

ДИСПЕРСИЯ ВРЕМЕНИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И СОХРАНЕНИЕ БИСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ

А. Р. Гейвандов^{a}, С. П. Палто^a, С. Г. Юдин^a, Л. М. Блинов^{a,b}*

*^aИнститут кристаллографии Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

*^bINFN, Physical Department, University of Calabria
I-87046, Italy*

Поступила в редакцию 1 декабря 2003 г.

С помощью метода нелинейной диэлектрической спектроскопии исследованы переключение поляризации и сохранение каждого из двух заполяризованных состояний в сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Установлено, что заполяризованные состояния могут в течение продолжительного периода времени сохраняться, однако динамика поляризации в пленках ЛБ толщиной 10–40 нм характеризуется значительной дисперсией времен переключения. Кроме того, для сегнетоэлектрических пленок ЛБ характерна выраженная асимметрия переключения в состоянии с противоположным направлением поляризации. Для объяснения экспериментальных результатов предлагается модель переключения поляризации, основанная на учете энергии взаимодействия сегнетоэлектрического полимера с граничными поверхностями. В работе также обсуждается влияние неоднородности структуры пленок ЛБ на динамику сегнетоэлектрического переключения.

PACS: 77.80.Fm, 77.80.Bh, 85.50.Gk, 77.84.Jd

1. ВВЕДЕНИЕ

Пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) изготавливаются методом последовательного переноса органических мономолекулярных слоев с границы раздела двух субфаз (обычно вода–воздух) на твердую подложку. Таким образом, пленки ЛБ представляют собой стопки монослоев, химический состав и молекулярная ориентация в которых может быть проконтролирована [1, 2]. Это позволяет создавать модельные образцы для фундаментальных исследований.

Важным достижением явилось открытие сегнетоэлектрических пленок ЛБ [3]. Первые сегнетоэлектрические пленки ЛБ были приготовлены из сополимера винилиденфторида и трифторэтилена (ПВДФ/ТрФЭ). Сополимеры ПВДФ/ТрФЭ широко исследованы благодаря их сегнетоэлектрическим свойствам [4] и применениям в качестве пьезоэлектрических преобразователей [5]. Ранее пленки из

ПВДФ/ТрФЭ в основном приготавливались с помощью центрифуги или нанесения из раствора. Эти методы не позволяют получить сплошную пленку толщиной менее 50 нм. С применением метода ЛБ стало возможным изучать сегнетоэлектричество в сверхтонких пленках [3] толщиной порядка 1 нм, что фактически привело к открытию двумерного сегнетоэлектричества. Так, было показано, что пленки ЛБ, приготовленные из ПВДФ/ТрФЭ, являются высококристаллическими и проявляют выраженные сегнетоэлектрические свойства, такие как фазовый переход первого рода, пиро- и пьезоэлектрический эффекты [6, 7]. Именно отсутствие критической толщины, ниже которой исчезает сегнетоэлектричество, явилось доказательством двумерной природы сегнетоэлектричества в пленках ЛБ из ПВДФ/ТрФЭ [3]. До сих пор изучение этих пленок не касалось деталей процесса переключения поляризации и продолжительности (долговечности) сохранения заполяризованных состояний. В этой работе мы представляем первые результаты таких исследований,

*E-mail: ageivandov@yandex.ru

полученные с помощью метода нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС). Ранее метод НДС использовался нами для измерения коэффициентов Ландау–Гинзбурга в модели сегнетоэлектрического фазового перехода в пленках ЛБ [7].

Работа состоит из двух основных частей. В разд. 2 представлены экспериментальные результаты, полученные с помощью метода НДС. В разд. 3 мы обсуждаем модели переключения поляризации и результаты численного моделирования динамики переключения. Наблюдаемые особенности переключения потребовали учета поверхностного взаимодействия и структурной неоднородности пленок. Учет пространственной неоднородности пленок позволяет ответить и на некоторые вопросы, возникающие при применении однородной модели Ландау–Халатникова [8] для описания динамики переключения в пленках ЛБ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Подготовка образцов

Мы исследовали пленки ЛБ сополимера ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30, состоящие из 20 монослоев¹⁾. Мономолекулярные слои последовательно переносились с поверхности воды на поверхность стеклянной подложки с напыленным алюминиевым электродом при комнатной температуре (20–22 °С) и поверхностном давлении равном 3 мН/м.

В данной работе вместо горизонтального метода нанесения, когда плоскость подложки параллельна водной поверхности во время переноса монослоя, мы использовали классический метод Ленгмюра–Блоджетт и установку, описанную в работе [9]. Перенос монослоев осуществлялся путем вытягивания подложки из воды (перенос по Z-типу) так, чтобы нормаль к поверхности подложки была ориентирована под углом примерно 45° к поверхности воды. Это способствовало улучшению однородности пленок. Сверху на полимерную пленку ЛБ напылялся второй алюминиевый электрод. Общая площадь перекрытия электродов равнялась $0.01 \pm 0.0005 \text{ см}^2$. Значение диэлектрической проницаемости предполагалось равным 10 (эта величина установлена для объемных образцов), при этом измеренная емкостным методом толщина пленок составляла 30 нм. Конструкция образца показана на рис. 1а.

¹⁾ Мы предполагаем, что на поверхности воды образуется лишь один монослой, хотя в силу слабой амфифильности молекул полимера не исключаются локальные образования из нескольких монослоев.

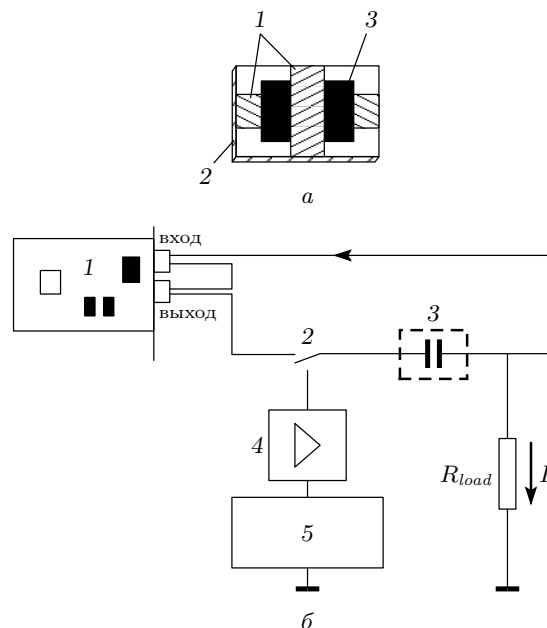


Рис. 1. а — Схема конструкции образца: 1 — алюминиевые электроды, 2 — стеклянная подложка, 3 — пленка ЛБ. б — Схема установки для измерения методом НДС: 1 — звуковая карта компьютера и программа PhysLab в роли синхронного детектора и генератора, 2 — ключ для переключения между цепями поляризации и измерения, 3 — образец, 4 — усилитель, 5 — генератор импульсного напряжения, R_{load} — сопротивление нагрузки

2.2. Экспериментальная установка

Электрическая схема измерений показана на рис. 1б. Общий ток в цепи определяется соотношением

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

где I_R и I_C — соответственно, активная и реактивная компоненты тока, R — омическое сопротивление пленки, U — напряжение, приложенное к пленке. В выражении (1) электрическая емкость C зависит от приложенного напряжения, и реактивная компонента тока может быть выражена следующим образом:

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

где $C_0 = C(U = 0)$. В (2) мы ограничились лишь членами первого порядка в разложении полевой зависимости емкости.

