

УДК 537.226.4:532.783

ШЕВЧУК О.Ф.
Вінницький національний аграрний університет

ДИЕЛЕКТРИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ, ЯК МЕТОД ІДЕНТИФІКАЦІЇ SmC* ФАЗИ У РІДКОМУ КРИСТАЛІ

Мета. Запропонувати методи встановлення наявності SmC* фази сегнетоелектричного рідкого кристалу (чистого і допованого наночастинками).

Методика. Діелектрична спектроскопія. Аналіз частотних залежностей компонент комплексної діелектричної проникності та температурної залежності провідності при змінному струмі.

Результати. Показано, що діелектрична спектроскопія сегнетоелектричного рідкого кристалу (СЕРК) дозволяє встановити наявність SmC* фази, як у чистому СЕРК, так і при наявності домішки. Відзначено, що основними характеристиками SmC* фази є наявність відповідного релаксаційного процесу та стрибка провідності при зменшенні температури.

Наукова новизна. Показано, що комплексний аналіз діелектричного спектру та температурної залежності провідності дає можливість однозначно встановити наявність SmC* фази чистого СЕРК і при наявності домішок.

Практична значимість. Розроблено ефективну і просту в реалізації методику визначення наявності сегнетоелектричної SmC* фази в чистих рідких кристалах та при наявності домішки.

Ключові слова: сегнетоелектричний рідкий кристал, діелектрична проникність, діелектрична спектроскопія, SmC* фаза.

Вступ. Останні дослідження в області фізики рідких кристалів (РК) показують, що актуальними питаннями наразі є розширення кола можливих практичних застосувань РК та, відповідно, модифікація їх фізичних властивостей. Реалізувати поставлені задачі можна як за рахунок синтезу нових РК так і внаслідок введення нанодомішок у існуючі РК [1, 2]. Якщо синтез нових РК є тривалим та досить складним процесом, то при введенні нанодомішки основні питання стоять у підборі необхідної домішки, контролю впливу цієї домішки на властивості РК матриці та забезпечення стабільності в часі отриманої суспензії. Такий контроль необхідний і тому, що поряд із набуттям позитивних фізичних ефектів, можна отримати і негативні явища, аж до руйнування структури самої РК матриці.

У діелектричній спектроскопії найважливішою для теоретичного аналізу і формування певних припущень щодо особливостей релаксаційних процесів є та область частот, де спостерігається дисперсія ϵ' та ϵ'' . Така дисперсія пов'язана з динамікою поляризації матеріалів з некомпенсованим (у випадку рідин ефектом димеризації) дипольним моментом. В загальному випадку, як і для неорганічних сегнетоелектричних кристалів, динаміка поляризації у СЕРК описується рівняннями Ландау-Халатнікова [3]:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\Gamma_1 \frac{\partial F}{\partial \Theta}, \quad (1)$$

та

$$\frac{\partial P_c}{\partial t} = -\Gamma_2 \frac{\partial F}{\partial P_c}, \quad (2)$$

де Θ – кут нахилу молекул, P_c – спонтанна поляризація, F – густина вільної енергії, Γ_1 і Γ_2 – коефіцієнти, що визначають залежність вільної енергії відповідно від кута нахилу молекул та поляризації.

З теоретичного аналізу рівнянь (1) та (2) випливає, що можливі наступні флуктуаційні моди: голдстоунівська (у випадку СЕРК це зумовлено обертанням довгої осі молекули навколо осі гелікоїда) та м'які моди (поворот молекул у площині, перпендикулярній до смектичного шару).

Постановка завдання. Зазначимо, що лише аналіз наявності мод у СЕРК не у всіх випадках дає можливість однозначно встановити наявність SmC^* фази. Тому, мета роботи полягає у розробці ефективного методу встановлення наявності SmC^* фази сегнетоелектричного рідкого кристалу (чистого і допованого наночастинками).

