

UNIVERZITET U NOVOM SADU
Prirodno Matematički Fakultet
Institut za fiziku

**Ispitivanje homeotropnih faza nekih binarnih
smeša smektičkih tečno-kristalnih supstancija**

DIPLOMSKI RAD

MENTOR:
Dr Dušanka Ž. Obadović

KANDIDAT:
Jasna Đukić

NOVI SAD, 2000

SADRŽAJ

1.	Uvod.....	2
2.	Podela i osobine tečnih kristala.....	3
2.1.	Opšte osobine nematika.....	3
2.2.	Opšte osobine holesterika.....	4
2.3.	Opšte osobine smektičkih mezofaza.....	6
3.	Teksture smektičkih mezofaza SmA i SmC.....	8
4.	Pojam homeotropne faze i orijentacija uzorka.....	14
4.1.	Homogeno uređenje.....	16
4.2.	Homeotropno uređenje.....	22
5.	Primena smektičkih tečnih kristala.....	23
5.1.	Zapis informacija infracrvenim laserskim zračenjem.....	23
5.2.	Feroelektrici.....	24
6.	Eksperimentalne metode.....	25
6.1.	Naparavanje površine nosača uzorka.....	25
6.2.	Metoda polarizacione mikroskopije.....	26
6.3.	Metoda difrakcije X zraka.....	28
7.	Eksperimentalni rezultati.....	31
7.1.	Rezultati dobijeni metodom polarizacione mikroskopije...	33
7.2.	Rezultati dobijeni metodom difrakcije X zraka.....	41
8.	Zaključak.....	49
9.	Literatura.....	51

1. UVOD

Termin "tečni kristali" odnosi se na agregatno stanje supstancije, koje se po osobinama nalazi između amorfnih tečnosti i kristala. Ovo intermedijalno stanje otkrio je 1888. Rajnicer (Reinitzer) [1]. Neke od ovih supstancija koje su na sobnoj temperaturi u kristalnom stanju, nemaju tačno određenu tačku topljenja, već u određenom temperaturnom intervalu obrazuju mutni rastop. Posmatranjem pod polarizacionim mikroskopom Leman je uočio optički anizotropne, neuredene oblasti od kojih se svetlost rasejava i čini rastop mutnim [2]. Sve supstancije koje u određenom temperaturnom intervalu obrazuju ovakvu prelaznu fazu – mezofazu (mezomorfnu ili parakristalnu fazu), naziva tečnim kristalima.

Prema Fridelu (Friedel) [3] razlikuju se tri tipa mezofaze: nematska, holesterička i smektička.

Do tridesetih godina ovog veka objašnjene su sve tri pomenute vrste tečnih kristala, sa karakterističnim hemijskim i optičkim osobinama. Međutim, zbog nesagledavanja mogućnosti primene, problematika tečnih kristala je bila potisнутa i skoro pala u zaborav. Skoro 100 godina nakon Rajnicerovih ispitivanja, 1968. Hajlmajer (Heilmeyer) [4] prezentira tečno – kristalne displeje, koji rade na sobnoj temperaturi, te se ponovo javlja interesovanje za izučavanje tečnih kristala zbog značajne primene u medicini, elektronici, optici, biologiji...

Cilj ovog rada je da se ispitivanjem fizičkih svojstava tzv. homeotropnih (pseudo – izotropnih) faza nekih smektičkih tečnih kristala bolje shvati struktura tečnih kristala u pojedinim mezofazama. Izbor uzorka je napravljen tako da ispitivanjem budu obuhvaćene uglavnom smektičke mezofaze.

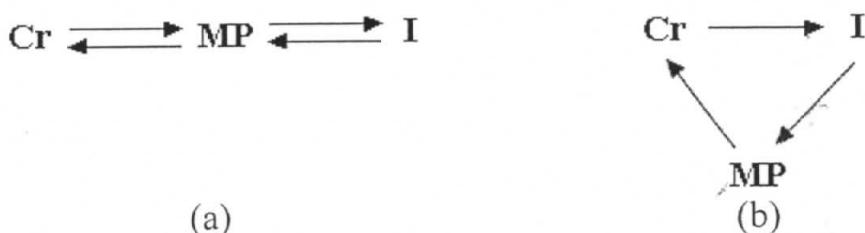
Karakteristika homeotropnih faza je ortogonalna orijentacija molekula u odnosu na nosač uzorka, a rezultuje pojavom tamnog vidnog polja kada se neorientisani uzorak posmatra ortoskopski pod polarizacionim mikroskopom. Da bi se homeotropne faze mogle posmatrati neophodno je molekule tečnog kristala orijentisati paralelno ili pod nekim uglom u odnosu na nosač.

U ovom radu prikazane su različite mogućnosti orijentacije uzorka. Dat je detaljan opis eksperimenta naparavanja staklenih pločica kojima se postiže odgovarajuća orijentacija molekula tečnog kristala. Na taj način omogućuje se proučavanje tekstura homeotropnih mezofaza.

2. PODELA I OSOBINE TEČNIH KRISTALA

Tečni kristali se u određenom temperaturnom intervalu nalaze u stanju između pravilno uređene periodične strukture kristalnih tela i potpuno neuređene strukture tečnosti. Ispod ovog temperaturnog intervala supstancija je samo u čvrstom, a iznad, samo u tečnom stanju. Prema načinu obrazovanja mezofaze, tečni kristali mogu biti:

- 1) **Termotropni** – obrazuju mezofazu reverzibilno pri zagrevanju i pri hlađenju (enantiotropni), sl.1.a ili samo pri hlađenju iz izotropne faze (monotropni), sl.1.b.



SLIKA 1: Fazni dijagram: a)enantiotropnih, b)monotropnih tečnih kristala

- 2) **Liotropni** – obrazuju mezofazu pri rastvaranju u vodi ili organskim rastvaračima, pri čemu koncentracija rastvora utiče na temperaturu i temperaturnu oblast mezofaze.

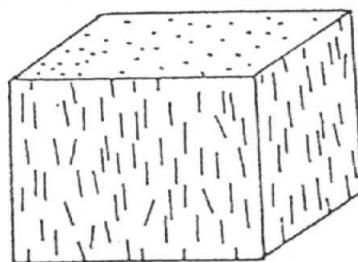
Tri osnovna tipa mezofaze (termotropnih i liotropnih) tečnih kristala su: nematska, holesterička i smektička.

Mezofaze tečnih kristala po svojim mehaničkim osobinama podsećaju na tečnost-viskoznost im se menja u širokim granicama, a po optičkim osobinama slični su čvrstim kristalnim telima, odnosno optički su anizotropni.

Mnoge termotropne supstancije između čvrste i izotropne faze mogu obrazovati više različitih tipova mezofaza (polimorfne supstancije), pri čemu se na nižim temperaturama javljaju uređenije strukture.

2.1. OPŠTE OSOBINE NEMATIKA

Naziv nematik potiče od grčke reči νεμα (konac), jer njihovi molekuli podsećaju na niti. Uređenost molekula nematske faze predstavljena je na sl.2.

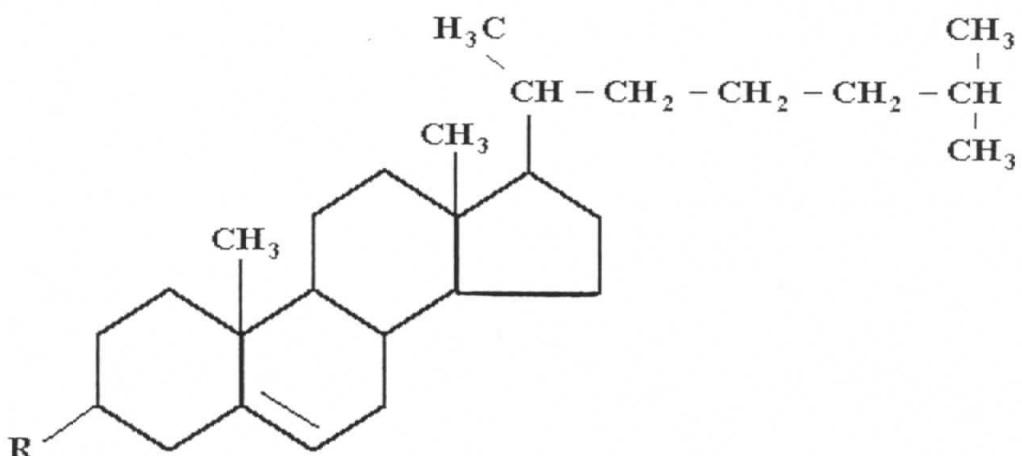


SLIKA 2: Uređenost molekula nematske faze

Potpuno orijentisane nematske mezofaze mogu se dobiti odgovarajućom obradom površina staklenih pločica, ili pomoću električnog i magnetnog polja. U rasporedu težišta molekula nema uređenosti na daljinu [5,6], pa im je koeficijent viskoznosti blizak tečnostima $\approx 0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, i na difraktogramu se ne pojavljuju bragovski pikovi pri malim uglovima $2\text{-}5^\circ$. Međutim, postoji uređenost u pravcima molekula – izduženi molekuli nematika teže da se postave paralelno nekoj osi, koju karakteriše jedinični vektor \vec{n} (direktor). Nematici su optički jednoosne sredine, sa optičkom osom duž \vec{n} . Pravac \vec{n} je proizvoljan u prostoru, a praktično je određen slabim silama (uticaj zidova posude). Nematske tečne kristale formiraju optički neaktivne supstancije ili njihove racemičke smeše (u procentualnom odnosu 1:1) molekula sa levom i desnom formom (molekuli sa levom formom obrću ravan polarizovane svetlosti uлево, a molekuli sa desnom formom uдесно).

