

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Двумерные сегнетоэлектрики

Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто, А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм

Изучение размерного эффекта в сегнетоэлектрических кристаллах и пленках было ограничено экспериментальными условиями, так как наименьшие кристаллы имели размер ~ 200 Å, а самые тонкие пленки — толщину ~ 200 Å. Техника Ленгмюра–Блоджетт позволила получить сегнетоэлектрические пленки высокого качества из поливинилиден фторида и его сополимеров толщиной 10 Å, с помощью которых впервые удалось изучить размерный эффект на атомарном уровне. Пленки Ленгмюра–Блоджетт оказались двумерными сегнетоэлектриками и не обнаружили так называемой критической толщины. Пленки толщиной в два монослоя (1 нм) обнаруживают сегнетоэлектричество и фазовый переход первого рода из сегнето- в парафазу при температуре, близкой к температуре перехода, наблюдаемой в объемном материале. Эти пленки обладают всеми свойствами сегнетоэлектрика с фазовым переходом первого рода. Они обнаруживают переключение с петлями диэлектрического гистерезиса, скачок спонтанной поляризации при температуре фазового перехода, температурный гистерезис, двойные петли гистерезиса выше температуры фазового перехода, критическую точку на диаграмме поле–температура. Кроме этого, в двумерных пленках найден новый фазовый переход, природа которого обсуждается.

PACS numbers: 75.70.–i, 77.80.–e

Содержание

1. Введение (247).
 2. Сегнетоэлектричество и сегнетоэлектрические фазовые переходы (248).
 3. Тонкие сегнетоэлектрические пленки и размерный эффект (249).
 4. Сегнетоэлектрические полимеры: сополимеры поливинилиден фторида (251).
 5. Сегнетоэлектрические пленки Ленгмюра–Блоджетт (253).
 6. Двумерные сегнетоэлектрические пленки (258).
 7. Поверхностный фазовый переход в сегнетоэлектрических пленках (260).
 8. Заключение (260).
- Список литературы (261).

1. Введение

Ультратонкие кристаллические пленки открывают возможность изучения фазовых переходов в области перехода из трехмерной в двумерную решетку. В [1, 2] наблюдались ферромагнитные фазовые переходы вто-

рого рода в монослоях, где анизотропия поверхностной энергии стабилизирует двумерный ферромагнетик при конечной температуре [3]. Подобно этому многие магнитные материалы обнаруживают поверхностные слои, где фазовый переход второго рода из ферро- в парамагнитную фазу происходит при более высокой температуре Кюри по сравнению с объемом [4]. Аналогия между ферромагнетизмом и сегнетоэлектричеством проявляется, в частности, в том, что объемное сегнетоэлектричество и его размерный эффект наблюдаются в нанокристаллах размером ~ 200 Å [5, 6] и в тонких пленках с толщиной вплоть до 600 Å [7]. Дж. Скотт сообщил о наблюдении фазового перехода первого рода из сегнето- в парафазу в пленках толщиной ~ 200 Å, причем температура фазового перехода оказалась выше, чем в объемном материале [8]. Однако эти результаты интерпретировались как объемное сегнетоэлектричество, подавляемое поверхностной энергией и деполяризующим полем, и предполагают, что существует минимальный (критический) размер (или толщина пленок), не совместимый с существованием сегнетоэлектричества [8–10]. Тем не менее, как показал Онсагер в 1944 г. на основе простейшей модели Изинга [11], сегнетоэлектрический фазовый переход возможен и в двумерной решетке.

В настоящем обзоре мы подводим некоторый итог исследованиям сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллических пленках сополимера винилиден фторида трифторэтилена с толщиной вплоть до 10 Å (два монослоя), приготовленных методом Ленгмюра–Блоджетт. В этих двумерных пленках наблюдался сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода, близкий по температуре к фазовому переходу в объемном материале. Сверх того, наблюдался новый фазовый переход

Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто. Институт кристаллографии РАН. 117333 Москва, Ленинский просп. 59, Российская Федерация
Тел. (095) 135-15-00. Факс (095) 135-10-11
E-mail: fridkin@ns.crys.ras.ru
А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм. Отделение физики и астрономии, Физическая лаборатория "Белен", Университет Небраска-Линкольн. NE 68588-0111, США
Тел. 1-402-472-8590. Факс 1-402-472-2879
E-mail: ducharme@unlinfo.unl.edu

Статья поступила 8 августа 1999 г.

при более низкой температуре, имеющий, как представляется, поверхностную природу. Отсутствие размерного эффекта в этих ультратонких пленках позволяет рассматривать их как двумерные сегнетоэлектрики.

2. Сегнетоэлектричество и сегнетоэлектрические фазовые переходы

Сегнетоэлектрические материалы привлекают внимание исследователей с момента их открытия в 1920 г. [12–15]. По аналогии с ферромагнитными характерными свойствами сегнетоэлектриков являются спонтанная поляризация (электрическая), переключение поляризации, петли гистерезиса и отсутствие поляризации выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c . Сегнетоэлектрические материалы были удобным объектом для изучения фазовых переходов, электрон-фононных взаимодействий, поляритонов и других оптических и электрических свойств твердых тел.

С момента первых публикаций Валашека в начале 20-х годов [12, 16] сегнетоэлектричеству было посвящено много обзоров и монографий [14, 15, 17–19]. В 40-х годах В.Л. Гинзбург [20–24] развил феноменологическую теорию сегнетоэлектричества. Вскоре после него аналогичный подход осуществил Девоншир [13, 25, 26]. Позднее многие феноменологические аспекты проблемы были рассмотрены Е.М. Лифшицем, В.Л. Гинзбургом, А.П. Леванюком, Д.Г. Санниковым, В.Л. Инденбомом и другими. Здесь мы ограничимся кратким изложением феноменологии Ландау–Гинзбурга.

Поскольку параметр порядка в теории Ландау имеет те же трансформационные свойства, что и вектор поляризации P , в одноосном случае плотность энергии Гиббса G может быть представлена в форме полинома Ландау–Гинзбурга:

$$G = F - EP = F_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 - EP, \quad (2.1)$$

где F и F_0 — плотность свободной энергии сегнето- и параэлектрической фаз (для $E = 0$), E — электрическое поле, а коэффициенты разложения α , β и γ в общем случае зависят от температуры и давления. Равновесные условия соответствуют минимуму свободной энергии F :

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0. \quad (2.2)$$

Принято рассматривать сегнетоэлектрики с фазовым переходом второго рода, подобно триглициносульфату (ТГС), и с фазовым переходом первого рода, подобно ВаTiO₃ и другим перовскитам. В теории фазовых переходов второго рода коэффициенты α , β и γ имеют вид

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon_0 C} (T - T_0), \quad \beta > 0, \quad \gamma = 0, \quad (2.3)$$

где $T_0 > 0$ — температура Кюри, $C > 0$ — константа Кюри–Вейса и ε_0 — диэлектрическая восприимчивость вакуума. Симметрия сегнетоэлектрической фазы является подгруппой симметрии параэлектрической. Из (2.1)–(2.3) получаем равновесное значение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе:

$$P_s = P(E = 0) = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} = \pm \sqrt{\frac{1}{\beta C \varepsilon_0} (T - T_0)}, \quad T < T_0. \quad (2.4)$$

Температура фазового перехода из сегнето- в параэлектрическую фазу совпадает с температурой Кюри: $T_c = T_0$, и все свойства кристалла зависят от разности между температурой кристалла T и температурой Кюри. Знак \pm означает, что спонтанная поляризация совпадает с прямым и обратным направлением особенной поляризованной оси (мы рассматриваем одноосный случай) и соответствует двум энергетическим эквивалентным состояниям сегнетоэлектрического кристалла. Решение (2.4) соответствует непрерывному изменению спонтанной поляризации (без скачка). Теплоемкость при $T = T_0$ испытывает скачок, а скрытое тепло отсутствует. Температурный гистерезис также отсутствует.

Диэлектрическая поляризуемость χ в параэлектрической фазе определяется из (2.1) и (2.2) (в приближении слабого поля):

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \frac{1}{\chi} = \frac{T - T_0}{\varepsilon_0 C}.$$

Аналогичный подход может быть сделан в отношении сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода, близкого ко второму. Под ним понимают фазовый переход с конечным, но малым скачком спонтанной поляризации P , когда симметрия сегнетоэлектрической фазы является подгруппой симметрии параэлектрической. В этом случае фазовый переход может быть описан с помощью разложения (2.1), где $\beta < 0$ и член с $P^6 \neq 0$:

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon_0 C} (T - T_0), \quad \beta < 0, \quad \gamma > 0. \quad (2.5)$$

Температура фазового перехода дается как

$$T_c = T_0 + \frac{3\varepsilon_0}{16} \beta^2 \frac{C}{\gamma}.$$

Ниже температуры фазового перехода (т.е. при $T < T_c$) равновесное значение спонтанной поляризации равно

$$P_s = P(E = 0) = \pm \sqrt{-\frac{\beta}{2\gamma} (1 + \sqrt{1 - t})}, \quad T < T_0, \quad (2.6)$$

где приведенная температура

$$t = \frac{4\alpha\gamma}{\beta^2} = \frac{4\gamma(T - T_0)}{\varepsilon_0 C \beta^2}.$$

При температуре фазового перехода $T = T_c$ (при $E = 0$) имеет место скачок спонтанной поляризации $\Delta P_s = \sqrt{-3\beta/4\gamma}$.

Другой характерной чертой фазового перехода первого рода является температурный гистерезис и метастабильное сосуществование обеих фаз вблизи температуры фазового перехода $T = T_c$. Максимальное значение температурного гистерезиса (в отсутствие поля) равно $\Delta T = \varepsilon_0 C \beta^2 / 4\gamma$. Это означает, что обе фазы сосуществуют в интервале температур T_0 и $T_0 + \Delta T$. Температура фазового перехода $T = T_c$ находится внутри этого интервала.

Электрическое поле E может быть получено из (2.1):

$$E = \frac{\partial G}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5. \quad (2.7)$$

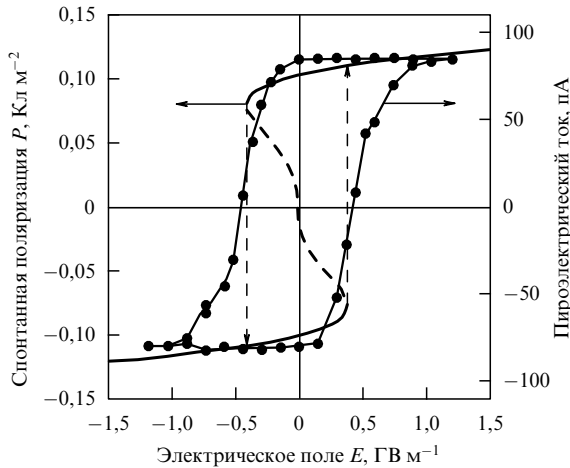


Рис. 1. Петля гистерезиса $P = P(E)$ в сегнетоэлектриках.

Эта нелинейная зависимость поляризации P от поля E приводит к гистерезисной петле, которая является наиболее типичной характеристикой сегнетоэлектрических материалов. Петля диэлектрического гистерезиса в сегнетоэлектрической фазе ($T < T_c$) представлена на рис. 1. Положительные и отрицательные значения поляризации соответствуют двум эквивалентным минимумам свободной энергии. Собственное значение коэрцитивного поля в сегнетоэлектрике соответствует значению положительного или отрицательного поля, при котором поляризация меняет знак, что показано на рис. 1. Экспериментальное значение коэрцитивного поля на много порядков ниже собственного значения, вычисленного из теории Ландау–Гинзбурга, так как реальный механизм сегнетоэлектрического переключения, включающий зародышеобразование и движение доменов, находится вне рамок этой теории.

Диэлектрическая поляризуемость χ в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах может быть получена из (2.7):

$$\frac{\epsilon_0}{\chi} = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \right] = \frac{T - T_0}{C}, \quad T > T_0,$$

$$\frac{\epsilon_0}{\chi} = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \right] = \frac{8(T - T_0)}{C} + \frac{9}{4} \frac{\beta^2}{\gamma}, \quad T < T_0. \quad (2.8)$$

Выше было упомянуто, что коэффициенты разложения свободной энергии (2.1) зависят от температуры T и давления p . Как показал Ландау, на кривой p, T -диаграммы, разделяющей фазы разной симметрии, имеется критическая точка p_{cr}, T_{cr} , в которой линия фазовых превращений второго рода непрерывно переходит в линию фазовых превращений первого рода. В критической точке коэффициент β в (2.1) меняет знак. Теория Ландау–Гинзбурга хорошо описывает диэлектрические аномалии вблизи этой точки, которую называют "критической точкой Кюри" или "трикритической точкой" [19]. О первом экспериментальном наблюдении трикритической точки сообщалось в [27, 28]. В [27] было показано, что в кристаллах $SbSI$, обнаруживающих фазовый переход первого рода, близкий ко второму, по мере приближения к трикритической точке вдоль линии фазовых переходов первого рода температурный интервал сосуществования обеих фаз суживается и исчезает в самой трикритической точке.

