

Негативний фотодіелектричний ефект у структурах плівка фулерену-плівка сегнетоелектричного рідкого кристалу

О.Ф. Шевчук^{1,*}, О.В. Ковальчук²

¹ Вінницький національний аграрний університет, вул. Сонячна, 3, 21008 Вінниця, Україна

² Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна

(Одержано 01.10.2014; опубліковано online 25.03.2015)

Наведено результати досліджень впливу світла на діелектричні властивості структур плівка фулерену С60 – плівка сегнетоелектричного рідкого кристалу (СЕРК). Експериментально показано, що у хіральной смектичній фазі СЕРК, на відміну від інших фаз, освітлення структур призводить до зменшення смності (негативний фотодіелектричний ефект). Запропоновано механізм такого ефекту. На основі отриманих даних дано пояснення позитивного фотодіелектричного ефекту, виявленого у роботі [1] при дослідженні колоїдного розчину СЕРК + 43 мас. % суміші фулеренів С60 + С70.

Ключові слова: Сегнетоелектричний рідкий кристал, Фулерен, Діелектрична проникність.

PACS numbers: 61.30.Eb, 61.30.Pq, 77.84.Nh

1. ВСТУП

В роботі [1] нами було показано, що освітлення немонахроматичним світлом колоїдного розчину СЕРК + 43 мас. % суміші фулеренів С60 + С70 приводить до зменшення величини дійсної компоненти комплексної діелектричної проникності ε' в ізотропній (*I*)-, холестеричній (*Chol*)- та смектичній *A* (*SmA*) фазах і збільшення ε' в хіральной смектичній *C* (*SmC**) фазі. Такий ефект було названо позитивним фотодіелектричним ефектом. Ми також встановили, що відношення величини діелектричної проникності при освітленні до величини діелектричної проникності в темноті $\varepsilon'_p/\varepsilon'_d$ було найбільшим при температурах близьких до температури фазового переходу *SmC** → *SmA*.

Відзначимо, що для цих же зразків у спектрах уявної компоненти комплексної діелектричної проникності ніяких особливостей виявлено не було.

Ще одним важливим фактором є те, що позитивний фотодіелектричний ефект спостерігався лише при частотах $f < 1$ Гц. Тобто таких частотах, при яких майже вся напруга прикладена до приелектродних шарів [2, 3].

Аналіз останніх публікацій по властивостям СЕРК показує, що, наразі, ці матеріали є перспективними для використання не лише у дисплейних технологіях, але і для фотоніки [4, 5]. Тому є важливим встановити причини прояву позитивного фотодіелектричного ефекту, оскільки саме з таким ефектом можуть бути пов'язані нові практичні застосування СЕРК.

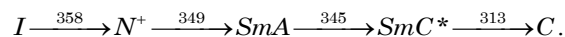
Як найпростішу модель дослідженого в [1] композиту, можна розглядати шари СЕРК та (С60 + С70), що періодично змінюють один одного. Тому, для встановлення фізичного механізму виявленого ефекту, необхідно мати дані про властивості структур плівка СЕРК – плівка фулерену. Проведення саме таких досліджень передбачає дослідження межі поділу СЕРК – фулерен. Це є теж важливим, оскільки, як вже було відмічено вище, позитивний фотодіелект-

ричний ефект спостерігався для тих частот, при яких електричне поле було прикладене до приелектродної ділянки.

Тому, метою даної роботи є дослідження впливу немонахроматичного світла на діелектричні властивості структури плівка СЕРК – плівка фулерену та встановлення на основі отриманих даних механізму позитивного фотодіелектричного ефекту, виявленого в [1] при дослідженні колоїдного розчину СЕРК + 43 мас. % суміші фулеренів С60 + С70.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Як і в [1], для досліджень використовувався СЕРК, який являє собою евтектичну суміш (62,3 та 31,2 вагових %) складних ефірів 4-*n*-гексилокси-феніл-4-*n*-октилоксибензоату у 4-*n*-гексилокси-феніл-4-*n*-децилоксибензоаті. Хіральною домішкою був ЛУЧ-15 [6]. Його концентрація складала (6,5 вагових %). Така рідкокристалічна суміш має наступні стани та температури фазових переходів:



Для одержання плівок використовували хімічно очищений С60 (концентрація неконтрольованих домішок складала менше як 1 мас. %). Шари С60 наносили на скляну підкладку, покриту провідним та прозорим у видимій ділянці спектру шаром ІТО (суміш окисів індію та олова) за допомогою термічного напилювання при кімнатній температурі та тиску 10^{-6} Торр. Товщина плівки складала 100 нм. На поверхню плівкою С60 при температурі ≈ 363 - 368 К наносився шар СЕРК і за допомогою струбцини прижимався електрод ІТО, який, як і нижній електрод був нанесений на скляну пластинку. При наближенні електродів контролювалась ємність зразка. Електроди наближались один до одного доти, поки подальше наближення електродів не приводило до витікання рідкого кристалу. В такому випадку товщина шару СЕРК задавалась його в'язкістю та поверхневим натягом.

* shevchuk177@gmail.com

Фотодіелектричні властивості зразка аналізували по змінах ємності та опору, що викликані освітленням. Значення C та R вимірювались в діапазоні 10^{-3} - 10^6 Гц за допомогою осцилоскопічного методу [3, 7]. Освітлення зразків проводилось як за допомогою немонохроматичного світла галогенної лампи розжарювання, так і з використанням інтерференційного фільтра з максимумом пропускання для довжини хвилі 485 нм (така довжина хвилі відповідає максимальному поглинанню молекул фулерену). Інтенсивність світла складала 50 мВт/см^2 у випадку монохроматичного світла і $0,5 \text{ мВт/см}^2$ для довжини хвилі 485 нм. Температура в діапазоні 310-370 К підтримувалась з точністю до 0,2 К за допомогою спеціально розробленого термостата з низьким рівнем електромагнітних збурень.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Оскільки, на відміну від колоїдного розчину дослідженого в роботі [1], зразок складався з двох різних за властивостями матеріалів то не можна було його діелектричні властивості описати в термінах компонент комплексної діелектричної проникності. За таких обставин, основними параметрами для аналізу було обрано ємність та опір, величини яких визначались безпосередньо за допомогою осцилоскопічного методу.

Фотодіелектричні властивості структур плівка C_{60} – плівка СЕРК ми аналізували по частотним залежностям відношень ємностей C_p/C_d та опорів R_d/R_p . Де індекс d відповідає вимірам без освітлення, а індекс p при освітленні. Частотні C_p/C_d (a) та R_d/R_p (b), які відповідають I (криві 1) та SmC* (криві 2) фазам СЕРК наведено на рис. 1.

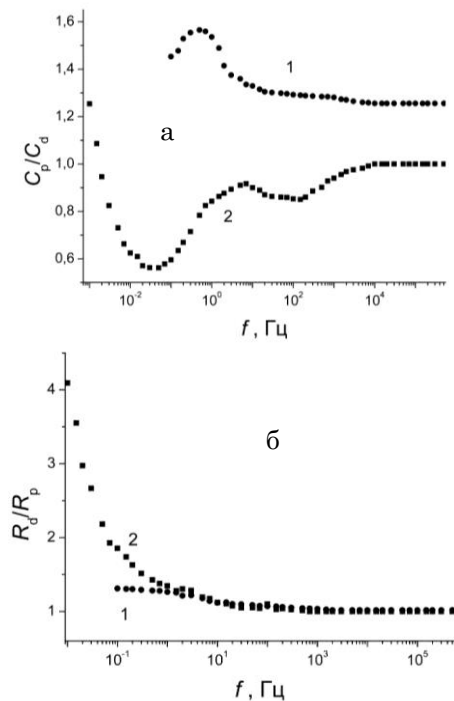


Рис. 1 – Частотні залежності відношень ємностей C_p/C_d (a) та опорів R_d/R_p (b), що відповідають I (криві 1) та SmC* (криві 2) фазам СЕРК

Як випливає з рис. 1б, освітлення зразків призводить до зменшення опору як при температурах, що відповідають I (крива 1), так і SmC* (крива 2) фазам СЕРК. Важливо відзначити, що частотні залежності R_d/R_p для I- та SmC*-фази практично не відрізняються. Для частот $f > 10^3$ Гц відношення R_d/R_p дорівнює 1, тобто опромінення не впливає на властивості зразків. Такий результат дає підстави стверджувати, що як і у випадку колоїдного розчину світло впливає на параметри приелектродного шару.

