

Изменение оптических свойств ленгмюровских пленок ТДОБАМБЦЦ при фазовом переходе

В. Б. Зайцев^{1,a}, Н. Л. Левшин^{1,b}, С. В. Хлыбов¹, С. Г. Юдин²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

²Институт кристаллографии Российской академии наук. Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., д. 59.

E-mail: ^avzaitsev@phys.msu.ru, ^bnlevshin@inbox.ru

Статья поступила 28.09.2010, подписана в печать 20.10.2010

Исследованы изотермы адсорбции молекул воды, спектры поглощения, диффузного отражения и поляризации отраженного света на сверхтонких ленгмюровских пленках, изготовленных на основе жидких кристаллов. Обнаружены особенности на спектрах отражения при температуре структурного фазового перехода при температуре $\sim 70^\circ\text{C}$. Выдвинуты предположения о природе фазового перехода.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт, смектические жидкие кристаллы, адсорбция.
УДК: 539.216.2. PACS: 68.47.Pe.

Введение

В последние годы разработаны методы получения ленгмюровских пленок из материалов, способных существовать в мезофазном жидкокристаллическом состоянии. Вопрос об изменении свойств этих веществ при получении сверхтонких слоев по ленгмюровской технологии остается открытым. Поэтому необходимо всестороннее изучение таких пленок. На сегодняшний день опубликовано несколько работ, посвященных изучению пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), полученных на основе веществ, образующих смектические жидкие кристаллы [1–3]. Ограниченное количество экспериментальных данных не позволяет сделать заключение о том, насколько изменяются свойства жидкокристаллической мезофазы при получении из этих материалов сверхтонких пленок, нанесенных на подложку. Ценную информацию может дать изучение их оптических свойств при различных температурах, в диапазоне включающем температуру фазового перехода. В настоящей работе было проведено исследование температурных зависимостей спектров поглощения и диффузного отражения ленгмюровских пленок паратетрадецилоксибензилиден-амино-2-метилбутилцианоцинномата (ТДОБАМБЦЦ), способного в объемной фазе существовать в виде жидкого кристалла. Кроме того, в работе был применен метод изотерм адсорбции, который ранее хорошо себя зарекомендовал для определения структурных перестроек тонких пленок [4, 5].

Методика измерений

Исследованные образцы представляли собой пленки, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт на основе соединения Шиффа ТДОБАМБЦЦ. В объемных фазах это соединение является сегнетоэлектрическим жидким кристаллом (смектиком С) в интервале температур $54\text{--}70^\circ\text{C}$. Величина спонтанной поляризации составляет $P_s \approx 10^{-9}$ Кл·см⁻². Химическая формула ТДОБАМБЦЦ: $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$

$-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{CH})_3\text{C}_2\text{H}_5$. Звездочкой отмечен атом углерода, обеспечивающий хиральную структуру вещества. Дипольный момент, направленный под углом к директору, создается группой CN.

Для получения пленок использовался раствор ТДОБАМБЦЦ в хлороформе с концентрацией $(1\text{--}3) \cdot 10^{-2}$ вес.%. Исследованные пленки толщиной 30 монослоев переносились с поверхности воды на подложки из кварцевого стекла методом Ленгмюра–Шеффера (горизонтальный лифт). Толщина пленок на подложке составила около 20 нм. В качестве метода регистрации фазовых переходов в ленгмюровских пленках был использован предложенный в предыдущих работах метод, заключающийся в измерении изотерм адсорбции молекул из газовой фазы при различных температурах [4].

Исследования спектров поглощения проводились на двухлучевом спектрофотометре UV-3600 производства Shimadzu с рабочим диапазоном длин волн 185–3300 нм и точностью установки длины волны для видимого диапазона ± 0.2 нм для УФ и видимого диапазона.

Изучение спектров диффузного отражения и поляризации отраженного света было выполнено на спектрометре LS-55 производства Perkin Elmer. Прибор работает в спектральном диапазоне 200–900 нм со спектральной шириной щелей от 2.5 до 20 нм. Используя встроенные колеса поляризационных фильтров на пути падающего и регистрируемого света, можно исследовать спектры в поляризованном свете.

