

## BaTiO<sub>3</sub> HİSSƏCİKLƏRİNİN MÜSBƏT DIELEKTRİK ANİZOTROPIYALI SMEKTİK A MAYE KRİSTALIN FAZA KEÇİDLƏRİNƏ TƏSİRİ

Ş.Ə. HÜMBƏTOV

Bakı Dövlət Universiteti, Az1148, Z.Xəlilov küç. 23  
e-mail: shirxan-humbatov@mail.ru

Diferensial skanedici kalorimetriya (DSC) metodunun köməyi ilə müxtəlif (100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm) ölçülü BaTiO<sub>3</sub> hissəciklərinin müsbət dielektrik anizotropiyalı smektik A maye kristalının faza keçidlərinə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, BaTiO<sub>3</sub> hissəcikləri nematik-izotrop faza keçidi temperaturunu artırır. Hissəciklərin ölçüləri böyüdükcə bu artım daha da çoxalır. Kristal-smektik A faza keçidinin temperaturunu isə azaldır. BaTiO<sub>3</sub> hissəcikləri kristal-smektik A faza keçidi entalpiyasını artırır. 100 nm ölçüdə bu artım daha böyük olur. Nematik-izotrop faza keçidi entalpiyası isə çox cüzi dəyişir: hissəciklərin 300 nm və 400 nm ölçülərində yuxarı qalxır, 200 nm və 500 nm ölçülərində isə aşağı sürüşür.

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

**PACS:** 42.70.Df; 6470.Nh; 65.90.+i.

### GİRİŞ.

Maye kristallar bərk cisimlərin və mayələrin bəzi xassələrini özündə birləşdirən və bunlar arasında aralıq fazaya (mezofaza) malik üzvi maddələrdir [1, 2]. Bu maddələr malik olduqları əhəmiyyətli fiziki xassələr sayəsində sənayedə geniş tətbiq imkanları tapmış və elmi tədqiqatçıların böyük maraq sahəsinə çevrilmişdirlər. Maye kristalların əsas tətbiq sahəsi displey sənayesi hesab edilərsə də, son dövrlər onların tətbiq imkanları (5G antenalarda, optik filtrlərdə, biosensordlarda, termometrlərdə, və s.) genişlənməkdədir [3, 4]. Sürətlə yeniləşən müasir texnoloji həyat digər sahələrdə olduğu kimi, maye kristal elmində də biliklərin dərinləşməsinə, yeni texnologiyaların yaranmasına zəmin yaradacaq yüksək parametrlə maye kristalların əldə olunmasını tələb edir. Yüksək tələbləri ödəyəcək maye kristal molekullarının sintezi kifayət qədər çətin və müəyyən məhdudiyyətlərlə bağlıdır. Lakin, nanotexnologiyanın inkişafı və müxtəlif növ funksional materialların maye kristal matrislərdə dispersiya edilərək kolloid sistemlərin hazırlanmasına başlandıqdan sonra, bir çox texnoloji problemlərin həlli istiqamətində uğurlu nəticələr əldə edilmişdir [5]. Elmi jurnallarda maye kristal kolloidlərin müxtəlif fiziki (elektrooptik, dielektrik, termik və s.) xassələrinə dair məqalələr kifayət qədər çoxdur, hətta bu məqalələrin sayı təmiz maye kristallara həsr olunmuş məqalələrin sayını günü gündən üstələyir [6-8]. Termotrop maye kristalların tətbiqi baxımından ən vacib parametrlərindən biri də onların maye kristallıq fazasının mümkün olduğu temperatur intervalının idarə olunması məsələsidir. Maye kristallarda funksional materialları dispersiya etməklə buna nail olmaq mümkündür. Spontan polyarizasiyaya malik seqnetoelektrik hissəciklər (Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> və BaTiO<sub>3</sub>) dispersiya edilmiş maye kristallarda bəzi qiymətli nəticələr alınır [8-10]. Rasna və başqalarının [11] işində göstərilir ki, BaTiO<sub>3</sub> hissəciklərinin konsentrasiyası artdıqca, nematik-izotrop faza keçidi temperaturu ( $T_{NI}$ ) azalır. Eyni nəticəni [12] işində də görmək olar. Kurochkin və başqaları 4,4'-pentilsiano-bifenilin (5CB) maye kristalına seqnetoelektrik Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> hissəcikləri əlavə etdikdə faza keçidi temperaturu qeyri-müntəzəm dəyişir [13]. Lin və başqaları tərəfindən, elektrik sahəsi tətbiq etməklə DSK metodu

