

BaTiO₃ HİSSƏCİKLƏRİNİN SMEKTİK A MAYE KRİSTALININ FAZA KEÇİDLƏRİNƏ TƏSİRİNİN TƏDQIQI

Ş.Ə.HÜMBƏTOV¹, M.Ə.RAMAZANOV¹, A.R.İMAMƏLİYEV²,
Z.Ə.AĞAMALIYEV¹, M.N.MİRZƏYEV³

¹Bakı Dövlət Universiteti, Az1148, Z.Xəlilov küç. 23

²AMEA, H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu, Az-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 131

³AMEA, Radiasiya Problemləri İnstitutu, Az-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 131

e-mail: shirxan-humbatov@mail.ru

İşdə DSC metodunun köməyi ilə müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəciklərinin smektik A maye kristalının faza keçidlərinə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, BaTiO₃ hissəcikləri smektik A – izotrop faza keçidi temperaturunu artırır. Hissəciklərin ölçüsü böyüdükcə, bu artım daha da böyük olur. 500 nm BaTiO₃ hissəcikləri halında bu artım 5.5°C təşkil edir. BaTiO₃ hissəcikləri smektik A – izotrop faza keçidi entalpiyasını artırır. Orta ölçülərdə (200–400 nm) bu artım daha böyük olur. Kristal – smektik A faza keçidi temperaturu BaTiO₃ hissəciklərinin kiçik ölçülərində (200 nm, 400 nm) yuxarı qalxır, böyük ölçülərində (300–500 nm) isə aşağı sürüşür. Oxşar sözləri keçidinin entalpiyası haqqında da demək olar.

Bu iş Bakı Dövlət Universitetinin təchiz etdiyi Universitetdaxili “50+50” Qrant proqramı hesabına yerinə yetirilmişdir (№2/501, 18.10.2016).

Açar sözlər: smektik maye kristal, seqnetoelektrik, faza keçidləri, diferensial skanedici kalorimetriya.

PACS: 42.70.Df, 64.70.mj, 77.84.Nh, 65.90.+i

GİRİŞ

Maddənin unikal halı olan maye kristal halı tək cəmi cəhətdən deyil, praktiki tətbiq baxımından da diqqəti cəlb edir [1]. Məsələn, maye kristallar əsasında düzəldilən displeylər istehsal texnologiyasının sadəliyi, maya dəyərinin və enerji sərfinin aşağı olması kimi üstünlüklərə malikdir [2, 3]. Display texnikasının durmadan yüksələn tələbləri (xəyalın keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması, ölçülərin və idarəedici gərginliyin azaldılması və s.) displaydə istifadə olunan maye kristalın istismar xarakteristikalarının yaxşılaşdırılmasını tələb edir. Bu məsələnin həllinin birinci yolu, daha yaxşı maddi parametrlərə malik maye kristalların məqsədyönlü sintezidir ki, bu da müəyyən sərhədlə məhdudlaşır. İkinci alternativ yol isə maye kristallarla başqa funksional materialların xassələrinin konstruktiv uzlaşdırılmasıdır.

Kolloid maye kristal kompozitlərdə müxtəlif təbiətli (ferromaqnit, seqnetoelektrik və s.) mikron və submikron ölçülü hissəciklər maye kristal mühitdə dispersiya olunur [4–6]. Bu zaman hissəciklərin hətta kiçik miqdarda (1% və daha az) əlavə olunması maye kristalın xassələrində əhəmiyyətli dəyişikliklər yaradır və keyfiyyətcə yeni effektlərin yaranmasına səbəb olur.

Bu istiqamətdə görülməmiş işlərin əksəriyyətində maye kristal olaraq nematiklərdən istifadə olunur, smektik maye kristallarla bağlı işlər isə olduqca azdır. Halbuki, smektik maye kristalların da bəzi üstünlükləri var və bundan istifadə etmək olar. Əvvəla, laylı quruluşla bağlı olaraq smektik maye kristalların böyük özlülüyə malik olması, bu fazada həyata keçirilən elektro-optik effektlərin yaddaş kimi qeyd edilməsinə imkan verir. Bu da xəyalın yazılması və yadda saxlanması baxımından çox əhəmiyyətlidir. İkincisi, smektik maye kristallar əsasında hazırlanan kolloidlər daha stabil olur, çünki özlülüyn böyük qiymətə malik olması həm də hissəciklərin aqreqasiyasının qarşısını alır.

