



УДК 620.1.72:532.783

**ИНЖЕКЦИЯ ИЗ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
В НЕМАТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ С ПОРИСТЫМ КРЕМНИЕМ****INJECTION FROM DOUBLE ELECTRIC LAYER IN NEMATIC CELL
WITH POROUS-SILICON****С.И. Кучеев¹, В.С. Захвалинский, Е.А. Пилюк, Л.В. Борисенко
S.I. Kucheev, V.S. Zakhvalinskii, E.A. Pilyuk, L.V. Borisenko**

¹ Белгородский национальный исследовательский университет,
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru

Аннотация. Исследованы переходные токи в жидкокристаллических (жк) ячейках с пористым и полированным кремнием. Установлено, что в случае ячеек с пористым кремнием обнаруживается максимум тока ненаблюдаемый для ячеек с полированным кремнием. Анализ условий появления этого максимума позволяет утверждать, что источник ионов, обеспечивающий этот максимум, является двойной электрический слой. Низкое значение ионной подвижности порядка 10^{-12} м²/Вс обусловлено переносом ионов в микроканалах пористого кремния, в которых жк материал обладает повышенной вязкостью, а также частичным падением напряжения на окисленном поверхностном слое пористого кремния.

Resume. Transient currents in the liquid crystal cells with a porous silicon and polished one are investigated. It was found that in the case of cells with a porous silicon, the current maximum is detected and it is unobserved for cells with a polished silicon. Analysis of the conditions of occurrence of the maximum suggests that the ion source that provides this maximum is the electric double layer. The low value of the ion mobility of 10^{-12} m² / Vs due to ion transport in porous silicon micro-channels in which LC material has a high viscosity, and the partial voltage drop on the oxidized surface layer of porous silicon.

Ключевые слова: пористый кремний, ионы в жидком кристалле, двойной электрический слой.
Keywords: pore silicon, ions in liquid crystal, double electric layer.

Введение

Жидкие кристаллы относятся к слабым электролитам с ионной проводимостью [1]. Интерес к зарядовой подсистеме в жидких кристаллах обусловлен тем, что с одной стороны накопление и перенос ионов в электрических полях, а также ионная адсорбция на поверхностях относятся к негативным процессам, ухудшающим эксплуатационные свойства жк приборов (дисплеи, модуляторы света и т.д.) и требуют их учета, а с другой стороны, ряд свойств мезофазы, а также электрооптических эффектов самоорганизации молекулярного упорядочивания, потенциально перспективны для обработки и отображения оптической информации и обусловлены только наличием ионов в жк и не наблюдаются в высокочастотных (> 1кГц) полях, когда движение ионов заморожено [1].

Основными процессами генерации ионов в высокоомных жидкостях считаются диссоциация молекул основного вещества или примесей, инжекция электронов из электрода с одновременным протеканием электрохимической реакции образования иона, инжекция из двойного электрического слоя и ряд других [3]. В общем случае проследить вклад того или иного механизма генерации ионов в определенный электрооптический эффект представляет собой сложную задачу, и по сведениям авторов этот вопрос в литературе практически не освещен. Ионная генерация связанная с двойным электрическим слоем вызывает особый интерес поскольку процессы на поверхности являются решающими, например, в формировании исходной ориентации молекул жк на границе и их энергии сцепления с подложкой [4].

Целью настоящей работы было исследование влияния ионной генерации связанной с двойным электрическим слоем на формирование исходной ориентации молекул жк на границе и их энергии сцепления с подложкой.

Эксперимент

Одной из возможных причин ограниченного изучения явлений в жк связанных с существованием двойного электрического слоя является использование в подобных экспериментах классических жк ячеек с полированным электродами, что объясняется в первую очередь, желанием исследовать собственно электрооптические эффекты. Очевидно, что в такой геометрии жк ячеек преобладают объемные эффекты генерации ионов над поверхностными. С целью увеличения вклада ионного тока, происхождение которого связано с двойным электрическим слоем, в работе предлагается использовать один из электродов жк ячейки с развитой поверхностью, в качестве которого используется пористый кремний (ПК).

