

УДК 539.6: 532.783

А. К. Дадиванян¹, В. В. Беляев¹, Д. Н. Чаусов¹, А. Г. Смирнов², А. А. Степанов²,
А. Д. Курилов¹, Я. В. Сацкевич²

ОРИЕНТАЦИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ОТНОСИТЕЛЬНО НАНОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК

NEMATIC LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT ON NANOPOROUS FILMS

¹Московский государственный областной университет (МГОУ)

105005 Москва, ул. Радио, д. 10а

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

220013 Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 6

Для наносетчатых алюминиевых пленок найдена зависимость параметров пор от условий их получения. Установлена зависимость минимальной ширины алюминиевой сетки от характеристик микропор. Разработана теоретическая модель, объясняющая зависимость характера ориентации от свободной энергии сцепления и диаметра микропор. Показано, что характер ориентации определяется образованием кластеров ЖК и их размерами. Оценена величина кластеров в нематических жидких кристаллах в пористых системах. Показано, что разность внутренней энергии взаимодействия ЖК с поверхностью микропор при планарной и гомеотропной ориентации более чем на два порядка меньше ее собственного значения. Установлено, что ориентация мезогена обусловлена разностью значений энтропии при планарной и гомеотропной ориентации.

Ключевые слова: ориентация мезогенов, нанопористые пленки, планарная и гомеотропная ориентация.

For nanomesh aluminum films a dependence of the pores parameters on conditions of their fabrication is found. The effect of micropores performances on the minimum width of the aluminum network is shown. The relation between the alignment type and free anchoring energy as well as micropores diameter is derived. The alignment type is influenced by the LC clusters formation and their size. The size of the nematic LC clusters is evaluated. The difference between internal energy of the LC interaction with the micropores surface for both planar and homeotropic orientation is found to be more than two orders lower than the energy of its own value. The mesogen alignment type depends on the difference between entropy values for both planar and homeotropic orientation.

Key words: mesogen orientation, porous surface, nanoporous films, planar and homeotropic orientation.

Возможность ориентации ЖК на подложках с пористой поверхностью показана в работах [1–6]. Ориентация ЖК зависит от размеров пор и энергии взаимодействия с подложкой. Однако механизм этого эффекта неясен. Целью работы является создание теоретической модели эффекта с учетом характеристик пор.

В качестве основной технологии формирования наносетчатых алюминиевых пленок использована технология электрохимического анодирования тонких пленок алюминия, позволяющая получать самоорганизующиеся с гексагональной упаковкой наноструктуры без использования литографических процессов [1–3].

Анализ экспериментальных результатов позволяет выявить зависимость между размером ячейки D_c наносетчатой алюминиевой пленки и напряжением анодирования U . Так, если измерить и рассчитать средние размеры ячеек наносетчатых пленок алюминия и сопоставить с соответствующими напряжениями, при которых получены в различных электролитах наносетчатые алюминиевые пленки, то получится линейная зависимость, из которой следует, что размер ячеек D_c наносетчатых алюминиевых пленок прямо пропорционален приложенному напряжению $D_c = 2,5 U$ [1–3]. Используя пропорциональную зависимость размера ячейки от напряжения анодирования, можно управлять морфологией структуры.

Из экспериментальных данных и их анализа следует возможность формирования самоорганизующихся наносетчатых алюминиевых пленок с характерными размерами ячеек D_c 50–600 нм методом управляемого электрохимического анодирования пленок алюминия с толщиной более 200 нм и последующим селективным травлением Al_2O_3 .

Характеристическими параметрами наносетчатой алюминиевой пленки также являются диаметр пор D_p , максимальная толщина H_{max} , минимальная толщина H_{min} и ширина L_{min} алюминиевой сетки (рис. 1). При завершении процесса анодирования алюминиевая пленка после селективного травления пористого оксида приобретает наносетчатую морфологию с различным коэффициентом заполнения f , который также характеризует наносетчатую пленку и определяется как отношение площади поры S_{Dp} к площади ячейки S_{Dc} .

