

# Исследование влияния адсорбции молекул метанола и йода на проводимость ленгмюровских пленок жидкого кристалла ТДОБАМБЦЦ

Н. Л. Левшин<sup>1,a</sup>, М. Н. Мартышов<sup>1,b</sup>, П. А. Форш<sup>1</sup>, С. В. Хлыбов<sup>1</sup>, С. Г. Юдин<sup>2,c</sup>

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

<sup>2</sup>Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН. Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, д. 59.

E-mail: <sup>a</sup>nlevshin@inbox.ru, <sup>b</sup>mmartyshov@mail.ru, <sup>c</sup>lbj@ns.crys.ras.ru

Статья поступила 27.01.2010, подписана в печать 24.03.2010

Исследовано влияние адсорбции молекул метанола и йода на проводимость пленок пара-тетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата, полученных методом Ленгмюра–Блоджетт. Было обнаружено увеличение проводимости исследованных пленок при адсорбции метанола и уменьшение их проводимости при адсорбции йода. Предложено объяснение наблюдаемых изменений проводимости при адсорбции.

**Ключевые слова:** пленки Ленгмюра–Блоджетт, смектические жидкие кристаллы, проводимость, адсорбция.  
УДК: 539.216.2. PACS: 72.80.Jc.

## Введение

В настоящее время опубликовано несколько работ, посвященных изучению пленок Ленгмюра–Блоджетт, полученных на основе смектических жидких кристаллов [1–3]. Ограниченное количество экспериментальных данных не позволяет сделать заключение о том, насколько изменяются свойства жидких кристаллов при получении из этих материалов сверхтонких пленок, нанесенных на подложку. Несмотря на зависимость проводимости пленок от степени очистки вещества и методики получения образцов, электрофизические свойства являются одними из важнейших их характеристик. В настоящей работе было проведено изучение проводимости в широком диапазоне частот и влияние на проводимость адсорбции ряда молекул из газовой фазы.

## Методика измерений

Исследованные образцы представляли собой пленки, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт на основе соединения Шиффа пара-тетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата (ТДОБАМБЦЦ). Это соединение является сегнетоэлектрическим жидким кристаллом (смектиком С\*) в интервале температур 54–70 °С. Величина спонтанной поляризации составляет  $P_s \approx 10^{-9}$  Кл·см<sup>-2</sup>. Химическая формула ТДОБАМБЦЦ:  $C_{14}H_{29}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=C(CN)-COO-CH_2C^*H(CH)_3C_2H_5$ . 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  $(1-3) \cdot 10^{-2}$  вес.%. Предварительно было исследовано поведение моно-слоя этого вещества на поверхности воды — измерена зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу ( $\pi$ -А-изотерма) при температурах 21–28.5 °С (рис. 1). Анализ формы этой зависимости позволяет выделить три участка на

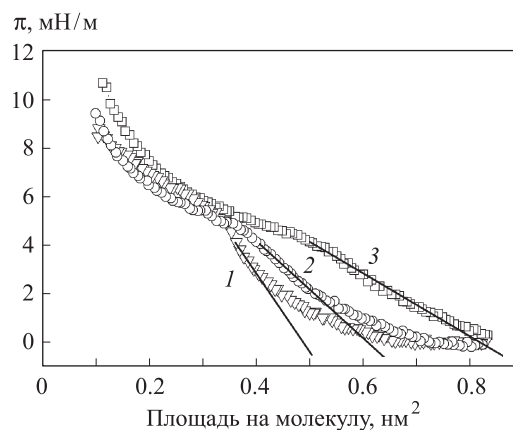


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления  $\pi$  от площади, приходящейся на одну молекулу ТДОБАМБЦЦ при различных температурах: 1 — 21 °С, 2 — 24.5 °С, 3 — 28.5 °С

$\pi$ -А-изотерме, которые соответствуют трем фазовым состояниям: «газовое» в области поверхностного давления менее  $1 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ , «жидкоконденсированное» при  $1-5 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$  и состояние при поверхностном давлении свыше  $5 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ , которое связано с агрегацией молекул. Форма  $\pi$ -А-изотерм изменяется при повышении температуры. Уменьшение наклона кривой в области перехода от «жидкоконденсированного» к состоянию, в котором происходит агрегация молекул, соответствует увеличению площади, занимаемой одной молекулой, при росте температуры измерений. Соответствующие касательные к кривым показаны на рис. 1. Пересечение касательных с осью абсцисс позволяет установить, что при увеличении температуры измерений от 21 до 28.5 °С площадь, приходящаяся на одну молекулу, возрастает с  $0.48 \text{ нм}^2$  до  $0.87 \text{ нм}^2$ , т. е. в 1.8 раза.

