

Модифікований метод вимірювання величини спонтанної поляризації сегнетоелектричних рідких кристалів

О.В. Ковальчук¹, О.Ф. Шевчук^{2,*}

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

² Вінницький національний аграрний університет, вул. Сонячна, 3, 21008 Вінниця, Україна

(Одержано 05.01.2017, опубліковано online 27.07.2017)

Проаналізовано існуючі методи вимірювання величини спонтанної поляризації P_S в сегнетоелектричних рідких кристалах. Показано, що наведені методи не дозволяють проводити достатньої точності вимірювання P_S внаслідок наявної активної складової провідності яка обумовлена впливом власних або цілеспрямовано введених домішок. Запропоновано модифікований метод вимірювання величини P_S за допомогою напруги з трикутною формою сигналу. Відмінністю даного метода вимірювання величини P_S від інших методів полягає в тому, що аналізується не заряд в околі піку струму, зумовленого процесом переполяризації, а величина максимуму струму. Показано, яким чином даний метод дозволяє виключити з аналізу струми, що зумовлені наявністю різного типу домішок.

Ключові слова: Сегнетоелектричний рідкий кристал, Спонтанна поляризація, Наночастинки.

DOI: [10.21272/jnep.9\(4\).04015](https://doi.org/10.21272/jnep.9(4).04015)

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

1. ВСТУП

Із дисплеїв, що випускають на даний час у всьому світі, більш як 80 % є рідкокристалічними. Для таких дисплеїв використовують переважно нематичні рідкі кристали (НРК). У нематиках при відсутності електричного поля, навіть при гомогенній орієнтації молекул (планарній чи гомеотропній), диполі молекул під дією теплових рухів орієнтуються у різних напрямках щодо положення директора. Тому сумарний дипольний момент молекул НРК в напрямі директора дорівнює нулеві. В такому випадку зміна орієнтації молекул під дією електричного поля відбувається в два етапи: на першому етапі – поляризація молекул, а на другому – орієнтація, наведених електричним полем диполів, в напрямку поля. Це призводить до того, що в НРК електрооптичний ефект є квадратичним за величиною електричного поля [1].

Квадратичний по електричному полю електрооптичний ефект в НРК обмежує швидкодію дисплеїв на їх основі (час електрооптичного відгуку не перевищує одиниці мс [2]). Отже, це може стати вирішальним фактором щодо доцільності їх практичного застосування у майбутньому.

Альтернативою НРК є використання у дисплеях сегнетоелектричних рідких кристалів (СЕРК). Оскільки, як було показано у [2], для СЕРК час електрооптичного відгуку на 2-3 порядки менший. Це зумовлено тим, що у хіральной смектичній фазі СЕРК дипольні моменти молекул можна орієнтувати в одному напрямку внаслідок повороту молекул навколо осі гелікоїда. Для такого випадку електрооптичний ефект є лінійним по електричному полю, що призводить до суттєвого зменшення часу електрооптичного відгуку. Як відомо, основним параметром, який впливає на характеристики електрооптичного ефекту у СЕРК, є величина спонтанної поляризації P_S . Тому якісна методика вимірювання величини P_S , є

важливою як на етапі досліджень фізичних характеристик РК так і при розробці та проектуванні РК дисплеїв.

Особливо, це стосується тих випадків, коли для модифікації електрооптичних або інших фізичних властивостей у СЕРК, вводяться спеціальні контрольовані домішки або наночастинки. Тому, метою даної роботи є аналіз існуючих методів вимірювання величини спонтанної поляризації P_S та розробка на їх основі модифікованого методу, придатного для вимірювання P_S при введених у СЕРК контрольованих домішок, наночастинок зокрема.

2. МЕТОД СОЙЄРА-ТАУЕРА

В більшості випадків величина P_S визначається із аналізу петлі гістерезису. Одним із основних методів запису такої петлі є схема Сойєра-Тауєра яка вперше була запропонована в роботі [3]. Різниця потенціалів U (зазвичай низькочастотна напруга мережі, 50-60 Гц) прикладається до послідовно з'єднаних еталонного конденсатора C_e і досліджуваного сегнетоелектричного рідкого кристала C_0 . За умови, що $C_e \gg C_0$ практично вся прикладена напруга U падає на зразку, тобто $U_0 \approx U$. Напруга з еталонного конденсатора подається на вертикальні пластини осцилографа. Різниця потенціалів U подається на горизонтальні пластини осцилографа. Таким чином, при неперервній зміні електричної напруги, відхилення променя осцилографа по вертикалі пропорційно поляризації кристала, а по горизонталі – величині прикладеної до нього напруги, а, отже, і електричного поля. При зміні поля за синусоїдальним законом на екрані осцилографа виписується залежність поляризації P від напруженості електричного поля E .

