

MƏNFİ DIELEKTRİK ANİZOTROPIYALI SMEKTİK A MAYE KRİSTALIN DIELEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ BARIUM TİTANAT HİSSƏCİKLƏRİNİN ÖLÇÜ EFFEKTİNİN TƏSİRİ

Ş.Ə. HÜMBƏTOV

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

e-mail: shirxan-humbatov@mail.ru

Aşağı tezlikli dielektrik spektroskopiyası metodunun köməyi ilə submikron seqnetoelektrik barium titanat hissəciklərinin ölçüsünün mənfə dielektrik anizotropiyasına malik smektik A maye kristalının dielektrik xassələrinə təsiri tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, seqnetoelektrik hissəciklərin əlavə olunması dielektrik nüfuzluğunun yalnız uzununa toplananını əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Hissəciklərin ölçüsü böyüdükcə, bu artım daha da böyük olur. Seqnetoelektrik hissəciklər dielektrik nüfuzluğunun dispersiyasına da təsir göstərir. Dielektrik nüfuzluğunun uzununa toplananında aşağı tezliklərdə müşahidə olunan zəif dispersiya seqnetoelektrik hissəciklərin təsiri ilə böyük tezliklər tərəfə sürüşür. Sürüşmənin qiyməti hissəciklərin ölçüsü böyüdükcə artır. Seqnetoelektrik hissəciklər dielektrik nüfuzluğunun eninə toplananını kiçik tezliklər tərəfə sürüşdürür və bu sürüşmənin qiyməti, hissəciklərin ölçüsündən, demək olar ki, asılı deyil. Müşahidə olunan bütün qanunauyğunluqların mövcud modellər əsasında izahı verilir.

Açar sözlər: smektik A maye kristal, seqnetoelektrik hissəciklər, spontan polyarizasiya, dielektrik anizotropiya, dielektrik nüfuzluğu.

PACS: 77.84.Nh, 42.70.Df, 77.22.-d, 61.30.Gd, 61.30.-v, 64.70.M-, 78.15.+e, 83.80.Xz

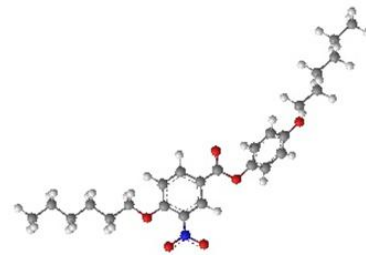
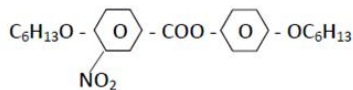
GİRİŞ.

Son iki onillikdə maye kristal əsaslı kolloidlərə çoxlu sayda elmi-tədqiqat işləri həsr olunmuşdur ki, bu işlərin icmalı ilə [1] monoqrafiyasında, [2] məqalələr toplusunda və [3] məqaləsində tanış olmaq olar. Submikron və nanoölçülü funksional hissəciklərin (ferromaqnit və seqnetoelektrik hissəciklər, karbon nanoboruçları və s.) maye kristala cüzi miqdarda əlavə olunması sonuncunun xassələrində güclü dəyişikliklər yaradır [4-8]. Məsələn, karbon nanoboruları nematik-izotrop faza keçidi nöqtəsini yuxarı qaldırır [9], seqnetoelektrik hissəciklər Frederiks effektinin astana gərginliyini azaldır [10-12]. Bir çox hallarda bu əlavələr maye kristallara xas olmayan yeni effektlərin yaranmasına səbəb olur. Nematik maye kristala barium titanat nanohissəcikləri əlavə olunduqda, izotrop

fazada psevdonematik domenlər yaranır ki, bu da kiçik astana gərginliyinə malik yaddaşlı elektro-optik effekt həyata keçirməyə imkan verir [13]. Maye kristalın xassələrində yaranan bu dəyişiklikləri praktik məqsədlərlə istifadə edərkən, maksimal nəticə əldə etmək üçün həm maye kristalın, həm də funksional hissəciklərin tipini və maddi parametrlərini dəyişmək lazımdır. Təqdim olunan işdə submikron ölçülü barium titanat ($BaTiO_3$) hissəciklərinin mənfə dielektrik anizotropiyalı smektik A maye kristalın dielektrik xassələrinə təsiri tədqiq edilmişdir.

EKSPERİMENT.