Матеріали та методи. Для досліджень використовувався СЕРК, який являє собою евтектичну суміш (62,3 та 31,2 мас. %) складних ефірів 4-*n*-гексилорксифеніл-4-*n*-октилорксибензоату у 4-*n*-гексилорксифеніл-4-*n*-децилорксибензоаті. Хіральною домішкою був ЛУЧ-15 (6,5 мас. %). Для цієї концентрації домішки суміш має такі фазові стани та температури фазових переходів:



Вказана вище рідкокристалічна суміш виготовлена та протестована в Інституті монокристалів НТК "Інститут монокристалів" НАН України.

Експериментальні дослідження проводились за допомогою типових для електрооптичних досліджень РК сендвіч-структур. Як електроди використовували нанесені на скляні пластинки провідні шари ІТО (суміш In_2O_3 та SnO_2).

Для створення необхідної орієнтації на поверхню електрода наносили певну речовину. Нанесення відбувалось з розчину за допомогою центрифуги. Планарну орієнтацію молекул СЕРК отримували за допомогою поліімиду. Після нанесення полімерної плівки та її відпалу при температурі 250° С упродовж однієї години, за допомогою оксамиту відбувалось натирання полімеру в певному напрямі.

Для створення гомеотропної орієнтації також використовували розчинений полімер. Після його нанесення за допомогою центрифуги на електрод, проводився відпал впродовж однієї години при температурі 250° С. Після відпалу на поверхні електрода утворювався тонкий шар полімеру (десятки нанометрів), достатній для створення необхідної орієнтації.

Товщина комірок задавалась за допомогою тefлонової стрічки і змінювалась в межах 10 – 30 мкм. Оскільки стрічка наносилась на охоронний електрод, вона не впливала на ємність вимірювальної комірки. Після того, як була визначена ємність порожньої комірки, в неї, як по капіляру, заповнювали досліджувану рідину. Як і виготовлення сумішей, заповнення проводилось при температурі $\approx 363 - 368$ К, що відповідало ізотропній фазі досліджуваного СЕРК. Після охолодження комірки до кімнатної температури вона герметизувалась по всьому периметру за допомогою епоксидного клею.

Для кожної з вибраних температур досліджувалась частотна залежність опору R та ємності C . R та C вимірювались осцилоскопічним методом за умови, що еквівалентною схемою зразка є паралельно з'єднані опір та ємність.

Дослідження діелектричних спектрів отриманих суспензій проводили у комплексі з аналізом температурної залежності провідності при змінному струмі.

Для знаходження самої величини провідності, проводився аналіз частотної залежності опору, враховуючи, що при відсутності нерівномірного розподілу електричного поля (наприклад, завдяки впливу приелектродних процесів [4]) опір рідини від частоти не залежить. Тому, величина ε'' повинна лінійно зменшуватись при зростанні частоти f . Як показали наші дослідження, такі ділянки прямолінійної залежності спостерігаються на всіх отриманих частотних залежностях ε'' . Отже, на такій ділянці частот величину провідності σ_{AC} знаходили на основі співвідношення:

$$\sigma_{AC} = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' . \quad (3)$$

Експериментальні результати та їх обговорення. Експериментальні дослідження діелектричних спектрів планарно та геометропно орієнтованого РК, проведені нами в роботі [5], виявили наявність двох ділянок дисперсій (I та II) уявної компоненти комплексної діелектричної проникності ε'' (рис. 1). Низькочастотна ділянка дисперсії (типу II) спостерігалась в усіх фазах планарно орієнтованого СЕРК та була зумовлена неоднорідністю розподілу електричного поля в зразку (при низьких частотах електричне поле прикладене до тонкого приелектродного шару зразка).

Завдяки значній напруженості електричного поля перенесення заряду через приелектродну ділянку зразка відбувається внаслідок коливання диполів молекул в межах кутів, які не перевищують флуктуації параметра порядку. У смектичних фазах це відбувається за рахунок голдстоунівської та м'якої моди, а у випадку холестеричної фази завдяки м'якої моди. В ізотропній фазі низькочастотний релаксаційний процес зумовлений наявністю упорядкованого шару у приелектродній ділянці.

При гомеотропній орієнтації молекул такий механізм перенесення заряду неможливий, а отже, і дана ділянка дисперсії не спостерігається (рис 1).