Maye kristalın tətbiqi zamanı onun temperatur intervalı da müəyyən tələbləri ödəməlidir. Bu baxımdan, müxtəlif təbiətli əlavələrin maye kristalın faza keçidlərinə təsirinə öyrənmək istiqamətində də işlər aparılır. Raşna [7] və başqalarının işində diferensial skanedici kalorimetriya (DSK) ölçmələri ilə BaTiO₃ nanohissəciklərinin 4,4'-oktilsianobifenilin (8CB) faza keçidlərinə təsirinə baxılmışdır. Göstərilmişdir ki, BaTiO₃ nanohissəciklərinin konsentrasiyasının artması ilə nematik - izotrop keçidi temperaturu azalır (0,4% BaTiO₃ halında bu azalma 2,5°C təşkil edir), lakin keçid entalpiyası, demək olar ki, dəyişməz qalır (çox zəif azalır). BaTiO₃ nanohissəciklərinin əlavə olunması smektik A - nematik keçidində əks təsir göstərir: 0,4% BaTiO₃ nanohissəcikləri faza keçidi temperaturunu 2°C-dən də çox qaldırır. Bu zaman, smektik A - nematik faza keçidinin entalpiyası da əhəmiyyətli dərəcədə (0,4%-li kolloid üçün 1,6 dəfə) artır. Mertelj [8] və başqalarının işində işığın dinamik səpilməsi metodu ilə 8CB+BaTiO₃ kolloidal sistemində nematik - smektik A faza keçidi nöqtəsi ətrafında səpilmənin intensivliyinin, tvist (burulma) və bend (uzununa əyilmə) deformasiyalarına uyğun elastik sabitlərinin relaksasiya sürəti öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, smektik korrelyasiya uzunluğuna uyğun kritik eksponentlər kolloidal sistemdə və təmiz 8CB də bir-birindən fərqlənir. Seqnetoelektrik nanohissəciklər izotrop-nematik və smektik A faza keçidi temperaturlarına (T_{IN} və T_{NA}) da təsir göstərir: seqnetoelektrik nanohissəciklər ətrafında mövcud olan elektrik sahəsi keçid temperaturunu artırır, lakin səthi aktiv maddələrin miqdarının çox olması ilə bağlı yaranan nizamsızlıq keçid temperaturunu aşağı salır. Son nəticədə daha kiçik T_{IN} və daha böyük T_{NA} alınır. Uzun müddət işıqlandırma seqnetoelektrik nanohissəciklərin dönməyən aqreqasiyasına, daxili elektrik sahəsinin azalmasına və keçid temperaturlarının azalmasına səbəb olur.

Rzoska [9] və s. işində 50 nm ölçülü BaTiO₃ hissəciklərinin 4,4'-dodesilsianobifenilin (12CB) dielektrik xassələrinə təsirinə öyrənmək əsasında keçidöncəsi xassə-

lərə təsiri öyrənilmişdir. Digər homoloqlardan (5CB və 8CB) fərqli olaraq, 12CB nematik fazaya malik deyil və burada izotrop – smektik A faza keçidi baş verir. Dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığından görünür ki, BaTiO₃ hissəcikləri izotrop – smektik A keçidinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir etmir, smektik A – kristal keçidini isə yuxarı qaldırır. Denolf [10,11] adiabatik skanedici kalorimetriya əsasında qeyri-mezogen əlavələrin – tsikloheksanın (C₆H₆), bifenilin (C₆H₄-C₆H₄) və suyun (H₂O) 8CB maye kristalının izotrop-nematik və nematik-SmA faza keçidlərinə təsiri öyrənilmişdir. Tsikloheksan və bifenil halında hər iki faza keçidi temperaturunun (T_{NI} və T_{AN}) əlavənin mol payından asılı olaraq xətti qanunla arması müşahidə olunur. Faza keçidi temperaturları suyun 0,1 həcm payına qədər dəyişmiş, konsentrasiyanın sonrakı artımına uyğun olaraq isə kiçik temperatur yüksəlişi müşahidə olunur. Bifenil və suyun bütün konsentrasiyalarında smektik A - nematik faza keçidi ikinci növ olaraq qalır. Lakin tsikloheksan halında 0,046 mol payından başlayaraq faza keçidi I növ olur. 8CB+su sistemində suyun 0,1 mol payından başlayaraq sistem iki fazaya ayrılır: 8CB-nin çox olduğu və suyun çox olduğu fazalar. İşdə alınan bütün eksperimental nəticələrin termodinamik izahı verilmişdir.

