

## Про один підхід до блокування голдстоунівської моди сегнетоелектричного рідкого кристалу

О.В. Ковальчук<sup>1</sup>, О.Ф. Шевчук<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет технологій та дизайну,  
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна

<sup>2</sup> Вінницький національний аграрний університет, вул. Сонячна, 3, 21008 Вінниця, Україна

(Одержано 18.11.2013; опубліковано online 06.04.2014)

В роботі наводяться результати досліджень впливу хімічно модифікованого фулерена на властивості сегнетоелектричного рідкого кристалу. Експериментально показано, що введена домішка, збільшуючи оберталну в'язкість рідкого кристалу, блокує голдстоунівську моду молекул. Встановлено, що діелектричні параметри отриманої суспензії змінюються під впливом немонохроматичного світла галогенної лампи розжарювання.

**Ключові слова:** Сегнетоелектричний рідкий кристал, Фулерен, Діелектрична проникність.

PACS numbers: 61.30.Eb, 61.30.Pq, 77.84.Nh

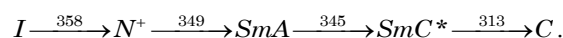
### 1. ВСТУП

Дослідження рідких кристалів, допованих наночастинками, дали початок новим практичним застосуванням та відкрили нові можливості покращення фізичних та електрооптичних характеристик рідких кристалів. Властивості отриманих суспензій залежали від розміру, типу, концентрації та внутрішніх характеристик наночастинок, що використовувались в якості домішки. Застосування феромагнітних, металевих, неорганічних та сегнетоелектричних наночастинок відповідно призводило до сильного магнітного відгуку суспензії [1], підсилювало ефект пам'яті сегнетоелектричних рідких кристалів [2] та діелектричні властивості нематичних рідких кристалів (РК) [3, 4], дозволяло зорієнтувати РК без застосування орієнтуючих шарів [5], збільшувало параметр порядку і зменшувало величину порогової напруги [6].

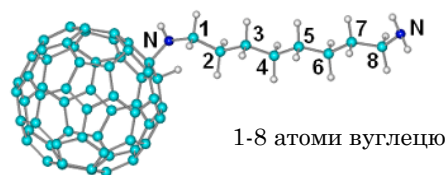
Серед широкого класу РК одними з найбільш привабливими є сегнетоелектричні рідкі кристали (СЕРК) [7, 8], в яких може бути реалізована спонтанна поляризація (стан, який довгий час вважали можливим тільки для твердих тіл). Відомо [7-10], що в діелектричних спектрах СЕРК можуть проявлятися специфічні області дисперсії, пов'язані як із зміною кута нахилу молекул в смектичному шарі (м'яка мода) [8, 9], так і з обертанням молекул навколо осі гелікоїда (голдстоунівська мода) [9, 10]. Прояв таких мод не завжди є бажаним у практичних застосуваннях СЕРК. Тому, метою даної роботи є дослідження можливостей блокування голдстоунівської моди внаслідок введення нанодомішки. В якості такої домішки нами було обрано хімічно модифікований фулерен, з ковалентно пришитими молекулами октанодіаміну (рис. 1). Модифікація покращувала розчинність фулерену, а також могла значно вплинути на прояв голдстоунівської моди СЕРК. Вибір домішки дозволяв дослідити і питання щодо підвищення фоточутливості СЕРК внаслідок введення фулерену (як відомо, фулерен є фоточутливим).

