

## ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 537.228.5; 537.226; 538.958

### ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЗОНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

© 2013 г. Л. М. Блинов, В. В. Лазарев, А. С. Семейкин\*, Н. В. Усольцева\*\*, С. Г. Юдин

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: lbf@ns.crys.ras.ru

\*Ивановский государственный химико-технологический университет

\*\*Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 18.07.2012 г.

Исследованы диэлектрические, оптические и электрооптические свойства тонких ленгмюровских пленок (толщиной 40–130 нм) мезо-замещенного тетрафенилпорфирина палладия. Определен ключевой параметр характерной полосы электропоглощения материала, а именно, разность поляризуемостей возбужденного и основного состояний молекулы. Приведен пример определения локального поля в полимерном сегнетоэлектрике в составе двухслойной гетероструктуры.

DOI: 10.7868/S0023476113020069

#### ВВЕДЕНИЕ

Сегодня все более актуальным становится исследование гетероструктур, в которых молекулярные слои органического материала чередуются со слоями другого органического (а иногда и неорганического) материала. Примерами могут служить солнечные батареи [1], органические транзисторы [2], гетероструктуры на сегнетоэлектриках [3] и ферроиках [4], фотонные кристаллы [5], органические фотоприемники [6] и светодиоды [7]. В приборах такого типа всегда остро стоит вопрос о распределении электрического поля по элементам гетероструктуры независимо от того, идет ли речь о распределении внешнего или так называемого встроенного поля. Для измерения встроенных полей применяется метод электропоглощения (или штарк-спектроскопии), суть которого заключается в том, чтобы с помощью слабого внешнего поля наблюдать за смещениями полос поглощения материалов, образующих гетероструктуру [7]. Если материалы гетероструктуры не имеют характерных спектральных полос, в гетероструктуру можно вводить тонкие слои материала-зонда, имеющего характерную полосу поглощения. При этом весьма удобна технология Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), позволяющая создавать гетероструктуры разного типа с введенными в них пленками красителя – зондами поля. В частности, в ЛБ-гетероструктурах с сегнетоэлектрическим сополимером методом электропоглощения удалось наблюдать значительное (в 3–5 раз) усиление поля на слое азокрасителя (зонда) с одновременным уменьшением поля на сегнетоэлектрике в динамическом процессе переключения поляризации [3, 8].

#### НОВЫЙ МАТЕРИАЛ

При использовании метода электропоглощения предъявляются высокие требования к материалу зонда. Он должен обладать узкой спектральной полосой с высокой оптической плотностью, а также четким и легко интерпретируемым электрооптическим эффектом. К тому же материал должен формировать стабильные пленки на поверхности воды и легко переноситься на стекло, проводящие электроды и другие элементы гетероструктуры. Подходящими модельными соединениями для этих целей являются порфирины и их металлокомплексы. Порфирины – высокоплавкие, интенсивно окрашенные стабильные соединения с температурой разложения около 500°C, хорошо растворяются в диметилформамиде и хлороформе и не растворяются в воде. Молекулы порфиринов плоские и обычно ассоциированы вследствие образования межмолекулярных водородных связей. При исследовании свойства ЛБ-пленок в серии мезо-замещенных тетрафенилпорфириновых комплексов [9] обнаружено, что тетрафенилпорфирин палладия (ТФП–Pd) в твердой фазе обладает очень узкой спектральной линией поглощения на длине волны  $\lambda = 434$  нм. Химическая формула соединения приведена на рис. 1, его молекулярная масса  $M = 1680$ . В растворе хлороформа полоса ТФП–Pd имеет спектр поглощения с узкой линией на длине волны  $\lambda = 420$  нм шириной на полувысоте  $\Delta\lambda_{FWHM} = 17$  нм. В твердой фазе (ЛБ-пленка) полоса поглощения смещается в длинноволновую часть спектра с максимумом поглощения вблизи  $\lambda = 434$  нм и шириной на полувысоте  $\Delta\lambda_{FWHM} = 12$  нм.

