

11,13,15

## Структура и электрофизические свойства пленок жидких кристаллов, изготовленных по ленгмюровской технологии

© А.В. Зайцева<sup>1</sup>, В.Б. Зайцев<sup>2</sup>, Н.Л. Левшин<sup>2</sup>, П.А. Форш<sup>2,3</sup>, С.В. Хлыбов<sup>3</sup>, С.Г. Юдин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Компания „Инлайф“,  
Сколково, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> НИЦ „Курчатовский институт“,  
Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: khlybov\_sergey@mail.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2013 г.)

Исследовались пленки различной толщины, изготовленные на основе жидких кристаллов по ленгмюровской технологии. Ранее нами на этих пленках был обнаружен структурный фазовый переход при температуре  $\sim 75^\circ\text{C}$ . Для выяснения природы перехода в настоящей работе было проведено исследование температурных зависимостей электроемкости и проводимости изучаемых пленок. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исследованных образцах существует сегнетоэлектрическая фаза, начиная с одного монослоя. С помощью атомно-силовой микроскопии было обнаружено несовершенство структуры пленок, что объясняет протяженность температурного интервала, в котором наблюдается фазовый переход.

### 1. Введение

В последние годы в литературе уделяется большое внимание сверхтонким пленкам. Особое место занимают пленки, изготовленные на основе жидких кристаллов по ленгмюровской технологии [1–3]. Электрофизические свойства таких пленок могут заметно отличаться от свойств объемных образцов жидких кристаллов, как за счет проявления „размерных“ эффектов, так и благодаря наличию несовершенств в структуре тонких пленок. Поэтому в данной работе с помощью атомно-силовой микроскопии проведены исследования структуры пленок, полученных из жидкокристаллического материала по ленгмюровской технологии, и установлена корреляция структурных и электрофизических свойств этих пленок.

### 2. Методика измерений

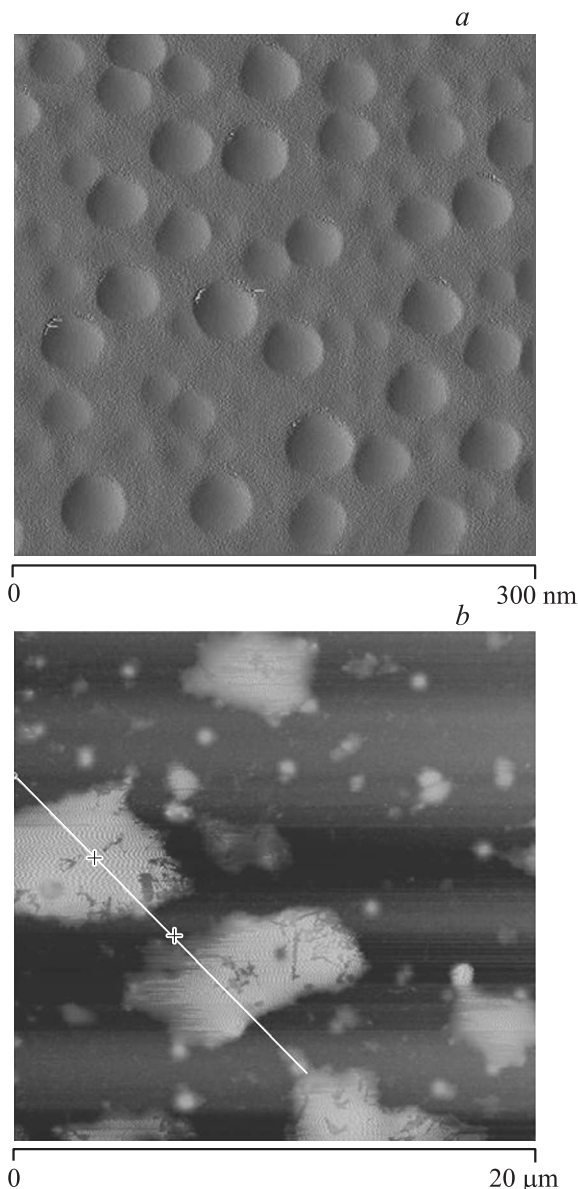
Исследовались тонкие пленки, полученные по ленгмюровской технологии на основе соединения Шиффа паратетрадецил-оксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата (ТДОБАМБЦЦ). Использовался раствор ТДОБАМБЦЦ в хлороформе концентрацией  $(1-3) \cdot 10^{-2}$  wt.%. Пленки различной толщины создавались путем многократного нанесения по одному монослою с поверхности воды на подложку методом Ленгмюра–Шеффера (горизонтальный лифт).