### 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Як і в [11-13], для досліджень використовувався СЕРК, який являє собою евтектичну суміш (62,3 та 31,2 вагових %) складних ефірів 4-*n*-гексилоксибеніл-4-*n*-октилоксибензоату у 4-*n*-гексилоксибеніл-4-*n*-децилоксибензоаті. Хіральною домішкою був ЛУЧ-15 (6,5 вагових %). Для такої концентрації домішки суміш має такі фазові стани та температури фазових переходів:



В якості домішки використано фулерен C<sub>60</sub> з ковалентно пришитими молекулами 1,8-октанодіаміну (C<sub>60</sub>-OD) (рис. 1) для кращої розчинності у багатьох розчинниках в тому числі і СЕРК. C<sub>60</sub>-OD вводився в СЕРК при температурі на 5-10 К вищій за температуру переходу в ізотропну фазу (≈ 363-368 К). Концентрація фулерену складала 3 мас. %. Фулерен був синтезований та очищений у Universidad Nacional Autonoma de Mexico (Mexico).



**Рис. 1** – Структурна формула C<sub>60</sub> з ковалентно пришитими молекулами 1,8-октанодіаміну (кількість пришитих молекул 4-8)

Основні результати даної роботи були отримані при аналізі діелектричних спектрів та температурної залежності провідності при змінному струмі. Для кожної з вибраних температур досліджували частотну залежність опору *R* та ємності *C*. *R* та *C* вимірювали осцилокопичним методом [14] за умови, що еквівалентною схемою зразка є паралельно з'єднані опір та ємність.

\* shevchuk177@gmail.com

Вимірювальний сигнал мав трикутну форму. По відомим  $R$  та  $C$  визначали  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$ . Як і в [11, 12] значення  $\sigma_{AC}$  визначали за величиною  $R$  в частотній області, де немає дисперсії  $R$  та  $C$ . Частота вимірювального сигналу змінювалась в діапазоні  $10^{-3}$ - $10^5$  Гц. Напруга вимірювального сигналу складала 0,25 В. Постійна складова такої напруги дорівнювала нулеві.

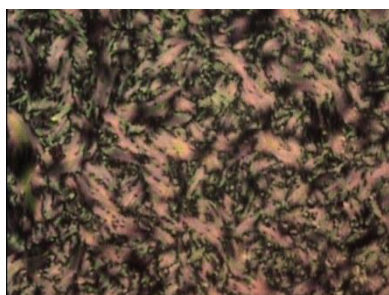
Фотодіелектричні властивості зразка аналізували по змінах ємності та опору, що викликані освітленням немонохроматичним світлом галогенної лампи розжарювання. Для зменшення нагрівання зразка, внаслідок інтенсивної інфрачервоної ділянки випромінювання лампи розжарювання, застосовували водяний фільтр.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На першому етапі досліджень необхідно було встановити, чи впливає введена домішка на структуру та температури фазових переходів СЕРК. Спостереження у поляризаційному мікроскопі (рис. 2) показали, що в отриманому розчині зберігаються як всі фази властиві чистому СЕРК так і практично не змінюються температури фазових переходів.



Chol фаза



SmA фаза



SmC\* фаза

Рис. 2 – Морфологія розчинів СЕРК + 3 мас. % С<sub>60</sub> – OD

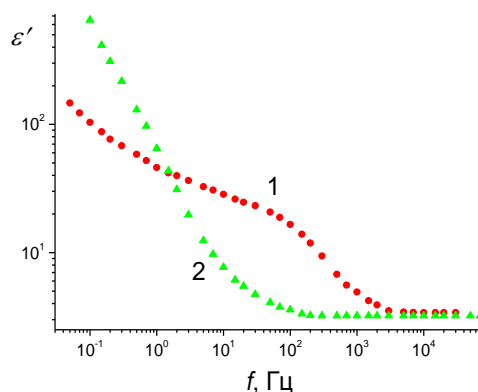
Дослідження діелектричних спектрів планарно та гомеотропно орієнтованого СЕРК [13] показали, що у смектичних фазах в області частот  $10 < f < 10^4$  проявляється дисперсія компонент комплексної діелектричної проникності. Дана ділянка дисперсії описувалась рівнянням Дебая:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \tag{3.1}$$

