Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2026. Т. 26, № 3. С. 75–84
Liquid Crystals and their Application. 2026. Vol. 26, № 3. P. 75–84
ISSN 1991–3966 (print), 2499–9644 (online), Journal homepage: http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/ru/

Физика

Научная статья
УДК: 544.25:539.22

ГОМЕОТРОПНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ITO, ИНДУЦИРОВАННАЯ ОБРАБОТКОЙ В АММИАЧНО-ПЕРЕКИСНОМ РАСТВОРЕ

А.Д. Курилов[1,2]*, И.С. Чекулаев[1-3], Н.Е. Кононенко[1], С.В. Симушкина[1], У.И. Таратонкина[1], В.А. Юсим[1,3,4]

[1]*Государственный университет просвещения, Москва, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[3]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*
[4]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

И Н Ф О Р М А Ц И Я

История статьи:
Поступила 17.06.2026
Одобрена 10.08.2026
Принята 17.08.2026

Ключевые слова:
гомеотропная ориентация, жидкие кристаллы, прозрачные электроды, аммиачно-перекисный раствор, поверхностная энергия

А Н Н О Т А Ц И Я

Предложен новый метод получения гомеотропной ориентации нематических жидких кристаллов на поверхности прозрачных проводящих оксидов ITO, не требующий нанесения ориентирующих слоев. Ориентация достигается обработкой подложек в кипящем аммиачно-перекисном растворе. Методами диэлектрической спектроскопии и поляризационной оптической микроскопии показано, что такая обработка индуцирует устойчивую гомеотропную ориентацию для исследованных типов электродов. Дополнительная обработка в озоновой камере или отжиг при 200 °C разрушают гомеотропное упорядочение, приводя к планарной или смешанной ориентации. Анализ краевых углов по модели ван Осса выявил, что гомеотропная ориентация коррелирует с умеренной полной поверхностной энергией (44–48 мДж/м^2), высокой основной компонентой (13–30 мДж/м^2) и низкой кислотной (< 0,4 мДж/м^2). Отжиг снижает основную компоненту, а обработка в озоновой камере повышает полную энергию выше 65 мДж/м^2, препятствуя гомеотропной ориентации. Рентгеноструктурный анализ и атомно-силовая микроскопия подтверждают неизменность кристаллической структуры, морфологии и электропроводности подложек после обработки, что указывает на химическую природу эффекта. Предложен механизм, согласно которому адсорбированные на поверхности катионы NH_4^+ образуют водородные связи с цианогруппами жидкого кристалла, ориентируя молекулы вертикально. Ориентация стабильна в течение нескольких месяцев и после термоциклов. Разработанный подход упрощает технологию жидкокристаллических устройств с гомеотропной ориентацией и снижает влияние паразитных межфазных слоев.

DOI:
10.18083/LCAppl.2026.3.75

EDN:
https://elibrary.ru/aexppa

Для цитирования:
Курилов А.Д., Чекулаев И.С., Кононенко Н.Е., Симушкина С.В., Таратонкина У.И., Юсим В.А. Гомеотропная ориентация нематических жидких кристаллов на поверхности ITO, индуцированная обработкой в аммиачно-перекисном растворе // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2026. Т. 26, № 3. С. 75–84.

© Курилов А.Д., Чекулаев И.С., Кононенко Н.Е., Симушкина С.В., Таратонкина У.И., Юсим В.А., 2026
*Адрес для переписки: ad.kurilov@gmail.com

Physics

Original Article

HOMEOTROPIC ALIGNMENT OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS ON ITO SURFACES INDUCED BY AMMONIA–PEROXIDE SOLUTION TREATMENT

A.D. Kurilov[1,2]*, I.S. Chekulaev[1-3], N.E. Kononenko[1], S.V. Simushkina[1], U.I. Taratonkina[1], V.A. Yusim[1,3,4]

[1]*Federal State University of Education, Moscow, Russia*
[2]*Ivanovo State University, Ivanovo, Russia*
[3]*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[4]*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

A R T I C L E I N F O:

Article history:
Received 17 June 2026
Approved 10 August 2026
Accepted 17 August 2026

Key words:
homeotropic alignment,
liquid crystals,
transparent electrodes,
ammonia–peroxide solution,
surface energy

A B S T R A C T

A novel method for obtaining homeotropic alignment of nematic liquid crystals on the surface of transparent conductive oxides ITO is proposed, which does not require conventional alignment layers. The alignment is achieved by treating substrates in a boiling ammonia–peroxide solution. Dielectric spectroscopy and polarizing optical microscopy show that this treatment induces stable homeotropic alignment for the investigated electrode types. Additional ozone treatment or annealing at 200 °C destroy homeotropic ordering, leading to planar or mixed alignment. Contact angle analysis using the van Oss–Chaudhury–Good model reveals that homeotropic alignment correlates with moderate total surface energy (44–48 mJ/m^2), high basic component (13–30 mJ/m^2), and low acidic component (< 0.4 mJ/m^2). Annealing reduces the basic component, while ozone treatment increases the total energy above 65 mJ/m^2, preventing homeotropic alignment. X-ray diffraction and atomic force microscopy confirm that crystal structure, morphology, and conductivity remain unchanged after treatment, indicating a chemical nature of the effect. A mechanism is proposed in which adsorbed NH_4^+ cations form hydrogen bonds with cyano groups of the liquid crystal, orienting molecules vertically. The alignment remains stable for months and after thermal cycling. The developed approach simplifies the fabrication of liquid crystal devices with homeotropic alignment and reduces parasitic interfacial effects.