İşdə tədqiq olunan maye kristal (kommersiya markası C2) aşağıdakı kimyəvi quruluşa malikdir:



Bu maye kristal geniş temperatur intervalında ($30.5^{\circ}C$ -dən $71^{\circ}C$ -yə qədər) smektik A fazaya malikdir. Molekulun uzun oxuna perpendikulyar güclü dipol qrupu ($-NO_2$) maye kristalın dielektrik nüfuzluğunun anizotropiyasının mənfə olmasını təmin edir. Smektik A maye kristaldan istifadə olunmasının üstünlüyü ondadır ki, onun əsasında hazırlanan kolloid böyük stabilliyə malikdir və hər hansı stalizatorlardan istifadə olunmasına ehtiyac olmur, çünki smektik A maye kristalın böyük translayasiya özlülüyü onda dispersiya olunmuş hissəciklərin aqreqasiyasına və çökməsinə imkan vermir.

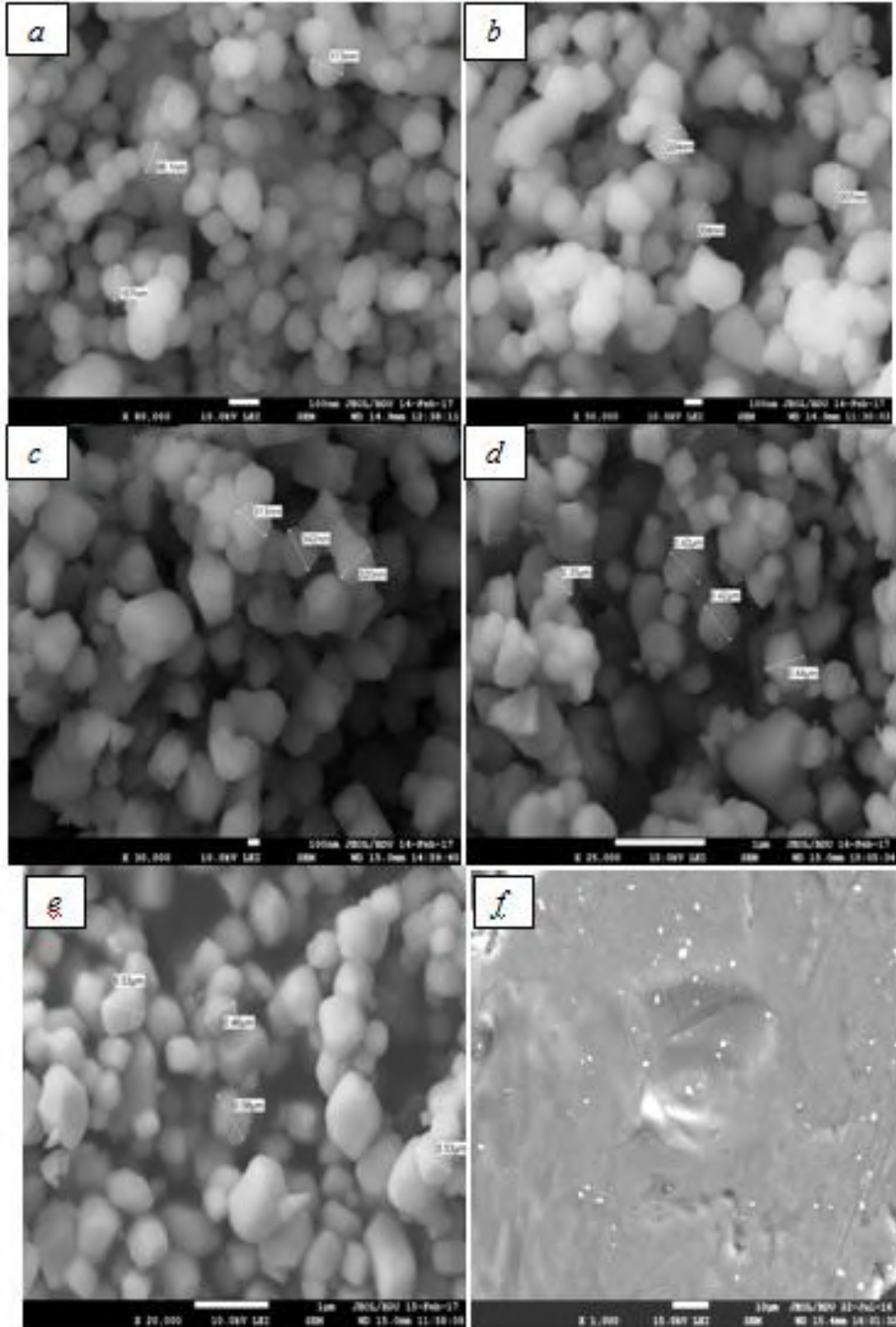
Məlumdur ki, barium titanat ($BaTiO_3$) kristalı $120^{\circ}C$ temperaturdan aşağıda seqnetoelektrik xassəsinə malikdir və onun makroskopik nümunəsi tetraqonal quruluşa və çox yüksək spontan polyarizasiyaya malik olur (otaq temperaturlarında $P_S=26C \cdot m^{-2}$ [14]). Nümunənin (hissəciyin) ölçüsü kiçildikcə onun tetraqonallıq dərəcəsi (c/a nisbəti, a – kritical qəfəsin oturacağına tərəfi, c – hündürlüyüdür) və spontan polyarizasiyanın qiyməti azalır və 100 nm-dən aşağı ölçülərdə kristal qəfəs kubik formaya keçir [15]. Bizim eksperimentdə 100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm və 500 nm (US Research Nanomaterials) ölçülü monodispers $BaTiO_3$ hissəciklərindən istifadə olunmuşdur.