С целью изучения структурных перестроек в пленке ЛБ спектральные исследования проводились при различных температурах в интервале $17\text{--}110^\circ\text{C}$. Для этого была создана специальная термодатка. Для прохождения излучения нагревательный элемент (печка) имел специальное окно. Симметрично относительно пленки ЛБ, на противоположной стороне от нагревателя, напротив окна располагался термодатчик (термопара). Точность задания температуры в эксперименте составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Предварительно было исследовано поведение монослоя ТДОБАМБЦЦ на поверхности воды: измерена зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу (π - A -изотерма) при температурах 21–28.5°С. Оценка усредненной толщины монослоя (исходя из значения площади, приходящейся на одну молекулу, рассчитанной из кривых сжатия) дает значения от 2.97 до 2.74 нм при изменении температуры от 21 до 28.5°С. После перенесения пленок на кварцевую подложку толщина одного монослоя составила 0.6–0.7 нм (по данным емкостных измерений). Этот факт говорит о том, что молекулы в перенесенной на подложку ленгмюровской пленке располагаются под небольшим углом к плоскости подложки (от 11 до 15°С). Такое расположение молекул подобно расположению молекул в слоях смектика С. Согласно данным работы [1], пленка находилась в полярной фазе в диапазоне температур 20–110°С. Электрофизическими методами никаких фазовых переходов зарегистрировано не было.

Изучение изотерм адсорбции молекул воды при различных температурах на пленке толщиной 10 монослоев показало, что адсорбционная способность образца первоначально уменьшалась от температуры 20°С до 65°С, а затем резко возрастала при $T \sim 70^\circ\text{C}$ и снова уменьшалась после температуры 85°С (рис. 1). Первоначальное снижение адсорбционной активности с ростом температуры характерно для любых поверхностей твердых тел. Увеличение числа адсорбированных молекул N_a при температурах 70–90°С свидетельствует о протекании структурного фазового перехода в этом диапазоне температур [4, 5].

Спектр поглощения перенесенных на подложку пленок в УФ и видимой области включает три характерные полосы с максимумами в области 227, 291 и 422 нм (врезка на рис. 2). Причем при росте температуры в диапазоне от 20 до 100°С полоса 422 нм не претерпевает заметных изменений, в то время как

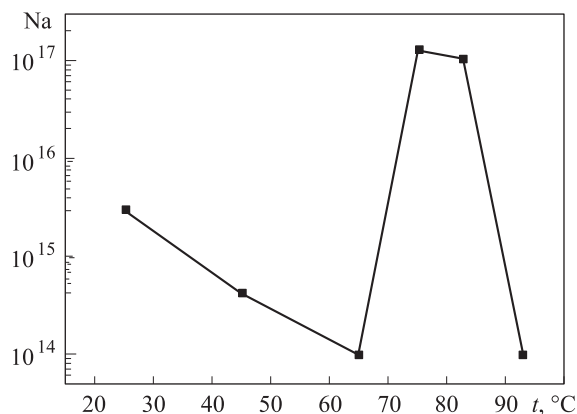


Рис. 1. Зависимость числа адсорбированных молекул N_a от температуры для пленки 10 монослоев

интенсивность полос 227 и 291 нм плавно снижается (рис. 2).

На соответствующих зависимостях отсутствуют особенности в области температур возможных фазовых переходов в пленке. Энергия квантов света в обнаруженных полосах поглощения соответствует электронному возбуждению молекул ТДОБАМБЦЦ. Поскольку молекулы ТДОБАМБЦЦ связаны слабыми силами вандерваальсовского типа, а фазовые переходы в пленке являются структурными, то их влияние на энергию электронных переходов отсутствует.

