

УДК 532.783

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ДОМЕННОЙ КАРТИНЫ В НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

А.Ц. САРКИСЯН, К.К. ВАРДАНЯН, З.В. БАГДАСАРЯН,
Л.С. БЕЖАНОВА, С.М. ЯЙЛОЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении

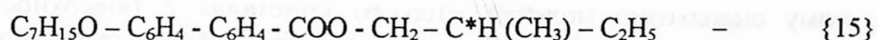
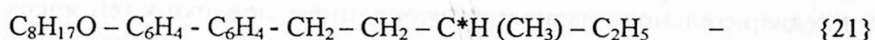
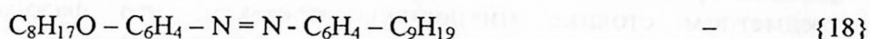
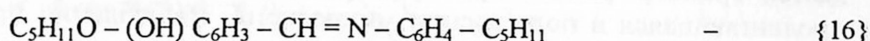
(Поступила в редакцию 30 августа 1998 г.)

Методом поляризационной микроскопии проведено исследование кинетики фазовых переходов и возникновения сегнетоэлектрических доменов в жидкокристаллических бинарных системах с хиральными добавками. Выявлена зависимость формы границы, образующейся при фазовом переходе изотропная жидкость — хиральный нематик, от толщины исследуемого слоя. Установлена зависимость периода доменов от величины спонтанной поляризации.

С практической точки зрения большой интерес представляют сегнетоэлектрические жидкокристаллические (ЖК) бинарные системы, которые по сравнению с индивидуальными ЖК сегнетоэлектриками обладают гораздо большей величиной спонтанной поляризации (P_c) и более широким температурным интервалом существования сегнетоэлектрической фазы. Как и многие другие ЖК смеси, сегнетоэлектрические бинарные системы, как правило, обладают богатым полиморфизмом и тем самым представляют большой интерес как объекты для исследования в них природы мезоморфных превращений. Поэтому большое число теоретических и экспериментальных исследований посвящено самым различным аспектам фазовых переходов в указанных системах. Однако в этих работах практически отсутствуют сведения о кинетике фазовых переходов, как это детально исследовано в молекулярных кристаллах [1]. Отметим также, что большой практический интерес представляют полосатые домены, возникающие в сегнетоэлектрической фазе в тонком слое хиральной смектической ЖК системы под влиянием внешнего приложенного электрического поля. Это связано с использованием отмеченных доменных структур как для построения различных дефлекторов оптического излучения, так и для измерения шага геликоида ЖК сегнетоэлектриков [2].

В данной работе методом поляризационной микроскопии проведено исследование кинетики фазовых переходов и возникновения доменной структуры в сегнетоэлектрических ЖК системах с различными концентрациями добавок (5, 7, 20%), где в качестве смектических матриц выбраны 4-пентил-N-(4-пентил-окси-2-гидроксibenзилиден) амино — {16};

4-октокси-4'-нонилазобензол – {18}, а в качестве хиральных добавок – (d-2-метилбутил-4-гептилоксибифенил) – 4'-карбоксилат – {15}; 4-(d-3-метилпентил) – 4'-оксилоксибифенил – {21}. Ниже приведены химические формулы компонентов и температурные области существования жидко-кристаллических фаз в исследованных системах:



Кристалл (K_1)^{340C} K_2 ^{460C} Смектик С* ($СМС^*$)^{550C} Смектик А ($СМА$)^{600C}
Хиральный нематик ($ХН$)^{650C} Изотропная жидкость (ИЖ) – {16}/{21}
(5, 7, 20%).

K ^{460C} $СМ$ $С^*$ ^{550C} $СМ$ A ^{600C} $ХН$ ^{650C} ИЖ – {16}/{15}(5, 7, 20%).

K ^{490C} $СМ$ $С^*$ ^{600C} $СМ$ A ^{660C} $ХН$ ^{720C} ИЖ – {18}/{21}(5, 7, 20%).

K ^{490C} $СМ$ $С^*$ ^{600C} $СМ$ A ^{660C} $ХН$ ^{720C} ИЖ – {18}/{15}(5, 7, 20%).