Зауважимо, що отриманий експериментальний результат має суттєве практичне значення, оскільки дозволяє, на основі діелектричних спектрів, дослідити переважну орієнтацію молекул СЕРК. Особливо це стосується тих випадків, при яких орієнтація молекул РК матриці задається (або змінюється) внаслідок введення різного типу нанодомішок. Так, у роботі [6] нами була визначена переважна орієнтація молекул композиту СЕРК – ($C_{60} + C_{70}$).

Дослідження частотних спектрів компоненти ε'' в широкому температурному інтервалі та їх аналіз показав [5], що високочастотна ділянка дисперсії властива як планарно так і гомеотропно орієнтованому зразку, але спостерігається лише у смектичних фазах. Цей релаксаційний процес описується рівнянням Дебая:

$$\varepsilon_1^* = \varepsilon_{\infty 1} + \frac{\varepsilon_{s1} - \varepsilon_{\infty 1}}{1 + i\omega\tau_1} , \quad (4)$$

де ε_{s1} та $\varepsilon_{\infty 1}$ – величина діелектричної проникності для частот $f = \infty$ та $f = 0$;

τ_1 – час діелектричної релаксації для релаксаційного процесу типу I.

На основі аналізу температурної залежності часу діелектричної релаксації в області фазового переходу SmA-SmC* встановлено природу високочастотного релаксаційного процесу, а саме: визначено, що у SmA фазі він зумовлений коливанням молекул у площині осі гелікоїда (м'якою модою), а у SmC* фазі – внаслідок повороту молекул навколо осі гелікоїда (голдстоунівською модою).

Отже, прояв високочастотного релаксаційного процесу є характерним саме для SmC* фази сегнетоелектричного рідкого кристалу.

Іншою характерною особливістю СЕРК, як показано в роботі [7], є різке збільшення провідності при змінному струмі σ_{AC} при переході від холестеричної до смектичних фаз. Нами також було показано (рис. 2), що величина стрибка провідності залежить як від орієнтації молекул СЕРК так і від наявності домішок. Якщо при планарній орієнтації провідність збільшується майже у 50 разів, то при гомеотропній лише у 4,5 рази.

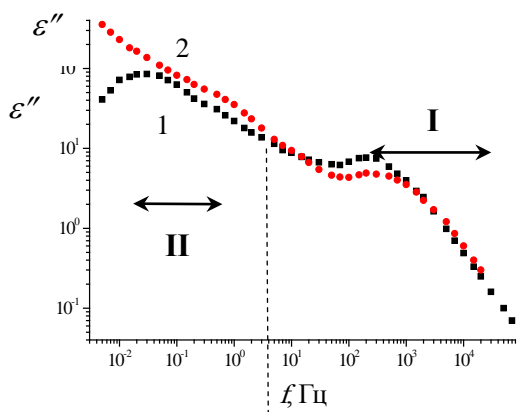


Рис. 1 Частотні залежності ε'' планарно орієнтованого СЕРК (крива 1) та гомеотропно орієнтованого СЕРК (крива 2)

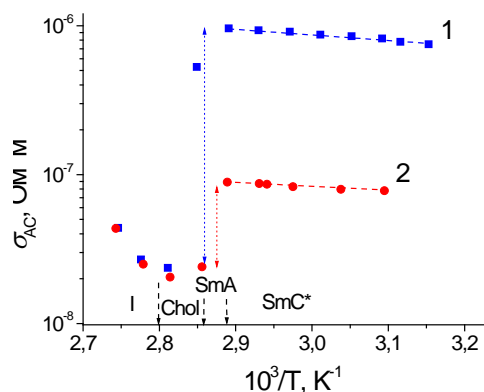


Рис. 2 Температурні залежності σ_{AC} планарно (крива 1) та гомеотропно (крива 2) орієнтованого СЕРК

Збільшення величини провідності пояснюється тим, що саме в смектичних фазах підключається додатковий канал перенесення заряду внаслідок коливання диполів молекул (струм зміщення). І ці зміни провідності безпосередньо залежать від орієнтації молекул СЕРК. У випадку «ідеальної» планарної орієнтації при повороті молекули навколо осі гелікоїда під дією зовнішнього електричного поля відбувається максимальна зміна величини поляризації. При «ідеальній» гомеотропній орієнтації зовнішнє електричне поле діє таким чином, що дипольний момент молекули взагалі не може повертатись навколо осі гелікоїда. Експериментально виявлена зміна провідності в околі фазового переходу Chol – SmA при гомеотропній орієнтації зумовлена саме негомогенністю орієнтації рідкого кристалу.

