

06

Исследование диэлектрических свойств полимерно-дисперсных жидкокристаллических пленок, допированных наночастицами диоксида кремния

© Т.А. Чимытов,^{1,2} А.В. Номоев,^{1,2} Д.Ж. Базарова,^{2,3} С.В. Калашников^{1,2}

¹ Институт физического материаловедения СО РАН,
670047 Улан-Удэ, Россия

² Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова,
670000 Улан-Удэ, Россия

³ Бурятский республиканский институт образовательной политики,
670000 Улан-Удэ, Россия
e-mail: ars-d@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 января 2023 г.

В окончательной редакции 28 июля 2023 г.

Принято к публикации 25 августа 2023 г.

С помощью системы „мост переменного тока с подачей постоянного напряжения“ проведены вольт-фарадные измерения ячеек с полимерно-дисперсными жидкокристаллическими пленками, допированными наночастицами диоксида кремния, на различных частотах генератора. Обнаружен эффект памяти, проявляющийся в гистерезисном поведении емкости ячеек. Установлено, что наибольшая площадь гистерезиса и наибольшее смещение емкости ячейки в отсутствие внешнего поля наблюдаются при 10 kHz. Показано, что во всей исследуемой области с минимумом на частоте 10 kHz перпендикулярная составляющая диэлектрической проницаемости обладает выраженной дисперсией. Установлено, что содержание наночастиц диоксида кремния влияет на диэлектрическую проницаемость полимерно-дисперсной жидкокристаллической ячейки.

Ключевые слова: вольт-фарадные измерения, жидкокристаллические пленки, эффект памяти, диоксид кремния, гистерезис, диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.61011/JTF.2023.10.56282.7-23

Введение

В последнее время большой интерес вызывают исследования в области физики полимерно-дисперсных жидкокристаллических (ПДЖК) пленок, допированных, в частности, различными наночастицами [1,2]. Такие материалы обладают, с одной стороны, уникальными свойствами жидких кристаллов (ЖК), а также механическими упругими свойствами за счет структурного усиления полимерами.

При исследовании пленок ПДЖК с сегнетоэлектрическими наночастицами BaTiO_3 и ZnO было установлено, что добавление таких наночастиц снижает пороговое напряжение и напряжение насыщения на 85 и 41% соответственно за счет спонтанной поляризации сегнетоэлектрических наночастиц [3]. В работах [4,5] было показано, что даже небольшое количество сегнетоэлектрических наночастиц BaTiO_3 в нематических ЖК вызывает достаточно сильный электромеханический эффект памяти, который проявляется в гистерезисном поведении диэлектрических характеристик. Кроме того, было показано, что введение наночастиц улучшает электрооптические свойства ЖК, что в перспективе ведет к энергоэффективности таких систем. Нематические ЖК, допированные наночастицами диоксида кремния (SiO_2), при различных концентрациях также обладают

эффектом памяти [6]. Возникновение этого эффекта авторы объясняют образованием сетки из агрегатов наночастиц, в ячейках которых упаковываются молекулы ЖК. Если бы такая сетка не образовывалась, то молекулы ЖК при последовательном включении-выключении внешнего поля сначала выстраивались бы вдоль поля, а затем беспрепятственно возвращались бы в исходное положение при его отключении, как это происходит в чистых беспримесных ЖК. Таким образом, диэлектрическая проницаемость всего объема ЖК, которая зависит от направленности (директора) его молекул, также принимала бы исходное значение, и не было бы возможности обнаружить, была ли жидкокристаллическая система подвержена внешнему (электрическому) воздействию. Однако ячеистая структура сети агрегатов наночастиц препятствует возврату ЖК молекул в исходное состояние после последовательного включения-выключения внешнего поля, что приводит к смещению значения диэлектрической проницаемости (в сторону повышения). Именно такое смещение и обуславливает эффект памяти в ЖК. Отметим, что создание программируемых запоминающих устройств на основе таких жидкокристаллических систем открывает широкие перспективы в многоуровневых системах хранения данных.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования диэлектрических свойств ПДЖК пленок на основе нематических ЖК, допированных наночастицами SiO_2 .