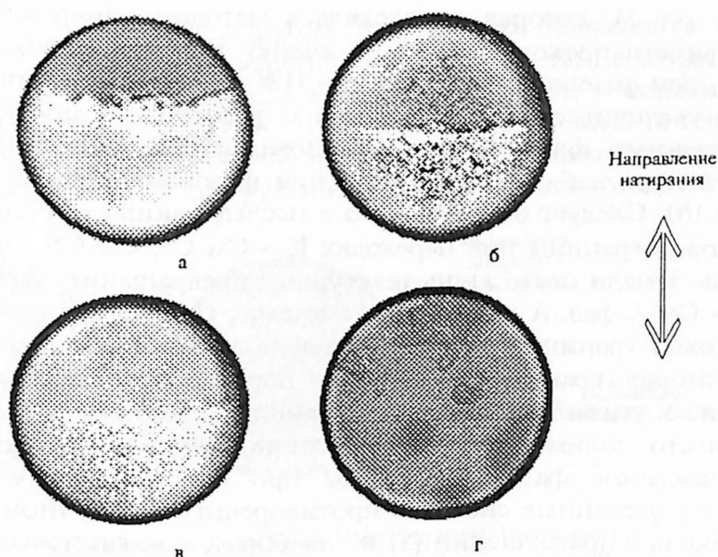


Рис.1. Прохождение фазовой границы при фазовых переходах: а – хиральный нематик-изотропная жидкость в бинарной системе {16}/{15}(20%), б – смектик А – хиральный нематик в бинарной системе {18}/{21}(5%), в – кристалл-кристалл в бинарной системе {16}/{21}(20%), толщина ячеек 20 мкм, г – образование "бесформенной" фазовой границы при фазовом переходе изотропная жидкость – хиральный нематик в бинарной системе {18}/{15}(5%), толщина ячейки 50 мкм.

Исследуемые вещества заливались в ячейки типа "сэндвич" с хорошей планарной ориентацией. Микроскопическому исследованию подвергались образцы с толщинами слоя 20, 50, 100 мкм. Как показали исследования, во всех смесях при фазовом переходе ХН – ИЖ наблюдается граница раздела фаз (см. рис.1а), с определенной скоростью продвигающаяся в поле зрения микроскопа. Наблюдения продвижения фазовой границы при многократном изменении положения ячеек на предметном столике микроскопа показали, что фазовая граница постоянно продвигается в направлении, параллельном направлению предварительного натирания стеклянных поверхностей ячеек. Исходя из этого, можно утверждать, что в исследованных ячейках, благодаря сильному сцеплению молекул жидкого кристалла с поверхностью ячеек, рост границы новой фазы в объеме ячеек начинается раньше, чем в приповерхностном слое. И только после дальнейшего повышения температуры в приповерхностном слое, в связи с неоднородностью натирания, образование фазовой границы начинается с того конца ячеек, где энергия сцепления молекул меньше. Сначала отцепляются гибкие концы молекул (спейсеры), а затем остовы. Как видно из рис.1а, при фазовом переходе ХН – ИЖ фазовая граница представляет собой оптически неоднородную полосу, состоящую из светлых (наверху) и темных (внизу) точек (см. рис.1а). Это, видимо, связано с рассеянием света на ориентационных флуктуациях молекул в толщине слоя фазовой границы. Существование таких флуктуаций подтверждается зависимостью оптической плотности от температуры в исследованных системах (см. рис.2), которая определялась методом измерения изменения интенсивности проходящего через ячейку лазерного пучка. Как видно из рис.2, при фазовом переходе ХН – ИЖ оптическая плотность скачкообразно увеличивается, что связано с рассеянием лазерного луча на вышеуказанных флуктуациях. Образование фазовой границы в бинарных смесях наблюдалось также при фазовом переходе См А – ХН (см. рис.1б). Следует отметить, что в исследованных системах образование фазовой границы при переходах К – См С*, См С* – См А не наблюдалось. Имели место лишь текстурные превращения, характерные для См С* и См А фаз. А в бинарных системах {16}/{21}(5, 7, 20%) прохождение фазовой границы (см. рис.1в) наблюдалось при такой температуре (34°C), которая находится ниже точки перехода в жидкокристаллическое состояние в указанных системах. Становится ясным, что в этом случае имеет место полиморфное превращение кристалл-кристалл. Отметим, что образование фазовой границы при фазовом переходе кристалл-кристалл в указанных системах противоречит "контактному" механизму полиморфных превращений [3] и, наоборот, согласуется с выводом работы [4] о наличии фазовой границы при полиморфных превращениях.