В случае, если к образцу приложено синусоидальное напряжение $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$, где U_0 — амплитуда, а ω — круговая частота, 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 тока на фундаментальной частоте ω , можно независимо измерять два первых слагаемых в (3), пропорциональных, соответственно, активным потерям и емкости образца. Эти составляющие имеют взаимный фазовый сдвиг равный 90° и легко разделяются синхронным детектированием. Третье слагаемое в (3) отражает нелинейный вклад и наблюдается на более высоких гармониках. Известно, что в общем случае компоненты вектора электрической индукции внутри нелинейного диэлектрика записываются следующим образом:

$$D_i = P_{s,i} + \varepsilon_{ij} E_j + \chi_{ijk} E_j E_k + \dots, \quad (4)$$

где ε_{ij} и χ_{ijk} — тензоры, соответственно, линейной диэлектрической проницаемости и восприимчивости второго порядка. Здесь и далее в работе предполагается суммирование по повторяющимся индексам. Для учета нелинейного характера электрической емкости полезно ввести тензор дифференциальной проницаемости:

$$\varepsilon_{ij}^* = \frac{\partial D_i}{\partial E_j} \approx \varepsilon_{ij} + \chi_{ijk} E_k. \quad (5)$$

С учетом нашей геометрии, в которой ось z нормальна подложке и соответствует значениям индексов равным 3, производная электрической емкости в (3) может быть выражена следующим образом:

$$\frac{dC}{dU} \propto \frac{\partial \varepsilon_{33}^*}{\partial E_3} \approx \chi_{333}. \quad (6)$$

Таким образом, с учетом (6) последний нелинейный член в (3) имеет вид

$$I_{2\omega} \approx \frac{\omega S U_0^2}{d^2} \varepsilon_0 \chi_{333} \sin(2\omega t), \quad (7)$$

где S — площадь перекрытия электродов, d — толщина пленки и $\varepsilon_0 \approx 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Выражение (7) отражает фундаментальное свойство метода НДС. Подобно методу генерации второй оптической гармоники метод НДС позволяет измерять диэлектрическую восприимчивость второго порядка, которая характеризует нецентросимметричные среды. Мы хотим подчеркнуть, что в случае

неоднородных пленок, состоящих из доменов, из-за усреднения симметрия всей системы может быть выше, чем отдельных доменов. По этой причине при наблюдении сигнала на второй гармонике важно иметь упорядоченные или поляризованные образцы.

Метод НДС основан на фазочувствительных измерениях первой и высших гармоник. При изучении сегнетоэлектричества удобно ввести величины, определяемые через отношения измеряемых синхронным детектором фурье-компонент следующим образом [7]:

$$A_2 = \frac{-\sqrt{2} \Phi_{2x}}{2 \left(\sqrt{2} \Phi_{1y} - \omega \varepsilon_0 \frac{U_0 S}{d} \right)^3} \frac{U_0}{d} (\omega S)^2, \quad (8)$$

$$A_3 = \frac{\sqrt{2} \Phi_{3y}}{3 \left(\sqrt{2} \Phi_{1y} - \omega \varepsilon_0 \frac{U_0 S}{d} \right)^4} \frac{U_0}{d} (\omega S)^3, \quad (9)$$

$$A_4 = \frac{\sqrt{2} \Phi_{4x}}{15 \left(\sqrt{2} \Phi_{1y} - \omega \varepsilon_0 \frac{U_0 S}{d} \right)^5} \frac{U_0}{d} (\omega S)^4, \quad (10)$$

$$A_5 = \frac{-2\sqrt{2} \Phi_{5y}}{5 \left(\sqrt{2} \Phi_{1y} - \omega \varepsilon_0 \frac{U_0 S}{d} \right)^6} \frac{U_0}{d} (\omega S)^5. \quad (11)$$

Здесь S — площадь перекрытия электродов, d — толщина пленки, $\varepsilon_0 \approx 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, Φ_{1y} , Φ_{2x} , Φ_{3y} , Φ_{4x} , Φ_{5y} — эффективные значения x - и y -фурье-компонент, регистрируемых, соответственно, синхронным детектором от первой до пятой гармоники. Напомним, что x -компонента синфазна опорному сигналу (пропорциональна $\sin(k\omega t)$, где k — номер гармоники), в то время как y -компонента пропорциональна $\cos(k\omega t)$, т. е. имеет фазовый сдвиг по отношению к опорному сигналу равный 90° .

Удобство величин, определяемых с помощью (8)-(11), становится очевидным, когда мы рассматриваем сегнетоэлектричество в рамках модели Ландау-Гинзбурга. В соответствии с моделью Ландау-Гинзбурга вклад в плотность свободной энергии сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией P , может быть представлен в виде

$$F = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 - EP, \quad (12)$$

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

где α_0 , β , γ — температурно-независимые коэффициенты Ландау-Гинзбурга, T_0 — температура Кюри, E — амплитуда электрического поля. И, как это было показано в работе [7], для однородно поляризованного сегнетоэлектрика величины, определяемые

формулами (8)–(11), могут быть выражены следующим образом:

$$A_2 = P_s(3\beta + 10\gamma P_s^2), \quad (13)$$

$$A_3 = \beta + 10\gamma P_s^2, \quad (14)$$

$$A_4 = \gamma P_s, \quad (15)$$

$$A_5 = \gamma, \quad (16)$$

где P_s — спонтанная поляризация.

В данной работе нас, прежде всего, интересовало значение величины A_2 , которая отражает знак и величину компоненты спонтанной поляризации P_s вдоль нормали к пленке. Действительно, поскольку P_s^2 не зависит от ориентации полярной оси, множитель $3\beta + 10\gamma P_s^2$ в (13) при фиксированной температуре может рассматриваться как константа. Нормальная компонента P_s для однородной пленки зависит от ориентации полярной оси относительно нормали к пленке. Реальные пленки неоднородны. Они состоят из многих сегнетоэлектрических доменов с полярными осями, которые случайно распределены в плоскости пленки. Поперечная компонента суммарной поляризации пленки исчезает благодаря осевой симметрии и вектор результирующей (остаточной) поляризации может быть направлен только вдоль нормали к пленке. Таким образом, измеряемое значение A_2 пропорционально значению остаточной поляризации P_r , которая является результатом макроскопического усреднения поляризаций всех сегнетоэлектрических доменов в образце.

В дополнение к методу нелинейной диэлектрической спектроскопии мы также использовали хорошо известный метод Мерца [10] для измерения тока поляризации, чтобы напрямую получать значения суммарной переключаемой поляризации. Это позволило сделать примерную калибровку метода НДС, т. е. установить соотношение между измеряемыми эффективными значениями отклика на второй гармонике и абсолютными значениями остаточной поляризации. В методе Мерца мы использовали напряжение треугольной формы с частотой 80 Гц. Отклик тока измерялся как напряжение на нагрузочном сопротивлении 1.2 кОм, подключенном последовательно с образцом. Петли гистерезиса поляризации были получены после интегрирования токового отклика и вычитания линейных вкладов от емкости и сопротивления образца.

После того как было установлено напряжение пробоя пленки (для наших образцов толщиной 20 мо-

нослоев оно равнялось приблизительно 25 В), мы выбрали несколько режимов, чтобы подробно изучить переключение и релаксацию поляризации. Исследуемые образцы поляризовались одиночным импульсом постоянного напряжения (см. рис. 1б). Импульс формировался генератором 5 (Tektronix AFG-320) и усиливался усилителем 4 до необходимой амплитуды. Ключ 2 позволял переключать цепи для поляризации и измерения образца 3. Измерения методом НДС проводились с помощью программы PhysLab, работающей в среде Windows 98. Эта программа позволяет генерировать синусоидальное напряжение в частотном диапазоне 10 Гц–20 кГц с амплитудой от 1 до 2500 мВ с очень низким коэффициентом гармоник. Синхронный детектор PhysLab дает возможность не только одновременно регистрировать действительную и мнимую компоненты тока на фундаментальной частоте, но и измерять соответствующие компоненты на других гармониках. Суммарный коэффициент собственных нелинейных искажений генератора и регистрирующей системы PhysLab при использовании звуковой карты SB PCI128 фирмы Creative Technologies составляет примерно 0.005 %, что позволяет с большим запасом исследовать нелинейные свойства наших образцов методом НДС. Мы использовали синусоидальное напряжение с частотой 1 кГц и амплитудой от 0.5 до 1.5 В, что гораздо ниже значения коэрцитивного поля, соответствующего приложенному напряжению от 8 до 10 В для образцов толщиной 20 монослоев. Переключение между разными состояниями поляризации осуществлялось с помощью одиночного прямоугольного импульса соответствующего знака и одного из значений амплитуды: 10, 15 или 20 В. Ниже мы обозначаем состояния поляризации как $P^{(+)}$ и $P^{(-)}$ после переключения, соответственно, положительным или отрицательным импульсом (потенциал импульса отсчитывался по отношению к электроду на подложке). Важно подчеркнуть, что знак величин A_2 или Φ_2 не обязательно должен совпадать со знаком поляризации. В экспериментальной части мы увидим, что отрицательный знак сигнала Φ_2 соответствует положительному знаку поляризации (состояние $P^{(+)}$). С точки зрения теории Ландау–Гинзбурга это возможно, если множитель $3\beta + 10\gamma P_s^2$ в (13) имеет отрицательный знак. В нашем случае ПВДФ/ТрФЭ характеризуется сегнетоэлектрическим фазовым переходом первого рода и $\beta < 0$, поэтому знак множителя действительно может быть отрицательным.

