

FERROELEKTROMOS FOLYADÉKKRISTÁLYOK

Bata Lajos, Éber Nándor, Jákli Antal
MTA KFKI Szilárdtestfizikai Kutatóintézet

1994. július 3–8. között az MTA KFKI Szilárdtestfizikai Kutatóinté-zete és az Eötvös Társulat szervezé-sében rendezték meg a Budapesti Vigadóban a 15. Nemzetközi Fo-lyadékkristály Konferenciát.

Az összejövetelen 700 aktív kutató ismertette – a világ szinte minden részéből – legújabb tudomá-nyos eredményeit. Az elfoga-dott kutatási eredményeket szer-kesztésünkben a *Molecular Crystal and Liquid Crystal* 5 kötete (260–265), 3287 oldalon közölte. A konferencián elhangzottakat témaismer-tetők formájában mutatjuk be e folyóiratban.

Elsőnek az alábbi cikkben hazánkban is aktívan művelt témát, a ferroelektromosság területén elért eredményeket ismertetjük. E terüle-ten elért eredmények átalakítják az anyagról összegyűjtött ismeretein-ket, de a fizikával, kémiával, biológiával, elektrotechnikával kapcsola-tos ismereteinket is.

A következő számokban újabb területeket mutatunk be.

Egyetemi hallgatók, fiatal kutatók egy rendkívül széles körben és intenzíven művelt tudományterületet ismerhetnek meg, mely szorosan kapcsolódik a legújabb hightech alkalmazásokhoz.



Egyes szerves anyagok (nem gömbszimmetrikus, elsősorban rúd alakú molekulákból állók) a szilárd és a folyadék fázisaik között több köztes állapotban is létezhetnek, melyekben molekuláik hossztenge-lyükkel irányrendezetten helyezkednek el. Az 1. ábrán összehasonlításképpen bemutatjuk a folyadék és a főbb folyadékkristály (nemati-kus és szmektikus) állapotok sematikus szerkezetét [1–4].

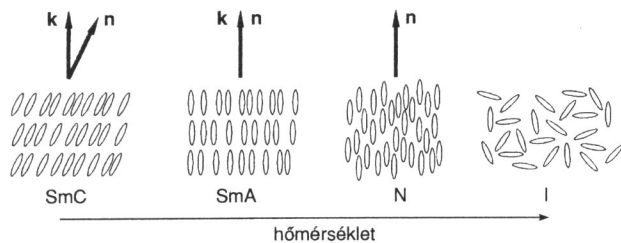
Példaként említhetjük e viselkedésre a 4'-n-hexil-oxi-fenil-4-n-decil-oxi-benzoát,



molekulát, mely hőmérsékletváltozás hatására az 1. ábrán bemutatott valamennyi fázist felveszi, azaz

szilárd – 62°C – SmC – 77°C – SmA – 83°C – N – 89°C – I

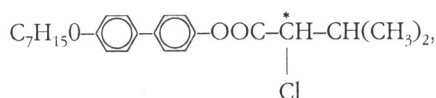
fázissorrenddel rendelkezik. A direktor az SmA fázisban párhuzamos a rétegnormálissal, míg az SmC fázisban θ szöget zár be vele. A hőmérséklet csökkenésével a θ dő-lésszög fokozatosan nő. Léteznek további szmektikus fá-



1. ábra. Molekulák elhelyezkedése szmektikus C (SmC), szmektikus A (SmA), nematikus (N) és izotróp folyadék (I) fázisban; \mathbf{n} a direktor, azaz a molekulák hossz tengelyének preferált iránya, \mathbf{k} a szmektikus rétegnormális iránya.

zisok is (például SmB, SmE, SmF, SmG), melyekben a molekulák tömegközéppontjai már a rétegeken belül is kezdenek rendeződni [3], de ezekkel e közlemény kereteiben nem kívánunk foglalkozni.

