

MƏNFİ DIELEKTİRİK ANİZOTROPİYALI SMEKTİK A MAYE KRİSTALIN ELEKTRO-OPTİK XASSƏLƏRİNƏ BaTiO₃ HİSSƏCİKLƏRİNİN ÖLÇÜ EFFEKTİNİN TƏSİRİ

A.R. İMAMƏLİYEV¹, M.Ə. RAMAZANOV², G.M. BAYRAMOV²,
Ş.Ə. HÜMBƏTOV²

¹AMEA-nın adına Fizika İnstitutu, Az-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 131

²Bakı Dövlət Universiteti, Az1148, Z.Xəlilov küç. 23

e-mail: shirxan-humbatov@mail.ru

İşdə elektro-optik yuvacığın volt-lümen xarakteristikasının ölçülməsi metodu ilə submikron ölçülü (100-500 nm) seqnetoelektrik BaTiO₃ hissəciklərinin mənfı dielektrik anizotropiyalı smektik A maye kristalda baş verən homeotrop-planar (Frederiks) keçidinə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, BaTiO₃ hissəcikləri (500nm) Frederiks keçidinin astana gərginliyini ~1,7 dəfə aşağı salır. Alınan nəticələrin polyarlaşmış seqnetoelektrik hissəciklərin yaratdığı lokal sahə konsepsiyası çərçivəsində izahı verilmişdir.

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

Display sənayesinin ən vacib tələblərindən biri maye kristalların idarəetmə gərginliyini aşağı salmaqdır [1-3]. Bu problemin bir həlli yolu maddi parametrlərin yaxşılaşdırılması (dielektrik nüfuzluğunun anizotropiyasını artırmaq, elastik sabitlərin qiymətini aşağı salmaq və s.) üçün aparılan məqsədyönlü sintezdir. Digər daha səmərəli üsul isə maye kristala funksional zərrəciklər daxil etməklə onun maddi parametrlərini modifikasiya etməkdir. Məhz buna görə, elmi ədəbiyyatlarda son vaxtlar nematik maye kristalların kolloidlərinə dair elmi araşdırmaların artması müşahidə olunur. Əyilə bilən displeylərdə istifadə olunan polimerdə dispersiya olunmuş maye kristallarda mikron ölçülü maye kristal damcılarını paylanmışdır [4]. Kolloidal maye kristal kompozitlərdə isə tərsinə, submikron ölçülü müxtəlif təbiətli (ferromaqnit, seqnetoelektrik, metal və s) hissəciklər, həmçinin karbon nanoboruları, fullerenlər maye kristal mühitdə dispersiya olunur [5-7]. Bu hissəciklərin hətta kiçik miqdarda maye kristala əlavə olunması sonuncunun xassələrində əhəmiyyətli dəyişikliklər yaradır və bir çox hallarda keyfiyyətcə yeni effektlərin meydana çıxmasına səbəb olur. Xüsusilə tərkibində az miqdarda seqnetoelektrik barium titanat (BaTiO₃) hissəcikləri olan nematik maye kristal kolloidlərdə maraqlı effektlər baş verir [8-10]. BaTiO₃ hissəcikləri əlavə olunmuş 4-,4'-penticsianibifenil (5CB) maye kristalının izotrop fazasında yaddaşlı elektromexaniki effekt müşahidə olunur [11]. Seqnetoelektrik nanohissəciklər nematik maye kristalın dielektrik anizotropiyasını artırmaqla Frederiks effektinin (elektro-optik effektin) astana gərginliyini azaldır və sistem xarici elektrik sahəsinin işarəsinə həssas olur [12]. BaTiO₃ hissəciklərinin əlavə olduğu 5CB maye kristalında Fredriks effekti ən azı iki mərhələdə baş verir [13-15].

