

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.216.2

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ  
НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2014 г. В. Б. Зайцев\*, А. В. Зайцева\*\*, Н. Л. Левшин\*, П. А. Форш\*.,\*\*\*,  
С. В. Хлыбов\*.,\*\*\*, С. Г. Юдин\*\*\*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Физический факультет

\*\*ООО “Инлайф”, Московская область, Технопарк-Сколково

\*\*\*Научно-исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

\*\*\*\*Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва

E-mail: vzeitsev@phys.msu.ru, khlybov\_sergey@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2013 г.

Исследованы пленки на основе жидких кристаллов, изготовленные по различным технологиям и имеющие различную толщину. На этих пленках обнаружен структурный фазовый переход при температуре  $\sim 75^\circ\text{C}$ . Для выяснения природы перехода проведено исследование температурных зависимостей электроемкости и проводимости изучаемых пленок, а также изучение оптических спектров поглощения и отражения. Сделан вывод, что в исследованных образцах существует сегнетоэлектрическая фаза. С помощью атомно-силовой микроскопии исследована структура пленок. В результате структурных исследований объяснены особенности изученных температурных зависимостей проводимости, емкости, в частности протяженность температурного интервала, в котором наблюдается фазовый переход.

*Ключевые слова:* фазовые переходы, смектические жидкие кристаллы, спектры отражения и поглощения, проводимость.

DOI: 10.7868/S0044453714090349

В настоящее время проявляется неизменный интерес к изучению свойств тонких пленок, изготовленных на основе жидких кристаллов [1–3]. Вместе с тем, полученные в различных работах данные часто различаются из-за разнообразия технологий изготовления образцов для исследования. Остается открытым вопрос о влиянии структуры и толщины пленок на их электрофизические и оптические свойства. Решению этой задачи посвящена настоящая работа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались тонкие пленки двух типов. Одна серия образцов получена на основе соединения Шиффа паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутил-цианоциномата (ТДОБАМБЦЦ). Использовался раствор ТДОБАМБЦЦ в хлороформе концентрацией  $(1-3) \times 10^{-2}$  мас. %. Пленки различной толщины наносились с поверхности воды на подложки методом Ленгмюра–Шеффера (горизонтальный лифт). Для создания пленок было использовано от 1 до 10 переносов

по ленгмюровской технологии на поверхность алюминия для электрофизических и 30 переносов на поверхность кварцевого стекла для оптических измерений.

Другая серия образцов (наливных пленок) толщиной 1–2 мкм на кварцевом стекле для оптических измерений и на поверхности алюминия для электрофизических измерений была получена с помощью центрифуги из раствора того же состава. Толщина образцов второй серии для оптических измерений была значительно меньше шага смектической спирали этих жидких кристаллов. Минимальная величина шага спирали составляет  $\geq 2$  мкм [4]. Выбор такой толщины наливных пленок позволяет исключить влияние спирального расположения диполей на оптические свойства.

Структура полученных пленок была исследована с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) “Multimode V” (производства Veeco) в режиме прерывистого контакта.

Для проведения электрофизических измерений пленки наносились на стеклянные подложки с предварительно напыленными алюминиевыми электродами. Сверху на пленку наносился второй

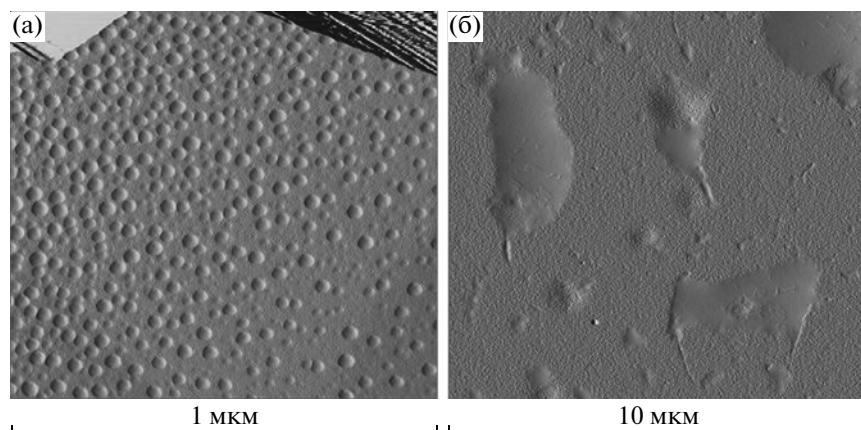


Рис. 1. АСМ-изображения пленок, созданных в результате семи переносов по ленгмюровской технологии: а – на кварцевой подложке, б – на поверхности алюминия.