Bu hissəciklərin skanedici elektron mikroskopda (SEM) görünüşünə görə (şəkil 1, *a-e*) onların disperslik dərəcəsinə görə fikir yürütmək olar.

BaTiO₃ hissəciklərinin smektik A maye kristalda dispersiya olunması aşağıdakı qaydada yerinə yetirilmişdir: qarışıq Ultrasonic Cleaner NATO CD-4800 ultrasəs disperqatorunda izotrop fazada 1 saat müd-

dətində silkələnir alınan kolloid disperqatorun təsiri altında 32°C-yə qədər soyudulur.

Bütün kolloidlərdə BaTiO₃ hissəciklərinin konsentrasiyası eyni olub təxminən $7 \cdot 10^{15} \text{m}^{-3}$ -dir. Bu konsentrasiyalarda hissəciklər arasındakı orta məsafə təxminən 5 mkm olur ki, bu da hissəciklərin öz ölçüsündən azı bir tərtib böyük olur (şəkil 1,*e*).



Şəkil 1. BaTiO₃ hissəciklərinin SEM görüntüsü (*a-e*); Smektik A maye kristal – BaTiO₃ kolloidinin SEM mənzərəsi (*f*).

Maye kristalın və onun kolloidlərinin dielektrik nüfuzluğu xüsusi konstruksiyalı elektro-optik yuvacıqda yerinə yetirilir. Yuvacıq bir-birindən 20 mkm qalınlıqlı teflon arakəsmə ilə ayrılmış iki müstəviparalel şüşədən ibarətdir. Şüşələrin daxili səthi elektrod rolunu oynayan çox nazik (0,1 mkm) şəffaf indium qalay oksidi (ITO) ilə örtülmüşdür.

Maye kristalın planar yönəlməsini (molekullar elektrodların səthinə paralel yönəlir) almaq üçün elektrodların səthinə poliimid lakı çəkilir [16]. Homeotrop yönəlmə (molekullar elektrodların səthinə perpendikulyar yönəlir) isə periodik sürüşmə deformasiyasının köməyi ilə alınır. Bir lövhənin uzununa istiqamətdə digərinə nəzərən təxminən 1 dəqiqə müddətində rəqs etdirilməsi (təxminən 1 Hz tezliklə və 0,1 mm amplitudla) kifayət qədər keyfiyyətli homeotrop yönəlmə verir.

Yuvacığın doldurulması maye kristalın izotrop fazasında kapilyar metodla yerinə yetirilir. Yuvacığın temperaturuna nəzarət SYL-1512/TC-K3 termostati ilə təchiz olunmuş xüsusi sobacıqda 0,1°C dəqiqliklə həyata keçirilir.

IET-1920 RLC-metri yuvacığın elektrik tutumunu (C), itki faktorunu (D) və elektrik müqavimətini 20 Hz-dən 1 MHz-ə qədər tezlik intervalında ölçməyə imkan verir. Ölçmənin yerinə yetirildiyi sinusoidal gərginliyin amplitudu 1 V olmuşdur.