ilə Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> hissəciklərinin 8CB maye kristalının faza keçidi temperaturunu öyrənilmişdir [14]. DSK metodunda göstərilmişdir ki, konsentrasiya artdıqca  $T_{NI}$  azalır, elektrik sahəsi tətbiq etdikdə isə kiçik konsentrasiyalarda  $T_{NI}$  artır. Kalorimetrik metodla müəyyən edilmişdir ki, BaTiO<sub>3</sub> hissəciklərini 8CB maye kristalında dispersiya etdikdə, aşağı konsentrasiyada nematik-izotrop faza keçidi temperaturu artır [15]. Müxtəlif fazaya malik maye kristallarda müxtəlif konsentrasiya və ölçüyə malik seqnetoelektrik zərrəciklərin (Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> və BaTiO<sub>3</sub>) dispersiya edilmiş kolloidlərin faza keçidlərinə təsirini araşdırdıqda məlum olur ki, yuxarıda qeyd olunan uyğunsuzluqlar ya zərrəciklərin aqreqasiyası hesabına, ya da aqreqasiyanın qarşısını almaq üçün istifadə edilmiş səthi aktiv maddələrin (məsələn, olein turşusu) hesabına baş verir. Nematik fazalı maye kristallardan fərqli olaraq smektik A fazaya malik maye kristallarda hissəciklərin aqreqasiyası imkanı daha az olur. Bu onunla izah olunur ki, smektik maye kristallar laylı quruluşa malikdir və yüksək özlülük nümayiş etdirirlər. Lakin, bu sahədə aparılmış tədqiqatlara nəzər saldıqda, əsasən, nematik fazaya malik maye kristallarla bağlı işlərə rast gəlinir və əksər işlərdə təcrübələr xarici elektrik sahəsinin təsiri altında xüsusi hazırlanmış dielektrik-temperatur qurğularında yerinə yetirilmişdir. Smektik A fazalı maye kristallarda kolloidlərə aid işlərdə isə təcrübələr daha çox ölçüsü 100 nm-dən kiçik olan seqnetoelektrik hissəciklərlə aparılır [10]. Məlumdur ki, bir çox hallarda, hissəciklərin ölçüsü 100 nm-dən böyük ölçülərdə, seqnetoelektrik xassəsi müşahidə olunur, yəni hissəciklər spontan polyarizasiyaya malik olur. Təqdim edilən işdə müsbət dielektrik anizotropiyaya malik maye kristalda dispersiya edilmiş müxtəlif ölçülü (100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm) BaTiO<sub>3</sub> hissəciklərinin maye kristalın faza keçidlərinə təsiri öyrənilmişdir.

### EKSPERİMENT.

Təqdim olunan işdə smektik A maye kristal matris olaraq *p*-nitrofenil *p*'-desiloksibenzoat turşusu və 4-siano-4'-pentilbifenilin maye kristallarının 1:1 mol nisbətində qarışığından istifadə olunmuşdur (şəkil 1). Bu qarışıq nisbətən geniş temperatur intervalında

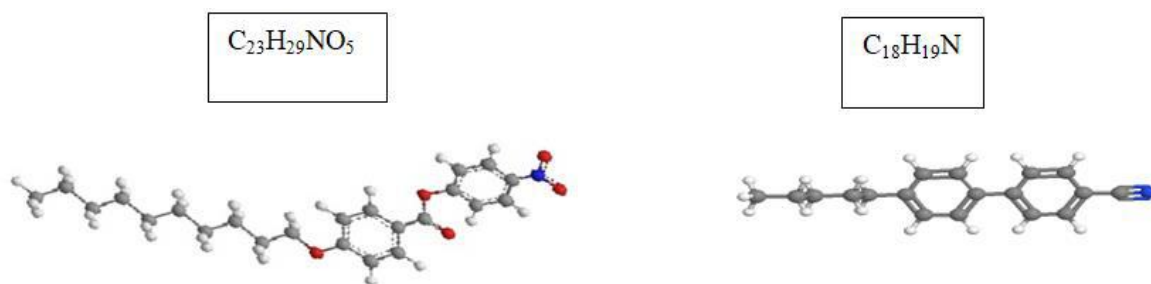
## BaTiO<sub>3</sub> HİSSƏCİKLƏRİNİN MÜSBƏT DİELEKTRİK ANİZOTROPIYALI MAYE KRİSTALIN FAZA KEÇİDLƏRİNƏ TƏSİRİ