2.3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 показана температурная зависимость отклика тока на второй гармонике после поляризации образца одиночным прямоугольным импульсом. Эта зависимость иллюстрирует сегнетоэлектрический фазовый переход в ПВДФ/ТрФЭ (70/30). Отклик второй гармоники уменьшается при 70°C , но остается конечным вплоть до 110°C . Это показывает высокую степень размытости фазового перехода и подтверждает хорошо известное сосуществование фаз в диапазоне температур $70\text{--}110^\circ\text{C}$, где согласно данным рентгеновской дифракции (см. вставку на рис. 2) существуют как сегнетоэлектрическая, так и параэлектрическая фазы. Таким образом, мы можем переключать поляризацию даже в области сосуществования фаз, и метод НДС позволяет наблюдать это.

Петли гистерезиса поляризации, полученные с помощью метода Мерца при комнатной температуре, показаны на рис. 3. Значение остаточной поляризации P_r (при $U = 0$) растет с увеличением амплитуды прикладываемого треугольного напряжения и достигает значения порядка 20 мКл/м^2 , что примерно в четыре раза меньше максимального значения,

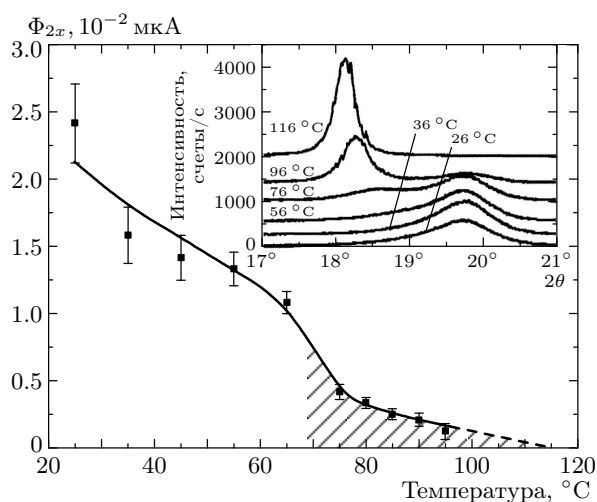


Рис. 2. Температурная зависимость переключаемой поляризации при нагревании для пленок ЛБ, изготовленных из сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30, измеренная методом НДС. Длительность поляризующего импульса 50 мс, амплитуда 20 В. На вставке показана рентгеновская дифракция при различной температуре для образца из 150 монослоев [12], демонстрирующая область сосуществования сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз

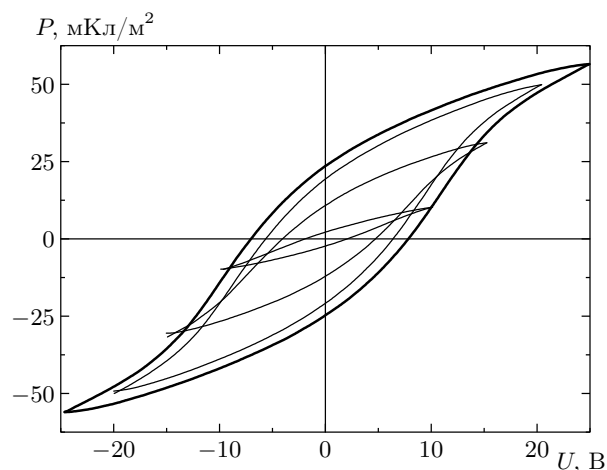


Рис. 3. Петли гистерезиса поляризации в пленках ЛБ из 20 монослоев сополимера ПВДФ/ТрФЭ, измеренные на частоте 80 Гц

приблизительно равного 80 мКл/м^2 [4]. Меньшее значение P_r объясняется частичным переключением сегнетоэлектрических доменов на частоте 80 Гц, при которой измерялись петли. Это предположение также подтверждается данными нелинейной диэлектрической спектроскопии, показанными на рис. 4–6, снятыми для различных значений амплитуды и длительности поляризующего импульса.

Несмотря на то что петли гистерезиса, снятые на частоте 80 Гц, высоко симметричны (см. рис. 3), результаты исследования импульсным переключением, показанные на рис. 4, демонстрируют значительную асимметрию противоположных состояний поляризации. Так, состояние $P^{(-)}$, достигаемое после приложения отрицательного импульса, менее предпочтительно, чем противоположное состояние $P^{(+)}$ (положительный сигнал Φ_2 соответствует состоянию $P^{(-)}$). Если длительность приложенного импульса с амплитудой 10 В меньше 5 с, система не может быть переключена из состояния $P^{(+)}$ в состояние $P^{(-)}$ на длительное время («время жизни» состояния $P^{(-)}$ составляет около 10 с после поляризации, см. рис. 4). С другой стороны, переключение положительным импульсом из состояния $P^{(-)}$ в состояние $P^{(+)}$ возможно даже при длительности импульса 5 мс, хотя значение остаточной поляризации в этом случае намного меньше максимально достижимого, получаемого после поляризации импульсами большой длительности (не менее 500 мс, см. отрицательные кривые Φ_2 на рис. 4). Длительность переключения, которая составляет 50 с для состояния $P^{(-)}$, объясняется тем, что амплитуда напря-

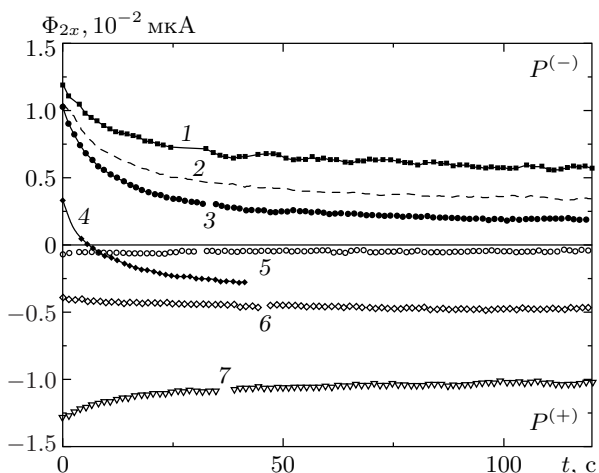


Рис. 4. Релаксация второй гармоники токового отклика после поляризации пленки ЛБ одиночным импульсом различной длительности. Амплитуда импульса $U = 10$ В для поляризации в состояние $P^{(+)}$ (отрицательные значения Φ_2), $U = -10$ В для поляризации в состояние $P^{(-)}$ (положительные значения Φ_2). Кривые соответствуют длительности импульса: 1 — 50 с, 2 — 25 с, 3 — 10 с, 4 — 5 с, 5 — 5 мс, 6 — 10 мс, 7 — 500 мс