Maye kristal və kolloidlərin dielektrik nüfuzluğu və elektrik keçiriciliyi, uyğun olaraq, $\varepsilon = \frac{C}{C_0}$ və

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0}{RC_0} \text{ düsturlarının köməyi ilə hesablanmışdır.}$$

Burada C_0 – boş yuvacığın tutumu, C və R isə maye kristal və ya kolloid doldurulmuş yuvacığın tutumu və müqaviməti, $\varepsilon_0 = 8.85 \text{ pF/m}$ elektrik sabitidir. Maye kristalın və ya kolloidin homeotrop yönəlməsi halında dielektrik nüfuzluğunun və elektrik keçiriciliyinin uzununa toplananları (ε_{\parallel} və σ_{\parallel}), planar yönəlməsi halında isə bu kəmiyyətlərin eninə toplananları ölçülür (ε_{\perp} və σ_{\perp}).

Elektrooptik yuvacığa paralel birləşdirilmiş tutum və rezistor kimi baxılır dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissələri, uyğun olaraq

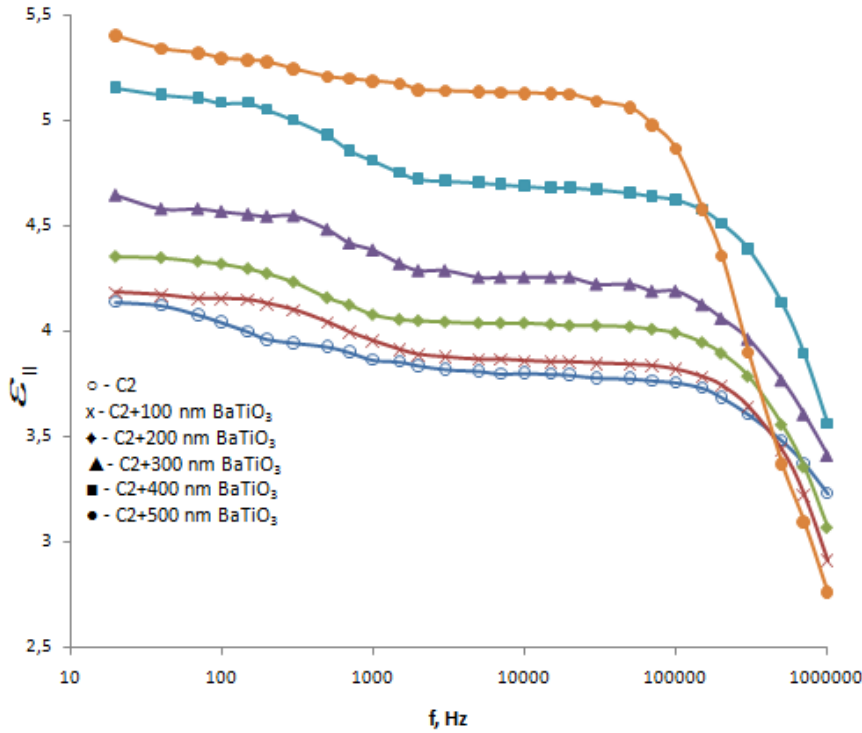
$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\sqrt{1+D^2}} \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot D \quad (2)$$

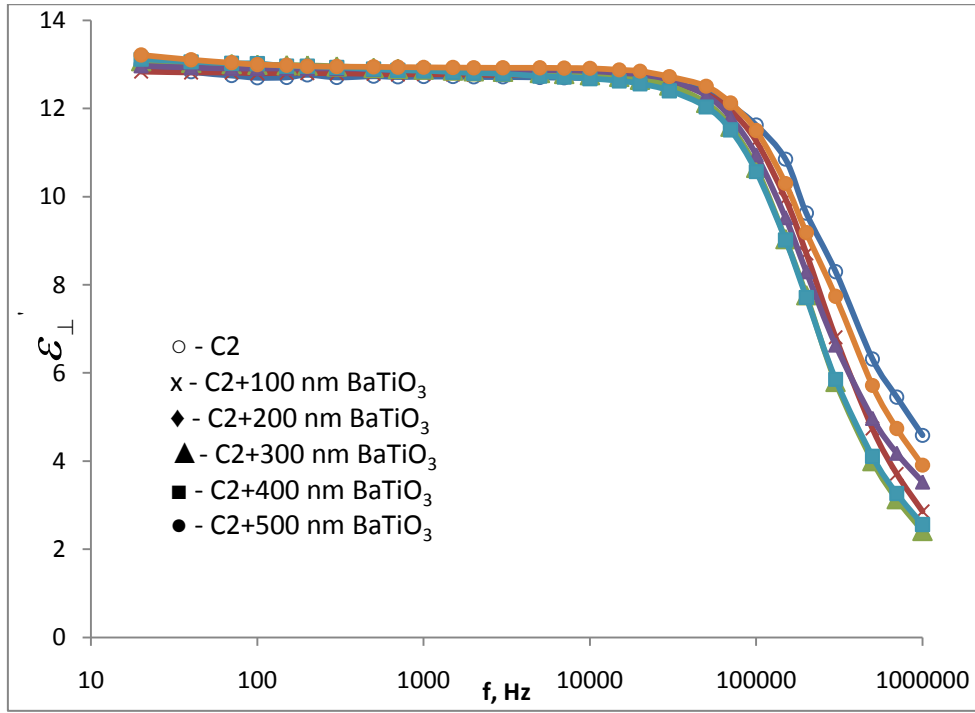
düsturlarının köməyi ilə hesablanır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 2 və 3-də təmiz smektik A maye kristalın və onun kolloidlərinin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin uzununa (ε'_{\parallel}) və eninə (ε'_{\perp}) komponentlərinin tezlik asılılıqları göstərilmişdir.