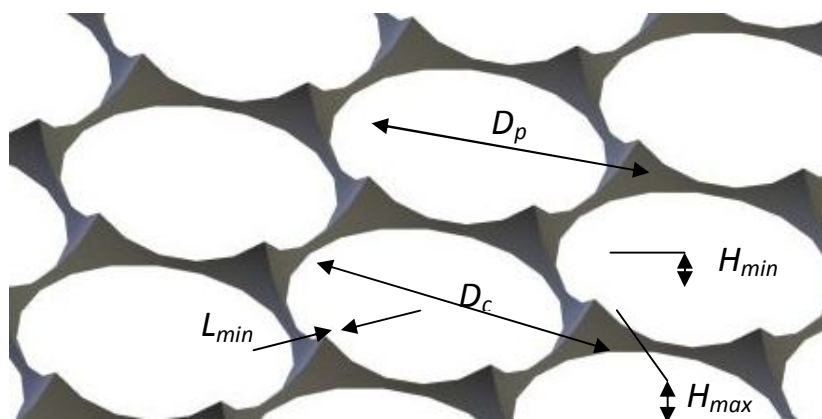


Рис. 1. Схематическое изображение морфологии наносетчатой алюминиевой пленки

Для выявления зависимостей между характеристическими параметрами наносетчатой алюминиевой пленки и временем ее формирования нами задана ее морфология с помощью расположенных в алюминиевой пленке полых полусфер с плотной гексагональной упаковкой. Толщина алюминиевой пленки равна радиусу полусферы. Схематическое изображение морфологии наносетчатой пленки приведено на рис. 1.

Данная модель является приближением структуры «пористый оксид алюминия – алюминий» в тот момент времени, когда барьерный слой касается подложки. Дальнейший процесс анодирования соответствует движению полусфер вниз при заданном их радиусе.

Известно, что уменьшение толщины стенки оксида алюминия связано с электрическим полем, воздействующим на ионы, находящиеся на стыке наружных стенок пор. Основываясь на этой идее, количественно оценена величина отношения толщины стенки оксида к толщине барьерного слоя, из которой следует соотношение:

$$R_b = \frac{2}{\sqrt{3}} r_c.$$

В развитие этой идеи нами сделано предположение, что в основании элементарной ячейки наносетчатой алюминиевой пленки лежит правильный шестиугольник со стороной, равной толщине барьерного слоя пористого оксида алюминия. Очевидно, что R_b в данном случае является радиусом описанной вокруг ячейки окружности и имеет место соотношение $D_c = \sqrt{3}R_b$.

Диаметр поры D_p , будет увеличиваться по мере увеличения площади касания подложки барьерным слоем пористого оксида, зависящей от времени анодирования t . Тогда D_p можно рассчитать по формуле:

$$D_p(t) = 2\sqrt{\frac{1}{3}D_c^2 - \left(\frac{1}{\sqrt{3}}D_c - \Delta r(t)\right)^2},$$

где $\Delta r = vt$ – смещение вниз барьерного слоя со скоростью v за промежуток времени t от момента касания подложки. Максимальное значение диаметра поры равно размеру ячейки и достигается в момент разрыва алюминиевой сетки при $\Delta r_{max} = H_{min0}$, в этот же момент времени прекращается процесс анодирования.

Ширина алюминиевой сетки в самом узком месте L_{min} определяется по формуле:

$$L_{min}(t) = D_c - D_p(t).$$

Существует практическая необходимость определить зависимость коэффициента заполнения f от времени формирования:

$$f = \frac{s_p(t)}{S_c} = \frac{\pi D_p^2(t)}{2\sqrt{3}D_c^2} = \frac{4\pi \left(\frac{1}{3}D_c^2 - \left(\frac{1}{\sqrt{3}}D_c - vt\right)^2\right)}{2\sqrt{3}D_c^2} = \frac{2\pi \left(\frac{2}{\sqrt{3}}D_c vt - v^2 t^2\right)}{\sqrt{3}D_c^2}.$$

Как следует из полученного выражения, максимальное значение коэффициента заполнения может достигать 0,9 при $D_p = D_c$.

Экспериментально установлен характер ориентации нематических жидких кристаллов относительно наносетчатых алюминиевых пленок табл. 1 [7]. Как следует из таблицы, при малых значениях энергии сцепления $\Delta G = 10^{-6}$ Дж/м² в порах диаметром до 200 нм ориентация ЖК является гомеотропной.