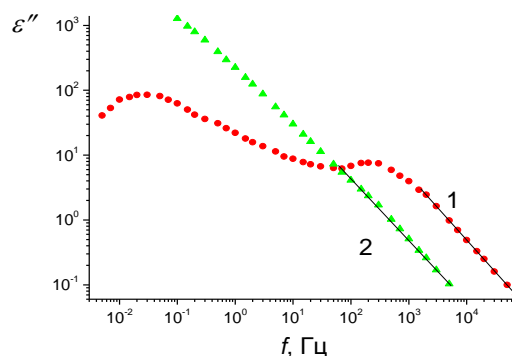
де  $\epsilon_s$  та  $\epsilon_\infty$  – величина діелектричної проникності для частот  $f = \infty$  и  $f = 0$ ,  $\tau$  – час діелектричної релаксації.

Аналіз температурної залежності часу діелектричної релаксації показав, що дана ділянка дисперсії зумовлена голдстоунівською модою орієнтації молекул. Введення як слабо так і сильнодисоціюючих домішок практично не впливало на параметри цього релаксаційного процесу [13].

З даних наведених на рис. 3 видно, що введення у СЕРК + 3,0 мас. % С<sub>60</sub> – OD призводить до кардинальної зміни діелектричного спектру. Основною особливістю є те, що не спостерігається височастотний релаксаційний процес, який є одним із основних характеристик сегнетоелектричної рідкокристалічної фази.



а



б

Рис. 3 – Частотні залежності  $\epsilon'$ (а) та  $\epsilon''$ (б) планарно орієнтованого СЕРК при  $T = 313,4$  К (крива 1) та неорієнтованого СЕРК + 3,0 мас. % С<sub>60</sub> – OD при  $T = 313,5$  К (крива 2). Товщина зразків 20 мкм

Іншою характерною особливістю СЕРК, як показано в роботі [11], є суттєве збільшення провідності на змінному струмі при переході в смектичні фази. Такий стрибок провідності пояснюється тим, що в смектичних фазах підключається додатковий канал перенесення заряду, внаслідок коливання зв'язаних заря-

дів (струм зміщення). Збільшення провідності при змінному струмі спостерігається як при введенні слабо так і сильнодиссоціюючих домішок, при цьому відбувається зменшення величини стрибка, що пов'язане із збільшенням провідності ізотропної і холестеричної фази.

На рис. 4 наведено температурну залежність  $\sigma_{AC}$  планарно орієнтованого СЕРК (крива 1) та СЕРК + 3 мас. %  $C_{60}$ -OD (крива 2). Порівняння цих даних з результатами наведеними в роботах [11, 12] показує, що  $C_{60}$ -OD, як домішка, кардинально змінює хід температурної залежності  $\sigma_{AC}$  по відношенню до інших домішок (диметиланілінетилленкетонових барвників та тетрабутиламонію йодистого (ТБ)). Основною ознакою є відсутність збільшення провідності при переході від холестеричної до смектичних фаз (як це характерно для всіх рідин провідність із зниженням температури зменшується). Такий результат є принциповим для аналізу сегнетоелектричних властивостей у РК і тому вимагає детального розгляду.

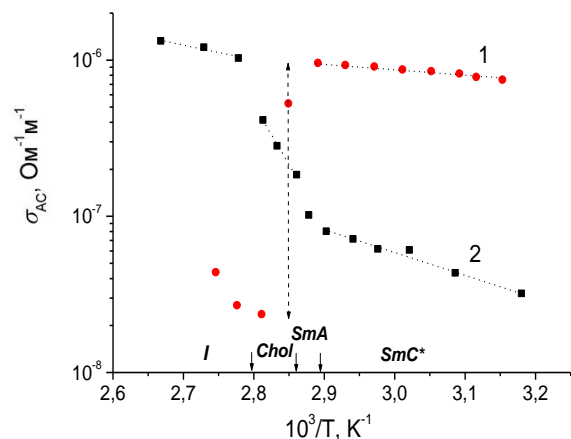


Рис. 4 – Температурна залежність  $\sigma_{AC}$  планарно орієнтованого СЕРК (крива 1) та СЕРК + 3 мас. %  $C_{60}$ -OD (крива 2)