Nematik maye kristal əsasında kolloid hazırlayarkən seqnetoelektrik hissəciklərin aqreqasiyasının qarşısını almaq məqsədi ilə kolloidə əlavə olaraq 1-2 % stabilizator (məsələn, olein turşusu) daxil edilir. Bir çox hallarda olein turşusu maye kristalın maddi parametrlərini

rini arzu olunmaz istiqamətdə pisləşdirir, məsələn, maye kristalın şəffaflaşma nöqtəsini aşağı sürüşdürür [16]. Kolloiddə matris olaraq smektik maye kristal istifadə olunduqda stabilizatora ehtiyac qalmır. Bunun səbəbi odur ki, bir istiqamətdə translyasiya nizamının olduğu smektik maye kristallarda özlülük çox böyük olur və bu seqnetoelektrik hissəciklərin birləşərək çökməsinin qarşısını alır. Digər tərəfdən, özlülüynün böyük qiyməti smektik maye kristalda Frederiks effektinin yaddaşla baş verməsinə səbəb olur ki, bu da onları informasiyanı yazmaq və yadda saxlamaq üçün perspektivli materiallar sırasına daxil edir. Bu üstünlüklərinə baxmayaraq smektik maye kristalda baş verən elektro-optik effektin astana gərginliyi nematiklərlə müqayisədə təxminən bir-iki tərtib böyük olur. Smektik A maye kristala BaTiO₃ əlavə edildikdə, Frederiks effektinin astana gərginliyi kəskin azalır [17].

Bu işdə mənfı dielektrik anizotropiyalı smektik A maye kristala (C2 kommersiya markası) müxtəlif ölçülü BaTiO₃ hissəcikləri əlavə etməklə onda baş verən homeotrop – planar keçidinin astana gərginliyinin necə dəyişməsi eksperimental tədqiq olunmuşdur.

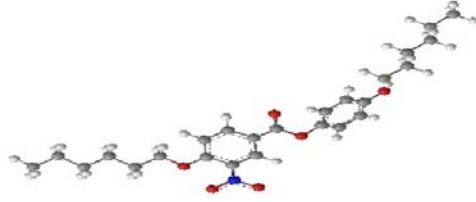
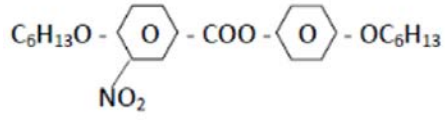
EKSPERİMENT

Təcrübədə maye kristal olaraq geniş temperatur intervalında (30.5°C–dən 71°C-ə qədər) smektik A fazasına malik olan 4-hekilossi 3-nitrobenzoy turşusunun 4'-heksilokibenzoy turşusu götürülmüşdür.