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 алюминиевый электрод. Такое расположение контактов дало возможность провести измерения емкости структур и проводимости вдоль направления, перпендикулярного к поверхности слоя. Площадь перекрытия электродов составляла  $1 \text{ mm}^2$ . Вольтамперные характеристики снимались на постоянном токе с помощью пикоамперметра/источника Keithley 6487 и на переменном сигнале в области частот  $10^{-2} - 10^1$  kHz с помощью импеданс-анализатора HP 4192A. Электрическая емкость полученных структур площадью  $1 \text{ mm}^2$  измерялась на переменном сигнале при частотах 5 Hz–13 MHz.

### 3. Результаты и обсуждение

Остановимся на результатах структурных исследований. Пленки, полученные на кварцевой подложке (аналог пленок, использованных при оптических измерениях) и на слое алюминия (аналог пленок исследованных в электрофизических измерениях структур Al–пленка ТДОБАМБЦЦ–Al) сильно отличались друг от друга. На рис. 1 в качестве примера приведены АСМ изображения пленок, созданных одинаковым числом переносов (7 слоев) на различных подложках. Как видно из рисунка, сплошного покрытия поверхности подложки веществом пленки нет в обоих случаях. Оказалось, что на кварцевой подложке образуются достаточно мелкие частицы нанесенного вещества диаметром  $\sim 20-50 \text{ nm}$  и высотой  $\sim 10 \text{ nm}$  (рис. 1, а). Частицы расположены



**Рис. 1.** АСМ-изображения пленок, созданных в результате 7 переносов по ленгмюровской технологии: *a* — на кварцевой подложке, *b* — на поверхности алюминия.

на поверхности достаточно равномерно, практически не образуя агрегатов. Расстояние между частицами составляет  $\sim 5\text{--}40\text{ nm}$ . Еще менее совершенное покрытие было зафиксировано на поверхности алюминия (рис. 1, *b*). Оно состояло из более крупных кластеров частиц — островков со средним диаметром  $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$  и высотой  $\sim 20\text{--}40\text{ nm}$  и отдельных частиц примерно такой же высоты ( $10\text{--}30\text{ nm}$ ), но значительно меньших размеров ( $0.2\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ ). Расстояние между островками составляло порядка  $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ , а между частицами  $2\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ . При уменьшении количества слоев, переносимых по ленгмюровской технологии на подложку до трех или даже одного картина качественно не менялась. Высота кластеров на поверхности алюминия уменьшалась до

$10\text{--}20\text{ nm}$ , их диаметр — до  $0.1\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ , а расстояние между кластерами составляло  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ . Как видно из приведенных данных, с увеличением числа нанесенных слоев пленка покрывает все большую поверхность подложки, причем размеры островков составляют до  $10\text{ }\mu\text{m}$ .

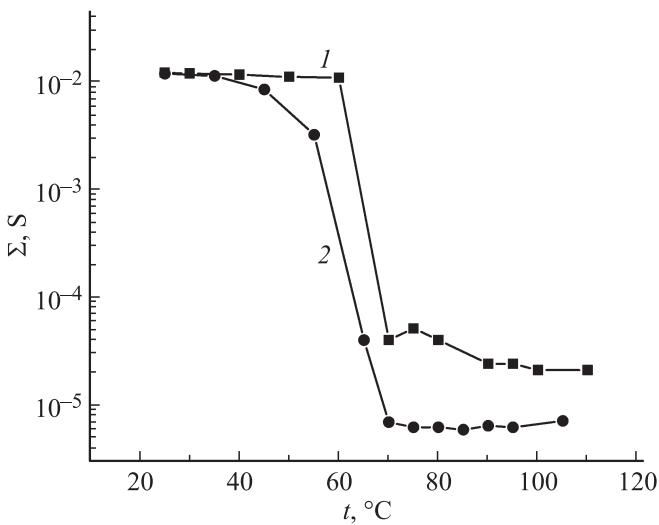
В цикле адсорбционных измерений [4], проведенных нами по методике, описанной в [5,6], был зарегистрирован фазовый переход на пленках ТДОБАМБЦЦ толщиной в 5 и 10 монослоев. В обоих случаях возрастание адсорбционной способности образца, соответствующее фазовому переходу, наблюдалось в широком диапазоне температур ( $70\text{--}110^\circ\text{C}$  и  $70\text{--}90^\circ\text{C}$ ). Наличие столь широких максимумов хорошо согласуется с данными о неоднородности структуры пленки, которая может приводить к изменению критической температуры на различных участках образца, как в сторону повышения, так и понижения температуры фазового перехода.