Слой ПК получался электрохимическим травлением пластин кремния р-типа КДБ-2 с кристаллографической ориентацией (100). Перед травлением на неполированную сторону кремния, предварительно очищенную от слоя оксида кремния, при помощи термического вакуумного напыления наносились пленка алюминия и, поверх нее, пленка серебра. Для создания омического контакта пленки отжигались в вакуумной печи при 450°C в течении 30 минут. Затем образцы крепились при помощи серебряного проводящего клея на держатель из нержавеющей стали, а торцы образцов защищались от подтравливания слоем парафина. Для травления использовался электролит состава: HF(48%):C₂H₅OH = 1:1. Травление проводилось в режиме постоянного тока при перемешивании электролита мешалкой, падение напряжения на участке кремний-электролит составляло порядка 1,2 – 1,8 В.

На рис. 1а представлено РЭМ изображение скола пленки ПК на монокристаллическом кремнии. Хорошо видно, что поры имеют микроскопические размеры глубиной около 4 мкм и диаметром около 2,5 мкм. Поверхность ПК при освещении естественным светом дает интерференцию, что также свидетельствует о наличии микронных пор. В среднем расстояние между порами на поверхности составляет 7,5 мкм, рис. 1б.

Измерительная жк ячейка представляет собой конденсатор, у которого одной обкладкой служили образцы выше упомянутых пластин монокристаллического кремния (Si) со слоем ПК, а противоположным электродом служила прозрачная проводящая пленка окиси индия (ITO). Использовался нематический жидкий кристалл 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5CB), толщина (d) которого фиксировалась фторопластовыми пленками калиброванной толщины. Также исследовались жк ячейки с исходным монокристаллическим кремнием с полированной поверхностью.

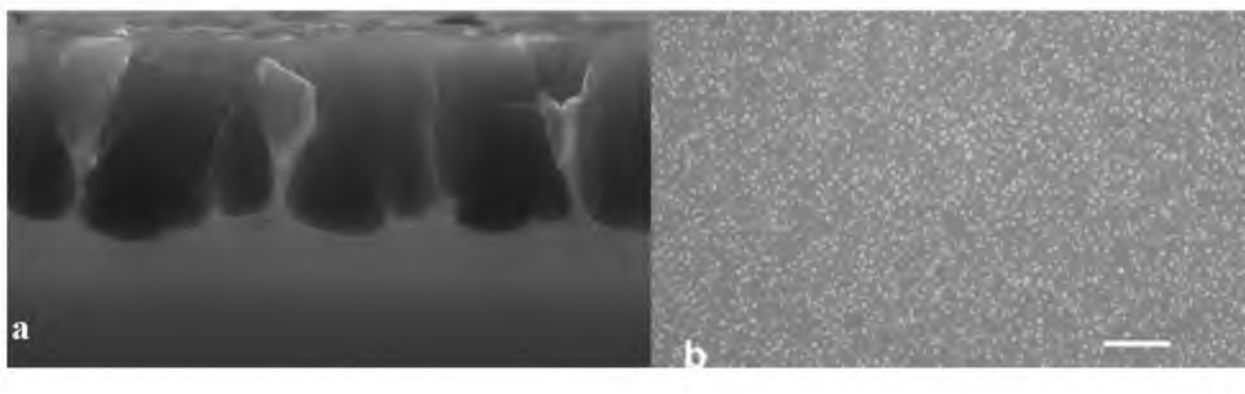


Рис. 1. Пористый кремний. а) РЭМ изображение скола пористого кремния; б) Оптическое изображение поверхности пористого кремния. Масштаб - 100 мкм.
 Fig. 1. The porous silicon. a) SEM image of porous silicon cleavage; b) Optical image of the porous silicon surface. Bar - 100 microns.