Далее мы получали спектры диффузного отражения света от поверхности исследуемых пленок при различных температурах. Диффузное отражение было выбрано для минимизации влияния излучения, отраженного от полированной поверхности кварцевой подложки. Отдельно измерялись спектры вертикально поляризованной (перпендикулярно плоскости падения) и горизонтально поляризованной (в плоскости падения) компонент диффузно отраженного излучения при падении на образец естественного света. Общий вид сглаженных спектров отражения представлен на рис. 3, максимум диффузного рассеяния соответствует длине волны около 400–420 нм.

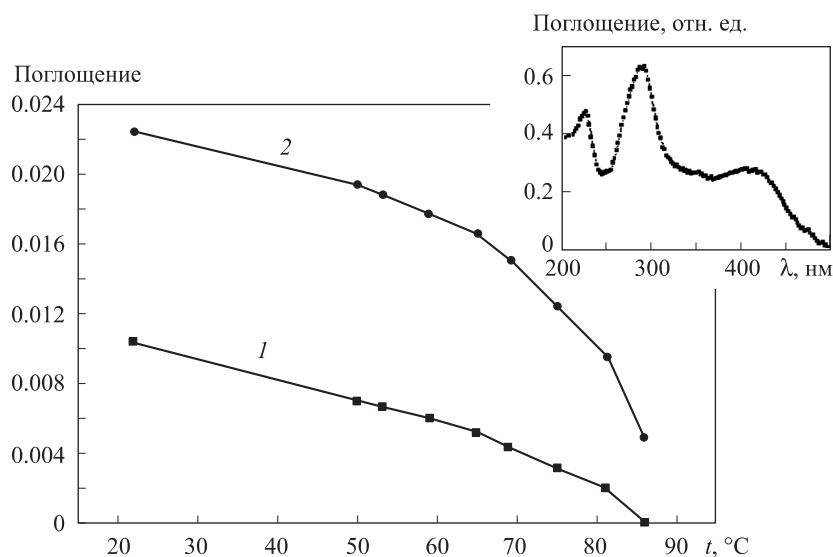


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности полос поглощения ТДОБАМБЦЦ с максимумом 227 нм (1) и 291 нм (2). На врезке — спектр поглощения ТДОБАМБЦЦ

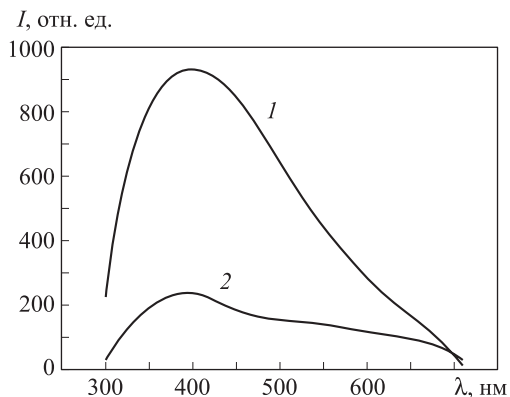


Рис. 3. Спектры вертикально поляризованной (1) и горизонтально поляризованной (2) компонент в отраженном свете при температуре 24°С

Следующим шагом исследований было изучение температурных зависимостей спектров поляризованных компонент и суммарной интенсивности диффузно отраженного света. На рис. 4 в качестве примера представлены температурные зависимости суммарной интенсивности вертикально и горизонтально поляризованных компонент отраженного света на длине волны 420 и 580 нм.

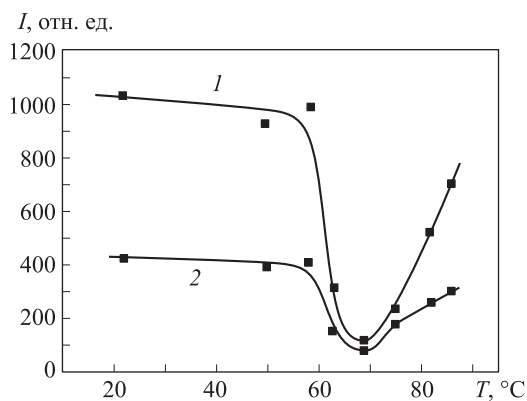


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности диффузно отраженного света для двух длин волн (1 — 420 нм, 2 — 580 нм)

Из рис. 4 видно, что температурные зависимости интенсивности диффузно отраженного на разных длинах волн света имеют сходный характер. В области температур от 60 до 90°С наблюдается резкое падение интенсивности (с минимумом вблизи температуры 70°С) отраженного света в выбранном направлении в широком диапазоне длин волн.