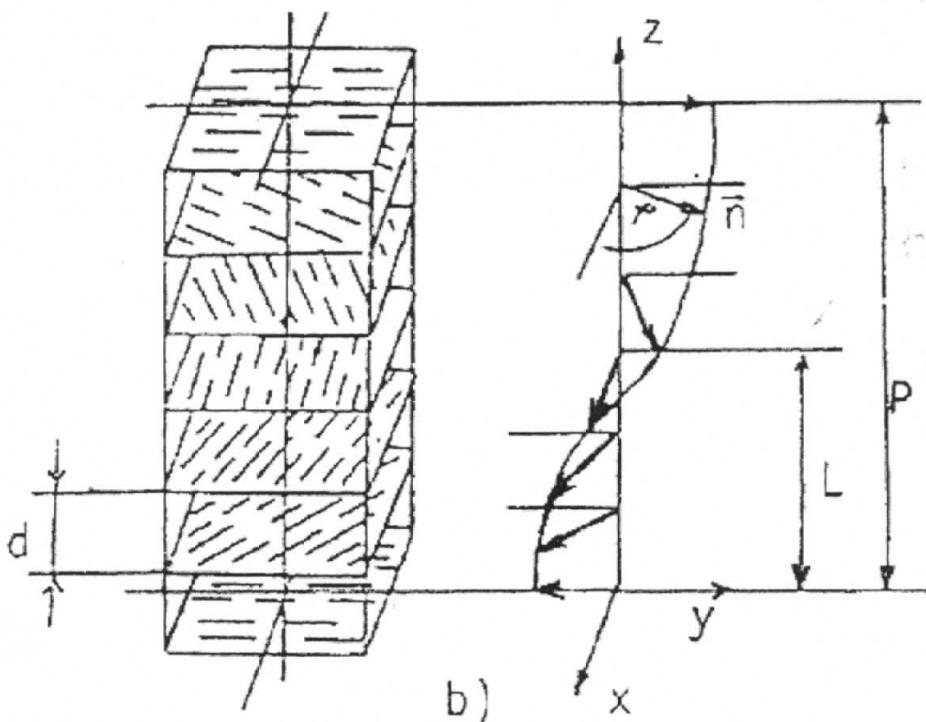
2.2. OPŠTE OSOBINE HOLESTERIKA

Strukturna formula molekula holesterola, sl.3, po kome je ova faza dobila ime je:



SLIKA 3: Strukturna formula holesterola

U holesteričkim tečno kristalnim mezofazama raspored molekula je sličan kao u nematskoj fazi – težišta molekula su i ovde neuređena, a pravac molekula uređen [7]. Uređenost molekularnih osa u jednom pravcu postoji samo u "molekularnim ravnima", a molekuli u jednom sloju zaokrenuti su za neki ugao (oko $10'$) u odnosu na molekule u susednom sloju. Tako se obrazuje helikoida, čija je osa normalna na duge ose svih molekula. Sl.4 prikazuje formiranje holesteričke zavojnice.



SLIKA 4: Formiranje holesteričke zavojnice

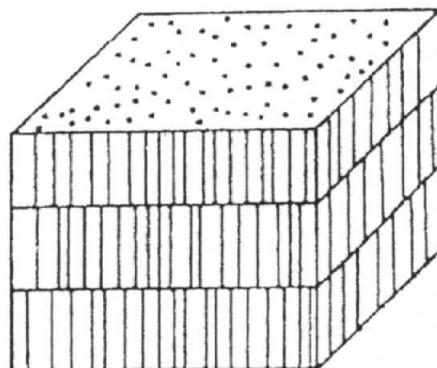
Orijentaciju molekula i kod ove vrste tečnih kristala karakteriše jedinični vektor \vec{n} , ali je njegov pravac u odnosu na susedni sloj pomeren za izvestan ugao, te se u prostoru obrazuje spiralna konfiguracija. Tipična vrednost koraka holesteričke spirale je oko 600 nm. Zbog ovakve uređenosti molekula, holesterici pokazuju osobinu selektivne refleksije svetlosti u vidljivom području, kao i veliku optičku aktivnost. Optički su jednoosni. Kako se korak spirale menja sa temperaturom, i optičke osobine holesterika zavise od temperature. Korak spirale može se menjati na više načina npr. mešanjem supstancija sa levim i desnim hodom, dodavanjem primesa, mehaničkim naprezanjem itd.

2.3. OPŠTE OSOBINE SMEKTIKA

Smektički tečni kristali imaju najveći stepen uređenosti. Molekuli su uređeni po slojevima debljine 2-3 nm, što se može odrediti metodom difrakcije X zraka. Između slojeva deluju slabe privlačne sile, zbog čega se oni skoro slobodno kreću jedan u odnosu na drugi, obrazujući mezofazu sa mehaničkim osobinama dvodimenzionog fluida. Težišta molekula u jednom sloju mogu biti neuređena i uređena.

Postoji više vrsta smektičkih tečnih kristala: A, B, C, D, ...

- Smektici tipa A, sl.5, imaju slojevitu strukturu sa dugim osama molekula normalnim na ravan sloja [8]. Debljina sloja približna je dužini molekula. Optički su jednoosni. Slojevi u SmA fazi mogu biti ravni ili iskrivljeni usled uticaja slabih sila. Težišta molekula unutar jednog sloja nisu uređena, pa svaki sloj predstavlja dvodimenzionalni fluid. Kada uzorak ima više smektičkih faza, uvek se SmA faza javlja na najvišoj temperaturi. Grejanjem se transformiše ili u nematik, ili u holesterik ili postaje izotropan:

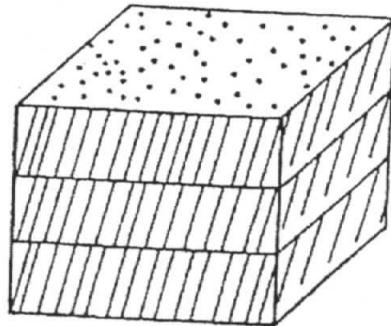


SLIKA 5: Struktura SmA faze

- Kod smektička C, sl.6, duge ose molekula grade neki ugao sa normalom na ravan sloja, zbog čega su dvoosni [9]. Na osnovu podataka difrakcije X zraka može se odrediti debljina sloja, odnosno ugao nagiba dugih osa molekula u odnosu na normalu na ravan sloja:

$$d_s = l \cdot \cos \omega$$

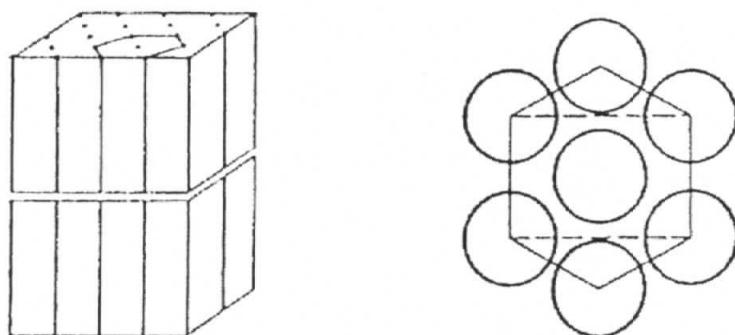
gde je: l – dužina molekula



SLIKA 6: Struktura SmC faze

Svaki sloj je dvodimenziono tečan, tj. težišta molekula u sloju su neuređena. Smektici C tipa su optički neaktivni, ali dodavanjem optički aktivnih molekula dobija se spiralna konfiguracija sa optičkim osobinama sličnim holesteričkoj mezofazi. Povećanjem temperature ugao ω se smanjuje, i na kraju kada SmC pređe u SmA postaje 0.

- Smektici B imaju slojevitu strukturu, sl.7, sa dugim osama molekula normalnim na ravan sloja, pa su optički jednoosni [10]. Od svih smektičkih mezofaza, ova je najuređenija. Ose molekula grupisanih unutar slojeva su paralelne, a težišta molekula imaju gusto heksagonalno pakovanje. Tako se na difraktogramima ovakvih uzoraka može zapaziti oštar pik koji se superponira na širok difuzni pik na većim uglovima, i posledica je heksagonalnog uređenja centara masa molekula duž sloja. Pik na malim uglovima govori o slojevitoj strukturi ove mezofaze, i na osnovu njegovog položaja moguće je odrediti debljinu sloja. Slojevi SmB faze su skoro savršeno ravni, za razliku od slojeva SmA i SmC, koji mogu imati iskrivljene slojeve.

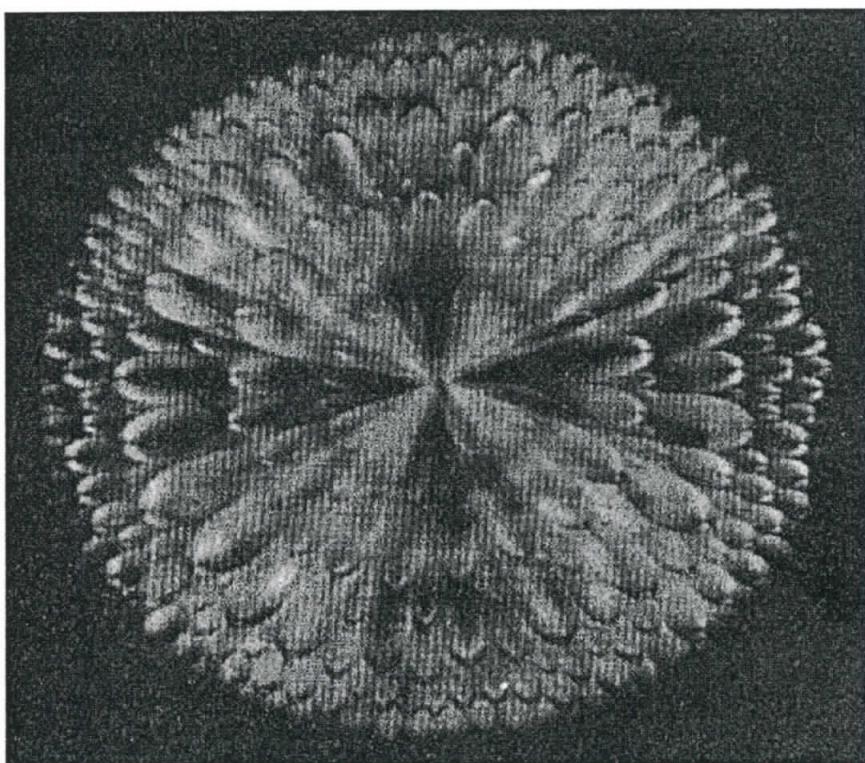


SLIKA 7: Struktura SmB faze

3. TEKSTURE SMEKTIČKIH MEZOFAZA SmA i SmC

Termin tekstura predstavlja sliku tankog sloja tečnog kristala, koja se dobija pri ortoskopskom posmatranju polarizacionim mikroskopom [7,11].