Спонтанная поляризация может возникнуть в кристалле как вторичный эффект, т.е. как следствие более сложного изменения структуры кристалла. В этом случае параметр порядка в разложении (2.1) не пропорционален поляризации P и может зависеть, например, от спонтанной деформации. Иначе говоря, поляризация не является причиной фазового перехода и ее возникновение или изменение является следствием структурной перестройки. Такие фазовые переходы в сегнетоэлектриках называются несобственными, а соответствующие кристаллы — несобственными сегнетоэлектриками.

Типичным для несобственных сегнетоэлектриков является изменение числа атомов в элементарной ячейке при фазовом переходе. Несобственные сегнетоэлектрические фазовые переходы описываются теорией Ландау–Гинзбурга. В этом случае разложение свободной энергии (2.1) включает члены, пропорциональные параметру порядка и перекрестные члены, зависящие от параметра порядка, и поляризации и инвариантные по отношению к преобразованию симметрии [19]. Примером несобственных сегнетоэлектриков могут служить молибдат гадолиния $Gd_2(MoO_4)_3$ [29] и сегнетоэлектрические жидкие кристаллы [30].

При сравнении эксперимента с теорией следует учитывать неоднородности, дефекты и домены в реальных кристаллах. Их влияние не столько заметно на фазовый переход, сколько на кинетику переключения (диэлектрический гистерезис).

3. Тонкие сегнетоэлектрические пленки и размерный эффект

Предыдущее рассмотрение не включало двух факторов, существенных для кристалла конечных размеров или пленки, а именно, поверхностную энергию и энергию деполяризации. У поверхности параметр порядка P является функцией z расстояния от поверхности (в одномерном случае). В этом случае разложение Ландау–Гинзбурга (2.1) должно включать члены, зависящие от градиента поляризации по нормали к поверхности, а именно, $|\nabla P|^2$, а также скачок поляризации на поверхности $|\Delta P|^2$. Другим фактором является поле деполяризации, хотя он компенсируется экранированием поляризации внутренними зарядами или зарядом на электродах. Даже при наличии электродов фактор деполяризующего поля может быть существенным. В сегнетоэлектриках оба эти фактора приводят к так называемому размерному эффекту, т.е. к зависимости сегнетоэлектрических свойств от толщины пленки.

Рассмотрим сначала размерный эффект, обусловленный учетом поверхностной энергии в отсутствие поля деполяризации. Эти результаты, полученные во многих публикациях [31–36], обобщены в обзоре Тилли [9]. Рассмотрим сегнетоэлектрическую пленку, в которой спонтанная поляризация P перпендикулярна ее поверхности с координатами $z = \pm L/2$. В отсутствие поля ($E = 0$) свободная энергия имеет вид [34]

$$G = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{D}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 \right] dz + \frac{D}{2\delta} (P_+^2 + P_-^2). \quad (3.1)$$

Здесь D — так называемый корреляционный фактор, δ — коэффициент связи с поверхностью, определяющий поверхностную энергию, P_{\pm} — значения спонтанной поляризации для $z = \pm L/2$. (Предполагается, что пленка находится в неполярной среде, так что $\Delta P_{\pm} = P_{\pm}$. Однако сегнетоэлектрическая пленка может индуцировать поляризацию в окружающем ее диэлектрике, что приводит к интересным последствиям [37, 38].) Уравнение состояния, полученное из свободной энергии (3.1), имеет форму уравнения Эйлера – Лагранжа

$$D \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \alpha P(z) + \beta P^3(z) - \gamma P^5(z) - \frac{4\pi}{L} \int_{-L/2}^{L/2} P(z) dz \quad (3.2a)$$

с граничными условиями

$$\frac{\partial P}{\partial z} \pm \frac{1}{\delta} P(z) = 0, \quad z = \pm \frac{L}{2}. \quad (3.26)$$

Размерный эффект может быть получен в виде зависимости $P = P(L)$ путем численного решения (3.2).

Если коэффициент связи с поверхностью положительный ($\delta > 0$), то P уменьшается с уменьшением толщины пленки L . Температура фазового перехода T_c также уменьшается при утоньшении пленки. При этом важно отметить, что сегнетоэлектрическое состояние пленки не расплывается на объемное и поверхностное с разными температурами фазового перехода, а остается одним для объема и для поверхности с общей температурой T_c . Противоположный случай с отрицательным значением коэффициента связи с поверхностью ($\delta < 0$) характеризуется ростом P и T_c с утоньшением пленки. Рисунок 2 показывает размерный эффект для $\delta > 0$ в виде зависимости поляризации в центре пленки $P(0)$ (где поляризация максимальна) от ее толщины L . Здесь P_b — спонтанная поляризация в объемном материале ($L = \infty$), а толщина L нормирована к корреляционной длине $\xi = \sqrt{D/|\alpha|}$. Нижняя ветвь решения, показанного на рис. 2, неустойчива. Из рисунка 2 видно существование критической толщины L_c , при которой поляризация исчезает:

$$L_c \approx 0,85\xi = 0,85\sqrt{\frac{D}{|\alpha|}}. \quad (3.3)$$

Так как параметр D неизвестен, то численная оценка критической толщины невозможна.

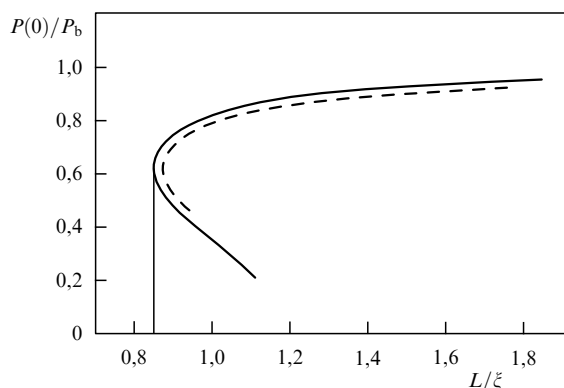


Рис. 2. Критическая толщина в теории среднего поля для $\delta > 0$ [34].

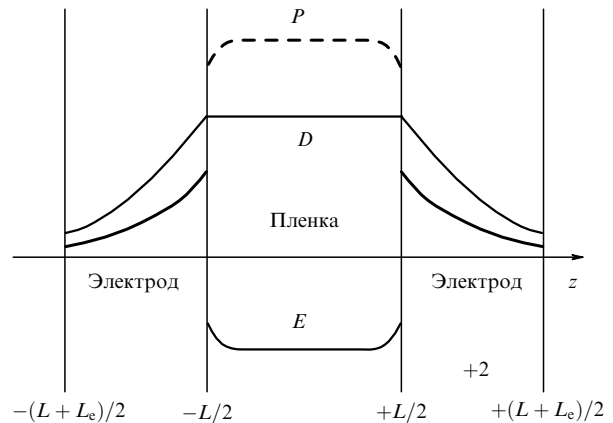


Рис. 3. Поле деполяризации в сегнетоэлектрической пленке с металлическими электродами [9].

Покажем теперь роль второго фактора или влияния деполяризующего поля на размерный эффект [9]. Член, учитывающий деполяризующее поле в свободной энергии (3.1), приводит к дополнительному размерному эффекту, заключающемуся в увеличении критической толщины L_c и уменьшении поляризации P и температуры фазового перехода T_c при утоньшении пленки. Рассмотрим сегнетоэлектрическую пленку толщиной L с металлическими электродами, имеющими толщину $L_e/2$, как показано на рис. 3. Если электроды закорочены, спонтанная поляризация пленки экранируется в металле на длине экранирования Томаса – Ферми l_s . Это приводит к дополнительному вкладу в свободную энергию (3.1):

$$\Delta G_s = - \int_{-L/2}^{L/2} \left[\frac{V}{L + L_e} P(z) + \frac{1}{2} E_d(z)P(z) \right] dz, \quad (3.4a)$$

где V — напряжение, приложенное к электродам, и E_d — поле деполяризации, удовлетворяющее уравнению Пуассона (предполагается, что внутри пленки нет свободных зарядов)

$$\frac{dE_d}{dz} = -\frac{1}{\chi} \frac{dP}{dz}, \quad |z| \leq \frac{L}{2}, \quad (3.4б)$$

где χ — поляризуемость сегнетоэлектрика, удовлетворяющая (2.8). К этому следует добавить граничное условие

$$\int_{-(L+L_e)/2}^{(L+L_e)/2} E(z) dz = V \quad (3.4в)$$

и уравнение Томаса – Ферми для экранирования в электроде

$$\frac{d^2 E}{dz^2} = \frac{E}{l_s^2}, \quad \frac{L}{2} < |z| < \frac{L + L_e}{2}. \quad (3.4г)$$

Анализ решения (3.4), проведенный в [9], показывает, что деполяризующее поле приводит к перенормировке коэффициентов в (3.1) и, следовательно, к дополнительному размерному эффекту. Если в (3.1) ограничиться только членом, учитывающим деполяризующее поле, то крити-

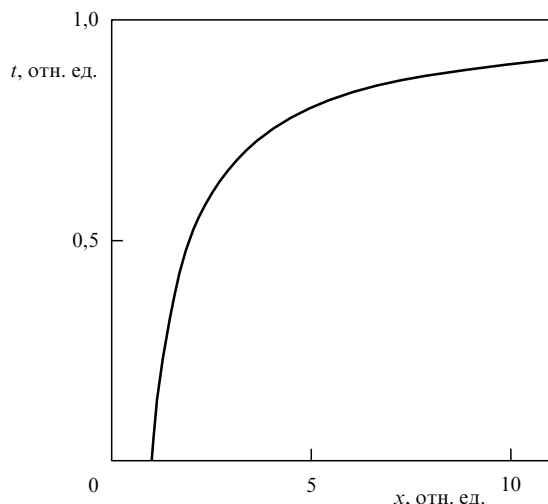


Рис. 4. Критическая толщина в модели деполяризующего поля [9].

ческая толщина пленки

$$L_c = \frac{2\chi C}{T_{cb}\epsilon_0} l_s, \quad (3.5)$$

где T_{cb} — температура фазового перехода в объемном материале. Рисунок 4 показывает зависимость нормированной температуры фазового перехода в пленке $t = T_c/T_{cb}$ от ее нормированной толщины $x = L/L_c$.

Для электродов из золота $l_s \cong 0,8$ А формула (3.5) дает для сегнетоэлектрика типа титаната бария ($C = 1,8 \times 10^5$ К, $\chi = 134$, $T_{cb} = 403$ К [14]) критическую толщину $L_c \cong 5,3$ А, которая недостижима для оксидных сегнетоэлектриков. Для поливинилиден фторида и его сополимеров имеем согласно (3.5) $L_c \cong 1$ А, что меньше толщины монослоя.

Размерный эффект в сегнетоэлектрических пленках был исследован также для поперечной модели Изинга, которая в общей форме была предложена в [39] и применена к сегнетоэлектрикам в [31, 36]. Применение этой модели в основном оправдано для сегнетоэлектриков с водородными связями, типа КДР. Модель Изинга также приводит к зависимости T_c и P от толщины пленки и предсказывает существование критической толщины L_c . Так как на поверхности взаимодействие между соседними протонами может сильно отличаться от взаимодействия в объеме, то туннелирование протонов из одного минимума двойной потенциальной ямы в другой нарушает упорядоченность и делает невозможным переход в сегнетоэлектрическую фазу. Поэтому в пленке с критической толщиной сегнетоэлектричество не возникает.

Рисунки 5а, б показывают экспериментально наблюдаемый размерный эффект в сегнетоэлектриках. На рисунке 5а представлена фазовая диаграмма тонких пленок из KNO_3 [35]. В толстых пленках сегнетоэлектрическая фаза III при атмосферном давлении существует только между 386 и 393 К. В тонких пленках (вплоть до 9 мкм) температурный интервал сегнетоэлектрической фазы значительно расширяется. Рисунок 5б показывает резкое уменьшение T_c в измельченных кристаллах $PbTiO_3$ по мере того, как их средний размер приближается к критическому ~ 20 нм [5].