(32,5°C-47°C) smektik A və dar temperatur intervalda (47°C-54.5°C) nematik maye kristal fazasına malik olur. Hər iki maye kristalın dipol qrupu molekulun uzun oxu boyunca yönəldiyi üçün, bu maye kristalın molekulu müsbət dielektrik anizotropiyalıdır.

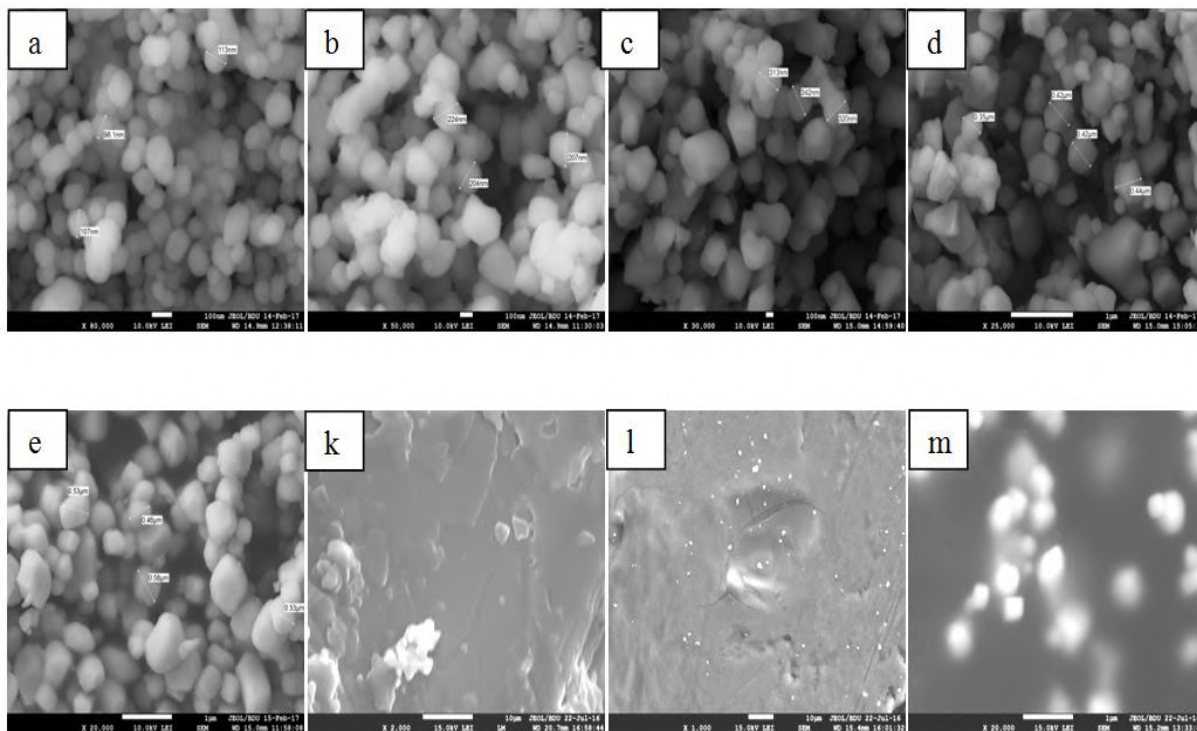
BaTiO<sub>3</sub> seqnetoelektrik hissəciklərinin (US-Nano, ABŞ firması) ölçü müxtəlifliyinə uyğun olaraq (100, 200, 300, 400 və 500nm) hər birinin ayrılıqda SEM (scanning electron microscopy) təsvirinə baxılmışdır (şəkil 2a-e). Kolloidin hazırlanması üçün BaTiO<sub>3</sub> hissəcikləri və maye kristal analitik tərzidə (model PW, Adam Equipment, Böyük Britaniya firması) 10<sup>-4</sup>q dəqiqliklə çəkilir və maye kristalın izotrop fazasında (75°C) qarışdırılır. Bu zaman BaTiO<sub>3</sub> hissəciklərinin ümumi kütləsi elə hesablanır ki, hər bir ölçü üçün bu hissəciklərin say konsentrasiyası eyni olsun (3·10<sup>9</sup>sm<sup>-3</sup>). Hazırlanmış kolloid izotrop fazada ultrasəs disperqatorunda (NATO CD-4800, Çin firması) 1 saat ərzində qarışdırılır və kolloidin temperaturu otaq temperaturuna qədər azalanadək bu qarışdırma