A királis molekulákat is tartalmazó szmektikus folyadékkristályok egy csoportja ferroelektromos tulajdonságot mutat [5]. Példa erre a 4-(3-metil-2-klór-butanoil-oxi)-4'-heptil-oxi-bifenil (MCBHB),



vegyület [6], melynek fázissorrendje

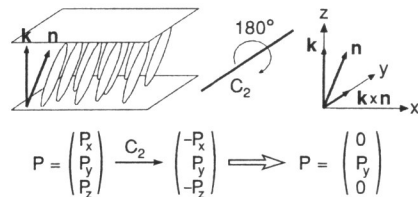


E közleményben a ferroelektromos folyadékkristályok fő tulajdonságait szeretnénk bemutatni.

Szimmetria és ferroelektromosság

A folyadékkristályok makroszkopikus tulajdonságait a fázisok szerkezete és szimmetriatulajdonságai nagymértékben befolyásolják. A fokozódó rendeződés csökkenő szimmetriával jár együtt. A folyadék állapot gömbszimmetriája irányfüggetlen fizikai tulajdonságokat eredményez. A nematikus és SmA fázisok az \mathbf{n} direktor körüli hengersizimetriával és a direktorra merőleges kétfogású forgástengelyekkel rendelkeznek (\mathbf{n} és $-\mathbf{n}$ ekvivalens), következésképpen e fázisok optikailag egytengelyűek. Az SmC fázisban viszont a hengersizimmetria eltűnik, csak egy, az \mathbf{n} direktorra és a \mathbf{k} rétegnormálisra egyaránt merőleges ($\mathbf{k} \times \mathbf{n}$) kétfogású forgástengely marad, így e fázis optikailag kéttengelyű.

A folyadékkristály molekulák egy része felépítésükből adódóan tükörszimmetrikus, így a nematikus és szmektikus fázisok a fenti forgásszimmetriák mellett többnyire tükörszimmetriával (inverzió, illetve tükörsík) is rendelkeznek. Léteznek azonban olyan molekulák is, melyek nem tükörszimmetrikusak. Az ilyen optikailag aktív, királis anyagot tartalmazó folyadékkristály fázisokat megkülönböztetésül * -gal jelöljük meg (például N^* , SmC^*). E királis folyadékkristályok tulajdonságai gyakran lényegesen különböznek tükörszimmetrikus megfelelőiktől, így például a koleszterikus (királis nematikus, N^*) fázist a tükörszimmetria hiánya miatt kialakuló csavarszerkezete [2, 3] teszi alkalmassá hőmérséklet-térképezésre.



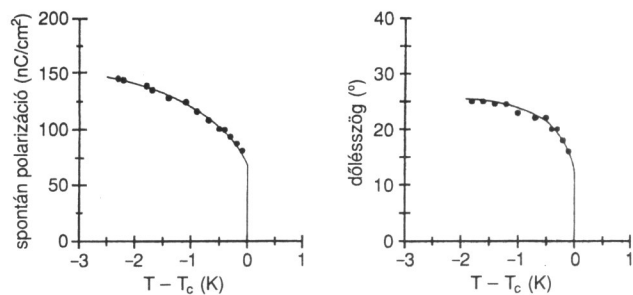
2. ábra. Az SmC^* réteg szimmetriája és polarizációja. \mathbf{k} a rétegnormális; \mathbf{n} a direktor; \mathbf{P} a polarizáció.