алюминиевый электрод. Такое расположение контактов дает возможность проводить измерения емкости и проводимости вдоль направления, перпендикулярного к поверхности слоя. Площадь перекрытия электродов составляла  $1 \text{ мм}^2$ . Вольтамперные характеристики и емкость исследованных структур изучались на переменном сигнале при частотах 5 Гц–13 МГц с помощью импеданс – анализатора HP 4192 А.

Изучение спектров диффузного отражения и поляризации отраженного света было выполнено на спектрометре LS-55 производства Perkin Elmer. Прибор работает в 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.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С помощью атомно-силового микроскопа исследована структура образцов, полученных по ленгмюровской технологии, а также наливных пленок. Оказалось, что перенесенные по ленгмюровской технологии слои ТДОБАМБЦЦ не образуют сплошного покрытия подложки. На рис. 1 в качестве примера приведены АСМ изображения пленок, созданных одинаковым числом переносов (семь слоев) на двух типах подложек. Заметим, что масштаб рисунков 1а и 1б отличается в десять раз. Оказалось, что на кварцевой подложке образуются достаточно мелкие частицы нанесенного вещества диаметром  $\sim 20\text{--}50 \text{ нм}$  и высотой  $\sim 10 \text{ нм}$  (рис. 1а). Частицы расположены на поверхности достаточно равномерно, практически не образуя агрегатов. Расстояние между частицами составляет  $\sim 5\text{--}40 \text{ нм}$ . Еще менее совершенное покрытие было зафиксировано на поверхности алюминия (рис. 1б). Оно состояло из более круп-

ных кластеров частиц – островков со средним диаметром 5–10 мкм и высотой  $\sim 20\text{--}40 \text{ нм}$  и отдельных частиц примерно такой же высоты (10–30 нм), но значительно меньших размеров (0.2–1 мкм). Расстояние между островками составляло порядка 5–10 мкм, а между частицами 2–5 мкм. При меньшем числе слоев, переносимых по ленгмюровской технологии на подложку (1–3 слоя) картина качественно не менялась. Высота кластеров на поверхности алюминия уменьшалась до 10–20 нм, их диаметр – до 0.1–1 мкм, а расстояние между кластерами составляло  $\sim 10 \text{ мкм}$ . То есть с увеличением числа нанесенных слоев пленка покрывает все большую поверхность подложки. На алюминиевых контактах и в промежутках между кластерами ТДОБАМБЦЦ, по-видимому, находится оксид алюминия.

Наливные пленки, имеющие значительно большую толщину, должны приближаться по своим свойствам к объемным образцам. На рис. 2 приведены АСМ-изображения поверхности наливной пленки ТДОБАМБЦЦ, с разным увеличением. Из рисунка видно, что поверхность пленки содержит хаотично расположенные жгуты нитевидных образований с диаметром нитей 1–2 мкм. Перепад высот на поверхности наливной пленки превышает величину 1.5 мкм.

Остановимся на результатах электрофизических измерений. Изучались вольтамперные характеристики образцов обоих типов на переменном токе. Все вольтамперные характеристики, измеренные на различных частотах, линейные. При определенной температуре, которая зависела от “толщины” пленки и не зависела от частоты переменного сигнала, наблюдалось резкое изменение наклона вольтамперной зависимости  $I(U)$ . В качестве примера на рис. 3 представлены температурные зависимости проводимости образца, полученного после 10 переносов и на наливной пленки толщиной 1 мкм, вычисленные из семей-