DOI:
10.18083/LCAppl.2026.3.75

EDN:
https://elibrary.ru/aexppa

For citation:
Kurilov A.D., Chekulaev I.S., Kononenko N.E., Simushkina S.V., Taratonkina U.I., Yusim V.A. Homeotropic alignment of nematic liquid crystals on ITO surfaces induced by ammonia–peroxide solution treatment. *Liq. Cryst. and their Appl*., 2026, **26** (3), 75–84 (in Russ.).

© Kurilov A.D., Chekulaev I.S., Kononenko N.E., Simushkina S.V., Taratonkina U.I., Yusim V.A., 2026
*Corresponding author: ad.kurilov@gmail.com

Введение

Управление ориентацией молекул жидких кристаллов (ЖК) на границе раздела с твердой подложкой остается одной из фундаментальных и прикладных задач [1–3]. Межфазное взаимодействие определяет поверхностную энергию сцепления, угол преднаклона директора и стабильность ориентации, что критически важно для функционирования ЖК-дисплеев, фазовращателей, оптических модуляторов и сенсоров [4–9]. Гомеотропная ориентация, при которой молекулы располагаются перпендикулярно подложке, традиционно достигается с помощью тонкопленочных покрытий из полиимидов [10, 11], лецитина [12], силанов [13–15] или других органических материалов [16]. Эти методы хорошо отработаны, но имеют недостатки: ионные примеси, ухудшающие электрооптические характеристики [17–19], паразитная оптическая анизотропия [20, 21] и ограниченная термическая стабильность [22]. Альтернативные подходы с использованием наночастиц [23, 24] или углеродных наноструктур [25, 26] также требуют дополнительных стадий и могут вносить примеси.

В связи с этим актуальна разработка методов получения гомеотропной ориентации без нанесения отдельных слоев, совместимых с прозрачными проводящими электродами (ITO, FTO). Ранее были предприняты попытки химической модификации ITO для изменения смачиваемости [27], однако систематических исследований по индуцированию гомеотропной ориентации без дополнительных слоев не проводилось. В нашей недавней работе [28] предложен мягкий метод очистки и активации поверхности ITO и FTO в кипящем аммиачно-перекисном растворе (АПР), позволяющий достичь высокой поверхностной энергии при сохранении морфологии и электропроводности.

В настоящем исследовании мы показываем, что такая обработка не только очищает поверхность, но и индуцирует устойчивую гомеотропную ориентацию нематических ЖК, содержащих цианогруппу. Дополнительная обработка в озоновой камере или отжиг при 200 °C разрушают гомеотропную ориентацию. Используя анализ компонент поверхностной энергии по модели ван Осса, мы связываем эффект с адсорбцией катионов аммония NH_4^+ на депротонированной поверхности оксида ($M–O^-\cdots{}^+NH_4$, M = In, Sn). Катионы NH_4^+ выступают донорами водородной связи и взаимодействуют с цианогруппами ЖК (N–H···N≡C), фиксируя молекулы вертикально. Озон удаляет аммонийный слой, создавая предельно гидроксилированную поверхность; отжиг десорбирует NH_4^+ – в обоих случаях гомеотропная ориентация исчезает. В работе представлены результаты структурной, электрофизической и поверхностно-энергетической характеризации подложек, диэлектрической спектроскопии и оптической микроскопии собранных ЖК-ячеек, а также обсуждается роль аммонийных катионов и предлагается детальный механизм ориентации.

Эксперимент

Подготовка подложек. В работе использовали коммерческие стекла с токопроводящими покрытиями ITO (заявленное поверхностное сопротивление 1, 5, 10 Ом/кв). Образцы размером 10×10 мм обезжиривали в водном мыльном растворе в ультразвуковой ванне в течение 10 мин, затем тщательно промывали деионизованной водой (удельное сопротивление 18,2 МОм·см).

Общей стадией для всех образцов являлась обработка в кипящем аммиачно-перекисном растворе (АПР), приготовленном смешиванием 25 %-го водного раствора аммиака, 30 %-го пероксида водорода и деионизованной воды в объемном соотношении 1:1:5. Свежеприготовленную смесь нагревали до кипения, образцы выдерживали 15 мин, затем промывали водой и сушили в струе фильтрованного воздуха. Далее применяли дополнительные стадии: без дополнительной обработки (образцы «АПР»), экспонирование в озоновой камере (*UV-Ozone Cleaner, Ossila*) в течение 10 мин («АПР + озон»), а также отжиг на нагревательной плите при 200 °C в течение 30 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры («АПР + отжиг»).