На рис. 1а наведено частотні залежності C_p/C_d . Бачимо, що на відміну від опору частотна залежність C_p/C_d в I-фазі (крива 1) істотно відрізняється від частотної залежності $C_p/C_d(f)$ в SmC*-фазі (крива 2). По-перше, в I-фазі $C_p/C_d > 1$ (ємність зразка збільшується при освітленні для всіх частот), тоді як для SmC*-фази структур плівка C_{60} – плівка СЕРК така залежність спостерігається лише при $f < 2 \cdot 10^{-3}$ Гц. По-друге, на частотній залежності C_p/C_d в I-фазі спостерігається лише один максимум при $f \approx 1$ Гц, тоді як на частотній залежності C_p/C_d в SmC- фазі спостерігається декілька екстремумів.

Частотні залежності C_p/C_d в Chol- і SmA-фазах були подібними до такого ж типу залежностей у випадку I-фази СЕРК. Звідси випливає, що зменшення ємності зразків при освітленні характерне лише для SmC*-фази СЕРК. Такому ефекту ми дали назву "негативний фотодіелектричний ефект" і його виявлення та аналіз можна вважати головним науковим здобутком даної роботи.

Для більш повного аналізу особливості прояву негативного фотодіелектричного ефекту, розглянемо температурну залежність відношень C_p/C_d та R_d/R_p . З рис. 1а крива 1 видно, що максимальна величина відношення C_p/C_d спостерігається для частоти $f = 1$ Гц. Тому саме для такої частоти наведені відношення C_p/C_d та R_d/R_p на рис. 2.

З рис. 2 видно, що максимальна зміна опору при дії світла ($R_d/R_p = 1,6$) спостерігається при температурі, що відповідає SmA-фазі СЕРК. Отримана температурна залежність R_d/R_p дещо відрізняється від результатів отриманих для колоїдних розчинів в [1]. Як було показано в [1] максимум для температурної залежності $\epsilon''_p/\epsilon''_d$ не спостерігався. Величина $\epsilon''_p/\epsilon''_d$ монотонно збільшувалась із зростанням температури.

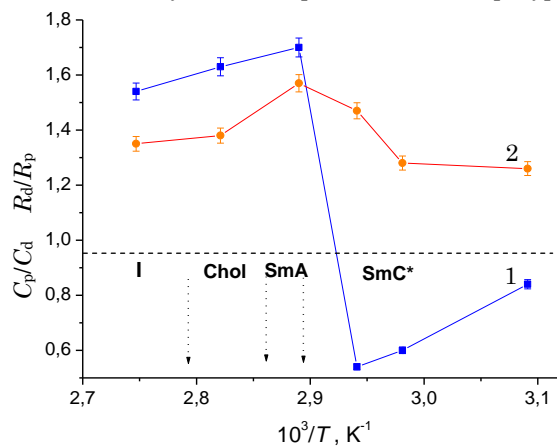


Рис. 2 – Температурна залежність відношень C_p/C_d (крива 1) та R_d/R_p (крива 2) двошарової структури плівки C_{60} – СЕРК при частоті $f = 1$ Гц

На рис. 2, крива 1 наведена температурна залежність відношення C_p/C_d . Видно, що при температурах $T > 345$ К (*I*-, *Chol*- і *SmA*-фази СЕРК) $C_p/C_d > 1$. Максимальне значення C_p/C_d ($\approx 1,7$) було одержано в *SmA*-фазі СЕРК. При переході із *SmA* в *SmC** фазу відношення C_p/C_d стає меншим за одиницю. Важливо відзначити, що зменшення ємності зразків при освітленні характерне для всіх температур існування *SmC**-фази. Ще одним важливим фактом є те, що відношення C_p/C_d найбільше відрізняється від одиниці поблизу температури фазового переходу *SmC** \rightarrow *SmA*.

Логічно порівняти температурну залежність C_p/C_d з температурною залежністю ϵ'_p/ϵ'_d композиту [1]. В роботі [1] було показано, що відношення $\epsilon'_p/\epsilon'_d > 1$ в *SmC**-фазі, а в *I*-, *Chol*- і *SmA*-фазах СЕРК $\epsilon'_p/\epsilon'_d < 1$. Причому, максимальна зміна ϵ'_p/ϵ'_d також спостерігалася в області фазового переходу *SmC** \rightarrow *SmA*. З цього можна зробити висновок, що температурна залежність C_p/C_d (рис. 2) обернено пропорційна даним, що були отримані в [1]. Причина таких відмінностей буде проаналізована після встановлення природи негативного фотодіелектричного ефекту.