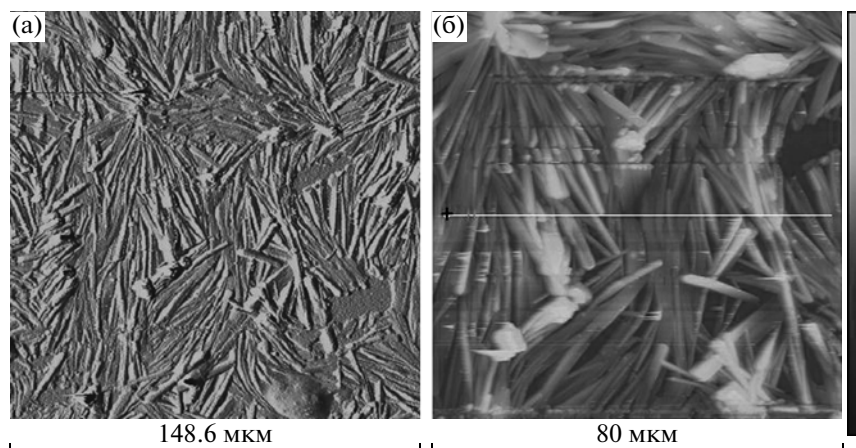


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности наливной пленки ТДОБАМБЦЦ на кварцевом стекле.

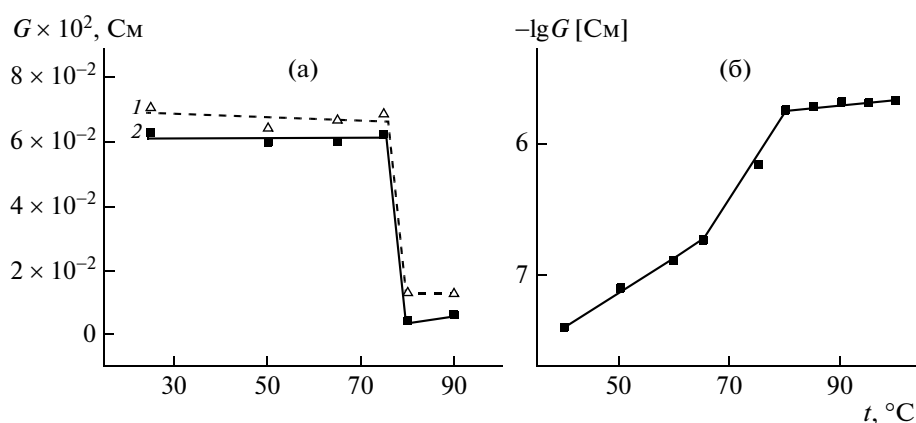


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости на переменном токе для пленок ТДОБАМБЦЦ: а – толщиной 10 монослоев при напряжении  $U = 1$  В и различных частотах  $f$ , кГц: 1 – 1; 2 – 0.1; б – для наливной пленки толщиной 1 мкм ( $f = 0.1$  кГц).

ства кривых  $I(U)$ . Из приведенных данных видно, что происходит изменение проводимости образцов обоих типов примерно при одной и той же температуре. Вместе с тем, изменение проводимости происходит по-разному: для образца, изготовленного по ленгмюровской технологии, проводимость падает более чем на два порядка, а для наливной пленки – возрастает на порядок.

Следующим шагом исследований было изучение температурной зависимости электроемкости на образцах обоих типов. Полученные данные представлены на рис. 4. В случае пленки, изготовленной по ленгмюровской технологии, наблюдалось незначительное увеличение емкости с максимумом при температуре  $\sim 75^\circ\text{C}$ . На наливных пленках также происходил рост электроемкости. Вместе с тем заметно существенное различие в зависимостях  $C(t)$  на образцах обоих типов: рост емкости для наливных пленок составлял около порядка, а на ленгмюровских всего 20%.

Рассмотрим теперь результаты оптических измерений. Исследовались спектры диффузного отражения света от поверхностей пленок обоих типов при различных температурах. Диффузное отражение было выбрано для уменьшения поляризующего влияния отражения от полированной поверхности кварцевой подложки. Отдельно измерялись спектры вертикально (перпендикулярно к плоскости падения) и горизонтально (в плоскости падения) поляризованной компоненты отраженного излучения при падении на образец естественного света.