1. Экспериментальное оборудование

В качестве материалов для создания ПДЖК пленки используется полимер (поливинилацетат) и нематический ЖК. В объем ЖК вносится добавка нанопорошка SiO_2 (0.1 или 1 wt%; концентрация приведена в массовых долях от массы полимера). Выбор таких концентраций нанопорошка в ЖК обусловлен выводами работы [6], согласно которым максимальный эффект памяти достигается при значении 1 wt%. После полимеризации поливинилацетата происходит фазовое разделение „жидкий кристалл–полимер“ в результате образуется пленка, содержащая капли ЖК. ПДЖК пленка зажимается между двумя токопроводящими (с напылением оксидом индия-олова) стеклами, образуя диэлектрическую ячейку. Толщина пленки при этом фиксируется калиброванными нейлоновыми лесками диаметром $60 \mu\text{m}$.

В качестве ЖК в настоящей работе использовался широко применяемый в различных исследованиях жидкий кристалл из серии алкилцианобифенилов 4-нпентил-4'-цианобифенил (5ЦБ) с химической формулой $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$. Переход из твердого кристаллического состояния в нематическую фазу для этого ЖК происходит при температуре 18°C , а из нематического в изотропное состояние — при 35°C , что сопровождается оптическим просветлением. Эти кристаллы являются термотропными, для которых характерна положительная диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon$ и гомеотропная ориентация осей. В этом случае длинные оси молекул ЖК с продольным дипольным моментом располагаются вдоль направления поля перпендикулярно поверхности ячейки.

Нанопорошок SiO_2 произведен методом газофазного синтеза; источник нагрева — релятивистский ускоритель электронов [7]. Средний размер частиц 28.4 nm ; удельная площадь поверхности $96 \text{ m}^2/\text{kg}$; плотность порошка 2.2 g/cm^3 . На рис. 1 показано изображение наночастиц, полученное при помощи атомно-силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп SOLVER Next HT-MDT). На изображении видно, что наночастицы имеют сферическую форму и образуют агломераты различной структуры.

В рамках настоящего исследования были проведены вольт-фарадные измерения ПДЖК ячеек. Для этих целей была разработана измерительная система, работающая по схеме моста переменного тока Шеринга с возможностью подачи постоянного напряжения смещения на ПДЖК ячейку [8].

Упрощенная схема моста переменного тока приведена на рис. 2. Мост питается переменным током от генератора $Gen1$ посредством трансформатора $TV1$. Плечи моста составлены из элементов $R1-R3$, $C2$ и ПДЖК

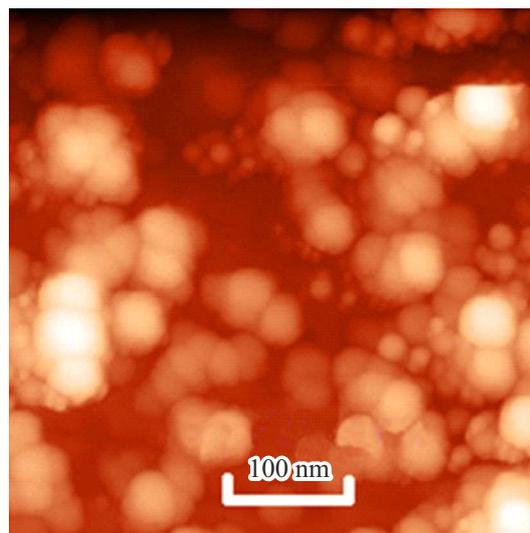


Рис. 1. Изображение наночастиц SiO_2 , полученное на сканирующем зондовом микроскопе.