Отметим еще одну особенность образования фазовой границы, связанную с изменением толщины слоя образца в ячейке. При увеличении толщины исследуемого слоя от 20 до 50 мкм при охлаждении переход в хиральную нематическую фазу протекает с нарушением единой фазовой границы (см. рис.1г). В начальный момент фазового перехода в разных точках изотропной жидкости почти одновременно образуются зародыши нематической фазы, которые в процессе перехода

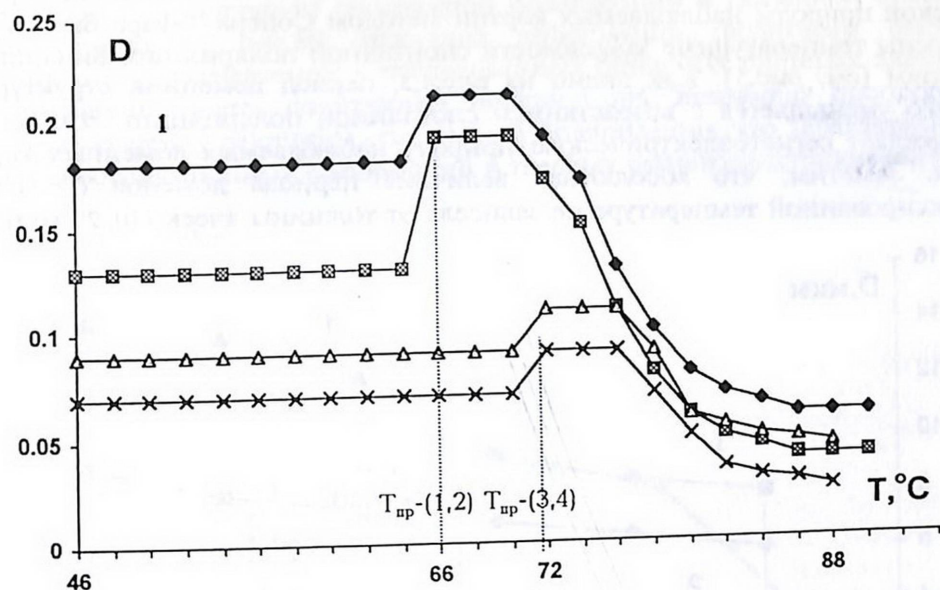


Рис.2. Зависимость оптической плотности от температуры в бинарных системах: 1 – $\{16\}/\{21\}$ (5%); 2 – $\{16\}/\{15\}$ (5%); 3 – $\{18\}/\{21\}$ (5%); 4 – $\{18\}/\{15\}$ (5%). Направление поляризации лазерного луча параллельно направлению планарной ориентации ячеек с толщиной 20 мкм, $T_{пр}$ – точка просветления.

быстро растут, сливаясь друг с другом. Это, видимо, объясняется тем, что при уширении слоя образца увеличивается градиент температуры по направлению нормали к поверхности ячеек, что приводит к конвективным потокам в изотропной жидкости. При этом скорость этих потоков при охлаждении уменьшается неравномерно (в связи с термическими флуктуациями), что приводит к “разрушению” единого фазового фронта.