Оптические измерения на образцах ТДОБАМБЦЦ толщиной 30 монослоев были проведены нами в более ранней работе [7]. В ходе этих измерений были обнаружены достаточно резкие изменения коэффициента диффузного отражения и степени поляризации отраженного света, происходившие в диапазоне  $10$  градусов вблизи температуры фазового перехода. В качестве подложки использовался кварц. В этом случае размер неоднородностей пленки не превышал десятой доли длины волны (рис. 1, *a*), и поэтому они не могли сказываться на полученных экспериментальных результатах.

Наиболее серьезного обсуждения требуют результаты электрофизических измерений. Для всех исследованных в работе пленок наблюдалось резкое (на несколько порядков) уменьшение проводимости, измеренное как на переменном, так и на постоянном сигналах, при повышении температуры выше некоторого значения  $T_0$ . Значение  $T_0$  варьировалось от образца к образцу и лежало в интервале  $55\text{--}80^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 приведены температурные зависимости проводимости для образцов, созданных в результате 5 переносов по ленгмюровской технологии, измеренные на постоянном токе (кривая 1) и на переменном токе при частоте  $f = 1\text{ kHz}$  (кривая 2). Зависимости аналогичного характера были получены и для остальных исследованных в работе образцов. Такое изменение проводимости может быть связано с фазовым переходом. Можно было бы предположить, что в образце, имеющем структуру, представленную на рис. 1, *b*, должны быть участки, где существует замыкание алюминиевых электродов. Однако эксперимент опровергает это предположение — наблюдается низкая проводимость сверхтонкой пленки и ее скачок при фазовом переходе.

Для объяснения результатов измерения проводимости необходимо вспомнить особенности окисления поверхности алюминия. Алюминий при взаимодействии с воздухом переходит в пассивное состояние. При соприкосновении чистого металла с воздухом на поверхности алюминия мгновенно появляется тонкая защитная



**Рис. 2.** Температурные зависимости проводимости пленок, созданных в результате 5 переносов по ленгмюровской технологии, измеренные на постоянном токе (кривая 1) и на переменном токе при частоте  $f = 1 \text{ kHz}$  (кривая 2).

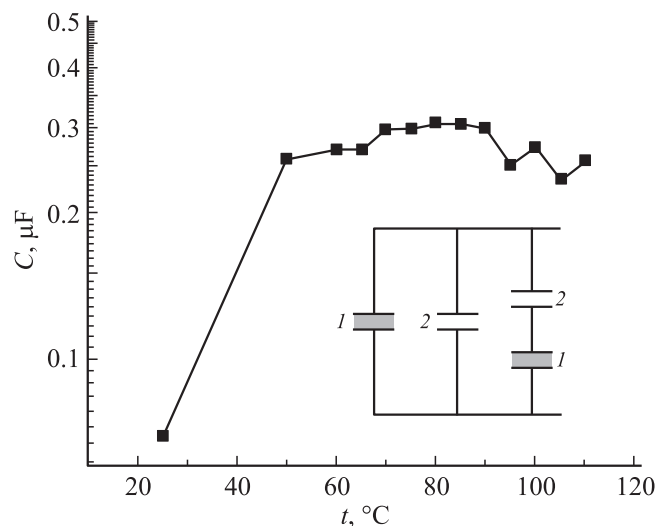
пленка оксида алюминия. Далее рост пленки замедляется. Известно, что оксид на поверхности алюминия состоит из двух слоев [8,9]. Первый слой компактный и аморфный образуется на воздухе в течение короткого времени в пределах нескольких минут и имеет толщину порядка одного нанометра. На его поверхности начинает формироваться менее компактный (пористый) слой оксида, толщина которого увеличивается медленно, в течение месяцев и даже лет. При этом за несколько дней возникает слой относительно рыхлого кристаллического оксида алюминия толщиной порядка 10 nm. Вероятнее всего предположить, что ТДОБАМБЦЦ наносился на тонкий (несколько нанометров) слой оксида алюминия на нижнем электроде, потом в промежутках между каплями ЖК материала рост оксида мог продолжиться, в частности как результат взаимодействия незащищенной поверхности электрода с жидкой средой ленгмюровской ванны вплоть до нанесения верхнего алюминиего электрода. В результате этого процесса между алюминиевыми электродами имеется сложная структура, включающая частицы ТДОБАМБЦЦ в окружении оксида алюминия с более низкой проводимостью.

При измерении на постоянном токе был зарегистрирован резкий рост проводимости образца при переходе от пленок, созданных одним переносом по ленгмюровской технологии к пленкам, полученным пятью переносами, и значительно более слабое изменение проводимости при дальнейшем наращивании вещества пленки. Видимо, рост проводимости следует связать с увеличением площади покрытия поверхности подложки пленкой при увеличении числа слоев.