Величину спонтанної поляризації P_S можна отримати, вимірявши густину поверхневого зв'язаного заряду σ . Із співвідношень:

* shevchuk177@gmail.com

$$C_e U_e = C_0 U_0 = Q,$$

та

$$Q = \sigma S = P_S S,$$

де S – площа зразка.

Отже отримаємо:

$$P_S = \frac{C_e U_e}{S}. \quad (1)$$

Практично просто отримати величину P_S , за допомогою співвідношення (1), можна при умові коли зразок є ідеальним діелектриком (величина опору R_0 на рис. 1 дорівнює нескінченності). Насправді ж, реальні СЕРК мають відмінну від нуля складову провідності. Внесок такої складової збільшується при введенні в рідкий кристал домішок [4], серед яких можуть бути також і наночастинки [5]. При наявності активної складової провідності петля гістерезису трансформується в іншу фігуру, що не дає можливості визначити величину P_S .

Одним із варіантів компенсації електронної складової провідності СЕРК є введення в електронну схему паралельно з'єданого з зразком, змінного за величиною, опору R_e , або пристрою для обертання фази. В реальних вимірювальних пристроях поворот фази здійснюється за допомогою використання активних елементів з реалізацією вимірювання величини P_S за допомогою схеми Сойера-Тауера (див., наприклад, [6]). Проте, використання схем автоматичної компенсації струму провідності в більшості випадків лише спрощує процес вимірювання, але не суттєво впливає на усунення проблем властивих даному методу вимірювання величини P_S .

3. МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО РОЗКЛАДАННЯ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

Для усунення деяких проблем притаманних методу вимірювання величини P_S за допомогою запису петлі гістерезису в роботі [8] було запропоновано новий метод. В його основі лежить спектральне розкладання поляризації і вимірювання різних часових гармонік з використанням синхронного підсилювача. Такий метод особливо підходить для вимірювання малих величин P_S в тих умовах, коли є суттєвим вплив різного типу нелінійних процесів. Така умова виконується при температурах близьких до температури переходу SmC-SmA в рідких кристалах. Авторами [8] було показано, що такий метод має кількісну процедуру для оцінки стану ефекту насичення поляризації зразка при заданій величині прикладеного електричного поля. Також було показано, що точність вимірювання величини P_S для сегнетоелектричного рідкого кристала ZLI-3654 складала 0,5 нКл/см². Це значення приблизно на порядок було більше, ніж отримане за допомогою звичайних методів петлі гістерезису.

Важливо відзначити, що як і метод Сойера-Тауера, метод спектрального розкладання поляризації досить чутливий до наявності додаткових до основних каналів, провідності крізь СЕРК, що можуть бути зумовлені присутністю в СЕРК різного типу домішок в тому числі і наночастинок. Це зумовлено тим, що наявність

струмів провідності через домішки може суттєво впливати на струм крізь зразок і таким чином значно збільшувати похибку вимірювання величини P_S .

4. ВИМІРЮВАННЯ ВЕЛИЧИНИ СПОНТАННОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ ЗА ДОПОМОГОЮ НАПРУГИ З ТРИКУТНОЮ ФОРМОЮ СИГНАЛУ

Вперше такий метод вимірювання величини P_S було запропоновано у роботі [9]. Суть цього методу визначення величини P_S полягала в тому, що на зразок подавалась напруга трикутної форми (лінійне наростання та спадання напруги з однаковою швидкістю). На екрані осцилографа фіксувалась залежність струму від часу. На такій залежності чітко фіксувались максимуми струму. Було запропоновано величину P_S визначати за величиною заряду в околицях цих максимумів. Проте, саме співвідношення для визначення величини P_S за величиною заряду в роботі [9] не було наведено. Метод вимірювання величини спонтанної поляризації за допомогою напруги з трикутною формою сигналу використовувався також у роботі [10], але також не було наведено співвідношень для вимірювання величини P_S . Ґрунтовніше метод вимірювання величини спонтанної поляризації за допомогою напруги з трикутною формою сигналу розглянуто в роботах [11, 12]. В [11] детально проаналізовано кінетику струму крізь зразок при подачі на нього напруги трикутної форми. Така кінетика наведена на рис. 1.