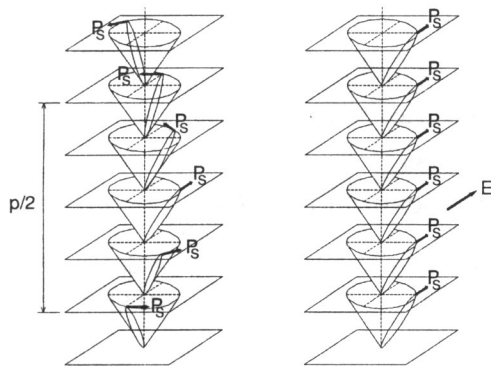
R.B. Meyer szimmetria érveléssel megmutatta [5], hogy a királis dőlt szmektikus folyadékkristályok (például az SmC^* fázis) ferroelektromosak lehetnek, vagyis spontán polarizációval rendelkezhetnek. A bizonyítás lényegét a 2. ábra szemlélteti. A spontán polarizáció vektormennyiség, melynek iránya nem változhat meg az anyagra jellemző szimmetriaművelet végrehajtása során. Az SmC^* fázis egyetlen szimmetriája a $\mathbf{k} \times \mathbf{n}$ (az y -tengely) körüli 180° -os elforgatás (C_2 -szimmetria), ami a polarizáció x és z irányú komponenseinek előjelét megváltoztatná. A spontán polarizáció tehát csak az y -tengellyel párhuzamos irányú – azaz a direktorra és a rétegnormálisra egyaránt merőleges – lehet. Könnyen belátható, hogy a tükörszimmetrikus SmC fázis nem lehet ferroelektromos, hiszen ott az inverzió – mely az y -komponens előjelét is megváltoztatná – szintén szimmetriaművelet. Az N^* és SmA^* fázisok hengersizimetriája a ferroelektromosságot szintén kizárja.

Ferroelektromos tulajdonságok szmektikus C^* fázisban

A folyadékkristályokban a ferroelektromosság kialakulásának fizikai mechanizmusa eltér a ferroelektromos kristályokétól. Míg a hőmérséklet-csökkenés hatására a kristályban fellépő paraelektromos-ferroelektromos fázisátalakulást jellemző rendparaméter valóban a polarizáció, a folyadékkristályok esetében az analóg $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$ fázisátalakulás elsődleges rendparamétere a ϑ dőlésszög. A polarizáció itt csak a dőlés és kiralitás együttes következménye, ami csak másodlagos szerepet játszik. A tapasztalatok szerint a spontán polarizáció és a dőlésszög között megközelítőleg lineáris kapcsolat van ($P = a_1 \vartheta + a_2 \vartheta^3$, $a_2 \ll a_1$). A dőlésszög és spontán polarizáció tipikus hőmérsékletfüggését a 3. ábrán mutatjuk be.

3. ábra. A spontán polarizáció és a dőlésszög hőmérsékletfüggése a példaként említett MCBHB ferroelektromos SmC^* fázisában [6].





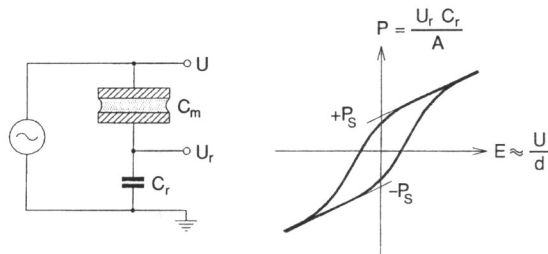
4. ábra. A direktor helyfüggése csavart és kicsavart SmC* fázisban. P_s a spontán polarizáció; p a csavarállandó; E az elektromos tér.

A ferroelektromos folyadékkristályok spontán polarizációja a molekulák permanens dipólmomentumból ered. Az SmC* fázisban ugyanis a rétegekbe rendeződött királis molekulák hossz tengelyük körüli forgó mozgása részlegesen gátolt, így a molekulák egyedi dipólusmomentumai nem átlagolódnak ki teljesen, azaz a rétegben spontán polarizáció [$P_s = P_s(\mathbf{k} \times \mathbf{n}) / |\mathbf{k} \times \mathbf{n}|$] jön létre. P_s előjeles mennyiség, abszolút értéke tipikusan 1–1000 nC/cm² a különböző vegyületekben, ami mindössze csak néhány százaléka azon értékeknek, amit az egymással párhuzamosra beálló dipólmomentumok adnának. Ez magyarázza a spontán polarizációnak a ferroelektromos kristályokénál általában jóval kisebb értékét (például a BaTiO₃ kristályé 80000 nC/cm² [7]).