Для установления природы фазового перехода в пленках ТДОБАМБЦЦ мы изучили температурные зависимости электроемкости на образцах различной толщи-

ны. Все кривые обладали следующими особенностями. Во-первых, во всех случаях наблюдалось увеличение электроемкости в широком диапазоне температур, совпадающем с интервалом температур фазового перехода, зарегистрированного адсорбционными, оптическими измерениями, а также измерениями вольтамперных характеристик. Такая температурная зависимость электроемкости с наличием гистерезиса характерна для сегнетоэлектрического перехода в пленке [10]. Таким образом, можно утверждать, что мы имеем дело с фазовым переходом сегнетоэлектрик–параэлектрик. Во-вторых, во всех случаях наблюдался весьма незначительный рост электроемкости при фазовом переходе: менее чем на порядок для пленки, полученной в один перенос, в 2.5 раза — для 5 переносов и, наконец, всего на 20% — для 10 переносов. В качестве примера на рис. 3 представлена температурная зависимость электроемкости для пленки, полученной после одного переноса. В отличие от представленной на этом рисунке кривой для более толстых пленок (например, 10 переносов) наблюдался широкий максимум на температурной зависимости электроемкости.

Рассмотрим более подробно возможные причины сравнительно слабого изменения электроемкости исследованных структур при фазовом переходе. Из приведенных выше структурных данных следует, что на образце есть участки, на которых жидкокристаллического вещества нет вообще. Таким образом, образец может быть представлен как совокупность емкостей (врезка на рис. 3), часть из которых заполнена веществом, претерпевающим фазовый переход (конденсаторы 1), а часть нет (конденсаторы 2). Вполне вероятно, что в конденсаторах 2 диэлектриком является оксид алю-



**Рис. 3.** Температурная зависимость электроемкости (измеренной при частоте  $f = 100 \text{ Hz}$ ) пленки, полученной одним переносом по ленгмюровской технологии. На врезке приведена эквивалентная схема для анализа результатов емкостных измерений. 1 — конденсаторы с веществом ТДОБАМБЦЦ, 2 — конденсаторы с оксидом алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

миния. Сопротивления утечки, а также емкости слоев компактного туннельно-прозрачного оксида алюминия на эквивалентной схеме не показаны.

Резкое изменение электроемкости конденсатора с ТДОБАМБЦЦ при фазовом переходе будет демпфироваться параллельно и последовательно включенными конденсаторами с оксидом алюминия в качестве диэлектрика, емкость которых не меняется.

#### 4. Заключение

Таким образом, в данной работе было показано, что структурный фазовый переход в пленках ТДОБАМБЦЦ, изготовленных по ленгмюровской технологии, является переходом сегнетоэлектрик–параэлектрик. Сегнетоэлектрическая фаза в пленках существует, начиная с одного монослоя. Наличие широкого температурного интервала максимумов адсорбционной способности и электроемкости образца объясняется структурной неоднородностью пленки.

#### Список литературы

- [1] V.V. Lazarev, L.M. Blinov, S.P. Palto, S.G. Yudin. *Thin Solid Films* **516**, 8905 (2008).
- [2] Z. Wen, Q. Jiang, K. Tatani, Y. Ozaki. *J. Phys. Chem. B* **110**, 1722 (2006).
- [3] R.H. Tredgold, M. Bardosova. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **355**, 289 (2001).
- [4] Н.Л. Левшин, П.А. Форш, С.В. Хлыбов, С.Г. Юдин. *Вестн. МГУ. Сер. физ. астр.* **1**, 25 (2011).
- [5] Н.Л. Левшин, С.Г. Юдин, А.П. Дианкина. *Вестн. МГУ. Сер. физ. астр.* **5**, 54 (1997).
- [6] Н.Л. Левшин, С.А. Пестова, С.Г. Юдин. *Коллоидный журн.* **63**, 229 (2001).
- [7] В.Б. Зайцев, Н.Л. Левшин, С.В. Хлыбов, С.Г. Юдин. *Вестн. МГУ. Сер. физ. астр.* **1**, 49 (2011).
- [8] M. Hunter, P. Fowle. *J. Electrochem. Soc.* **3**, 482 (1956).
- [9] C. Vargel. *Corrosion of aluminium*. Elsevier, Hardbound (2004). 700 p.
- [10] V.B. Zaitsev, A.N. Nevzorov, G.S. Plotnikov. *Mater. Sci.* **3**, 58 (2002).