davam etdirilir. Nəticədə, BaTiO<sub>3</sub> nanohissəciklərinin maye kristalda bircins paylandığı stabil kolloid alınır (şəkil 2k-m).

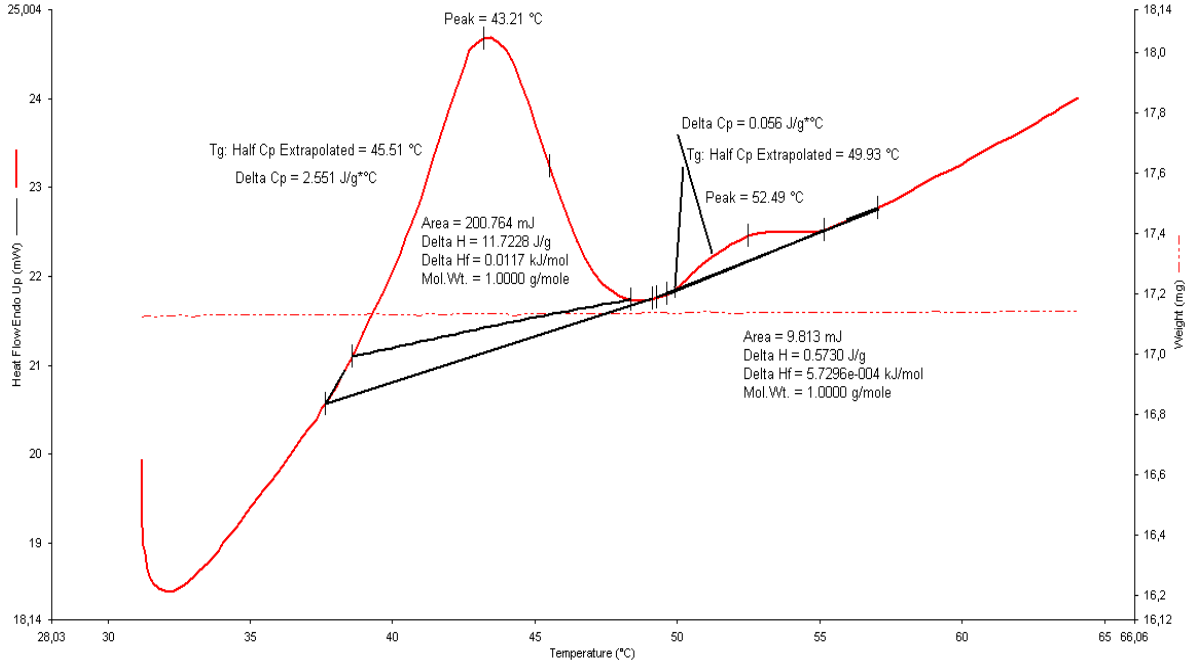
Təcrübədə işçi oblastı 30-1000°C və qızdırılma sürəti 5-20°C/dəq olan STA 6000 (PERKIN ELMER, ABŞ) diferensial skanedici kalorimetrindən istifadə olunmuşdur. Nümunələr 0,2 ml ölçüyə malik alüminium-oksid əsaslı tigələ yerləşdirilir. Proqram təminatı avtomatlaşdırılmış qaydada 10<sup>-3</sup>q dəqiqliyi ilə nümunə ilə dolu tigelin kütləsi ilə boş tigelin kütlə fərqini təyin edir. Sistemdə yanma məhsullarının sistemdən xaric edilməsi və kondensasiya prosesinin qarşısının alınması məqsədi ilə 20 ml/dəq sürət ilə arqon təsirsiz qazından istifadə edilmişdir. Tədqiq edilən nümunənin təbiəti ilə bağlı olaraq, təcrübə 30-65°C intervalında 5°C/dəq sürətlə qızdırılma rejimində yerinə yetirilmişdir. "Pyris Manger" proqram təminatından istifadə olunaraq kinetik parametrlər təyin olunmuşdur. Şəkil 3-də saf maye kristalın faza keçid temperaturlarını əks etdirən termoqram göstərilmişdir.



