

ДОМЕННАЯ МОДА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Л.А.Береснев, М.Пфайффер^{)}, В.Хаазе^{*)}, М.В.Лосева⁺⁾,
Н.И.Чернова⁺⁾, П.В.Адоменас^{×)}*

*Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова АН СССР
117333, Москва*

^{)}Institut für Physikalische Chemie, TH Darmstadt, Deutschland*

*⁺⁾Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и
красителей.*

^{×)}Вильнюсский университет

Поступила в редакцию 17 января 1991 г.

В сегнетоэлектрических жидких кристаллах помимо голдстоуновской и мягкой мод обнаружен новый релаксационный процесс с частотой дисперсии 10 - 20 кГц, связанный с формированием доменной структуры.

В работе ¹ сообщалось о разбиении сегнетоэлектрического жидкого кристалла (СЖК) с высокой (> 50 нКл · см⁻² спонтанной поляризацией (P_c) на домены, понижающие энергию электростатического поля спонтанной поляризации.

В данной работе мы сообщаем об обнаружении новой характерной частоты дисперсии ν_D в диэлектрической проницаемости таких СЖК, соответствующей образованию доменов, а также приводим экспериментальные данные о поведении доменов во внешнем постоянном электрическом поле E , о кинетике их формирования после выключения E и о влиянии на частоту дисперсии ν_D внешнего поля и величины спонтанной поляризации.

1. На рис. 1 показана модель доменной структуры, представляющей собой периодически промодулированное по оси z распределение азимутального угла $\varphi(z)$ суммарных дипольных моментов \vec{p} смектических слоев и возникающей за счет тенденции к взаимной компенсации этих моментов (рис. 1 А, Б). В качестве меры глубины модуляции распределения $\varphi(z)$ мы выбрали интенсивность дифракции излучения He - Ne-лазера на соответствующей периодической структуре, связанной с модуляцией распределения по оси z локальной индикатриссы коэффициента преломления.

На графиках рис. 1 приведена зависимость от постоянного электрического напряжения U_{\pm} , приложенного к ячейке толщиной $d = 16,6$ мкм планарно ориентированного СЖК-250 со спонтанной поляризацией $P_c = 130$ нКл · см⁻² (температура 23°C), сигнала I с фотоумножителя, помещенного в первый дифракционный максимум. Кривые $I(U_{\pm})$ получены в тех интервалах U_{\pm} , когда "классический" геликоид, имевший шаг спирали $p_0 = 0,5$ мкм и связанный с хиральностью молекул, был полностью раскручен, т.е. при $U_{\pm} \geq 4,5$ В при увеличении и $U_{\pm} \geq 2,5$ В при уменьшении U_{\pm} . Размер доменов D (или период дифракции) составлял 2,9 мкм при $U_{\pm} = 10$ В и увеличивался на 10 - 15% при уменьшении U_{\pm} до 2,5 В, что, по-видимому, связано с экранировкой P_c возвращающимися от электродов в объем свободными зарядами.

2. Мы обнаружили, что кинетика формирования доменной структуры после выключения электрического поля характеризуется малым временем $\tau_D \sim 10^{-4}$ с, которое было измерено как время, за которое осциллограмма отклика ФЭУ выходила на уровень $1 - \frac{1}{e}$ от максимального. Для подавления доменной

(дифрагирующей) структуры достаточно было подавать одиночные импульсы длительностью 100 мкс и амплитудой 40 В.