Исследованные пленки толщиной 10 монослоев переносились с поверхности воды на подложки из стекла с алюминиевыми электродами методом Шефера (горизонтальный лифт). Сверху на пленки напылялся второй

алюминиевый электрод. Таким образом, в полученной структуре могла измеряться поперечная проводимость пленки. Площадь перекрытия электродов составляла  $1 \text{ мм}^2$ . Отсутствие влияния алюминиевых контактов на свойства ленточных пленок обсуждалось в работе [4]. Проводимость пленок измерялась на переменном сигнале в области частот  $f = 5 \text{ Гц} - 13 \text{ МГц}$  с помощью импеданс-анализатора HP 4192A.

В качестве адсорбатов в настоящей работе были выбраны пары метанола (проявляющие донорные свойства на поверхностях полупроводников и диэлектриков) и пары йода (проявляющие акцепторные свойства). Предварительно очищенные адсорбаты помещались в вакуумированные запаянные ампулы. Напуск паров на вакуумированный образец осуществлялся путем разбивания в вакууме тонкостенной стеклянной перегородки.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны частотные зависимости проводимости (действительной части адмиттанса), измеренные в вакууме, а также при адсорбции йода и метанола. Видно, что адсорбция метанола повышает проводимость ленточных пленок в области низких частот более чем на три порядка. Эффект постепенно уменьшается при росте частоты и исчезает при  $f > 200 \text{ кГц}$ . Адсорбция молекул йода резко понижает проводимость ТДОБАМБЦ (более чем на 4 порядка). Весьма низкое значение проводимости удалось зарегистрировать лишь при  $f > 50 \text{ кГц}$ .

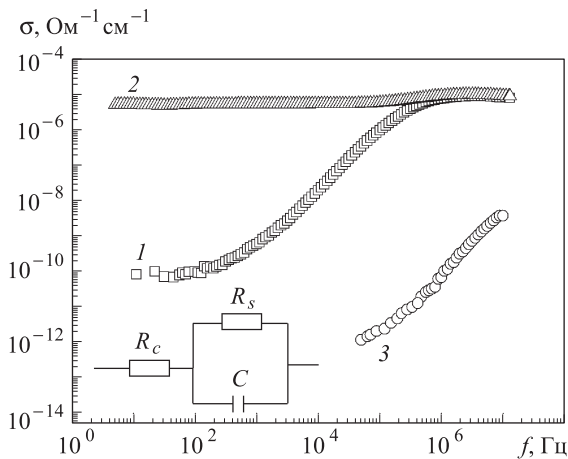


Рис. 2. Частотные зависимости проводимости пленок ТДОБАМБЦ, измеренные в вакууме (1) и после адсорбции метанола (2) и йода (3)

Анализ зависимости мнимой части импеданса от действительной показал, что исследованные пленки могут быть описаны эквивалентной схемой, содержащей последовательно соединенные сопротивление контактов  $R_c$  и параллельную цепочку, состоящую из сопротивления  $R_s$  и емкости  $C$  образца. Данная эквивалентная схема показана на вставке к рис. 2. Адмиттанс  $G$  такой эквивалентной схемы описывается формулой

$$G = \frac{\left(1 + \frac{R_c}{R_s}\right) \frac{1}{R_s} + R_c \omega^2 C^2}{\left(1 + \frac{R_c}{R_s}\right)^2 + \omega^2 C^2 R_c^2} + i\omega \frac{C}{\left(1 + \frac{R_c}{R_s}\right)^2 + \omega^2 C^2 R_c^2}, \quad (1)$$

где  $\omega = 2\pi f$  — циклическая частота. Согласно (1), исследуемая в работе удельная проводимость

$$\sigma = \frac{l}{S} \operatorname{Re} G = \frac{l}{S} \frac{\left(1 + \frac{R_c}{R_s}\right) \frac{1}{R_s} + R_c \omega^2 C^2}{\left(1 + \frac{R_c}{R_s}\right)^2 + \omega^2 C^2 R_c^2}, \quad (2)$$

где  $l$  — толщина пленки, а  $S$  — площадь контактов. Анализ формулы (2) в предположении  $R_s \gg R_c$  позволяет выделить три характерных участка на зависимости  $\sigma(\omega)$  [5]:

- 1)  $\sigma(\omega) = \frac{l}{S} \frac{1}{R_s}$  при  $\omega(R_c R_s)^{1/2} C \ll 1$ ;
- 2)  $\sigma(\omega) \approx \frac{l}{S} \omega^2 R_c C^2$  при  $\omega(R_c R_s)^{1/2} C \gg 1$  и  $\omega R_c C \ll 1$ ;
- 3)  $\sigma(\omega) = \frac{l}{S} \frac{1}{R_c}$  при  $\omega R_c C \gg 1$ .