Smektič A teksture mogu biti bazirane na strukturi koncentričnih kupa (focal conic) sa karakterističnom eliptičnom disklinacionom linijom na dodirnoj površini tečnog kristala i staklene pločice, sl.8.



SLIKA 8: *Fokal – konična tekstura za 4 -n-butiloksibenziliden-4-amino-propiofenon, 134°C, ukršteni polarizatori*

Svakoj eliptičnoj disklinacionoj liniji pripada druga linija koja prati granu hiperbole. Fokal – konična tekstura direktno je povezana sa slojevitom strukturom smektiča.

U tanjim slojevima, dolazi do promene fokal – konične teksture u teksturu lepezastog oblika (fan – shaped texture), sl. 9.



SLIKA 9: Lepezasta tekstura SmA za 4 - n-oktiloksibenziliden-4-hloroanilin, 96°C, ukršteni polarizatori

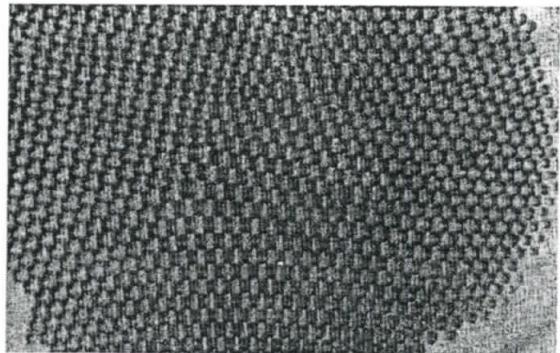
U ovom slučaju elipse leže u ravnima normalno na film i preuređene su duž ivica lepezastih oblasti. Linije koje prate hiperbole su sada vidljive. Sa povećanjem udaljenosti od prateće elipse, linije postepeno iščezavaju. Ukoliko se pomera pokrovno staklo, lepezasta tekstura se može promeniti u pseudo izotropnu (duge ose molekula su normalne na granične površine preparata, zbog čega se pri ortoskopskom posmatranju javlja tamno vidno polje).

Pseudo izotropna tekstura može se formirati i spontano u fazi prelaza, naročito u hlađenju iz pseudo – izotropne nematske faze i tada je teško posmatrati prelaz.

Kapljice smektička A na čistoj staklenoj površini ponekad pokazuju neobičnu osobinu. Debljina im se ne menja ravnomerno, već u koracima; ovo je uočljivo na sl.10 u vidu linijsa. Slično se uočava i kada se posmatraju druge vrste smektička. Krupnije kapi obično pokazuju fokal – koničnu teksturu, gde su preseci kupe krugovi i prave linije (sl.11).



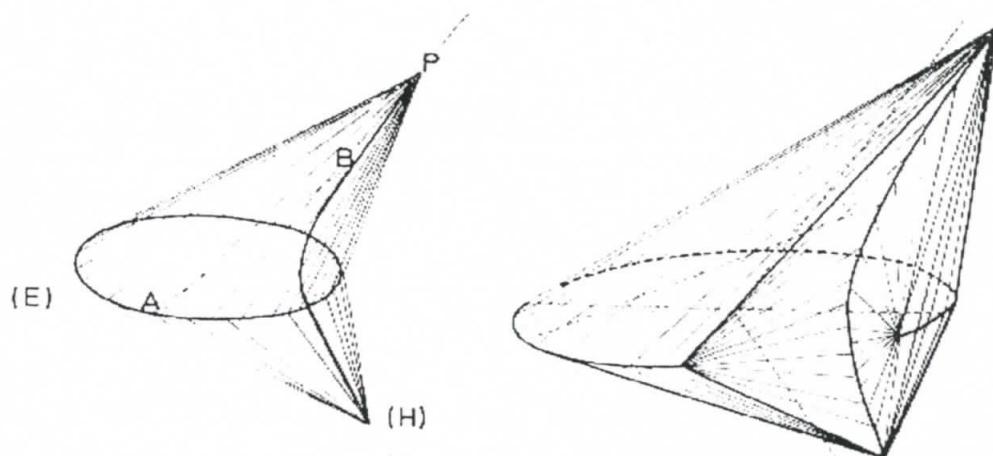
SLIKA 10: Promena debeline SmA uočljiva u vidu linija



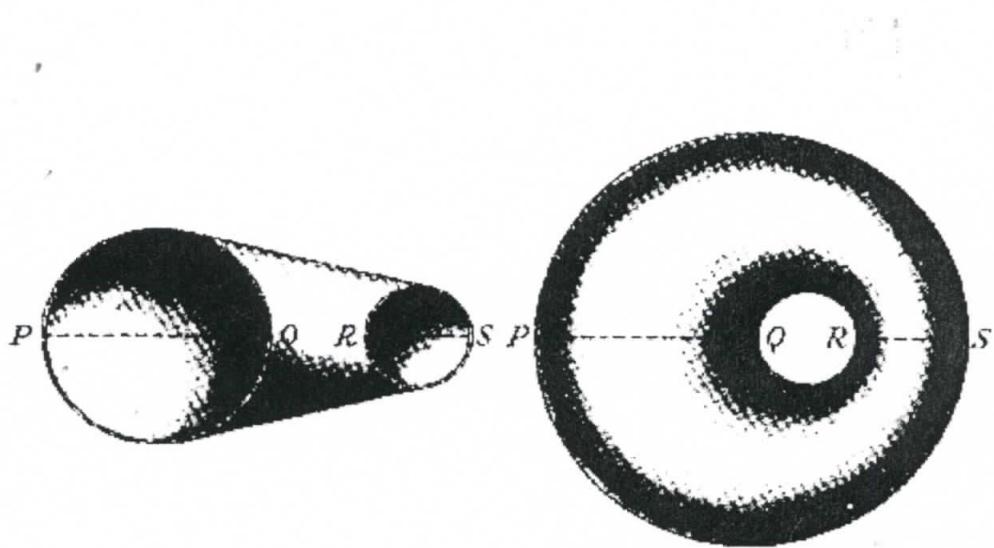
SLIKA 11: Fokal-konična tekstura uzorak SmA

Kada se smektič A faza dobija iz izotropne tečnosti, najpre se pri hlađenju formiraju izdužene čestice smektiča kao mehurovi, koji plivaju u izotropnoj tečnosti. Pri hlađenju nestaju i od njih može nastati lepezasta tekstura.

U SmA fazi fokal – konični domeni (sl.12) se sastoje od dva fokal – konusa, jedne elipse i jedne grane hiperbole. Molekuli leže duž linija povučenih između neke tačke A na elipsi (E) i neke tačke B na hiperboli (H). Sve linije počinju iz A i opisujući (H) formiraju konus obrtanja, a slično je za linije koje polaze iz neke tačke na (H) i opisuju (E). Smektički slojevi su normalni na ove linije i formiraju familiju Diponovih ciklida (sl.13). Fokal – konični domeni su ograničeni kupama koje se sužavaju u granične tačke na (E) i (H), i tangencijalni su na susedne fokal – konične domene duž ovih konusa.



SLIKA 12: Šema fokal-koničnih domena



SLIKA 13: *Diponove ciklide*

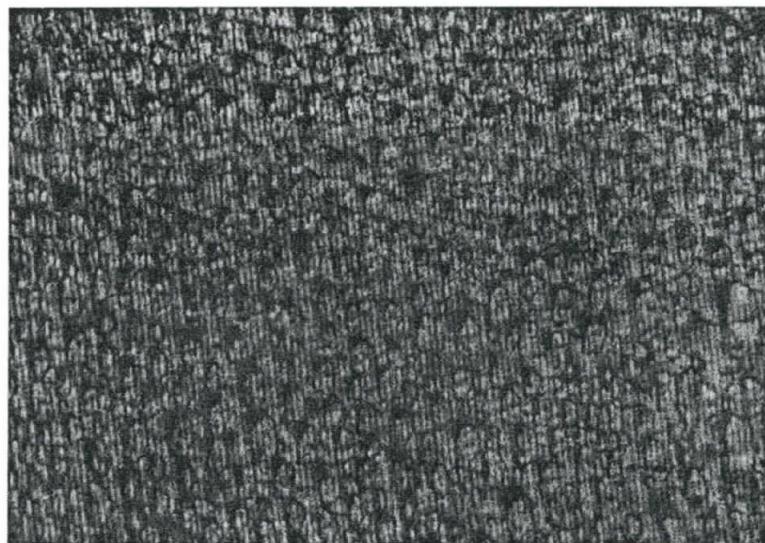
Pojava fokal – koničnih domena može se lako razumeti na osnovu slojevite strukture. Slojevi lako klize jedan preko drugog, ali se teže deformišu duž smeđkih osa. Bilo koja iskrivljena struktura bi trebala da sačuva slojeve jednakih debljina, što znači da slojevite strukture imaju zajedničke normale i iste centre krivine duž iste normale. Ovi centri krivine opisuju fokalne površine (sl.12). Radijusi krivine smeđkih slojeva su konstantni duž linija krive, koje su stoga krugovi. Zbog toga su smeđki slojevi Diponove ciklide, a linijski singulariteti fokal – konični.

Fokal – konični domeni u tanjim slojevima tečnog kristala dovode do lepog uređenja koje se naziva perasta ili lepezasta tekstura (fan-shaped). Slobodne kapljice SmA faze često kristališu stepenastim slojevima, a granicu čine fokal – konični domeni na slobodnoj površini.