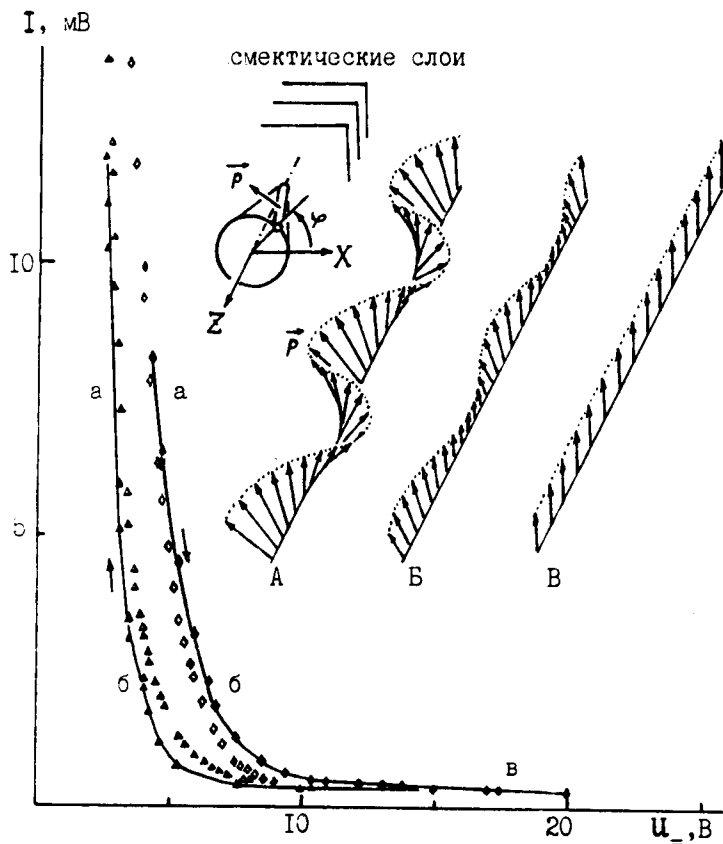


Рис. 1. А, Б, В - качественная картина распределения азимутального угла $\varphi(z)$ суммарных дипольных моментов \vec{p} при движении вдоль нормали к смектическим слоям при увеличении внешнего постоянного электрического поля E_y в доменной структуре сегнетоэлектрического жидкого кристалла. Различным "глубинам модуляции" А, Б, В соответствуют различные интенсивности I дифракции а, б, в. (\bullet, \circ) - увеличение $U_$, ($\blacktriangle, \triangle$) - уменьшение $U_$, (\blacklozenge, \lozenge) - 1 цикл, (\circ, Δ) - 2 цикл. Смесь СЖК-250, спонтанная поляризация $P_c = 130$ нКл·см $^{-2}$, шаг геликоида $p_0 = 0,5$ мкм (23°C), толщина ячейки 16,6 мкм. Напряжение раскрутки геликоида 4,5 В, напряжение скрутки 2,5 В

Для поиска характерной частоты дисперсии ν_D , соответствующей времени релаксации $\tau_D = \nu_D^{-1}$, мы измерили частотные спектры реальной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ в диапазоне 10 Гц - 13 МГц с помощью самобалансирующегося анализатора импеданса Хьюлетт - Паккард НР-4192А, управляемого компьютером. При получении кривых $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ учитывалась проводимость образца при низких частотах и индуктивность и сопротивление электродов при высоких частотах.

На рис. 2 приведены зависимости спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ от внешнего электрического смещения $U_$ для случая уменьшения $U_$ от 35 до 0 В. В этом цикле хорошо различаются три релаксационных процесса. При уменьшении напряжения от 35 до 7 В доминирует процесс X, частота дисперсии которого ν_x , определяемая по положению максимума диэлектрических потерь ϵ'' , слегка падает от 3 до 1 кГц. Природа этого процесса нами пока невыяснена.

Диэлектрическая жесткость $\Delta\epsilon_x = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ имеет размытый максимум при 15 - 20 В. Здесь ϵ_0 и ϵ_∞ - низко- и высокочастотные пределы комплексной диэлектрической проницаемости, описываемой в приближении Коула-Коула

$$\epsilon^*(\nu) = \frac{\Delta\epsilon}{1 + (j\nu\tau)^{1-\alpha}} + \epsilon_\infty, \quad (1)$$

где ν , τ и α - соответственно, частота дисперсии, время релаксации и константа распределения времен релаксации для каждого из найденных процессов. Параметры ν , $\Delta\epsilon$ и α находились из компьютерной их подгонки по приближению Коула-Коула до наилучшего описания экспериментальных кривых $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$.