Пространственное распределение диффузно отраженного потока излучения, его интенсивность и иные свойства различны в разных конкретных случаях и определяются условиями освещения, свойствами отражающей среды, наличием в ней неоднородностей и их структурой. Поэтому при значительных изменениях структуры пленки может, например, меняться распределение рассеянного света по углам и может нарушаться закон распределения Ламберта. Кроме того, изменение углового распределения дипольных моментов молекул в пленке способно значительно влиять на поляризационные характеристики рассеянного света.

Поскольку, как следует из рис. 3, диффузно отраженный от пленки свет оказался частично поляризованным (преимущественно перпендикулярно плоскости падения), мы провели исследование степени поляризации отраженного света. Степень поляризации диффузно отраженного света вычислялась из спектральных данных для вертикально и горизонтально поляризованной компонент. На рис. 5 в качестве примера результатов наших расчетов представлена температурная зависимость степени поляризации света, диффузно отраженного от исследованной пленки на длине волны 580 нм, рассчитанная по формуле

$$P = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}$$

Необходимо отметить, что исходная степень поляризации диффузно отраженного света при комнатной температуре определялась геометрией опыта (как частичная поляризация при отражении от диэлектрической пленки).

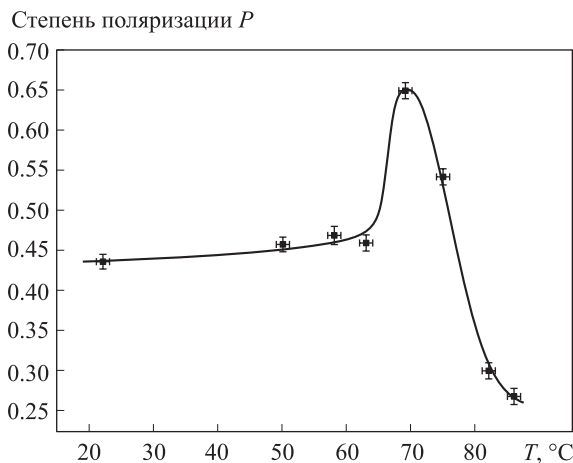


Рис. 5. Степень поляризации отраженного света на длине волны 580 нм в зависимости от температуры

Из рис. 5 видно, что степень поляризации света отраженного от ЛБ пленки жидкого кристалла резко изменяется в области температур от 60 до 90°С, достигая максимума вблизи температуры 70°С, при которой нами был обнаружен структурный фазовый переход.

В работе [1] было обнаружено полярное состояние ленточной пленки в широком интервале температур 50–105°С, причем поляризация пленки несколько возрастает с увеличением температуры. Последнее может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, как известно, непосредственно после нанесения на подложку при комнатной температуре пленка ЛБ может находиться не в самом термодинамически выгодном состоянии. И при повышении температуры и росте внутренней энергии пленки по сравнению с энергией связи с подложкой может наблюдаться одна или несколько последовательных структурных перестроек пленки, приводящих ее в более термодинамически устойчивое состояние. При этом возможно дополнительное упорядочение дипольных моментов молекул, входящих в пленку, и соответственно усиление ее поляризации. Во-вторых, нельзя исключить того, что рост

поляризации объясняется ростом диссоциации молекул, входящих в состав пленки, и движением образовавшихся ионов под действием внешнего поля.