Характеризация подложек. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре *Tongda*-3500 (CuKα-излучение, λ = 1,5406 Å) в диапазоне 2θ = 10–70°. Размер кристаллитов *D* оценивали по формуле Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где *K* – константа Шеррера (обычно ~0,9), β – физическое уширение пика (FWHM) в радианах, θ – угол Брэгга. Для расчета использовали рефлексы (222) и (400) кубической структуры In_2O_3.

Морфологию поверхности исследовали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-MDT NEXT II в полуконтактном режиме (области 0,5×0,5 мкм). Для каждого образца анализировали не менее 400 зерен, строили гистограммы распределения и рассчитывали средний размер. Поверхностное сопротивление измеряли четырехзондовым методом на установке JG ST2258C с зондом ST2558B-F01; для каждого образца проводили не менее пяти измерений в разных точках.

Краевые углы смачивания измеряли методом лежащей капли с использованием четырех тестовых жидкостей: деионизованной воды, глицерина, формамида и дииодметана. Объем капли составлял 3 мкл, использовали усредненный угол. Поверхностную энергию твердого тела γ_S рассчитывали по двум моделям: Оуэнса–Вендта, разделяющей энергию на дисперсионную γ^D и полярную γ^P компоненты, и ван Осса, которая дополнительно разделяет полярную часть на кислотную γ^+ и основную γ^- компоненты:

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_S^-},$$

где γ_S^{LW} – дисперсионная компонента. Связь между краевым углом θ и компонентами поверхностной энергии жидкости γ_L и твердого тела γ_S задается уравнением:

$$(1+\cos\theta)\gamma_L = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+}\right).$$

Для метода Оуэнса–Вендта используется аналогичное выражение с γ^D и γ^P. Значения компонент поверхностного натяжения тестовых жидкостей брали из литературы [29].

Сборка жидкокристаллических ячеек. Ячейки собирали из двух одинаковых обработанных подложек ITO без нанесения дополнительных ориентирующих слоев. Зазор между подложками задавали с помощью волоконных спейсеров диаметром 20 мкм и уточняли интерференционным методом по спектрам пропускания пустой ячейки в диапазоне 400–1100 нм. Ячейки заполняли нематическим жидким кристаллом ЖК-1289 ($\Delta\varepsilon > 0$) в изотропной фазе при 65 °C за счет капиллярного эффекта, затем медленно охлаждали до комнатной температуры.

Характеризация жидкокристаллических ячеек. Текстуры жидкого кристалла наблюдали в скрещенных поляризаторах с помощью микроскопа *Oplenic Scope* 63 (объектив 1,25×). Диэлектрические спектры измеряли на анализаторе импеданса WK65120P в диапазоне 10^2–10^7 Гц при комнатной температуре; амплитуда тест-сигнала составляла 0,5 В. Для каждой ячейки определяли емкость пустой C_0 и заполненной C_{fill} ячейки. Действительную часть диэлектрической проницаемости ε' рассчитывали как отношение C_{fill}/C_0. Вклад паразитной индуктивности и сопротивления электродов компенсировали по методике [30].

Для количественной оценки степени гомеотропной ориентации использовали параметр FoM (*figure of merit*):

$$FoM = \frac{\varepsilon'_{meas} - \varepsilon_\perp^{ref}}{\varepsilon_\parallel^{ref} - \varepsilon_\perp^{ref}}.$$

Здесь $\varepsilon_\parallel^{ref} = 14{,}4$ и $\varepsilon_\perp^{ref} = 5{,}6$ – литературные значения диэлектрической проницаемости для гомеотропной и планарной ориентаций ЖК-1289 соответственно. $FoM = 1$ соответствует гомеотропной ориентации, $FoM = 0$ – планарной ориентации.

Результаты и их обсуждение

Характеризация подложек. Дифрактограммы исходных подложек ITO демонстрируют характерные рефлексы кубической структуры In_2O_3: (211), (222), (400), (411), (440) и (622). После обработки в АПР положение и относительная интенсивность пиков не изменяются, что свидетельствует о сохранении кристаллической структуры. Атомно-силовая микроскопия показывает, что поверхность всех образцов имеет зернистую морфологию, размер зерен описывается логнормальным распределением. После обработки в АПР морфология и размер зерен не изменяются.

В таблице 1 представлены интегральные интенсивности рефлексов (222) и (400), их отношение $I(400)/I(222)$, размеры кристаллитов D по Шерреру, средние размеры зерен из АСМ, а также поверхностное сопротивление для исходных и обработанных подложек. Отношение $I(400)/I(222)$ максимально для ITO 1 Ом/кв (15,1) и минимально для ITO 10 Ом/кв (1,01), что коррелирует с поверхностным сопротивлением: чем выше доля

кристаллитов с ориентацией (400), тем ниже сопротивление. Это согласуется с литературными данными [32] о том, что текстура (400) обеспечивает меньший вклад границ зерен в рассеяние носителей. После АПР отношение не меняется. Размеры кристаллитов и зерен хорошо согласуются друг с другом в пределах погрешности, что указывает на соответствие каждого морфологического зерна одному кристаллиту. Обработка в АПР не изменяет эти параметры, а поверхностное сопротивление остается практически неизменным (изменение < 3 %). Таким образом, совокупность данных РСА, АСМ и электрических измерений позволяет заключить, что наблюдаемый в дальнейшем ориентационный эффект не связан с изменениями структуры или морфологии, а имеет химическую природу.