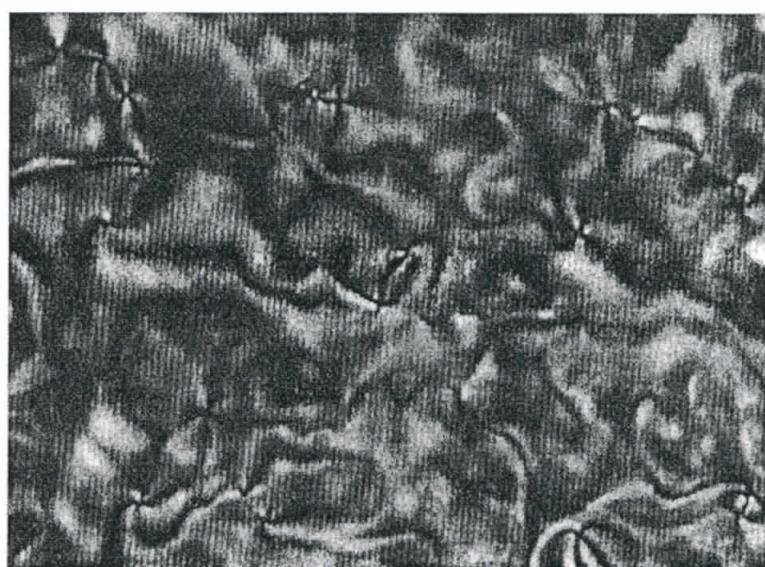
Tipične teksture SmC faze su predstavljene na sl.14, 15, 16.



SLIKA 14: *Razbijena lepezasta tekstura SmC za 4, 4'-di-n-heptiloksi-azoksibenzen, 90°C, ukršteni polarizatori*



SLIKA 15: Razbijena fokal-konična tekstura SmC za $4,4'$ -di-n-heptil-oksiazoksibenzen, 93°C , ukršteni polarizatori



SLIKA 16: Tekstura linija SmC

Prve dve slike pokazuju razbijenu (broken) lepezastu teksturu i razbijenu fokal – koničnu teksturu. U poređenju sa teksturama SmA faze, one su manje pravilne, i narušene su dodatnim disklinacijama. Sl.16 prikazuje teksturu linija (schlieren) smektička C, koja je vrlo slična nematskoj teksturi linija, s tim što su prisutni samo singulariteti sa četiri tamne grane između ukrštenih polarizatora.

Tekstura linija SmC faze odgovara pseudo – izotropnoj teksturi SmA faze. Slojevi molekula su paralelni ravni filma. Ova tekstura se javlja zbog varijacija u kosom pravcu. Smektič C linijska tekstura pokazuje rasejanje svetlosti slično onom sa nematskom.

U prelazu iz izotropne tečnosti u SmC se najpre pojavljuju mehurovi, slično kao kod SmA faze.

Teksture i priroda defekata u SmC fazi još uvek nisu dovoljno pojašnjeni [11].

4. POJAM HOMEOTROPNE FAZE

Leman (Lehman) i Fridel koristili su termin homeotropna faza za opisivanje preparata u kojima je optička osa normalna na ravan preparata. Ovakve faze se javljaju kod nematskih i smektičkih tečno – kristalnih supstancija, a manifestuju se kao tamno vidno polje između ukrštenih polarizatora. Zbog toga se naziva još i pseudo – izotropnom fazom.

Uređenost molekula zavisi od kontaktnog ugla između preparata tečnog kristala i površine. Za uglove $\Phi \leq 38^\circ$ molekuli su uređeni paralelno sa površinom (homogena uređenost), a za veće uglove molekuli su postavljeni normalno na površinu – kada se pod mikroskopom zapaža homeotropna faza.

Dokle god je površina na koju nanosimo tečni kristal mikroskopski ravna i tečni kristal ne sadrži amfifilne nečistoće, postiže se paralelno uređenje sa površinom. Homeotropna uređenost nastaje zbog nečistoća adsorbovanih na substratu. Što je jača polarnost površine substrata i prisutne amfifilne nečistoće, biće jača adsorpcija i izraženija tendencija ka normalnom uređenju tečnog kristala. Tipične površine sa jakom polarnošću su In_2O_3 i MgO , a sa slabom CeO_2 i WO_3 . Dakle, stabilno homogeno uređenje dobija se korišćenjem tečno – kristalnog materijala bez amfifilnih nečistoća i/ili prekrivanjem površine substrata materijalom slabe polarnosti. Kvalitativno narušavanje uređenosti se može proučavati metodom tečno – kristalne hromatografije.

Homeotropna faza se može javiti i ukoliko se tečnom kristalu dodaju amfifilni materijali, ali se pri ovome značajno može poremetiti postojanost tečnog kristala [12].

EFEKAT GEOMETRIJSKE STRUKTURE POVRŠINA

Geometrijska struktura površine je drugi faktor koji utiče na uređenje tečnog kristala i ima važnu ulogu u kontroli nagibnog ugla i pravca uredenosti. Džening (Janning) [13] je zapazio da kosa podloga podstiče uniformno uređenje tečnih kristala. Dikson (Dixon) [14] sa saradnicima je pokazao da se u ćeliji sa hiralnim nematikom smanjuje odnos kontrasta sa smanjenjem ugla evaporacije. U koso naparenim SiO filmovima pronađena je veza između kosog ugla evaporacije i malog nagibnog ugla orientacije tečnog kristala. Isto je utvrđeno i kada je kao evaporant korišćen MgF_2 . Gajon (Guyon) [15] je predložio model površinske topografije za koso evaporisani SiO film. Nakon toga, Gudman (Goodman) [16] je predložio drugi model strukture u vidu stubića, baziran na posmatranjima

transmisionim elektronskim mikroskopom. Struktura stubića nagnutih pod određenim uglom u odnosu na površinu dovodi do kosog uređenja, kao na sl.17. S obzirom na nagibni ugao θ_0 koriste se sledeći procesi:

$\theta_0 = 0^\circ - 5^\circ$ mehanička obrada homogene površine u jednom pravcu

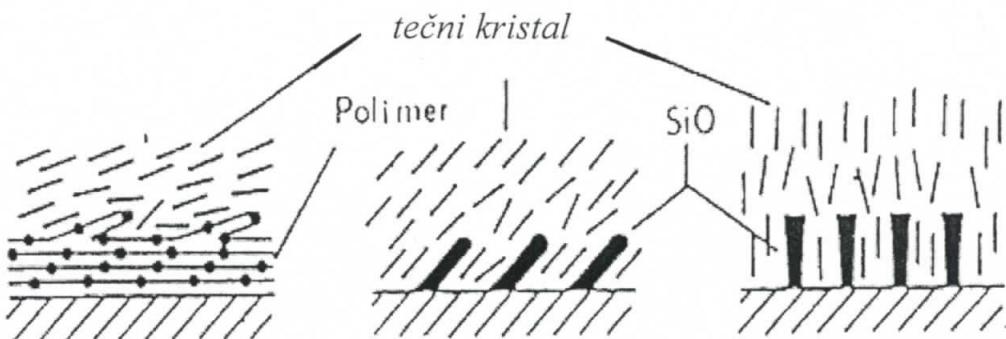
$\theta_0 = 0^\circ - 15^\circ$ pravljenje dva sloja SiO (uglovi evaporacije $60^\circ, 80^\circ$)

$\theta_0 = 15^\circ - 40^\circ$ kosa evaporacija SiO (ugao evaporacije 85°)

$\theta_0 = 60^\circ - 90^\circ$ kombinacija kose evaporacije i tretiranja homeotropne površine

$\theta_0 = 0^\circ - 90^\circ$ rotaciona kosa evaporacija SiO

Površina sa SiO daje tečnom kristalu homogenu uređenost, dok rotaciona kosa evaporacija SiO sa konstantnom brzinom rotacije makroskopski uzrokuje homeotropnu uređenost kao na sl.17c.



SLIKA 17: Uređenje tečnog kristala zbog efekta geometrijske strukture površina

Stabilne mikrostrukture na površini su neophodne za dobijanje homeotropne uređenosti. Za površinsku strukturu se koriste sledeći materijali:

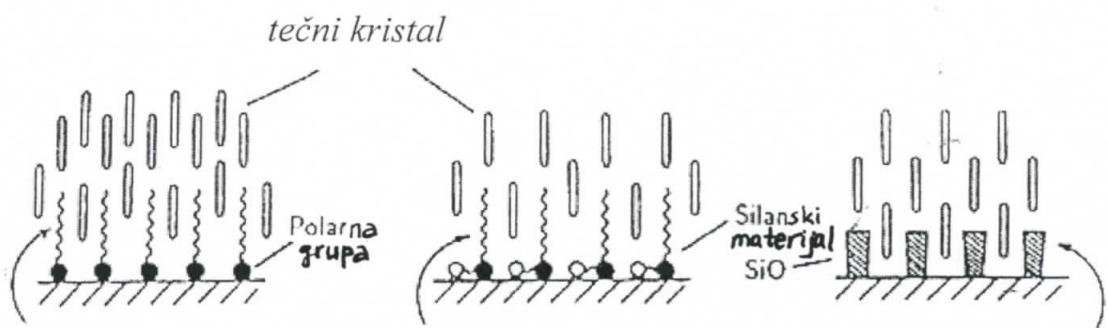
- 1) Hemijska adsorpcija silanskih jedinjenja [17].
- 2) Depozicija SiO u svim prvcima [18]. Pomoću elektronskog mikroskopa je potvrđeno da površina sa nanesenim SiO ima mikroskopsku strukturu i uzrokuje homeotropno uređenje.
- 3) Slojevi sa alkilnim grupama razgranatim u obliku dlana koji imaju mikrostrukturu.

Međutim mehanizmi koji utiču na uređenje molekula tečnog kristala još uvek nisu dovoljno razjašnjeni.

Slika 18 ilustruje mehanizme normalnog uređenja za površine jake polarnosti (a), za površine tretirane agensima koji se priljubljuju za površinu (b) i za rotaciono evaporisane površine sa SiO (c).