Şəkil 1. İstifadə edilmiş maye kristal molekullarının 3D sturkturu.



Şəkil 2. Nümunələrin SEM təsviri.



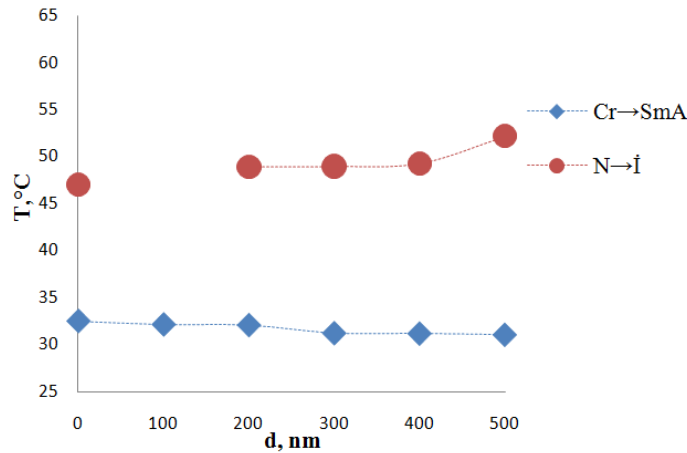
Şəkil 3. Təmiz maye kristalın qızdırılma rejimində çəkilmiş termoqramı.

### EKSPERİMENTAL NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ.

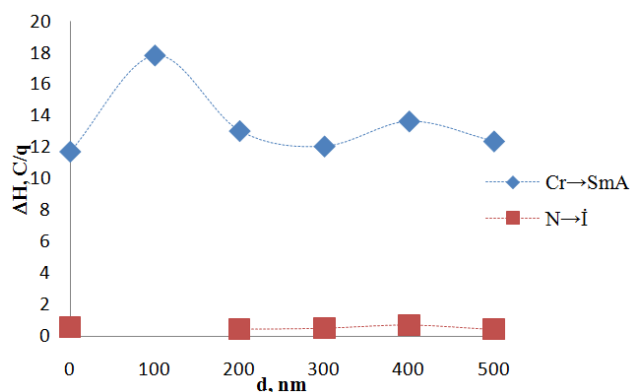
Şəkil 4-də nümunələrin kristal-smektik  $A(T_{CA})$  və nematik-izotrop ( $T_{NI}$ ) faza keçidi temperaturunun  $BaTiO_3$  hissəciklərinin ölçüsündən asılılıq qrafiki göstərilmişdir.  $T_{AN}$  smektik  $A$  – nematik keçidi temperaturu isə bəzi termoqramlarda çox cüzi hiss edilir, bunu smektik  $A$  - nematik faza keçid temperaturunun çox dar intervalda baş verməsi ilə izah etmək olar.  $BaTiO_3$  hissəcikləri kristal-smektik  $A$  faza keçidi temperaturunu ( $T_{CA}$ ) azaldır,  $BaTiO_3$  hissəciklərinin ölçüsü böyüdükcə bu azalma artır. 500 nm ölçülü  $BaTiO_3$  hissəcikləri üçün bu fərq  $\Delta T_{CA} = -1,46^\circ C$  bərabərdir.  $T_{NI}$  nematik-izotrop faza keçidi temperaturuna  $BaTiO_3$  hissə-

cikləri daha kəskin təsir göstərir, belə ki, keçid temperaturunu artırır və hissəciklərin ölçüsü böyüdükcə bu artım daha da böyük olur. 500 nm ölçülü  $BaTiO_3$  hissəcikləri halında bu artım  $\Delta T_{NI} = +5,19^\circ C$  təşkil edir. 100 nm ölçülü  $BaTiO_3$  hissəcikləri olan nümunələrdə isə nematik-izotrop keçidi görünmür.