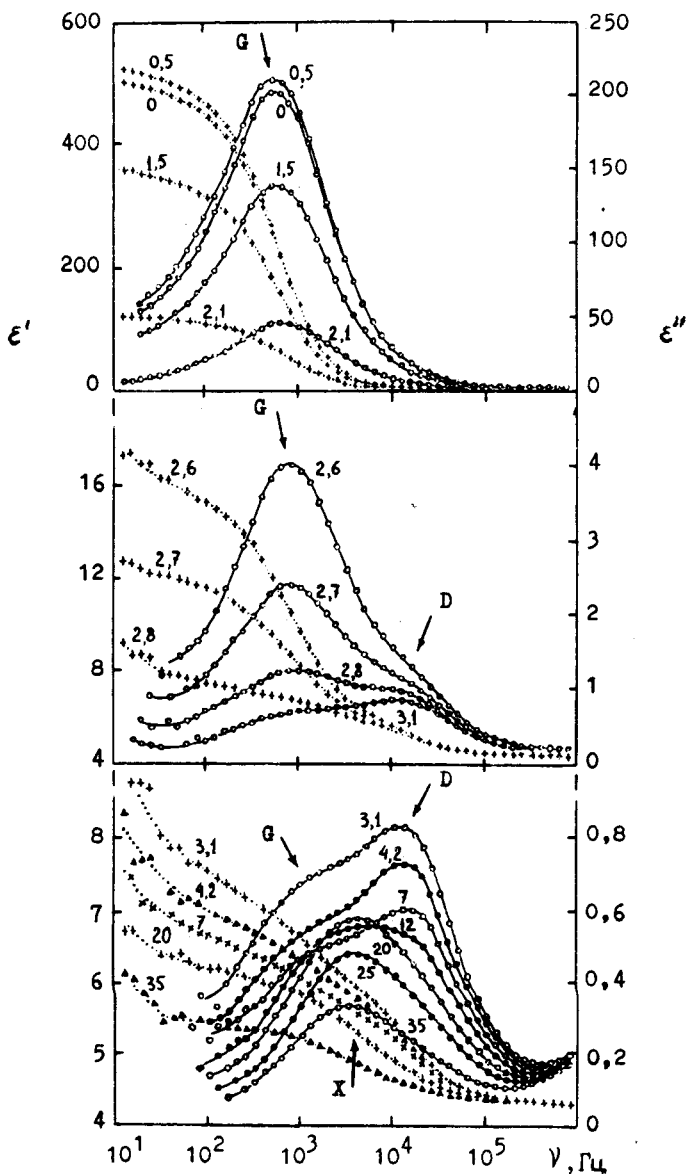


Рис. 2. Частотные спектры вещественной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости СЖК-250 в зависимости от постоянного электрического смещения $U_ =$ при уменьшении $U_ =$ от 35 до 0 В. Толщина ячейки 16,6 мкм, температура 23°C, величины напряжений $U_ =$ указаны около соответствующих кривых ϵ' и ϵ''

При уменьшении U_{\pm} от 15 до 3 В отчетливо наблюдается другой релаксационный процесс D (рис. 2), кривая диэлектрической жесткости которого $\Delta\epsilon_D(U_{\pm})$ оказалась в основных чертах совпадающей с кривой $I(U_{\pm})$, в частности $\Delta\epsilon_D(U_{\pm})$ резко падает от 5 до 0,3 при увеличении U_{\pm} от 4,5 до 30 В, и возрастает от 0,3 до 1,4 при уменьшении U_{\pm} от 30 до 3 В. При этом частота дисперсии ν_D падает от 20 до 10 - 12 кГц при уменьшении U_{\pm} , а параметр распределения α_D слегка уменьшается от 0,20 до 0,10.

Таким образом, частота дисперсии $\nu_D \sim 10^4$ Гц процесса D как раз соответствует характерному времени формирования доменной структуры $\tau_D \sim 10^{-4}$ с, а диэлектрическая жесткость $\Delta\epsilon_D(U_{\pm})$, которая может служить мерой отклонения распределения дипольных моментов \vec{p} от однородного (рис. 1B) состояния (или мерой глубины модуляции распределения $\varphi(z)$), ведет себя аналогично интенсивности дифракции $I(U_{\pm})$. Поэтому можно однозначно утверждать о "доменной" природе процесса D , связанного с формированием модулированного распределения суммарных дипольных моментов, понижающим энергию электростатического поля спонтанной поляризации. Движение, описывающее переход системы между состояниями A и B (рис. 1) мы будем называть "доменной" модой.