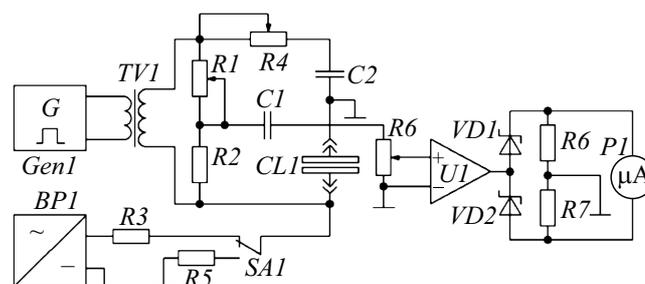


Рис. 2. Упрощенная принципиальная электрическая схема моста переменного тока с постоянным смещением. Пояснения см. в тексте.

ячейки $CL1$. Уравновешивание моста производится переменным резистором $R1$. Опорный конденсатор моста $C2$ является прецизионным, включенный последовательно к нему переменный резистор $R4$ позволяет уравновешивать мост относительно диэлектрических потерь в ПДЖК ячейке, что позволяет отсчитывать тангенс угла диэлектрических потерь.

Как и многие жидкие диэлектрики, даже хорошо очищенные жидкие кристаллы обладают заметной ионной проводимостью [9], приводящей к накоплению электрических зарядов и их релаксации вблизи электродов, что может ухудшать качество работы ячейки и точность измерения ее емкости.

В качестве нуля-индикатора, по показаниям которого мост уравновешивается, используется усилитель $U1$, выпрямитель $VD1-VD2-R6-R7$ и микроамперметр $P1$. Использование двухполупериодного выпрямителя на базе диодов Шоттки с замещением двух плеч резисторами позволяет максимально снизить падение напряжения и соответственно увеличить чувствительность нуля-индикатора. При измерении параллельной составляющей

шей диэлектрической проницаемости к ячейке жидких кристаллов $CL1$ прикладывается постоянное смещение от регулируемого источника тока BPI через резистор $R3$. Этот резистор необходим для значительного увеличения внутреннего сопротивления источника постоянного тока, чтобы снизить его влияние на равновесие моста. При измерении нормальной составляющей диэлектрической проницаемости параллельно ячейке жидких кристаллов вместо источника тока переключателем $SA1$ подключается резистор $R5$, сопротивление которого равно внутреннему сопротивлению источника и сопротивлению резистора $R3$. Таким образом, при измерении обеих составляющих диэлектрической проницаемости параллельно ячейке подключено одно и то же сопротивление, что позволяет избежать искажений в показаниях моста при переключении режимов измерения. Конденсатор $C1$ препятствует попаданию на вход усилителя нуль-индикатора постоянного смещения, переменным резистором $R6$ регулируется чувствительность усилителя. Для исключения паразитных цепей усилитель питается отдельным источником тока.

Условие равновесия рассмотренной схемы моста можно выразить следующим образом:

$$\frac{1/\omega C_{L1}}{1/\omega C_2} = \frac{R_1}{R_2},$$

$$\frac{R_{3,5}/(\omega C_{L1}R_{3,5} + 1)}{1/\omega C_2} = \frac{R_1}{R_2} \Rightarrow \frac{\omega C_2 R_{3,5}}{\omega C_{L1}R_{3,5} + 1} = \frac{R_2}{R_1},$$

где $R_{3,5}$ — сопротивление резисторов $R3$ или $R5$, включенных параллельно измеряемой ячейке. Из этой формулы можно видеть, что емкость ПДЖК ячейки в случае ее запараллеливания активной цепью зависит от частоты тока, на котором работает мост. Следовательно, если шкала моста проградуирована линейно, то при измерении зависимости емкости ячейки от частоты будет иметь место ошибка, определяемая вторым членом. Графически значение этого отклонения в определении емкости ΔC для реального моста в зависимости от значения частоты его питания показано на рис. 3. Лишь в отдельном диапазоне частот (от ~ 10 kHz) данную зависимость можно принять за линейную и относительно незначительную. Исходя из емкости типичной лабораторной ПДЖК ячейки, можно утверждать, что ошибка составляет не более 2–5%. Стоит отметить, что чаще всего востребованы или разность емкостей (диэлектрическая анизотропия), или их отношение при различном значении напряжений смещения [6], что позволяет сместить диапазон измерений в сторону меньшей частоты (вплоть до 1 kHz) без ущерба точности.

