

МЕХАНИЗМ ОБМЕНА ЗАРЯДА НА ГРАНИЦЕ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – ЭЛЕКТРОД

А.В.Ковальчук

Институт физики НАН Украины, 03650 Киев, Украина

Поступила в редакцию 29 августа 2000 г.

Показано, что эмиссия Шоттки через тонкий слой диэлектрика является механизмом обмена зарядов жидкий кристалл (ЖК) – электрод. Тонкий диэлектрический слой (единицы нанометров) образуется в результате адсорбции нейтральных молекул как целенаправленно введенных, так и имеющихся даже в хорошо очищенных ЖК. Основная часть барьера, определяющего процесс обмена зарядов, обусловлена процессом ионизации отдавшего электрон катиона и превращения его в анион. Оценены параметры барьера и толщины диэлектрического слоя при планарной и гомеотропной ориентациях молекул.

PACS: 61.30.Gd, 61.43.Fs, 66.30.-h

1. Известно, что в органических жидкостях с большой концентрацией ионов (электролитах) обмен зарядов на границе с электродом в основном происходит за счет окислительно-восстановительных процессов [1]. Такой механизм передачи заряда рассматривался как основной в большинстве работ по электрическим свойствам жидких кристаллов (ЖК). Кроме того, предлагались и другие механизмы обмена зарядов: инжекция из электрода [2, 3], диссоциация имеющихся [2] или введенных примесей [4]. Однако детальный анализ механизма прохождения тока через границу раздела ЖК – электрод не проводился.

2. В целях усиления эффектов, обусловленных влиянием ориентации молекул на процесс обмена заряда, для исследований применялся ЖК ZL1-4803-000 (Z) (Merck Ltd.) с большим значением анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$. При температуре 20 °C для $Z \epsilon_{\perp} = 11.3$, а $\Delta\epsilon = +51.5$. Как показали исследования, в чистом Z, как и в других ЖК, наблюдается изменение параметров под действием внешнего электрического поля. Для стабилизации параметров в ЖК вводились молекулы красителя D. Структурная формула D приведена на рис.1. Основные данные были получены для смеси Z + 2% (весовых) D. Конструкция измерительной ячейки

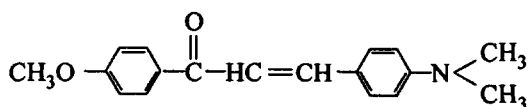


Рис.1. Структурная формула красителя D

и способ ее заполнения были такими, как и в [5]. Для создания планарной ориентации молекул применялись электроды с натертым полиимидом (P-электроды). Гомеотропная ориентация молекул ЖК создавалась с помощью Si-электродов. Толщина образцов d изменялась в пределах 10–50 мкм. Основные измерения проводились для образцов с $d \approx 30$ мкм. Механизм прохождения тока в исследуемых образцах определялся из анализа вольт-амперных характеристик ($J - V$). Анализировалась зависимость плотности стационарного значения тока J_{ST} от напряжения U . Кроме того, для каждого значения U определялась плотность максимального обратного

тока J_{RM} . Для этого образец, в котором установился ток L_{ST} , замыкался на измерительный прибор. Методом циклической вольт-амперметрии [1] определялось влияние окислительно-восстановительных процессов на механизм обмена зарядов. Параметры релаксационных процессов в приэлектродных областях исследовались методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии (НДС) [5, 6]. Методом НДС определялась также проводимость образцов на переменном токе σ_{AC} . По изменению ее значения при введении красителя было доказано, что молекулы D в ЖК являются практически нейтральными. Стабилизация температуры, с погрешностью не хуже 0.2 К, осуществлялась с помощью специально разработанного термостата с достаточно низким уровнем электромагнитных помех.