Порівняння провідності чистого СЕРК з провідністю СЕРК + 3 мас. %  $C_{60}$ -OD у холестеричній фазі показує, що введення домішки збільшує величину  $\sigma_{AC}$  майже у 10 разів (менше ніж при введенні 0,4 мас. % ТБ). Отже, лише зміна провідності не може бути причиною кардинальної зміни температурної залежності  $\sigma_{AC}$ .

Оскільки досліджуваний СЕРК є сумішшю трьох компонент, одна із яких (Луч-15) саме і зумовлює сегнетоелектричну фазу, то однією із причин „зникнення” властивостей, характерних  $SmC^*$  фази, при введенні  $C_{60}$ -OD може бути взаємодія груп, які зумовлюють розчинність  $C_{60}$ , з молекулами Луч-15, що призводить до втрати хіральності.

Але, аналіз структури СЕРК з домішкою 3 мас. %  $C_{60}$ -OD (рис. 2) показав, що зберігаються ті ж самі фази, як і у чистому СЕРК. Такий же висновок можна зробити і з температурної залежності  $\sigma_{AC}$ . А отже, введена домішка не призводила до втрати хіральності СЕРК, оскільки в цьому випадку не спостерігалась би холестерична фаза.

Найімовірнішим є те, що молекули  $C_{60}$ -OD взаємодіючи між собою, створюють надструктуру типу „полімерної” сітки. Як показано у роботі [15] така „поліме-

рна” сітка може значно збільшити величину обертальної в’язкості  $i$ , таким чином, заблокувати можливі коливання диполів молекул навколо осі гелікоїда при дії електричного поля. Такий висновок пояснює також і відсутність височастотного релаксаційного процесу (рис. 3), обумовленого голдстоунівською модою.

Як було показано у вступі, при введенні у РК нанодомішок відбувається модифікація фізичних властивостей отриманих суспензій. Оскільки в нашому випадку такою нанодомішкою був фулерен, то доцільно було визначити чи відбуваються зміни у діелектричних спектрах СЕРК + ( $C_{60}$ -OD) під впливом світла.

На рис. 5 (крива 1) наведено частотну залежність відношення ємності зразка при освітленні немонахроматичним світлом галогенної лампи розжарювання потужністю  $300 \text{ мВт/см}^2$   $C_p$  до ємності при вимірюванні в темноті  $C_d$ . Видно, що за величиною  $C_p / C_d \geq 1$ . Тобто, при дії світла, в залежності від частоти, ємність зразка або збільшується, або не змінюється взагалі. Стосовно самої частотної залежності  $C_p / C_d$ , то, як випливає з рис. 5, вона має максимум при частоті  $\approx 3,5 \text{ Гц}$ .

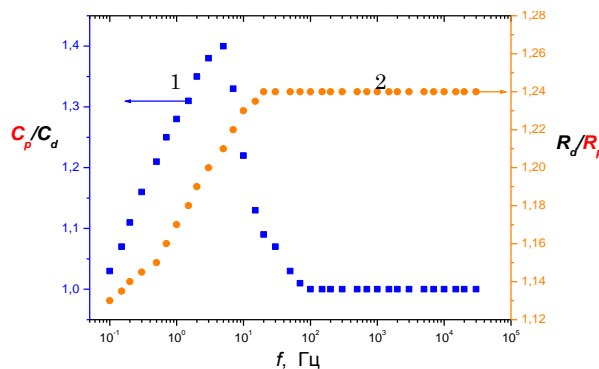


Рис. 5 – Частотна залежність відношення ємності (крива 1) та опору (крива 2) СЕРК + 3 мас. %  $C_{60}$ -OD при освітленні немонахроматичним світлом галогенної лампи розжарювання до вимірів, проведених в темноті