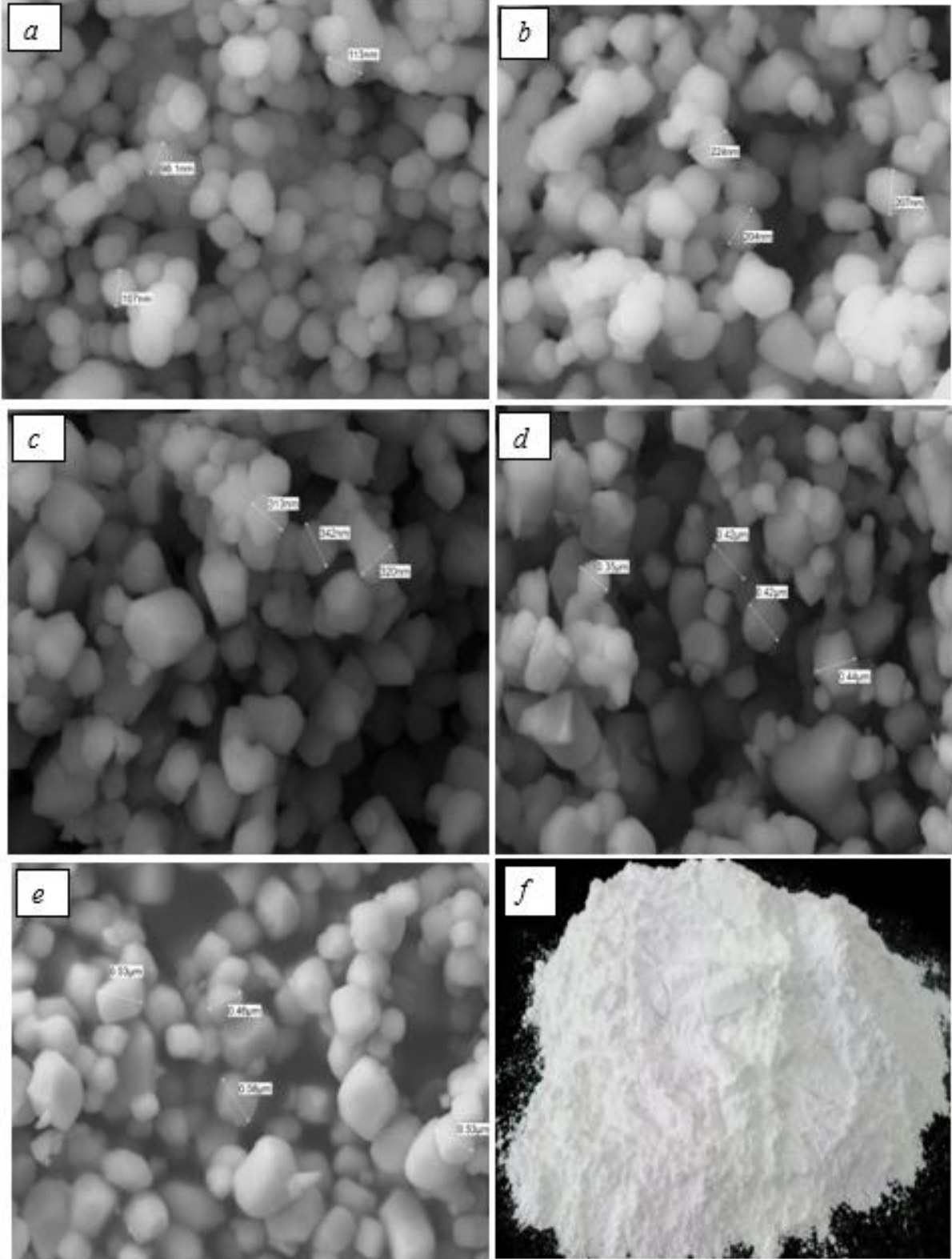
Güclü eninə yönəlmiş nitrofenil qrupu maye kristalın böyük mənfı dielektrik anizotropiyasını yaradır:

$$\varepsilon_{||} = 4,2, \varepsilon_{\perp} = 12,6, \Delta\varepsilon = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp} = -8,4.$$

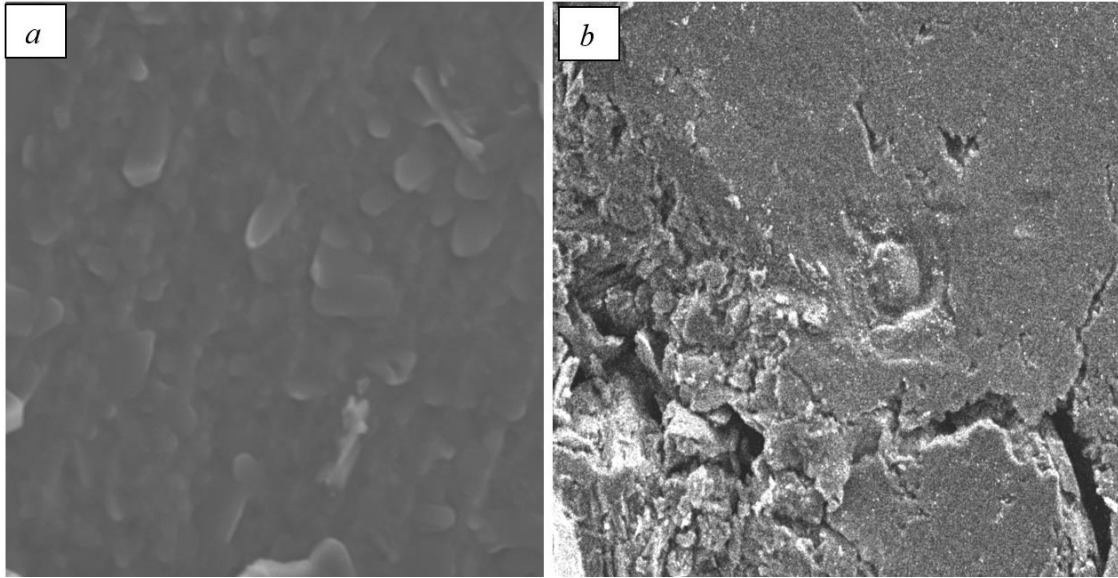
Kolloidlərdə beş fərqli ölçüdə (100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm və 500 nm) BaTiO₃ hissəciklərindən istifadə olunmuşdur. Təmiz BaTiO₃ hissəciklərindən ibarət tozun JEOL JSM7600F skanedici elektron mikroskopunda çəkilməmiş təsvirləri göstərir ki, hissəciklər kifayət qədər monodispersdir.