Zaključuje se da je za postizanje homogenog umesto homeotropnog uređenja potrebno sledeće:

- 1) Izbegavati mešanje amfifilnih materijala koji uzrokuju homeotropno uređenje.
- 2) Izbegavati adheziju amfifilnih materijala smanjenjem površinske energije.
- 3) Ukloniti mikroskopsku strukturu koja stvara homeotropnu uređenost.



SLIKA 18: Mehanizam normalnog uređenja za površinu jake polarnosti (a), za površinu tretiranu sa spajajućim agensima (b), i za površinu sa rotaciono naparenim SiO.

4.1. HOMOGENO UREĐENJE

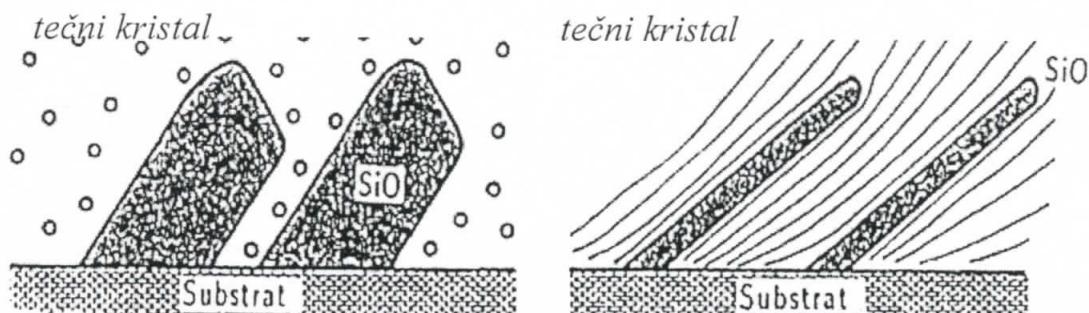
4.1.1. POLIIMID

Postoji mnogo tipova komercijalno dostupnih poliimidova za tečno kristalne displeje (LCDs), kao Nolimid 32, Hitachi PIQ... Sveže očišćeni substrati se prvo tretiraju sa rotiranoj adhezijom promotera, a onda suše u peći. Izostavljanje ovog sušenja dovodi do pojave neuniformnih poliimidnih filmova. Ovo se verovatno dešava zbog tragova metanola i/ili vode na površini substrata. Metode primene poliimidova su potapanje, rotiranje, nanošenje valjkom, "offset printing", nanošenje sprejom itd. Za aktivne matrične primene postojanost mora biti veoma visoka. Zato, da bismo izbegli smanjenje postojanosti zbog vode oslobođene tokom procesa imidizacije, Vetter (Vetter) je nedavno predložio upotrebu preimidizovanih poliimidova [19]. Preimidizovani poliimidovi proizvode manje vode u imidizaciji i rezultiraju boljom postojanošću.

Orijentacija duž pravca mehaničke obrade objašnjava se prostim modelom koji prepostavlja da pri obradi nastaju nizovi mikroskopskih udubljenja u kojima je za optičku osu energetski povoljnije da leži duž udubljenja pre nego preko njih. Nakamura (Nakamura) [20] je objasnio postojanje malog nagibnog ugla na osnovu modela fonografskog zapisa. Kuti (Kutty) [21] je predložio drugi model gde mehanička obrada koja nije u jednom pravcu orijentiše polimerne nizove i uzrokuje nesimetrično uvrtanje polimernih petlji koje nisu priljubljene uz površinu.

4.1.2. SiO I DRUGI SLIČNI DIELEKTRICI

Kosu evaporaciju SiO prvi je opisao Džening [13]. Kosi ugao dobijen ovom metodom kontroliše se uglom evaporacije. U koso evaporisanom SiO filmu, vezu između kosog ugla evaporacije i malog nagibnog ugla orijentacije tečnog kristala opisali su Jamašita (Yamashita) [22], Šefer (Scheffer) [23] i Farenson (Fahrenshon) [24]. Farenson je takođe opisao zavisnost malog nagibnog ugla od ugla evaporacije koristeći MgF_2 kao evaporant; rezultati su se slagali kao kad je korišćen SiO. Gajon [15] i Gudman [16] su dali verovatno objašnjenje površinske topografije koso evaporisanog SiO i njegov uticaj na orijentaciju molekula tečnih kristala. Gudman je predložio model stubića baziran na posmatranju transmisionim elektronskim mikroskopom. Struktura stubića slaže se sa procesom rasta površinske strukture po modelu koji je predložio Voterbimd (Waterbeemd) [25].



SLIKA 19: (a) Profil za film dobijen depozicijom na 60°
 (b) Profil za film dobijen depozicijom na 85°

Sl.19 pokazuje profile za filmove koji su izlagani dejstvu SiO pod uglom 60° i 85° . Dobijeni filmovi imaju strukturu kosih stubića koja se generiše samozasenčavanjem upadnih atoma od onih koji su već deponovani

na filmu. Rezultujući kosi uglovi su ili identički jednaki nuli (za upadni ugao 60°) ili vrlo visoki (za upadni ugao 85°).

Ni jedan slučaj nije posebno koristan za displeje sa hiralnim nematikom. Johnson [26,27] je dobio uređenje sa niskim nagibnim uglom kombinujući dva evaporisana sloja SiO sa različitim kosim uglovima. Zbog svoje tendencije da daje filmove koji su simetrični u pravcima normalnim na evaporisani zrak, druga evaporacija podugom 70° trebalo bi da smanji kosi ugao stubića od prvog ugla evaporacije 95° .

Metod kose evaporacije može kontrolisati mali kosi ugao i evaporisani film je kompatibilan sa visokom temperaturom procesa. Međutim, njegova manja je povećanje cene korišćenjem vakuumskog aparata i nemogućnost primene na široke površine ploče zbog teškoće dobijanja uniformnog ugla evaporacije preko široke površine.

4.1.3. NANOŠENJE SLOJEVA POLIVINIL ALKOHOLA

PVA (polivinil alkohol) sloj se formira na sledeći način:

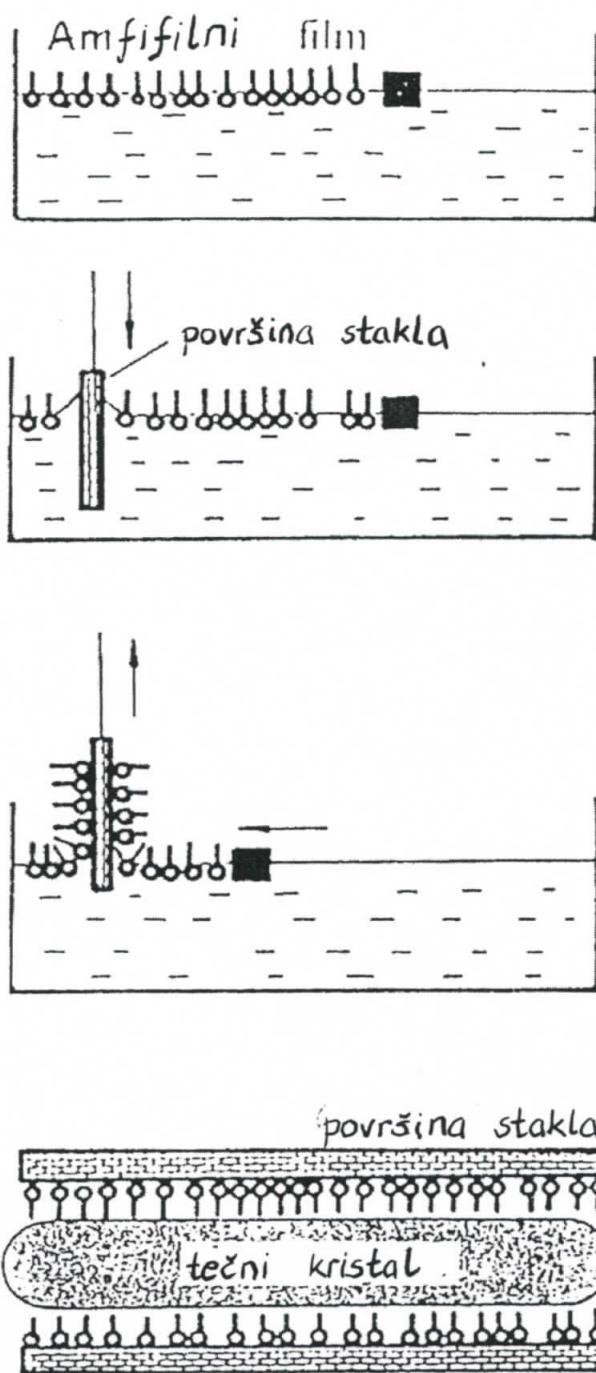
- 1) Očisti se površina da bi se uklonila organska kontaminacija
- 2) Razblaži se PVA do željene koncentracije (0.1% - 0.01%) sa destilovanom vodom, promeša se i rastvor ostavi da odstoji 15 minuta
- 3) Uroni se substrat na 3 minuta u rastvor
- 4) Polako se ukloni substrat iz rastvora i osuši na 120° u trajanju od 20 minuta
- 5) Mehanički se obradi površina substrata u cilju postizanja uniformnog uređenja molekula paralelno površini.

Da bi se ovakvo uređenje postiglo koriste se različiti metodi kao potapanje, rotacija, itd. Kompanije koje koriste PVA kao agens za uređivanje molekula obično prave svoje PVA rastvore, rastvaranjem istog u vreloj dejonizovanoj vodi. Međutim, PVA rastvori (~2%) su takođe komercijalno dostupni. Utvrđeno je da se uređivanje molekula pomoću PVA pogoršava pri visokoj temperaturi i vlažnosti. Stoga se danas PVA ne koristi kao uređivački sloj u proizvodnji LCD.