На рис. 2а показан спектр коэффициента поглощения ТФП–Pd в твердой фазе ( $k = D/d \cdot lge$ ),

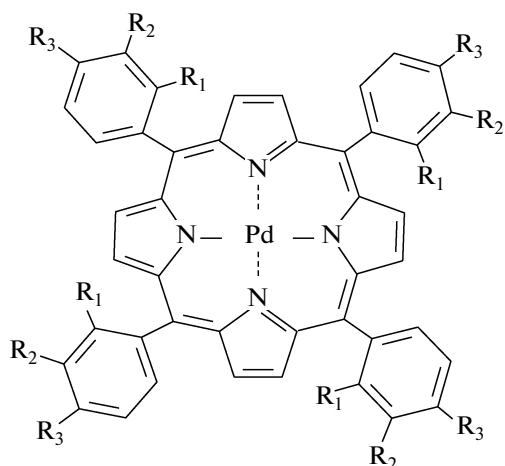


Рис. 1. Химическая структура мезо-замещенного тетрафенилпорфирина-палладиевого комплекса ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = -\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$ ).

полученный из измерений оптической плотности  $D$  на пленках относительно большой толщины  $d = 70\text{--}130$  нм (толщина измерялась интерфе-

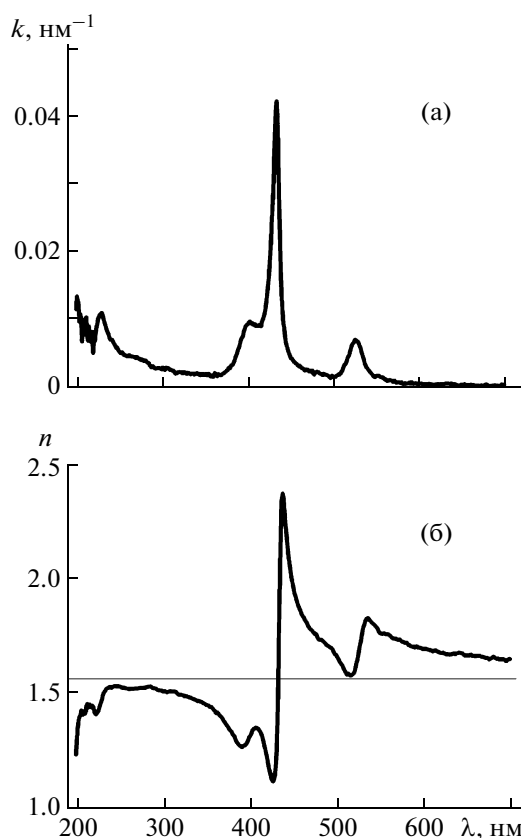


Рис. 2. Спектры коэффициента поглощения ТФП–Pd в твердой фазе (а), показателя преломления  $n$ , рассчитанного из данных для коэффициента поглощения ТФП–Pd с использованием соотношений Крамерса–Кронига (б).

рометром МИИ-4). По своему характеру спектр твердой фазы мало отличается от спектра раствора, а коэффициент поглощения в максимуме достигает значительной величины  $k_{\text{max}} = 0.04 \text{ нм}^{-1}$ . Этот факт, а также узость спектра твердой фазы приводит к сильной нормальной и аномальной дисперсии коэффициента преломления  $n$ , это можно использовать во многих оптических приложениях. На рис. 2б показан спектр показателя преломления, рассчитанный численно из данных рис. 2а с использованием интегральных соотношений Крамерса–Кронига и постоянной величины  $n(\lambda \rightarrow \infty) = 1.6$ .

Спектр оптической плотности  $D(\lambda)$  почти идеально разлагается на четыре гауссиана с номерами  $i = 1\text{--}4$ , как показано на рис. 3. Каждая полоса соответствует оптическому переходу из основного состояния (индекс  $g$ ) в возбужденное (индекс  $e$  с номером полосы  $i$ ), и в общем случае каждое из состояний характеризуется своей поляризуемостью ( $\alpha_g$  и  $\alpha_{ei}$ ) и дипольным моментом ( $\mu_g$  и  $\mu_{ei}$ ). Изменения спектра  $D(\lambda)$  в электрическом поле связаны с изменением положения энергетических уровней и зависят от разностей параметров  $\Delta\alpha = \alpha_{ei} - \alpha_g$  и  $\Delta\mu = \mu_{ei} - \mu_g$ . Квантовая природа этих переходов здесь не обсуждается; для зондирования локальных полей нужны только параметры самых четких полос с номерами  $i = 2$  и 4.

