ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2013, том 87, № 6, с. 1045–1048

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.216.2

# ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

© 2013 г. В. Б. Зайцев\*, Н. Л. Левшин\*, С. В. Хлыбов\*, С. Г. Юдин\*\*

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет \*\* Российская Академия наук, Институт кристаллографии, Москва E-mail: khlybov\_sergey@mail.ru, vzaitsev@phys.msu.ru Поступила в редакцию 10.07.2012 г.

Исследованы температурные зависимости спектров диффузного отражения и поляризации света, отраженного от сверхтонких ленгмюровских пленок, изготовленных на основе жидких кристаллов. Проведено сравнение результатов с экспериментальными данными, полученными на более толстых "наливных" пленках. Измерены зависимости от температуры электроемкости структур металл– пленка–металл, которые для сверхтонких пленок имели максимум вблизи 75°С, существование которого свидетельствует о протекании сегнетоэлектрического фазового перехода. При температуре фазового перехода зарегистрированы особенности в интенсивности и поляризации отраженного света. Сделан вывод, что общность результатов, полученных на образцах обоих типов, указывает на существование мезоморфной фазы в ленгмюровских пленках; обнаруженные различия могут быть связаны как с "размерными" эффектами, так и с различиями в структуре пленок.

*Ключевые слова:* смектические жидкие кристаллы, спектры отражения, поляризация света, электроемкость.

DOI: 10.7868/S0044453713060332

В последние годы все больший интерес привлекают пленки, изготовленные на основе технологии Ленгмюра-Блоджетт из жидких кристаллов в "объемной" фазе [1-4]. Несмотря на это, в настоящее время вопрос о том, являются ли сверхтонкие ленгмюровские пленки жидкими кристаллами, остается открытым. Если да, то необходимо изучить последовательность смены фаз в образцах, а также температурные интервалы, в которых эти фазы существуют. Различная технология изготовления пленок (ленгмюровские и "наливные" пленки) неизбежно приведет к отличиям их структуры. Увеличение толщины пленки будет сопровождаться уменьшением влияния подложки. Кроме того, возможны "размерные" эффекты. Уменьшение подвижности молекул в сверхтонких пленках может влиять на наличие или отсутствие некоторых фаз, а также на температуру фазового перехода. Действительно, как правило, в жидких кристаллах наблюдается целый набор фазовых переходов в достаточно узком температурном интервале. Поэтому уменьшение подвижности молекул должно приводить к росту различия между температурами одного и того же фазового превращения, наблюдаемого при нагреве и охлаждении образца. В этих условиях возможно отсутствие некоторых мезоморфных фаз, попавших в область такого температурного гистерезиса.

В настоящей работе предпринята попытка разобраться в изменении оптических свойств пленок, изготовленных на основе жидких кристаллов, путем сравнения характеристик сверхтонких ленгмюровских пленок и тонких "наливных" пленок того же состава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали тонкие пленки двух типов. Одну серию образцов получали по ленгмюровской технологии на основе соединения Шиффа *n*-тетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата (I). Исходное вещество, синтезиро-Тбилисском государственном ванное в университете, очищали четырехкратной перекристаллизацией из абсолютизированного этилового спирта. Соединение I является сегнетоэлектриком в объемном образце в интервале температур 54-70°С. Использовали раствор I в хлороформе с концентрацией  $(1-3) \times 10^{-2}$  мас. %. Пленки толщиной 30 монослоев (~20 нм) наносили с поверхности воды на подложки из кварцевого стекла методом Ленгмюра-Шефера (горизонтальный лифт) [5]. Другую серию образцов наливных жидкокристаллических пленок толщиной 500-1000 нм получали с помощью центрифуги из раствора того же состава. Выбор образцов второй серии обусловлен тем, что их толщина значительно



**Рис. 1.** Температурные зависимости интенсивности диффузно отраженного света на длине волны 420 нм; *1* – "наливная пленка" толщиной 500 нм, *2* – сверх-тонкая пленка толщиной 20 нм (30 слоев).

меньше шага смектической спирали этих жидких кристаллов, минимальная величина которого составляет ~2 мкм [6]. Таким образом, нам удалось исключить влияние спирального расположения диполей в наливной пленке на оптические свойства.