Кожний з інтегрованих площ піків A_1 і A_2 дорівнюють подвоєній величині спонтанної поляризації P_S .

В такому випадку величина P_S дорівнює [11]:

$$P_S = \frac{|A_1| + |A_2|}{4S}, \quad (2)$$

де як і у співвідношенні (1), S – площа зразка.

Подібну до роботи [11] методику вимірювання величини спонтанної поляризації використано і в роботі [12]. Проте для аналізу було взято лише один пік струму.

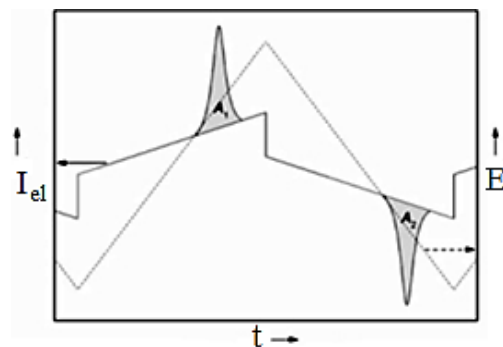


Рис. 1 – Часові залежності прикладеного електричного поля E (пунктирна лінія) і електричного струму I_{el} (суцільна лінія) для SmC* фази термотропного СЕРК [12]

Величина струму в кожному момент часу визначалась за падінням напруги $U(t)$ на відомому опорі навантаження R_n . Для забезпечення режиму вимірювання струму величина опору навантаження R_n вибиралась такою щоб вона була набагато меншою опором зразка. В роботі [12] інтегрування напруги на опори

навантаження здійснювалось за допомогою запам'ятовуючого осцилографа і величина спонтанної поляризації визначалась із співвідношення:

$$P_s = \frac{1}{2SR_n} \int U(t)dt, \quad (3)$$

Важливо відзначити, що як у роботі [11], так і в роботі [12] відбувається інтегрування всього струму (чи напруги на відомому опорі навантаження R_n). При наявності у СЕРК різного типу домішок (неконтрольованих, або введених для модифікації властивостей рідкого кристалу) суттєвою, як це вже відмічалось раніше, може бути активна складова провідності зумовлена саме наявністю домішок. Така складова провідності, особливо коли вплив домішок на величину провідності СЕРК стає суттєвим, може значною мірою вплинути на процес вимірювання величини P_s (при інтегруванні струму [11] чи напруги на опорі навантаження [12]).

У зв'язку з цим, нами був розроблений новий модифікований метод вимірювання величини P_s під напругою з трикутною формою сигналу. Цей метод, як буде показано далі, дозволяє враховувати струм провідності, обумовлений неконтрольованими або цілеспрямовано введеними домішками в СЕРК та є основним науковим результатом даної роботи.

5. МОДИФІКОВАНИЙ МЕТОД ВИМІРЮВАННЯ ВЕЛИЧИНИ СПОНТАННОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ ПІД НАПРУГОЮ З ТРИКУТНОЮ ФОРМОЮ СИГНАЛУ

В основі запропонованого нами методу лежить аналіз осцилограм – динамічних вольтамперних характеристик (ВАХ). На відміну від [11, 12] ми пропонуємо аналізувати не заряд в околі максимуму струму, а саму величину струму у максимумі I_{max} (рис.2).

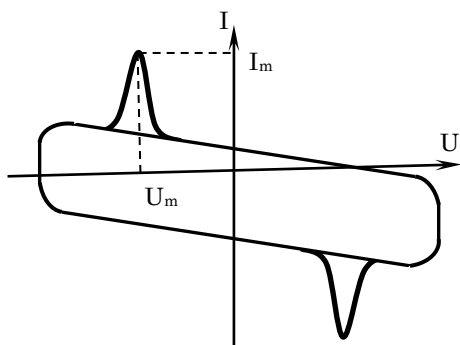


Рис. 2 – Динамічна вольт-амперна характеристика при вимірюванні величини спонтанної поляризації за допомогою напруги з трикутною формою сигналу