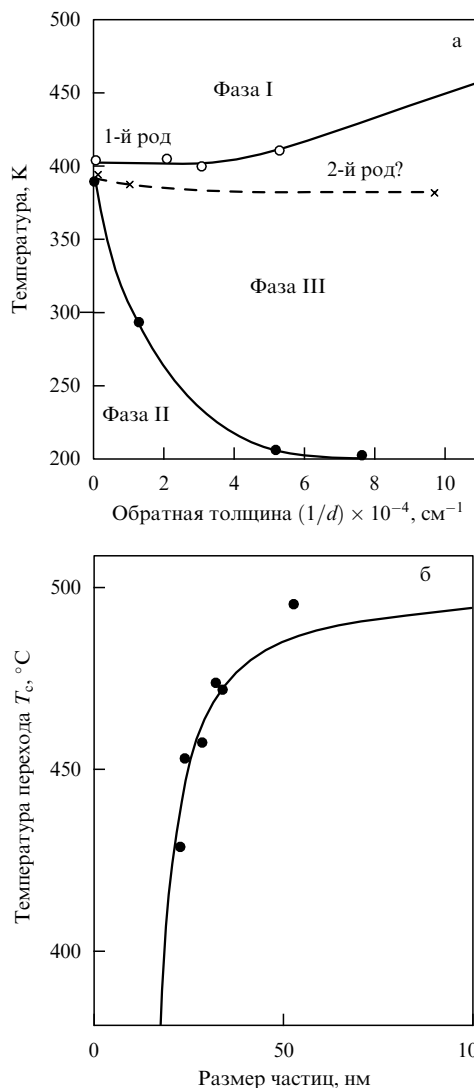


Рис. 5. (а) Фазовая диаграмма в тонких пленках KNO_3 , иллюстрирующая размерный эффект [35]. (б) Размерный эффект в измельченных кристаллах $PbTiO_3$ [5].

4. Сегнетоэлектрические полимеры: сополимеры поливинилиден фторида

Здесь мы кратко рассмотрим свойства сегнетоэлектрических полимеров в объеме, т.е. в толстых пленках (10–20 мкм), приготовленных из раствора методом центрифугирования. Ранее обзоры по этим сегнетоэлектрическим пленкам публиковались Фурукавой [40, 41], Ловингером [42, 43], Вангом, Гербертом и Глассом [44] и Нальва [45].

Изучение сегнетоэлектрических полимеров представляет как фундаментальный [41], так и прикладной интерес ввиду их широкого применения в качестве пьезоэлектрических преобразователей [44, 46]. В этой области они успешно конкурируют с традиционными неорганическими сегнетоэлектриками [44]. Сначала сегнетоэлектричество было обнаружено в поливинилиден фториде PVDF [47] и позже в его сополимерах с трифторэтиленом $P(VDF-TrFE)$ [48] и с тетрафторэтиленом $P(VDF-TeFE)$ [49]. Сополимер $P(VDF-TrFE)$ обнаруживает все основные сегнетоэлектрические свойства, а также пиро- и пьезоэлектрические эффекты [41],

объемный фотовольтаический (фотогальванический) эффект [50], электрооптический эффект [51], генерацию второй гармоники [52] и, возможно, фоторефрактивный эффект [53]. Из других известных сегнетоэлектрических полимеров следует упомянуть нейлон-11 [54] и другие нечетные нейлоны [55], а также жидкокристаллические сегнетоэлектрические полимеры, находящие применение в технике дисплеев [56].

Сегнетоэлектрические полимеры являются благодарным объектом для изучения сегнетоэлектричества и фазовых переходов. Они обнаруживают все основные физические явления, наблюдаемые в неорганических сегнетоэлектриках, подобных титанату бария, дополняя их взаимодействиями, обусловленными силами Ван-дер-Ваальса. В перспективе сегнетоэлектрические полимеры могут не только заменить неорганические сегнетоэлектрики во многих прикладных областях, но и найти новые уникальные области применения.

До последнего времени пленки сегнетоэлектрических полимеров готовились из растворов путем равномерного растекания по вращающейся подложке (solvent spin coating) [48]. Эти "спиннинговые" пленки состояли из поликристаллов, внедренных в аморфную фазу. В лучших пленках объем кристаллической фазы не превышал 85% [44, 57]. Пленки подвергались механическому и электрическому текстурированию, и микрокристаллы в них были не полностью ориентированы [41, 44]. Физические свойства "спиннинговых" пленок

сильно зависят от их "кристалличности". Они обнаруживают термическую нестабильность, так как при нагревании и при переходе через точку плавления соотношение между аморфной и кристаллической фазой меняется.

PVDF является сегнетоэлектрическим полимером, состоящим из углеродных цепей с расстоянием $\sim 2,6$ Å между группами $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ (рис. 6а). Цепи имеют дипольный момент, направленный перпендикулярно цепи и связанный с электроотрицательным фтором и электроположительным водородом. В β -фазе цепи имеют квази-гексагональную упаковку со спонтанной поляризацией $P \cong 0,13$ Кл м^{-2} . Переключение и диэлектрический гистерезис обусловлены вращением диполей H-F вокруг углеродной цепи.

Температура фазового перехода из сегнето- в параэлектрическую фазу лежит в PVDF выше точки плавления. Поэтому исследование сегнетоэлектрических свойств проводилось преимущественно в сополимере P(VDF-TrFE) , винилиден фториде и трифторэтилене со структурной формулой $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n\text{-(CHF-CF}_2)_m$. Этот сополимер является сегнетоэлектриком при содержании TrFE менее 50%. Спонтанная поляризация и температура фазового перехода из сегнето- в параэлектрическую фазу в нем ниже по сравнению с PVDF, так как замещение части водорода фтором понижает дипольный момент цепи [58]. "Спиннинговые" полимерные пленки обнаруживают быстрое сегнетоэлектрическое переключе-

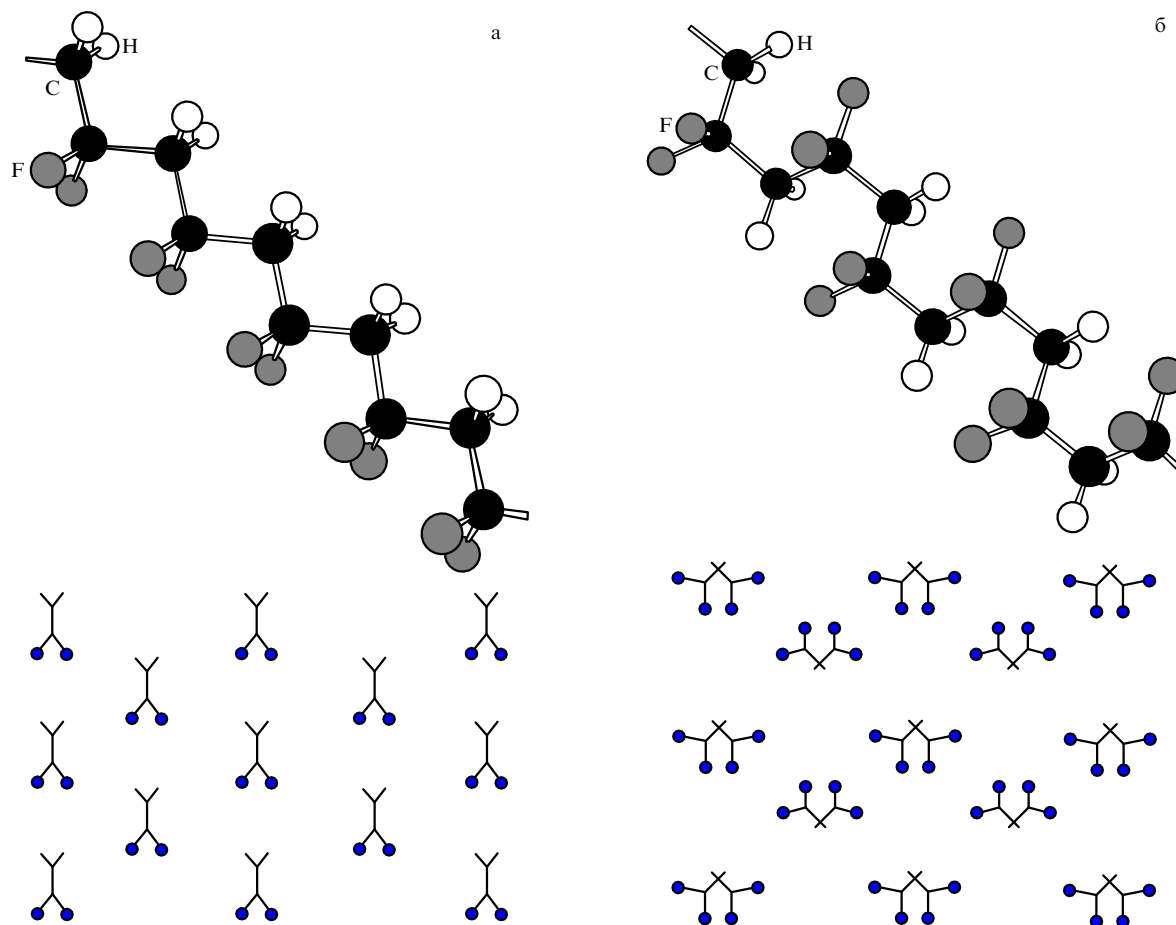


Рис. 6. (а) Структура PVDF в сегнетоэлектрической фазе (транс-транс конформации). (б) Структура PVDF в параэлектрической фазе (транс-гош конформации).

чение (~ 1 мкс), которое зависит от толщины пленки и электрического поля [41].

Наиболее изученные сополимеры имеют соотношение VDF–TrFE примерно 70 : 30. Этот сополимер имеет спонтанную поляризацию $P \cong 0,1$ Кл м⁻² и обнаруживает фазовый переход из сегнето- в параэлектрическую фазу при $T_c \cong +100^\circ\text{C}$ с большим температурным гистерезисом. При фазовом переходе структура полимера меняется. Транс-транс (TTTT) полярная конфигурация (рис. 6а) переходит в неполярную транс-гош (TG $\bar{T}\bar{G}$) структуру (рис. 6б). Элементарная ячейка сополимера несколько больше, чем у полимера PVDF ввиду того, что ионный радиус фтора больше водородного.

В "спиннинговых" пленках сополимера P(VDF–TrFE 75 : 25) был найден размерный эффект. Для пленок с толщиной $L > 600$ А Кимура [7] обнаружил рост коэрцитивного поля с уменьшением их толщины (рис. 7). Так как получение "спиннинговых" пленок тоньше 600 А невозможно, то изучение размерного эффекта в более тонких пленках сополимера не производилось.

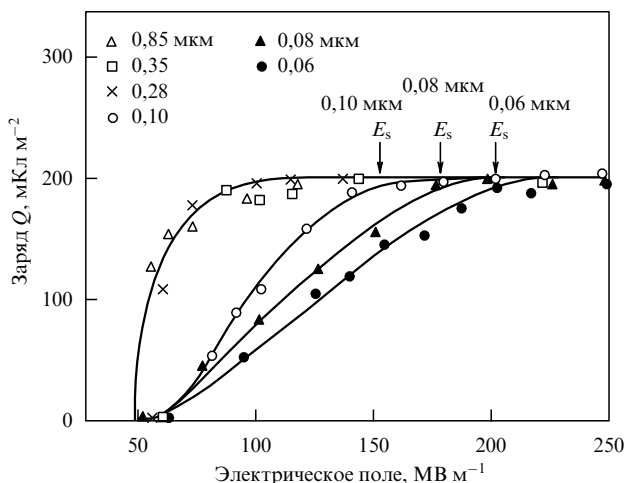


Рис. 7. Зависимость переключенной поляризации в сополимере P(VDF–TrFE 75 : 25) от внешнего поля для пленок разной толщины [7].

В 1995 г. кристаллические пленки сегнетоэлектрического полимера P(VDF–TrFE) были выращены методом Ленгмюра–Блоджетт. Эти пленки обнаружили сегнетоэлектрические свойства, близкие к "спиннинговым" пленкам, включая переключение и сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода [59, 60]. Как отмечалось во введении, техника Ленгмюра–Блоджетт впервые позволила получить сверхтонкие сегнетоэлектрические пленки толщиной вплоть до одного монослоя — 5 А. Тем самым, была открыта возможность изучить размерный эффект в новой шкале толщин и проверить существование критической толщины.