Як видно з рис. 1, найістотніші зміни ємності структур під дією світла спостерігаються при тих частотах, де, як показано в роботі [1], істотну роль грають приелектродні явища. Для цих частот невеликі значення ємностей і опорів об'єму С60 та СЕРК можна не враховувати.

Оскільки негативний фотодіелектричний ефект спостерігається лише в *SmC**-фазі СЕРК, то це дає підставу припустити, що істотну роль в його прояві можуть мати процеси дипольної поляризації в приелектродному шарі. Для такої фази СЕРК дипольна поляризація може відбуватися за рахунок коливань дипольних моментів молекул. У *SmC**-фазі СЕРК такі коливання можуть відбуватися при повороті молекул (а отже і їх диполів навколо осі гелікоїда). Такі коливання навіть в межах кутів, які відповідають флуктуаціям параметра порядку, у хіральной смектичній фазі здійснити набагато простіше ніж в інших фазах СЕРК.

Як показано в роботах [5, 6], існування достатньо тонкого приелектродного шару (що еквівалентно великій приелектродній ємності) в діелектричних рідинах, зумовлене складнішим, ніж в електролітах, процесом. Основною причиною, що перешкоджає обміну зарядів на межі поділу електрод-діелектрична рідина є наявність на іонах сольватної оболонки із нейтральних молекул.

Обмін зарядів на межі поділу електрод, яким в нашому випадку є плівка С60, та СЕРК внаслідок передачі електронів на межі С60 – СЕРК здійснюється в усіх фазах рідкого кристалу. Але, лише в *SmC**-фазі альтернативою такому механізму може бути перенесення заряду за рахунок коливань дипольних моментів навколо осі гелікоїда. Як було показано в роботах [7, 8], такі коливання молекул відбуваються в тонкому приелектродному шарі, до якого прикладена майже вся напруга. Товщина такого шару більш як на порядок перевищує товщину шару, в якому відбувається обмін електронів.

При освітленні структур плівка С60 – плівка СЕРК провідність плівок С60 збільшується. Для за-

безпечення переносу додаткового заряду тільки у *SmC**-фазі СЕРК підключається інший канал перенесення заряду за рахунок коливань диполів молекул СЕРК. Чим більший кут, на який будуть повертатися молекули при коливаннях навколо осі гелікоїда, тим більший струм при цьому буде перенесено. Тому при освітленні потрібно щоб електричне поле було прикладене до більшої за товщиною приелектродної ділянки СЕРК. Це і призводить до зменшення ємності (рис. 1) по відношенню до ємності коли вимірювання проводились без освітлення.

Запропонований механізм негативного фотодіелектричного ефекту пояснює причини зменшення ємності структур СЕРК – С60 при освітленні для частот $2 \cdot 10^{-3} < f < 10^4$ Гц. Як впливає з рис. 1, для $f < 2 \cdot 10^{-3}$ Гц ємність структур СЕРК – С60 при освітленні збільшується. Причиною такого ефекту є те, що при досить низьких частотах електричне поле прикладене до дуже тонкого приелектродного шару (в роботах [8-10] нами було показано, що чим менша частота вимірювального електричного поля, тим до меншої ділянки приелектродного шару прикладене електричне поле). Для досить малих товщин приелектродного шару механізм переносу заряду за рахунок коливань диполів молекул стає не ефективним оскільки повороти здійснюються на дуже малий кут.

Як було показано в [3, 8], обмін заряду за рахунок перенесення електронів можна описати як динамічний процес з певним часом релаксації. Тому, у разі, коли період змінного електричного поля одного порядку або більше цього часу, то ефективність обміну заряду повинна значно зростати.

Для підтвердження зробленого припущення щодо причин збільшення ємності при освітленні ($f < 2 \cdot 10^{-3}$ Гц) потрібно оцінити величину часу релаксації. Як було показано в роботах [3, 8], дисперсію компонент комплексної діелектричної проникності при обміні електронів на межі електрод – діелектрична рідина можна описати рівнянням Дебая, модифікованим Коул-Коулом:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (3.1)$$

де ϵ_s та ϵ_∞ – величина діелектричної проникності для частот $f = \infty$ и $f = 0$; τ – час діелектричної релаксації; α – параметр Коул-Коула ($0 < \alpha < 1$).