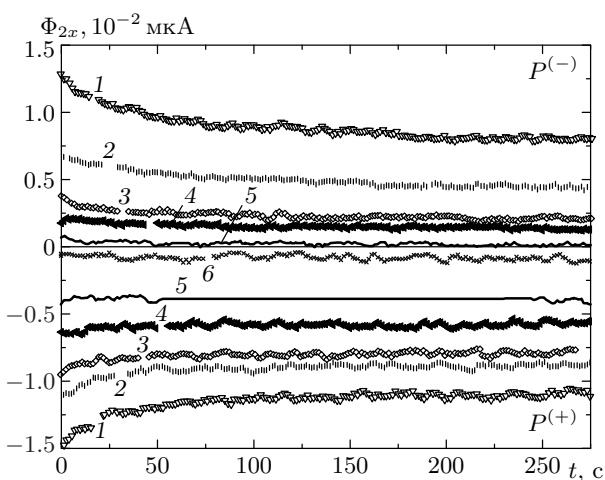


Рис. 5. Релаксация второй гармоники токового отклика после поляризации пленки ЛБ одиночным импульсом различной длительности. Амплитуда импульса $U = 15$ В для поляризации в состояние $P^{(+)}$ (отрицательные значения Φ_2), $U = -15$ В для поляризации в состояние $P^{(-)}$ (положительные значения Φ_2). Кривые соответствуют длительности импульса: 1 — 10 с, 2 — 500 мс, 3 — 50 мс, 4 — 5 мс, 5 — 1 мс, 6 — 0.2 мс

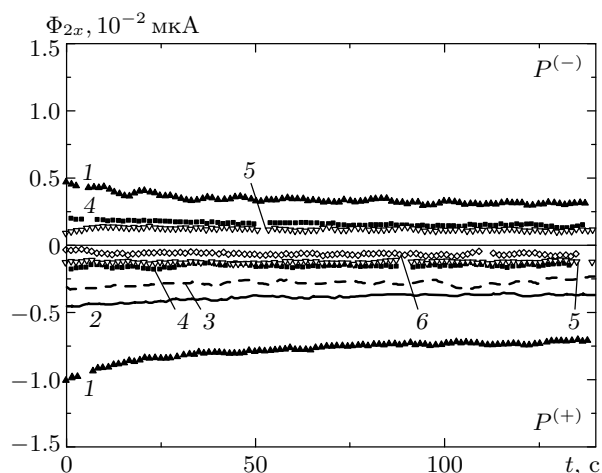


Рис. 6. Релаксация второй гармоники токового отклика после поляризации пленки ЛБ одиночным импульсом различной длительности. Амплитуда импульса $U = 20$ В для поляризации в состояние $P^{(+)}$ (отрицательные значения Φ_2), $U = -20$ В для поляризации в состояние $P^{(-)}$ (положительные значения Φ_2). Кривые соответствуют длительности импульса: 1 — 100 мс, 2 — 10 мс, 3 — 5 мс, 4 — 1 мс, 5 — 0.5 мс, 6 — 0.2 мс

жения прикладываемого импульса (в данном случае -10 В) весьма близка к значению коэрцитивного напряжения, которое равно примерно 8 В (см. рис. 3). Увеличение амплитуды поляризующего напряжения до значений 15 В или 20 В дает гораздо более быстрое переключение (см. данные, представленные на рис. 5, 6). Следует отметить, что при амплитуде импульса 20 В переключаемая поляризация для двух состояний все еще заметна даже при длительности импульса равной лишь 500 мкс. Сравнение данных, показанных на рис. 6 и рис. 3, позволяет сделать примерную калибровку измеряемой величины Φ_2 в методе НДС. В соответствии с данными на рис. 3, значение остаточной поляризации на частоте 80 Гц приблизительно равно 20 мКл/м^2 , что примерно соответствует токовому отклику $\Phi_2 \approx 0.005 \text{ мкА}$ после поляризации импульсом длительностью 10 мс с амплитудой 20 В (см. рис. 6).

Из данных, показанных на рис. 6, можно оценить максимальное значение остаточной поляризации, достигаемое в состоянии $P^{(+)}$, как величину примерно равную 50 мКл/м^2 ($\Phi_2 \approx 0.012 \text{ мкА}$), что на 30% меньше максимального теоретического значения P_s для материала ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30. Из данных, показанных на рис. 4–6, легко видеть, что релаксация поляризации практически прекращается

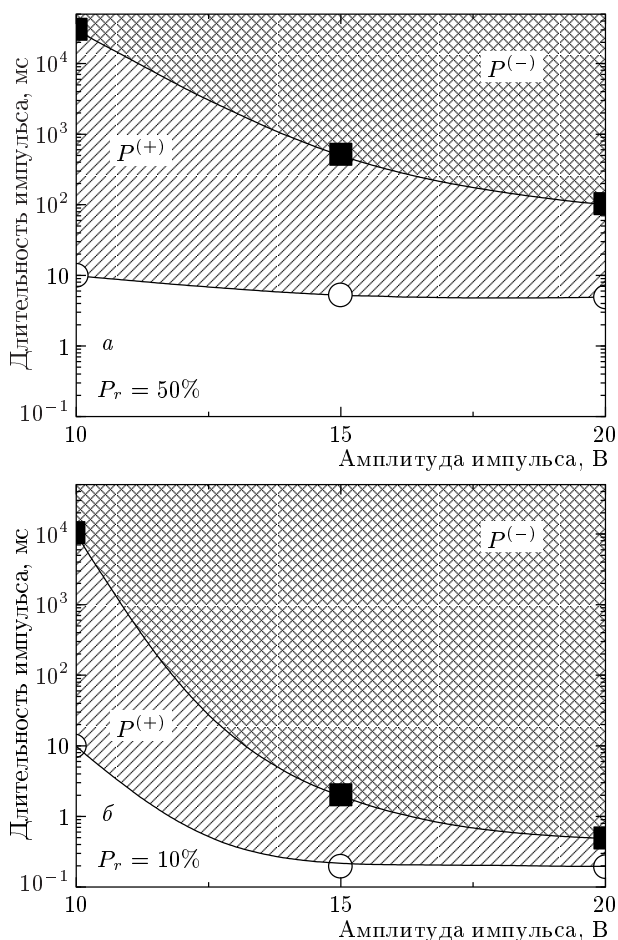


Рис. 7. Диаграммы переключения для состояний поляризации $P^{(+)}$ и $P^{(-)}$. Закрашенные площади определяют значения амплитуды и длительности импульса, необходимые для переключения поляризации. Площадь над линией с окружностями соответствует переключению из состояния $P^{(-)}$ в состояние $P^{(+)}$, а площадь над линией с квадратами — переключению из состояния $P^{(+)}$ в $P^{(-)}$. Уровень остаточной поляризации равен 10% (а) и 50% (б) от достижимой остаточной поляризации (100%), получаемой после импульса длительностью 100 мс с амплитудой 20 В

спустя 100 с после приложения поляризующего импульса. Стабильность метода НДС позволила нам проверить состояние поляризации по прошествии одной недели и убедиться в том, что значение остаточной поляризации изменилось незначительно.