Спектры диффузного отражения света от наливной пленки и сверхтонкой пленки носят сходный характер. В обоих случаях отраженный свет оказался приблизительно в одинаковой степени частично поляризованным (преимущественно перпендикулярно плоскости падения). Послед-

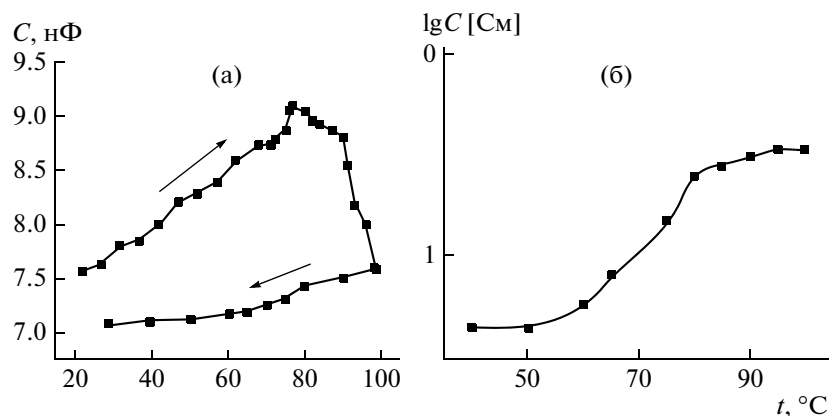


Рис. 4. Температурные зависимости электроемкости: а — для пленки полученной в результате десяти переносов; б — для наливной пленки толщиной 1 мкм ( $f = 1$  кГц).

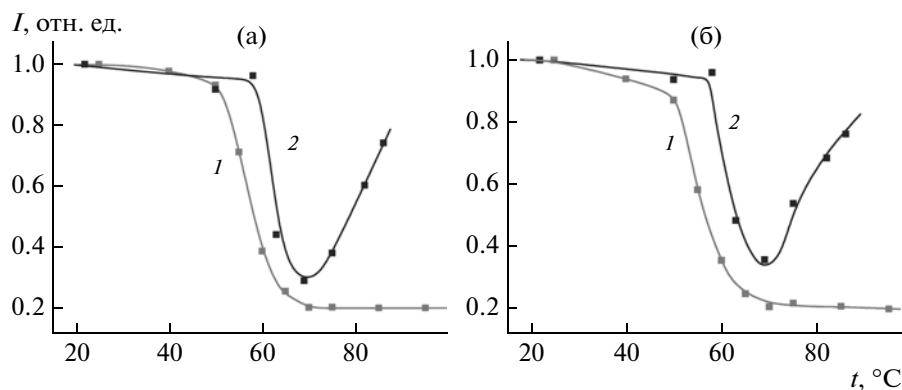


Рис. 5. Температурные зависимости суммарной интенсивности вертикально и горизонтально поляризованных компонент отраженного света на длине волны  $\lambda = 420$  (а), 580 нм (б) от наливных пленок ТДОБАМБЦЦ (1) и от сверхтонких пленок ТДОБАМБЦЦ (2).

нее определялось геометрией опыта, то есть частичной поляризацией света при отражении от границы раздела диэлектриков.

Сначала исследовались температурные зависимости суммарной интенсивности вертикально и горизонтально поляризованных компонент отраженного света. В качестве примера на рис. 5 представлены такие зависимости для длин волн 420 нм и 580 нм для пленок обоих типов. Из рис. 5 видно, что для каждого типа образцов, температурные зависимости отраженного на разных длинах волн света носят сходный характер. Для пленок обоих типов наблюдается резкое падение интенсивности диффузно отраженного света в области температур 25–65°C. Для ленгмюровских пленок при  $t > 70^\circ\text{C}$  регистрируется рост интенсивности отраженного света, а для наливных — интенсивность практически не меняется.