5. Сегнетоэлектрические пленки Ленгмюра – Блоджетт

Пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) — хорошо известные структуры, получающиеся в результате последовательного переноса монослоев с поверхности раздела газ–жидкость на твердую подложку. Одна из наиболее важных особенностей этого метода — возможность

изменять структуру пленок ЛБ с точностью до одного монослоя при контроле как молекул, так и их ориентации в одном монослое [61–63].

Высококачественные тонкие пленки сегнетоэлектрика P(VDF–TrFE 70 : 30) готовились горизонтальным методом Ленгмюра–Шеффера (один из вариантов метода ЛБ), схема которого показана на рис. 8а, в условиях прецизионного контроля наноструктуры [59, 64]. Сегнетоэлектрические пленки ЛБ были приготовлены из раствора сополимера в водном растворе диметилсульфоксида с концентрацией 0,01 % [59]. Для раствора в трижды дистиллированной воде исследовалась изотерма давление–площадь (рис. 8б), снимавшаяся для определения условий наиболее плотной упаковки молекул в монослой на поверхности раствора. При комнатной температуре эти условия выполнялись при поверхностном давлении 5 мН м⁻¹ и площади 5,7 А² на структурную единицу [59]. (Пленки, приготовлявшиеся при значительно большем давлении, были неоднородны и немонослойны [65].) Для электрических измерений монослой переносился на стекло или кремний с напыленным алюминием. На верхнюю поверхность пленки в качестве второго электрода напылялся алюминий. Пленки, предназначенные для наблюдения в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ), наносились на графитовые подложки, полученные при расколе графита по слойно-

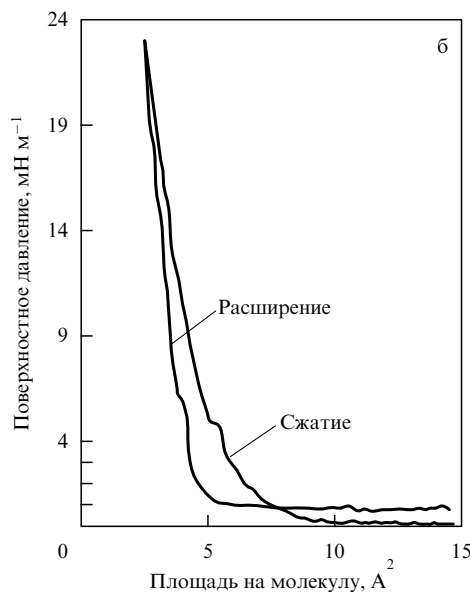
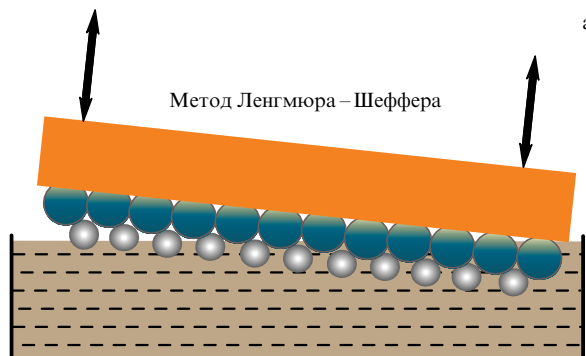


Рис. 8. (а) Схема метода Ленгмюра–Шеффера. (б) Изотерма давление–площадь для P(VDF–TrFE 70 : 30) [59].

сти. Исследование структуры методами рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции производилось на пленках ЛБ, нанесенных на подложку из монокристалла кремния с различной ориентацией. Методика выращивания этих пленок подробнее описана в [59, 61, 66].

Структура сегнетоэлектрических пленок ЛБ исследовалась с помощью СТМ с атомным разрешением [67–69], рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции [69–71] и в сканирующем электронном микроскопе. Пленки обнаруживают высокую кристалличность и ориентацию. Спонтанная поляризация перпендикулярна поверхности пленки. Тем не менее нельзя исключить наличие доменов с разной ориентацией параллельных цепей. Сегнетоэлектрические пленки ЛБ обнаруживают сегнетоэлектрический переход первого рода. Характер фазового перехода подтверждается наличием температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости [59, 60], полным переключением поляризации ниже $T_c = 80^\circ\text{C}$ [60, 67] и наблюдением двойных петель гистерезиса в температурной области между T_c и критической точкой при 145°C [72].

Исследования в СТМ с атомным разрешением обнаруживают совершенную структуру пленок с углеродными цепями, расположенными параллельно в плоскости пленки, как показано на рис. 9 [68]. Расстояние между мономерами $\sim 2,6$ Å показывает хорошее упорядочение вдоль цепей и соответствует структурным данным, полученным ранее для "спиннинговых" пленок. Тем не менее некоторые СТМ-изображения (подобно представленному на рис. 10а) обнаруживают некоторое разупорядочение между цепями, когда расстояние между соседними цепями изменяется в пределах 3,5–4,3 Å. Это видно также из фурье-преобразования изображения в СТМ (рис. 10б), хорошо согласующегося с электронно-дифракционным снимком (рис. 10в). Структура, изображенная на рис. 10б, в, представляет собой линии, перпендикулярные направлению цепей полимера и подтверждает хорошее упорядочение вдоль цепей. Однако

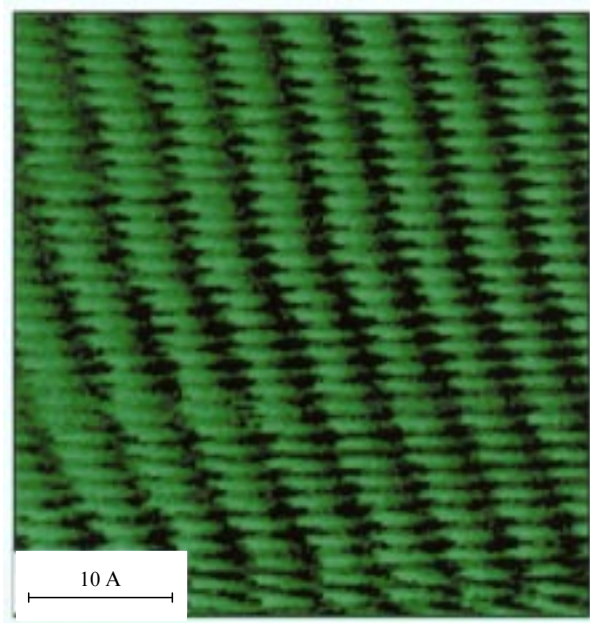


Рис. 9. Изображение монослоя P(VDF – TrFE 70 : 30) на графитовой подложке в СТМ [68].

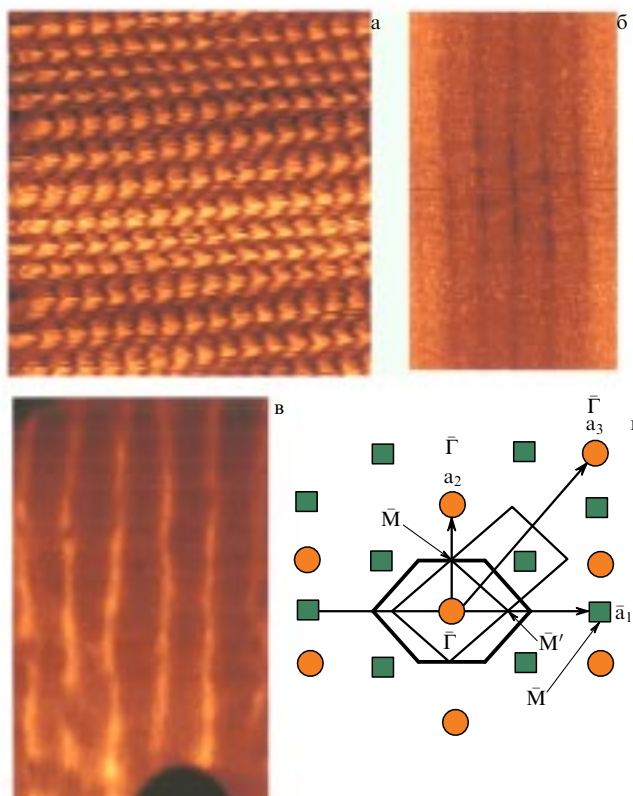


Рис. 10. (а) Изображение двух монослоев P(VDF – TrFE 70 : 30) на графите в СТМ. (б) Фурье-преобразование изображения в СТМ. (в) Электронная дифракция на пленке P(VDF – TrFE 70 : 30) из пяти монослоев на Si-подложке (100). (г) Поверхностная зона Бриллюэна в пленке P(VDF – TrFE 70 : 30) из пяти монослоев на Si-подложке (100) [69].

структура, изображенная на рис. 10, "б" и "с" также показывает разупорядочение в направлении, перпендикулярном к цепям. Яркие пятна вдоль линий на электронно-дифракционном изображении (рис. 10в) указывают, тем не менее, на наличие дальнего порядка в направлении, перпендикулярном цепям.

Нужно подчеркнуть, что в противоположность "спиннинговым" пленкам пленки ЛБ не содержат аморфной фазы и поэтому более стабильны. Тем не менее отжиг пленок ЛБ влияет на их физические свойства. После нескольких отжигов пленки ЛБ становятся стабильными. Можно предположить, что отжиг стабилизирует равновесную структуру кристалла, упорядочивая структуру между цепями.

Как рентгеновская [71], так и нейтронная [70] дифракция показывает хорошее упорядочение вдоль направления [010] (перпендикулярном поверхности пленки) с расстоянием между монослоями (т.е. с периодом "b" элементарной ячейки) $\sim 4,5$ Å, что согласуется со структурой "спиннинговых" пленок [73]. Рисунок 11 показывает соответствующие дифракционные пики, полученные при комнатной температуре с помощью тета-два-тета геометрии. Анализ рентгеновских данных показывает, что структурная когерентная длина в направлении [010] составляет ~ 300 Å. Исследование рентгеновской структуры проводилось для пленок, состоящих из 5 монослоев (~ 25 Å) и 150 монослоев (~ 750 Å). Рисунок 12 показывает гистерезис в температурной зависимости расстоя-

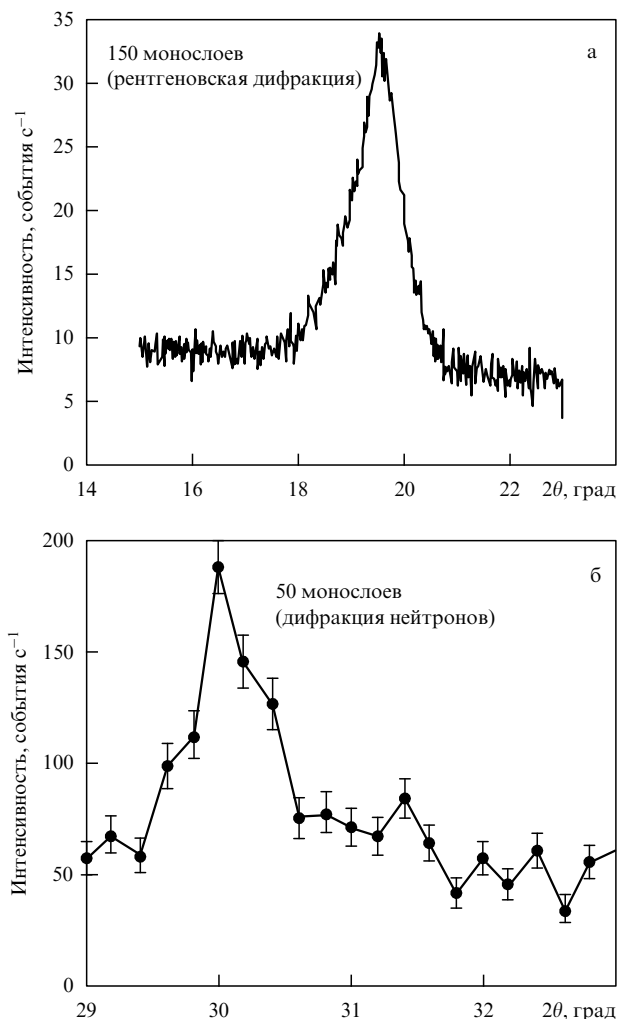


Рис. 11. (а) Пик рентгеновской дифракции по схеме тета-два-тета для пленки ЛБ из 150 монослоев P(VDF–TrFE 70:30) на Si [71]. (б) Нейтронный дифракционный пик по схеме тета-два-тета для пленки ЛБ из 50 монослоев P(VDF–TrFE 70:30) на Si [70].