A fenti szimmetria és egyéb megfontolások szigorúan véve csak egy szmektikus rétegre vonatkoznak. A ferroelektromos folyadékkristályok sajátossága azonban, hogy a kiralitás általában makroszkopikus csavarszerkezet megjelenéséhez vezet. A 4. ábrán látható, hogy az SmC* fázisban az egymás feletti szmektikus rétegekben a direktor és a rá merőleges polarizáció iránya lassan elfordul. A 360°-os elforduláshoz tartozó távolság, a p csavarállandó. Abszolút értékek általában 0,1–100 μm (a rétegvastagság mindössze 2–5 nm), jobbsavarnak pozitív p felel meg. A csavarszerkezet következtében a rétegnormális (csavartengely) mentén haladva a rétegek spontán polarizációja kiátlagolódik. Makroszkopikus polarizációt csak akkor kaphatunk, ha a csavarszerkezetet külső hatással, például elektromos térrel vagy a határfelületek alkalmas előkezelésével eltüntetjük.

Elektrooptikai tulajdonságok

A folyadékkristályok a gyakorlati alkalmazások terén elért sikereiket elsősorban annak köszönhetik, hogy az optikai tulajdonságokat is meghatározó direktor irányát elektromos tér segítségével könnyen meg lehet változtatni. A folyadékkristályok többségében ez a tér és az indukált polarizáció közötti dielektromos kölcsönhatás révén történik meg, mely négyzetes ($-\epsilon E^2$) effektus. A ferroelektromos folyadékkristályokban a spontán polarizáció és a tér között ezzel szemben lineáris kölcsönhatás ($-\mathbf{P}_s \mathbf{E}$) áll fenn, ami a szokásos elektromos terek esetén a dielektromos kölcsönhatásnál általában erő-



5. ábra. A spontán polarizáció mérése a $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ hiszterézisgörbe felvételével Sawyer–Tower-mérőkör segítségével [8]. C_m a folyadékkristály minta, C_r pedig a referencia kondenzátor kapacitása ($C_r \gg C_m$); $U_r \ll U$ a referencia kondenzátoron, $U - U_r \approx U$ a mintán eső feszültség; A a minta felülete; d a minta vastagsága; P_s a hiszterézisgörbe telítési szakaszában extrapolálható spontán polarizáció.

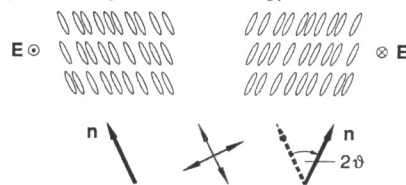
sebb, s így meghatározó szerepet játszik az SmC* fázis elektrooptikájában.

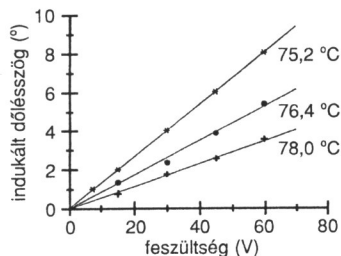
Az SmC* folyadékkristályok csavarszerkezete a csavartengelyre merőleges elektromos tér hatására szükségszerűen deformálódik, sőt küszöbértéket ($E > 1$ kV/mm) meghaladó tér esetén eltűnik ($\mathbf{P}_s \parallel \mathbf{E}$, 4. ábra). A tér előjelváltásakor a polarizáció és vele együtt a hozzá rögzített direktor is átfordul. Ez a spontán polarizáció mérését is lehetővé teszi, például a $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ hiszterézisgörbe felvétele révén (5. ábra) [8].

Ferroelektromos gyors kapcsolás

Ha az SmC* film d vastagsága elég kicsi ($d < p/2$, tipikusan ~ 2 μm), a felületi orientáció megakadályozza a csavarszerkezet kialakulását. Helyette homogén, úgynevezett felületstabilizált szerkezetet [9] kapunk, melyben az eredő polarizáció már nem nulla és a dőlés (a direktor) irányát a tér előjele határozza meg. A direktornak a tér előjelváltásakor bekövetkező 2ϑ szögű elfordulása keresztezett polarizátorok között jól látható (6. ábra), mivel a folyadékkristályok kettőtörő anyagok, melyek optikai tengelyét a direktor iránya határozza meg. A kapcsolási idők a ferroelektromos kölcsönhatásnak köszönhetően μs nagyságrendűek, azaz a ferroelektromos folyadékkristályok körülbelül 100–1000-szer gyorsabbak a hagyományos, kereskedelmi forgalomban kapható nematikus folyadékkristályoknál. E ferroelektromos kapcsolás a rétegszerkezet átrendeződése nélkül következik be, így kevesebb energiát igényel, mint a polarizáció átkapcsolása a ferroelektromos kristályokban. További előnynek számít, hogy a ferroelektromos kapcsolás bistabil, a teret