Таблица 1. **Структурные, морфологические и электрофизические параметры исходных подложек**

Table 1**. Structural, morphological, and electrophysical parameters of the pristine substrates**

Подложка	I(222), отн. ед.	I(400), отн. ед.	I(400)/I(222)	D(222), нм	D(400), нм	D_{AFM}, нм	R_s, Ом/кв
ITO 900 нм	343	5180	15,1	41	58	50±20	1,60
ITO 350 нм	394	947	2,40	25	41	29±11	4,30
ITO 180 нм	501	505	1,01	27	36	27±7	9,06

Для оценки химического состояния поверхности после различных обработок измеряли краевые углы смачивания четырьмя тестовыми жидкостями (вода, глицерин, формамид, дииодметан). По полученным углам в рамках модели Оуэнса–Вендта и ван Осса рассчитаны компоненты поверхностной энергии (табл. 2). Модель Оуэнса–Вендта разделяет полную поверхностную энергию на дисперсионную γ^D и полярную γ^P компоненты. Модель ван Осса дополнительно разделяет полярную часть на кислотную γ_S^+ и основную γ_S^- компоненты, что позволяет более детально охарактеризовать химическую природу поверхности.

Таблица 2. **Компоненты поверхностной энергии для подложек после различных обработок, рассчитанные по моделям** Оуэнса–Вендта и ван Осса

Table 2**. Surface energy components for substrates after various treatments, calculated using the OWRK and van Oss–Chaudhury–Good (vOCG) models**

Подложка	Обработка	Модель Оуэнса–Вендта				Модель ван Осса		
		γ_S^{LW}, мДж/м^2	γ_S^+, мДж/м^2	γ_S^-, мДж/м^2	γ_S, мДж/м^2	γ_D, мДж/м^2	γ_P, мДж/м^2	γ_S, мДж/м^2
ITO 900 нм	АПР	43,0	0,08	20,3	45,6	34,9	8,25	43,2
	АПР + отжиг	35,8	0,24	4,52	37,8	31,1	1,21	32,3
	АПР + озон	42,0	1,21	46,3	57,0	34,7	30,2	64,9
ITO 350 нм	АПР	40,2	0,27	18,2	44,6	35,2	10,9	46,1
	АПР + отжиг	38,5	0,39	4,25	41,0	33,3	0,92	34,2
	АПР + озон	43,0	1,34	44,7	58,5	36,0	29,9	65,8
ITO 180 нм	АПР	45,4	0,04	29,8	47,5	35,9	12,9	48,8
	АПР + отжиг	39,4	0,52	5,36	42,8	33,6	1,10	34,7
	АПР + озон	43,6	1,04	44,5	57,2	36,1	28,6	64,7

Дисперсионная компонента γ_D (Оуэнса–Вендта) и γ_S^{LW} (ван Осса) для всех образцов находится в диапазоне 32–45 мДж/м^2 и практически не зависит от обработки. Напротив, полярная компонента γ^P (Оуэнса–Вендта) и кислотно-основные компоненты γ_S^+ и γ_S^- претерпевают значительные изменения. Обе модели дают согласованные результаты: обработка в АПР приводит к умеренной полярности ($\gamma^P \approx 8$–13 мДж/м^2, $\gamma_S \approx 44$–48 мДж/м^2) с высокой основной компонентой ($\gamma_S^- = 13$–30 мДж/м^2) и низкой кислотной ($\gamma_S^+ < 0{,}4$ мДж/м^2). Отжиг при 200 °C резко снижает полярную компоненту ($\gamma^P \approx 1$–2 мДж/м^2, $\gamma_S \approx 32$–38 мДж/м^2), основная компонента падает до 4–9 мДж/м^2, а кислотная несколько возрастает. Обработка в озоновой камере, напротив, увеличивает полярность до максимальных значений ($\gamma^P \approx 28$–30 мДж/м^2, $\gamma_S \approx 57$–65 мДж/м^2) с ростом как кислотной (до 1,0–1,5 мДж/м^2), так и основной (до 44–46 мДж/м^2) компонент.

Такое поведение указывает на различную химию поверхности. Высокие значения γ_S и особенно γ_S^- после озоновой камеры свидетельствуют о максимальной степени гидроксилирования поверхности с образованием большого числа амфотерных групп In–OH и Sn–OH. Обработка в АПР снижает основную компоненту по сравнению с озоновой обработкой, что объясняется депротонированием поверхности в щелочной среде и адсорбцией катионов аммония NH_4^+, которые частично экранируют отрицательные центры M–O$^-$ (M = In, Sn). Отжиг при 200 °C приводит к десорбции аммиака с образованием новых OH-групп, однако плотность гидроксильных центров остается ниже, чем после обработки в озоновой камере.