3. На начальном этапе исследований наиболее важным было выяснить, как влияют окислительно-восстановительные процессы на процесс переноса заряда электрод – ЖК. Для исследований применялись структуры с несимметричными P–Cu-электродами. Циклические вольт-амперограммы получались при воздействии линейно нарастающего и спадающего импульса напряжения. Скорости нарастания и уменьшения напряжения были одинаковы и равны 0.46 мВ/с. Напряжение изменялось в пределах от 0 до 2.3 В. Измерения проводились при разных полярностях на каждом из электродов. Ни в одном из случаев не было получено характерного для окислительно-восстановительного процесса максимума тока [1]. Зависимости тока от напряжения имели вид динамических $J - V$ характеристик диодных структур.

При наличии барьеров напряженность электрического поля в образце становится неоднородной. Напряжение, приложенное к приэлектродным областям (напряжение поляризации U_p), определялось из соотношения [2]

$$U_p = U \frac{J_{RM}}{J_{RM} + J_{ST}}. \quad (1)$$

На рис.2 приведена зависимость U_p/U от U для структур с симметричными P-электродами. Видно, что при $U < 1$ В $U_p = 0.998U$, то есть для данной области

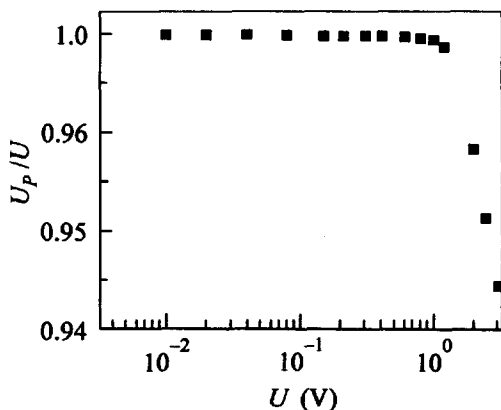


Рис.2. Зависимость U_p/U от U для 2%-ного раствора D в Z. Образцы с симметричными P-электродами, $d = 20.5$ мкм, $T = 294$ К

напряжений ток полностью определяется свойствами приэлектродной области. Для данных напряжений $J - V$ характеристики нелинейные. Для анализа причин такой нелинейности применялись различные модели (ток, ограниченный пространственным зарядом, диодный механизм прохождения тока через двойные электрические слои (ДЭС) и др.). Однако, как следует из рис.3 и из анализа $J - V$ характерис-

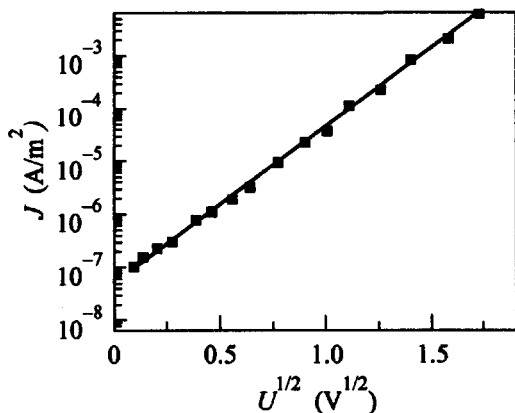


Рис.3. $J - V$ -характеристики 2%-ного раствора D в Z. Образцы с симметричными P-электродами, $d = 20.5$ мкм, $T = 294$ К

тик, полученных для других ЖК, с наименьшей погрешностью экспериментальные данные аппроксимируются соотношением

$$J = J_0 \exp(\alpha\sqrt{U}), \quad (2)$$

где J_0 и α – константы, физический смысл которых будет рассмотрен ниже. Известно [7, 8], что соотношение (2) может соответствовать двум различным механизмам прохождения тока: эмиссии Шоттки и эмиссии Пула – Френкеля. Для определения, каким из перечисленных выше механизмов можно описать перенос заряда через границу ЖК – электрод, исследовались температурные зависимости J/T^2 при различных значениях U . На рис.4 приведены температурные зависимости J/T^2 для