Şəkil 2. Təmiz smektik A maye kristalın və onun müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəciklərindən ibarət kolloidlərinin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin uzununa komponentinin tezlikdən asılılığı.



Şəkil 3. Təmiz smektik A maye kristalın və onun müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəciklərindən ibarət kolloidlərinin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin eninə komponentinin tezlikdən asılılığı.

Cədvəl 1.

C2 maye kristalın və onun müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəciklərindən ibarət kolloidlərinin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin uzununa və eninə komponentlərinin 1kHz tezliyə uyğun qiymətləri

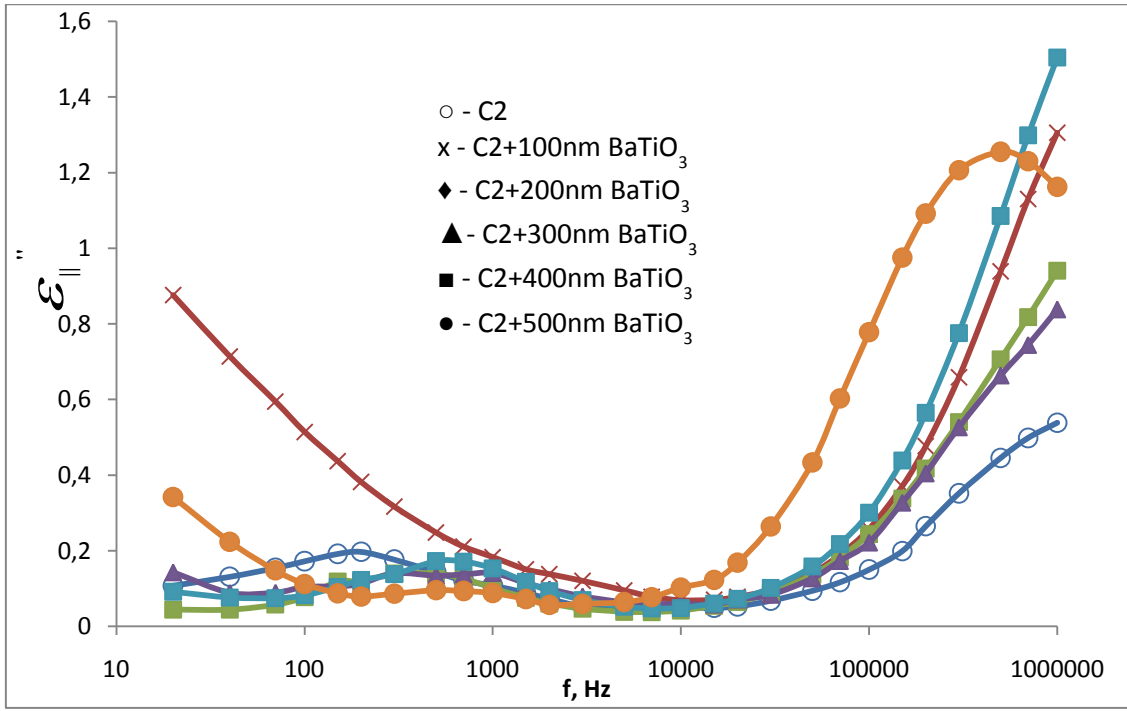
Nümunə	C2	C2+BaTiO ₃ (100 nm)	C2+BaTiO ₃ (200 nm)	C2+BaTiO ₃ (300 nm)	C2+BaTiO ₃ (400 nm)	C2+BaTiO ₃ (500 nm)
ϵ'_{\parallel}	3.9	4.0	4.1	4.4	4.8	5.2
ϵ'_{\perp}	12.73	12.78	12.88	12.89	12.86	12.93

Cədvəl 1-də isə bu kəmiyyətlərin 1 kHz tezlikdəki qiymətləri verilmişdir.