Используя данные, полученные для вертикально и горизонтально поляризованной компонент отраженного света, были получены темпера-

турные зависимости степени поляризации диффузно отраженного света. Степень поляризации вычислялась по известной из общей физики формуле  $P = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min})$ , где  $I_{\max}$  и  $I_{\min}$  — максимальное и минимальное значения интенсивности прошедшего через анализатор света при его вращении. На рис. 6 представлены температурные зависимости степени поляризации на образцах обоих типов. Из рисунка видно, что степень поляризации света, отраженного от сверхтонкой пленки жидкого кристалла изменяется при нагреве пленки, достигая максимума вблизи температуры  $\sim 70^\circ\text{C}$ . Степень поляризации света, отраженного от наливной пленки жидкого кристалла также возрастает, начиная с температуры  $60^\circ\text{C}$ , и при температуре  $80^\circ\text{C}$  выходит на насыщение.

В более ранней работе [3] нами обнаружен структурный фазовый переход в ленгмюровских пленках ТДОБАМБЦЦ при температуре  $\sim 75^\circ\text{C}$ . В работе [5] сделано заключение, что основную

роль в проводимости играет движение электронов и отрицательных ионов. Резкое изменение проводимости ленгмюровской пленки при фазовом переходе свидетельствует о влиянии структуры ТДОБАМБЦЦ на проводимость образца. Мы предполагаем, что в сверхтонкой пленке протекает фазовый переход смектик С\* – смектик А. В низкотемпературной фазе смектик С\* молекулы наклонены по отношению к нормали поверхности слоя, а в фазе смектик А он ориентирован перпендикулярно плоскости слоя. Поэтому при измерении поперечной проводимости образца носитель заряда двигается по нормали к поверхности слоя и преодолевает “диэлектрические прокладки” из углеводородных цепей. При переходе к смектику А происходит резкое увеличение длины прохождения носителя заряда через углеводородные цепи, что приводит к значительному уменьшению проводимости пленки.

В наливных пленках ТДОБАМБЦЦ, скорее всего, сегнетоэлектрическая фаза смектик С\* сразу переходит в состояние изотропной жидкости, минуя фазу смектик А. В изотропной фазе молекулы могут быть ориентированы в любом направлении с равной вероятностью. Поэтому носитель заряда может выбрать для своего движения оптимальные каналы, характеризующиеся минимальными путями прохождения через углеводородные хвосты молекул ТДОБАМБЦЦ. В этом случае проводимость пленки возрастает (рис. 3).

Обсудим температурную зависимость электроемкости структуры. На рис. 4 мы видим размытый максимум на зависимости  $C(t)$  для ленгмюровской пленки. Возрастание электроемкости характерно для фазового перехода сегнетоэлектрик – параэлектрик (например смектик С\* – смектик А или смектик С\* – изотропная жидкость). Незначительный рост электроемкости и растянутость максимума по шкале температур неразрывно связаны со структурой пленок, приготовленных по ленгмюровской технологии.

Эквивалентную схему такой структуры можно представить как набор параллельно включенных емкостей, заполненных в качестве диэлектрика либо ТДОБАМБЦЦ, либо оксидом алюминия. Возрастание электроемкости при фазовом переходе происходит только у конденсаторов, заполненных ТДОБАМБЦЦ. Поэтому такое увеличение демпфируется остальными конденсаторами, заполненными оксидом алюминия. Отметим, что оба диэлектрика обладают достаточно большим удельным сопротивлением:  $\rho \sim 10^{10}$  Ом м (для аналога ТДОБАМБЦЦ – ДОБАМБЦ при комнатной температуре) [6] и до  $\rho \sim 10^{14}–10^{15}$  Ом м (оксид алюминия) [7]. Наблюдаемое отсутствие температурной зависимости емкости при темпе-

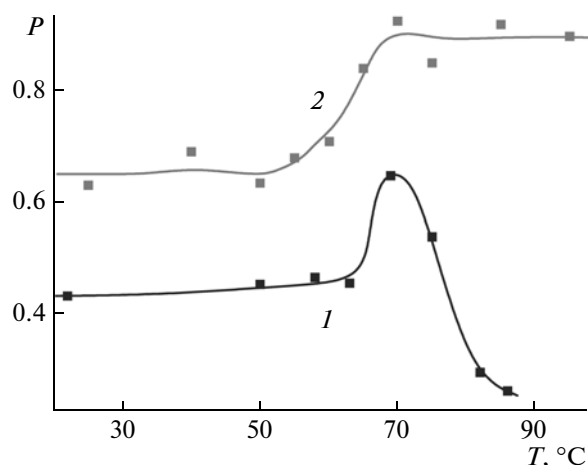


Рис. 6. Зависимости степени поляризации отраженного света от температуры для длины волны 580 нм: 1 – для сверхтонкой пленки, 2 – для наливной пленки.