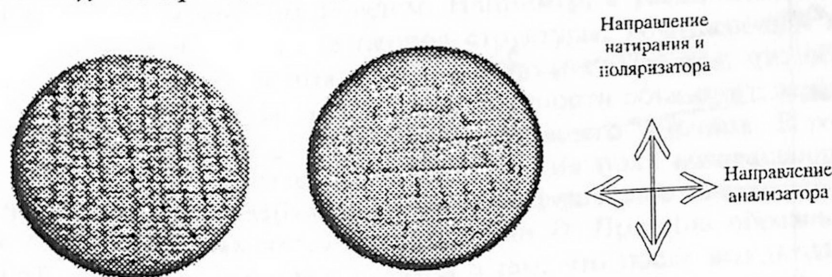


Рис.3. Сегнетоэлектрическая доменная картина при температурах: а – -47°C ; б – 49°C , в бинарной системе $\{16\}/\{21\}$ (20%), толщина ячейки 20 мкм.

Для наблюдения доменной картины к исследуемым ячейкам прикладывалось постоянное электрическое поле, превышающее поле раскрутки геликоида, обусловленного хиральностью молекул. Через 10-15 секунд поле снималось. Характерный вид периодической структуры, возникающий после выключения поля, приведен на рис.3. Период структуры D измерялся визуально с помощью шкалы микроскопа. На рис.4 приведены температурные зависимости периода доменной струк-

туры в системах $\{16\}/\{21\}$ (5,20%). Для доказательства сегнетоэлектрической природы наблюдаемых картин методом Сойера-Тауэра были измерены температурные зависимости спонтанной поляризации бинарных систем (см. рис.5). Как видно из рис.4,5, период доменной структуры резко уменьшается с возрастанием спонтанной поляризации. Это подтверждает сегнетоэлектрическую природу наблюдаемых доменных картин. Заметим, что абсолютная величина периода доменов (D) при фиксированной температуре не зависела от толщины ячеек (10, 20 мкм).

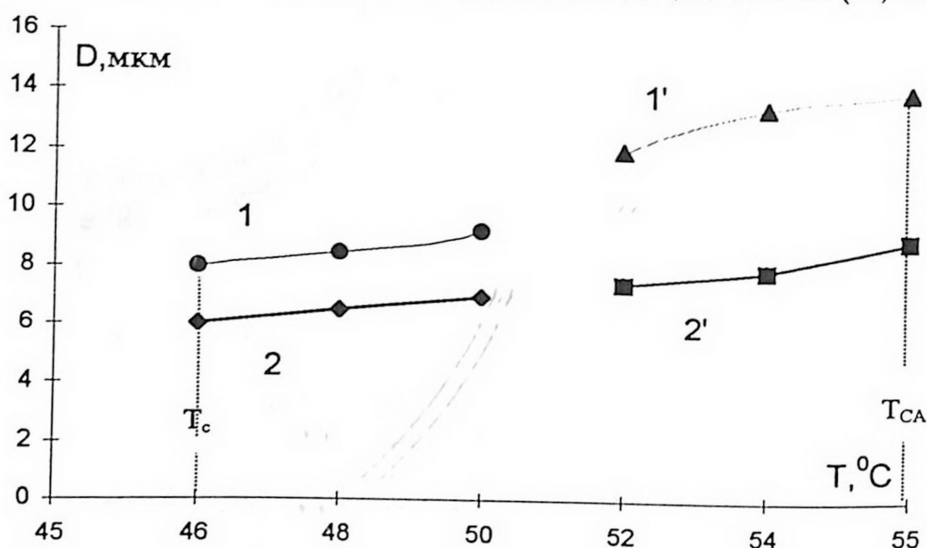


Рис.4. Температурная зависимость периода доменной структуры. Статические домены ($E = 0$) — 1 и 2 в бинарных системах $\{16\}/\{21\}$ (5%), $\{16\}/\{21\}$ (20%) соответственно; динамические домены в переменном поле с частотой 20 Гц — 1' и 2' в системах $\{16\}/\{21\}$ (5%), $\{16\}/\{21\}$ (20%) соответственно.

