

11,15

Зависимость проводимости и емкости ленгмюровских пленок жидких кристаллов от температуры

© Н.Л. Левшин¹, П.А. Форш¹, С.В. Хлыбов¹, С.Г. Юдин²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

E-mail: khlybov_serгей@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2012 г.)

Исследованы ленгмюровские пленки различной толщины, изготовленные на основе жидких кристаллов. Ранее на этих пленках был обнаружен структурный фазовый переход при температуре $\sim 75^\circ\text{C}$. Для выяснения природы перехода нами измерены температурные зависимости электроемкости и проводимости структур металл–ленгмюровская пленка–металл. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исследованных образцах сегнетоэлектрическая фаза существует начиная с одного монослоя. Протяженность температурного интервала, в котором наблюдается фазовый переход, указывает на несовершенство структуры пленок.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-02-00214-а.

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется пленкам, изготовленным на основе технологии Ленгмюра–Блоджетт из веществ, являющихся жидкими кристаллами в „объемном“ состоянии [1]. В предыдущей работе [2] при измерении изотерм адсорбции на сверхтонких пленках, полученных по ленгмюровской технологии, нами был обнаружен структурный фазовый переход при 75°C . Для внесения ясности в вопрос о природе обнаруженного фазового перехода целесообразно детально исследовать температурные зависимости проводимости и емкости. В настоящей работе представлен цикл электрофизических измерений, в том числе исследованы температурные зависимости электроемкости и проводимости, а также вольт-амперные характеристики, которые изучались на постоянном и переменном токе при различных температурах, включающих температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. Измерения проводились на ленгмюровских пленках толщиной в 1, 3, 5, 10 и 120 монослоев.

2. Методика измерений

Ленгмюровские пленки были изготовлены на основе соединения Шиффа паратетрадецилоксибензилидениамино-2-метилбутилцианоцинномата (ТДОБАМБЦЦ). Использовался раствор ТДОБАМБЦЦ в хлороформе с концентрацией $(1-3) \cdot 10^{-2}$ wt.%. Пленки наносились с поверхности воды на стеклянные подложки с предварительно напыленными алюминиевыми электродами методом Ленгмюра–Шефера (горизонтальный лифт). Сверху на пленки наносился второй алюминиевый электрод. Таким образом, в полученной структуре могла измеряться поперечная проводимость пленки. Площадь перекрытия

электродов составляла 1 mm^2 . Вольт-амперные характеристики изучались на постоянном токе с помощью пикоамперметра/источника Keithley 6487 и на переменном токе в области частот 10^{-2} – 10 kHz с помощью импеданс-анализатора HP 4192A. Емкость исследованных структур измерялась на переменном токе при частотах 5 Hz – 13 MHz .

3. Результаты и обсуждение

Для всех исследованных в работе пленок наблюдалось резкое (на несколько порядков) уменьшение проводимости, измеренной как на переменном, так и на постоянном токе, при увеличении температуры выше некоторого значения T_0 . Значение T_0 варьировалось от образца к образцу и лежало в интервале 55 – 80°C . В качестве примера на рис. 1 приведены температурные зависимости проводимости для образца толщиной в 5 монослоев, измеренные на постоянном токе (кривая 1) и на переменном токе при частоте $f = 1\text{ kHz}$ (кривая 2). Резкое изменение проводимости может быть связано с фазовым переходом, происходящим при температуре T_0 .

Для более детального анализа фазовых превращений в изучаемых пленках мы исследовали температурную зависимость емкости. На рис. 2 представлена такая зависимость для пленки толщиной в 1 монослой. Аналогичные зависимости наблюдались и на других образцах. На всех пленках электроемкость возрастала в широком интервале температур. Так, например, для одного монослоя этот интервал составлял от 50 до 100°C , для трех монослоев — 75 – 95°C , для пяти — 50 – 90°C , для десяти — 30 – 100°C . Во всех случаях емкость возрастала не более чем в 10 раз. Широкий температурный интервал максимума и сравнительно небольшое возрастание

электроемкости однозначно указывают на размытый фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик, который наблюдается в неупорядоченной системе. Вместе с тем можно констатировать, что сегнетоэлектрическая фаза существует в пленках ТДОБАМБЦЦ начиная с одного монослоя. Этот результат коррелирует с данными работы [3], в которой сегнетоэлектрический гистерезис был зарегистрирован на пленке сополимера PVDF/TrFE, состоящей из двух монослоев (толщина ~ 1 nm). Таким образом, сегнетоэлектрическая фаза может существовать в значительно более тонких органических пленках, чем традиционные неорганические материалы. Так, например, по данным [4] минимальная толщина сегнетоэлектрической пленки BaTiO_3 составляет 23 nm.

Перейдем к обсуждению вольт-амперных характеристик. Для всех исследованных образцов и при всех

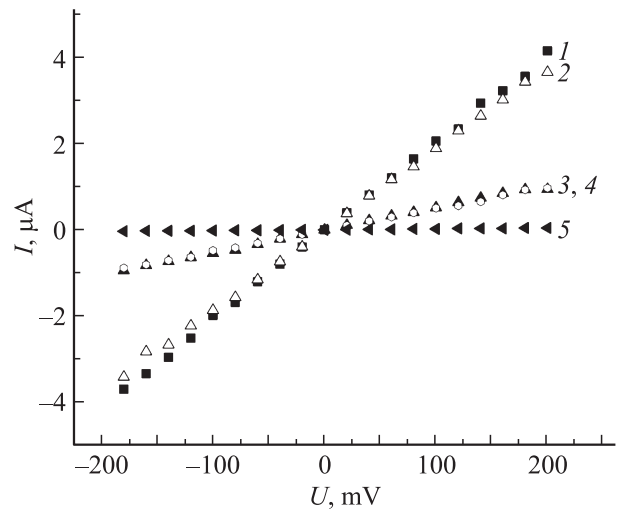


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики, измеренные на переменном токе (частота $f = 1$ kHz) при различных температурах для образца толщиной в 1 монослой. $t, ^\circ\text{C}$: 1 — 50, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 90, 5 — 100.