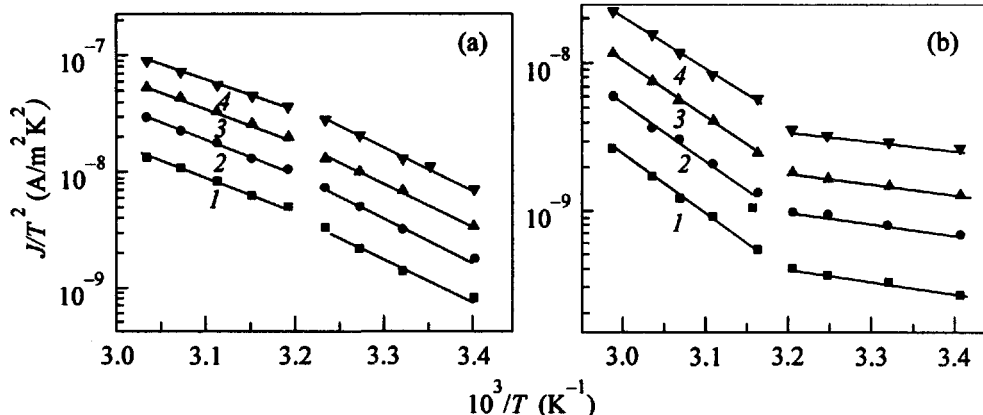


Рис.4. Температурные зависимости J/T^2 2%-ного раствора D в Z для образца с Cu-P электродами при разных значениях напряжения (В): 0.61 (1); 0.81 (2); 1.0 (3); 1.2 (4). Измерения при отрицательной (а) и положительной (б) полярности приложенного напряжения к P-электроду. Толщина образца 29.4 мкм

образцов с несимметричными Cu-P-электродами при разных полярностях приложенного напряжения. Как следует из полученных данных, в температурной области существования мезофазы $\lg(J/T^2)$ линейно зависит от $1/T$. Поэтому механизмом прохождения тока через границу электрод – ЖК является эмиссия Шоттки. В таком случае

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-e\varphi_B/kT), \quad (3)$$

где A^* – постоянная Ричардсона, e – заряд электрона, φ_B – высота барьера, k – постоянная Больцмана.

Для $U < 1$ В почти все напряжение приложено к приэлектродным областям. Поэтому

$$U = Ed_d, \quad (4)$$

где E – напряженность электричного поля, d_d – толщина приэлектродной области. Поэтому [8]

$$\alpha = \frac{e}{kT} \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon d_d}}, \quad (5)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества.

Эмиссия Шоттки – это эмиссия через тонкий слой диэлектрика. Поэтому вначале нужно было выяснить, возле какого электрода (в зависимости от полярности приложенного напряжения) образуется такой барьер. Для этого сравнивались температурные зависимости J/T^2 , полученные для образцов с Cu-P, с такими же зависимостями для образцов с P-электродами. Оказалось, что наклоны температурных зависимостей J/T^2 для образцов с P-электродами полностью совпадают с данными для “-” Cu-P “+”. Из этого следует вывод, что барьер для переноса носителей заряда образуется возле анода. Поэтому данные на рис.4а характеризуют перенос заряда через границу Cu-ЖК (гомеотропная ориентация молекул), а данные на рис.4б – через границу P-ЖК (планарная ориентация молекул). В таблице приведены данные высот барьеров для изотропной, φ_{BI} , и нематической, φ_{BN} , фаз при планарной и гомеотропной ориентации молекул. Видно, что значения φ_{BN} для планарной и гомеотропной ориентации существенно отличаются. Из этого следует, что для контакта ЖК – электрод определяющими значение φ_B являются свойства ЖК. Однако различие значений φ_{BI} показывает, что на высоту барьера влияет и материал электрода.