**Ориентации нематических ЖК
относительно наносетчатых алюминиевых пленок**

| Диаметр пор / Энергия сцепления (Дж/м ²) | 50 нм | 100 нм | 150 нм | 200 нм | 250 нм |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|
| $1 \cdot 10^{-2}$ | планарная | планарная | планарная | планарная | планарная |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | гомеотропная | гомеотропная | наклонная | наклонная | планарная |
| $1 \cdot 10^{-6}$ | гомеотропная | гомеотропная | гомеотропная | гомеотропная | наклонная |

Опыты с аналоговыми моделями показали, что при отсутствии взаимодействия ЖК с поверхностью микропоры ориентация может быть гомеотропной, если диаметр микропор приблизительно равен диаметру кластеров ЖК. Это означает, что диаметр кластеров ЖК примерно равен диаметру микропор при гексагональной упаковке, когда диаметр кластера в три раза меньше диаметра микропоры, т. е. равен 65–85 нм. При диаметре кластера 200–250 нм, если считать, что форма кластера подобна форме молекулы мезогена, число молекул в кластере оказывается равным $(8 \div 16) \times 10^8$, что более чем на два порядка больше получаемого из результатов исследования фотоориентации [8]. Следовательно, диаметр кластера должен быть равен 65–85 нм, а длина 325–425 нм, при этом число молекул мезогена в кластере оказывается $(2.2 \div 4.8) \times 10^6$, что согласуется с данными, полученными в работе [8]. Теория ориентации ЖК на плоской поверхности кристаллов различного типа развита в [9, 10].

На основании опытов с аналоговыми моделями можно утверждать, что при отсутствии взаимодействия ЖК с поверхностью микропор планарная ориентация наблюдается при диаметре микропор минимум в два раза больше длины кластера, т. е. при значениях больше $650 \div 850$ нм.

При больших значениях энергии сцепления $\Delta G = 10^{-2}$ Дж/м² ориентация ЖК в микропорах является планарной независимо от размеров микропор, при средних значениях энергии сцепления 10^{-4} Дж/м² ориентация является гомеотропной при диаметре микропор до 100 нм \div 150 нм, наклонной при диаметре микропор от 150–250 нм, и переходит в планарную при размере микропор выше 250 нм.

Характер ориентации определяется свободной энергией сцепления

$$G_{pl} = H_{pl} - TS_{pl},$$

$$G_{hom} = H_{hom} - TS_{hom},$$

где G_{pl} и G_{hom} – свободные энергии Гиббса при планарной и гомеотропной ориентации, H_{pl} и H_{hom} – энтальпия при планарной и гомеотропной ориентации, S_{pl} и S_{hom} – энтропия при планарной и гомеотропной ориентации.

$$\Delta G = G_{pl} - G_{hom} = H_{pl} - H_{hom} - T(S_{pl} - S_{hom}).$$

При $\Delta G < 0$ ориентация планарная, $\Delta G > 0$ ориентация гомеотропная. При малых значениях энергии сцепления $H_{pl} \approx H_{hom}$ характер ориентации определяется энтропией сцепления. При $S_{pl} > S_{hom}$ ориентация планарная, при $S_{pl} < S_{hom}$ – ориентация гомеотропная.

При средних и больших значениях энергии сцепления характер ориентации также определяется энтропией сцепления, так как разность энергий взаимодействия ЖК с поверхностью микропор при планарной ориентации различается на величину взаимодействия только тех молекул мезогена с поверхностью, которые прилегают к внешнему краю микропоры, что составляет максимум 1/100 энергии взаимодействия молекул мезогена с поверхностью.

Кроме того, следует отметить, что если бы этот эффект был значительным, то это привело бы к гомеотропной ориентации, так как эти молекулы ориентировались бы гомеотропно. Число молекул, легкие оси которых составляют угол меньше $54,5^\circ$ (гомеотропная ориентация), в два раза больше молекул, легкие оси которых составляют от $54,5^\circ$ до 90° .

Энтропию можно определить, пользуясь решеточной моделью. Кластеры ориентируются независимо друг от друга, поэтому энтропия S может быть найдена по формуле Больцмана

$$S = k \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана, а W – число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию.

Число микросостояний при планарной ориентации равно

$$W_{pl} = \frac{(v \cdot v_0^{pl})!}{(v \cdot v_0^{pl} - N)! N!},$$

где N – число кластеров в моле $N = N_A/n$, n – число молекул мезогенов в кластере, v – число микропор на один моль, N_A – число Авогадро, v_0^{pl} – число ориентационных состояний в микропоре при планарной ориентации.