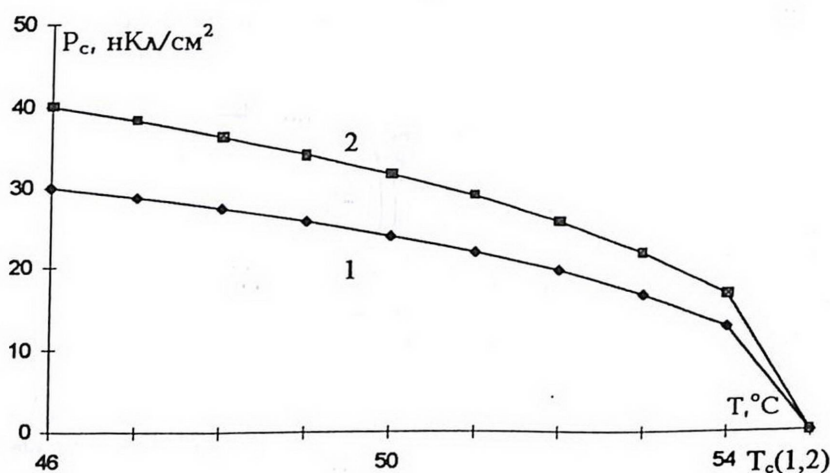


Рис.5. Температурная зависимость величины спонтанной поляризации в бинарных системах: 1 — $\{16\}/\{21\}$ (5%); 2 — $\{16\}/\{21\}$ (20%), T_c — точка перехода в параэлектрическую фазу.

На рис.6а приведена зависимость периода доменной структуры от величины спонтанной поляризации в бинарной системе $\{16\}/\{21\}$ (20 %), а на рис.6б — зависимость волнового вектора периода доменов

($q_D = 2\pi/D$) от величины спонтанной поляризации в указанной системе. Как видно из рис.6б, величина деформации (волнового вектора спирали) q_D , вызываемой в исследованных бинарных системах электростатическим полем спонтанной поляризации, примерно пропорциональна квадрату величины спонтанной поляризации, что характерно для электрострикционных деформаций в твердых сегнетоэлектриках [5].

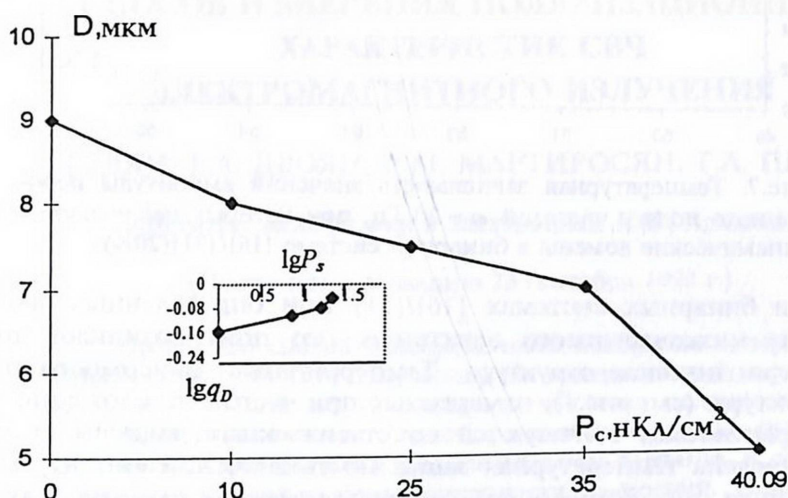


Рис.6. а) Зависимость периода доменной структуры D от величины спонтанной поляризации в бинарной системе {16}/{21}(20%); б) зависимость волнового вектора ($q_D = 2\pi/D$) периода доменной структуры от величины спонтанной поляризации в указанной системе.

Изменение периода доменной структуры в зависимости от продолжительности воздействия и амплитуды постоянного электрического поля позволяет легко наблюдать эффекты экранировки спонтанной поляризации (P_s) объемным зарядом. Например, с увеличением выдержки образца в постоянном поле период структуры, возникающей в первые секунды после выключения поля, заметно уменьшается, что объясняется увеличением P_s из-за уменьшения плотности объемного заряда и, соответственно, уменьшением его экранирующего действия. В то же время, через десятки секунд после выключения поля возвращающийся от электродов в объем заряд уменьшает эффективное электростатическое поле P_s , и это проявляется в увеличении D . Причина образования доменной структуры, видимо, связана с тем, что после выключения поля раскрутки геликоида дипольные моменты смектических слоев упаковываются таким образом, что в серединах соседних доменов направления P_s противоположны, а толщина доменных стенок фактически равна ширине самого домена. Таким образом, можно утверждать о проявлении псевдособственного сегнетоэлектричества в жидком кристалле с большой величиной P_s , приводящего к разбиению на домены с широкими переходными зонами типа размытых стенок Блоха в ферромагнетике [6]. Это разбиение аналогично сегнетоэлектрическим доменам в твердых сегнетоэлектриках и понижает энергию электростатического поля P_s . Отметим, что вышеуказанная статическая доменная картина в сегнетоэлектрической фазе хорошо сохраняется – реализуется оптическая память.