Отже, наявність стрибка провідності при змінному струмі (навіть незначного, викликаного дефектами структури РК) вказує на ще одну «особливу» ознаку SmC* фази.

Як відзначалось у вступі, введення нанодомішок у РК матрицю дозволяє отримувати нові композитні матеріали, які поєднують як властивості самої РК матриці так і властивості домішки. Але, введена домішка може призвести до суттєвих змін, як в структурі, так і прояві фізичних властивостей самого рідкого кристалу.

Розглянуті вище фізичні ефекти (високочастотний релаксаційний процес смектичних фаз та стрибок провідності при змінному струмі) дозволяють контролювати такий вплив з боку домішки на сегнетоелектричні властивості SmC^* фази. Відзначимо, що запропонований осцилоскопічний метод вимірювання є досить простим в реалізації та ефективним при дослідженні композитних матеріалів створених на базі СЕРК.

Наведена методика була нами опробована в роботах [5-10] при дослідженні впливу домішок барвників та фулеренів на діелектричні та фотодіелектричні властивості сегнетоелектричних рідких кристалів.

Окремо відмітимо результати статті [9], у якій показано, що введення хімічно модифікованого фулерена у СЕРК матрицю призводить до суттєвих змін діелектричних спектрів.

Як видно з рис. 3 та рис. 4, основних фізичних характеристик притаманних SmC^* фазі (високочастотний релаксаційний процес та стрибок провідності при змінному струмі) не спостерігалось.

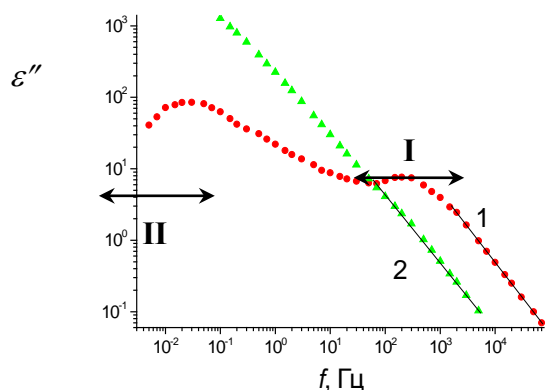


Рис. 3 Частотні залежності ϵ'' планарно орієнтованого СЕРК (крива 1) та СЕРК + 3,0 масових % C_{60} – OD (крива 2) [9]

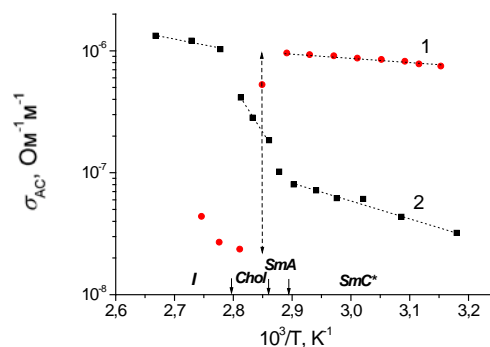


Рис. 4 Температурна залежність σ_{AC} планарно орієнтованого СЕРК (крива 1) та СЕРК + 3,0 мас. % C_{60} – OD (крива 2) [9]

Зникнення сегнетоелектричних властивостей композитного матеріалу в [9] пояснюється збільшенням обертальної в'язкості РК, внаслідок створення “полімерної” сітки за рахунок міжмолекулярної взаємодії між молекулами домішки.

Висновки. Розроблено нову ефективну і просту в реалізації методику визначення наявності сегнетоелектричної SmC^* фази в рідких кристалах з різними типами домішок за допомогою аналізу температурної залежності провідності при змінному струмі.