6. ábra. Ferroelektromos gyors kapcsolás SmC* folyadékkristályban. A keresztezett polarizátorok az \mathbf{E} elektromos tér egyik polaritása esetén a direktorral párhuzamos, illetve arra merőleges irányban állnak, így a minta sötét (baloldalt). A tér polaritásának megváltozása után a direktor $2\vartheta = 45^\circ$ szöget zár be a polarizátorokkal, így a film átlátszó (jobbaldalt).





7. ábra. Elektromos feszültség hatására bekövetkező dőlésszögváltozás az MCBHB anyag SmA* fázisában különböző hőmérsékleteken.

megszüntetve a direktor iránya és így a cella fény-átteresztőképessége változatlan marad.

Az itt vázolt elektrooptikai sajátságok indokolják a ferroelektromos folyadékkristályok iránt megnyilvánuló óriási érdeklődést. A ferroelektromos folyadékkristály megjelenítők az elsőszámú jelöltek a nagyfelbontású televíziók kép-erőjének megvalósításában és egyéb alkalmazásokban.

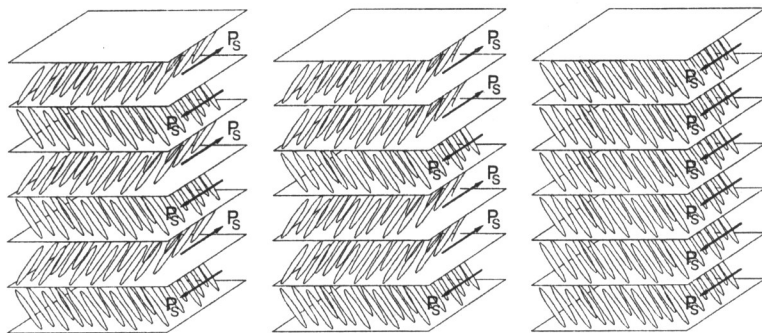
Elektromosan vezérelt kihajlás („electroclinic” effectus)

Minthogy a ferroelektromos folyadékkristályokban a polarizáció arányos a dőlésszöggel, az elektromos tér és a ϑ dőlésszög között is van lineáris kapcsolat. Ha \mathbf{P}_S és \mathbf{E} párhuzamosak, ϑ kissé megnő, míg ellentétes irányú \mathbf{P}_S és \mathbf{E} esetén ϑ csökkenhet. Ez általában kis effektus, mely elsősorban az SmA*–SmC* fázisátmenet közelében, azaz kis ϑ dőlésszögeknél válik szembevetővé.

Az SmA* fázisban ugyan nincs dőlés, se spontán polarizáció ($\vartheta = 0$, $\mathbf{P}_S = 0$), hasonló kölcsönhatás a dőlésszög és az elektromos tér között mégis megfigyelhető. Mint az a 7. ábrán látható, az indukált dőlés (ϑ) nagysága az E elektromos térrel arányos ($\vartheta = \alpha E$), iránya pedig a térre merőleges [10].

Planáris SmA* cellát készítve ez a jelenség is hasznosítható az elektrooptikában. Míg a ferroelektromos SmC* cellák fő jellemzője a bistabil kapcsolat volt, az SmA* cellákban a direktor iránya folyamatosan változik az elektromos térrel, így a polarizátorok alkalmas beállításával lineáris intenzitásváltozást kaphatunk [11]. E cella tehát lineáris fénymodulátorként használható, például fény segítségével történő hangátvitelhez. E jelenség optikai válaszára még a ferroelektromos kijelzőnél is gyorsabb (körülbelül 0,5 μ s) és független a tér nagyságától.