Диэлектрические измерения показали, что слои ТФП–Pd являются хорошими диэлектриками в широком диапазоне частот (диэлектрическая проницаемость разных образцов пленок  $\varepsilon = 2.8\text{--}3.2$ , тангенс диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta \leq 0.01$  на низких частотах, отсутствие дисперсии  $\varepsilon(\omega)$  вплоть до мегагерцовых частот).

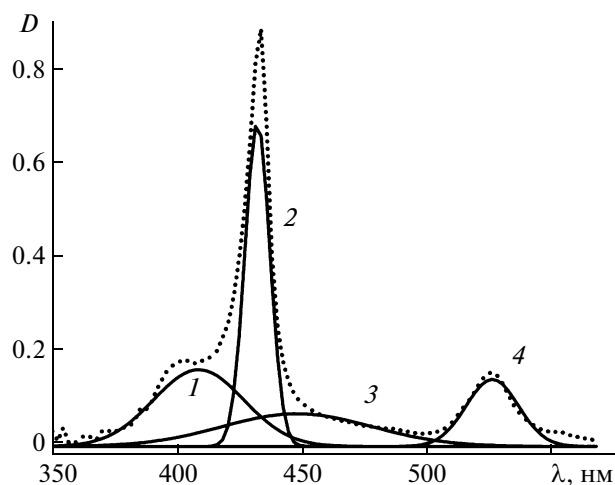


Рис. 3. Спектр поглощения ТФП–Pd в ЛБ-пленке толщиной 40 нм (пунктир) и его разложение на четыре гауссиана (с номерами  $i = 1\text{--}4$ ).

ЭЛЕКТРОПОГЛОЩЕНИЕ, РАЗНОСТЬ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ ТФП–Pd И ВСТРОЕННОЕ ПОЛЕ

Прежде чем исследовать гетероструктуры, нужно провести градуировку электропоглощения слоя чистого ТФП–Pd. С этой целью на стеклянных подложках, снабженных полупрозрачными электродами либо из  $\text{In}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  (ИТО), либо из напыленного в вакууме слоя алюминия (Al), ЛБ-методом было приготовлено несколько слоев разной толщины. Сверху на слои напылялись полупрозрачные алюминиевые электроды. В результате получились сэндвичи, к которым прикладывалось переменное напряжение амплитудой  $U_m$  от 0 до 20 В и частотой  $f = \omega/2\pi = 30$  Гц. В зависимости от свойств материала поле  $E(\omega)$  изменяет положение или/и ширину спектральной полосы, соответствующие изменения  $\Delta D(\lambda, E)$  спектра оптической плотности  $D(\lambda)$  регистрируются фотоприемником и фазочувствительным детектором на частотах  $\omega$  и  $2\omega$  [3, 8].

Типичный спектр квадратичного эффекта электропоглощения  $\Delta D(\lambda)$  на частоте  $2\omega$  для полосы с номером  $i = 2$  приведен на рис. 4, а для полосы с  $i = 4$  – на вставке к этому рисунку (толщина ТФП–Pd-пленки 125 нм, напряжение  $U_m = 8$  В). Там же приведены спектры функции  $\lambda^2 \partial D / \partial \lambda$ , включающие первую производную спектра  $D(\lambda)$ . Близкое совпадение этих функций как для полосы 2, так и для полосы 4 однозначно указывает на спектральный сдвиг обеих полос в сторону длинных волн, обусловленный разностью поляризуемостей  $\Delta\alpha = \alpha_{e2} - \alpha_g$ , и отсутствие уширения полосы, связанное с параметром  $\Delta\mu$ . Эта ситуация описывается формулой для изотропной среды [10]:

$$\Delta\alpha = \frac{4hc\Delta D_m}{(\lambda^2 \partial D / \partial \lambda) E_m^2 [(\epsilon + 2)/3]^2}, \quad (1)$$

где  $\Delta D_m$  – амплитуда полевой добавки к оптической плотности на частоте  $2\omega$ ,  $E_m$  – амплитуда поля на частоте  $\omega$ ,  $h$  и  $c$  – постоянная Планка и скорость света соответственно, лоренцева поправка на локальное поле  $(\epsilon + 2)/3$  включает диэлектрическую постоянную  $\epsilon$  на частоте  $\omega$ .