На рис. 7 представлены данные, которые резюмируют результаты, полученные после исследования переключения различными импульсами, и иллюстрируют условия, накладываемые на амплитуду

и длительность поляризующего импульса, необходимые для переключения между двумя состояниями поляризации. Данные на рис. 7а и рис. 7б соответствуют разным уровням остаточной поляризации относительно ее максимального значения. Из этих данных четко видно, что состояния $P^{(+)}$ и $P^{(-)}$ не эквивалентны. Переключение в состояние $P^{(+)}$ более эффективно, т. е. происходит при меньших амплитудах и длительностях поляризующего импульса по сравнению с переключением в аналогичное состояние $P^{(-)}$. Косвенные указания на существование подобной асимметрии следуют также из наблюдавшейся асимметрии петель пьезоэлектрического гистерезиса, записанных для пленок ЛБ толщиной 8–15 монослоев [11]. Асимметрия переключения поляризации может быть объяснена влиянием подложки. Хотя оба электрода сделаны из одного металла, наличие стеклянной подложки и последовательный метод нанесения слоев могут нарушать симметрию всей системы в целом. Другими словами, нижняя граница раздела Al–пленка ЛБ, которая ближе к подложке, может отличаться от верхней (нужно отметить, что важную роль играет не только материал подложки, но и ее морфология, шероховатость, степень чистоты и т. д.). Любопытно, что асимметрия переключения не отражается на кривых гистерезиса, показанных на рис. 3, которые были записаны на частоте 80 Гц. Это можно объяснить эффектами, возникающими из-за инжектирования свободного заряда из электродов в пленку. Инжектирование заряда, по-видимому, происходит слишком медленно, чтобы повлиять на петли гистерезиса, измеренные на сравнительно высокой частоте. Асимметрия образца может быть связана со «встроенным» электрическим полем, которое лишь частично экранируется инжектированными зарядами. В результате эффективное коэрцитивное поле, выраженное в терминах внешнего напряжения, приложенного к электродам, становится различным для состояний $P^{(+)}$ и $P^{(-)}$. В нашем случае данные объясняются более высоким эффективным значением коэрцитивного поля, необходимым для переключения в состояние $P^{(-)}$. Ниже, при рассмотрении модели переключения, этот вопрос обсуждается более детально.

Из данных, представленных на рис. 7, мы видим, что скорость переключения зависит от амплитуды импульса. Если амплитуда приложенного напряжения лишь немного выше соответствующей амплитуды коэрцитивного поля, времена переключения становятся очень большими. Переключение короткими импульсами, особенно важное для практических целей, требует сравнительно больших амплитуд напря-

жения. К тому же в последнем случае имеет место лишь частичное переключение. Полученные результаты показывают, что только около 10 % от максимальной поляризации переключается при использовании импульсов длительностью примерно 200 мкс и лишь при амплитуде импульсов, близкой к напряжению пробоя пленки (25 В). Ниже эти экспериментальные результаты объясняются более подробно с привлечением численного моделирования.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

3.1. Общий подход

В общем случае плотность свободной энергии неоднородного собственного сегнетоэлектрика можно рассматривать как функцию пятнадцати переменных:

$$F = F(r_i, P_i, P'_{ij}). \quad (17)$$

Здесь P_i — компоненты вектора поляризации, являющейся параметром порядка, r_i обозначает компоненты радиус-вектора (x, y, z) пространственной точки в сегнетоэлектрике, индексы i, j относятся к x -, y -, z -направлениям, а P'_{ij} суть производные компонент вектора поляризации:

$$P'_{ij} = \frac{\partial P_i}{\partial r_j}, \quad i, j \in \{x, y, z\}. \quad (18)$$

В этом случае система трех динамических уравнений может быть записана следующим образом:

$$I \frac{d^2 P_i}{dt^2} + \xi_{ij} \frac{dP_i}{dt} = - \frac{\partial F}{\partial P_i} + \frac{\partial}{\partial r_j} \left(\frac{\partial F}{\partial P'_{ij}} \right). \quad (19)$$

В (19) и далее предполагается суммирование по повторяющимся нижним индексам. В левой части уравнения (19) мы имеем сумму членов, отражающих инерцию и трение (вязкость), которые справа уравновешиваются силами или моментами сил, связанными с реакцией среды и вкладом от внешнего поля (все величины относятся к единичному объему). Уравнения (19) — это результат прямого приложения хорошо известных вариационных принципов Эйлера–Лагранжа для определения движущих сил, приводящих систему в равновесное состояние с минимальной полной свободной энергией. Инерционные вклады и процессы диссипации определяются, соответственно, массой или тензором момента инерции I и тензором вязкости (трения) ξ . По нашему мнению, в случае полимеров первым инерционным членом в (19) можно пренебречь. Известно, что этим

членом можно пренебречь для нематических жидких кристаллов, которые имеют меньшую вязкость в сравнении с более «кристаллическими» сегнетоэлектрическими жидкими кристаллами [13]. Таким образом, правомерно предположить, что и в полимерах член, связанный с вязкостью, имеет больший вес, чем инерционный вклад.

Уравнения (19) не являются строгими в том смысле, что тензор вязкости в действительности является тензором четвертого ранга, а не второго ранга, как это следует из (19). В (19) мы ограничиваемся либо чисто трансляционными движениями, либо чисто вращательными. В последнем случае мы имеем дело с вращательной вязкостью, являющейся тензором второго ранга [13], а компоненты P_i не независимы. Так, в случае чисто вращательного механизма на вектор поляризации накладывается дополнительное ограничение $P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = \text{const}$ и в (19) необходимо добавить член, пропорциональный λP_i , где λ — множитель Лагранжа, а величину I рассматривать как компоненты тензора второго ранга I_{ij} .

Чтобы решить уравнения (19), помимо определения начальных условий очень важно определить граничные условия. В противном случае математическая постановка задачи иногда становится некорректной. Избежать решения граничной задачи можно лишь в частных случаях, например, бесконечной однородной среды, когда плотность свободной энергии не зависит от пространственных координат и может быть отнесена к произвольной единице объема. Для решения граничной задачи требуется учесть взаимодействие с граничными поверхностями. Мы предлагаем использовать следующее представление для поверхностной энергии:

$$W_s = W_1(P_i n_{e,i}) + \frac{1}{2} W_2(P_i n_{e,i})^2, \quad (20)$$

где суммирование ведется по повторяющимся индексам « i », а $n_{e,i}$ — компоненты единичного вектора \mathbf{n}_e вдоль выделенного («легкого») направления на поверхности. Мы вводим понятие выделенного направления (легкой оси) по аналогии с описанием поверхностного взаимодействия (сцепления) в теории жидких кристаллов, где это понятие является общепринятым [14]. Легкая ось соответствует экстремальным значениям поверхностного взаимодействия. Членам в (20) можно дать ясную физическую интерпретацию. Действительно, вблизи поверхности всегда присутствует электрическое поле с пространственным распределением, зависящим от симметричных свойств этой поверхности. Поэтому первый и второй члены можно трактовать как отражающие,

соответственно, полярное и неполярное взаимодействия этого поля с вектором поляризации. Если поверхность подложки изотропна, имеется единственное выделенное направление, которое является нормалью \mathbf{n}_s к поверхности и $\mathbf{n}_e \equiv \mathbf{n}_s$. Когда в эксперименте присутствуют два граничных электрода, полярные вклады в поверхностную энергию от верхней и нижней поверхностей электродов имеют противоположные знаки из-за инверсии вектора нормали к поверхности ($\mathbf{n}_{s1} = -\mathbf{n}_{s2}$), направленного в сегнетоэлектрик.

Используя (19) и (20), можно построить бесчисленное количество различных моделей в зависимости от представления плотности свободной энергии. Рассмотрим простейшие случаи с учетом специфических свойств сегнетоэлектрических пленок ЛБ.

3.2. Квазиоднородная модель с учетом полярной поверхностной энергии

Хорошо известно, что толстые полимерные сегнетоэлектрические пленки неоднородны по всем трем направлениям. В случае сегнетоэлектрических пленок ЛБ ситуация изменяется коренным образом из-за их чрезвычайно малой толщины. Пленки ЛБ могут рассматриваться как монодоменные в направлении z (вдоль нормали к пленке), хотя в плоскости xy (в поперечных направлениях) они остаются неоднородными. Если поперечный размер доменов достаточно велик по сравнению с толщиной пленки, то в первом приближении можно рассматривать сегнетоэлектрические домены как независимые, пренебрегая упругой энергией, сосредоточенной вблизи границ между доменами. Однако поверхностная энергия взаимодействия может различаться для различных доменов, так как в общем случае поверхность неоднородна (шероховатая, содержит дефекты и т. д.).