Bizim tədqiq etdiyimiz işdə DSC metodunun köməyi ilə müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəciklərinin smektik A maye kristalının faza keçidlərinə təsiri öyrənilmişdir.

EKSPERİMENT

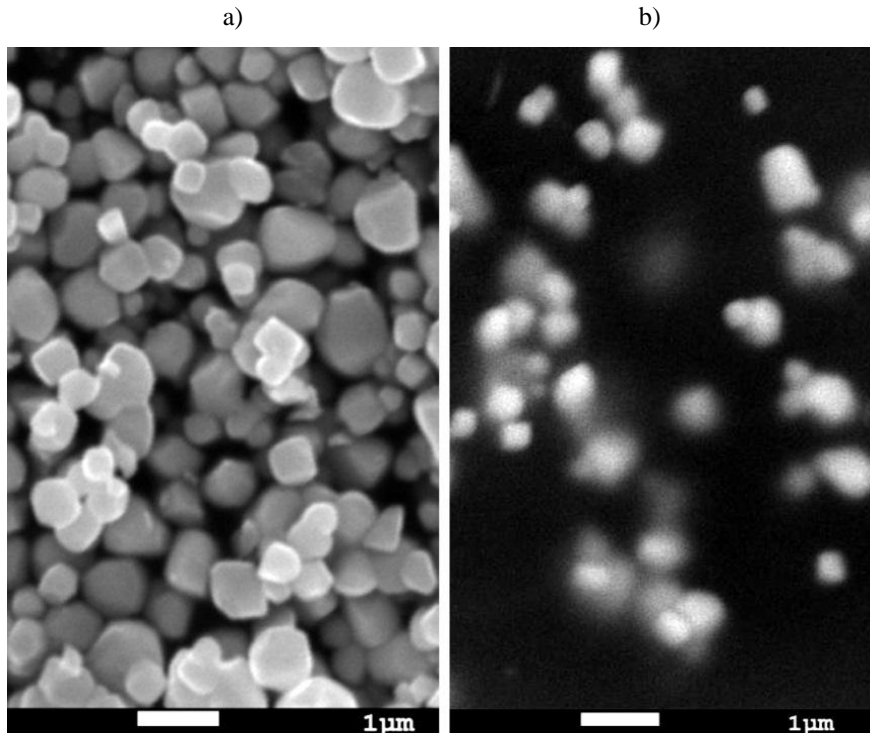
Təqdim olunan işdə matris olaraq, geniş temperatur intervalında (31°C-71°C) smektik A maye kristal fazasına

malik 4-heksiloksi-3-nitrobenzoy turşusunun 4'-heksiloksifenil efirindən istifadə olunmuşdur.