Параметры, характеризующие перенос заряда через границу раздела Cu-ЖК (гомеотропная ориентация) и P-ЖК (планарная ориентация), полученные для 2%-ного раствора D в Z с Cu-P электродами. Толщина образца 29.4 мкм, $T = 294$ К

Электрод	$\alpha, \text{В}^{-1.2}$	$d_d, \text{нм}$	$\varphi_{BN}, \text{В}$	$\varphi_{BI}, \text{В}$
Cu	6.3	0.92	0.88 ± 0.05	0.70 ± 0.05
P	6.8	4.5	0.37 ± 0.05	0.92 ± 0.05

При наличии слоя диэлектрика перенос заряда через границу ЖК – анод может осуществляться только эмиссией электронов из ЖК. Если принять, что таким электроном является электрон, полученный ионом возле катода, то сразу же возникает вопрос, как происходит непрерывный во времени обмен зарядов между электродами. Поэтому можно предположить, что катион, доходя до анода, не только отдает “чужой” электрон (превращаясь в нейтральную молекулу), но и “свой” электрон (превращаясь в анион). Именно процессу превращения нейтральной молекулы в анион и соответствует основная часть барьера. Процесс ионизации нейтральной молекулы можно рассматривать как диполь с растущим до момента отрыва электрона дипольным моментом. Во время ионизации такой диполь будет поляризовать близлежащие молекулы. Если принять, что энергия такого взаимодействия пропорциональна поляризуемости молекул и полностью определяет значение φ_{BN} , то отношение φ_{BN}

для гомеотропной ориентации молекул к φ_{BN} для планарной ориентации молекул должно быть близко к $(\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp})^{1/2}$. Для Z $(\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp})^{1/2} \approx 2.36$ и практически совпадает с отношением φ_{BN} .

Эмиссия Шоттки есть эмиссия через слой диэлектрика. Поэтому важно выяснить, вследствие каких процессов на поверхности электрода образуется такой слой. В случае, когда в ЖК имеются растворенные почти нейтральные молекулы красителя, вопрос о причинах образования слоя диэлектрика является тривиальным. Более сложно найти причины образования диэлектрического слоя на поверхности электрода в чистых ЖК. Считается, что, как и в электролитах, причиной образования ДЭС в ЖК является адсорбция ионов. Наши оценки, проведенные для чистого 5ЦБ, показали, что если бы все имеющиеся ионы из объема образца толщиной 20 мкм адсорбировались на поверхности электрода, то образовался бы слой толщиной всего 0.01 нм. В случае более проводящего Z это значение на порядок выше. Как следует из таблицы, экспериментально полученные значения d_d более чем на порядок выше. Поэтому следует принять, что даже в чистых ЖК есть нейтральные примеси, концентрация которых значительно выше концентрации ионов. Такие примеси, адсорбируясь вместе с ионами, образуют диэлектрический слой, который ограничивает непосредственный контакт носителей заряда с электродом, задавая механизм (эмиссия Шоттки) переноса заряда. В чистом ЖК нейтральные примеси могут быть различными по природе (молекулы газов, продукты фотоокисления, продукты синтеза и пр.). Поэтому электрическая прочность такого слоя по отношению к действию внешнего электрического поля мала. Введение молекул красителя приводит к образованию более однородного по составу адсорбированного слоя, вследствие чего электрическая прочность увеличивается.

-
1. *Электрохимия органических соединений*, под ред. М.М.Байзера, М.: Мир, 1978. (M.M.Baizer (Ed.), *Organic Electrochemistry*, New York: Marcel Dekker, 1973.)
 2. Л.М.Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*, М.: Наука, 1978. (L.M.Blinov, *Electro-optical and Magneto-optical Properties of Liquid Crystals*, New York: John Wiley, 1983.)
 3. Н.И.Гриценко, Н.В.Мошель, УФЖ **25**, 1830 (1980).
 4. С.В.Серак, А.А.Ковалев, А.В.Агашков, ЖТФ **70**, 44 (2000). (S.V.Serak, A.A.Kovalev, and A.V.Agashkov, *Technical Physics* **45**, 858 (2000).)
 5. О.В.Ковальчук, УФЖ **44**, 1376 (1999).
 6. A.V.Koval'chuk, *Functional Materials* **1998** **5**, 426 (1998).
 7. С.Зи, *Физика полупроводниковых приборов*, М.: Мир, 1984. (S.M.Sze, *Physic of Semiconductor Devices*, New York: John Wiley, 1981.)
 8. В.Г.Литовченко, А.П.Горбань, *Основы физики микроэлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник*, К.: Наукова думка, 1978.