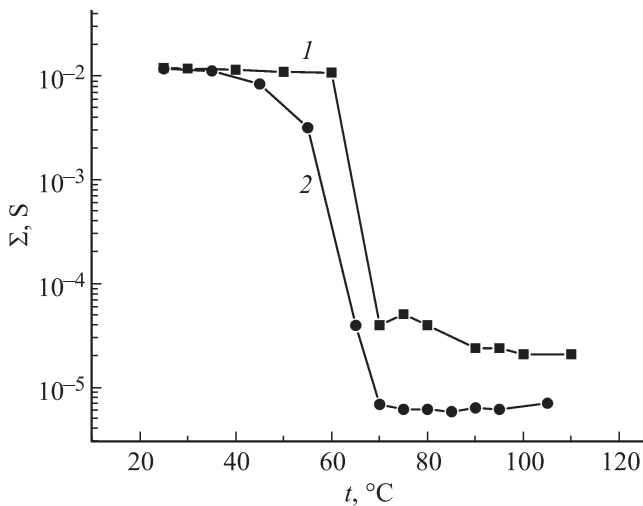


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости Σ для образца толщиной в 5 монослоев, измеренные на постоянном токе (1) и на переменном токе (2) при частоте $f = 1$ kHz.

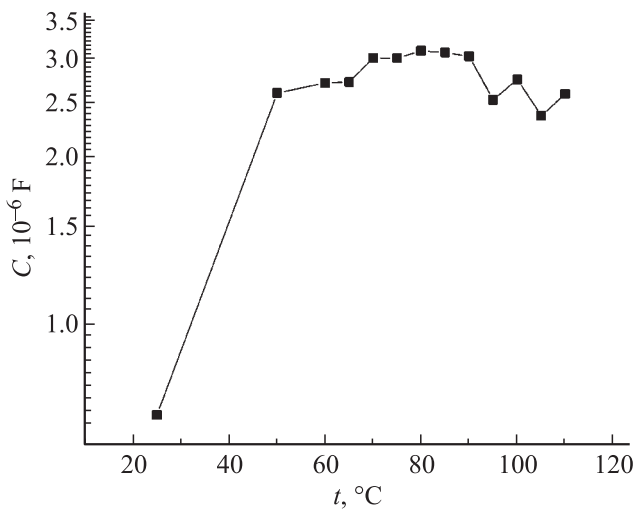


Рис. 2. Температурная зависимость емкости C для пленки толщиной в 1 монослой ($f = 100$ Hz).

температурах эти характеристики были линейными. На рис. 3 в качестве примера приведены вольт-амперные характеристики, измеренные на переменном токе (при частоте $f = 1$ kHz) при различных температурах для образца толщиной в 1 монослой. Видно, что при определенной температуре (находящейся в интервале температур, соответствующих протеканию сегнетоэлектрического перехода) наблюдалось резкое уменьшение проводимости пленки. Такой скачок проводимости был зарегистрирован для одного монослоя при 50°C , для трех монослоев — при 80°C , для пяти — при 65°C , для десяти — 75°C . В нашей более ранней работе [5] было установлено, что ТДОБАМБЦЦ является материалом n -типа. Проводимость в молекулярном кристалле может осуществляться как электронами, так и ионами. Обычно в молекулярных кристаллах наблюдается сегнетоэлектрический переход типа порядок–беспорядок. В низкотемпературной полярной фазе направления всех дипольных моментов молекул совпадают. При переходе в параэлектрическую фазу наблюдается разупорядочение дипольных моментов. В обеих фазах расстояние между молекулами в молекулярном кристалле достаточно велико (молекулы связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса). Поэтому электроны и анионы выбирают для своего движения определенный канал. Катионы могут двигаться по другому каналу, соответствующему минимальному сопротивлению. При разупорядочении направления дипольных моментов в пленке такие каналы разрушаются и проводимость образца резко падает.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе было показано, что в ленгмюровских пленках ТДОБАМБЦЦ се-

гнетоэлектрическая фаза существует начиная с одного монослоя. Широкий температурный интервал, в котором происходит сегнетоэлектрический фазовый переход, обусловлен неупорядоченностью исследованных пленок.

Список литературы

- [1] V.V. Lazarev, L.M. Blinov, S.P. Palto, S.G. Yudin. *Thin Solid Films* **516**, 8905 (2008).
- [2] Н.Л. Левшин, П.А. Форш, С.В. Хлыбов, С.Г. Юдин. *Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрономия* **1**, 25 (2011).
- [3] A.V. Bune, V.M. Fridkin, S. Ducharme, L.M. Blinov, S.P. Palto, A.V. Sorokin, S.G. Yudin, A. Zlatkin. *Nature* **391**, 874 (1998).
- [4] Ю.Я. Томашпольский. *Пленочные сегнетоэлектрики. Радио и связь*, М. (1984). 193 с.
- [5] Н.Л. Левшин, М.Н. Мартышов, П.А. Форш, С.В. Хлыбов, С.Г. Юдин. *Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрономия* **4**, 88 (2010).