

05; 11
© 1992 г.**СПОНТАННАЯ ОРИЕНТАЦИЯ СЛОЯ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА,
ГРАНИЧАЩЕГО С ТВЕРДОЙ СТЕНКОЙ, СТИМУЛИРОВАННАЯ
ТЕРМОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИЕЙ***Ю. К. Корниенко, А. П. Федчук*

На основе предлагаемого механизма ориентации и переориентации дипольных молекул жидкого кристалла в системе полупроводник—жидкий кристалл—металл проводится расчет распределения концентрации носителей тока, напряженности электрического поля и потенциала по толщине слоя жидкого кристалла, находятся углы отклонения директора от планарной ориентации в процессе спонтанного ориентационного перехода в отсутствие внешнего электрического поля, обсуждаются вопросы, связанные с минимизацией энергии сцепления молекул жидкого кристалла с твердой подложкой, проводится рассмотрение компонент поверхностной поляризации слоя жидкого кристалла на границе с твердой стенкой. Полученные в работе результаты могут быть использованы при выборе оптимальных параметров и проведении практических расчетов электрооптических транспарантов на основе структур полупроводник—жидкий кристалл—металл.

Структуры полупроводник (ПП)—жидкий кристалл (ЖК)—металл (М) в настоящее время активно применяются в устройствах отображения и обработки оптической информации [1, 2]. Решающую роль в формировании характеристик таких структур играет граница раздела твердое тело—ЖК [3]. Известно также [4], что вблизи твердой поверхности в ЖК возникает поляризованный слой, обладающий суммарным дипольным моментом единицы объема. Как отмечается в работе [5], имеются две причины возникновения поляризованного слоя. Первая из них обусловлена ионной, вторая — дипольной поляризацией. Для расчета ионной поляризации необходимо знать пространственное распределение носителей тока вдоль образца, однако данные о подобных расчетах в литературе отсутствуют. Причину возникновения отличного от нуля вектора поляризации поверхностного слоя молекул, как правило, связывают с анизотропией взаимодействия концов молекул с границей раздела ЖК—твердое тело (ТТ). Однако, как отмечается в [4], природа данной анизотропии до конца не выяснена. Кроме того, отсутствует методика разделения вклада ионной и дипольной компонент в суммарную поляризацию. Авторами [4] приводится модельный расчет поверхностной поляризации в системе ТТ—гомеотропно ориентированный ЖК, причем ТТ играет пассивную роль границы раздела, хотя ясно, что реальная подложка (металл или полупроводник) будет оказывать влияние на ЖК посредством эмиссии носителей тока и формирования в нем объемного заряда. Не ясно, почему поверхностный поляризованный слой возникает только при гомеотропной ориентации молекул ЖК. Наконец, необходимо учесть наличие второй границы раздела в исследуемой структуре.

Заполнение ячейки ЖК производится, как правило, капиллярным методом. При этом гидродинамическим потоком молекул ЖК устанавливается кратковременная планарная ориентация директора, которая с течением времени переходит в устойчивую гомеотропную или наклонную [6]. Представляет несомненный интерес выяснение механизма данного ориентационного перехода (в литературе данный механизм не разработан), а также нахождение угла отклонения директора молекул ЖК на поверхности ТТ от начальной планарной ориентации, поскольку для его определения имеются в настоящее время лишь экспериментальные методы, одни из которых — коноскопии, эллисометрии и др. требуют специальной аппаратуры, другие методы оптического контроля не позволяют проводить из-

мерения с высокой точностью.

Нами предлагается наиболее вероятный механизм ориентации и спонтанной переориентации дипольных молекул ЖК в системе ПП—ЖК—М, проводится модельный расчет распределения концентрации носителей тока, напряженности электрического поля и потенциала по толщине слоя ЖК, а также находятся углы отклонения директора от планарной ориентации в процессе спонтанного ориентационного перехода в отсутствие внешнего электрического поля. Все рассмотрение проводится в рамках единой модели.

Модель

В основу модели рассматриваемых явлений предлагаем положить следующее.

1. Считаем ЖК свободным от собственных носителей, вследствие чего проводимость ЖК слоя определяется только эмиттированными носителями тока.
2. Предполагается, что доминирующим механизмом переноса заряда через контактный барьер является термоэмиссия из ПП и М.
3. Структура барьера рассматриваемой системы определяется со стороны ЖК двойным электрическим слоем, а со стороны ПП совокупным действием заряда поверхностных электронных состояний (ПЭС) и ионизированной примеси в области пространственного заряда (ОПЗ).
4. Подразумевается наличие динамического равновесия в отношении термоэмиссионных потоков носителей через границы ЖК—ПП и ЖК—М в отсутствие внешнего электрического поля.
5. Роль эмиттированных носителей, попавших в слой ЖК, сводится к изменению характера их распределения и в результате к модификации поля контактного барьера, которая задает наиболее энергетически выгодную ориентацию поверхностного слоя молекул ЖК.