З аналізу частотних залежностей  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  (рис. 3) випливає, що ділянка частот, на якій спостерігається максимум відношення  $C_p / C_d$  знаходиться при частотах, де відбувається різке збільшення компонент комплексної діелектричної проникності при зменшенні величини  $f$ . Такий експериментальний результат, зумовлений неоднорідністю поля внаслідок того, що основна частина поля прикладена до приелектродної області зразка. Тому, самі зміни ємності СЕРК з введеним  $C_{60}$ -OD при дії світла можна пояснити саме змінами приелектродної області зразка. Для забезпечення додаткового струму, викликаного ефектами фотопровідності відбувається зменшення товщини приелектродного шару.

На рис. 5 (крива 2) наведено частотну залежність відношення опору СЕРК + 3 мас. %  $C_{60}$ -OD при вимірюванні в темноті  $R_d$  до опору зразка при освітленні немонахроматичним світлом галогенної лампи розжарювання потужністю  $300 \text{ мВт/см}^2 R_p$ . Видно, що у всьому частотному діапазоні  $R_d / R_p > 1$ . Тобто, незалежно від частоти, освітлення призводить до зменшення опору зразка.

Щодо самої частотної залежності  $R_d / R_p$ , то, як видно з рис. 5, із зростанням частоти величина  $R_d / R_p$  збільшується до певного значення ( $\approx 1,32$  рази), яке,

починаючи з частоти  $\approx 10$  Гц, при подальшому збільшенні величини  $f$  не змінюється. Якщо порівняти частотні залежності  $R_d/R_p$  з рис. 3, то можна зробити висновок, що ділянка, при якій відношення  $R_d/R_p$  в залежності від частоти виходить "на полицю" збігається з ділянкою частот, де  $\varepsilon'$  не залежить від частоти, а  $\varepsilon''$  лінійно зменшується із зростанням  $f$ . Така ділянка частот, як було показано у [16, 17], відповідає випадку однорідного розподілу електричного поля у зразку і характеризує об'ємні властивості зразка. Тобто, на відміну від впливу освітлення на ємність, основні зміни опору СЕРК + 3 мас. %  $C_{60}$ -ОД при освітленні монохроматичним світлом відбуваються не в приелектродному шарі, а об'ємі зразка.

Отриманий результат є досить важливим, бо він показує, що використана методика дає можливість на основі розділення приелектродних та об'ємних процесів побачити, що один і той же фактор (освітлення монохроматичним світлом галогенної лампи розжарювання) по різному впливає на два важливих параметра зразка, таких як опір та ємність.

#### 4. ВИСНОВКИ

Експериментально показано, що основні характеристики хіральної смектичної фази СЕРК (високочастотна ділянка дисперсії компонент комплексної діелектричної проникності та збільшення провідності  $\sigma_{ac}$  при переході від холестеричної до смектичних фаз) не спостерігаються при введенні домішки  $C_{60}$ -ОД. Зникнення сегнетоелектричних властивостей пояснюється збільшенням обертальної в'язкості РК, внаслідок створення "полімерної" сітки за рахунок міжмолекулярної взаємодії між молекулами  $C_{60}$ -ОД.

Параметри отриманої суспензії, як показали дослідження, змінюються під впливом монохроматичного світла галогенної лампи розжарювання. Зменшення ємності, що спостерігається на ділянці низьких частот ( $10^{-1} < f < 10^1$ ), викликані зміною параметрів приелектродного шару. Найбільші зміни опору при частотах  $f > 10$  Гц відбуваються в об'ємі зразка.