Следовательно, частотная зависимость  $\sigma(\omega)$  определяется проводимостью самого образца лишь на низких частотах. Данный участок наблюдается только в случае измерений, проведенных в вакууме (зависимость 1 на рис. 2). Далее, согласно случаю 2, проводимость начинает расти с частотой. Квадратичный закон роста  $\sigma(\omega)$  наблюдается не во всей области частот, где проводимость увеличивается, поскольку существуют переходные области между рассмотренными выше тремя характерными участками. В случае йода проводимость образца заметно уменьшается и при всех исследованных частотах мы находимся в режиме, соответствующем случаю 2, и наблюдаем только рост проводимости с частотой. В области высоких частот сопротивление исследованных структур в вакууме и при адсорбции метанола определяется, по-видимому, сопротивлением контактов, поэтому кривые 1 и 2 на рис. 2 совпадают при  $f > 200 \text{ кГц}$ .

Исследования показали, что адсорбция метанола была полностью обратимой. Оказалось, что эффект роста проводимости уменьшался со временем и практически исчезал через  $t \approx 1 \text{ ч}$  после напуска метанола. Адсорбция молекул йода была также обратимой. Уменьшение проводимости при адсорбции акцепторных молекул йода и рост проводимости при адсорбции донорных молекул метанола свидетельствует о том, что пленки ТДОБАМБЦ имеют проводимость  $n$ -типа. Проводимость в этих материалах, по-видимому, осуществляется как ионами, так и электронами. Метанол при адсорбции диссоциирует, и затем продукты диссоциации в течение часа связываются с какими-то группами, входящими в состав жидкого кристалла, и выключаются из процесса проводимости.

Следует отметить, что молекула ТДОБАМБЦ не является химически активной и, по-видимому, образует весьма слабые связи с продуктами диссоциации метанола и молекулами (или ионами) йода. Центрами адсорбции могут быть группы  $\text{CN}$ , образующие дипольный момент молекулы ТДОБАМБЦ. Такое присоединение адсорбата не сопровождается разрывом связей в жидком кристалле. При вакуумировании образца эти связи разрываются, и молекулы адсорбата или их фрагменты удаляются из пленки. Это и приводит к обратимости частотных зависимостей проводимости в цикле напуск адсорбата — вакуумирование образца.

### Заключение

Таким образом, в настоящей работе обнаружено увеличение проводимости ленгмюровской пленки ТДО-БАМБЦЦ при адсорбции метанола и уменьшение ее проводимости при адсорбции йода. При этом эффект увеличения проводимости при адсорбции метанола является обратимым: через час проводимость возвращается к первоначальному состоянию. Было высказано предположение, что в пленках ТДОБАМБЦЦ наблюдается проводимость  $n$ -типа, осуществляемая как ионами, так и электронами. Уменьшение эффекта роста проводимости при адсорбции метанола со временем объясняется связыванием продуктов диссоциации и выключением их из процесса проводимости.

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., Soehling U., Reibel J. // *Thin Solid Films*. 1992. **210-211**, № 2. P. 504.
3. Bardosova M., Tredgold R.H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. **355**. P. 289.
4. Гакель В.П., Юдин С.Г., Дорошенко В.С., Давыдова Н.Н. *Электроника органических материалов*. М., 1985.
5. Ben-Chorin M., Moller F., Koch F. // *Phys. Rev. B*. 1995. **51**. P. 2199.

### Investigation of the methanol and iodine molecules adsorption influence on the Langmuir liquid crystal TDOB AM BCC films conductivity

N. L. Levshin<sup>1,a</sup>, M. N. Martyshov<sup>1,b</sup>, P. A. Forsh<sup>1</sup>, S. V. Khlybov<sup>1</sup>, S. G. Yudin<sup>2,c</sup>

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

<sup>2</sup>A. V. Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow 119333, Russia.  
E-mail: <sup>a</sup>nlevshin@inbox.ru, <sup>b</sup>mmartyshov@mail.ru, <sup>c</sup>lbj@ns.crys.ras.ru.

The conductivity of *p*-oxybenzylidene-*p'*-amino-2-methylbutyl( $\alpha$ -cyano) cinnamate Langmuir-Blodgett films in vacuum and under adsorption of methanol and iodine molecules is investigated. The increase of investigated films conductivity due to adsorption of methanol and decrease due to adsorption of iodine molecules was discovered. The possible explanations for these effects are discussed.

**Keywords:** Langmuir-Blodgett films, smectic liquid crystal, conductivity, adsorption.

PACS: 72.80.Jc.

Received 27 January 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2010).

### Сведения об авторах

1. Левшин Николай Леонидович — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-17-92, e-mail: nlevshin@inbox.ru.
2. Мартышов Михаил Николаевич — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: mmartyshov@mail.ru.
3. Форш Павел Анатольевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: forsh@vega.phys.msu.ru.
4. Хлыбов Сергей Владимирович — студент; тел.: (495) 939-17-92, e-mail: floyd2007@mail.ru.
5. Юдин Сергей Георгиевич — докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 334-24-83, e-mail: lbj@ns.crys.ras.ru.