Максимальне значення струму виникає при певній напрузі U_{max} . Для трикутної форми сигналу в межах півперіоду залежність напруги від часу буде виражатись співвідношенням

$$U = 4U_m f t, \quad (4)$$

де U_m – амплітудне значення напруги вимірювального сигналу, а f – її частота. Відповідно до співвідношення (4) максимум струму буде виникати при пев-

ному часі t_{max} , який можна визначити за умови

$$U_{max} = 4U_m f t_{max}. \quad (5)$$

Важливо відмітити, що в співвідношеннях (4) та (5) відлік часу відбувається від положення на осцилограмі де $U = 0$. Наші попередні дослідження показали, що t_{max} по величині близьке до часу повороту диполів навколо осі гелікоїда (голдстоунівська мода). Тому, запропонований нами модифікований метод вимірювання величини спонтанної поляризації за допомогою напруги з трикутною формою сигналу при певних уточненнях може давати можливість оцінювати час релаксації для голдстоунівської моди.

Динамічні ВАХ, один із варіантів яких показано на рис. 3, можна описати рівнянням [9, 11, 12]:

$$I(t) = \frac{U(t)}{R} + C \frac{dU}{dt} + \frac{dP}{dt}. \quad (6)$$

Для трикутної форми сигналу із співвідношення (4) отримуємо, що

$$\frac{dU}{dt} = 4U_m f. \quad (7)$$

Тоді вираз (6) із врахуванням рівнянь (4) та (5) набуває вигляду

$$I(t) = \frac{4U_m f t}{R} + 4U_m f C + \frac{dP}{dt} + I_d. \quad (8)$$

В співвідношенні (8) ми врахували і струм I_d , який обумовлений наявністю неконтрольованих домішок.

Умовою максимуму струму для співвідношення (8) буде

$$\frac{dI}{dU} = 0.$$

Цю умову з урахуванням рівняння (4) можна записати так

$$\frac{dI}{dU} = \frac{dI}{4U_m f dt} = 0.$$

Оскільки

$$4U_m f = const,$$

то умовою максимуму буде

$$\frac{dI}{dt} = 0.$$

Продиференціювавши співвідношення (8) отримаємо

$$\frac{4U_m f}{R} + \frac{d^2 P}{dt^2} + \frac{dI_d}{dt} = 0. \quad (9)$$

Із трьох доданків, які входять у співвідношення (9) для визначення величини P_s основним є подвійна похідна поляризації по часу. Саме з співвідношення

$$\frac{d^2 P}{dt^2} = 0$$

можна визначити величину P_S .

Розв'язком рівняння (9) є

$$\frac{dP}{dt} = I_{MP} \quad (10)$$

де I_{MP} – складова максимуму струму, що зумовлена ефектом реполяризації за рахунок поворотів диполів молекул СЕРК навколо осі гелікоїда. Величина цієї складової не залежить від часу. Тому

$$P = I_{MP} t_{\max} + P_0.$$

У величину P_0 входять компоненти власної активної складової провідності, а також провідності, зумовленої наявністю у СЕРК різного типу домішок. «Виключити» вплив такої складової і більш точно знайти величину P_S можна за рахунок аналізу залежності $I_{MP}(t_{\max})$. По-перше, таку залежність потрібно досліджувати при напругах достатніх для повної переорієнтації диполів молекул під дією електричного поля. По-друге, діапазон змін величини U_m не повинен бути великим щоб уникнути нелінійних явищ для активної складової провідності зумовленої наявністю різного типу домішок.

Величина P_S буде дорівнювати

$$P_S = I_{MP} t_{\max} \quad (11)$$

на залежності $I_{MP}(t_{\max})$ в діапазоні t_{\max} , для яких

$I_{MP}(t_{\max}) = \text{const}$. Саме співвідношення (11) дає можливість виключити з величини максимуму струму додаткові до процесів реполяризації компоненти струму (зумовлені власною провідністю, або провідністю крізь цілеспрямовано введені домішки).

6. ВИСНОВКИ

На основі аналізу опублікованих даних показано, що існуючі методи не дозволяють з достатньою точністю визначити величину спонтанної поляризації P_S у випадках, коли суттєвий внесок у електричний струм дає провідність зумовлена наявністю різного типу домішок. Це стосується як «класичного» методу Сойєра-Тауєра, так і методів з використанням напруги трикутної форми.