Для структур С60 – СЕРК аналізувати процес релаксації в термінах діелектричної проникності не можливо. Тому, як і в [11] було проаналізовано частотну залежність C та R , прийнявши як аналог ϵ' і ϵ'' відповідно C та $(\omega R)^{-1}$. Отже, для досліджуваних структур діаграмою Коул-Коула буде залежність $(\omega R)^{-1}(C)$. Аналіз такої залежності показав, що з малою похибкою її можна апроксимувати дугою (це відповідає процесу релаксації Коул-Коула). Було знайдено, що час релаксації складає 103 ± 10 с. Таке значення відповідає частоті 10^{-2} Гц і досить непогано узгоджується з ділянкою на якій відношення C_p/C_d стає більше за 1 (ємність зразків при освітленні зростає).

На основі запропонованої моделі негативного фотодіелектричного ефекту можна пояснити ще один важливий експериментальний факт – найбільшу змі-

ну величини C_p/C_d в околі фазового переходу $SmC^* \rightarrow SmA$. Як відомо [12], динаміку повороту диполів СЕРК під дією електричного поля в SmC^* -фазі можна описати співвідношенням:

$$\eta_r \sin^2 \Theta \frac{d\phi}{dt} = K \sin^2 \Theta \frac{d^2\phi}{dz^2} - P_S E \sin \phi, \quad (3.2)$$

де ϕ – азимутальний кут обертання молекул СЕРК навколо осі гелікоїда; Θ – полярний кут повороту в площині осі гелікоїда (в площині, яка перпендикулярна до смектичного шару)

З параметрів, що характеризують динамічні властивості СЕРК, найсильніше від температури залежить обергальна в'язкість. Саме зменшення величини η_r при збільшенні температури є основною причиною того, що максимальне зменшення ємності при освітленні спостерігається саме поблизу переходу $SmC^* \rightarrow SmA$.

Розглянемо, яким чином на основі запропонованої в даній роботі моделі негативного фотодіелектричного ефекту можна пояснити позитивний фотодіелектричний ефект в композитах СЕРК – (C60 + C70).

Основною відмінністю композиту від двошарової структури є те, що в ньому провідність за допомогою перенесення заряду через фулерен і СЕРК може відбуватися по паралельних (незалежних один від одного) каналах. Виникнення каналу електронної (або діркової) провідності через фулерен при освітленні (а отже зменшенні ефективної площі електродів) можна пояснити зменшення ємності при освітленні композиту СЕРК – (C60 + C70) в I -, $Chol$ - і SmA -фазах СЕРК. При цьому, потрібно враховувати перенесення електронів між молекулами фулерену через приелектродну ділянку зразка.

Тільки в SmC^* -фазі перенесення заряду через приелектродну ділянку відбувається також і за рахунок коливання зв'язаних зарядів (диполів молекул СЕРК). При освітленні ефективнішим стає саме цей

процес перенесення заряду. Внаслідок чого, відбувається зменшення кількості каналів провідності через молекули фулерену. Отже, це призводить до збільшення ефективної площі електрода і, як наслідок, до збільшення ємності приелектродної ділянки зразка.

Порівнювання фото чутливості структур плівка фулерену – плівка C60 з структурами плівка гліцерину – плівка C60 показує, що досліджені в даній роботі структури мають значно меншу фото чутливість, ніж зразки, які були досліджені в роботі [11]. Відповідно до висновків зроблених у [11] причиною цього є не тільки мала провідність СЕРК, а в більшій мірі не оптимальний для одержання максимальної фото чутливості підбір пари органічна плівка-рідкий кристал. Як було показано в [11], максимальна фоточутливість реалізується коли між приелектродними ділянками контактуючих тіл забезпечується режим Максвелла-Вагнера. Забезпечення такого режиму для досліджуваних зразків в більшій мірі є технологічною, а не науковою задачею.