Мост отградуирован с учетом активного сопротивления и емкости подводящих к ПДЖК ячейке проводов, а также контактов. Пределы измерения емкости ячейки 100–500 pF, тангенс угла потерь до 0.05, предельное прикладываемое постоянное электрическое смещение к ячейке до 320 V.

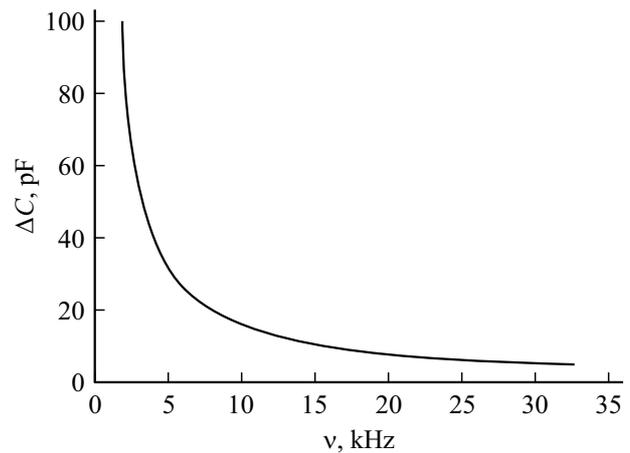


Рис. 3. Зависимость ошибки определения емкости ΔC от частоты тока ν .

Измерения проведены при различных частотах генератора переменного напряжения, питающего мост. В результате получились два набора данных по зависимости емкости ПДЖК ячейки от напряжения в диапазоне частот генератора 5–25 kHz для „большой“ и „маленькой“ концентрации наночастиц (1 и 0.1 wt%).

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 4 показаны графики зависимости емкости ячейки от приложенного напряжения смещения с 0.1 wt% содержанием диоксида кремния при частотах генератора 5, 10, 15, 20 и 25 kHz. Вертикальная шкала нормирована на начальное значение емкости ПДЖК ячейки без приложенного напряжения смещения: $(C - C_0)/C_0$, где C — текущая емкость, C_0 — начальная емкость при нулевом напряжении смещения. Стрелками на графике указаны направления измерения емкости: нижняя кривая получена, как правило, при увеличении напряжения, а верхняя — при уменьшении.

Видно, что для всех рассмотренных частот генератора вольт-фарадная характеристика ячеек имеет выраженное гистерезисное поведение. При возврате системы в исходное состояние (в отсутствии напряжения) остаточная емкость ячейки несколько смещена относительно начального значения. Емкость при этом не меняется в течение длительного промежутка времени. Один из способов „сбросить“ емкость до исходного значения — нагрев образца до температур, превышающих температуру фазового перехода ЖК (для 5ЦБ — 35°C). Наибольший прирост емкости наблюдается после измерения на частоте 10 kHz. При этой частоте остаточная емкость ячейки больше начального значения на 13%, в то время как на других частотах — около 5%.

На рис. 5 представлены аналогичные измерения для ячейки с 1 wt% содержанием диоксида кремния в ПДЖК ячейке.