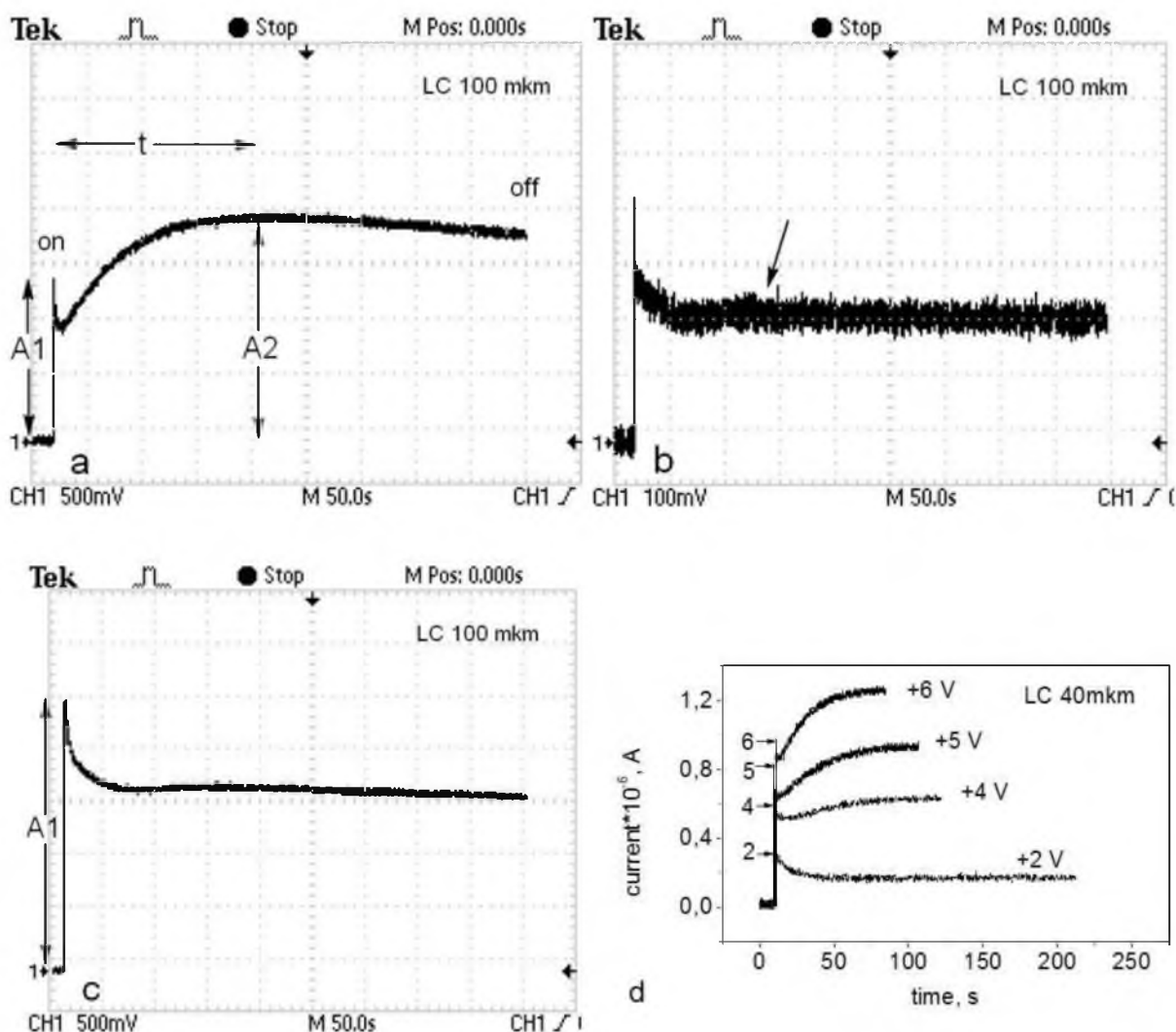


Рис. 2. Осциллограммы типичной зависимости тока жк ячейки от времени в ответ на ступеньку напряжения $+U$. а) пористый кремний, $U=+14,5$ В; б) полированный кремний, $U=+10$ В; в) ответ на ступеньку $+14,5$ В через 10 минут релаксации (пористый кремний); д) Зависимость формы кривых (ток - время) от величины ступеньки напряжения. "On", "off" – моменты включения и выключения ступеньки напряжения соответственно.