Ранее было установлено, что многие сегнетоэлектрические свойства пленок ЛБ хорошо описываются теорией Ландау–Гинзбурга [15]. Даже динамика, моделируемая в рамках однородной модели Ландау–Халатникова (без учета поверхностного взаимодействия), приводит к разумным результатам [8]. В этом случае для однородного сегнетоэлектрического домена свободная энергия с учетом полярного поверхностного взаимодействия может быть выражена на следующем образом:

$$F = \frac{1}{2}\alpha P_z^2 + \frac{1}{4}\beta P_z^4 + \frac{1}{6}\gamma P_z^6 - EP_z + W_{1,s1}P_z\delta(0) - W_{1,s2}P_z\delta(z-d), \quad (21)$$

где $\delta(z)$ — дельта-функция Дирака, отражающая локализацию поверхностного взаимодействия, а индексы «s1» и «s2» относятся, соответственно, к первой и второй поверхностям. Учитывая малую толщину пленок ЛБ, мы можем «делокализовать» вклад поверхностной энергии на толщине пленки d , заменяя $(W_{1,s1}P_z\delta(0), W_{1,s2}P_z\delta(z-d))$ на $(W_{1,s1}P_z/d, W_{1,s2}P_z/d)$, и тем самым упростить граничную задачу. Упомянутая замена возможна благодаря интегральной эквивалентности двух представлений. Действительно, например, от первой поверхности вклад в полную свободную энергию, отнесенную к единице площади составляет

$$\int_0^d W_{1,s1}P_z\delta(0) dz = W_{1,s1}P_z = \int_0^d \frac{W_{1,s1}P_z}{d} dz. \quad (22)$$

В (22) мы исходим из независимости P_z от координат, поэтому величину $W_{1,s1}P_z$ можно вынести за знак интеграла. Фактически, предлагаемая замена является приближением, которое позволяет нам оставаться в рамках однородной модели Ландау–Гинзбурга, когда P_z не зависит от координат. Это условие одинаковости влияния поверхности на сегнетоэлектрик, независимо от пространственных координат произвольной точки в его объеме.

С учетом (21), (22) и упрощенного (19) уравнение динамики для z -компоненты поляризации принимает вид

$$\xi \frac{dP_z}{dt} = -(\alpha P_z + \beta P_z^3 + \gamma P_z^5) + \frac{W_1 + U}{d}, \quad (23)$$

где $W_1 = W_{1,s2} - W_{1,s1}$ — разница амплитуд полярных поверхностных энергий для двух поверхностей, U — прикладываемое напряжение. В (23) мы пренебрегли инерционным членом и приняли тензор вязкости изотропным. Видно, что разница в полярном взаимодействии с поверхностями эквивалентна существованию «встроенного» электрического поля, которое нарушает симметрию сегнетоэлектрического переключения, так как знак W_1 сохраняется вне зависимости от знака U . Физической причиной этой разницы может быть, например, различие в работах выхода зарядов с верхнего и нижнего электродов в полимер [15].

На рис. 8 показаны результаты численного решения уравнения (23) для прикладываемого к образцу импульса напряжения прямоугольной формы. Можно отметить два характерных времени t_1 и t_2 процесса переключения. Значение t_1 отражает критичность переключения в том смысле, что оно стремится к бесконечности, когда электрическое поле достигает коэрцитивного значения [8]. Значение t_2 может

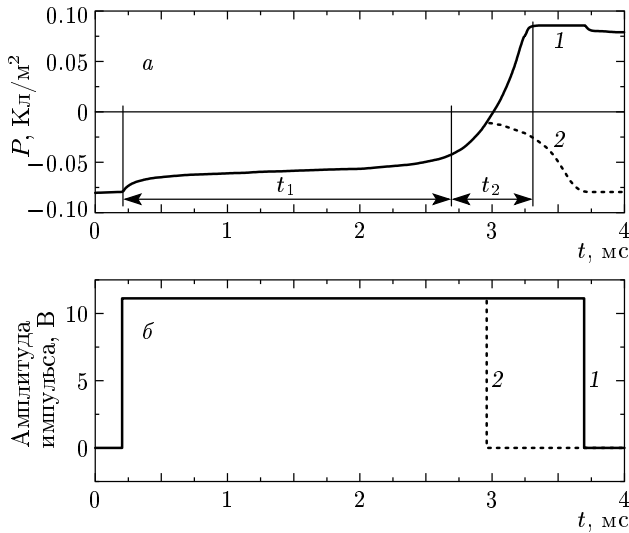


Рис. 8. Рассчитанный отклик переключения поляризации (а) на прикладываемый прямоугольный импульс напряжения (б). Кривая 2 соответствует ситуации, когда длительность импульса напряжения недостаточна для переключения поляризации ($\tau < t_1 + t_2/2$, см. текст)

быть оценено с помощью выражения (23) в области малой поляризации P_z , когда мы можем пренебречь членами высших порядков в (23):

$$\xi \frac{dP_z}{dt} \approx -\alpha P_z + \frac{W_1 + U}{d}, \quad (24)$$

$$\frac{1}{t_2} \approx \frac{1}{\xi} \left(-\alpha + \frac{W_1 + U}{dP_s} \right).$$

Если длительность τ импульса поляризующего напряжения меньше суммы $t_1 + t_2/2$, то переключения поляризации не происходит (см. кривую 2 на рис. 8). Однако последнее утверждение справедливо лишь в случае монодоменного приближения, или когда и пленка, и граничные поверхности однородны. Если же пленка или поверхности неоднородны в плоскости xy , то присутствуют домены с различной поверхностной энергией. Для такой системы в целом имеется дисперсия коэрцитивного поля и, следовательно, дисперсия времен переключения. Отметим, что в экспериментах поляризующее напряжение фиксировано, поэтому локальные вариации толщины пленки также вносят дополнительный вклад в дисперсию коэрцитивного поля.

На рис. 9 показаны зависимости времени переключения τ от амплитуды напряжения поляризующего импульса, рассчитанные для различных значений разницы амплитуд полярных поверхностных

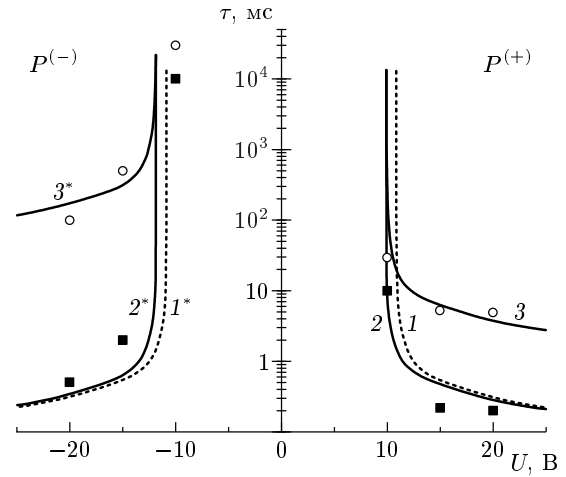


Рис. 9. Рассчитанные зависимости минимальной длительности импульса (времени переключения) от амплитуды прикладываемого напряжения, необходимые для переключения поляризации и соответствующие экспериментальные точки: $W_1 = 0$ (1, 1*), 1 (2, 2*, 3, 3*) В, $\xi = 3 \cdot 10^6$ (1, 1*, 2, 2*), $4 \cdot 10^7$ (3), $1.5 \cdot 10^9$ (3*) В · с/м · Кл. Символы соответствуют экспериментальным данным для 10% (■) и 50% (○) переключаемой поляризации

энергий W_1 . Расчет выполнен для коэффициентов Ландау–Гинзбурга, измеренных экспериментально в работах [7, 16] ($\alpha_0 = 1.4 \cdot 10^8$ Дж·м·Кл⁻²·К⁻¹, $T_0 = 74$ °С, $\beta \approx -3.9 \cdot 10^{12}$ Дж·Кл⁻⁴·м⁵, $\gamma \approx 7.9 \cdot 10^{14}$ Дж·Кл⁻⁶·м⁹). На этом же графике нанесены экспериментальные точки (данные рис. 7). Кривые 1 и 1* (рис. 9) соответствуют нулевому значению разницы полярных поверхностных энергий и отражают симметричное переключение. Однако в эксперименте наблюдается выраженная асимметрия, которая может быть удовлетворительно описана с учетом разницы W_1 , равной примерно 1 В (сплошные кривые на рис. 9). Мы выяснили, что для того чтобы расчетные кривые соответствовали экспериментальным точкам, относящимся к большей доли переключаемой поляризации, требуется значительное увеличение коэффициента вязкости. То есть количественное согласие может быть достигнуто варьированием коэффициента вязкости ξ и разницы полярных энергий W_1 лишь для частного набора экспериментальных данных, например, для 10%-ного уровня переключаемой поляризации. Однако экспериментальные точки, соответствующие 50% переключаемой поляризации, не могут быть описаны тем же значением коэффициента вязкости. Дисперсии полярного сцепления, которая приводит лишь к

сдвигу кривых вдоль оси абсцисс на рис. 9, недостаточно для полного описания переключения. Последнее указывает на то, что существуют другие важные факторы, влияющие на дисперсию времен переключения, и ниже мы обсудим наиболее значимые из них.