3. При уменьшении U_{\pm} от 2,5 до 0 В одновременно с возвращением геликоидальной закрутки резко растут ϵ' и ϵ'' в области частот меньше 1 кГц. Это хорошо известная голдстоуновская мода G ^{2,3}, отличающаяся очень высокой диэлектрической восприимчивостью ($\Delta\epsilon_G$ возрастает от 10 до 500) и связанная со слабой деформацией геликоидального распределения $\varphi(z) = (2\pi/p_0)z$ суммарных дипольных моментов в электрическом поле. Обычно голдстоуновская мода маскирует в диэлектрических измерениях в S_c^* фазе СЖК все остальные процессы, например, хорошо известную мягкую моду, связанную с изменением угла наклона молекул и имеющую характерные частоты дисперсии $10^5 - 10^6$ Гц и невысокую диэлектрическую жесткость^{5,9}. Поэтому для наблюдения мягкой моды используется подавление голдстоуновской моды постоянным внешним электрическим полем²⁻⁵. В нашей работе этот способ также оказывается пригодным для наблюдения новых вышеописанных мод X и D , поскольку СЖК-250 является типичным геликоидальным СЖК.

4. Мы обнаружили, что доменная мода может легко наблюдаться при использовании и других методов подавления голдстоуновской моды. Во-первых, уменьшая толщину ячейки, удается ее стенками раскрутить геликоид, и, соответственно, подавить голдстоуновскую моду. Для примера приведем данные по СЖК-239, имеющим шаг спирали $p_0 = 0,6$ мкм и ту же величину $P_c = 130$ нКл · см⁻² (температура 23°C). В ячейке толщиной 4 мкм в частотных спектрах $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ без внешнего поля хорошо просматривается релаксационный процесс вблизи 10 кГц. В электрическом поле доменная мода доминирует над всеми остальными процессами, и удается проследить, например, влияние поля на частоту дисперсии ν_D (рис. 3 а). Во-вторых, известно, что негеликоидальный раскрученный СЖК и, следовательно, подавленную голдстоуновскую моду можно реализовать в смеси, содержащей лево- и правовращающие хиральные компоненты⁷. Используя данный подход, мы приготовили ряд негеликоидальных СЖК на основе одной и той же смектической C матрицы, спонтанная поляризация в которой индуцировалась примесью хиральных добавок⁸. Суммарная концентрация добавок была зафиксирована (35 - 40 вес.%), так что модули упругости, углы наклона молекул, точки фазовых переходов были для всех смесей примерно одинаковы, а изменялась только величина P_c за счет варьирования взаимной концентрации

хиральных добавок. В диэлектрических спектрах именно вклад доменной моды был доминирующим в этом ряду СЖК без внешнего постоянного электрического поля и при толщинах ячеек 16 - 17 мкм.