4. ВИСНОВКИ

Експериментально показано, що освітлення структур плівка C60 – плівка СЕРК призводить до збільшення ємності в I -, $Chol$ -, SmA -фазах СЕРК і до зменшення ємності у SmC^* -фазі (негативний фотодіелектричний ефект). Можливим механізмом такого ефекту є збільшення кута повороту при коливанні молекул СЕРК у приелектродній ділянці зразка для забезпечення переносу фотоструму, що виникає при освітленні.

Можливим механізмом позитивного фотодіелектричного ефекту колоїдного розчину, виявленого в роботі [1] є збільшення ефективної площі приелектродної ділянки, в якій перенесення заряду відбувається внаслідок коливання диполів молекул навколо осі гелікоїда.

Negative Photodielectric Effect in Structures Fullerene Film / Film of Ferroelectric Liquid Crystal

A.F. Shevchuk¹, A.V. Koval'chuk²

¹ Vinnitsa National Agricultural University, 3, Solnechnaja Str., 21008 Vinnitsa, Ukraine

² Kyiv National University of Technologies and Design, 2, Nemirovich-Danchenko Str., 01011 Kyiv, Ukraine

This paper presents the research results of light influence on the dielectric properties of the structure fullerene film C60 / film of ferroelectric liquid crystal (FLC). It is experimentally shown that in the chiral smectic phase of FLC, unlike other phases, lighting of structures leads to a decrease in capacity (negative photodielectric effect). The mechanism of this effect is offered. On the basis of obtained data, the explanation of the positive photodielectric effect, which has been found in the work for studying [1] of colloidal solution FLC + 43 wt. % mixture of fullerenes C60 + C70, is given.

Keywords: Ferroelectric liquid crystal, Fullerene, Dielectric permittivity.

Негативный фото диэлектрический эффект в структурах пленка фуллерена - пленка сегнетоэлектрического жидкого кристаллаА.Ф. Шевчук¹, А.В. Ковальчук²¹ Винницкий национальный аграрный университет, ул. Солнечная, 3, 21008 Винница, Украина² Киевский национальный университет технологий и дизайна,
ул. Немировича-Данченко, 2, 01011 Киев, Украина

Приведены результаты исследований влияния света на диэлектрические свойства структур пленка фуллерена C60 – пленка сегнетоэлектрического жидкого кристалла (СЖК). Экспериментально показано, что в хиральной смектической фазе СЖК, в отличие от других фаз, освещения структур приводит к уменьшению емкости (отрицательный фото диэлектрический эффект). Предложен механизм такого эффекта. На основе полученных данных дано объяснение положительного фото диэлектрического эффекта, обнаруженного в работе [1] при исследовании коллоидного раствора СЖК + 43 масс. % смеси фуллеренов C60 + C70.

Ключевые слова: Сегнетоэлектрический жидкий кристалл, Фуллерен, Диэлектрическая проницаемость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.F. Shevchuk, D.A. Naiko, A.V. Koval'chuk, E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), *Ukr. J. Phys.* **49**, A21 (2004).
2. A.V. Koval'chuk, *Functional Materials*. **5**, 426 (1998).
3. A.V. Koval'chuk, *J. Phys.: Condens. Matter*. **13**, 10333 (2001).
4. R. Manohar, A.K. Srivastava, P.K. Tripathi, D.P. Singh, *J. Mater. Sci.* **46**, 5969 (2011).
5. S. Mathews, Y. Semenova, G. Farrell, *Electron. Lett.* **27**, 617 (2009).
6. M. Loseva, N. Chernova, A. Rabinovich, E. Pozhidaev, J. Narkevich, O. Petrashevich, E. Kaszachkov, N. Korotkova, M. Schadt, R. Buchecker, *Ferroelectrics* **114**, 357 (1991).
7. A.J. Twarowski, A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **70**, 2255 (1979).
8. A.V. Koval'chuk, *Functional Materials* **8**, 690 (2001).
9. O.V. Kovalchuk, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **14**, 321 (2011).
10. O. Yaroshchuk, O. Koval'chuk, R. Kravchuk, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **438**, 195 (2005).
11. A.V. Koval'chuk, A.F. Shevchuk, D.A. Naiko, T.N. Koval'chuk, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **8**, 92 (2005).
12. Л.М. Блинов, Л.А. Береснев, *УФН* **143**, 391 (1984) (L.M. Blinov, L.A. Beresnev, *Sov. Phys. Usp.* **27**, 492 (1984)).