Fig. 2. Waveforms of typical LC cell current depending on time in response to a step voltage $+U$. а) porous silicon, $U = +14,5$ V; б) polished silicon, $U = +10$ V; в) The response to the step $+14,5$ V in 10 minutes of relaxation (porous silicon); д) The dependence of the waveforms (current – time) on the magnitude of the voltage step. "On", "off" - moments on and off the step voltage respectively.

В работе исследовались переходные токи через жк ячейку в ответ на приложение ступеньки напряжения соответствующей полярности, которая отсчитывается относительно кремниевой подложки. Наличие инверсного (обедненного) слоя в кремнии определялось одновременным действием ступеньки напряжения и освещением ячейки амплитудно модулированным светом He-Ne (0,6 мкм) лазера.

На рис. 2а представлена типичная осциллограмма переходного тока в жк ячейке с ПК в ответ на ступеньку напряжения с полярностью $+U$. Хорошо видно, что ток после первоначального, практически мгновенного возрастания до амплитуды A_1 , быстро уменьшается, а затем демонстрирует максимум величиной A_2 , причем время появления этого максимума t лежит в диапазоне сотен секунд. Величина максимума тока A_2 зависит от величины ступеньки напряжения, что качественно продемонстрировано на нескольких осциллограммах, рис. 1д (кривые отображены до точ-

ки максимального значения тока) (стрелки 2, 4, 5, 6 указывают на величину A_1 для соответствующих ступенек напряжения).

Для жк ячейки с полированным кремнием, при тех же условиях эксперимента, форма кривой тока от времени имеет другой вид, рис. 2b. Видно, что имеет место спадающая кривая с практически незаметным максимумом тока ориентировочно в том же диапазоне времени (отмечено стрелкой, рис. 2b), что и для ячеек с ПК. Отметим, что форма в виде спадающей кривой наблюдается во всех случаях использования плоских полированных электродов, которая объясняется дрейфом ионов к противоположным электродам, формированием внутреннего электрического поля противоположного внешнему, а также ионной очисткой объема жк. Наличие на таких кривых пиков, время появления которых лежит в миллисекундном диапазоне связывается с динамикой директора [5]. Для жк ячеек с ПК максимум A_2 можно наблюдать в изотропной фазе жк материала (> 36 °C), что исключает механизм появления максимума A_2 основанный на переориентации директора.

Результаты и их обсуждение

Зависимость времени появления максимума от обратной величины приложенного напряжения, для нескольких толщин жк слоя представлена на рис. 3. Видно, что кривые удовлетворительно аппроксимируются прямой, при этом какого-либо проявления влияния толщины жк слоя не наблюдается. Из выражения, связывающее между собой время t появления максимума тока A_2

с ионной подвижностью $\mu = \frac{d^2}{tU}$, которое соответствует процессу дрейфа ионов в постоянном

электрическом поле, может быть сделана оценка подвижности, которая дает величину порядка 10^{-12} м²/вс для исследованных толщин слоя жк (20, 40, 100 мкм). Подобная величина лежит на нижней границе подвижностей ионов в жк материалах представленных в литературе [1], и, в общем случае, не характерна для ионной подвижности в нематиках.