4.1.4. LANGMUR – BLODŽETOVI FILMOVI

Langmur – Blodžet-ovi (Langmuir-Blodgett) filmovi imaju mogućnost upotrebe kao tanki uređujući nosači. Ovaj metod je predložio Hiltop (Hiltop) [28]. Monomolekularni filmovi amfifilnih jedinjenja prenošeni su do hidrofilnih substrata metodom Langmura [29] i Blodžeta-a

[30]. Koristeći ovu tehniku moguće je napraviti jednoslojne ili višeslojne funkcionalne filmove organskih materijala kao na slici 20.



SLIKA 20: Priprema homeotropnog tečno-kristalnog uzorka pomoću Langmur – Blodžet-ovih filmova

Amfifilno jedinjenje se pruža kao monomolekularni film u Langmur-ovom koritu (a). Pritisak na površini se održava konstantnim pomoću elektronskih indikatora da bi se kontrolisala gustina filma. Površine stakla se čiste tretiranjem sa hromosulfuričnom kiselinom, a potom pažljivim pranjem sa destilovanom vodom. Film se prenosi na površinu substrata potapanjem površina u korito (b) i ponovo izvlači napolje (c). Homeotropna orijentacija je dobijena na niskoj gustini pakovanja (d). Išinoza (Ichinose) [31] je istraživao uređivanje molekula tečnih kristala na Langmur-Blodžet-ovim filmovima od izvedenih ftalocijanina i ustanovio da je orijentacija bila određena orijentacijom ftalocijanina i dužinom bočnog lanca. Takođe je pokazana mogućnost uređivanja tečnih kristala pod kosim uglom.

Obično je proces obrade neophodan za dobijanje visoko kvalitetnog uređenja molekula, ali ima ozbiljan uticaj na druge procese čišćenja u proizvodnji tečno kristalnih celija. Prednost Langmur-Blodžet-ovog filma je da ne zahteva obradu površine. Međutim, prilikom pravljenja ovih filmova javljaju se neki problemi. Prvo, mora se koristiti nepokretni nosač da bi se sprečio kratak spoj između dve elektrode u tankoj tečno kristalnoj celiji. Drugo, u pripremanju filmova je važno proizvesti ravnu površinu na vodi. U uređivanju molekula tečnog kristala glavnu ulogu imaju površinski napon i brzina izvlačenja. Kvalitet Langmur-Blodžet-ovog filma je visok u mikroskopskim oblastima, ali ovo je teško dobiti preko makroskopskih površina, što predstavlja problem u praktičnoj proizvodnji. Važno je kako smanjiti uvrтанje molekula usled interakcije sa površinom. Langmur-Blodžet-ovi filmovi su interesantni za izučavanje u nauci o površinskim materijalima, a površine filmova pokazuju mnoga nepoznata svojstva. Dalji napredak u ovom polju očekuje se u budućnosti.

4.1.5. DRUGE METODE

Silanski materijali koji se vezuju za površinu su korišćeni za dobijanje hemijski stabilnih interfejsa. Kan (Kahn) [17] je diskutovao o upotrebi n-metil-3-aminopropiltrimetoksilsilan-a (MAP) za postizanje homogenog uređenja molekula. Ušida (Uchida) [32] je proučavao uređenost molekula hlorosilana. Za uređivanje molekula tečnih kristala u praksi su korisni i polimeri kao polietileneterftalat (PET). Sprokel (Sprokel) [33] se složio sa uređivanjem tečno kristalnih filmova proizvedenih oksidovanjem organosilane u Ar/O₂ plazmi i zaključio da je nagibni ugao bio 0° sa standardnom devijacijom 0.5°.

Pokazalo se da nekoliko vrsta elastičnih polimernih filmova (kao oni od celuloze, polivinilalkohola i polietilena) imaju mogućnosti uređivanja

nematskih tečnih kristala u pravcu rastezanja kada se filmovi rastežu preko 100% [34]. Nedavno je Kobajaši (Kobayashi) [35] sa saradnicima utvrdio da obrađeni alkil razgranati poliimidni slojevi utiču na mali nagibni ugao. Oni su objasnili da površinska rotaciona energija raste kada povećavamo dužinu grana steričnom interakcijom između štapićastih molekula i alkilnih grana.

4.1.6. HOMOGENO UREĐENJE POD KOSIM UGLOM

U čelijama sa hiralnim nematicima oština transmisije u blizini praga napona raste sa smanjenjem kosog ugla θ i oni su pogodni za višestruke displeje. Nedavno su displeji sa hiralnim nematikom zamenjeni displejima sa super hiralnim nematikom (STN) jer STN ima bolju transmisiju i slabu zavisnost kontrasta od ugla. Stoga je STN pogodan za višestruke displeje. Ovo je prvi izneo Šefer [36] kao SBE (supertwisted birefringence effect – efekat dvostrukog indeksa prelamanja usled visokog stepena uvrтанja). Ugao uvrтанja kod SBE bio je 270° , i korišćen je za uređivanje molekula tečnih kristala pod vrlo niskim nagibnim uglom ($\sim 20^\circ$). Ovakvo uređenje je postignuto tehnikom kose evaporacije SiO [13]. Sada kosi ugao proizведен praktičnim metodama obrade iznosi nekoliko stepeni. Dakle, potrebna je tehnika kojom se mogu dobiti veći nagibni uglovi

Uopšte, mali kosi uglovi dobijeni procesom obrade nisu dovoljno visoki i STN pokazuje slabu transmisiju zbog formacije domena. Formacija domena kvari mogućnosti displeja. Utvrđeno je da se formacije domena obrazuju pod uslovom da postoji vrlo mali kosi ugao, veliki ugao uvrtanja i velika vrednost d/p (d -debljina čelije, p -korak spirale tečnog kristala). Vrlo je važno proširiti uslov slobodnog domena STN-a postojanjem praga napona za formaciju domena više od onog u fazi tranzicije [37]. Koristeći ovaj uslov da eliminišemo formaciju domena u vidu uskih traka, realizovan je STN sa vrlo malim kosim uglovima, ispod 5° dobijen metodom obrade. Ovaj nevakuumski metod je pogodan za proces masovne proizvodnje.

Da bi se dobio nešto veći mali nagibni ugao bez korišćenja metoda evaporacije, Mozli (Mosley) [38] je predložio korišćenje smanjenog pritiska prilikom obrade površina. Nering (Nehring) [39] je dobio nešto viši mali kosi ugao (oko 20°) obradom sa polifenilenskim slojevima. Uređivačka svojstva ovakvih nosača zavise donekle od tipa prekursora polimera od koga se pravi polifenilen, i od substrata na kome se obrazuje.

4.2. HOMEOTROPNO UREĐENJE

Na skoro svim površinama dobija se homeotropna orijentacija ukoliko materijal koji se vezuje za površinu ima ortogonalno postavljene alkilne nizove, ili nizove fluoro karbona i ovakva površina ima nisku energiju. Kan [17] je diskutovao n, n-dimetil-n-oktadecil-3-aminopropiltrimetoksisilil hlorid (DMOAP) za homeotropno uređenje. Macumoto (Matsumoto) je predložio da tetrahloro- μ -hidrokso- μ -karboksilatodihromium (III) kompleksi budu korišteni za pravljenje homeotropnog uređenja molekula [40], a dikarboksilatochromium kompleksi su adekvatni za postizanje paralelne uređenosti sa površinom nosača.

Hirošima [18, 41] je predložio rotacionu kosu evaporaciju SiO da bi se dobilo homeotropno uređenje (kosi ugao: $\theta_0 = 0 - 90^\circ$). Ovom metodom – koristeći kosu evaporaciju SiO sa rotacijom substrata, obrazuju se strukture u vidu stubića normalno na površinu. Molekuli tečnog kristala se uređuju homeotropno efektom geometrijske strukture.

5. PRIMENA SMEKTIČKIH TEČNIH KRISTALA

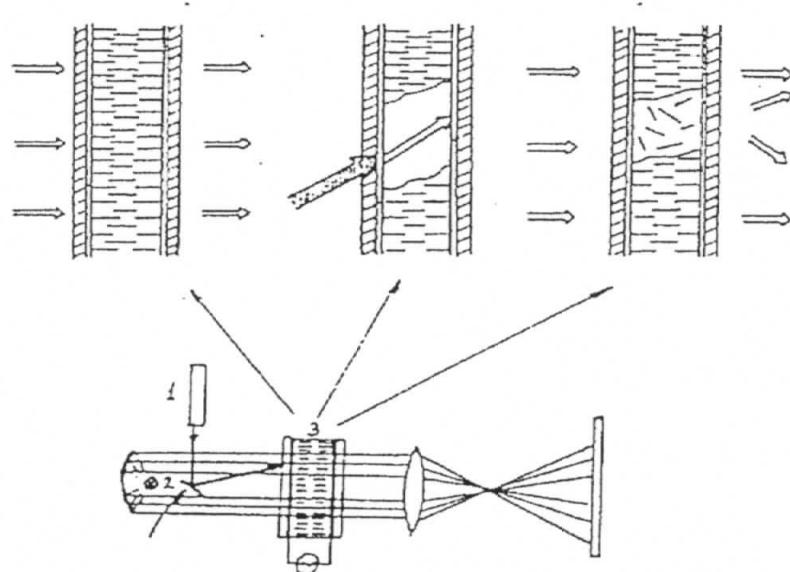
5.1. ZAPIS INFORMACIJA INFRACRVENIM LASERSKIM ZRAČENJEM

Za ovu namenu upotrebljava se tečni kristal SmA ili holesteričkog tipa. Uredaj (sl.21.) čine laser (1), izvor svetlosti (2) i tečno-kristalna ćelija (3). Sloj provodnika u ćeliji mora biti providan za svetlost talasnih dužina vidljivog dela spektra, i mora dobro apsorbovati infracrveno zračenje (npr. $In_{2-x}Sn_xO_3$). Pomoću pokretnog ogledala laserski zrak možemo pomerati po ćeliji. Zagrevanjem ili hlađenjem uzorka odigravaju se fazni prelazi:



Nakon prestanka topotnog dejstva, supstanca se rashladiti i vraća u mezo fazu, ali se ne uređuje i jako rasejava svetlost. Koristeći ovaj efekat, na ćeliju se može ispisati proizvoljan tekst ili crtež. Obzirom da ispisani tekst (crtež) duže ostaje u ćeliji, može se pročitati naknadnim osvetljavanjem ćelije [42, 43].

