленгмюра-Блоджетт: оптика и штарк-спектроскопия*, дис. д.ф.-м.н, Москва 1998.
 10. В.Л. Гинзбург, *ЖЭТФ* **19**, 36 (1949).
 11. С.А.Пикин, *Структурные превращения в жидких кристаллах*, М.: Наука, 1983.
 12. D.Adam, P.Schumacher, J.Simmerer et al., *Nature* **371**, 141 (1994).
 13. L.Lin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146**, 41 (1987).
 14. L.M.Blinov, *Liq. Cryst.* **24**, 143 (1998).
 15. D.Kilian, D.Knawby, M.A.Athanassopoulou et al., *7-th Int. Conf. on Ferroelectric Liquid Crystals*, Darmstadt, September, Conference Summaries (1999).