ния между монослоями (или периода "b") для 5 (рис. 12а) и 150 (рис. 12б) монослоев [71]. Это гистерезис, наблюдавшийся Леграном в "спиннинговых" пленках [73], является следствием метастабильного сосуществования сегнетоэлектрической (4,5 Å, рис. 6а) и параэлектрической (4,6–4,9 Å, рис. 6б) фаз при фазовом переходе первого рода.

Наличие сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода подтверждается также диэлектрическими измерениями [59, 60, 67, 74, 75]. Фазовый переход первого рода виден из диэлектрической аномалии, показанной на рис. 13а [59, 60, 72] и регистрируется по пику пироотклика, рис. 13б [76]. Температурный гистерезис и сосуществование фаз следует из диэлектрических измерений (рис. 13а). Пленка ЛБ, состоящая из 30 монослоев, обнаруживает максимум диэлектрической проницаемости для $T = +113^\circ\text{C}$ при нагревании и для $T = +75^\circ\text{C}$ при охлаждении. Этот температурный гистерезис находится в разумном согласии с областью сосуществования фаз, полученной из рентгеновской дифракции (см. рис. 12).

Сдвиг температуры фазового перехода с полем $T_c = T_c(E)$ виден из штриховых кривых на рис. 13а. На

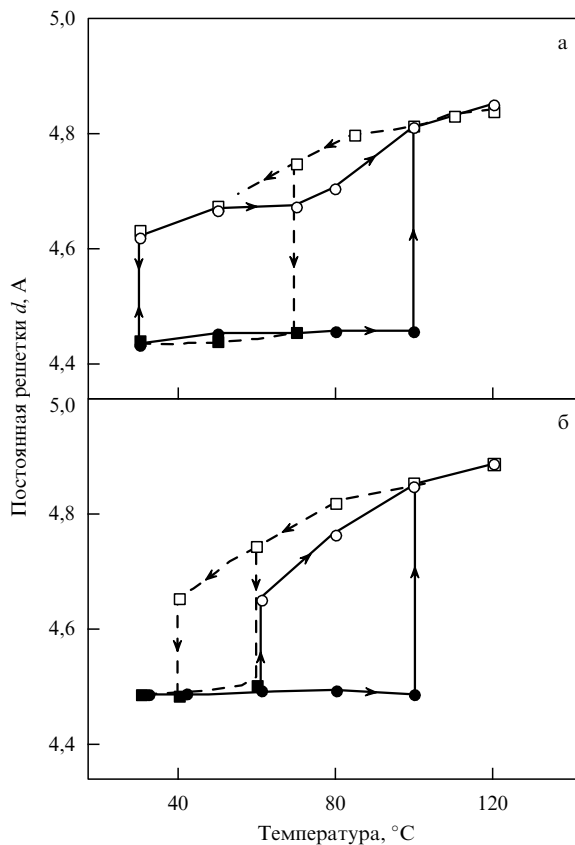


Рис. 12. Изменение параметра решетки в направлении [010] в области фазового перехода для пленки ЛБ из P(VDF–TrFE 70:30) (а) 5 монослоев, (б) 150 монослоев [71].

диаграмме T – E сегнетоэлектрическая фаза существует ниже критической температуры T_{cr} . Существование этой критической точки (E_{cr} , T_{cr}) было предсказано Гинзбургом [20, 21] и Девонширом [13, 25, 26]. Сдвиг T_c с электрическим полем и существование критической точки ранее были обнаружены в ВаTiO₃ [77] и КДР [78, 79], двух собственных сегнетоэлектриках с фазовым переходом первого рода, а также в сегнетоэлектрических жидких кристаллах, имеющих несобственный фазовый переход первого рода [30]. Зависимость $C(E) \cong dP/dE$ (в форме "бабочки"), снятая при разных температурах и показанная на рис. 14, впервые обнаруживает критическую точку в сегнетоэлектрическом полимере и однозначно указывает на характер фазового перехода [72]. В отсутствие поля ниже температуры фазового перехода $T_{c0} = +80 \pm 10^\circ\text{C}$ наблюдается обычная петля диэлектрического гистерезиса, дающая два пика в зависимости $C = C(E)$ при $E = E_c$, где E_c — коэрцитивное поле. Выше T_{c0} (температура фазового перехода в отсутствие поля) и ниже критической температуры $T_{cr} \approx +145 \pm 5^\circ\text{C}$ в зависимости емкости от поля $C = C(E)$ наблюдаются четыре пика из-за двойной петли диэлектрического гистерезиса [77]. Выше критической точки диэлектрический гистерезис не наблюдается (рис. 14). Эти измерения позволяют построить E – T фазовую диаграмму при атмосферном давлении (рис. 15). Критическая точка находится в центре эллипса и имеет координаты $T_{cr} \approx +145 \pm 5^\circ\text{C}$ и $E_{cr} \approx 0,93 \pm 0,1 \text{ ГВ м}^{-1}$. В таблице 1 приведены значения dT_c/dE , E_{cr} , T_{cr} для сополимера P(VDF–TrFE 70:30) и для сравнения эти же значения для ВаTiO₃ [14, 77], КДР

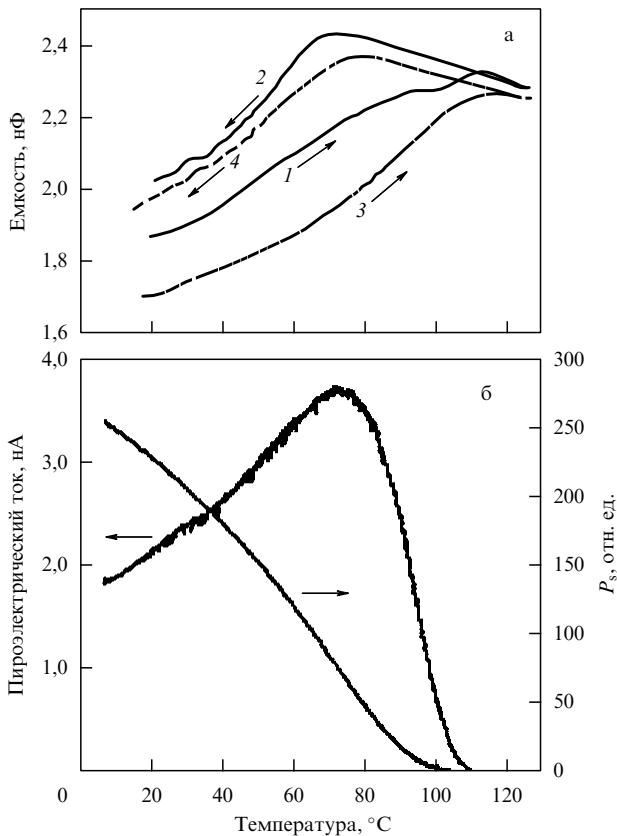


Рис. 13. (а) Температурная зависимость емкости в отсутствие поля (кривые 1 и 2) и под напряжением 5 В (кривые 3 и 4). Пленка ЛБ из 30 монослоев P(VDF – TrFE 70 : 30) [72]. (б) Температурная зависимость пироэлектрического отклика по методу Чиновеца [76].

[78, 79] и сегнетоэлектрического жидкого кристалла. Сегнетоэлектрические полимеры обнаруживают более широкую температурную область существования индуцированных полем фазовых переходов по сравнению с BaTiO₃, КДР и жидкими кристаллами [30] из-за относительно слабого ван-дер-ваальсовского взаимодействия в полимерах [41].

В "спиннинговых" пленках PVDF и сополимеров пьезо- и пироэлектрические эффекты исследовались подробно [52, 80]. Однако их механизм остается не до конца выясненным из-за разного вклада кристаллической и аморфной фаз [81–83].

Пьезо- и пироэлектрические коэффициенты в пленках ЛБ, состоящих из 30 монослоев P(VDF–TrFE 70:30), измерялись в [76] методами интерферометрии и температурной модуляции. Тензор пьезоэлектрических коэффициентов определяется [84] как

$$d_{kij}^{\tau} = \left[\frac{\partial S_{ij}}{\partial E_k} \right]_{\tau}, \quad (5.1)$$

где S_{ij} — тензор деформаций, E_k — электрическое поле и индекс τ означает, что изменения сделаны при постоянном напряжении (низкая частота поля). В [76] измерялся коэффициент d_{333} , где индекс 3 соответствует направлению, перпендикулярному пленке. Температурная зависимость спонтанной поляризации определялась путем интегрирования пироэлектрического коэффициента по температуре (рис. 13б). Соответственно тензор пиро-

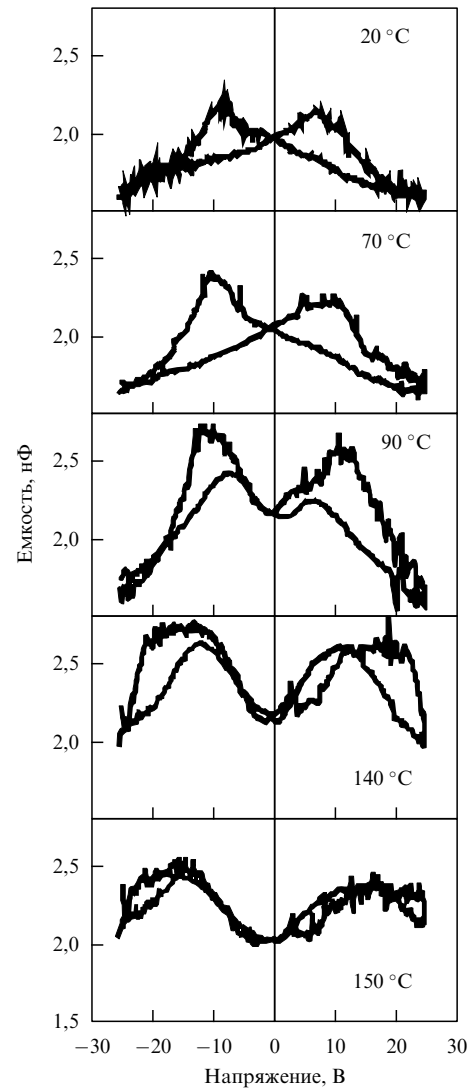


Рис. 14. Гистерезис емкости в форме "бабочки" в интервале температур от $T_c = +80^\circ\text{C}$ до критической точки $T_{cr} = +145 \pm 5^\circ\text{C}$ [72].

электрических коэффициентов [84]

$$p_i^{\tau} = \left[\frac{\partial P_i}{\partial T} \right]_{\tau}, \quad (5.2)$$

где P_i — спонтанная поляризация. В [76] измерялся пироэлектрический коэффициент p_3 . В таблице 2 производится сравнение пьезо- и пироэлектрических коэффициентов пленок ЛБ и "спиннинговых" пленок. Таблица показывает, в общем, хорошее соответствие их сегнето- и пьезоэлектрических свойств. Пьезо- и сегнетоэлектрические сигналы вдоль оси спонтанной поляризации при данной температуре пропорциональны величине поляризации. Это видно из рис. 16а, демонстрирующего гистерезис d_{33} и p_3 как функций приложенного напряжения. Из величины переключаемого заряда, а также из температурной зависимости p_3 была определена спонтанная поляризация $P_s \approx 0,1$ Кл м⁻² при +25 °C.

В сегнетоэлектрических пленках ЛБ сегнетоэлектрическое переключение сопровождается переключением проводимости, явлением ранее не наблюдавшимся в сегнетоэлектриках [60]. Рисунок 16б демонстрирует это

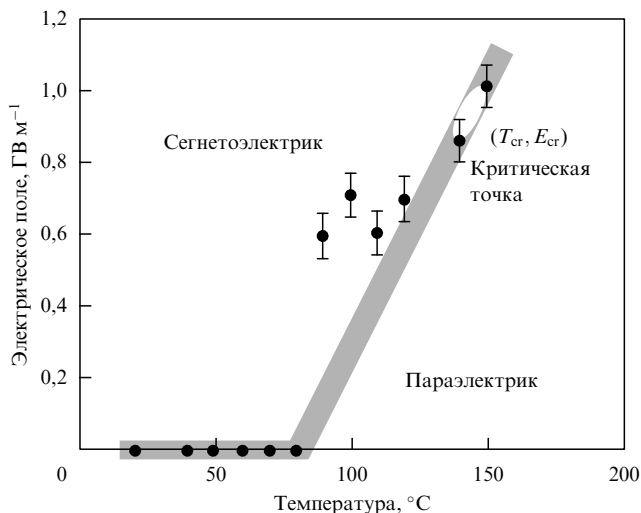


Рис. 15. Фазовая диаграмма $E-T$ для пленки ЛБ из 30 монослоев P(VDF-TrFE 70:30) [72].