В результате расчета получен параметр калибровки, а именно, величина разности поляризуемостей возбужденного и основного состояния  $\Delta\alpha_2 = 8 \pm 1 \text{ \AA}^3$  для полосы с  $i = 2$  ( $\lambda_{\text{max}} = 434$  нм) и  $\Delta\alpha_4 = 4 \pm 1 \text{ \AA}^3$  для полосы с  $i = 4$  ( $\lambda_{\text{max}} = 525$  нм). Эти значения несколько выше полученных ранее для безметалльного ТФП:  $\Delta\alpha$  ( $\lambda_{\text{max}} = 454$  нм) =  $4 \pm 2 \text{ \AA}^3$  и  $\Delta\alpha$  ( $\lambda_{\text{max}} = 513$  и  $540$  нм) =  $2.5 \pm 1 \text{ \AA}^3$  [11]. Отметим, что в безметалльном ТФП, как и в данном случае, величина  $\Delta\mu$  оказалась нулевой. Найденная величина  $\Delta\alpha_2$  в дальнейшем используется при исследовании гетероструктур с зондами из ТФП–Pd.

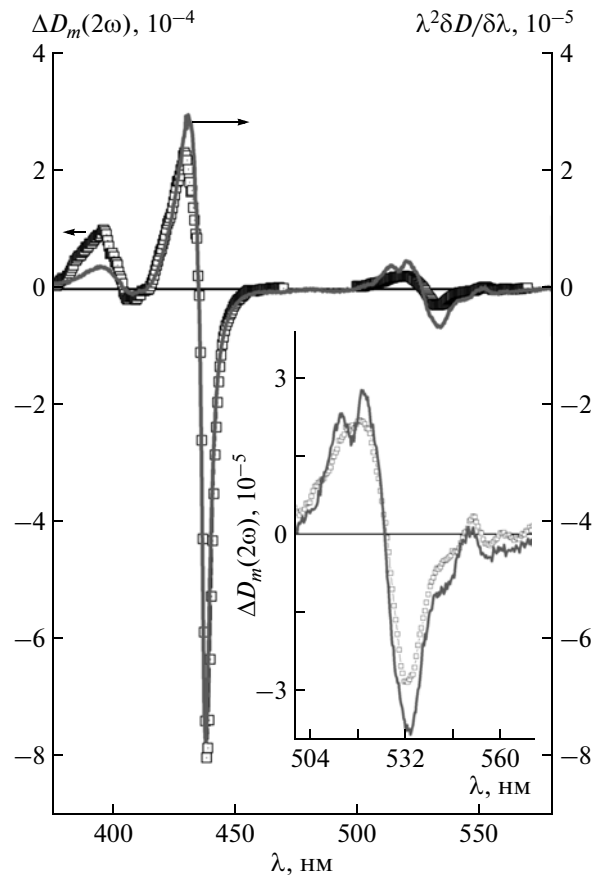


Рис. 4. Спектр квадратичного эффекта электропоглощения на частоте  $2\omega$  (амплитуда модулирующего напряжения 8 В, частота 30 Гц) для ТФП–Pd-пленки толщиной 125 нм (квадратные точки) и спектр функции  $\lambda^2 \partial D / \partial \lambda$  (сплошная серая линия). На вставке те же кривые в увеличенном масштабе в диапазоне 500–560 нм (для полосы с номером  $i = 4$ ).

Оценим напряженность постоянного встроенного поля ( $E_0$ ) между Al–Al и Al–ИТО электродами в слоях, сформированных только из ТФП–Pd-материала. Такое поле отсутствует в симметричных однородных структурах, хотя в неоднородных, даже симметричных, гетероструктурах (типа фотонных кристаллов) противоположные по направлению поля  $\pm E_0$  могут возникать локально. Наличие встроенного поля в изотропном неполярном веществе должно приводить к линейному электропоглощению на частоте  $\omega$  со спектром, по форме не отличающимся от спектра квадратичного эффекта на частоте  $2\omega$  [10]. Действительно,

$$\begin{aligned} \Delta D_m &\propto (E_0 + E_m \sin \omega t)^2 = \\ &= E_0^2 + (1/2)E_m^2 + 2E_0 E_m \sin \omega t - (1/2)E_m^2 \cos 2\omega t. \end{aligned} \quad (2)$$

Отсюда, сравнивая амплитуды  $\Delta D(\lambda, E_m)$  на частотах  $\omega$  и  $2\omega$ , наблюдаемые одновременно при одном и том же внешнем поле  $E_m \sin \omega t$ , легко найти встроенное поле:

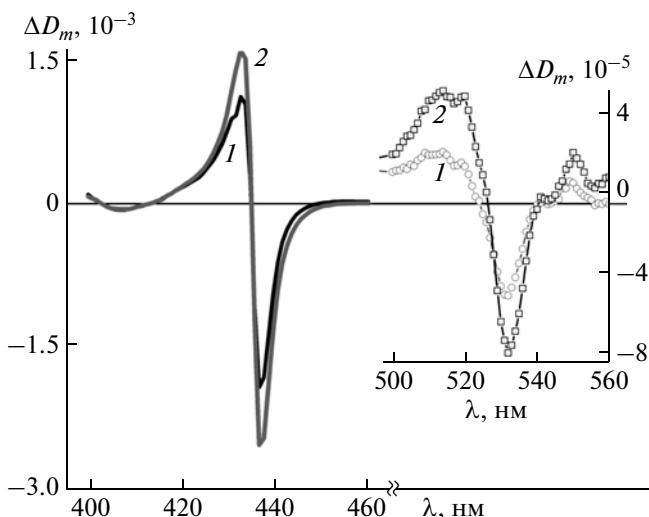


Рис. 5. Спектры электропоглощения образца ТФП–Pd пленки (~40 нм) с асимметричными ИТО–Al-электродами, измеренные на частоте  $\omega$  (1) и  $2\omega$  (2). Вставка: те же кривые в увеличенном масштабе в диапазоне 500–560 нм.

$$E_0 = \frac{E_m \Delta D_m(\omega)}{4 \Delta D_m(2\omega)}. \quad (3)$$

На рис. 5 показаны спектры электропоглощения образца ТФП–Pd (~40 нм) с асимметричными электродами Al–ИТО, измеренные одновременно на частотах  $\omega$  и  $2\omega$ . Из (3) получаем  $E_0$  (Al–ИТО) =  $2.7 \times 10^7$  В/м, что соответствует встроенной разности потенциалов  $U_0 = 1.08$  В. Направление встроенного поля (от Al- к ИТО-электроду) определялось при добавлении к переменному полю  $E_m$  компенсирующего постоянного поля. Для образца с электродами Al–Al встроенное поле заметно ниже:  $E_0$ (Al–Al) =  $1 \times 10^7$  В/м,  $U_0 = 0.4$  В. Очевидная асимметрия указывает на разную структуру приграничных слоев алюминий–пленка, которые получаются разными при

- нанесении ТФП–Pd на холодную подложку с Al-электродом,
- напылении верхнего Al-электрода на ТФП–Pd пленку.

### ГЕТЕРОСТРУКТУРА

В качестве примера исследовалась гетероструктура, состоящая из стеклянной подложки с прозрачным электродом из ИТО, слоя сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (в массовом соотношении 70 : 30) толщиной 170 нм и слоя ТФП–Pd толщиной 40 нм. Слои сополимера и ТФП–Pd наносились ЛБ-методом, а верхний электрод (Al) напылялся в вакууме. К электродам прикладывалось переменное напряжение амплитудой  $U_m = 20$ –60 В и ча-

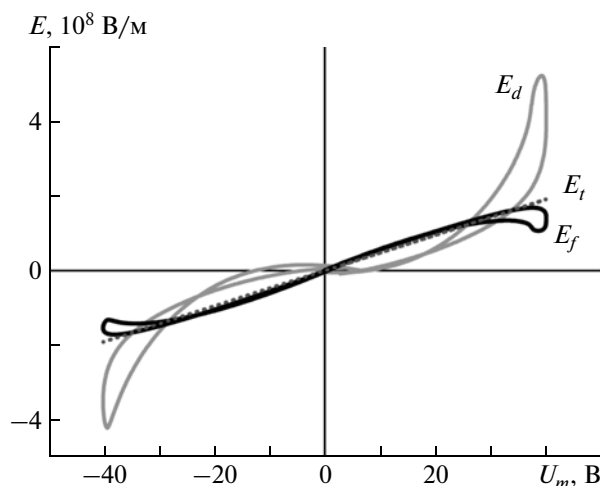


Рис. 6. Петли гистерезиса напряженностей локальных электрических полей в отдельных элементах гетероструктуры: в ТФП–Pd-слое ( $E_d$ ) и в слое сегнетоэлектрического сополимера ( $E_f$ ) при подаче на гетероструктуру переменного напряжения  $U = U_m \sin 2\pi ft$  с амплитудой  $U_m = 40$  В и частотой циклирования  $f = 20$  Гц.  $E_t = U_m/d$  – среднее поле по суммарной толщине гетероструктуры  $d = 210$  нм.