Ориентация жидкого кристалла. Жидкокристаллические ячейки собраны из подложек, прошедших различные обработки, и заполнены ЖК-1289. На рисунке 1 представлены микрофотографии ячеек в скрещенных поляризаторах. Для подложек после АПР наблюдается равномерное темное поле, соответствующее гомеотропной ориентации. Для подложек после отжига и обработки в озоновой камере наблюдается планарная и смешанная ориентации соответственно. Количественную оценку проводили методом диэлектрической спектроскопии. В низкочастотной области заметен вклад ионной проводимости, однако на частоте 1 кГц он пренебрежимо мал, поэтому для расчета параметра FoM использовали значения ε′ на этой частоте.

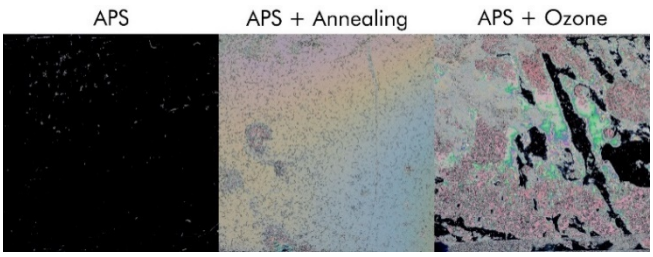


Рис. 1. Микрофотографии ЖК-ячеек между скрещенными поляризаторами: слева – после АПР, посередине – после АПР и отжига, справа – после АПР и озоновой камеры

Fig. 1. Microphotographs of liquid crystal cells between crossed polarizers: left – after ammonia–peroxide treatment (homeotropic, dark field); center – after ammonia–peroxide treatment and annealing (planar, bright texture); right – after ammonia–peroxide treatment and ozone chamber (mixed alignment)

В таблице 3 приведены измеренные ε'_{meas} при 1 кГц, удельные ионные проводимости σ, рассчитанные *FoM* и визуально определенная ориентация. Для всех образцов после АПР ε'_{meas} составляет 14,4–15,4, *FoM* близок к единице и соответствует гомеотропной ориентации. После отжига ε'_{meas} падает до 5,5–7,5, *FoM* становится близким к нулю – планарная ориентация. После озоновой камеры $\varepsilon'_{meas} \approx 11{,}1$, $FoM \approx 0{,}63$ – смешанная хаотичная ориентация. Важно отметить, что ячейки на основе обработанных АПР подложек демонстрируют значительно более низкую ионную проводимость (10–30 нСм/м) по сравнению с ячейкой, собранной с гомеотропным ориентирующим покрытием эпилам «полизам-05» (181 нСм/м). Это объясняется отсутствием органического слоя, который является источником ионных примесей. Таким образом, предлагаемый метод не только индуцирует гомеотропную ориентацию, но и обеспечивает более высокую чистоту ячейки, что критически важно для устройств, чувствительных к ионным токам (дисплеи, электрооптические модуляторы).

Таблица 3. **Параметры жидкокристаллических ячеек: измеренная диэлектрическая проницаемость, удельная ионная проводимость, параметр *FoM* и визуальная ориентация**

Table 3**. Parameters of liquid crystal cells: measured dielectric permittivity, ionic conductivity, *FoM* parameter, and visual alignment**

Подложка	Обработка	ε'_{meas}	σ, нСм/м	*FoM*	Ориентация
ITO 900 нм	АПР	14,4	25,8	1,00	гомеотропная
	АПР + отжиг	5,46	11,1	-0,02	планарная
ITO 350 нм	АПР	14,9	12,5	1,06	гомеотропная
	АПР + отжиг	10,9	22,0	0,60	хатоичная
ITO 180 нм	АПР	15,0	30,3	1,07	гомеотропная
	АПР + отжиг	6,22	19,6	0,07	планарная
	АПР + озон	11,1	18,8	0,63	хатоичная
	«Полизам-05»	13,3	181	0,88	гомеотропная

Сравнение таблиц 2 и 3 показывает, что гомеотропная ориентация возникает только на подложках после обработки АПР, которые характеризуются умеренной полной поверхностной энергией (44–48 мДж/м^2), высокой основной компонентой (γ_S^- = 13–30 мДж/м^2) и низкой кислотной (γ_S^+ < 0,4 мДж/м^2). Ни слишком высокая (озоновая камера, 57–65 мДж/м^2), ни слишком низкая (отжиг, 33–38 мДж/м^2) поверхностная энергия не приводят к гомеотропной ориентации. Следовательно, определяющим фактором является не абсолютное значение γ_S, а наличие специфических химических центров. На основании этого предложен следующий механизм.

В щелочной среде АПР (pH ≈ 10–11) гидроксильные группы на поверхности депротонируются, образуя отрицательно заряженные центры M–O$^-$ (M = In, Sn). Эти центры электростатически притягивают катионы аммония NH_4^+ из раствора, формируя устойчивые ионные пары M–O$^-\cdots{}^+NH_4$. Катион NH_4^+ является донором водородной связи и способен специфически взаимодействовать с цианогруппой –C≡N молекул ЖК, образуя связь N–H···N≡C. Это фиксирует молекулу гомеотропно (цианогруппой к поверхности). Озоновая камера полностью окисляет и удаляет аммонийный слой, создавая предельно гидроксилированную поверхность с высокой энергией, что приводит к планарной ориентации. Отжиг при 200 °C десорбирует NH_4^+ ($NH_4^+ \rightarrow NH_3\uparrow + H^+$); протоны рекомбинируют с M–O$^-$, образуя OH-группы, но без специфического ориентанта система также возвращается к планарной ориентации.