Список використаних джерел

1. Kurochkin O. Nano-colloids of $Sn_2P_2S_6$ in nematic liquid crystal pentyl-cianobiphenile / O. Kurochkin, H. Atkuri, O. Buchnev, A. Glushchenko, O. Grabar, R. Karapinar, V. Reshetnyak, J. West, Yu. Reznikov // Condensed Matter Physics. – 2010. – V.13. – No. 3. – 33701: P.1-9.
2. Manohar R. Dielectric and electro-optical study of ZnO nano rods doped ferroelectric liquid crystals / R. Manohar, A.K. Srivastava, P.K. Tripathi, D.P. Singh // J. Mater. Sci. – 2011. – V. 46. – P. 5969–5976.
3. Блинов Л.М. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы / Л.М. Блинов, Л.А. Береснев // УФН. – 1984. – Т.143. – №3. – С.391–428.

4. Koval'chuk A.V. Relaxation processes and charge transport across liquid crystal - electrode interface / A.V. Koval'chuk // *J. Phys.: Condensed Matter*. – 2001. – V.13. – N.24. – P.10333–10345.
5. Koval'chuk A.V. Low-frequency dielectric spectroscopy of ferroelectric liquid crystals: near-electrode and bulk processes / A.V. Koval'chuk, A.F. Shevchuk, D.A. Naiko, M.N. Pivnenko // *Functional Materials*. – 2003. – V. 10. – № 3. – P. 412 – 418.
6. Koval'chuk A.V. Dielectric properties of (C₆₀ + C₇₀) – ferroelectric liquid crystal composite / A.V. Koval'chuk, N.M. Golovataya, A.F. Shevchuk, D.A. Naiko, E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva) // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. – 2004. – V.12. – No. 3. – P. 681 – 690.
7. Шевчук О.Ф. Вплив сильнодисоціюючої домішки на “аномальну” високочастотну провідність смектичних фаз / О.Ф. Шевчук, Д.А. Найко, М.М. Півненко, О.В. Ковальчук // *Укр. фіз. журн.* – 2002. – Т. 47. – № 10. – С. 947 – 952.
8. Shevchuk A.F. Photoconductivity and dielectric properties of (C₆₀ + C₇₀) – ferroelectric liquid crystal composite / A.F. Shevchuk, D.A. Naiko, A.V. Koval'chuk, E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva) // *Ukr. J. Phys.* – 2004. – V. 49. – № 12A. – P. A21 – A25.
9. Ковальчук О.В. Про один підхід до блокування голдстоунівської моди сегнетоелектричного рідкого кристалу / О.В. Ковальчук, О.Ф. Шевчук // *Ж. нано-електрон. фіз.* – Том 6. – № 1. – 01027 (2014).
10. Шевчук О.Ф. Негативний фотодіелектричний ефект у структурах плівка фулерену-плівка сегнетоелектричного рідкого кристалу / О.Ф. Шевчук, О.В. Ковальчук // *Ж. нано-електрон. фіз.* – Том 7. – № 1. – 01015(5с) (2015).

References

1. Kurochkin O. Nano-colloids of Sn₂P₂S₆ in nematic liquid crystal pentyl-cianobiphenile / O. Kurochkin, H. Atkuri, O. Buchnev, A. Glushchenko, O. Grabar, R. Karapinar, V. Reshetnyak, J. West, Yu. Reznikov // *Condensed Matter Physics*. – 2010. – V.13. – No. 3. – 33701: P.1-9.
2. Manohar R. Dielectric and electro-optical study of ZnO nano rods doped ferroelectric liquid crystals / R. Manohar, A.K. Srivastava, P.K. Tripathi, D.P. Singh // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V. 46. – P. 5969–5976.
3. Blinov L.M. Ferroelectric liquid crystals / L.M. Blinov, L.A. Beresnev // *Sov. Phys. Usp.* – 1984 – V.27. – P. 492–514.
4. Koval'chuk A.V. Relaxation processes and charge transport across liquid crystal - electrode interface / A.V. Koval'chuk // *J. Phys.: Condensed Matter*. – 2001. – V.13. – N.24. – P.10333–10345.
5. Koval'chuk A.V. Low-frequency dielectric spectroscopy of ferroelectric liquid crystals: near-electrode and bulk processes / A.V. Koval'chuk, A.F. Shevchuk, D.A. Naiko, M.N. Pivnenko // *Functional Materials*. – 2003. – V. 10. – № 3. – P. 412 – 418.
6. Koval'chuk A.V. Dielectric properties of (C₆₀ + C₇₀) – ferroelectric liquid crystal composite / A.V. Koval'chuk, N.M. Golovataya, A.F. Shevchuk, D.A. Naiko, E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva) // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. – 2004. – V.12. – No. 3. – P. 681 – 690.
7. Shevchuk A.F. The Influence of Strongly Dissociative Impurity on "Anomalous" High-Frequency Conductivity of Smectic Phases / A.F. Shevchuk, D.A. Naiko, M.N. Pivnenko, A.V. Koval'chuk // *Ukr. J. Phys.* – 2002. – Т. 47. – № 10. – С. 947 – 952.
8. Shevchuk A.F. Photoconductivity and dielectric properties of (C₆₀ + C₇₀) – ferroelectric liquid crystal composite / A.F. Shevchuk, D.A. Naiko, A.V. Koval'chuk, E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva) // *Ukr. J. Phys.* – 2004. – V. 49. – № 12A. – P. A21 – A25.