S obzirom da smektičke tečne kristale ne možemo urediti električnim poljem, zapisani tekst brišemo na sledeći način: na elektrode se priključi električni napon 30-40V, frekvencije od 1-5kHz, i laserskim zrakom polako pređe duž čitave površine ćelije. Na taj način tečni kristal dovodimo u izotropnu (ili nematsku) fazu. Pod uticajem polja on se u hlađenju uređuje u prvobitno stanje.



SLIKA 21: Uredaj za zapis informacija infracrvenim laserskim zračenjem

5.2. FEROELEKTRICI

Feroelektrični tečni kristali postaju predmet glavnog interesa za primenu u displejima i drugim optičko-elektronским mehanizmima, zbog brzog odziva i memorijskih karakteristika. Međutim, jedan od glavnih problema sa feroelektričnim tečnim kristalima je postizanje homogenog i/ili bistabilnog uređenja. Za električno-optičke prekidačke sisteme potrebna je geometrija površinski stabilnog feroelektričnog tečnog kristala. Kod navedenih tečnih kristala najviše se koriste hiralne smektičke C faze.

Praktični metod dobijanja homogenog uređenja tečnih kristala je mehanička obrada površine, iako optimalni uslovi pri tome još nisu jasni u pogledu uniformne uređenosti molekula i stabilnosti. Obzirom da se hiralne SmC faze teško uređuju u pravcu molekulske ose, ova faza nekad pokazuje neželjene defekte-linije (cik-cak defekti). Da bismo uklonili cik-cak defekte, koristi se uređivanje pomoću koso naparenog SiO. Antiparalelna kombinacija dva evaporisana substrata omogućuje uniformnu kosu strukturu.

Formacija homogene uređenosti zahteva veliku energiju površinskog pričvršćavanja za TN ili STN displeje (TN – twisted nematic, STN – supertwisted nematic, tj hiralni, odnosno superhiralni nematic), dok bistabilnost SSFLC (surface-stabilized ferroelectric liquid crystal – feroelektrični tečni kristal sa stabilizovanom površinom) zahteva niske vrednosti površinske energije.

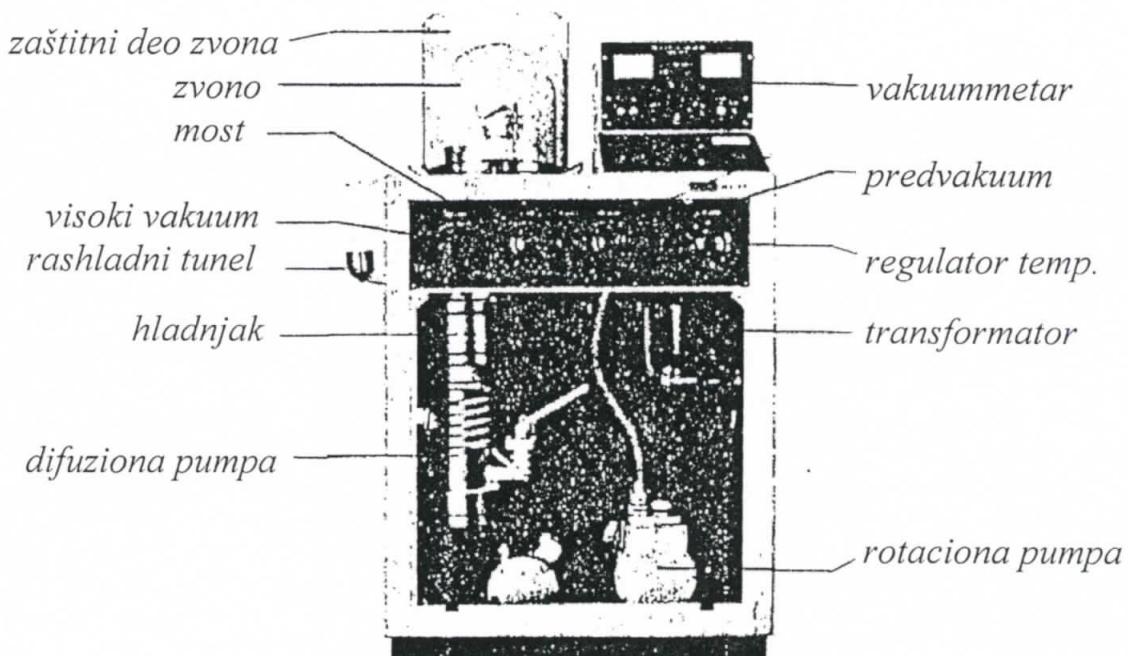
6. EKSPERIMENTALNE METODE

6.1. OBRADA UNUTRAŠNJIH POVRŠINA NOSAČA

Kada se koriste relativno deblji slojevi tečnih kristala, molekule je pogodnije urediti magnetnim ili električnim poljem.

Kod uzoraka korišćenih u ovom radu, zbog pojave homeotropnih faza bilo je potrebno izvršiti naparavanje površina. Pokrovne pločice su naparene pomoću vakuum evaporatora, uređaja JEOL JEE-4B (sl. 22). Naparavanje je izvedeno u vakuumu pri pritisku $p=8 \cdot 10^{-3}$ Pa ostvarenim uz pomoć rotacione i difuzione uljne pumpe. U metalnu korpicu koja se nalazi ispod "zvona" ubaci se parče žice od materijala kojim želimo da naparimo površinu (Al, Au, Pd...). Korpica se zagreva do usijanja, pri čemu dolazi do difuznog rasipanja evaporisanog metala na pločice. Pločice koje želimo da naparimo postavljene su na kružnom postolju. U zavisnosti od jačine struje koju propuštamo kroz korpicu i vremena trajanja naparavanja (1-5 min) dobijaju se različite debljine slojeva naparenog metala.

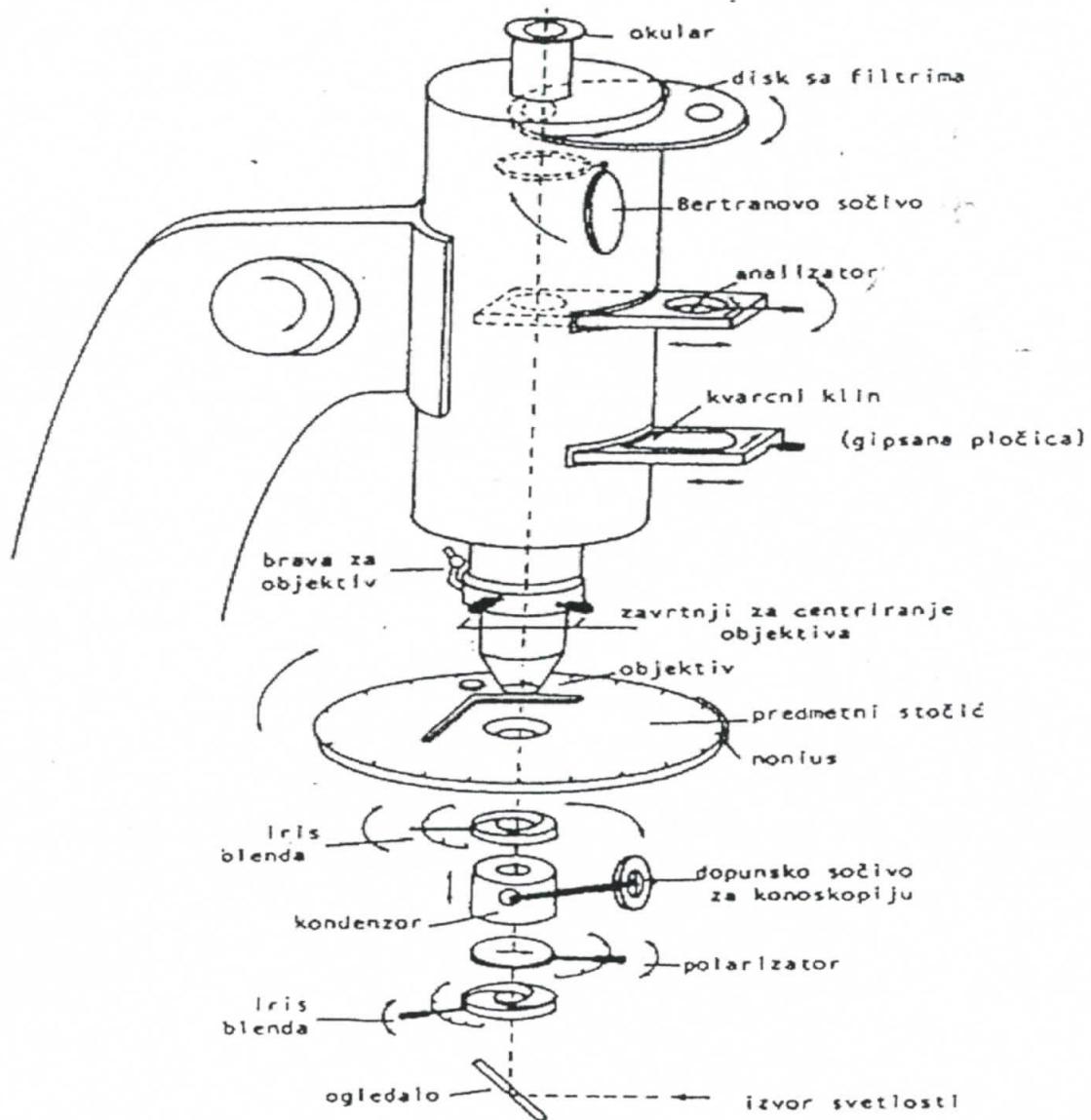
U ovom radu kao materijal za naparavanje korišćen je Al, kroz metalnu korpicu je puštana struja od $I=25\text{A}$. Udaljenost korpice od naparavanih pločica bila je 6-10 cm, naparavanje je trajalo 2 min pri čemu je postignut približno monomolekularni sloj Al na pločicama, pod uglom $30-45^\circ$ u zavisnosti od udaljenosti pločica od korpice.