3.3. Роль квадратичного члена поверхностной энергии

В упомянутой выше квазиоднородной модели мы пренебрегли вторым членом в выражении для поверхностной энергии (20). Однако этот член может быть важен. В рамках описанного однородного подхода он войдет в плотность свободной энергии следующим образом:

$$(W_{2,s1} + W_{2,s2}) \frac{P_z^2}{2d} \equiv \frac{W_2 P_z^2}{2d}. \quad (25)$$

Иначе говоря, он эффективно «переопределяет» коэффициент α при первом члене в выражении (21) и динамическое уравнение (23) примет вид

$$\xi \frac{dP_z}{dt} = - \left(\left(\alpha + \frac{W_2}{d} \right) P_z + \beta P_z^3 + \gamma P_z^5 \right) + \frac{W_1 + U}{d}. \quad (26)$$

Знак W_2 может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, нормальная или планарная ориентация вектора поляризации предпочтительна для конкретной поверхности. Если W_2/d отличается для разных доменов в плоскости, то это также приводит к вкладу в дисперсию времен переключения. В отличие от полярного члена, который влияет на время переключения только через коэрцитивное поле, квадратичный член оказывает более непосредственное действие.

Очевидно, что вклад (25), вошедший в коэффициент α , может подавлять температурную расходимость диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода. Это подавление действительно наблюдается (чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить температурные зависимости диэлектрической проницаемости для объемных образцов и сверхтонких пленок [3, 4, 15]). Измерения зависимости первого коэффициента Ландау α от толщины пленки могли бы дать информацию о квадратичном поверхностном взаимодействии.

3.4. Неоднородная модель

Несмотря на то что предложенная квазиоднородная модель выглядит весьма привлекательной, ее

применимость ограничена. Даже в случае очень тонких пленок наше допущение о статистической независимости доменов в плоскости xy не всегда справедливо. Так, очень разные значения вязкости, необходимые для описания переключения разной доли поляризации (см. рис. 9), не могут быть описаны в рамках квазиоднородной модели. Поэтому ниже мы предлагаем более общую форму записи для плотности свободной энергии, которая может быть объектом дальнейших исследований.

По нашему мнению, при построении неоднородной модели в первую очередь нужно осознать принципиальную важность векторной природы параметра порядка. Очевидно, что поляризация может быть представлена как произведение скалярной части P_s , отражающей амплитуду вектора поляризации $|\mathbf{P}|$ (скалярный параметр порядка), и единичного вектора \mathbf{p} , направленного вдоль вектора локальной результирующей поляризации:

$$P_i = |\mathbf{P}| p_i \equiv P_s p_i. \quad (27)$$

Несмотря на тривиальность, выражение (27) указывает на существование двух разных механизмов переключения сегнетоэлектрической поляризации, один из которых связан с изменением скалярного параметра порядка, а другой — с коллективным изменением направления поляризации или вращением единичного вектора \mathbf{p} .

В случае неоднородных сегнетоэлектрических пленок можно связать упругие напряжения (например, в окрестности доменных стенок) не только с деформацией решетки в смысле изменения ее трансляционных параметров, но и с деформацией векторного поля поляризации в смысле изменения направления единичного вектора \mathbf{p} . Соответствующая теория упругости для одноосного векторного поля была разработана в первой половине прошлого века Озееном и Франком [17, 18]. Применение подхода Франка–Озеена к жидким кристаллам позволило не только понять переключение жидких кристаллов в электрических и магнитных полях, сложнейшие физические процессы образования жидкокристаллических доменов и различных типов неустойчивостей, но и описывать все это количественно, с высокой точностью прогнозируя поведение жидкокристаллических систем. Подход Франка–Озеена также применим и для количественного описания сегнетоэлектрических жидких кристаллов [19]. Подобно жидким кристаллам, полимерные системы можно отнести к объектам, которые принято называть «мягкой материей» («soft matter») и, по нашему мнению, теория упругости, развитая для

жидких кристаллов, может быть адаптирована для описания сегнетоэлектрических полимеров как «полярных нематиков». Теория Франка–Озеена имеет очень общую значимость. Основной ее постулат — это инвариантность объемной плотности упругой энергии по отношению к операции инверсии вектора поля ($F_{elastic}(\mathbf{p}) = F_{elastic}(-\mathbf{p})$). Аналогичная инвариантность постулируется для свободной энергии при отсутствии внешних полей и в однородной модели Ландау–Гинзбурга для сегнетоэлектриков. Следуя подходу Франка–Озеена, объемная плотность упругой свободной энергии полимерного сегнетоэлектрика, связанная с деформацией векторного поля поляризации, должна содержать следующие линейно независимые и инвариантные по отношению к операции инверсии вектора \mathbf{p} члены: $A_1(\text{div } \mathbf{p})^2$, $A_2(\mathbf{p} \cdot \text{rot } \mathbf{p})^2$, $A_3[\mathbf{p} \times \text{rot } \mathbf{p}]^2$. Эти вклады соответствуют поперечному изгибу (splay), кручению (twist) и продольному изгибу (bend) векторного поля. Также можно ввести член, пропорциональный $(\mathbf{p} \cdot \text{rot } \mathbf{p})$, который также инвариантен в отношении инверсии \mathbf{p} . Однако он не независим, и его можно учесть, выполнив замену $A_2(\mathbf{p} \cdot \text{rot } \mathbf{p})^2 \rightarrow A_2(\mathbf{p} \cdot \text{rot } \mathbf{p} + q)^2$. Таким образом, с учетом выражения (20) плотность свободной энергии для нашей проблемы может быть представлена в виде

$$F = F_{LG} + A_1(\text{div } \mathbf{p})^2 + A_2(\mathbf{p} \cdot \text{rot } \mathbf{p} + q)^2 + A_3[\mathbf{p} \times \text{rot } \mathbf{p}]^2 - P_s(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}) + \frac{1}{2} [W_{1,s1} P_s(\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_e) + W_{2,s1} P_s(\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_e)^2] \delta(0) + \frac{1}{2} [W_{1,s2} P_s(\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_e) + W_{2,s2} P_s(\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_e)^2] \delta(z-d), \quad (28)$$

где F_{LG} — плотность свободной энергии Ландау–Гинзбурга, A_1 , A_2 , A_3 — коэффициенты упругости для упомянутых трех типов деформации. Подчеркнем, что, говоря об инвариантности упругой части свободной энергии по отношению к операции инверсии, мы не рассматриваем \mathbf{p} в качестве псевдовектора, как это принято в неполярных нематиках. В нашем случае \mathbf{p} — это истинный вектор. Говоря об инвариантности, мы имеем в виду неизменность значения упругой части свободной энергии объема при замене \mathbf{p} на $-\mathbf{p}$. Очевидно также, что такая инвариантность отсутствует для поверхностного вклада, когда речь идет о полярном взаимодействии с поверхностью (см. первый член в (20)), и для взаимодействия с внешним электрическим полем (член $P_s(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E})$ в (28)). Это как раз те вклады в свободную энергию, которые и отличают наш «полярный нематик» от «традиционного», неполярного. Мы не налагаем

ограничений на знаки коэффициентов A_1 , A_2 , A_3 . Отрицательные значения некоторых коэффициентов могут приводить к спонтанному образованию пространственно неоднородных или доменных текстур, что характерно для сегнетоэлектриков. Закрученные текстуры могут иметь место даже при положительных коэффициентах упругости, в случае, если $q \neq 0$.