Şəkil 5-də isə nümunələrin  $\Delta H_{CA}$  kristal-smektik  $A$  və  $\Delta H_{NI}$  nematik-izotrop faza keçidi entalpiyası göstərilmişdir.  $BaTiO_3$  hissəcikləri nematik-izotrop faza keçidi entalpiyasına cüzi təsir göstərir. Kristal-smektik  $A$  faza keçidlərində  $BaTiO_3$  hissəciklərinin ölçüsündən asılı olaraq entalpiyaların dəyişməsi uyğunluğu müşahidə olunmur. Lakin 100 nm ölçülü  $BaTiO_3$  hissəcikləri olan nümunədə isə kəskin (1.52 dəfə) artım görünür.



Şəkil 4. Təmiz maye kristalın və  $BaTiO_3$ +MK kolloidlərinin faza keçidi temperaturlarının  $BaTiO_3$  hissəciklərinin ölçüsündən asılılıq qrafiki: dairelər -  $T_{NI}$  nematik-izotrop faza keçidi temperaturu, romblar -  $T_{CA}$  kristal-smektik  $A$  faza keçidi temperaturu.

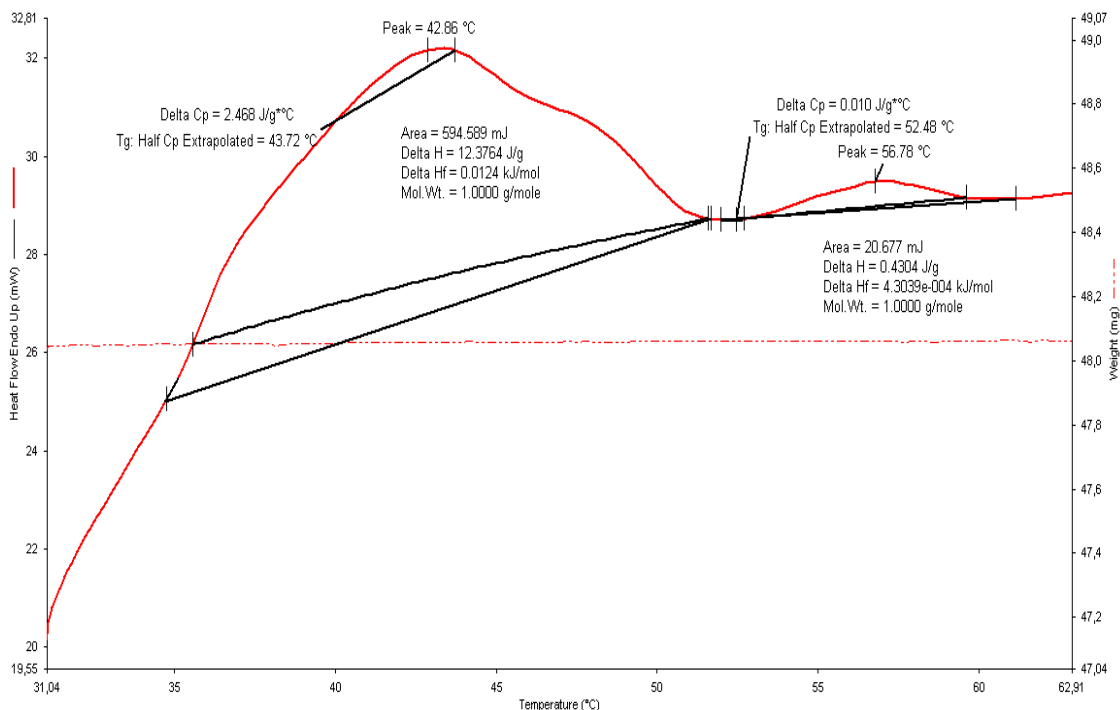


Şəkil 5. Təmiz maye kristalın və BaTiO<sub>3</sub>+MK kolloidlərinin faza keçidi entalpiyalarının BaTiO<sub>3</sub> hissəciklərinin ölçüsündən asılılıq qrafiki: kvadratlar  $\Delta H_{N-1}$  nematik-izotrop faza keçidi entalpiyaları, romblar -  $\Delta H_{Cr}$  kristal-smektik A faza keçidi entalpiyaları.