Şəkil 1. C2 maye kristal molekulunun kimyəvi quruluşu və üçölçülü təsviri



Şəkil 2. BaTiO₃ hissəciklərinin SEM görüntüsü (a-e); BaTiO₃ hissəciyinin real təsviri (f).



Şəkil 3. Saf smektik A maye kristal (a) və maye kristalda dispersiya edilmiş BaTiO₃ hissəciyindən alınmış kolloidin SEM mənzərəsi (b).

BaTiO₃ hissəciklərinin satışını həyata keçirən US Nano firmanın təqdim etdiyi texniki parametrlərə dair məlumatlarda 100 nm ölçülü hissəciklər kubik kristal qəfəsə malikdirlər, yəni onlarda spontan polarizasiya olmamalıdır. Digər hissəciklər (200nm, 300nm, 400nm və 500 nm) isə tetraqonal kristal qəfəsə yəni spontan polarizasiyaya malikdirlər.

BaTiO₃ hissəciklərinin smektik A maye kristalda paylanması texnologiyası əvvəlki işlərdə təsvir olunmuşdur [15] və alınan kolloidləri SEM mənzərəsi təstiq edir ki, hər hansı stabilizatorlardan istifadə olunmamasına baxmayaraq hissəciklərin aqreqasiya dərəcəsi böyük deyil, yəni paylanma kifayət qədər keyfiyyətli hesab etmək olar (şəkil 3).

Maye kristalın və elektrooptik xassələrinin tədqiqi elektrooptik yuvacığın köməyi ilə aparılır (şəkil 4). Elektrooptik yuvacıq təbəqəli (sendviç) quruluşa malik olub, bir-birindən dielektrik arakəsmə ilə ayrılmış, daxili səthi şəffaf və keçirici (nazik In₂O₃) təbəqə ilə örtülmüş iki paralel müstəvi şüşə lövhədən ibarətdir.

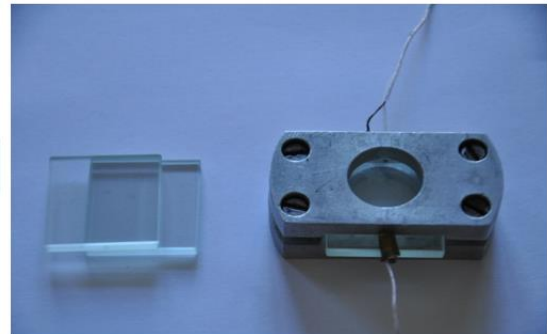
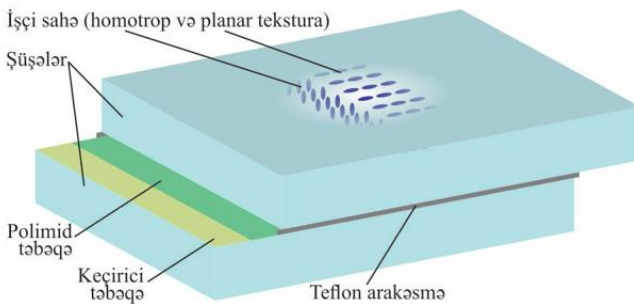
Homeotrop tekstura (maye kristalın molekulları səthə perpendikulyar olur) almaq üçün keçirici təbəqənin üzərinə nazik orientant təbəqəsi çəkilir. Bu ekspe-

rimətdə orientant təbəqə olaraq polimid lakı istifadə edilmişdir.