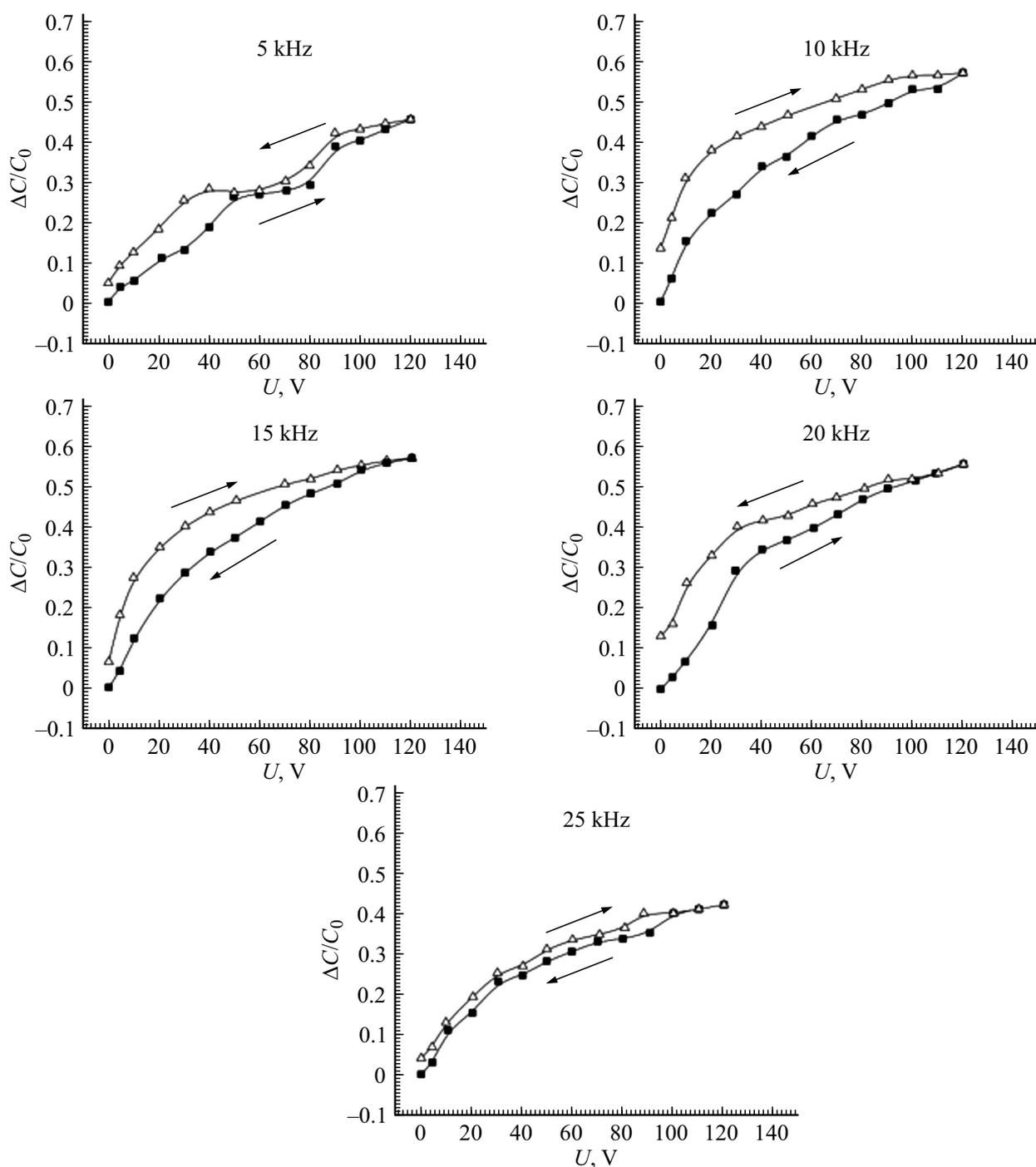


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики ПДЖК ячейки (0.1 wt% диоксида кремния) при частотах генератора 5, 10, 15, 20 и 25 kHz.

Стоит отметить, что площадь гистерезиса для этой ячейки ощутимо больше, нежели для ячейки с „маленькой“ концентрацией диоксида кремния. Наибольший прирост емкости, так же как и в предыдущем случае, наблюдается после измерения на частоте 10 kHz — на 8%, на других частотах — около 5%.

В таблице представлены значения площадей (Σ) петель гистерезиса для двух значений концентраций диоксида кремния в ПДЖК ячейке.

Максимальное значение площади гистерезиса достигается в обоих случаях при частоте 10 kHz, что согласуется с тем, что максимальное смещение остаточной емкости также наблюдается при этой частоте. На рис. 6 для наглядности приведена диаграмма по данным из таблицы.