Выводы

В работе предложен и экспериментально обоснован новый метод получения устойчивой гомеотропной ориентации нематических жидких кристаллов на поверхности прозрачных токопроводящих оксидов ITO, основанный на обработке подложек в кипящем аммиачно-перекисном растворе. Ключевым преимуществом метода является отсутствие необходимости в нанесении традиционных органических ориентирующих слоев (полиимидов, лецитина, силанов), что позволяет упростить технологию изготовления жидкокристаллических ячеек и исключить вклад ионных примесей и паразитной оптической анизотропии.

Рентгеноструктурный анализ и атомно-силовая микроскопия показали, что обработка в АПР не изменяет кристаллическую структуру (размер кристаллитов и соотношение интенсивностей рефлексов (400) и (222)), морфологию и шероховатость поверхности. Измерения поверхностного сопротивления подтвердили сохранение электропроводности (изменение не более 2–3 %). Таким образом, ориентационный эффект имеет химическую, а не структурную природу.

Анализ компонент поверхностной энергии по двум независимым моделям (Оуэнса–Вендта и ван Осса) выявил, что после обработки в АПР на поверхности ITO присутствует адсорбированный слой аммонийных катионов NH_4^+, который снижает основную компоненту поверхностной энергии по сравнению с предельно гидроксилированной поверхностью после обработки в озоновой камере.

Отжиг при 200 °C десорбирует NH_4^+ и приводит к дальнейшему снижению поверхностной энергии, а обработка озоном, напротив, повышает ее до 57–65 мДж/м^2.

Диэлектрическая спектроскопия и поляризационная оптическая микроскопия подтвердили, что подложки после АПР индуцируют гомеотропную ориентацию для всех исследованных электродов. Значения диэлектрической проницаемости ($\varepsilon' \approx$ 14,4–15,4) и параметра *FoM* (0,95–1,11) соответствуют высокооднородной гомеотропной ориентации. Дополнительная обработка озоном или отжиг при 200 °C разрушают гомеотропное упорядочение, приводя к планарной ($\varepsilon' \approx 5{,}5$–$7{,}5$, FoM ≈ 0) или смешанной и хаотичной ($\varepsilon' \approx 11{,}1$, FoM $\approx 0{,}6$) ориентации. Ячейки на основе обработанных АПР подложек демонстрируют на порядок меньшую ионную проводимость (10–30 нСм/м) по сравнению с ячейкой с гомеотропным ориентантом эпилам «полизам-05» (181 нСм/м), что подтверждает отсутствие дополнительного источника ионных загрязнений.

Предложен механизм, согласно которому в щелочной среде АПР поверхность оксида депротонируется с образованием центров M–O$^-$, электростатически адсорбирующих катионы NH_4^+. Аммонийные катионы выступают донорами водородной связи и специфически взаимодействуют с цианогруппами жидкого кристалла (N–H···N≡C), фиксируя молекулы вертикально. Обработка в озоновой камере удаляет аммонийный слой и создает предельно гидроксилированную поверхность, а отжиг десорбирует NH_4^+ – в обоих случаях гомеотропная ориентация исчезает.

Разработанный подход открывает перспективы для создания упрощенных и более чистых (с точки зрения ионных загрязнений) жидкокристаллических устройств с гомеотропной ориентацией – дисплеев, фазовращателей, оптических модуляторов и сенсоров. Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение электрооптических характеристик (пороговое напряжение, время отклика, контрастность), применение метода к другим жидким кристаллам, а также расширение на другие проводящие оксиды и гибридные оптоэлектронные устройства.

Благодарность: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ИвГУ (Проект № FZZM-2026-0004).

Acknowledgments: this work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project no. FZZM-2026-0004 for Ivanovo State University).