Cədvəldən görüldüyü kimi, seqnetoelektrik BaTO₃ hissəciklərinin smektik A maye kristala əlavə olunması dielektrik nüfuzluğunun uzununa toplananını (ϵ'_{\parallel}) əhəmiyyətli dərəcədə artırır və hissəciklərin ölçüsü böyüdükcə bu artım daha çox hiss olunur. BaTO₃ hissəcikləri dielektrik nüfuzluğunun eninə toplananını, demək olar ki, dəyişmir. Bu qanunauyğunluq BaTiO₃ hissəciklərinin spontan polyarizasiyasının maye kristalın direktor sahəsi ilə qarşılıqlı təsiri ilə izah oluna bilər [17]. Kolloid izotrop fazadan smektik A fazaya keçərkən BaTO₃ hissəcikləri elə yönəliyərlər ki, onların polyar oxu (spontan polyarizasiyanın əmələ gəldiyi kristalloqrafik ox) maye kristal molekullarının yönəldiyi üstün istiqamətlə (direktor) üst-üstə düşsün.

Şəkil 4-də dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsinin uzununa komponentinin (ϵ''_{\parallel}) tezlik asılılığı verilmişdir. Aşağı tezliklərdə müşahidə olunan zəif dispersiya onunla izah oluna bilər ki, eninə saydığımız

–C-NO₂ polyar qrupu əslində molekulun uzun oxuna dəqiq perpendikulyar deyil, yəni dipol momentinin molekulun uzun oxuna paralel toplananı mövcuddur. Maye kristala BaTO₃ hissəcikləri əlavə olunduqda, relaksasiya müddəti böyük tezliklər tərəfə sürüşür. Hissəciklərin ölçüsü artdıqca bu sürüşmə daha çox nəzərə çarpır (cədvəl 2). Dielektrik nüfuzluğunun eninə toplananının (ϵ'_{\perp}) da dispersiyası maye kristal molekullarında güclü –C-NO₂ və zəif –COOH eninə dipol qruplarının relaksasiyası ilə bağlıdır. Molekulların uzun ox ətrafında fırlanması daha asandır, ϵ'_{\perp} -in dispersiyası qat-qat yüksək tezliklərdə baş verir (şəkil 5). Maye kristala BaTO₃ hissəcikləri əlavə olunduqda, relaksasiya tezliyi kiçik tezliklər tərəfə sürüşür (cədvəl 3) və sürüşmənin dərəcəsi hissəciklərin ölçüsündən, demək olar ki, asılı olmur. Qeyd olunan sürüşmə polyarlaşmış BaTO₃ hissəciklərinin ətrafında yaranan lokal sahə ilə izah oluna bilər. Bu sahə maye kristal molekullarının dipol qrupları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq onların uzun ox ətrafında fırlanmasını çətinləşdirir.