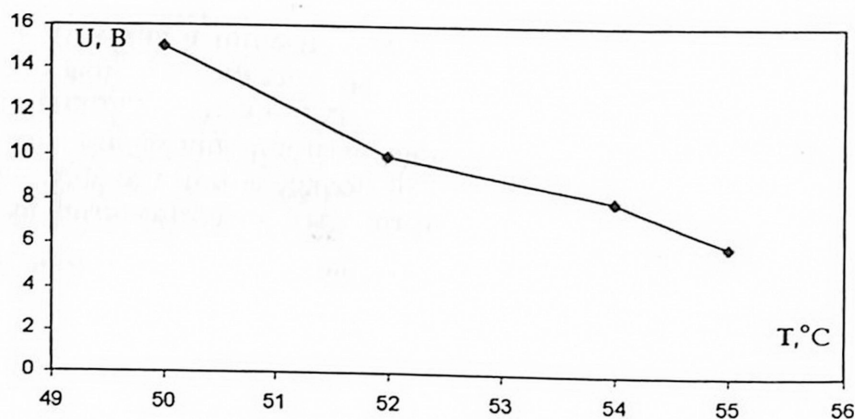


Рис.7. Температурная зависимость значений амплитуды переменного поля с частотой $\omega = 20$ Гц, при которых наблюдаются динамические домены в бинарной системе $\{16\}/\{21\}(20\%)$.

ры 50°C в бинарных системах $\{16\}/\{21\}$ при определенных значениях амплитуды низкочастотного электрического поля возникает динамическая периодическая структура. Температурные зависимости периода этой структуры (см. рис.4), измеренные при частоте приложенного поля 20 Гц, практически согласуются со статическими зависимостями. На рис.7 приведена температурная зависимость значений амплитуды переменного поля, при которых наблюдалась доменная картина. Как видно из рис.4,7, ход зависимости периода доменов от значений амплитуды переменного поля (U): $U \sim 1/D$, приблизительно аналогичен ходу такой же зависимости в холестериках [7]. По-видимому, здесь мы имеем дело с эффектами взаимодействия промодулированного по площади ячейки электростатического поля зарядов P_c с осциллирующим во времени объемным зарядом в переменном поле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.В.Мнюх, Н.И.Мусаев, А.И.Китайгородский. ДАН СССР, **174**, 345 (1967).
2. L.Lejcek, S.Pirkel. Liquid cryst., **8**, 871 (1990).
3. Yu.V.Mnyuch. Mol. Cryst., **52**, 163 (1979).
4. А.Ц.Саркисян. Кандидатская диссертация. М., 1973.
5. И.С.Желудев. Физика кристаллических диэлектриков. М., Наука, 1968.
6. И.Е.Дзялошинский. ЖЭТФ, **46**, 1420 (1964).
7. А.С.Сонин. Введение в физику жидких кристаллов. М., Наука, 1983.

INVESTIGATION OF PHASE TRANSITIONS KINETICS AND DOMAIN PATTERN IN SOME FERROELECTRIC BINARY SYSTEMS

A.TS.SARKISSYAN, K.K.VARDANYAN, Z.V.BAGHDASARYAN,
L.S.BEZHANOVA, S.M.YAYLOYAN

Using the polar microscope method, the investigation of kinetics of phase transitions and appearance of ferroelectric domains in liquid crystal binary systems with chiral additions is carried out. The form dependence of boundary appearing at the isotropic liquid – chiral nematic phase transition, on the thickness of investigated layer is revealed. The dependence of domains period on the magnitude of spontaneous polarization is established.