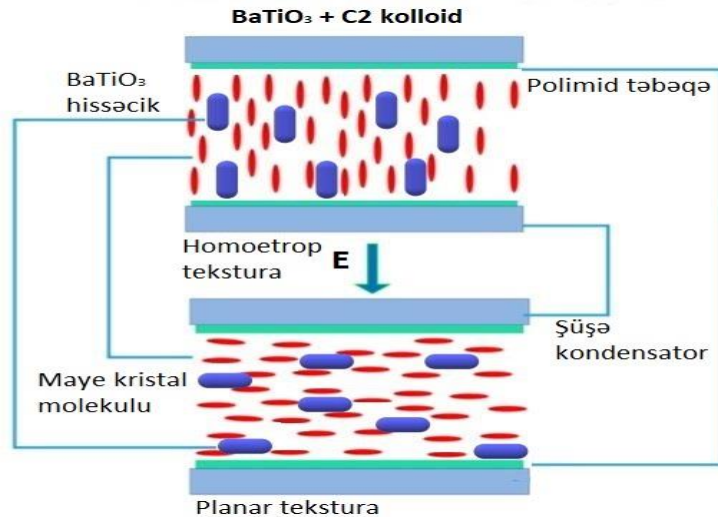
Ölçmələr 18 mkm qalınlıqlı elektro-optik yuvacıqda və 32±0,1°C temperaturda yerinə yetirilmişdir. Temperaturun sabit saxlanması SYL-1512/TC-K3 termorequlyatorundan istifadə olunmuşdur. Homeotrop-planar keçidin astana gərginliyi optik mikroskopda vizual şəkildə təyin edilmişdir. 5B-34 sabit gərginlik mənbəyindən elektro-optik yuvacığa verilən gərginlik 5 V addımla artırılır.

Müəyyən gərginlikdən başlayaraq qara fonda ağ nöqtələr (rüşeymlər) yaranır və onlar böyüməyə başlayır. Rüşeymlərin yarandığı gərginlik homeotrop-planar keçidin astana gərginliyi olaraq götürülür. Dəqiqliyi artırmaq üçün fotodiod (SF-3) vasitəsi ilə elektro-optik yuvacıqdan keçən işığın gərginlikdən asılılıq qrafikindən (volt-lümen xarakteristikası) istifadə olunmuşdur.

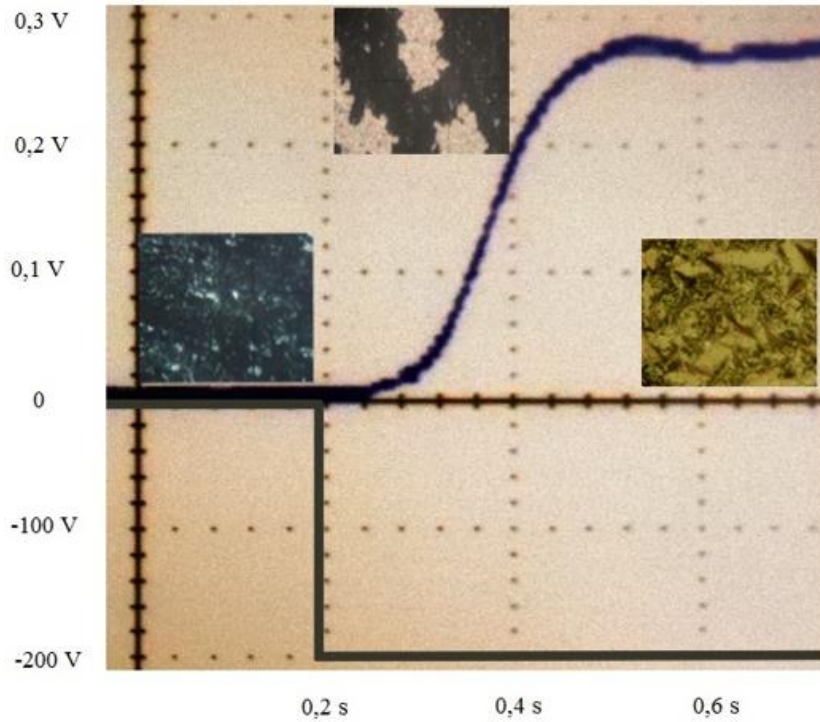
Homeotrop-planar keçid müddəti verilmiş gərginlikdə yuvacığın optik reaksiyasından (ışıqburaxmanın zamanından asılılığından) tapılır. Bu asılılıq HANTEK 6022B rəqəmsal yaddaşlı osilloqrafının köməyi ilə çəkilmişdir



Şəkil 4. Elektrooptik yuvacığın sxemi və real təsviri.