явление. Переключение поляризации сопровождается изменением проводимости на три порядка. Отсюда следует, что проводимость определяется направлением поляризации и этот вывод подтверждается динамикой переключения.

Представляется, что явление переключения проводимости связано с барьером, который создает непереключающийся монослой, граничащий с нижним или верхним электродом (рис. 16б). Это предположение подтверждают три наблюдения [60].

1. Переключение проводимости в направлении "off" много быстрее, чем в направлении "on", так как для состояния "off" достаточно переключения одного монослоя.

2. По этой же причине динамика сегнетоэлектрического переключения и переключения проводимости различна в состояниях "on" и "off". В состоянии "off" переключение проводимости от высокой к низкой происходит быстрее, чем сегнетоэлектрическое переключение, а в состоянии "on" время обоих переключений примерно одинаково.

3. Рост пленок в режиме ЛБ всегда приводит к их частичной поляризации в направлении "on". Это подтверждается также тем, что петли гистерезиса в достаточно тонких пленках ЛБ (менее 20 монослоев) всегда асимметричны [74]. Механизм образования таких пограничных непереключаемых полей монослоев пока неясен.

Высокая проводимость в состоянии "on" может быть связана с туннельным током через пленку в соответствии с механизмом Фаулера-Нордгейма [85], реализующимся в других тонких органических пленках [86]. Это

Таблица 2. Сравнение пьезоэлектрических и пироэлектрических коэффициентов пленок Ленгмюра-Блоджетт (30 монослоев) и "спиннинговых" пленок

| Материал | $d_{33}, 10^{-9} \text{ м В}^{-1}$ | $p_3, \text{ мкКл м}^{-2} \text{ К}^{-1}$ | $P_s, \text{ Кл м}^{-2}$ |
|-----------------------|------------------------------------|---|--------------------------|
| Пленки ЛБ | 20 ± 2 [76] | 20 ± 4 [76] | 0,1 [76] |
| "Спиннинговые" пленки | 40 [83] | 35 [97] | 0,1 [41] |

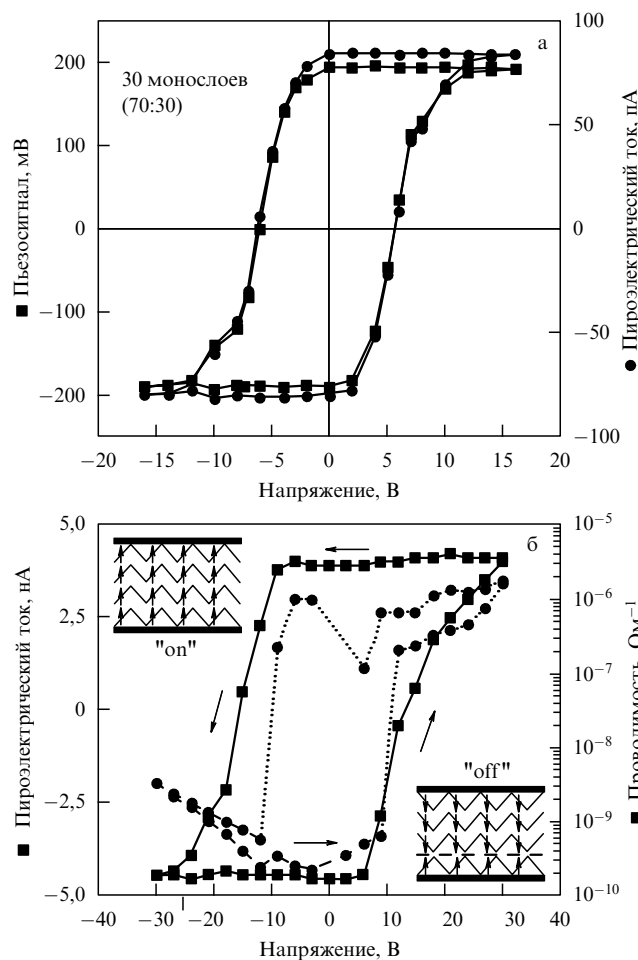


Рис. 16. (а) Петли гистерезиса пьезоэлектрического коэффициента d_{33} и пироэлектрического коэффициента p_3 . (б) Гистерезис пироэлектрического отклика (квадраты) и проводимости (кружки) в пленке ЛБ сополимера из 30 монослоев. Ориентация цепей полимера в состоянии "on" и "off" [60].

не исключает прыжкового механизма проводимости, экспоненциально зависящего от температуры. В состоянии "off" непереключаемый монослой образует барьер, контролирующей туннельную или термически активированную прыжковую проводимость. В принципе роль электродов не исключена, но в [60] не было замечено

Таблица 1. Параметры сегнетоэлектрического фазового перехода в пленках P(VDF-TrFE 70:30), полученных методом Ленгмюра-Блоджетт, а также в "спиннинговых" пленках, ВаTiO₃, кристаллах КДР и сегнетоэлектрических жидких кристаллах (СЖК)

| Материал | $T_{c0}, ^\circ\text{C}$ | $T_{cr}, ^\circ\text{C}$ | $E_{cr}, \text{ В м}^{-1}$ | $dT_c/dE, \text{ мК В}^{-1}$ |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Пленки ЛБ | $+80 \pm 10$ | $+145 \pm 5$ | $(0,93 \pm 0,1) \times 10^9$ | $(7,0 \pm 2) \times 10^{-8}$ |
| "Спиннинговые" пленки [41] | +102 | Нет данных | Нет данных | 12×10^{-8} |
| ВаTiO ₃ [77] | +108 | +116 | $0,6 \times 10^6$ | $6,5 \times 10^{-4}$ |
| КДР [78, 79] | -61 | -60 | $0,83 \times 10^6$ | $1,25 \times 10^{-6}$ |
| СЖК [30] | +55,0 | +55,8 | $5,0 \times 10^6$ | $1,6 \times 10^{-7}$ |

влияния материала электродов на переключение проводимости и сделан вывод, что это явление связано с указанным выше внутренним механизмом. Аналогичное переключение проводимости недавно наблюдалось в тонких пленках PZT [87].

Переключение, о котором сообщалось выше, производилось на очень низкой частоте, менее 0,01 Гц, так как большинство пленок ЛБ показывают очень медленное переключение. "Спиннинговые" пленки, напротив, показывают наносекундное переключение [88] и экспоненциальную зависимость обратного времени переключения от поля, связанную с зародышеобразованием [41, 88]. Для некоторых пленок ЛБ наблюдалось быстрое переключение со временем 1–500 мкс, но это исследование еще не завершено.

Подобно полимерным "спиннинговым" пленкам и другим сегнетоэлектрическим пленкам (см. рис. 7) [7] сегнетоэлектрические пленки ЛБ сополимера P(VDF-TrFE) обнаруживают размерный эффект. В интервале 150–30 монослоев (75–15 нм) уменьшение толщины пленки ЛБ приводит к некоторому уменьшению T_c и диэлектрической проницаемости. Особенно заметен размерный эффект в росте коэрцитивного поля E_c с уменьшением толщины, как показано на рис. 17. Данные для "спиннинговых" пленок (взяты из [7]) в точке $L = 60$ нм хорошо согласуются с данными для пленок ЛБ. В целом эти данные хорошо укладываются в степенную зависимость $E_c \sim L^{-0.7}$. Но в области $L < 10$ нм пленки ЛБ не обнаруживают размерного эффекта. Коэрцитивное поле E_c в этой области не зависит от толщины. Это, в частности, указывает на двумерную природу сверхтонких пленок ЛБ.

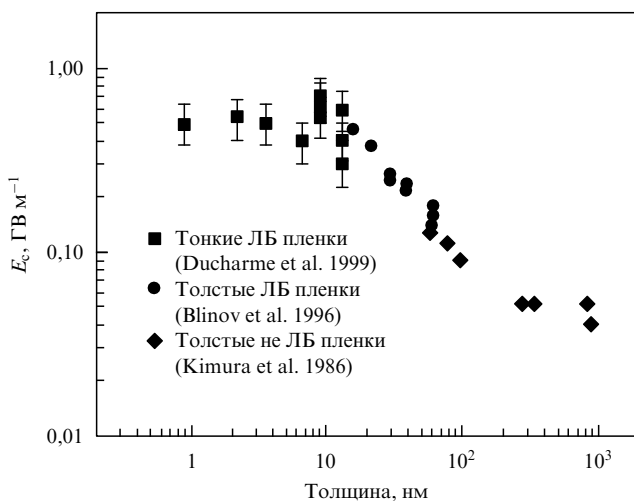


Рис. 17. Зависимость коэрцитивного поля от толщины в пленках ЛБ и "спиннинговых" пленках сегнетоэлектрического сополимера [90].

6. Двумерные сегнетоэлектрические пленки

Технология Ленгмюра–Блоджетт позволяет, таким образом, не только исследовать размерный эффект в новой шкале ($L < 200$ А), но и проверить предсказанное теорией существования критической толщины L_c (см. раздел 3). В [68] размерный эффект был исследован для сополимера P(VDF-TrFE 70:30) в области 2–30 моно-

слоев (1–15 нм). Измерения диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрического отклика и диэлектрического гистерезиса указывают на существенно двумерный характер этих сегнетоэлектрических пленок.

Рисунок 18а показывает, что для пленок, состоящих из 30–2 монослоев, наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода с большим температурным гистерезисом. Для 30 монослоев $T_c \approx +77^\circ\text{C}$ при охлаждении ($T_c = +108^\circ\text{C}$ при нагревании), для 2 монослоев $T_c \approx +68^\circ\text{C}$ при охлаждении ($T_c = +98^\circ\text{C}$ при нагревании). Рисунок 19 показывает очень слабую зависимость температуры фазового перехода T_c от числа монослоев. Температурная зависимость пьезоэлектрического отклика, показанная на рис. 18б, регистрирует фазовый переход для 30, 5 и 2 монослоев при близкой температуре. Таким образом, сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода при $T_c \approx +80^\circ\text{C}$ обнаружен в пленке ЛБ, состоящей из 2 монослоев ($L \approx 10$ А), что ставит под сомнение существование критической толщины, по крайней мере, в исследованном сегнетоэлектрическом сополимере.

Петли диэлектрического гистерезиса, показанные на рис. 18в, для 30 и 5 монослоев являются насыщенными, а для 2 монослоев — не вполне насыщенными. Петли гистерезиса для 5 и 2 монослоев несимметричны по вертикальной оси, возможно, из-за взаимодействия с нижним или верхним электродом. Это согласуется с динамикой переключения поляризации и проводимости (см. рис. 16) [60, 74]. Максимальное значение поляризации, определенное из петель гистерезиса, соответствует 50% поляризации, при которой все диполи ориентированы перпендикулярно поверхности пленки. Наши данные не исключают, таким образом, существование компоненты поляризации в плоскости пленки, как это имеет место в ультратонких магнитных пленках [89].

Рисунки 18а, б указывают на существование в сверхтонких пленках (30 монослоев и ниже) нового фазового перехода при $T \approx +20^\circ\text{C}$. Диэлектрическая проницаемость и пьезоэлектрический отклик обнаруживают здесь максимум и температурный гистерезис ($\sim +20^\circ\text{C}$ при охлаждении, $\sim +28^\circ\text{C}$ при нагревании). Рисунок 18в показывает, что при $+25^\circ\text{C}$ пленки (2–30 монослоев) обнаруживают сегнетоэлектрическое переключение. В [68] сделан вывод о том, что при $+20^\circ\text{C}$ имеет место поверхностный сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода. Вывод был основан на следующих наблюдениях: диэлектрические аномалии при $T \approx +20^\circ\text{C}$ растут по мере уменьшения числа монослоев; аномалии имеют хорошо выраженный температурный гистерезис; аномалии обнаруживает как диэлектрическая проницаемость, так и пьезоэлектрический отклик. Имеются и другие доказательства существования поверхностного фазового перехода, на которых мы остановимся в следующем разделе.