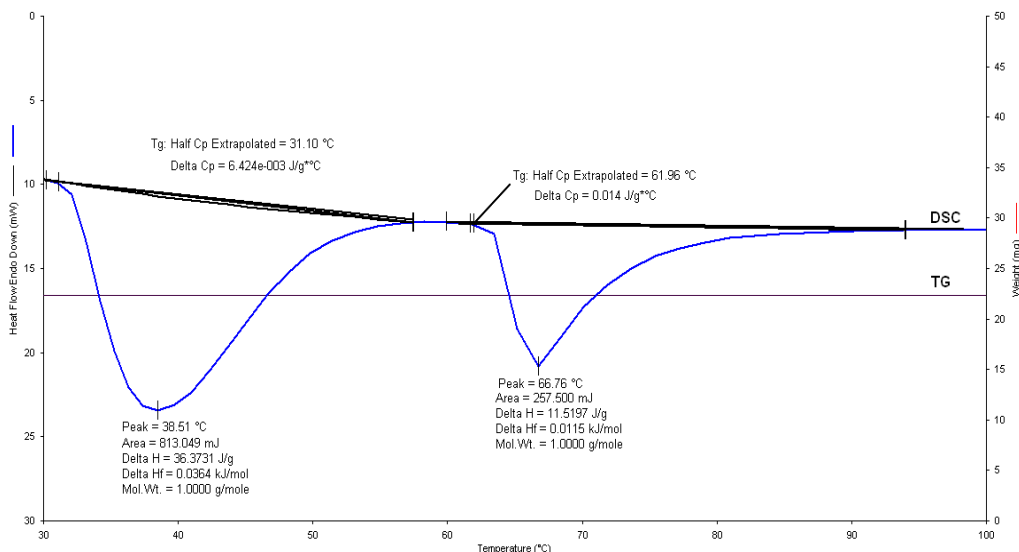
Beş müxtəlif ölçüdə (100, 200, 300, 400 və 500nm) BaTiO₃ seqnetoelektrik nanohissəciklərin (US-Nano, ABŞ firması) hər biri ayrılıqda maye kristalda dispersiya olunur. BaTiO₃ nanohissəcikləri və C-2 maye kristal analitik tərəzidə (model PW, Adam Equipment, Böyük Britaniya firması) 10⁻⁴ q dəqiqliklə çəkilir və sonra C-2 maye kristalı ilə izotrop faza halında qarışdırılır. Bu zaman, BaTiO₃ hissəciklərinin ümumi kütləsi elə hesablanır ki, hər bir ölçü üçün bu hissəciklərin say konsentrasiyası eyni (3·10⁹sm⁻³) olsun. Alınan qarışıq izotrop fazada ultrasəs disperqatorunda (NATO CD-4800, Çin firması) 1 saat ərzində qarışdırılır və otaq temperaturuna qədər soyudulur. Nəticədə, BaTiO₃ nanohissəciklərinin C-2 maye kristalında bircins paylandığı stabil kolloid alınır. C-2 maye kristalının smektik A fazasının yüksək özlülüyə malik olması BaTiO₃ nanohissəciklərinin aqreqasiyasına imkan vermir.

İstifadə edilmiş maddələrin nanohissəciklərin ölçülərinə və alınmış kompozitlərin bircinsliyinə əmin olmaq məqsədi ilə ayrı-ayrı nanohissəciklərin və kompozitlərin SEM (scanning electron microscopy) analizi aparılmışdır. Şəkildən də görüldüyü kimi kompozitlər tələb olunan səviyyədə alınmışdır.

Nümunələrin termik analizi STA 6000 (PERKIN ELMER, ABŞ) diferensial skanedici kalorimetrində qızdırılma rejimində (qızdırılma sürəti 5°C/dəq) inert mühitdə yerinə yetirilmişdir. seçilmişdir. Nümunələr 0,2 ml ölçüyə malik alüminium-oksidi əsaslı tigelə yerləşdirilir. Şəkil 2-də nümunə olaraq C-2 + BaTiO₃ (300 nm) kolloidi üçün termoqram göstərilmişdir.



Şəkil 1. BaTiO₃ nanohissəciklərinin (500 nm) a) və b) kolloidin SEM analizi.



Şəkil 2. C-2 + BaTiO₃ (300 nm) kolloidi üçün qızdırılma rejimində çəkilmiş termoqram.

EKSPERİMENTAL NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Ölçmələrin nəticələri cədvəl 1-də və 3, 4-cü şəkillərdə göstərilmişdir. Alınan qanunauyğunluqları aşağıdakı kimi təqdim etmək olar:

BaTiO₃ hissəcikləri T_{AI} smektik A – izotrop faza keçidi temperaturunu (smektik A fazanın termik stabilliyini) artırır və hissəciklərin ölçüsü böyüdükcə, bu artım daha da böyük olur. 500 nm ölçülü BaTiO₃ hissəcikləri halında bu artım ΔT_{AI} = +5.5°C təşkil edir.

BaTiO₃ hissəcikləri zəif I növ faza keçidi olan smektik A – izotrop faza keçidini bir qədər gücləndirir, yəni ΔH_{AI} faza keçidi entalpiyasını) bir qədər artırır. Orta ölçülərdə (200-400 nm) bu artım daha böyük (1.2 dəfə) olur.

Cədvəl 1.