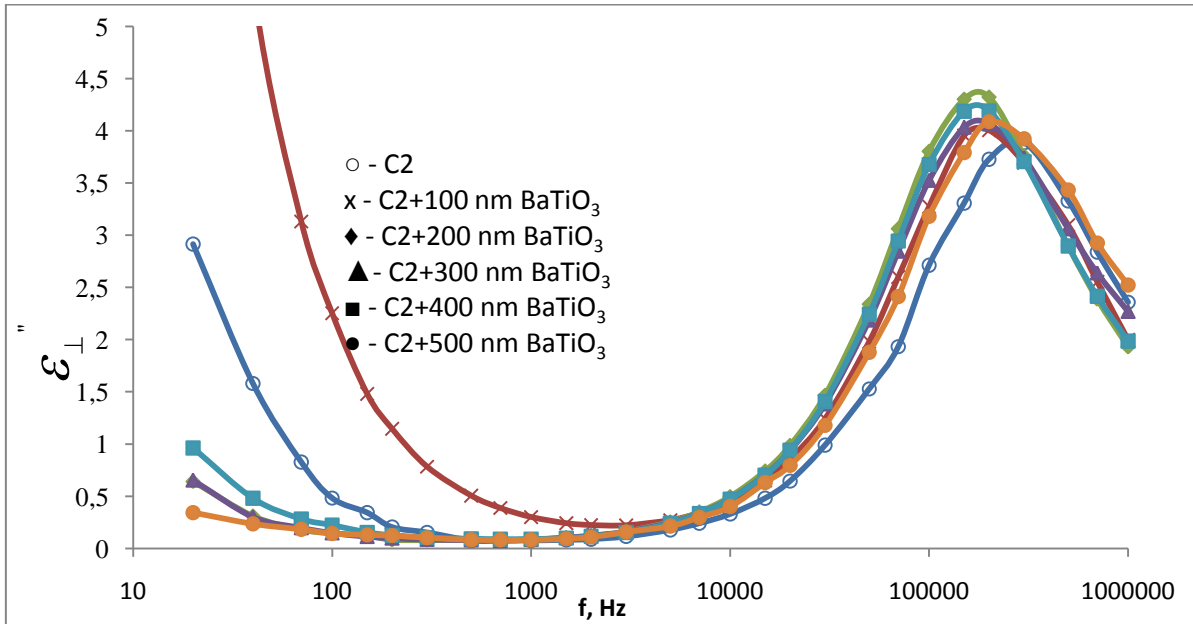


Şəkil 4. Təmiz smektik A maye kristalın və onun müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəciklərindən ibarət kolloidlərinin dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsinin uzununa komponentinin tezlikdən asılılığı.

Cədvəl 2

C2 maye kristalın və onun müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəciklərindən ibarət kolloidlərinin dielektrik nüfuzluğunun uzununa toplanımının aşağı tezliklərdəki dispersiyalarının relaksasiya müddətlərinin qiymətləri

Nümunə	C2	C2+BaTiO ₃ (100nm)	C2+BaTiO ₃ (200nm)	C2+BaTiO ₃ (300nm)	C2+BaTiO ₃ (400nm)	C2+BaTiO ₃ (500nm)
τ^{rel}, Hz	200	-	280	340	470	520



Şəkil 5. Təmiz smektik A maye kristalın və onun müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəciklərindən ibarət kolloidlərinin dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsinin eninə komponentinin tezlikdən asılılığı.

Cədvəl 3.

C2 maye kristalın və onun müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəciklərindən ibarət kolloidlərinin dielektrik nüfuzluğunun eninə toplanmasının aşağı tezliklərdəki dispersiyalarının relaksasiya müddətlərinin qiymətləri

Nümunə	C2	C2+BaTiO ₃ (100 nm)	C2+BaTiO ₃ (200 nm)	C2+BaTiO ₃ (300 nm)	C2+BaTiO ₃ (400 nm)	C2+BaTiO ₃ (500 nm)
f^{rel} , kHz	320	210	200	200	200	180

BaTiO₃ hissəcikləri (100 nm ölçülü hissəciklər istisna olmaqla) aşağı tezliklərdə dielektrik nüfuzluğunun uzununa komponentinin xəyali hissəsini (və ya dielektrik itkilərini) azaldır. Bunun səbəbi, bizim fikrimizcə, polyarlaşmış hissəciklərin lokal elektrik sahəsinin ionları «tələyə salması» (ion trapping effect [18]) ilə bağlıdır. Tezlik artdıqca bu effekt zəifləyir, çünki hissəciklərin əks istiqamətdə yenidən polyarlaşması çətinləşir. 100 nm ölçülü BaTiO₃ hissəcikləri isə, tərsinə, aşağı tezliklərdə dielektrik itkilərini artırır. Bu, bir tərəfdən, bu ölçüdəki hissəciklərin zəif polyarlaş-

ması, yəni ion tələsi effektinin aradan çıxması ilə bağlıdır. Digər tərəfdən də, bu hissəciklərin ölçüsü smektik maye kristalın molekulları ilə müqayisə olunan tərtibdə olduğundan bu, maye kristalın maddi parametrləri əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə, məsələn, translyasiya özlülüyünü dəyişə bilər. Bu isə maye kristalın elektrik keçiriciliyinin və dielektrik itkilərinin kəskin artmasına səbəb olur.

Bu iş MDB-nin Beynəlxalq İnnovativ Nanotexnologiya Mərkəzinin № 080-303 15 oktyabr 2015-ci il tarixli qərarı hesabına yerinə yetirilmişdir.