Заниженное значение подвижности ионов, а также отсутствие влияния толщины жк слоя, по всей видимости, связано с тем, что общее время переноса заряда через жк ячейку лимитируется не объемными процессами, а переносом ионов в микроканалах пленки ПК, где параметр порядка жк материала выше чем у «объемного» нематика и может соответствовать смектической фазе с повышенной вязкостью. С другой стороны действующее на ионы электрическое поле может быть занижено по причине окисления поверхностного слоя ПК [6], на котором, вследствие этого, имеет место частичное падение приложенного напряжения U .

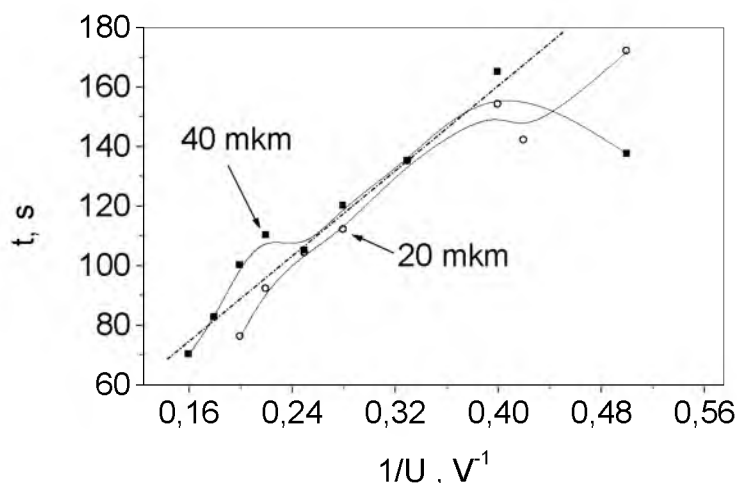


Рис. 3. Зависимость времени появления максимума тока A_2 от обратной величины ступеньки напряжения $+ U$.

Fig. 3. The dependence of the time of appearance of the current maximum A_2 on the inverse of the step voltage $+ U$.