Şəkil 5. Elektrooptik yuvacığın sxemi və real təsviri.



Şəkil 6. Homeotrop-planar keçid müddətinin gərginlikdən asılılığı.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Ölçmə nəticəsində alınan nəticələr aşağıdakı cədvəldə əks etdirilmişdir:

Cədvəl 1.

Nümunə	Təmiz SmA	SmA+BaTiO ₃ (100 nm)	SmA+BaTiO ₃ (200 nm)	SmA+BaTiO ₃ (300 nm)	SmA+BaTiO ₃ (400 nm)	SmA+BaTiO ₃ (500 nm)
U_{th}, V	230	220	180	160	145	135
τ, san	1,6	1,3	0,18	0,22	0,28	0,35

Cədvəldəki verilənlər aşağıdakı kimi dəyərləndirilə bilər:

1) smektik A maye kristala BaTiO₃ hissəciklərinin əlavə olunması homeotrop-planar keçidin astana gərginliyini

aşağı salır və hissəciklərin ölçüsü böyüdükcə bu azalma daha da güclənir;

2) 100 nm ölçülü hissəciklər istisna olmaqla BaTiO₃ hissəcikləri homeotrop-planar keçidin müddətini kəskin azaldır. 200 nm ölçülü BaTiO₃ hissəcikləri halında

bu effekt maksimum olur (9 dəfə) və hissəciklərin ölçüsü artdıqca bir qədər zəifləyir. Mənfə dielektrik anizotropiyasına malik smektik A maye kristalda baş verən homeotrop – planar keçid xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə təsadüfi defektlərdə rüşeymlərin yaranması, onların böyüməsi və bir-birini örtməsi şəklində baş verir. Parodi nəzəriyyəsinə görə bu keçidin astana gərginliyi [18]

$$U_{th}^2 = \frac{W_a d}{2\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon| l} \quad (1)$$

düsturu ilə təyin olunur.

Burada l - maye kristal molekulunun uzunluğu, d – elektrooptik yuvacığın qalınlığı, $\Delta\varepsilon$ - maye kristalın və ya kolloidin dielektrik nüfuzluğunun anizotropiyası, W_a - elastik eneji ilə disklinasiyaların və dislokasiyaların yaranması ilə bağlı enerjilərin cəmidir. Qeyd edək ki, disklinasiya dedikdə maye kristal molekullarının yönəlməsi ilə bağlı defektər (singulyarlıqlar), dislokasiya dedikdə isə smektik layların periodikliyinə pozulması ilə bağlı defektlər nəzərdə tutulur.

Əvvəlki tədqiqatlarda BaTiO₃ hissəcikləri C2 maye kristalının dielektrik anizotropiyasının mütləq qiymətini azaldır [19]. Onda (1) düsturuna görə homeotrop-

$$p = \frac{4\pi R^3}{3} \cdot P_S \approx \frac{4 \cdot 3 \cdot (10^{-7} m)^3}{3} \cdot 0,1 \frac{C}{m^2} = 4 \cdot 10^{-22} C \cdot m \quad (3)$$

Burada hissəciklərin radiusu $100 \text{ nm} = 10^{-7} m$, spontan polyarizasiya vektorunun modulu isə $0,1 \text{ C/m}^2$ götürülmüşdür.

p dipol momentinə malik olan zərrəciyin ondan r məsafədə yaratdığı elektrik sahəsinin intensivliyi

$$E_{FNP} \approx \frac{4 \div 10^{-22}}{4 \cdot 3 \cdot 10^{-11} \cdot (5 \cdot 10^{-7})^3} \cdot 2 \approx 5 \cdot 10^7 \frac{V}{m} = 50 \frac{V}{mkm} \quad (5)$$

alınır ki, bu da maye kristal molekullarını döndərmək üçün kifayətdir.