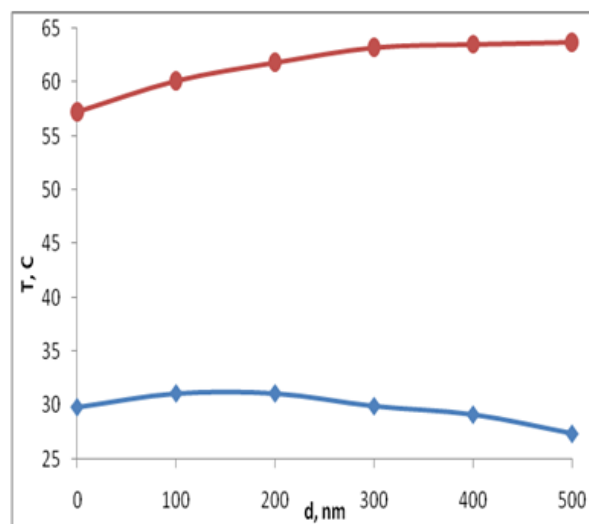
Təmiz C-2 maye kristalının və müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəcikləri əlavə olunmuş maye kristalların faza keçidi temperaturlarının və entalpiyalarının qiymətləri

	T _{CA} , °C	ΔH _{CA} , C/q	T _{AI} , °C	ΔH _{AI} , C/q
0	29.8	31.4	57.2	8.7
100	31.1	39.5	60.1	10.6
200	31.1	36.4	61.8	11.5
300	29.2	30.9	63.2	11.6
400	29.1	25.5	63.5	11.6
500	27.3	23.4	63.7	10.6

Kristal – smektik A faza keçidi temperaturu (T_{CA}) BaTiO₃ hissəciklərinin kiçik ölçülərində (200nm, 400nm) yuxarı qalxır (ΔT_{CA} = +1.3°C), böyük ölçülərində (300 – 500 nm) isə aşağı sürüşür (ΔT_{CA} = -2.5°C).

Eyni sözləri kristal – smektik A faza keçidinin entalpiyası (ΔH_{AI}) haqqında da demək olar. 100 nm və 200 nm ölçülü hissəciklər faza keçidini gücləndirir (faza keçidi

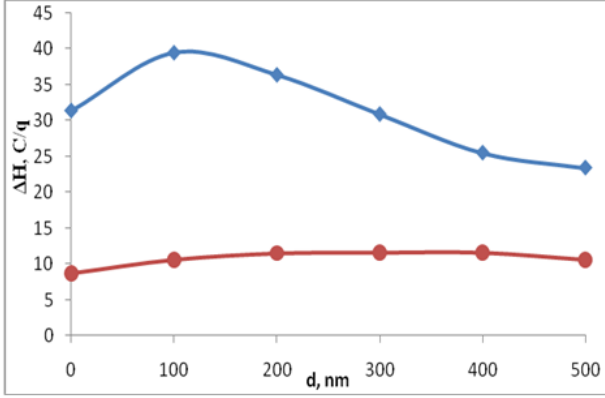
entalpiyası 1.27 dəfə artır), 500 nm ölçülü hissəciklər isə faza keçidini zəiflədir (ΔH_{AI} 1.34 dəfə azalır).



Şəkil 3. Smektik A maye kristalın faza keçidi temperaturlarının əlavə olunmuş BaTiO₃ hissəciklərinin ölçüsündən asılılıq qrafiki: dairələr - T_{AI} smektik A – izotrop faza keçidi temperaturu, romblar - T_{CA} kristal – smektik A faza keçidi temperaturu.

Müxtəlif təbiətli nanohissəciklərin nematik-izotrop və smektik A – nematik faza keçidlərinə təsirinə çoxlu işlər həsr olunmuşdur [7-12]. Bu işləri aşağıdakı kimi ümumiləşdirmək olar. Adi hissəciklər, bir qayda olaraq, nematik-izotrop və smektik A – nematik faza keçidlərini aşağı sürüşdürür. Seqnetoelektrik hissəciklər halında isə bir qismətli nəticələr alınır. Məsələn, [11] işində göstərilir ki, Sn₂P₂S₆ hissəcikləri 4,4'-pentilsianobifenilin (5CB) nematik-izotrop faza keçidini aşağı sürüşdürür. BaTiO₃ seqnetoelektrik hissəciklərini dielektrik nüfuzluğunun anizotropiyası mənfi olan maye kristala əlavə edildikdə isə nematik-izotrop keçidi yuxarıya doğru sürüşür [12]. Mertelj və başqaları [8] göstərir ki, 8CB+BaTiO₃ kol-