В рамках выражения (28) переключение однородного сегнетоэлектрика определяется только выражением Ландау–Гинзбурга F_{LG} и зависит исключительно от скалярного параметра порядка $|\mathbf{P}|$. Мы называем такое переключение скалярным переключением. Описывающая его модель Ландау–Гинзбурга является одномерной, так как переключение полностью описывается лишь амплитудой спонтанной поляризации. В модели Ландау–Гинзбурга к вектору поляризации не прикладывается момент сил (вектор результирующей поляризации всегда параллелен или антипараллелен вектору электрического поля). По этой причине, для того чтобы переключить поляризацию, необходимо изменить амплитуду параметра порядка (ее скалярную часть), а не ориентацию вектора поляризации в трехмерном пространстве. Изменение скалярной части параметра порядка стоит большой энергии, которая сравнима с энергией межмолекулярных взаимодействий. Фактически, это смещение зарядов вдоль направления поля. Это является причиной очень высоких значений коэрцитивного поля, получаемых в модели Ландау–Гинзбурга. Напротив, в случае неоднородного сегнетоэлектрика переключение может быть трехмерным (мы определяем этот тип переключения как «векторный»). Благодаря ненулевым значениям дивергенции и ротора векторного поля в (28), момент, прикладываемый к вектору поляризации, не равен нулю и локальное переключение может быть результатом коллективного вращения вектора поляризации без значительного изменения скалярного параметра порядка. Это, как правило, требует гораздо меньшей энергии и, следовательно, является предпочтительным. Коэффициенты трения (вязкости) для скалярного и векторного переключений в общем случае могут очень сильно различаться, так как они соответствуют разным компонентам тензора вязкости. Таким образом, полученная нами огромная дисперсия коэффициентов вязкости (три порядка величины, см. подпись к рис. 9), легко объясняется этой моделью. В соответствии с (28) векторное переключение может иметь порог только благодаря поверхностному взаимодействию или дефектам, возникающим в объеме. Так,

поверхностно-стабилизированные сегнетоэлектрические жидкие кристаллы являются идеальным примером векторного переключения [13]. В них чрезвычайно малое коэрцитивное поле (~ 0.1 В/мкм) полностью определяется поверхностным взаимодействием. Эти простые аргументы также находятся в согласии с тем фактом, что в объемных сегнетоэлектрических пленках коэрцитивное поле гораздо меньше поля, предсказываемого однородной моделью Ландау–Гинзбурга. В очень тонких пленках ЛБ роль поверхностного взаимодействия возрастает настолько, что оно способно подавить векторный механизм переключения. Это, на наш взгляд, и является основной причиной того, что в очень тонких пленках значения коэрцитивного поля впервые оказались в хорошем согласии с теорией Ландау–Гинзбурга [15].

Детальный анализ выражения (28) не входит в задачи данной работы. Дальнейшее изучение уравнений (28) и (19) при наличии экспериментальных данных для пленок различных толщин позволит более глубоко понять проявление векторного и скалярного механизмов переключения. В этом смысле сегнетоэлектрические пленки ЛБ являются весьма интригующим объектом, который дает возможность изучения этих двух принципиально различных сторон сегнетоэлектрического переключения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода нелинейной диэлектрической спектроскопии впервые были исследованы переключение и сохранение остаточной поляризации пленок ЛБ, приготовленных из сополимера ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30. Показано, что сегнетоэлектрические пленки ЛБ могут переключаться в состояния противоположной поляризации, которые сохраняются продолжительное время. В пленках ЛБ наблюдается огромная дисперсия времен переключения, а также выраженная асимметрия переключения поляризации. Такие характеристики как время переключения и поляризующее напряжение, необходимые для достижения эквивалентного уровня остаточной поляризации, являются различными для состояний с противоположным направлением поляризации. По нашему мнению, причиной асимметрии переключения является различная степень полярного взаимодействия сегнетоэлектрического полимера с граничными поверхностями (электродами). Результаты численного моделирования динамического переключения в рамках модели Ландау–Гинзбурга с учетом поверхностного

взаимодействия удовлетворительно описывают экспериментальные данные лишь при условии чрезвычайно сильной дисперсии коэффициентов вязкости для различных групп сегнетоэлектрических доменов. Таким образом, полное описание переключения лишь в рамках однородной модели Ландау–Гинзбурга является проблематичным. Мы предлагаем неоднородную модель переключения, которая наряду со скалярным механизмом Ландау–Гинзбурга включает векторный механизм переключения, основанный на теории упругости Франка–Озеена для одноосного векторного поля. Сочетание двух механизмов переключения позволяет объяснить наблюдаемую дисперсию времен и особенности переключения в сегнетоэлектрических пленках ЛБ.

Авторы признательны С. Дюшарму (S. Ducharme), В. М. Фридкину, М. И. Барнику и В. В. Лазареву за плодотворные дискуссии, а также авторам [12] за возможность демонстрации данных на вставке к рис. 2.

Работа поддержана РФФИ (грант № 01-02-16287), а также в рамках программы фундаментальных исследований ОФН РАН «Новые материалы и структуры». Работа С. П. Палто поддержана Российским Фондом содействия отечественной науке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Блинов, УФН **155**, 443 (1988).
2. M. C. Petty, *Langmuir–Blodgett Films: An Introduction*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1996).
3. A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme et al., *Nature* **391**, 874 (1998).
4. T. Furukawa, *Phase Transitions* **18**, 143 (1989).
5. T. T. Wang, J. M. Herbert, and A. M. Glass, *The Applications of Ferroelectric Polymers*, Chapman and Hall, New York (1988).
6. Л. М. Блинов, В. М. Фридкин, С. П. Палто и др., УФН **170**, 247 (2000).
7. С. П. Палто, Г. Н. Андреев, Н. Н. Петухова и др., ЖЭТФ **117**, 1003 (2000).
8. G. Vizdrik, S. Ducharme, V. M. Fridkin, and S. G. Yudin, *Phys. Rev. B* **68**, 094113 (2003).
9. S. G. Yudin, S. P. Palto, V. A. Khavrichev et al., *Thin Sol. Films* **210–211**, 46 (1992).

10. W. J. Merz, *J. Appl. Phys.* **27**, 938 (1956).
11. L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto et al., *Thin Sol. Films* **284–285**, 469 (1996).
12. J. Choi, C. N. Borca, P. A. Dowben et al., *Phys. Rev. B* **61**, 5760 (2000).
13. S.T. Lagerwall, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. by D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Vol. 2B, Wiley-VCH, Weinheim (1998), p. 515.
14. R. Barberi, I. Dozov, M. Giocondo, M. Iovane, Ph. Martinot-Lagarde, D. Stoenescu, S. Tonchev, and L. V. Tsonev, *Eur. Phys. J. B* **6**, 83 (1998).
15. S. Ducharme, S. P. Palto, V. M. Fridkin, in *Handbook of Thin Film Materials*, ed. by H. S. Nalwa, Acad. Press, New York (2002), Vol. 3, Ch. 11.
16. С. П. Палто, А. М. Лотонов, К. А. Верховская и др., *ЖЭТФ* **117**, 342 (2000).
17. C. W. Oseen, *Arkin. Mat. Astron. Fysik A* **19**, 1 (1925).
18. F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
19. С. П. Палто, *Кристаллография* **48(1)**, 130 (2003).