Beləliklə məlum olur ki, BaTiO₃+ C2 kolloidi halında homeotrop-planar keçidinin astana gərginliyinin təmiz C2 smektik maye kristalı ilə müqayisədə az olması polyarlaşmış BaTiO₃ hissəciklərinin yaratdığı lokal sahə ilə bağlıdır. Zərrəciklərin ölçüsü böyüdükcə (3) düsturuna görə, onun dipol momentini artır və səthi yaxınlığında yaratdığı lokal sahə də güclənir. Bu isə daha az gərginliklərdə homeotrop-planar keçidin yaranmasına səbəb olur (Cədvəl 1).

Yuxarıda qeyd olundu ki, elektro-optik yuvacıda baş verən homeotrop-planar keçid müəyyən defektlərdən rüşeym şəklində başlayıb böyüyür və proses bu ərazilər bir-birini örtənə qədər davam edir. Aydın ki, keçid müddəti ilkin rüşeymlərin sayından və onların divarının böyümə sürətindən asılıdır.

Smektik A maye kristala barium titanat hissəcikləri əlavə etdikdə, rüşeymlərin sayı artır, çünki bu hissəciklər rüşeymlərin yarandığı defekt rolunu oynayır. Ona görə də C2+BaTiO₃ kolloidində homeotrop-

planar keçidin astana gərginliyi artmalıdır. Lakin eksperimental nəticələr bunun əksini deyir. Bu ziddiyyət ya Parodi düsturunun kolloid halında tətbiq olunma bilmədiyi, ya da düsturdakı W_a kəmiyyətinin qiymətinin kəskin azalması ilə bağlıdır. Bu Reznikovun [9] və başqalarının [12] irəli sürdüyü lokal sahə konsepsiyası ilə izah oluna bilər.

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, submikron ölçülü BaTiO₃ hissəcikləri xarici elektrik sahəsi olmadıqda polidomen struktura malikdirlər və onlarda qalıq polyarizasiya çox kiçik olur. Xarici sahənin təsiri ilə bu hissəciklər, qismən də olsa, monodomen hala keçir [20]. Elektro-optik yuvacığa 100 V tərtibində gərginlik verdikdə bu hissəciklərin olduğu yaranan elektrik sahəsinin intensivliyi

$$E_{ext} = \frac{U}{d \cdot \varepsilon_{\perp}} \approx \frac{100 \text{ V}}{2 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot 5} = 10^6 \frac{V}{m} \quad (2)$$

tərtibində olur.

Bu sahə seqnetoelektrik BaTiO₃ hissəciklərini polyarlaşdırmaq üçün kifayət edir. BaTiO₃ hissəciklərinin sferik formada olduğunu qəbul etsək, onların əldə etdiyi dipol momentini qiymətləndirmək olar:

$$E_{FNP} = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0 r^3} (3\cos^2\theta - 1) \quad (4)$$

düsturu ilə təyin olunur.

Polyarlaşmış hissəciklərin oxu boyunca ($\theta = 0$) onların səthi yaxınlığında ($r=0,5 \text{ mkm}$) bu sahənin intensivliyi

planar keçidinin sürəti təmiz C2 maye kristalı ilə müqayisədə artır (keçid müddəti azalır).

Keçid müddətinə təsir edən digər faktor planar ərazilərin divarının böyümə sürətidir ki, xarici gərginliklə astana gərginliyi arasındakı fərqdən ($U-U_{th}$) asılıdır: bu fərq nə qədər böyük olarsa, rüşeym divarının böyümə sürəti bir o qədər böyük, keçid müddəti isə bir o qədər kiçik olar.

Beləliklə, homeotrop haldan planar halakeçid müddəti BaTiO₃ hissəciklərinin sayından və yaratdıqları lokal sahənin intensivliyindən asılıdır. Həcm payının eyni bir qiymətində hissəciklərin ölçüsü kiçildikdə, bir tərəfdən, onların sayı artır və bu keçid sürətinə müsbət təsir edir, digər tərəfdən isə BaTiO₃ hissəciklərinin yaratdığı lokal sahə zəifləyir və bu keçid sürətinə mənfə təsir edir. Cədvəl 1 göstərir ki, bu iki əks (rəqabətəddici) faktorda dominant rol birinci oynayır. 100 nm ölçülü BaTiO₃ hissəcikləri halındakı istisna bu hissəciklərin seqnetoelektrik xassəsinin zəif olması və ya heç olması ilə bağlıdır.