На рис. 7 изображены частотные зависимости емкостей ПДЖК ячеек. Емкости приведены в абсолютных значениях (pF). Линии, соответствующие C_0 , — на-

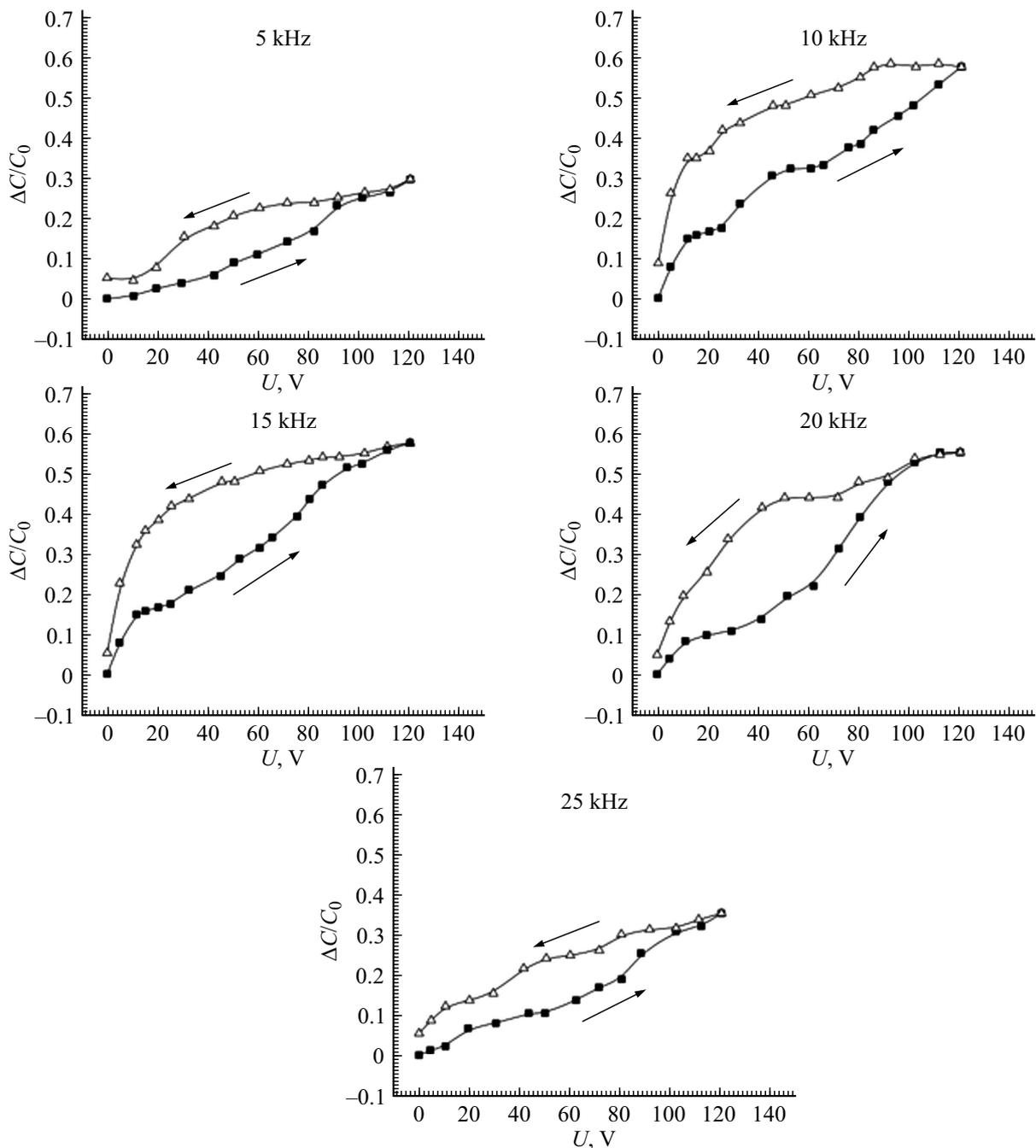


Рис. 5. Вольт-фарядные характеристики ПДЖК ячейки (1 wt% диоксида кремния) при частотах генератора 5, 10, 15, 20 и 25 kHz.