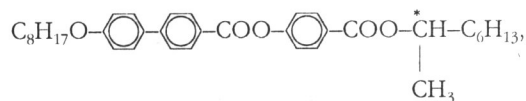
8. ábra. A molekulák elhelyezkedése antiferroelektromos (SmC_A*), ferrielektromos (SmC_{PI}*) és ferroelektromos (SmC*) fázisban. \mathbf{P}_S a rétegek spontán polarizációja.



Hangsúlyozni kívánjuk, hogy e jelenség, akárcsak a ferroelektromosság, csak királis molekulákból felépülő anyagok esetében figyelhető meg, tükörszimmetrikus SmA fázisban létét a szimmetriák tiltják.

Antiferroelektromosság és ferrielektromosság

Egyes királis molekulák, mint például a 4-(1-metilheptil-oxi-karbonil)-fenil-4'-n-oktil-oxi-bifenil-4-karboxilát (MHPOBC),



esetén antiferroelektromos (SmC_A*) és ferrielektromos (SmC_{PI}*) szerkezetek is megfigyelhetők [12, 13], melyeket a 8. ábrán mutatunk be. A fenti anyag fázissorrendje:

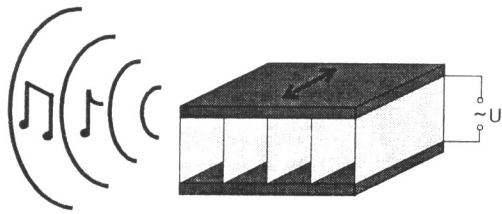
szilárd – 84°C – SmC_A – 118,4°C – SmC_{PI} – 119,2°C – SmC* – 120,9°C – SmC_A – 122°C – SmA* – 148°C – I.

Az antiferroelektromos fázisban a molekulák dőlése, és következésképpen a polarizáció iránya is, a szomszédos rétegekben ellentétes irányú. Így nincs eredő spontán polarizáció és a dőlés is kiátlagolódik (az optikai tengely rétegnormális irányú). Az antiferroelektromos és ferroelektromos szerkezetek közötti átmenetet képviselő ferrielektromos fázisban több rétegben dőlnek a molekulák az egyik, mint a másik irányban (például 2:1 arányban). Így már van eredő polarizáció és az optikai tengely (az átlagos dőlés iránya) is eltér a rétegnormálistól, bár kisebb, mint az SmC* fázisban.

Egyes anyagok (például az MHPOBC) a hőmérséklet csökkenésekor a ferro-, ferri- és antiferroelektromos folyadékkristály fázisok mindegyikével (sőt esetenként itt nem taglalt egyéb szerkezetekkel is, például SmC_A*) rendelkeznek, más anyagok esetében közvetlen SmC*–SmC_A* fázisátalakulást tapasztalhatunk. Antiferroelektromos–ferroelektromos fázisátalakulást nem csak hőmérséklet-növeléssel, hanem elég erős elektromos térrel is indukálhatunk. Mivel az átalakulás közben az anyag optikai tengelye is változik, e jelenség is felhasználható elektrooptikai kijelzésre [13].

Elektromechanikai jelenség

A folyadékkristályok anizotrópiája következtében a direktor forgása és az anyag áramlása lineáris kapcsolatban áll [14]. A ferroelektromos folyadékkristályokban a direktor a spontán polarizáción keresztül az elektromos térhez is lineárisan csatolódik, következésképpen az SmC* fázisban a váltakozó elektromos tér periodikus anyagáramlást eredményez. E lineáris elektromechanikai jelenséget először a mi laboratóriumunkban figyeltük meg [15, 16]. A 9. ábrán látható elrendezésnél a térrel indukált



9. ábra. Az elektromechanikai effektus ferroelektromos folyadékkristályban. A szmektikus rétegek a határoló lapokra merőlegesen. A lapok a mintára adott feszültség frekvenciájával rezegnek. A hangfrekvenciás tartományban a rezgés jól hallható.

periodikus anyagáramlás hatására a felső üveglap a célára kapcsolt feszültség frekvenciájával rezeg. A hangfrekvenciás tartományban e rezgés jól hallható. Ez felveti az elektromechanikai átalakítóknak történő alkalmazás (például fejhallgatók, vagy a zene ütemében színüket változtató, falra akasztható hangfalak) elvi lehetőségét [17].