Изучение спектров диффузного отражения и поляризации отраженного света выполняли на спектрометре LS-55 производства Perkin Elmer. Прибор работает в спектральном диапазоне 200— 900 нм со спектральной шириной щелей от 2.5 до 20 нм. Используя встроенные поляризационные фильтры на пути падающего и регистрируемого света, можно исследовать спектры в поляризованном свете. С целью изучения структурных перестроек в пленке I спектральные исследования проводили при различных температурах в интервале 17–110°C. Для этого была создана специальная термоприставка с термопарным контролем температуры. Точность задания температуры в эксперименте составляла  $\pm 1$  K.

Для электрофизических измерений использовали стеклянные подложки с предварительно напыленными алюминиевыми электродами, сверху на пленки наносили второй алюминиевый электрод. Таким образом, в полученной структуре измеряли электроемкость пленки на переменном сигнале при частотах 5 Гц –13 МГЦ с помощью импеданс-анализатора НР 4192А. Площадь перекрытия электродов составляла 1 мм<sup>2</sup>.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Остановимся на сравнении спектров отражения от поверхности ленгмюровских и "наливных" пленок. Изучались спектры диффузного отражения, которое было выбрано с целью уменьшения влияния на результаты излучения, отраженного от полированной поверхности кварцевой подложки. Отдельно измерялись спектры отражения света, поляризованного перпендикулярно к плоскости падения ("вертикальная" компонента) и в плоскости падения ("горизонтальная" компонента) естественного света. Спектры диффузного отражения света от наливной пленки и сверхтонкой пленки носят сходный характер. Диффузно отраженный от обоих типов образцов свет оказался приблизительно в одинаковой степени частично поляризованным (преимущественно перпендикулярно плоскости падения). Это обусловлено частичной поляризацией света при отражении от диэлектрика и определяется геометрией опыта.

В жилкокристаллических образцах, как правило. наблюдается целая цепь фазовых превращений в достаточно узком температурном интервале. Переориентация молекул вещества обязана влиять на различные свойства образцов, в том числе и оптические. Поэтому, зафиксировав длину волны падающего света, мы исследовали температурную зависимость суммарной интенсивности "вертикально" и "горизонтально" поляризованных компонент отраженного света. Такие исследования были проведены на разных длинах волн падающего излучения и дали близкие результаты. В качестве примера на рис. 1 представлены данные для длины волны  $\lambda = 420$  нм, полученные на пленках обоих типов. Температурные зависимости интенсивности света, диффузно отраженного от ленгмюровских и "наливных" пленок, имеют существенные отличия. Во-первых, падение интенсивности отраженного света от толстой "наливной" пленки происходит при температуре на 5-7 К ниже, чем для ленгмюровской. Во-вторых, на сверхтонкой пленке интенсивность отраженного света после прохождения минимума начинает возрастать.

Нами были также получены температурные зависимости степени поляризации отраженного света. Степень поляризации вычислялась по известной формуле  $P = I_{max} - I_{min}/I_{max} + I_{min}$ , где  $I_{max}$  и  $I_{min}$  — максимальная и минимальная интенсивности света, зарегистрированные при повороте поляризатора относительно направления исследуемой электромагнитной волны. Оказалось, что температурная зависимость P(t) на ленгмюровских и "наливных" пленках также имеет существенные отличия (рис. 2). На "наливной" пленке рост величины Р наблюдается в широком интервале температур от 50 до 80°С. При более высокой температуре ( $t > 85^{\circ}$ C) рост степени поляризации прекращался. На ленгмюровских пленках степень поляризации начинает расти при температуре выше 60°С и имеет четко выраженный максимум при 70°С, после которого наблюдается спад степени поляризации вплоть до 90°С.



**Рис. 2.** Температурные зависимости степени поляризации света при диффузном отражении от наливной пленки толщиной 500 нм (а) и сверхтонкой пленки, полученной по ленгмюровской технологии (б).

В работе [7] при измерении изотерм адсорбции на исследуемых сверхтонких пленках, полученных по ленгмюровской технологии нами был обнаружен структурный фазовый переход при 75°С. Для внесения ясности в вопрос о природе обнаруженного фазового перехода мы изучили температурные зависимости электрической емкости плоских конденсаторов, в которых в качестве диэлектрика использовали пленки I толщиной от 20 до 1000 нм. Для примера на рис. За приведена одна из зависимостей, полученных при использовании пленки толщиной 10 слоев. Видно, что при увеличении температуры емкость имеет широкий максимум в интервале температур 70-110°С. Максимальное значение емкости наблюдалось вблизи 75°С (рис. 3а). На ветви температурной зависимости электроемкости, снятой при охлаждении образцов, максимум отсутствовал. Такое изменение электроемкости в зависимости от температуры с наличием гистерезиса характерно для сегнетоэлектрического перехода в пленке [8]. Совпадение температуры, при которой наблюдаются осо-



**Рис. 3.** Температурные зависимости электроемкости плоского конденсатора, в котором в качестве диэлектрика была использована пленка I толщиной ~20 нм (а) и ~1 мкм (б).