чальные емкости (перед измерениями); C_0^* — остаточные емкости (без напряжения, после проведения вольт-фарядных измерений).

Частотная зависимость емкости указывает на дисперсию диэлектрической проницаемости для ПДЖК ячеек с диоксидом кремния, а именно перпендикулярной ϵ_{\perp} составляющей, так как $C_0 = \epsilon_{\perp} \epsilon_0 S/d$, где S и d — площадь и толщина ПДЖК пленки соответственно. При этом минимум дисперсии находится на частоте 10 kHz, которая соответствует максимальному эффекту памяти для обеих концентраций. Для этой частоты оценка ϵ_{\perp}

ПДЖК ячейки с 0.1 wt% диоксида кремния дает величину $\epsilon_{\perp} \approx 11.6$ ($S = 1 \text{ cm}^2$, $d = 60 \mu\text{m}$), при этом эффект памяти приводит к смещению этой величины до $\epsilon_{\perp} \approx 13.1$. С ростом концентрации диоксида кремния в ПДЖК пленке до 1 wt% происходит уменьшение перпендикулярной ϵ_{\perp} составляющей как в исходном состоянии, так и в режиме памяти — 7.8 и 8.4 соответственно, что достаточно близко к значению ϵ_{\perp} для чистого беспримесного ЖК 5СБ — 7.

Вышеуказанная частотная зависимость емкости ячеек, по-видимому, указывает на резонанс в системе на-

Площадь петли гистерезиса

Частота генератора, kHz	Σ, V (площадь гистерезиса)	
	0.1 wt%	1 wt%
5	5.6	8.0
10	10.5	18.5
15	8.5	16.4
20	8.1	15.5
25	2.9	9.2

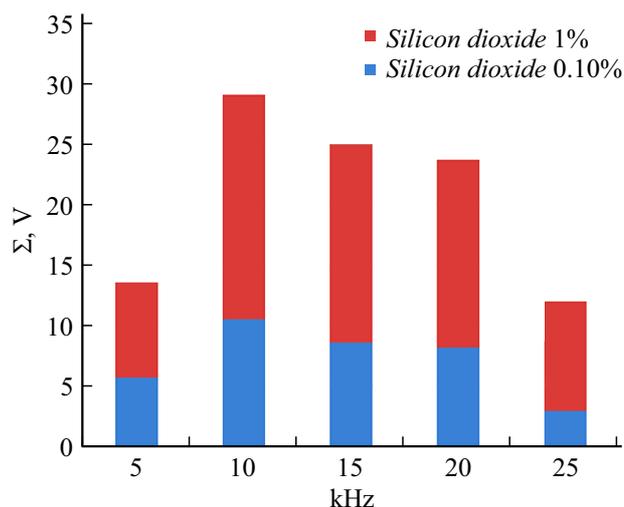


Рис. 6. Диаграмма площадей гистерезиса.

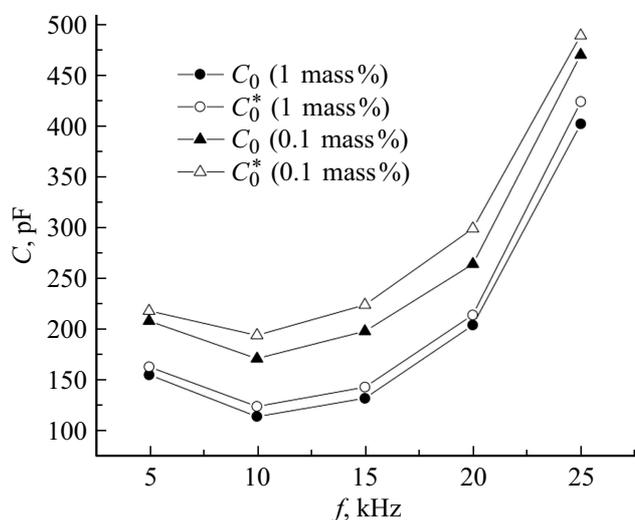


Рис. 7. Частотные зависимости емкостей ПДЖК ячеек.