Одной из наиболее интересных особенностей диэлектрических свойств сверхтонких сегнетоэлектрических пленок ЛБ в интервале от 30 до 2 монослоев является отсутствие размерного эффекта и очень высокое значение коэрцитивного поля $E_c = 0,9 \pm 0,2$ ГВ м⁻¹, приближающееся к собственному значению коэрцитивного поля $E_c \approx 1$ ГВ м⁻¹ в отсутствие зародышеобразования. Рисунок 17 показывает, что в этом интервале толщин коэрцитивное поле E_c не зависит от толщины пленки и приближается к собственному значению Ландау–Гинз-

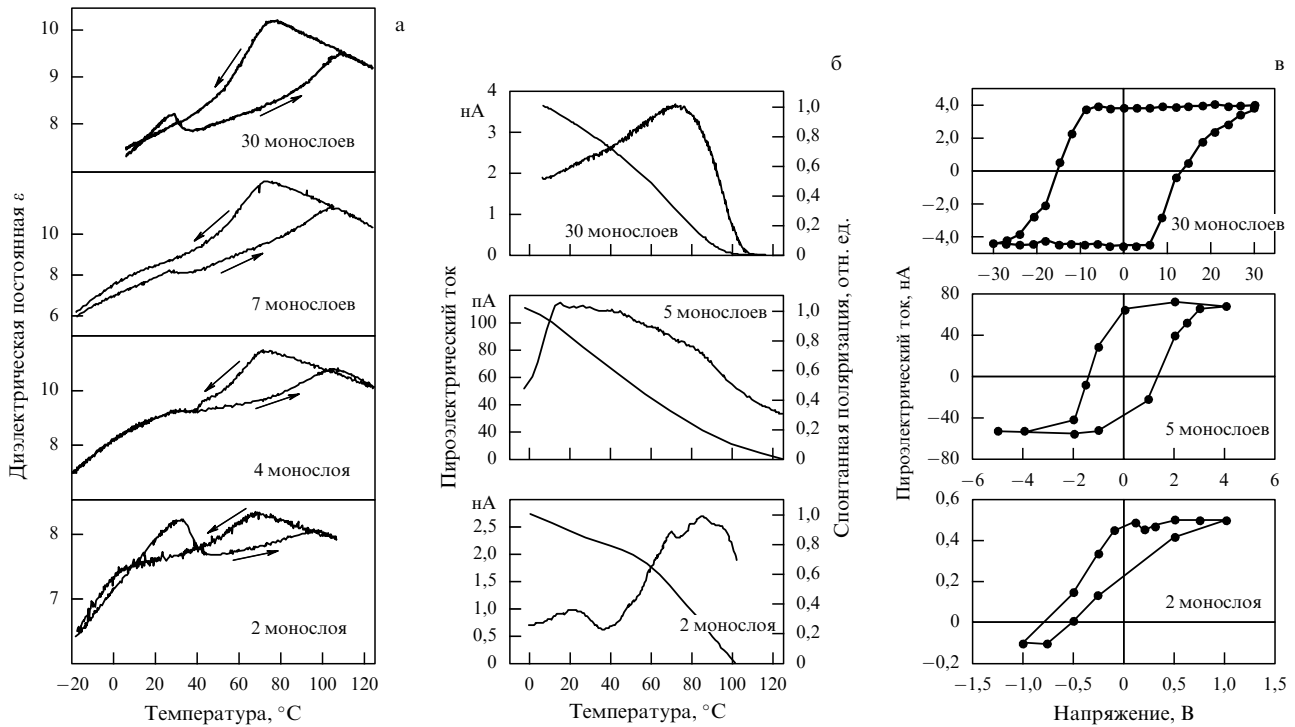


Рис. 18. (а) Температурная зависимость диэлектрической постоянной в пленке ЛБ (2, 4, 7, 30 монослоев) [68]. (б) Пироэлектрический отклик и спонтанная поляризация в пленках ЛБ (2, 5, 30 монослоев) [68]. (в) Гистерезис поляризации при +25 °С, измеренный по методу Чиновеца, в пленках ЛБ (2, 5, 30 монослоев) [68].

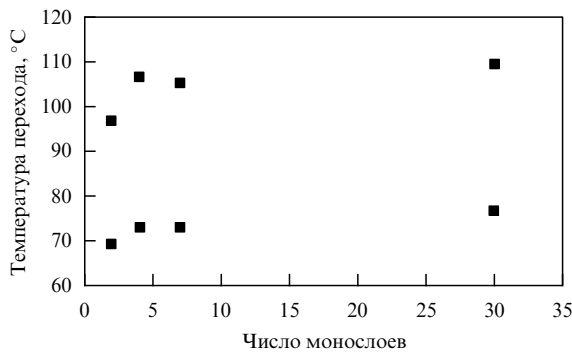


Рис. 19. Зависимость температуры фазового перехода T_c от толщины пленки ЛБ [68].

бурга ($0,5 \text{ ГВ м}^{-1}$ при $T = T_0$). Это означает, что переключение этих пленок ЛБ существенно не зависит от зародышеобразования и кинетики доменов (см. раздел 2). Рассмотрим это подробнее.

Собственное коэрцитивное поле определяется из экстремумов (2.7) [90]:

$$E_c = \frac{P_0}{\chi_0} f(t), \tag{6.1}$$

$$f(t) \cong \frac{3}{25} \sqrt{\frac{3}{5}} \left[1 - \frac{25}{24} t \right], \tag{6.2}$$

где $t = 4\alpha\gamma/\beta^2 = 4\gamma(T - T_0)/\epsilon_0 C \beta^2$ — приведенная температура, $P_0 = \sqrt{-\beta/\gamma}$ — спонтанная поляризация при $t = 0$ ($T = T_0$) и $\chi_0 = \gamma/2\beta^2$ — диэлектрическая восприимчивость при $t = 0$. Линейная аппроксимация (6.1) показана на рис. 20 сплошной линией. Экспериментальные значения E_c , обозначенные на рис. 20 квадратами, были

получены для 30 монослоев из диэлектрических петель типа "бабочка" в широком интервале температур. Сплошная линия на рис. 20 была построена для (6.1) и (6.2) с помощью значений T_0 , C , β и γ , определенных из независимых измерений диэлектрической проницаемости [68], температуры фазового перехода [68] и критической точки [72]. Эти значения для пленок ЛБ и "спиннинговых" пленок приведены в табл. 3. Показанное на рис. 20 хорошее соответствие рассчитанных (сплошная линия) и измененных значений E_c (квадраты) указывает на то, что коэрцитивное поле имеет собственное значение.

Какова причина того, что механизм переключения, зависящий от зародышеобразования и характеризующийся несобственным значением коэрцитивного поля, при $L \lesssim 10 \text{ нм}$ переходит в другой механизм, не завися-

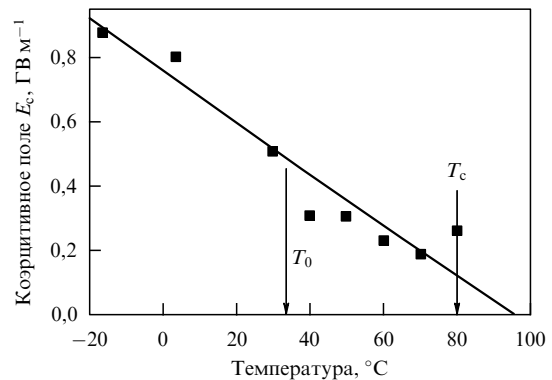


Рис. 20. Температурная зависимость собственного коэрцитивного поля E_c (сплошная линия) и экспериментальные значения E_c (квадраты), измеренные для пленки ЛБ сополимера из 30 монослоев [90].

Таблица 3. Коэффициенты Ландау–Гинзбурга для сополимеров P(VDF–TrFE)

| Константы | Пленки ЛБ, сополимер (70:30) | "Спиннинговые" пленки, сополимер (65:35) [40] |
|--|---------------------------------|---|
| Константа Кюри–Вейса C | 1500 ± 300 К [68] | 3227 К |
| Температура Кюри T_0 | $+30 \pm 7$ °С [72] | $+40$ °С |
| Температура фазового перехода T_c | $+78 \pm 2$ °С [68, 72] | $+102$ °С |
| Спонтанная поляризация P_s | $0,1$ Кл м ⁻² | $0,1$ Кл м ⁻² |
| β , м ⁵ Кл ⁻² Ф ⁻¹ | $(-1,1 \pm 0,3) \times 10^{12}$ | $-1,5 \times 10^{12}$ |
| γ , м ⁹ Кл ⁻⁴ Ф ⁻¹ | $(6,2 \pm 1,5) \times 10^{13}$ | $1,9 \times 10^{14}$ |

ций от зародышеобразования и характеризующийся собственным коэрцитивным полем? Даже в самых тонких "спиннинговых" пленках толщиной $L = 60$ нм коэрцитивное поле $E_c \approx 0,1$ ГВ м⁻¹ [7] значительно ниже собственного значения $0,5$ ГВ м⁻¹, вычисленного из (6.1). В интервале $10 \text{ нм} < L < 60$ нм коэрцитивное поле пленок ЛБ обнаруживает размерный эффект и растет с уменьшением числа монослоев. В этом интервале доминирует механизм зародышеобразования. Для более тонких пленок ЛБ, $L < 10$ нм, с уменьшением объема процесс зародышеобразования становится энергетически менее выгодным [91, 92] и исключается вовсе.

Полученные результаты приводят к следующим выводам. Во-первых, в сегнетоэлектрических пленках ЛБ толщиной до 1 нм (наиболее тонких из всех изученных до сих пор сегнетоэлектрических пленок) критическая толщина не обнаружена. Во-вторых, в интервале $1 \text{ нм} \leq L \leq 10$ нм размерный эффект отсутствует (вопреки предсказаниям, сделанным для объемных пленок в разделе 3). Поэтому эти пленки ЛБ являются существенно двумерными сегнетоэлектриками. В-третьих, в области двумерности эти пленки обнаруживают собственное значение коэрцитивного поля, т.е. процесс их переключения существенно не зависит от зародышеобразования и движения доменов. Вопрос о микроскопическом механизме такого собственного переключения остается открытым.

Двумерность пленок ЛБ означает, что их сегнетоэлектрические свойства обусловлены взаимодействием в пределах монослоя. Взаимодействие между монослоями, по-видимому, является слабым. Представляется поэтому, что модель Изинга [36] является более привлекательной для описания сегнетоэлектричества в двумерных полимерных пленках, где движение диполей ограничено их вращением вокруг оси углеродной цепи. Мы полагаем, что модель Изинга может быть развита в двух направлениях. Во-первых, с использованием анизотропной константы связи (подобно обменному интегралу в ферромагнетизме) с сильным взаимодействием в монослое и слабым взаимодействием между слоями. Во-вторых, с использованием чисто двумерной модели, вводя поправку на слабое взаимодействие между монослоями с помощью среднего поля. Флуктуации в двумерной модели не разрушают упорядочения, как это имеет место в изотропном ферромагнетике Гейзенберга [3], так как взаимодействие существенно анизотропно и вращение диполей имеет одну степень свободы в отличие от двух степеней свободы у магнитных диполей.

7. Поверхностный фазовый переход в сегнетоэлектрических пленках

В [68] предполагалось, что фазовый переход в сегнетоэлектрических ЛБ пленках при $\sim +20$ °С имеет поверхностную природу. Поверхностные фазовые переходы известны и наблюдались в ферромагнитных материалах [4] и в кремнии при переходе поверхности из неметаллического в металлическое состояние [93, 94].

Поверхностная природа низкотемпературного фазового перехода в пленках ЛБ, приготовленных из сегнетоэлектрического сополимера P(VDF–TrFE) была подтверждена в [69, 71, 95, 96] с помощью таких чувствительных к поверхности спектроскопических методов, как фотоэмиссионная спектроскопия, обратная фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением и измерение работы выхода. Здесь мы суммируем эти данные.

Обратная фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением указывает на изменение электронной зонной структуры поверхности при $+20$ °С. Во-первых, при переходе $T \approx 20$ °С из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое происходит удвоение периода вдоль цепочки и, соответственно, уменьшение почти вдвое поверхностной зоны Бриллюэна. На рисунке 10г [69] жирными линиями показана поверхность зона Бриллюэна при $T < +20$ °С. Центр зоны отмечен кружком. Зона Бриллюэна для $T > +20$ °С очерчена тонкими линиями, ее центр отмечен квадратами. Для наглядности показана также вторая зона Бриллюэна. Эти результаты были получены для пленки ЛБ из 5 монослоев, нанесенных на подложку из кремния. Вдоль направления \bar{a}_1 зоны (параллельно цепи полимера) расстояние между центрами зоны уменьшается с $1,30 \pm 0,04$ Å до $0,73 \pm 0,05$ Å. Во-вторых, имеет место существенное изменение электронной зонной структуры в поверхностном слое. Происходит увеличение плотности состояний на уровне Ферми и сдвиг незаполненных состояний зоны проводимости вниз по направлению к уровню Ферми. Рост работы выхода подтверждает наличие фазового перехода и изменения на поверхности ориентации диполей Н–F.