бенности в поведении электроемкости и адсорбционной способности пленок, позволяет сделать заключение, что фазовый переход при этой температуре можно отнести к переходам сегнетоэлектрик — параэлектрик. На рис. Зб приведена температурная зависимость электроемкости структуры, полученная при использовании в качестве диэлектрика наливной пленки I толщиной ~1 мкм. На этой зависимости выше 65°С наблюдается возрастание емкости, свидетельствующее о протекании сегнетоэлектрического фазового перехода.

При использовании сверхтонких пленок минимум на спектре отражения и максимальное значение степени поляризации отраженного света наблюдаются при температуре, соответствующей началу сегнетоэлектрического фазового перехода. Структурный фазовый переход приводит к временному разупорядочению ленгмюровской

пленки. Это может привести к уменьшению отражения (в том числе и диффузного) от ее поверхности. До фазового перехода пленка находилась в сегнетоэлектрической фазе, где направление дипольных моментов в значительной степени упорядочено. Такое упорядочение оказывает влияние на взаимодействие падающего излучения с поверхностью, внося своего рода деполяризующий фактор. Таким образом, присутствие на поверхности полированного кварца пленки I приводит к уменьшению степени поляризации отраженного света, что было проверено экспериментально. Во время фазового перехода, растянутого по температуре вследствие неоднородности пленки ее деполяризующее влияние на отраженный свет исчезает за счет разупорядочения электрической структуры пленки. Переход из смектика С\* в смектик А (также структурно упорядоченную фазу) приводит к возрастанию диффузного отражения света (рис. 1). Малое количество слоев в пленке может приводить к тому, что в смектической фазе А будет сохраняться определенная поляризация (не будет полной компенсации дипольных моментов). Это может приводить к обратному снижению степени поляризации отраженного света после прохождения фазового перехода (рис. 2).

При переходе от ленгмюровской к толстой "наливной" пленке мы замечаем по оптическим данным (рис. 1, 2) снижение температуры фазового перехода на 5—7 К. Такое снижение можно объяснить отсутствием в этом случае стабилизирующего влияния подложки на температуру фазового перехода в сверхтонкой ленгмюровской пленке. Отсутствие возрастания интенсивности отраженного света после прохождения сегнетоэлектрического фазового перехода в "наливной" пленке может свидетельствовать в пользу того, что в тонких "наливных" пленках мы имеем дело с переходом смектик C\* — изоморфная жидкость без перехода в жидкокристаллическую фазу смектик *А*. Этим же можно объяснить отсутствие уменьшения степени поляризации после прохождения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (рис. 2).

Таким образом, в ленгмюровских пленках существует мезоморфная фаза. В пользу этого свидетельствует общность полученных результатов для ленгмюровских и наливных пленок I. Несовпадение оптических свойств пленок, полученных по различным технологиям, могут быть обусловлены как "размерными" эффектами, так и различиями в структуре исследованных образцов. Поэтому большая часть предложенной интерпретации экспериментальных данных носит характер гипотезы, и требуются дальнейшие, в том числе и структурные, исследования как ленгмюровских, так и тонких "наливных" пленок.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 12-02-00214-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Lazarev V.V., Blinov L.M., Palto S.P. et al.* // Thin Solid Films. 2008. № 516. P. 8905.
- Wen Z., Jiang Q., Tatani K., Ozaki Y. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 1722.
- 3. *Bardosova M., Tredgold R.H.* // Mol. Crys. Liq. Cryst. 2001. № 355. P. 289.
- Левшин Н.Л., Мартышов М.Н., Форш П.А и др. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 2010. № 4. С. 89.
- 5. *Langmuir I., Shaefer V.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. № 60. P. 1351.
- Glogarovaa M., Pavel J. // Mol. Crys. Liq. Cryst. 1984.
  V. 114. № 1–3. P. 249.
- Левшин Н.Л., Форш П.А., Хлыбов С.В. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 2011. № 1. С. 25.
- Zaitsev V.B., Nevzorov A.N., Plotnikov G.S. // Mater. Sci. 2002. № 3. P. 58.