ночастиц, что приводит к усилению эффекта памяти. Действительно, при подаче напряжения на ЖК ячейку происходит выстраивание наночастиц оксида кремния по электрическому полю за счет действия молекул жидкого кристалла. Когда электрическое поле становится равным нулю, структура из наночастиц сохраняется и частично удерживает молекулы ЖК в перпендикулярном пласти-

нам направлении. Величина гистерезиса, как указано выше, зависит от частоты подаваемого напряжения и максимальна при 10 kHz, т.е. количество молекул ЖК, направленных перпендикулярно пластине и удерживаемых в структуре из наночастиц при этой частоте, максимально. В этом случае структура из наночастиц также должна быть наиболее устойчива. Очевидно, это связано с взаимодействием наночастиц между собой и, следовательно, механическим резонансом в системе из наночастиц. Поэтому, по нашему мнению, рост диэлектрической проницаемости в kHz-области обусловлен образующейся в постоянном поле ячеистой структуре за счет водородных связей между наночастицами и молекулами ЖК.

Выводы

В результате экспериментального исследования вольт-фарадных характеристик ПДЖК ячеек с наночастицами диоксида кремния был обнаружен эффект памяти, проявляющийся в гистерезисном поведении емкости этих ячеек. Эффект памяти при этом существенно зависит от частоты генератора, питающего измерительный мост. Наибольшая площадь гистерезиса и наибольшее смещение емкости ячейки в отсутствие внешнего поля наблюдается при 10 kHz. По-видимому, это обусловлено тем, что при этой частоте создается сетка из наночастиц диоксида кремния с максимальным количеством ячеек, содержащих молекулы ЖК. Кроме того, перпендикулярная составляющая диэлектрической проницаемости обладает выраженной дисперсией во всей исследуемой области частот с минимумом на частоте 10 kHz. Увеличение концентрации наночастиц диоксида кремния с 0.1 до 1 wt% снижает диэлектрическую проницаемость ПДЖК ячейки до значений, характерных для беспримесного ЖК. Полученные данные могут способствовать дальнейшему исследованию в области разработки энергонезависимых наноструктурных систем хранения данных.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Nasir, H. Hong, M. Rehman, S. Kumar, Y. Seo. RSC Adv., **10**, 32225 (2020). DOI: 10.1039/d0ra05911k
- [2] A.K. Jain, R.R. Deshmukh. Liquid Crystals, **46**, 1191 (2019). DOI: 10.1080/02678292.2018.1545264
- [3] J.V. Nimmy, S. Varanakkottu, S. Varghese. Opt. Mater., **80**, 233 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2018.05.003
- [4] R. Basu. Phys. Rev. E, **89**, 022508 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevE.89.022508
- [5] R. Kempaiah, Y. Liu, Z. Nie, R. Basu. Appl. Phys. Lett., **108**, 083105 (2018). DOI: 10.1063/1.4942593

- [6] V. Gdovinová, N. Tomasovicova, S.-Ch. Jengb, K. Zakutanská, P. Kulac, P. Kopcanskya. *J. Molecular Liquids*, **282**, 289 (2019).
DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2019.03.001
- [7] С.П. Бардаханов, А.И. Корчагин, Н.К. Куксанов, А.В. Лаврухин, Р.А. Салимов, С.Н. Фадеев, В.В. Черепков. *ДАН*, **409** (3), 320 (2006).
- [8] S.V. Kalashnikov, N.A. Romanov, A.V. Nomoev. *IOP, Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **1198**, 012006 (2021).
DOI: 10.1088/1757-899X/1198/1/012006
- [9] E.A. Konshina, D.P. Shcherbinin, M.A. Fedorov. *Workshop on Physics and Optics of Liquid Crystals and Composites Based on Them. Tutorial* (ITMO University, SPb, 2018)