Запропоновано модифікований метод вимірювання величини P_S , який відрізняється від інших методів тим, що аналізується не заряд в околі піку струму викликаного ефектом реполяризації молекул СЕРК (поворотом диполів молекул навколо осі гелікоїда), а величина максимуму струму. На основі математичного аналізу умови цього максимуму, отримано співвідношення для визначення величини P_S . Показано яким чином можна «виключити» ефекти впливу на величину P_S активної складової провідності, зумовленої як власними так і цілеспрямовано введеними домішками для розширення функціональних можливостей СЕРК.

Modified Method for Measuring the Magnitude of Spontaneous Polarization of Ferroelectric Liquid Crystals

A.V. Koval'chuk¹, A.F. Shevchuk²

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

² Vinnitsa National Agricultural University, 3, Solnechnaja Str., 21008 Vinnitsa, Ukraine

The existing methods for measuring the magnitude of spontaneous P_S polarization in ferroelectric liquid crystals are analyzed. It is shown that the above methods do not allow a sufficient P_S measurement accuracy, as a result of the available active component of conductivity due to the influence of their own or deliberately introduced impurities. A modified method of P_S measuring value by means of a triangular voltage signal is suggested. The difference of this method of P_S measuring value from other methods is that not the charge in the vicinity of the peak current is analyzed, caused by the repolarization process, but the value of the maximum current. It is shown how this method eliminates the currents analysis caused by the presence of different types of impurities.

Keywords: Ferroelectric liquid crystal, Spontaneous polarization, Nanoparticles.

Модифицированный метод измерения величины спонтанной поляризации сегнетоэлектрических жидких кристаллов

А.В. Ковальчук¹, А.Ф. Шевчук²

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

² Винницкий национальный аграрный университет, ул. Солнечная, 3, 21008 Винница, Украина

Проанализированы существующие методы измерения величины спонтанной поляризации P_S в сегнетоэлектрических жидких кристаллах. Показано, что рассмотренные методы не позволяют проводить достаточной точности измерения P_S вследствие имеющейся активной составляющей проводимости, которая обусловлена влиянием собственных или целенаправленно введенных примесей.

Предложен модифицированный метод измерения величины P_s с помощью напряжения с треугольной формой сигнала. Отличием данного метода измерения величины P_s от других методов заключается в том, что анализируется не заряд в окрестности пика тока, обусловленного процессом переполаризации, а величина максимума тока. Показано, каким образом данный метод позволяет исключить из анализа токи, обусловленные наличием различного типа примесей.

Ключевые слова: Сегнетоэлектрический жидкий кристалл, Спонтанная поляризация, Наночастицы.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. D. Dunmur, A. Fukuda, G. Luckhurst, *Physical Properties of Liquid Crystal: Nematics* (London: INSPEC: 2001).
2. L.M. Blinov, L.A. Beresnev, *Phys. Usp.* **27**, 492 (1984).
3. C.B. Sawyer, C.P. Tower, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
4. M. Yakemseva, I. Dierking, N. Kapernaum, N. Usoltseva, F. Gisselmann, *Eur. Phys. J. E* **37**, 7 (2014).
5. A.V. Koval'chuk, A.F. Shevchuk, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 1, 01027 (2014).
6. V.M. Vaksman, Yu.P. Parandin, *Mol. Mats.* **1**, 147 (1992).
7. Б.А. Логинов, Г.С. Чилая, *ПТЭ* **6**, 206 (1987) (B.A. Loginov, G.S. Chilaya, *PTE* **6**, 206 (1987)) [In Russian].
8. O.G. Martins, A.M.F Neto, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 2161 (2000).
9. K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L661 (1983).
10. Abraham K. George, C. Carboni, S.H. Al-Harhi, W.M. Zoghaib, D.M. Potukuchi, *World J. Condens. Matter Phys.* **2**, 75 (2012).
11. J.R. Bruckner. *A First Example of a Lyotropic Smectic C* Analog Phase Design, Properties and Chirality Effects* (Springer International Publishing: Switzerland: 2016).
12. K.Ch. Dey, P.K. Mandal, R. Dabrowski, *J. Phys. Chem. Solids* **88**, 14 (2016).