стотой  $f = 30$  Гц, способное переключать  $z$ -компоненту спонтанной поляризации сегнетоэлектрика  $P_z^{sp}$  ( $z$ -нормаль к гетероструктуре). Измерения проводились в двух режимах. В первом измерялся спектр электропоглощения гетероструктуры  $\Delta D(\lambda)$  на частотах  $\omega$  и  $2\omega$  так, как обсуждалось выше; во втором – использовалась методика накопления малых сигналов при осциллографировании полного (не разложенного на гармоники) сигнала  $\Delta D(t)$  на конкретной длине волны  $\lambda = 438$  нм в зависимости от переменного напряжения  $U = U_m \sin \omega t$  ( $U_m = 40$  В), прикладываемого ко всей гетероструктуре. Используя найденную величину  $\Delta \alpha_2 = 8 \text{ \AA}^3$  для полосы  $i = 2$  ( $\lambda_{\max} = 434$  нм), сначала находим напряженность поля  $E_{\text{TFP}}(t)$  на слое ТФП–Pd с помощью формулы (1). Затем вычитанием из полного напряжения  $U_m(t)$  напряжения  $U_{\text{TFP}}(t) = d_{\text{TFP}} E_{\text{TFP}}$  определяется напряжение  $U_f(t)$  и поле  $E_f(t)$  на сегнетоэлектрике в каждой временной точке. После перевода этих данных в координаты  $E-U_m$  были получены картины гистерезиса электрического поля на каждом слое гетероструктуры (рис. 6). Из рисунка хорошо видно, как нарастает величина поля (по отношению к  $E_t = U_m/d$ ) на зондирующем слое и уменьшается на сегнетоэлектрическом слое, особенно сильно при достижении коэрцитивного поля на сегнетоэлектрике. Это соответствует формулам, приведенным в [8].

Наконец, напряженность поля, встроенного в гетероструктуру, можно определить либо по формуле (3), по результатам измерений  $\Delta D_m(\omega)$  и  $\Delta D_m(2\omega)$ , либо прямым методом, полностью ком-

пенсирюя внешним постоянным напряжением сигнал первой гармоники  $\Delta D_m(\omega)$ . Прямые измерения для поля, встроенного в гетероструктуру, и соответствующей разности потенциалов дают значения  $E_0 = 5.3 \times 10^6$  В/м и  $U_0 = 1.12$  В.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что можно исследовать динамику переключения сегнетоэлектрика, в том числе моделируя “мертвый” приэлектродный слой с помощью диэлектрического слоя – зонда поля. В дальнейшем планируется применить технику электропоглощения с зондами и без зондов для исследования встроенных полей в солнечных батареях и фотодетекторах, состоящих из поглощающих свет органических материалов.

Авторы выражают благодарность С.П. Палто за проявленный интерес к работе, помощь в эксперименте и полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-02-00214а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kippelen B., Bredas J.-L. // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2. P. 251.
2. Naber R.C.G., Tanase C., Blom P.W.M. et al. // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 243.
3. Юдин С.Г., Блинов Л.М., Лазарев В.В., Палто С.П. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 885.
4. Asadi K., De Leeuw D.M., De Boer B., Blom P.W.M. // Nature Mater. 2008. V. 7. С. 547.
5. Драгинда Ю.А., Юдин С.Г., Лазарев В.В. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 477.
6. Peumans P., Yakimov A., Forrest S.R. et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 3693.
7. Brown T.M., Kim J.S., Friend R.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 1679.
8. Блинов Л.М., Лазарев В.В., Палто С.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. № 3. С. 160.
9. Казак А.В., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Жидкие кристаллы. 2010. № 4 (34). С. 90.
10. Blinov L.M., Palto S.P., Tevosov A.A. et al. // Mol. Mater. 1995. V. 5. P. 311.
11. Дубинин Н.В., Вартамян Ф.Т. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49. № 6. С. 1184; № 2. С. 393.