Расчет основных параметров рассматриваемой модели

В данном разделе мы рассматриваем ПП n -типа проводимости, однако полученные результаты могут быть перенесены и на другой тип проводимости с соответствующими традиционными переобозначениями. На контакте ПП—ЖК существует постоянный обмен носителями тока через барьер границы раздела, который в отсутствие приложенного к структуре внешнего электрического поля имеет термоэмиссионную природу. Так, плотность тока термоэлектронной эмиссии из ПП в ЖК равна

$$j = gn_d \exp\left(-\frac{\chi - \Phi^*}{kT}\right) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(Y_S - \frac{g\Delta\Psi_{LCS}}{kT}\right), \quad (1)$$

где n_d — концентрация доноров в ПП, χ — энергия сродства к электрону в ПП, Φ^* — эффективная работа выхода электрона из ЖК, Y_S — безразмерный поверхностный потенциал в ПП, $\Delta\Psi_{LCS}$ — скачок потенциала в ЖК (так называемая дипольная составляющая работы выхода [7]).

Величина Φ^* складывается из трех слагаемых: энергии сродства к электрону нейтральной молекулы Φ , энергии сольватации S_1 , вклада энергии упругого искажения ЖК вследствие образования поляризованной “шубы” вокруг заряженного центра S_2 [8]. В равновесии через границу ПП—ЖК должен идти такой же ток из ЖК в ПП. Плотность этого тока равна

$$j = gn_{S0} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \quad (2)$$

где n_{S0} — равновесная концентрация электронов в ЖК у границы с ПП.

Приравняв (1) и (2), определим величину n_{S0}

$$n_{s0} = n_d \exp\left(-\frac{\chi - \Phi^*}{kT}\right) \exp\left(Y_S - \frac{g\Delta\Psi_{LCS}}{kT}\right). \quad (3)$$

Аналогичное рассмотрение эмиссионных токов через границу М—ЖК приводит к следующей величине равновесной концентрации электронов в ЖК у границы с М:

$$n_{m0} = (AT^2/g) \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \exp\left(-\frac{\varphi_m - \Phi^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{g\Delta\Psi_{LCm}}{kT}\right), \quad (4)$$

где A — постоянная Ричардсона, $\Delta\Psi_{LCm}$ — соответствующий скачок потенциала в ЖК на границе с М.

Итак, в результате термоэмиссии из ТТ в ЖК появляются носители тока, которые захватываются нейтральными молекулами и образуют отрицательные ионы. Часть электронов образует обратный поток из ЖК в электрод. В результате появления отрицательных ионов в ЖК возникает диффузионный поток молекулярных ионов, перераспределяющий приповерхностный слой. С другой стороны, возникает дрейфовый поток, который спустя определенное время, в течение которого установится динамическое равновесие, компенсирует диффузионный поток. Система уравнений диффузионно-дрейфового равновесия и Пуассона запишется следующим образом:

$$j = g\mu n d\Psi/dx + Dgdn/dx, \quad (5)$$

$$d^2\Psi/dx^2 = gn/\epsilon\epsilon_0, \quad (6)$$

где n, μ, D — концентрация, подвижность, коэффициент диффузии носителей тока в образце; Ψ — потенциал.

Проанализируем равновесный случай, т. е. когда $j = 0$. Для решения системы (5) и (6) необходимо получить третье граничное условие. Последнее найдем из условия непрерывности нормальной составляющей вектора электростатической индукции с учетом зарядов, сосредоточенных в двойных слоях,

$$\epsilon_0\epsilon_{LC} d\Psi/dx \Big|_{x=d-0} - \epsilon_0\epsilon_S d\Psi/dx \Big|_{x=d+0} = -(Q_{SS} + Q_{LC}), \quad (7)$$

где $x = d$ — координата ПП электрода; Q_{SS} — плотность заряда ПЭС; Q_{LC} — плотность заряда двойного электрического слоя (ДЭС) ЖК; $\epsilon_{LC}, \epsilon_S$ — диэлектрические проницаемости ЖК и ПП соответственно.