ратурах, превышающих критическую, на наливных пленках (рис. 4б), по-видимому, можно рассматривать как часть широкого максимума, наблюдаемого при сегнетоэлектрическом переходе.

Обсудим результаты оптических измерений. Пространственное распределение диффузно отраженного потока излучения, его интенсивность и иные свойства различны в разных конкретных случаях и определяются условиями освещения, свойствами отражающей среды, наличием в ней неоднородностей и их структурой. Поэтому при значительных изменениях структуры пленки может, например, меняться распределение рассеянного света по углам, и может нарушаться закон распределения Ламберта.

На сверхтонких пленках минимум на спектре отражения и максимальное значение степени поляризации отраженного света наблюдаются при температуре, соответствующей началу сегнетоэлектрического фазового перехода. Протекание структурного фазового перехода приводит к временному разупорядочению ленгмюровской пленки. Это может приводить к уменьшению отражения (в том числе и диффузного) от ее поверхности.

До протекания фазового перехода пленка находится в сегнетоэлектрической фазе, где направление дипольных моментов в значительной степени упорядочено. Такое упорядочение оказывает влияние на взаимодействие падающего излучения с поверхностью, внося своего рода деполаризующий фактор. Таким образом, присутствие на поверхности полированного кварца пленки ТДОБАМБЦЦ при комнатной температуре приводит к уменьшению степени поляризации отраженного света. Последнее было проверено нами путем проведения прямых экспериментов. Во время фазового перехода, растянутого по температуре за счет неоднородности пленки, ее деполаризующее

влияние на отраженный свет исчезает в результате разупорядочения электрической структуры пленки. Переход из смектика С\* в смектик А (тоже структурно упорядоченную фазу) приводит к возрастанию диффузного отражения света (рис. 5). 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. 6, кривая 1).

При переходе от ленгмюровской к более толстой наливной пленке мы замечаем снижение температуры фазового перехода на 5–7°C (рис. 5, б). Такое изменение можно объяснить отсутствием стабилизирующего влияния подложки на температуру фазового перехода, имевшего место в сверхтонкой пленке. Отсутствие возрастания интенсивности отраженного света после прохождения сегнетоэлектрического фазового перехода в наливной пленке может свидетельствовать в пользу того, что в этих пленках происходит переход смектик С\* – изоморфная жидкость, минуя жидкокристаллическую фазу смектик А. Этим же можно объяснить отсутствие уменьшения степени поляризации после прохождения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

Таким образом, пленки ТДОБАМБЦЦ, изготовленные по различным технологиям (ленгмю-

ровские и наливные), несмотря на большие различия в их структуре имеют много общего. В обоих случаях существует сегнетоэлектрическая фаза (смектик С\*) примерно в одном и том же интервале температур. Вместе с тем, в настоящей работе отмечено различие некоторых электрических и оптических характеристик в исследованных образцах. Эти отличия мы связываем с тем, что при температуре ~75°C в сверхтонких ленгмюровских пленках мы фиксируем протекание фазового перехода смектик С\* – смектик А, а в наливных смектик С\* – изоморфная жидкость.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lazarev V.V., Blinov L.M., Palto S.P., Yudin S.G. // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. № 24. P. 8905.
2. Wen Z., Jiang Q., Tatani K., Ozaki Y. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 4. P. 1722.
3. Левшин Н.Л., Фори П.А., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. // *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 2011. Т. 66. № 1. С. 25.
4. Glogarova M., Pavel J. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1984. V. 114. № 1–3. P. 249.
5. Левшин Н.Л., Мартышов М.Н., Фори П.А. и др. // *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 2010. Т. 65. № 4. С. 89.
6. Jubindo M.P., Ezcurra A., De La Fuente et al. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 85. № 1. P. 199.
7. Vargel C. // *Corrosion of aluminium*. Amsterdam: Elsevier, 2004. 700 p.