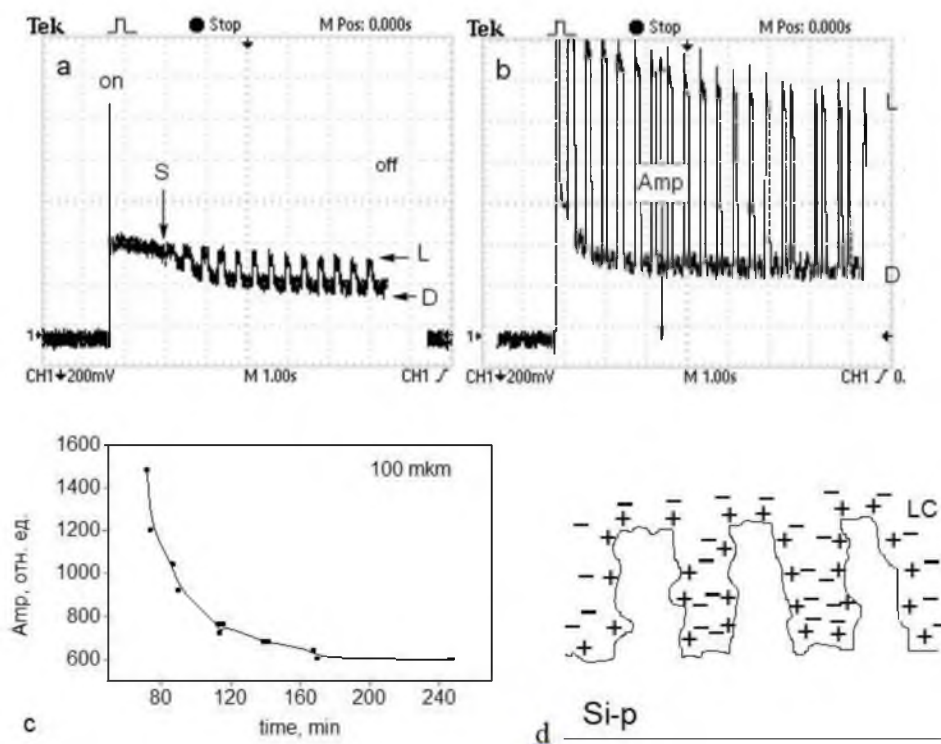


Рис. 4. Фотоэлектрический ответ жк ячейки (100 мкм) на ступеньку – U и модулированное излучение He-Ne лазера. а) ответ свежей жк ячейки. L, D – световой и темной уровни фототока соответственно; б) ответ жк ячейки после предварительного действия ступеньки + U ; в) Зависимость амплитуды фототока (Amp) от времени релаксации. д) Схематическое строение двойного электрического слоя на поверхности ПК.

Fig. 4. The photovoltaic response of LC cell (100 μm) on the step - U and modulated radiation of He-Ne laser. а) fresh LC cell response. L, D - light and dark levels of photocurrent, respectively; б) response of the LC cell after preliminary action of step + U ; в) The dependence of photocurrent amplitude (Amp) on the relaxation time; д) Schematic structure of the electrical double layer on the surface of porous Si.

Источником ионов, которые формируют хорошо выраженный максимум A_2 , по всей видимости, является двойной электрический слой на границе ПК - жк, служащий неким конечным резервуаром ионов. Это косвенно вытекает из результатов ряда экспериментов. В экспериментах при последовательном включении ступенек напряжения + U установлено, что наличие максимума A_2 при повторном включении ступеньки напряжения, и соответственно, его величина существенно зависит от периода релаксации ячейки между включениями ступенек напряжения. В качестве примера на рис. 2с приведена осциллограмма соответствующая повторному включению ступеньки через 10 мин релаксации после действия предыдущей ступеньки. Хорошо видно, что максимум A_2 не наблюдается. Для полного восстановления максимума A_2 для разных толщин жк слоя необходима релаксация ячейки длительностью более нескольких часов, причем релаксация проводится в электрически закороченном состоянии жк ячейки. Такое поведение не противоречит предположению о «истощении» резервуара ионов (двойного электрического слоя) при действии ступеньки напряжения + U и медленного его накопления ионами в период релаксации жк ячейки.

Величина первого максимума A_1 также зависит от длительности между включениями ступенек напряжения. В случае свежей ячейки (соответствующей суточной, и более длительного периода релаксации) величина A_1 минимальна, и при этом, меньше высоты максимума тока A_2 (Для малых значений ступеньки напряжения может не выполняться, рис. 1 д). После действия ступеньки напряжения максимум A_1 всегда больше предыдущего значения A_1 для не больших времен релаксации. Зависимость первого максимума от времени релаксации ячейки может быть связана с влиянием имеющегося на момент включения ступеньки напряжения заряда в двойном электрическом слое, причем именно в плотной части двойного слоя, несущего, в нашем случае, положительный заряд. Если накопленный заряд сравнительно большой, что имеет место при длительной релаксации жк ячейки, он препятствует процессу зарядки обкладок (Si и ITO) конденсатора. В этом случае ток зарядки (амплитуда A_1) конденсатора минимальный. Если же имело место истощение



заряда двойного электрического слоя в результате действия ступеньки + U, то ток зарядки конденсатора Si/ПК/жк/ITO при новом включении ступеньки напряжения будет больший по величине. Восстановление A1 к исходному значению занимает несколько часов релаксации ячейки.