9. Koval'chuk A.V. About one Approach to Blocking Goldstone Mode of Ferroelectric Liquid Crystal / A.V. Koval'chuk, A.F. Shevchuk // Journal of Nano- & Electronic Physics. – V. 6. – № 1. – 01027 (2014).

10. Shevchuk A.F. Negative Photodielectric Effect in Structures Fullerene Film/Film of Ferroelectric Liquid Crystal / A.F. Shevchuk, A.V. Koval'chuk // Journal of Nano- & Electronic Physics. – V.7. – № 1. – 01015(5cc) (2015).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, КАК МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ SmC* ФАЗЫ В ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

ШЕВЧУК А.Ф.

Винницький національний аграрний університет

Цель. Предложить методы определения наличия SmC* фазы сегнетоэлектрического жидкого кристалла (чистого и допированного наночастицами).

Методика. Диэлектрическая спектроскопия. Анализ частотных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости и температурной зависимости проводимости при переменном токе.

Результаты. Показано, что диэлектрическая спектроскопия сегнетоэлектрического жидкого кристалла (СЖК) позволяет определить наличие SmC* фазы, как в чистом СЖК, так и при наличии примеси. Отмечено, что основными характеристиками SmC* фазы является наличие соответствующего релаксационного процесса и скачка проводимости при уменьшении температуры.

Научная новизна. Показано, что комплексный анализ диэлектрического спектра и температурной зависимости проводимости дает возможность однозначно определить наличие SmC* фазы чистого СЖК и при наличии примесей.

Практическая значимость. Разработана эффективная и простая в реализации методика определения наличия сегнетоэлектрической SmC* фазы в чистых жидких кристаллах и при наличии примеси.

Ключевые слова: сегнетоэлектрических жидкий кристалл, диэлектрическая проницаемость, диэлектрическая спектроскопия, SmC* фаза.

DIELECTRIC SPECTROSCOPY AS A METHOD OF SmC* PHASE IN LIQUID CRYSTAL IDENTIFICATION

SHEVCHUK A.F.

Vinnitsia National Agrarian University

Purpose. Suggest methods of establishing the presence of SmC* phase of ferroelectric liquid crystal (pure and doped with nanoparticles).

Methodology. Dielectric spectroscopy. Frequency dependencies analysis of complex dielectrical permittivity components and temperature dependence conductivity on alternating current.

Findings. It is shown that dielectric spectroscopy of ferroelectric liquid crystal (FLC) can establish the presence of SmC* phase, both in pure FLC and in the presence of impurities. It is noted that the main characteristics of SmC* phase are the availability of appropriate relaxation process and jump in conductivity with decreasing temperature.

Originality. It is shown that a comprehensive analysis of the dielectric spectrum and the temperature dependence of conductivity makes it possible to clearly establish the existence of SmC* phase of pure FLC and in the presence of impurities.

Practical value. An effective and easy-to-implement method for determining the presence of ferroelectric SmC* phase in clean liquid crystals and in the presence of impurities.

Keywords: ferroelectric liquid crystal, permittivity, dielectric spectroscopy, SmC* phase.