Cədvəl 1.

Təmiz maye kristalın və müxtəlif ölçülü BaTiO<sub>3</sub> hissəcikləri əlavə olunmuş maye kristalların faza keçidi temperaturlarının və entalpiyalarının qiymətləri

$d, nm$	$T_{Cr-SmA}, ^\circ C$	$\Delta H_{Cr-SmA}, C/q$	$T_{N-1}, ^\circ C$	$\Delta H_{N-1}, C/q$
0	32,5	11,7228	47	0,573
100	32,14	17,8573		
200	32,07	13,0373	48,95	0,4543
300	31,21	12,0563	48,97	0,5158
400	31,17	13,651	49,3	0,705
500	31,04	12,3764	52,19	0,4304



Şəkil 6. 500 nm ölçülü BaTiO<sub>3</sub> hissəciklərinin maye kristalda dispersiyasından alınmış kolloidin qızdırılma rejimində çəkilmiş termoqramı

Cədvəl 1-də təmiz maye kristalın və müxtəlif ölçülü BaTiO<sub>3</sub> hissəcikləri əlavə edilmiş kolloidlərin kristal-smektik A və nematik-izotrop faza keçidlərinin

keçid temperaturları və entalpiyalarının qiyməti göstərilmişdir

Nəticələrin izahı bu istiqamətdə aparılmış təcrübələrə və təcrübələri izah edən modellərə əsaslanaraq aparıla bilər. Seqnetoelektrik hissəciklərin çox zəif konsentrasiya miqdarında maye kristallara əlavə edildikdə faza keçidlərinə üç effektin (hissəciklərlə maye kristal molekulları arasında qarşılıqlı təsir, ion və hissəciklərin polyarizasiyası) təsiri müşahidə olunur [16]. DSK metodu ilə faza keçidlərinin analizi zamanı ion effekti müşahidə olunmur. Bizim təcrübədə isə qalan iki effekt nəzərə alınmışdır. Böyük konsentrasiyalarda hissəciklərin aqreqasiyası hesabına fərqli nəticələr əldə edilir ki, bu nəticələrə də münasibət birqiyəmətlilik deyildir. Təcrübədə istifadə edilmiş maye kristalın xüsusiyyətinə uyğun olaraq demək olar ki, kristal-smektik A faza keçidi I növ güclü faza keçidinə malikdir. Smektik A nematik faza keçidi isə bizim nümunədə BaTiO<sub>3</sub> hissəciklərinin 500 nm ölçüsündə çox zəif hiss edilir (şəkil 6).

Nematik-izotrop keçidi zəif I növ faza keçididir. BaTiO<sub>3</sub> hissəciklərinin kristal-smektik A faza keçidini daha da gücləndirməsi (keçid entalpiyasını artırması) oriyentasiya nizam parametrisinin artması ilə izah olunur.

Kristal-smektik A faza keçidi temperaturunun azalması [17] işində verilən nəzəriyyə ilə izah oluna bilər. Nematik-izotrop faza keçidinin temperatur artması isə (1) düsturuna görə [18] izah oluna bilər.

$$T_{NI} = 1.03 \times \frac{\phi_{NP} \Delta \epsilon P^2}{135 k_B \rho_{LC} \epsilon_0 \epsilon^2} \quad (1)$$

Hissəciklərin daha böyük ölçüdə spontan polyarizasiyasının daha böyük qiymət alması ilə bağlı [19] faza keçidi temperaturu daha da artır.