### About one Approach to Blocking Goldstone Mode of Ferroelectric Liquid Crystal

A.V. Koval'chuk<sup>1</sup>, A.F. Shevchuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kyiv National University of Technologies and Design, 2, Nemirovich-Danchenko Str., 01011 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> Vinnitsa National Agricultural University, 3, Solnechnaja Str., 21008 Vinnitsya, Ukraine

This paper presents the results of studies of the impact of chemically modified fullerenes on the properties of ferroelectric liquid crystals. The results of the experiments show that the introduced additives, increasing the rotational viscosity of the liquid crystal blockGoldstonemodeof molecules. Found that the dielectric parameters of the obtained suspension are changed under the influence of light of halogen bulb.

**Keywords:** Ferroelectric liquid crystal, Fullerene, Dielectric permittivity.

### Об одном подходе по блокированию голдстоуновской моды сегнетоэлектрического жидкого кристалла

А.В. Ковальчук<sup>1</sup>, А.Ф. Шевчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет технологий и дизайна, ул. Немировича-Данченко, 2, 01011 Киев, Украина

<sup>2</sup> Винницкий национальный аграрный университет, ул. Солнечная, 3, 21008 Винница, Украина

В работе приводятся результаты исследований влияния химически модифицированного фуллере на свойства сегнетоэлектрического жидкого кристалла. Экспериментально показано, что добавленная примесь, увеличивая вращательную вязкость жидкого кристалла, блокирует голдстоуновскую моду молекул. Диэлектрические параметры полученной суспензии изменяются под влиянием монохроматического света галогенной лампы накаливания.

**Ключевые слова:** Сегнетоэлектрический жидкий кристалл, Фуллерен, Диэлектрическая проницаемость.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. F. Brochard, P.G. de Gennes, *J. Phys. (France)* **31**, 691 (1970).
2. S. Kaur, S.P. Singh, A.M. Biradar, A. Choudhary, K. Sreenivas, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 023120 (2007).
3. T. Miyama, J. Thisayukta, H. Shiraki, Y. Sakai, Y. Shiraishi, N. Toshima, S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 2580 (2004).
4. H. Shiraki, S. Kundu, Y. Sakai, T. Masumi, Y. Shiraishi, N. Toshima, S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 5425 (2004).
5. S.-C. Jeng, C.-W. Kuo, H.-L. Wang, C.-C. Liao, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 061112 (2007).
6. Yu. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1917 (2003).
7. Л.М. Блинов, Л.А. Береснев, *УФН* **143**, 391 (1984) (L.M. Blinov, L.A. Beresnev, *Phys. Usp.* **27**, 492 (1984)).
8. Г.С. Чилая, В.Г. Чигринов, *УФН* **163**, 1 (1993) (G.S. Chilaia, V.G. Chigrinov, *Phys. Usp.* **36**, 909 (1993)).
9. A. Levstik, T. Carlsson, C. Filipic, I. Levstik, B. Zeks, *Phys. Rev. A* **35**, 3527 (1987).
10. A.M. Biradar, S. Wróbel, W. Haase, *Ferroelectrics* **99**, 149 (1989).
11. О.В. Ковальчук, М.М. Півненко, *УФЖ* **47**, 154 (2002) (A.V. Koval'chuk, M.N. Pivnenko, *Ukr. J. Phys.* **47**, 154 (2002)).
12. О.Ф. Шевчук, Д.А. Найко, М.М. Півненко, О.В. Ковальчук, *УФЖ* **47**, 947 (2002) (O.F. Sevchuk, D.A. Naiko, M.N. Pivnenko, A.V. Koval'chuk, *Ukr. J. Phys.* **47**, 947 (2002)).
13. A.V. Koval'chuk, A.F. Shevchuk, D.A. Naiko, M.N. Pivnenko *Functional Mater.* **10**, 412 (2003).
14. A.V. Koval'chuk, *Functional Mater.* **5**, 426 (1998).
15. R. Eidsink, W.H. de Jeu, *Electron. Lett.* **27**, 1195 (1991).
16. A.V. Koval'chuk, *J. Phys.: Condens. Mat.* **13**, 10333 (2001).
17. A.V. Koval'chuk, *Functional Mater.* **8**, 690 (2001).