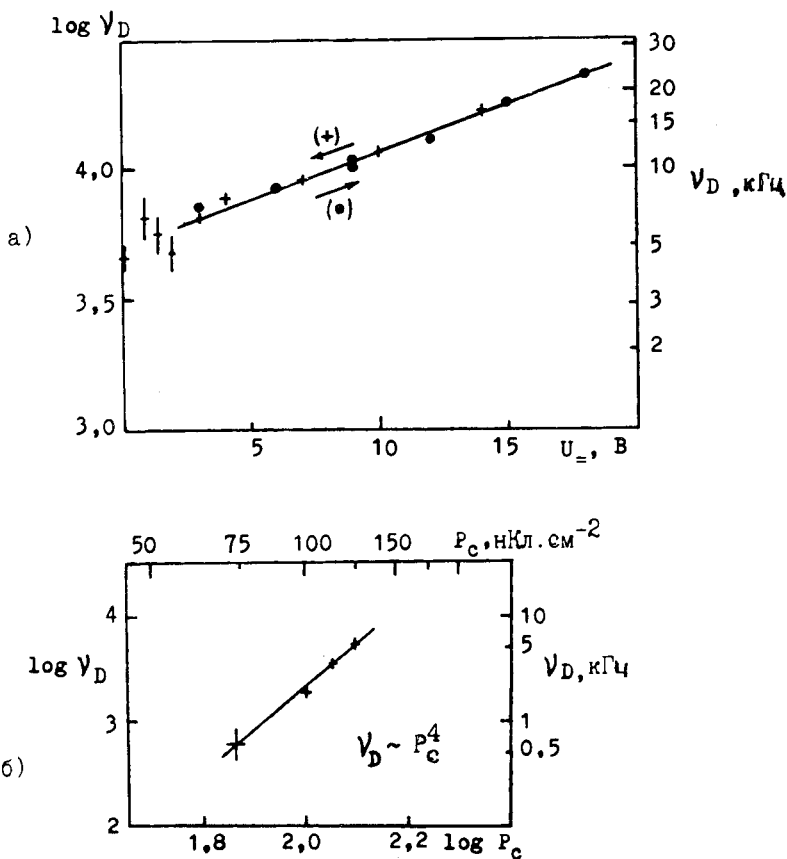


Рис. 3. Влияние на частоту дисперсии доменной моды а - постоянного электрического смещения $U_ =$ для СЖК-239 в ячейке толщиной 4 мкм при температуре 23°C, б - величины спонтанной поляризации P_c в отсутствие смещения в негеликондальных СЖК

Предварительные данные свидетельствуют о сильной зависимости частоты дисперсии доменной моды ν_D от величины спонтанной поляризации P_c , $\nu_D \sim P_c^4$ (рис. 3б). Это согласуется с тем фактом, что характерное время релаксации модулированных структур пропорционально квадрату периода модуляции. Например, для голдстоуновской моды ⁹

$$\tau_G \sim \frac{\gamma_\varphi P_0^2}{K}, \quad (2)$$

где γ_φ , K - соответствующие компонент вращательной вязкости и модуль упругости, p_0 - шаг геликоида. Предполагая, что аналогичная зависимость от периода доменной структуры D справедлива и для времени релаксации доменной моды τ_D

$$\tau_D \sim D^2 \quad (3)$$

и учитывая обнаруженную нами зависимость $D \sim P_c^{-2}$ ¹, имеем: $\tau_D \sim D^2 \sim P_c^{-4}$, а для частоты дисперсии $\nu_D \sim \tau^{-1} \sim P_c^4$.

В заключение отметим, что неидентифицированный релаксационный процесс, наблюдающийся при нескольких килogerцах в диэлектрических спектрах СЖК с высокой спонтанной поляризацией в работах ^{5,10}, по-видимому, связан с доменной модой. С ней же, по нашему мнению, связана остающаяся неподавленной внешним постоянным напряжением (15 В) часть диэлектрического отклика ϵ' в S_c^* -фазе в работе [4, рис. 2].

Авторы благодарят профессора Л.М.Блинова за ценные обсуждения. Л.А.Б. выражает признательность Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) за финансовую поддержку.

Литература

1. Береснев Л.А., Лосева М.В., Чернова Н.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1990, 51, 457.
 2. Levstik A., Carlsson T., Filipič, Levstik I., Žekš V. Phys. Rev. A, 1987, 35, 3527.
 3. Островский Б.И., Рабинович А.З., Сонин А.С., Струков Б.А. ЖЭТФ, 1978, 74, 1448.
 4. Bahr Ch., Herrpke G., Sharma N.K. Ferroelectrics, 1987, 76, 151.
 5. Ozaki M., Hatai T., Yoshino K. Jap. J. Appl. Phys., 1983, 27, L1996.
 6. Wrobel S., Biradar A.M., Haase W. Ferroelectrics, 1989, 100, 271.
 7. Береснев Л.А., Байкалов В.А., Блинов Л.М. и др. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 53.
 8. Beresnev L.A., Blinov L.M., Ferroelectrics, 1981, 33, 129.
 9. Gouda F., Skarp K., Andersson G., Kresse H., Lagerwall S.T. Jap. J. Appl. Phys., 1989, 28, 1887.
 10. Ozaki M., Nakao K., Hatai T., Yoshino K. Liquid Crystals, 1989, 5, 1219.
-