loidal sistemində BaTiO₃ hissəciklərinin konsentrasiyasını artırırdıqda T_{NI} aşağıya, T_{AN} isə yuxarıya doğru sürüşür. Müəlliflər nematik – izotrop keçidi temperaturunun azalmasını kolloidin alınmasında istifadə olunan olein turşusu ilə əlaqələndirirlər. Smektik A - nematik faza keçidinin yuxarı qalxması isə sərbəst enerjinin ifadəsindəki oriyentasiya və translyasiya nizam parametrlərinin qarşılıqlı təsirini ifadə edən həddin rolunun artması ilə izah olunur [14].



Şəkil 4. Smektik A maye kristalın faza keçidi entalpiyalarmın əlavə olunmuş BaTiO₃ hissəciklərinin ölçüsündən asılılıq qrafiki: dairelər - ΔH_{AI} smektik A – izotrop faza keçidi temperaturu, romblar - ΔH_{CA} kristal – smektik A faza keçidi temperaturu.

Bizim baxdığımız maye kristalda nematik faza yoxdur, smektik A faza birbaşa izotrop fazaya keçir və buna görə, keçid kifayət qədər güclü I növ faza keçidi şəklində olur $\Delta H_{AI} = 8.7 \frac{C}{q}$. BaTiO₃ hissəciklərinin smektik A – izotrop faza keçidini daha da gücləndirməsi (keçid entalpiyasını artırması) və smektik A fazanın termik stabilliyi-

ni (T_{AI}) artırması, yuxarıda deyildiyi kimi, oriyentasiya nizam parametrlərinin artması ilə izah olunur. BaTiO₃ seqnetoelektrik hissəcikləri maye kristalda elə paylanırlar ki, onların optik oxları (spontan polarizasiyanın yarandığı üstün istiqamət) ilə maye kristalın optik oxu (direktor) paralel olsun. Bunun nəticəsində BaTiO₃ hissəcikləri müəyyən dipol momenti əldə edirlər ki, bu dipolların da yaradığı lokal elektrik sahəsi maye kristalın nizam parametrlərini artırır. Bu isə son nəticədə smektik A – izotrop faza keçidinin həm temperaturunun, həm də entalpiyasının artmasına səbəb olur. Hissəciklərin ölçüsü artdıqca, onların dipol momenti də artdığından, [15] adı çəkilən kəmiyyətlərin qiyməti daha çox artır.

BaTiO₃ hissəciklərinin kristal - smektik A faza keçidini aşağı sürüşdürməsi başqa işlərlə ziddiyyət təşkil edir. Yuxarıda qeyd olundu ki, 50 nm ölçülü BaTiO₃ hissəcikləri 12CB maye kristalında kristal – smektik A faza keçidini yuxarı qaldırır [9]. Bu ziddiyyət iki səbəblə bağlı ola bilər. Birincisi, BaTiO₃ hissəciklərinin kristal qəfəslərinin fərqli olması ilə: 50 nm ölçülü hissəciyin kristal qəfəsi kubik, 500 nm ölçülü hissəciyininki tetraqonal tipə malik olur. İkincisi, maye kristalların dielektrik nüfuzluqlarının anizotropiyasının fərqli işarələrə malik olması ilə: 12CB maye kristalı üçün $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} = 19 - 4 = +15$, C-2 maye kristalı üçün isə $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} = 4,2 - 12,6 = -8,4$. Bu fərq öz növbəsində dipol qruplarının molekulun uzun oxuna nəzərən fərqli yönəlməsi ilə izah olunur. 12CB maye kristalında sian dipol qrupu ($-C \equiv N$) molekulun uzun oxu boyunca, C-2 maye kristalında $-NO_2$ nitro qrupu isə molekulun uzun oxuna təxminən perpendikulyar yönəlir. Seqnetoelektrik hissəciklərin bu dipol momentləri ilə fərqli qarşılıqlı təsiri kristal - smektik A keçidini əks tərəflərə sürüşdürə bilər.