- [1] Liquid Crystals with Nano and Microparticles (In 2 Volumes) edited by *Jan P F Lagerwall and Giusy Scalia*. Singapore, World Scientific, 920 pp.
- [2] *H. Stark*. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals. *Physics Reports*, 351, 2001, 387–474.
- [3] *Drzaic, Paul S.* Liquid Crystal Dispersions, World Scientific, Singapore, 1995, 429 p.
- [4] *Y. Reznikov, A. Glushchenko, and Y. Garbovskiy*. Ferromagnetic and ferroelectric nanoparticles in liquid crystals, *Liquid Crystals with Nano and Microparticles (In 2 Volumes)* edited by Jan P F Lagerwall and Giusy Scalia, 637-693.
- [5] *Y. Garbovskiy and A. Glushchenko*. *Nanomaterials*, 2017, 7, 361-380.
- [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] *Y. Garbovskiy and I. Glushchenko*. Nano-Objects and Ions in Liquid Crystals: Ion Trapping Effect and Related Phenomena, *Crystals*, 2015, 5, p. 501-533.
- [8] *S. Schymura, J. H. Park, I. Dierking, and G. Scalia*. Carbon nanotubes in thermotropic low molar mass liquid crystals, *Liquid Crystals with Nano and Microparticles (In 2 Volumes)* edited by *Jan P F Lagerwall and Giusy Scalia*, Singapore, World Scientific, p. 603-630.
- [9] *H. Duran, B. Gazdecki, A. Yamashita, and T. Kyu*. Effect of carbon nanotubes on phase transitions of nematic liquid crystals, *Liquid Crystals*, 32, 2005, p. 815-821.
- [10] *J. Lagerwall, G. Scalia*. *Current Applied Physics*, 12, 2012, p. 1387-1412.
- [11] *T. D. Ibragimov, A. R. Imamaliyev, G. M. Bayramov*. 495, 2016, p. 60–68.
- [12] *A. R. Imamaliyev, M. A. Ramazanov, and S. A. Humbatov*. *J. Nanotechnol.* 2018, 9, p. 824–828.
- [13] *M. M. Vijatović, J. D. Bobić, B. D. Stojanović*. 40, 2008, 155-165, p. 235-244.
- [14] *J. Yu, J. Chu*. Nanocrystalline Barium Titanate, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by *H. S. Nalwa*, 2004, 6, p. 389–416.
- [15] *J. Cognard*. Alignment of nematic liquid crystals and their mixtures, *Gordon and Breach Science Publishers*, 1982, 77 p.
- [16] *S. Al-Zangana, M. Turner, and I. Dierking*. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121, 085105, p. 1-12.
- [17] *R. Basua and A. Garvey*. *EApplied Physics Letters*, 2014, 105, 151905, p. 1-5.

Sh.A. Humbatov

THE SIZE EFFECT OF BaTiO₃ PARTICLES ON DIELECTRIC PROPERTIES OF SMECTIC A LIQUID CRYSTALS WITH NEGATIVE DIELECTRIC ANISOTROPY

In this paper the influence of the size of submicron ferroelectric barium titanate particles on the dielectric properties of a smectic-A liquid crystal with negative dielectric anisotropy was studied by the method of low-frequency dielectric spectroscopy. It is shown that the addition of ferroelectric particles significantly increases only the longitudinal component of the dielectric constant. The larger the particle size, the greater this increase. Ferroelectric particles also influence on the

dispersion of the dielectric constant. The weak dispersion of the longitudinal component of the dielectric constant observed at low frequencies shifts towards higher frequencies. The magnitude of the shift increases with increasing particle size. The ferroelectric barium titanate particles shift the transverse component of the dielectric constant dispersion towards the low-frequency region and the magnitude of this shift almost does not depend on the particle size. The interpretation of the observed peculiarities on the base of existing models was given.

Ш.А. Гумбатов

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ $BaTiO_3$ ЧАСТИЦ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕКТИЧЕСКИХ А ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

В работе методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии исследовано влияние размера субмикронных сегнетоэлектрических частиц титаната бария на диэлектрические свойства смектического А жидкого кристалла с отрицательной диэлектрической анизотропией. Показана, что добавка сегнетоэлектрических частиц существенно увеличивает только продольную составляющую диэлектрической проницаемости. Чем больше размер частиц, тем больше это увеличение.

Сегнетоэлектрические частицы влияют также на дисперсии диэлектрической проницаемости. Слабая дисперсия продольной составляющей диэлектрической проницаемости, наблюдаемая при малых частотах, смещается в сторону больших частот. Величина смещения растет с ростом размера частиц. Сегнетоэлектрические частицы титаната бария смещают дисперсию поперечной составляющей диэлектрической проницаемости сторону малых частот, и величина этого смещения почти не зависит от размера частиц. Приводится интерпретация наблюдаемых закономерностей на основе существующих моделей.

Qəbul olunma tarixi: 19.05.2019