Список источников / References

1. Park H.G., Lee J.J., Dong K.Y., Oh B.Y., Kim Y.H., Jeong H.Y., Ju B.K., Seo D.S. Homeotropic alignment of liquid crystals on a nano-patterned polyimide surface using nanoimprint lithography. *Soft Matter*, 2011, **7** (12), 5610–5614. **DOI**: 10.1039/c1sm05083d.
2. Halendy M., Ertman S. Planar and homeotropic liquid crystal alignment on 3D-nanoprinted layers and microstructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2026, **18** (11), 17156–17167. **DOI**: 10.1021/acsami.6c00485.
3. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск, Университетское, 1986. 104 с. [Cognard J. Alignment of nematic liquid crystals and their mixtures. London, New York, Paris. Gordon and Breach Science Publishers, 1982].
4. Meyer C., Davidson P., Constantin D., Sergan V., Stoenescu D., Knežević A., Dokli I., Lesac A., Dozov I. Freedericksz-like transition in a biaxial smectic-A phase. *Phys. Rev. X*, 2021, **11** (3), 031012. **DOI**: 10.1103/PhysRevX.11.031012.
5. Smekhova A., Novotná V., Fekete L., Abrudan R., Fondell M., Hamplová V., Ostrovskii B.I. Ultra-short helix pitch and spiral ordering in cholesteric liquid crystal revealed by resonant soft X-ray scattering. *Soft Matter*, 2022, **18** (1), 89–96. **DOI**: 10.1039/D1SM01543E.
6. Cao J., Chen J., Du P., Ying J., Huang T.C., Chen L., Zhao B., Zhang X. Curved vertical-alignment liquid crystal display with uniform brightness: From pixel design to verification. *J. Soc. Inf. Display*, 2020, **28** (4), 342–349. **DOI**: 10.1002/jsid.885.
7. Yang D.K., Shiu J.W., Yang M.H., Che J. Flexible reflective display based on cholesteric liquid crystals. *Flexible Flat Panel Displays* / Ed. by G.P. Crawford, S.V.M. Chichester: Wiley, 2023, Ch. 10, 167–206. **DOI**: 10.1002/9781118751077.ch10.
8. Meng X., Lin S., Chen S., Shen X., Guo D., Guo J. Recent advances in smart windows based on photo-responsive liquid crystals featuring phase transition. *ChemPlusChem*, 2024, **89** (3), e202300700. **DOI**: 10.1002/cplu.202300700.
9. Wang H., Xu T., Fu Y., Wang Z., Leeson M.S., Jiang J., Liu T. Liquid crystal biosensors: principles, structure and applications. *Biosensors*, 2022, **12** (8), 639. **DOI**: 10.3390/bios12080639.

10. Kumar V., Nasrollahi A., Park H.S., Shin S.T., Lee M.H., Kang S.W. Manipulation of liquid crystal alignment through interfacial modification of photoresponsive polyimides remotely actuated by dual wavelength linearly polarized light. *J. Mol. Liq.*, 2021, **324**, 114778. **DOI**: 10.1016/j.molliq.2020.114778.
11. Sugiyama H., Sato S., Nagai K. Photo-isomerization, photodimerization, and photodegradation polyimides for a liquid crystal alignment layer. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, **33** (7), 2113–2122. **DOI**: 10.1002/pat.5683.
12. Delluey N.A., Hassanzadeh A., Zakerhamidi M.S. Vanadium pentoxide nanostructures doped in nematic liquid crystal with different compositional percentages and shapes: Nonlinear optical properties. *Optik.*, 2025, **327**, 172280. **DOI**: 10.1016/j.ijleo.2025.172465.
13. Singh G., Prakash G.V., Choudhary A., Biradar A.M. Homeotropic alignment of nematic liquid crystals with negative dielectric anisotropy. *Physica B*, 2010, **405** (8), 2118–2121. **DOI**: 10.1016/j.physb.2010.01.116.
14. Sivaranjini B., Mangaiyarkarasi R., Ganesh V., Umadevi S. Vertical alignment of liquid crystals over a functionalized flexible substrate. *Sci. Rep.*, 2018, **8** (1), 8891. **DOI**: 10.1038/s41598-018-27039-3.
15. Мазаева В.Г., Скворцова Л.Б., Нацюк С.Н., Шулятьева Т.И., Лотарев М.Б. Условия реакции гидролитической конденсации диалкил-дихлорсиланов и разделения их гидролизатов при получении кремнийорганических ориентантов жидких кристаллов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 38–45. [Mazaeva V. G., Skvortsova L. B., Natsyuk S. N., Shulyat'eva T. I., Lotarev M. B. Conditions of the hydrolytic condensation reaction of dialkyldichlorosilanes and separation of dialkyl hydrolysates in the preparation of organosilicone orientants for liquid crystals. *Liq. Cryst. And their Appl.,*2016, **16** (2), 38-45. **DOI**: 10.18083/LCAppl.2016.2.38].
16. Jeong S.M., Kim J.K., Shimbo Y., Araoka F., Dhara S., Ha N.Y., Ishikawa K., Takezoe H. Perfluoropolymer surface for shock-free homeotropic alignment of smectic liquid crystals. *Adv. Mater.*, 2010, **22** (1), 34–37. **DOI**: 10.1002/adma.200901777.
17. Garbovskiy Y. Kinetics of ion-capturing/ion-re-leasing processes in liquid crystal devices utilizing contaminated nanoparticles and alignment films. *Nanomaterials*, 2018, **8** (2), 59. **DOI**: 10.3390/nano8020059.
18. Mizusaki M., Miyashita T., Uchida T. Behavior of ion affecting image sticking on liquid crystal displays under application of direct current voltage. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108** (10), 104903. **DOI**: 10.1063/1.3504186.
19. Lee T.R., Kim J.H., Lee S.H., Jun M.C., Baik H.K. Investigation on newly designed low resistivity polyimide-type alignment layer for reducing DC image sticking of in-plane switching liquid crystal display. *Liq. Cryst.*, 2017, **44** (4), 738–747. **DOI**: 10.1080/02678292.2016.1239775.
20. Honda M., Murata K., Nakamura K., Hasegawa T., Haseba Y., Hanaoka K., Shimada S. Transparent display with high-contrast-ratio reverse-mode PDLC. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2021, **52** (1), 535–537. **DOI**: 10.1002/sdtp.14736.
21. Cho B.G., Tae H.S. Study on address discharge characteristics using Vt close-curve analysis in ac PDPs. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2007, **38** (1), 1625–1628. **DOI**: 10.1889/1.2785632.
22. Muravsky A., Murauski A. Q&A of liquid crystal alignment: theory and practice. *Front. Soft Matter*, 2024, **4**, 1382925. **DOI**: 10.3389/frsfm.2024.1382925.
23. Priscilla P., Gathania A.K., Kumar S., Fisch M.R., Prakash J., Kumar S., Singh G. Carbon dots induced homeotropic alignment in a negative dielectric nematic liquid crystal material. *Nano Express*, 2024, **5** (4), 045008. **DOI**: 10.1088/2632-959X/ad8c6f.
24. Sharma V., Malik P., Kumar P. Thermal stability of homeotropic alignment of liquid crystals induced by nanoparticles for display applications. *J. Electron. Mater.*, 2026, 1–8. **DOI**: 10.1007/s11664-025-12647-3.
25. Basu R., Atwood L.J. Homeotropic liquid crystal device employing vertically aligned carbon nanotube arrays as the alignment agent. *Phys. Rev. E*, 2020, **102** (2), 022701. **DOI**: 10.1103/PhysRevE.102.022701.
26. Son S.R., An J., Choi J.W., Kim S., Park J., Lee J.H. Surface-anchored alkylated graphene oxide as a two-dimensional homeotropic alignment layer for nematic liquid crystals. *Mater. Today Commun.*, 2021, **28**, 102539. **DOI**: 10.1016/j.mtcomm.2021.102539.
27. Abderrahmen A., Romdhane F.F., Ben Ouada H., Gharbi A. Indium–tin oxide surface treatments: Effects on the performance of liquid crystal devices. *Materials Science and Engineering: C*, 2006, **26**(2–3), 538–541. **DOI**: 10.1016/j.msec.2005.10.009.
28. Кононенко Н.Е., Симушкина С.В., Чекулаев И.С., Курилов А.Д. Активация поверхности тонкопленочных прозрачных электродов для применения в органической оптоэлектронике // *Вестник Государственного университета просвещения. Серия: Физика–математика*. 2025. № 4. С. 6–16. [Kononenko N.E., Simushkina S.V., Chekulaev I.S., Kurilov A.D. Activation of the surface of thin-film transparent electrodes for application in organic optoelectronics. *Vestnik Gosudarstvennogo universiteta prosveshcheniya. Seriya: Fizika-matematika = Bulletin of the Federal State University of Education. Series: Physics and Mathematics*, 2025, (4), 6–16. (in Russ). **DOI**: 10.18384/2949-5067-2025-4-6-16].
29. van Oss C.J. Interfacial Forces in Aqueous Media. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 456 p. **DOI**: 10.1201/9781420015768.