Результаты, полученные в [69, 71, 95, 96], приводят к выводу, что поверхностный фазовый переход в пленках ЛБ сополимера P(VDF–TrFE) связан с вращением полярных групп вокруг оси полимера и сопровождается преобразованием полярной транс-транс структуры в неполярную транс-гош структуру.

Это точно такое же изменение структуры, какое Ловингер [42] предложил для высокотемпературного фазового перехода в "спиннинговых" пленках. Остается не до конца выясненной взаимосвязь между исчезновением полного дипольного момента в точке поверхностного фазового перехода $T = +20$ °С и удвоением периода. Не исключается возможность существования в параэлектрической фазе поверхностного антисегнетоэлектрического упорядочения. Это могло бы означать, что мы имеем дело с собственным фазовым переходом из сегнето- в параэлектрическую фазу.

8. Заключение

Технология пленок Ленгмюра–Блоджетт позволяет получить ультратонкие сегнетоэлектрические пленки, являющиеся двумерными сегнетоэлектриками. В сегне-

тоэлектрических пленках Ленгмюра – Блуджетт, приготовленных из сополимера P(VDF–TrFE), не найдена критическая толщина, предсказанная теорией среднего поля. Это не означает, однако, что критический размер не существует в других сегнетоэлектрических кристаллах и пленках.

Фазовый переход на поверхности сегнетоэлектрика впервые наблюдался в пленках Ленгмюра – Блуджетт, приготовленных из сополимера. Однако неизвестно, в каком числе монослоев имеет место поверхностный фазовый переход. Возможно, метод стоячих рентгеновских волн поможет ответить на этот вопрос. Эти результаты не исключают существование поверхностных фазовых переходов в других сегнетоэлектриках.

Авторы благодарны В.Л. Гинзбургу за интерес к работе и предложение написать настоящий обзор. Авторы также благодарны Е.Г. Максимова за ценные замечания.

Работа поддержана Национальным научным фондом (США), Центром исследования и анализа материалов (США), Военно-морским исследовательским центром (США) и ИНТАС.

Список литературы

- Dürr W et al. *Phys. Rev. Lett.* **62** 206 (1989)
- Farle M, Baberschke K *Phys. Rev. Lett.* **58** 511 (1987)
- Mermin N D, Wagner H *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133 (1966)
- Dowben P A, McLroy D N, Li D, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 24 (Eds J K A Gschneidner, L Eyring) (Amsterdam: Elsevier, 1997) p. Ch. 159
- Ishikawa K, Yoshikawa K, Okada N *Phys. Rev. B* **37** 5852 (1988)
- Tanaka M, Makino Y *Ferroelectrics Lett.* **24** 13 (1998)
- Kimura K, Ohigashi H *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** 383 (1986)
- Scott J F *Phase Transitions* **30** 107 (1991)
- Tilley D R, in *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties* (Eds C Paz de Araujo, J F Scott, G F Taylor) (Amsterdam: Gordon and Breach, 1996) p. 11
- Scott J F *Physica B* **150** 160 (1988)
- Onsager L *Phys. Rev.* **65** 117 (1944)
- Valasek J *Phys. Rev.* **15** 537 (1920)
- Devonshire A F *Adv. Phys.* **3** 85 (1954)
- Lines M E, Glass A M *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon, 1977)
- Fridkin V M *Ferroelectric Semiconductors* (New York: Consultants Bureau, 1980)
- Valasek J *Phys. Rev.* **17** 475 (1921)
- Blinc R, Zeks B *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (Amsterdam: North-Holland, 1974)
- Xu Y *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Amsterdam: North-Holland, 1991)
- Strukov B A, Levanyuk A P *Ferroelectric Phenomena in Crystals* (Berlin: Springer-Verlag, 1998)
- Ginzburg V L *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **15** 739 (1945) [*J. Phys. USSR* **10** 107 (1946)]
- Ginzburg V L *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **19** 36 (1949)
- Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Part I* (Oxford: Pergamon, 1980)
- Landau L D *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **7** 627 (1937)
- Landau L D *Phys. Z. Sowjuz.* **11** 545 (1937)
- Devonshire A F *Philos. Mag.* **40** 1040 (1949)
- Devonshire A F *Philos. Mag.* **42** 1065 (1951)
- Gerzanich E I, Fridkin V M *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **8** 553 (1968) [*JETP Lett.* **8** 337 (1968)]
- Strukov B A, Amin M, Koptsik V A *Phys. Status Solidi* **27** (1968)
- Keve E T et al. *Commun. Solid State Phys.* **8** 1517 (1970)
- Bahr C, Heppke G *Phys. Rev. A* **39** 5459 (1989)
- Cottam M G, Tilley D R, Zeks B *J. Phys. C* **17** 1793 (1984)
- Tilley D R *Phase Transitions in Thin Films in Ferroelectric Ceramics* (Basel: Birkhäuser, 1993)
- Duiker H M "Static and dynamic properties of ferroelectric thin film memories" PhD Thesis (University of Coloradoq, 1989)
- Qu B D et al. *Ferroelectrics* **152** 219 (1994)
- Scott J F et al. *Phys. Rev. B* **35** 4144 (1987)
- Wang C L, Zhong W L, Zhang P L *J. Phys.: Cond. Matter* **3** 4743 (1992)
- Li S et al. *Phys. Lett. A* **212** 341 (1996)
- Li S et al. *Philos. Mag. B* **76** 47 (1997)
- DeGennes P G *Solid State Commun.* **1** 132 (1963)
- Furukawa T *Ferroelectrics* **57** 63 (1984)
- Furukawa T *Phase Transitions* **18** 143 (1989)
- Lovinger A J *Science* **220** 1115 (1983)
- Lovinger A J, in *Developments in Crystalline Polymers* Vol. 1 (Ed. D C Bassett) (London: Elsevier Applied Science, 1982)
- Wang T T, Herbert J M, Glass A M *The Applications of Ferroelectric Polymers* (New York: Chapman and Hall, 1988)
- Nalwa H S *Ferroelectric Polymers* (New York: Marcel Dekker, 1995)
- Sessler G M *Electrets* (Berlin: Springer-Verlag, 1987)
- Furukawa T, Date M, Fukada E *Ferroelectrics* **57** 63 (1980)
- Yagi T, Tatemoto M, Sako J *Polymer J.* **12** 209 (1980)
- Lovinger A J *Macromol.* **16** 1529 (1983)
- Verkhovskaya K A, Danz R, Fridkin V M *Fiz. Tverd. Tela* **29** 2198 (1987) [*Sov. J. Solid State* **29** 1268 (1987)]
- Berry M H, Gookin D N, in *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials* (Proc. SPIE, Vol. 971, Ed. G Khanarian) (Bellingham, Wash.: SPIE, 1988) p. 154
- Bergman J G, McFee J H, Crane G R *Appl. Phys. Lett.* **18** 203 (1971)
- Verkhovskaya K A et al. *Ferroelectrics* **134** 7 (1992)
- Litt M H, Hsu C, Basu P J. *Appl. Phys.* **48** 2208 (1977)
- Esayan S, Scheinbeim J I, Newman B A *Appl. Phys. Lett.* **67** 623 (1995)
- Hachiya S J. *Soc. Inform. Disp.* **1** 295 (1993)
- Fernandez M V, Suzuki A, Chiba A *Macromol.* **20** 1806 (1987)
- Tashiro K, Takano K, Kobayashi M *Ferroelectrics* **57** 297 (1984)
- Palto S et al. *Ferroelectrics Lett.* **19** 65 (1995)
- Bune A et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 3975 (1995)
- Blinov L M *Usp. Fiz. Nauk* **155** 443 (1988) [*Sov. Phys. Usp.* **31** 623 (1988)]
- Roberts G G *Langmuir – Blodgett Films* (New York: Plenum, 1990)
- Petty M C *Langmuir – Blodgett Films: An Introduction* (Cambridge: Cambridge University Press, 1996)
- Ducharme S et al. *Ferroelectrics* **202** 29 (1997)
- Advincula R C et al., in *Organic Thin Films: Structure and Applications* (ACS Symposium Series, Vol. 695, Ed. C W Frank) (Washington, DC: American Chemical Society, 1998) p. 192
- Sorokin A V "Langmuir – Blodgett deposition of ferroelectric polymer films" PhD Thesis (Moscow: Institute of Crystallography, 1997)
- Palto S et al. *Europhys. Lett.* **34** 465 (1996)
- Bune A et al. *Nature (London)* **391** 874 (1998)
- Choi J et al. *Phys. Lett. A* **249** 505 (1999)
- Borca C N et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 347 (1999)
- Choi J et al. *Phys. Rev. B* (1999) (submitted)
- Ducharme S et al. *Phys. Rev. B* **57** 25 (1998)
- Legrand J F *Ferroelectrics* **91** 303 (1989)
- Blinov L M et al. *Thin Solid Films* **284–285** 474 (1996)
- Sorokin A V et al. *Mol. Mater.* **6** 61 (1996)
- Bune A V et al. *J. Appl. Phys.* **85** 7869 (1999)
- Merz W J *Phys. Rev.* **91** 513 (1953)
- Okada K, Sugie H *Phys. Lett. A* **37** 337 (1971)
- Gladkii V V, Sidnenko E V *Sov. J. Solid State* **13** 2592 (1971)
- Kawai H *Jpn. J. Appl. Phys.* **8** 975 (1969)
- Tashiro K et al. *Macromol.* **13** 691 (1980)
- Fukada E *Phase Transitions* **18** 135 (1989)
- Furukawa T, Seo N *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** 675 (1990)
- Nye P *Physical Properties of Crystals* (London: Oxford Press, 1967)
- Fowler R H, Nordheim L *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **119** 173 (1928)
- Isono Y, Nakano H *J. Appl. Phys.* **75** 4557 (1994)
- Wang C L et al. *Phys. Lett. A* **254** 297 (1999)
- Furukawa T et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** L661 (1985)

89. Allenspach R, Bishof A *Phys. Rev. Lett.* **69** 3385 (1992)
90. Ducharme S et al. *Phys. Rev. Lett.* (1999) (submitted)
91. Tagantsev A K *Integr. Ferroelectrics* **16** 237 (1997)
92. Tagantsev A K *Ferroelectrics* **184** 79 (1996)
93. Kevan S D, Stoffel N G *Phys. Rev. Lett.* **53** 702 (1984)
94. Kevan S D *Phys. Rev. B* **32** 2344 (1985)
95. Choi J et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 1328 (1998)
96. Choi J et al. *Phys. Rev. B* **59** 1819 (1998)
97. Kohler R et al. *J. Korean Phys. Soc.* **32** 1744 (1998)

Two-dimensional ferroelectrics

L.M. Blinov, V.M. Fridkin, S.P. Palto

*Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskiĭ prosp. 59, 117333 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 135-1500. Fax (7-095) 135-10 11
E-mail: fridkin@ns.crys.ras.ru*

A.V. Bune, P.A. Dowben, S. Ducharme

*Department of Physics and Astronomy, Behlen Laboratory of Physics,
Center for Material Research and Analysis, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln,
NE 68588-0111, USA
Tel. 402-472-8590. Fax 402-472-2879
E-mail: ducharme@unlinfo.unl.edu*

The investigation of the finite-size effect in the ferroelectric crystals and films has been limited by the experimental conditions. The smallest demonstrated ferroelectric crystals had diameter ~ 200 Å and the thinnest ferroelectric films were ~ 200 Å thick, macroscopic sizes on an atomic scale. Langmuir – Blodgett deposition of films one monolayer at a time has resulted in high quality ferroelectric films as thin as 10 Å, made from poly(vinylidene fluoride) and its copolymers. These ultrathin films permitted the ultimate investigation of the finite-size effects on the atomic thickness scale. The Langmuir – Blodgett films also revealed the fundamental two-dimensional character of ferroelectricity in these materials by demonstrating that there is no so called critical thickness; films as thin as two monolayers (1 nm) are ferroelectric with transition temperature near that of the bulk material. The films exhibit all the main properties of ferroelectricity with a first-order ferroelectric-paraelectric phase transition: polarization hysteresis (switching); the jump in spontaneous polarization at the phase transition temperature; thermal hysteresis in the polarization; the increase of the transition temperature with applied field; double hysteresis above the phase transition temperature; the existence of the ferroelectric critical point. The films also exhibit a new phase transition associated with the two-dimensional layers.

PACS numbers: **75.70.-i, 77.80.-e**

Bibliography — 97 references

Received 8 August 1999