Выразив из (7) $d\Psi/dx \Big|_{x=d-0}$, используя (6), а также применив для $d\Psi/dx \Big|_{x=d+0}$ известное выражение из теории Гарретта и Браттейна [9], получим окончательно

$$dn/dx = \pm \epsilon_S n_{s0} F / (\epsilon_{LC} L_D) + n_{s0} g Q_{SC} / (\epsilon_{LC} \epsilon_0 kT), \quad (8)$$

где F — функция Больцмана, зависящая от Y_S и параметра легирования λ ; L_D — дебаевская длина экранирования; Q_{SC} — плотность заряда ОПЗ, равная в силу электронейтральности границы раздела ПП—ЖК сумме Q_{SS} и Q_{LC} ; знак “-” соответствует $Y_S > 0$, “+” — $Y_S < 0$.

Опустим ввиду громоздкости промежуточные выкладки и запишем, что система (6), (7) с граничными условиями (3), (4), (8) имеет следующие решения:

$$n(x) = n_0 / \cos^2(\sqrt{Cn_0/2}(x - x_0)), \quad (9)$$

$$\Psi(x) = (2kT/g) \ln \left| \cos(\sqrt{Cn_0/2}(x - x_0)) \right|, \quad (10)$$

где $C = g^2/kT\epsilon_{LC}\epsilon_0$, $A^* = (2\epsilon_S F / \epsilon_{LC} L_D)^2$; n_0 — минимальная концентрация носителей тока в ЖК при $x = x_0$, равная $n_0 = n_{s0} - A^*/2C$.

Зная распределение потенциала в структуре, можно определить величину

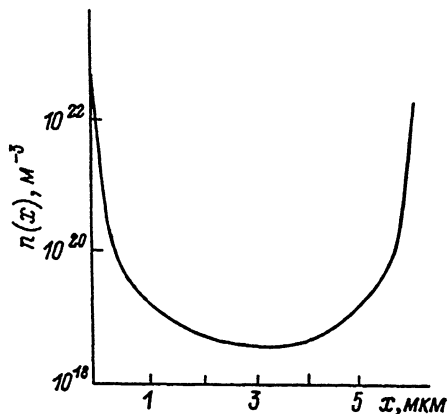


Рис. 1. Распределение концентрации носителей тока по толщине слоя жидкого кристалла.

$x = 0$ — координата металлического электрода,
 $x = d = 6$ мкм — координата полупроводникового электрода.

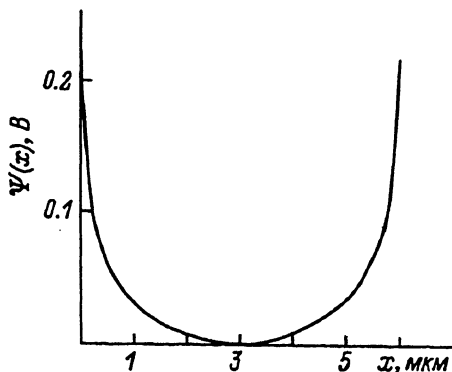


Рис. 2. Распределение потенциала по толщине слоя жидкого кристалла.

Параметры те же, что и на рис. 1.

напряженности электрического поля

$$E(x) = (kT/g) \sqrt{2Cn_0} \operatorname{tg}(\sqrt{2Cn_0/2} (x - x_0)). \quad (11)$$

На рис. 1—3 представлены зависимости $n(x)$, $\Psi(x)$, $E(x)$ для ЖК-440 (смесь азоксибензолов). Нами были использованы следующие параметры ПП и ЖК: $\epsilon_S = 11.8$, $\epsilon_{LC} = 5.3$ [10], $\Phi^* = 4.1$ эВ [11], $n_d = 6 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$.

Следует отметить, что потенциал определен нами с точностью до неизвестной нам постоянной величины. Поэтому определить падения потенциала в ЖК на обеих границах, т. е. величин $\Delta\Psi_{LCS}$ и $\Delta\Psi_{LCm}$ не представляется возможным, однако возможно найти их разность. Легко видеть, что эта разность равна

$$\Delta\Psi_{LCS} - \Delta\Psi_{LCm} = \Psi_S - \Psi_m, \quad (12)$$

где Ψ_S и Ψ_m — значения потенциала в ЖК на границах с ПП и М соответственно.