30. Perkowski P. The parasitic effects in high-frequency dielectric spectroscopy of liquid crystals – the review. *Liq. Cryst.*, 2021, **48** (6), 767–793.
DOI: 10.1080/02678292.2020.1852619.
31. Kulkarni A.K., Schulz K.H., Lim T.S., Khan M. Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques. *Thin Solid Films*, 1999, **345** (2), 273–277.
DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01430-8.

Вклад авторов:
Курилов А.Д. – концептуализация; методология; формальный анализ; написание первоначального варианта статьи; руководство.
Чекулаев И.С. – проведение исследований; формальный анализ; рецензирование и редактирование текста статьи.
Кононенко Н.Е. – проверка данных; проведение исследований; формальный анализ; рецензирование и редактирование текста статьи.
Симушкина С.В. – проведение исследований; формальный анализ; визуализация.
Таратонкина У.И. – проведение исследований; формальный анализ; визуализация.
Юсим В.А. – проведение исследований; формальный анализ; визуализация.

Contribution of the authors:
Kurilov A.D. – conceptualization; methodology; formal analysis; writing – original draft, supervision.
Chekulaev I.S. – investigation; formal analysis; writing – review and editing.
Kononenko N.E. – validation; investigation; formal analysis; writing – review and editing.
Simushkina S.V. – investigation; formal analysis; visualization.
Taratonkina U.I. – investigation; formal analysis; visualization.
Yusim V.A. – investigation; formal analysis; visualization.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interests.

ORCIDs:
Курилов А.Д. – 0000-0001-8915-2411
Чекулаев И.С. – 0000-0002-6636-5876
Кононенко Н.Е. – 0009-0005-4860-1707
Симушкина С.В. – 0009-0002-1529-6310
Таратонкина У.И. – 0009-0006-9216-7052
Юсим В.А. – 0000-0003-4536-058X

ORCIDs:
Kurilov A.D. – 0000-0001-8915-2411
Chekulaev I.S. – 0000-0002-6636-5876
Kononenko N.E. – 0009-0005-4860-1707
Simushkina S.V. – 0009-0002-1529-6310
Taratonkina U.I. – 0009-0006-9216-7052
Yusim V.A. – 0000-0003-4536-058X