- [1] *M.G. Tomilin and G.E. Nevskaya*. Liquid Crystal Displays [in Russian], Publishing House of Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 2010.
- [2] *H.C. Robert*. Liquid Crystal Displays: Fundamental Physics and Technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2011.
- [3] *Quan Li*. Liquid crystals beyond displays: chemistry, physics, and applications”, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012, 573 pp.
- [4] *F. Brochard, P.G. de Gennes*. Le Journal de Physique, 1970, vol. 7.
- [5] *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.
- [6] *H. Duran, B. Gazdecki, A. Yamashita, and T. Kyu*. 2005, 32, p. 815-821.
- [7] *J. Lagerwall, G. Scalia*. Current Applied Physics, 2012, 12, p. 1387-1412.
- [8] *Y. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, J.L. West*. 2003, App. Phys. Lett., 82, p. 1917
- [9] *Y. Reznikov, A. Glushchenko, Y. Garbovskiy*. Ferromagnetic and ferroelectric nanoparticles in liquid Crystals, Liquid Crystals with Nano and Microparticles (in 2 Volumes) edited by *J. Lagerwall, G. Scalia*, 2016, p. 657-693.
- [10] *T.D. Ibragimov*. Journal of Applied Spectroscopy, 2009, 76, p. 793–796.
- [11] *R. Basu*. Phys.Rew E 89, 2014, 022508, p. 1-5.
- [12] *R. Basua and A. Garvey*. Applied Physics Letters, 2014,105, 151905, 1-5
- [13] *M. Gupta, I. Satpathy, A. Roy, R. Pratibha*. J. Colloid Inter Sci. 2010;352:292–298.
- [14] *T.D. Ibragimov, A.R. Imamaliyev, G.M. Bayramov*. Ferroelectrics, 2016, 495, p. 60–68.
- [15] *Sh. Humbatov, M. Ramazanov, A. İmamaliyev*. Molecular Crystals, and Liquid Crystals, 2017, 646:1, p. 263-267.
- [16] *M.V. Rasna, L. Cmok, D.R. Evansc, A. Merteljd and S. Dhara*. Liquid Crystals, 2015, 42, No. 7, p. 1059–1067.
- [17] *A.R. Imamaliyev, M.A. Ramazanov and S.A.Humbatov*. Beilstein J. Nanotechnol. 2018, 9, p. 824–828.
- [18] *L.M. Blinov, V.G. Chiginov*. Electrooptic effects in liquid crystal materials., Springer Verlag, 1994, 488p.
- [19] *Ş.Ə. Hümbətov*. Azərbaycan Fizika jurnalı, 2019, 25:2, 50-56
- [20] *B. Ertuğ*. American Journal of Engineering Research, Volume-02, Issue-08, pp-01-07.

A.R. Imamaliyev, M.A. Ramazanov, G.M. Bayramov, Sh.A. Humbatov

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

In this paper, the influence of submicron (100 - 500 nm) ferroelectric BaTiO₃ particles on the voltage-lumen characteristics of a homeotropic-planar transition (Fredericks transition) in smectic A liquid crystal with positive dielectric constant anisotropy was studied by the capacitance-voltage characteristics measuring of the electro-optical cell. It is shown that the addition of BaTiO₃ particles at least 1,7 times reduces the threshold voltage of the Fredericks transition. The explanation of the obtained results based on the concept of a local field of polarized ferroelectric particles is given.

A.P. Имамалиев, М.А. Рамазанов, Г.М. Байрамов, Ш.А. Гумбатов

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ BaTiO₃ ЧАСТИЦ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕКТИЧЕСКИХ А ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

В данной работе влияние субмикронных (100-500 нм) сегнетоэлектрических частиц BaTiO₃ на вольт-люменные характеристики гомеотропно-планарного перехода (переход Фредерикса) в смектическом жидком кристалле с положительной анизотропией диэлектрической проницаемости исследовано методом электрооптической ячейки. Показано, что добавление частиц BaTiO₃ по крайней мере в 1,7 раза снижает пороговое напряжение перехода Фредерикса. Дается объяснение полученных результатов на основе концепции локального поля поляризованных сегнетоэлектрических частиц.

Qəbul olunma tarixi: 15.10.2020