Записав последние величины с использованием (9), (10), проведя тождественные преобразования, получим

$$\Psi_S - \Psi_m = (kT/g) \ln \left\{ AT^2 \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} / gn_d \right\} + (\chi - \varphi_m - kT)/g + \Psi_S - \Psi_m. \quad (13)$$

Из последнего равенства легко получить выражение для поверхностного потенциала Y_S

$$Y_S = (\chi - \varphi_m)/kT + \ln \left\{ AT^2 \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} / gn_d \right\}. \quad (14)$$

Подставляя числовые значения $\chi = 4.05$ эВ (Si), $\varphi_m = 4.43$ эВ (SnO_2), $n_d = 6 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$ (Si), получим $Y_S = -4.1$. Последний результат означает, что величина поверхностного изгиба зон зависит только от свойств ПП и М, но не зависит от параметров ЖК. Это, по-видимому, связано с электронейтральностью структуры в целом, которая не нарушается при возможных изменениях структуры ЖК, например в связи со спонтанной переориентацией директора ЖК.

Как уже отмечалось, приготовление образцов во многих случаях сопряжено с заполнением ячейки ЖК капиллярным методом, что определяет начальную ориентацию директора в образце. С течением времени ориентация изменяется.

Можно предположить следующий механизм данного ориентационного перехода. В результате термоэмиссионных процессов на обеих границах ЖК формируется равновесное распределение концентрации носителей тока в ЖК, определяющее напряженность электрического поля и потенциал в каждой точке образца (рис. 2, 3). Данное электрическое поле (назовем его внутренним) действует на дипольные молекулы ЖК, стремясь ориентировать их по полю (отрицательный полюс дипольного момента направлен к М при $0 < x < x_0$ и к ПП при $x_0 < x < d$). Тепловое движение препятствует этому процессу, стремясь разупорядочить диполи. Конкуренция двух механизмов приводит к некоторой преимущественной ориентации диполей в направлении электрического поля, при этом устанавливается некоторое равновесное значение угла α между осью диполя и границей раздела. В первом приближении

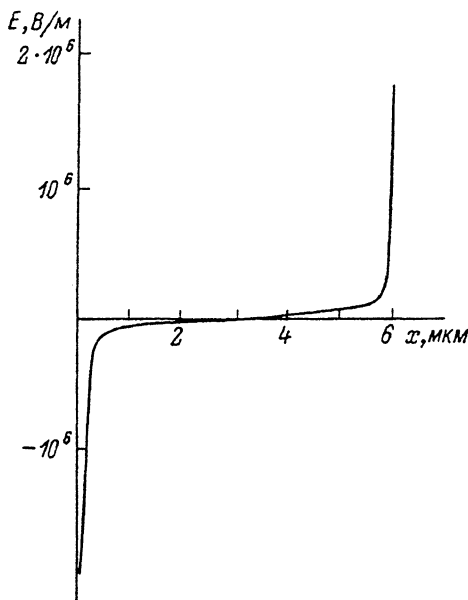


Рис. 3. Распределение напряженности электрического поля по толщине слоя жидкого кристалла.

Параметры те же, что и на рис. 1.

в соответствии с теорией Дебая [12] можно записать для среднего значения дипольного момента молекул

$$\langle p \rangle = p \sin \alpha + p^2 E / 3kT, \quad (15)$$

где p — величина собственного дипольного момента молекул.

Последняя определяет скачок потенциала $\Delta\Psi_{LCS}$ согласно следующей формуле:

$$\Delta\Psi_{LCS} = (N_{\text{пов}} \langle p \rangle) / \epsilon_{LC} \epsilon_0. \quad (16)$$

Для определения α получим еще 2 соотношения, используя предлагаемую модель. Прежде всего вернемся к выражению (11). Соответствующие оценки показывают, что аргумент тангенса близок к $\pi/2$, так что $\text{tg}(\sqrt{Cn_0}/2) \approx 1/\cos(\sqrt{Cn_0}/2)$. Записав выражение для $\cos(\sqrt{Cn_0}/2)$, используя (9), при условии, что $x = d$, $n = n_{S0}$, можно получить значение напряженности поля в ЖК на границе с ПП

$$E_{LCS} = (kT/g)\sqrt{2Cn_{S0}}. \quad (17)$$

Теперь обратимся к выражению (9). При $x = 0$ и $x = d$ имеем соответственно

$$n_{m0} = n_0 / \cos^2(\sqrt{Cn_0}/2 x_0), \quad (18)$$

$$n_{S0} = n_0 / \cos^2(\sqrt{Cn_0}/2 (d - x_0)). \quad (19)$$

Исключив из последних двух выражений x_0 , получим

$$\sqrt{Cn_0}/2 d = \arccos \sqrt{n_0/n_{S0}} + \arccos \sqrt{n_0/n_{m0}}. \quad (20)$$