Таким образом, в ТДОБАМБЦЦ мы, возможно, имеем дело с фазовым переходом одного из двух типов — переход типа «беспорядок–порядок» или типа «смещение» (или с обоими вместе). Полярная фаза, имеющая дипольные моменты в каждой элементарной ячейке должна по-разному отражать свет различной поляризации. Наблюдавшиеся нами эффекты изменения интенсивности и степени поляризации отраженного света можно объяснить наличием у исследованных пленок структурных фазовых переходов в области температур от 50 до 100 °С.

Поскольку основным структурным признаком жидких кристаллов является наличие ориентационного порядка, то естественно, что все их свойства так или иначе определяются степенью ориентационного упорядочения. Во время структурных перестроек связанных с фазовыми превращениями происходит изменение анизотропных свойств пленки [6]. Это, видимо, приводит к изменению пространственного распределения диффузно отраженного от пленки сигнала, а также к резкому изменению степени его поляризации.

Интересно отметить, что, как упомянуто выше, в работе [1] изучались пленки, подобные исследованным в настоящей работе. Электрофизическими и электрооптическими методами в этих пленках не было обнаружено фазовых переходов в диапазоне температур от 20 до 100 °С. В настоящей работе, применяя адсорбционные и оптические методики, мы обнаружили признаки структурной перестройки в изучаемых пленках вблизи температуры 70 °С. Природа обнаруженного фазового

перехода в настоящее время не выяснена, и ещё предстоит выявить особенности поведения некоторых характеристик пленок в процессе фазового превращения.

Заключение

Таким образом, нами были получены спектры оптического поглощения и диффузного отражения света от пленок ТДОБАМБЦЦ на длинах волн от 200 до 800 нм в диапазоне температур 20–100 °С. Обнаружен структурный фазовый переход в пленке при 70 °С и резкое падение коэффициента диффузного отражения вблизи этой температуры. Отраженный свет является частично поляризованным. Исследована температурная зависимость степени поляризации отраженного света. Вблизи температуры фазового перехода наблюдается резкий рост, а затем падение степени поляризации света диффузно отраженного от исследованных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-08-00362-а).

Список литературы

1. Lazarev V.V., Blinov L.M., Palto S.P., Yudin S.G. // *Thin Solid Films*. 2008. **516**. P. 8905.
2. Decher G., MacLennan J., Sohling U., Reibel J. // *Thin Solid Films*. 1992. **2**. P. 504.
3. Bardosova M., Tredgold R.H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. **355**. P. 289.
4. Левшин Н.Л., Пестова С.А., Юдин С.Г. // *Коллоид. журн.* 2001. **63**, № 2. С. 229.
5. Левшин Н.Л., Юдин С.Г., Крылова Е.А., Златкин А.Т. // *Журн. физ. химии*. 2008. **82**, № 11. С. 1921.
6. Долганов В.К. // *УФН*. 2005. № 7. С. 779.

Change of optical properties of Langmuir TDOBAMBCC films by the phase transition

V. B. Zaitsev^{1,a}, N. L. Levshin^{1,b}, S. V. Khlybov¹, S. G. Yudin²

¹Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow 119333, Russia. E-mail:

^avzaitsev@phys.msu.ru, ^bnlevshin@inbox.ru.

Adsorption isotherms of water molecules, absorption and diffuse reflection spectra, and reflected light polarization on hyperfine Langmuir liquid crystal films were investigated. The singularities reflection spectra were discovered by the temperature of the structural phase transition (~70 °C). Some reasonable assumptions about the phase transition nature were made.

Keywords: Langmuir–Blodgett films, smectic liquid crystal, adsorption.

PACS: 68.47.Pe.

Received 28 September 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2011).

Сведения об авторах

1. Зайцев Владимир Борисович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-17-92, e-mail: vzaitsev@phys.msu.ru.

2. Левшин Николай Леонидович — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-17-92, e-mail: nlevshin@inbox.ru.

3. Хлыбов Сергей Владимирович — аспирант; тел.: (495) 939-17-92, e-mail: floyd2007@mail.ru.

4. Юдин Сергей Георгиевич — докт. техн. наук, вед. науч. сотр.; тел.: (495) 334-24-83, e-mail: lbi@ns.crys.ras.ru.