- [1] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill. Handbook of Liquid Crystals, Weinheim; New York; Chichester; Brisbane ; Singapore ; Toronto : Wiley-VCH, 4 volume set, 1998, 2591p.
- [2] D.K. Yang and S.T. Wu. Fundamentals of Liquid Crystal Devices, John Wiley & Sons, Ltd., 2006, 378 p.
- [3] Chen, H. Robert. Liquid crystal displays: fundamental physics & technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011, 497p.
- [4] Drzaic, S. Paul. Liquid Crystal Dispersions, World Scientific, Singapore, 1995, 429 p.
- [5] F. Brochard, P.G. De Gennes. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals, Journal de Physique, 31, 1970, 691-707.
- [6] Y. Reznikov. Ferroelectric Colloids in Liquid Crystals, Liquid crystals beyond displays : chemistry, physics, and applications edited by Quan Li, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012, 573 p.
- [7] M.V. Rasna, L. Cmok, D.R. Evansc, A. Mertelj and S. Dhara. Liquid Crystals, 2015, Vol. 42, No.7, p. 1059-1067.
- [8] A.Mertelj, L.Cmok, M. Copic, G. Cook, D.Evans. Phys Rev E. 2010; 85: 021705, 1–7.
- [9] S.J. Rzoska, S. Starjonek, A. Drozd-Rzoska, K.Czuprinski, K. Chmiel, G. Gaura, A. Michules, B. Szczypek, W. Walas. Phys. Rev. E 93, 020701, 2016, 1-6.
- [10] K.Denolf, G.Cordoyiannis, C.Glorieux, J.Thoen. Physical Review, 2007, E 76, 051702.
- [11] K. Denolf, B. V. Roie, C. Glorieux, J. Thoen. Physical Review Letters, PRL 2006, 97, 107801.
- [12] M. Gupta, I. Satpathy, A. Roy, R. Pratibha. J. Colloid Inter Sci. 2010, 352, 292-298.
- [13] F.Li, O.Buchnev, C.Cheon, A.Glushchenko, V.Reshetnyak, Y.Reznikov, T.Sluckin, J.West. Phys Rev Lett. 2006, 97, 147801-1-4.
- [14] L. Blinov. Structure and Properties of liquid Crystals, Springer, Heidelberg, London, New York, 2011, 458p.
- [15] Y.Jian, C.Junhao. Nanocrystalline Barium Titanate, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa. 2004 by American Scientific Publishers, Vol. 6, p. 389-416.

Sh.A. Humbatov, M.A. Ramazanov, A.R. Imamaliyev, Z.A. Aghamaliyev, M.N. Mirzayev

**INFLUENCE of BaTiO₃ PARTICLES ON THE PHASE TRANSITIONS
OF SMECTIC A LIQUID CYRSTAL**

In the work, the influence of BaTiO₃ particles on the phase transitions of smectic A liquid crystal was studied. It was shown that, BaTiO₃ particles increases the temperature of smectic A to isotrop phase transitions. This increase becomes larger with the growing of the size of particles. This increase is about 5.5°C in case of 500 nm size BaTiO₃ particles. BaTiO₃ particles increases the entalpy of smectic A - isotrop phase transition. In average sizes (200 – 400 nm), this increase becomes even larger. The temperature of crystal to smectic A phase transition rises for small sizes of BaTiO₃ particles (200 nm, 400 nm), but it drops for large sizes (300–500 nm). The same is valid for the enthalpy of the crystal to smectic A phase transition.

Ш.А. Гумбатов, М.А. Рамазанов, А.Р. Имамалиев, З.А. Агамалиев, М.Н. Мирзаев

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ BaTiO₃ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ SMEKТИЧЕСКОГО
А ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА**

В работе с помощью метода ДСК, изучено влияние частиц BaTiO₃ различного размера на фазовые переходы смектического А жидкого кристалла. Показано, что частицы BaTiO₃ увеличивают температуру фазового перехода А смектик А – изотропная жидкость. С увеличением размеров частиц это повышение становится еще больше. При размерах частиц 500 нм это увеличение составляет 5,5°C. Частицы BaTiO₃ также увеличивают и энтальпию фазового перехода А смектик А – изотропная жидкость. При средних размерах частиц (200-400 нм) наблюдается большее увеличение. Температура фазового перехода кристалл - А смектик при малых размерах частиц BaTiO₃ поднимается вверх, а при больших размерах (300 – 500нм) падает вниз. То же самое можно сказать и для энтальпии этого перехода.

Qəbul olunma tarixi: 20.04.2017