Проведенные оценки дают $n_0 \ll n_{S0}$, n_{m0} , так что с учетом выражений для n_0 и A^* будем иметь

Параметры	α , град	$\Delta\Psi_{LCS}$, В	E_{LCS} , В/м
$n_d = 5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, $\chi = 4.05 \text{ эВ}$, $\zeta_m = 4.43 \text{ эВ}$, $\Phi^* = 4.25 \text{ эВ}$	9	0.03	$9 \cdot 10^5$
$n_d = 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $\chi = 4.05 \text{ эВ}$, $\zeta_m = 4.43 \text{ эВ}$, $\Phi^* = 4.25 \text{ эВ}$	55	0.22	$1.6 \cdot 10^4$

$$2Cn_{S0} = (2\pi/d)^2 + (2\epsilon_S/\epsilon_{LC}L_D)^2 F^2. \quad (21)$$

В результате мы получили систему уравнений (16), (17), (21), решая которую, можно найти E_{LCS} , $\Delta\Psi_{LCS}$, α . Знание всех перечисленных величин необходимо, во-первых, при расчете компонент поверхностной поляризации слоя ЖК, граничащего с ТТ, во-вторых, при расчете энергии сцепления молекул ЖК с поверхностью ПП или М. Однако эти вопросы выходят за рамки данной работы, им будет посвящена одна из последующих.

Проведенный анализ уравнений (16), (17), (21) показал, что величина α зависит от ряда параметров структуры: концентрации легирующей примеси ПП, энергии сродства к электрону в ПП, работ выхода электрона из М и ЖК, причем при неизменных других параметрах увеличение угла α соответствует увеличению работ выхода из ЖК, уменьшению концентрации легирующей примеси ПП или работ выхода из М. В таблице показаны расчетные значения α , $\Delta\Psi_{LCS}$, E_{LCS} для структуры $n\text{-Si—ЖК—SnO}_2$ при различных параметрах структуры.

Из таблицы видно, что, например, увеличение концентрации легирующей примеси от 10^{19} м^{-3} до $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ при неизменных других параметрах соответствует изменению α от 55 до 9°.

Как отмечалось в ряде работ [13, 14], энергия сцепления молекул ЖК с твердой подложкой для случая гомеотропной ориентации на 2 порядка ниже, чем для планарной ориентации. Представляет практический интерес нахождение пар подложка—ЖК, дающих минимальную энергию сцепления, поскольку при этом обеспечиваются наименьшие времена переключения ориентационных электрооптических эффектов. Полученные нами результаты позволяют сделать оптимальный выбор параметров при проведении практических расчетов электрооптических транспарантов на основе структур ПП—ЖК—М.

В заключение выражаем глубокую благодарность Л. М. Блинову и В. Ф. Киселеву за полезные обсуждения результатов и постоянный интерес к работе.

Список литературы

- [1] Вистинь Л. Қ., Хаимов-Мальков А. В. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 3. С. 141—145.
- [2] Владимиров.Ф. Л., Морозова Е. А., Морщев И. Е. и др. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 10. С. 143—145.
- [3] Невская Г. Е., Тихомиров И. В. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 3. С. 210—211.
- [4] Лачинов А. Н., Чувыров А. Н. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. Вып. 5. С. 74.
- [5] Блинов Л. М., Кац Е. И., Сонин А. А. // УФН. 1987. Т. 152. Вып. 3. С. 449—477.
- [6] Блинов Л. М., Сонин А. А. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. Вып. 2 (8). С. 476—482.
- [7] Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 431 с.
- [8] Белоцкий Е. Д., Лев Б. И., Томчук П. М. // УФЖ. 1981. Т. 26. № 4. С. 540.
- [9] Garrett G. G., Brattain W. H. // Phys. Rev. Lett. 1955. Vol. 99. P. 376.
- [10] Де Же В. Г. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982. 152 с.
- [11] Загинайло И. В. Автореф. канд. дис. Одесса, 1987.
- [12] Поплаво Ю. М. Физика диэлектриков. М.: Наука, 1980.
- [13] Блинов Л. М., Сонин А. А., Барник М. И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 2. С. 413—419.
- [14] Блинов Л. М., Кабаенков А. Ю. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. Вып. 5 (11). С. 1757—1764.

Одесский университет
им. И. И. Мечникова

Поступило в Редакцию
26 марта 1991 г.