- 
- [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 vol. set, 1998, 2591p.
- [2] L. Blinov. Structure and Properties of liquid Crystals, Springer, Heidelberg, London, New York, 2011, 458p.
- [3] D.K. Yang and S.T. Wu. Fundamentals of Liquid Crystal Devices, John Wiley & Sons, Ltd., 2006, 378 p.
- [4] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto. Angew. Chem. Int. Ed. 45, 2005, 38-68.
- [5] Drzaic, S. Paul. Liquid Crystal Dispersions, World Scientific, Singapore, 1995, 429 p.
- [6] J.P.F. Lagerwall, G. Scalia. Liquid crystals with nano and microparticles, World Scientific, Singapore, 2016, 944 p.
- [7] Y. Shen, I. Dierking. Perspectives in Liquid-Applied Sciences, 2019, 9(12), 2512.
- [8] Y. Jian, C. Junhao. Nanocrystalline Barium Titanate, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, 2004 by American Scientific Publishers, Volume 6: 389 p.
- [9] 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.
- [10] Y. Garbovskiy and A. Glushchenko. Ferroelectric Nanoparticles in Liquid Crystals: Recent Progress and Current Challenges, Nanomaterials 2017, 7(11), 361.
- [11] M.V. Rasna, L. Cmok, D.R. Evansc, A. Mertelj and S. Dhara. Liquid Crystals, 2015, vol. 42, N7, 1059-1067.
- [12] M. Mishra, R.S. Dabrowski, R. Dhar. J. Mol. Liq. 2016, 213, 247-254.
- [13] O. Kurochkin, H. Atkuri, O. Buchnev, A. Glushchenko, O. Grabar, R. Karapinar, V. Reshetnyak, J. West, Y. Reznikov. Condens. Matter Phys. 2010, 13, 33701.
- [14] Y. Lin, A. Daoudi, A. Segovia-Mera, F. Dubois, C. Legrand, R. Douali. Phys. Rev. E 2016, 93, 062702.
- [15] K.P. Sigdel, G.S. Iannacchione. Chem. Phys. 2013, 139, 204906.
- [16] Y. Lin, R. Douali, F. Dubois, A. Segovia-Mera, and A. Daoudi. Eur. Phys. J. E, 2015, 38: 103.
- [17] M.V. Gorkunov, M.A. Osipov. Soft Matter Mean-eld theory of a nematic liquid crystal doped with anisotropic nanoparticles 7, 4348, 2011.
- [18] L.M. Lopatina and J.V. Selinger. Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys., 2011, 84, 041703
- [19] Ş.Ə. Hümbətov, M.Ə. Ramazanov, A.R. İmaməliyev, Z.Ə. Ağamaliyev, M.N. Mirzəyev. Azərbaycan Fizika Jurnalı, 2017, 23:2, 15-19.

Sh.A. Humbatov

### INFLUENCE OF BaTiO<sub>3</sub> PARTICLES ON THE PHASE TRANSITIONS OF SMECTIC A LIQUID CRYSTAL WITH POSITIVE DIELECTRIC ANISOTROPY

The influence of BaTiO<sub>3</sub> different size particles on phase transitions of smectic A liquid crystal with positive dielectric anisotropy is investigated by DSC method. It is shown that BaTiO<sub>3</sub> particles increase the temperature of the nematic-isotropic phase transition. This increase becomes larger with increase of particle size. BaTiO<sub>3</sub> particles also decrease the temperature of A crystal-smectic phase transition. BaTiO<sub>3</sub> particles increase the enthalpy of the crystal-smectic A. phase transition. This increase is the largest at particle size 100nm. The enthalpy of the nematic-isotropic phase transition changes insignificantly: enthalpy grows slightly at the particle size 300 nm and 400 nm, and it weakly decreases at the particle size 300 nm and 400 nm.

**Ш.А. Гумбатов**

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ BaTiO<sub>3</sub> НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ СМЕКТИЧЕСКОГО А ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА С ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ**

Методом ДСК исследовано влияние частиц BaTiO<sub>3</sub> различных размеров на фазовые переходы смектического *A* жидкого кристалла с положительной диэлектрической анизотропией. Показано, что частицы BaTiO<sub>3</sub> увеличивают температуру фазового перехода нематик-изотроп. С увеличением размеров частиц это увеличение становится еще больше. Частицы BaTiO<sub>3</sub> снижают также температуру фазового перехода кристалл-смектик *A*. Частицы BaTiO<sub>3</sub> увеличивают энтальпию фазового перехода кристалл-смектический *A*. При размере частиц 100 нм это увеличение наибольшее. Энтальпия фазового перехода нематического-изотроп меняется незначительно: при размере частиц 300 нм и 400 нм энтальпия слабо растет, при размере частиц 300 нм и 400 нм она слабо падает.

*Qəbul olunma tarixi: 04.11.2019*