A jelenség fordítottja is előfordul, azaz mechanikai rezgéssel elektromos jelet is kelthetünk [16]. Ezen effektusok sokban emlékeztetnek a piezoelektromosságra, ami nem túl meglepő, hiszen szimmetriájuk szerint minden ferroelektromos anyag egyúttal piezoelektromos is [7]. Lényeges különbség viszont, hogy a tér által létrehozott deformáció nem rugalmas mint a kristályokban, hanem viszkózus, így sztatikus tereknél a jelenség megszűnik.

Összefoglalás

Ebben a közleményben a ferroelektromos folyadékkristályok legfontosabb tulajdonságait mutattuk be. Ezeket a tulajdonságokat új, a gyakorlat számára fontos eszközök készítése során hasznosíthatjuk. Ez magyarázza a nagy nemzetközi érdeklődést mind az új anyagok

előállítására (vegyészek), mind az anyagok tulajdonságainak megismerése (fizikusok), és a jelenségek alkalmazása (mérnökök) részéről. A tapasztalatok azt mutatják, hogy az előállítható anyagok választéka szinte korlátlanul növelhető, így ezen anyagoknak a megismerése és hasznosíthatósága is szinte kimeríthetetlen lehetőséget jelent.

A ferroelektromos folyadékkristályok fontosságát mutatja, hogy e szűkebb terület szakkonferenciája 1995-ben több mint 300 résztvevőt vonzott.

Irodalom

1. BATA LAJOS – Fizikai Szemle XXVII.évf., (1976) 3. szám
2. BATA LAJOS: Folyadékkristályok – Új anyagok a tudományos kutatás és a gyakorlati alkalmazás számára. – *A szilárdtestfizika újabb eredményei* 7. – Akadémiai Kiadó, Budapest, 1980.
3. BATA LAJOS: *Folyadékkristályok* – Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1986.
4. VÉGHÉLY TAMÁS, SEYFRIED ÉVA, FARAGÓ ISTVÁN: *Folyadékkristályos kijelzők a gyakorlatban* – Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.
5. R.B. MEYER, L. LIÉBERT, L. STRZELECZKI, P. KELLER – J. Physique Lett. 36 (1975) L-69
6. CH. BAHN, G. HEPPKE – Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 91 (1987) 925
7. CH. KITTEL: *Bevezetés a szilárdtestfizikába* – Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966.
8. ÉBER NÁNDOR: *Tükörszimmetria biányával összefüggő jelenségek folyadékkristályokban* – Kandidátusi értekezés. Budapest, 1993.
9. N.A. CLARK, S.T. LAGERWALL – Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 899
10. S. GAROFF, R.B. MEYER – Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 848
11. CH. BAHN, G. HEPPKE – Liquid Crystals 2 (1987) 825
12. K. HIRAOKA, A. TAGUCHI, Y. OUCHI, H. TAKEZOE, A. FUKUDA – Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L103
13. A. FUKUDA, Y. TAKANISHI, T. ISOZAKI, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE – J. Mater. Chem. 4 (1994) 997
14. F.M. LESLIE – Arch. Rat. Mech. Anal. 28 (1968) 268
15. A. JÁKLI, L. BATA, Á. BUKA, N. ÉBER, I. JÁNOSY – J. Physique Lett. 46 (1985) L759
16. JÁKLI ANTAL: *Ferroelektromos folyadékkristályok elektromos és mechanikai tulajdonságai* – Kandidátusi értekezés, Budapest, 1991
17. BATA LAJOS, ÉBER NÁNDOR, JÁKLI ANTAL: *Elektromechanikai átalakító* – Magyar szabadalom 200.052, 1989