Число способов размещения при гомеотропной ориентации равно

$$W_{hom} = \frac{(v \cdot v_0^{hom})!}{(v \cdot v_0^{hom} - N)! N!},$$

где v_0^{hom} – число ориентационных состояний в микропоре при гомеотропной ориентации.

Разность значений молярной энтропии при планарной и гомеотропной ориентации равна:

$$\Delta S = S_{pl} - S_{hom} = k \ln \frac{(v \cdot v_0^{pl})!(v \cdot v_0^{pl} - N)!}{(v \cdot v_0^{hom})!(v \cdot v_0^{hom} - N)!}.$$

Используя формулу Стирлинга и учитывая, что $\ln(1 \pm x) = \pm x - \frac{x^2}{2} \pm \frac{x^3}{3}$, получим

$$\Delta S = kN \left(\ln \frac{v_0^{pl}}{v_0^{hom}} - \frac{1}{2} \left[\frac{N}{v \cdot v_0^{pl}} - \frac{N}{v \cdot v_0^{hom}} \right] - \frac{1}{3} \left[\left(\frac{N}{v \cdot v_0^{pl}} \right)^2 - \left(\frac{N}{v \cdot v_0^{hom}} \right)^2 \right] \right)$$

При значениях диаметра кластеров, использованных в работе, часть разности свободной энергии сцепления, обусловленной разностью ориентационных энтропий при планарной и гомеотропной ориентации, оказывается равной $(0,3 \div 3) \times 10^{-5}$ Дж/м², что находится в хорошем согласии с малыми значениями свободной энергии сцепления, которые приведены в таблице.

Выводы

1. Найдена зависимость диаметра пор от условий их получения.
2. Установлена зависимость минимальной ширины алюминиевой сетки от характеристик микропор.
3. Показано, что характер ориентации определяется образованием кластеров ЖК и их размерами. Оценена величина кластеров в нематических жидких кристаллах.
4. Установлено, что ориентация мезогена обусловлена разностью значений энтропии при планарной и гомеотропной ориентации.
5. Найден вклад в разность значений свободной энергии Гиббса, обусловленный разностью значений энтропии планарной и гомеотропной ориентации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 12-07-90006_Бел_а, № 12-07-31172_мол_а.

Список использованной литературы

1. Smirnov A., Stsiapanau A., Mohammed A. et al. // Proc. SID Symposium «Display Week-2011». Los Angeles, CA, May 2011. P. 1385–1387.
2. Bezborodov V., Mikhalyonok S., Zharski I., Dormeshkin O. et al. // Proceedings 33rd Intern. Display Research Conf. «EuroDisplay-2013». London, UK, 16–19 September 2013. P. 81–84.
3. Dalton L. R., Garito A. F., Jen A. K-Y., Lee Ch. Y.-C. // Table of Contents. Symposium Q – Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials 1993. Vol. 328.
4. Lazarouk S. K., Sasinovich D. A., Katsuba P. S. et al. LC alignment using nanostructured porous alumina // Proc. EuroDispla'2007. Moscow, Russia, 14–18 September 2007.
5. Lazarouk S., Muravski A., Sashinovich D., Chigrinov V., Hoi Sing Kwok // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. Vol. 46, № 10A. P. 6889–6892.
6. Maeda T., Hiroshima K. // Japanese Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 43, № 8A. P. L 1004–L 1006.
7. Степанов А., Смирнов А., Сацкевич Я. и др. // XX Междунар. симпозиум «Передовые дисплейные и световые технологии» ADLT-2012. Крым, Украина, 8–12 октября 2012. С. 9.
8. Барабанова Н. Н., Беляев В. В., Дадиванян А. К. и др. // Вестн. МГОУ. 2013. № 2. С. 28–33.
9. Дадиванян А. К., Чаусов Д. Н., Ноа О. В. и др. // ЖЭТФ. 2012. Т. 142, вып. 6(12). С. 1253–1257.
10. Dadvanyan A. K., Pashinina Y. M., Chausov D. N., Belyaev V. V., Solomatin A.S. // Mol. Cryst. & Liq. Cryst. Philadelphia, USA, 2011. Vol. 545, Issue 1. P. 159/[1383]–167/[1391].

Поступила в редакцию 2.12.2013 г.