На рис. 4а представлена осциллограмма соответствующая ответу жк ячейки с ПК на ступеньку напряжения – U с одновременным освещением ее модулированным светом. Видно, что жк ячейка становится светочувствительной с задержкой по времени (отмечено стрелкой S). Временная задержка появления светочувствительности интерпретируется переносом положительно заряженных ионов из объема жк к поверхности кремния и ее обеднения под влиянием поля этих ионов, т.е. вследствие эффекта поля. Оценка подвижности ионов по времени задержки светочувствительности дает значение порядка 10^{-9} м²/Вс, что типично для ионной подвижности в нематиках [1]. На осциллограмме (рис. 4а) хорошо видно, что изменение тока практически без задержки следует за изменением интенсивности модулированного света. Принимая во внимание, что толщина жк ячейки 100 мкм, время для реального переноса ионов заняло бы десяток секунд, поэтому форма кривой фототока обусловлена емкостной природой этого тока, т.е. тока зарядки разрядки емкости обедненного (инверсного) приповерхностного слоя монокристаллического кремния. На рис. 4б представлена осциллограмма фототока соответствующая тоже ступеньки напряжения – U, но после предварительного действия ступеньки + U. Значительное возрастание амплитуды фотоемкостного тока и появление светочувствительности без задержки, рис. 4д, можно связать с перестройкой (истощением) двойного электрического слоя, которая включает процессы: 1) инъекции положительно заряженных ионов из плотной части двойного электрического слоя в жк при действии ступеньки напряжения + U и 2) дрейфа отрицательных ионов из диффузионной части двойного электрического слоя при действии ступеньки напряжения – U.

На рис. 4с представлена зависимость амплитуды (максимальное ее значение) фототока ячейки в процессе релаксации ячейки. Видно, что возврат к начальному значению фототока (и исчезновению светочувствительности) занимает практически тот же период времени (несколько часов), что и для выше рассмотренных величин A1, A2. В совокупности, это косвенно указывает на восстановление положительно заряженной плотной и отрицательно заряженной диффузионной частей двойного электрического слоя, как схематически показано на рис. 4д.

Заключение

Таким образом, анализ переходных токов в жк ячейках с пористым и полированным кремнием позволяет утверждать, что максимум тока наблюдаемый только в случае ячейки с пористым кремнием соответствует инъекции положительных ионов из двойного электрического слоя сформированного на границе пористый кремний- нематический жидкий кристалл. Низкое значение ионной подвижности порядка 10^{-12} м²/Вс объясняется временной задержкой переноса ионов в микроканалах пористого кремния, в которых жк материал обладает повышенной вязкостью.

Работа поддержана грантом на проведение научно-исследовательских работ по проекту РФФИ № 15-42-03192.

Список литературы References

1. Блинов Л.М. 1987. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., Наука: 384.
Blinov L.M. 1978. Electro and magneto-optics of liquid crystal. М., Nauka: 384.
2. Yang D.K., Wu S.T. 2006. Fundamentals of Liquid Crystal Devices. John Wiley&Sons, Ltd: 378.
3. Жакин А.И. 2003. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектрика. Успехи физических наук, 173(1): 51-68.
Zhakin A.I. 2003. Ionic conductivity and complexation in liquid dielectrics. Uspekhi physics nauk, 173(1): 51-68.
4. Barbero G., Durand G. 1990. Selective ion absorption and nonlocal anchoring energy of nematic liquid crystals. J.Appl.Phys, 67 : 2678-2682.
Barbero G., Durand G. 1990. Selective ion absorption and nonlocal anchoring energy of nematic liquid crystals. J.Appl.Phys., 67: 2678-2682.
5. Naito H., Yoshida K., Okuda M. 1993. N Transient charging current in liquid crystals. J. Appl. Phys., 73(3): 1119-1125.
6. Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н., Кашкаров В.М., Павленко М.Н., Домашевская Э.П. 2003. Влияние адсорбции паров воды на вольт-фарадные характеристики гетероструктур с пористым кремнием. Журнал технической физики, 73(11): 83-89.
Tutov E.A., Bormontov E.N., Kashkarov V.M., Pavlenko M.N., Domashevskaya E.P. 2003. Influence of water vapor adsorption on volt capacitance characteristics of hetero-structures with pore-silicon. Technical Physics, 73(11):83-89.