SLIKA 22: Frontalni izgled uređaja za naparavanje

6.2. METODA POLARIZACIONE MIKROSKOPIJE

Polarizacionim mikroskopom ispituju se optički anizotropne supstance. Šema polarizacionog mikroskopa data je na sl. 23 [44]. Za razliku od običnog, ovaj mikroskop sadrži polarizator i analizator. Ako proučavamo uzorce čije optičke osobine zavise od temperature, dodajemo još grejnu ploču.



SLIKA 23: Šema polarizacionog mikroskopa

Linearno polarizovana svetlost, dobijena prolazom prirodne svetlosti kroz polarizator, prolazi kroz slobodni otvor na predmetnom stočiću i pada

na analizator. Ako su optičke ose polarizatora i analizatora paralelne, analizator propušta svetlost - svetlo vidno polje, a ako su ukrštene, ne propušta svetlost - tamno vidno polje. Kada se pri ukrštenim polaroidima na predmetni stojić postavi izotropan providan preparat, vidno polje mikroskopa ostaje tamno, a kada je preparat optički anizotropan, vidno polje postaje svetlije, pa se u njemu može posmatrati struktura preparata.

Ako posmatramo preparat tečnog kristala, koji je na sobnoj temperaturi kristal, vidi se jasna slika kristalića. Zagrevanjem, tečni kristal dolazi u mezofazu sa osobinama i tečnosti i kristala (anizotropna sredina). U vidnom polju mikroskopa vidi se tekstura karakteristična za datu mezofazu. Uzorak možemo neko vreme održavati na temperaturi mezofaze da bismo je posmatrali i fotografisali. Daljim zagrevanjem uzorak prelazi iz mezofaze u izotropnu tečnost, i vidno polje postaje tamno. Mezofazu možemo posmatrati i fotografisati i pri hlađenju.

Ispitivanjem tečnih kristala pomoću polarizacionog mikroskopa možemo saznati sledeće:

- Kolike su temperature faznih prelaza
- Da li se radi o monotropnom ili enantiotropnom tečnom kristalu
- Tip mezofaze (ili prisustvo više tipova mezofaza-polimorfizam)
- Vrsta teksture

Postoje dva načina posmatranja preparata polarizacionim mikroskopom: ortoskopija i konoskopija.

Za ortoskopsko posmatranje blende su otvorene, polarizator i analizator su ukršteni, dopunski kondenzor isključen, Bertranovo sočivo isključeno.

Optički jednoosni preparati u ortoskopiji se mogu ponašati dvojako:

- Preparati tečnih kristala čija je optička osa paralelna optičkoj osi mikroskopa ponašaju se kao izotropni preparati, tj. daju tamno vidno polje
- Preparati čija je optička osa normalna ili nagnuta u odnosu na optičku osu mikroskopa daju pri rotaciji predmetnog stojića za 360° dva puta tamno i dva puta svetlo vidno polje; kada je vidno polje svetlo zapažaju se teksture karakteristične za mezofazu na datoј temperaturi.

Optički dvoosni preparati takođe se ponašaju dvojako:

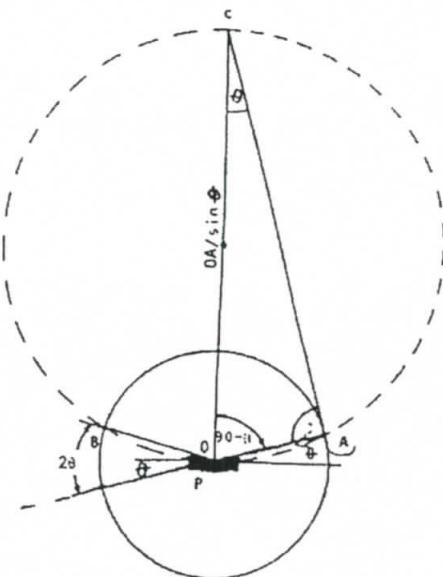
- Najčešće se pri okretanju stojića vidno polje četiri puta osvetljava i zatamnjuje u toku rotacije od 360° .
- Kada je optička ravan kristala paralelna osi mikroskopa, vidno polje ostaje osvetljeno pri rotaciji.

U konoskopskom posmatranju na put svetlosti stavlju se još i Bertranovo i kondenzorsko sočivo, a blende su poluzatvorene.

6.3. METODA DIFRAKCIJE X ZRAKA

Difraktometar za prah, preko ionizacije koju izazivaju fotonii X zračenja rasejanog na uzorku omogućuje direktno merenje (skeniranje) relativnih intenziteta. Korišćenjem proporcionalnog ili scintilacionog brojača rezultati se direktno reprezentuju elektronskim sistemima u digitalnoj formi, ili se preko pisača automatski dobija čitav spektar u željenom uglovnom intervalu.

Najčešća postavka uređaja je takva da se detektorski krug skeniranja nalazi u vertikalnoj ravni (kružnica izvučena punom linijom na sl. 24) [44]. U tački A se nalazi linijski fokus rentgenske cevi, odakle zraci padaju na ravan uzorka. Normalno na ravan crteža kroz tačku O prolazi zajednička osa obrtanja uzorka i brojača. Rastojanje AO odnosno OB je poluprečnik detektorskog kruga skeniranja. Tačka O je istovremeno i centar ispitivanog uzorka (P).

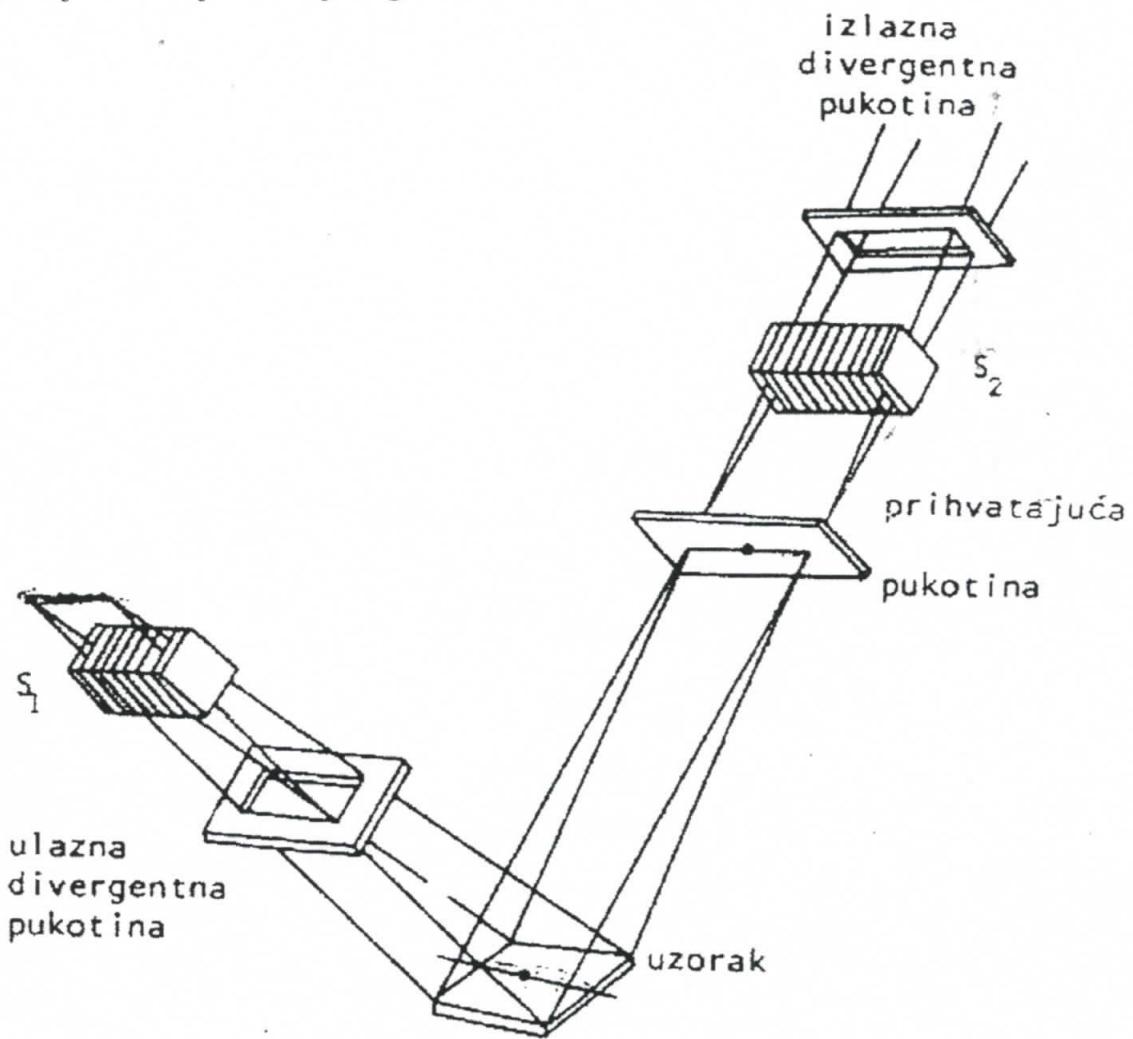


SLIKA 24: Geometrija difraktometra

Prema zakonu refleksije, sledi da ako se uzorak postavi pod uglom θ u odnosu na upadni zrak, intenzitet difraktovanog zraka se meri na dvostruko većem uglu 2θ , u odnosu na inicijalni zrak. Zato se pri skeniranju mora obezbediti sinhronizacija pri kojoj obrtanje uzorka prati obrtanje brojača za dvostruko veći ugao. Glavno pitanje ove geometrije je fokusiranje difraktovanog zračenja u tački B, gde je u datom momentu brojač. Da bi se to idealno obezbedilo, uzorak treba da bude odgovarajuće zakriviljen. Pokazalo se da je do izvesnog stepena defokusiranje bez većeg praktičnog značaja, pa

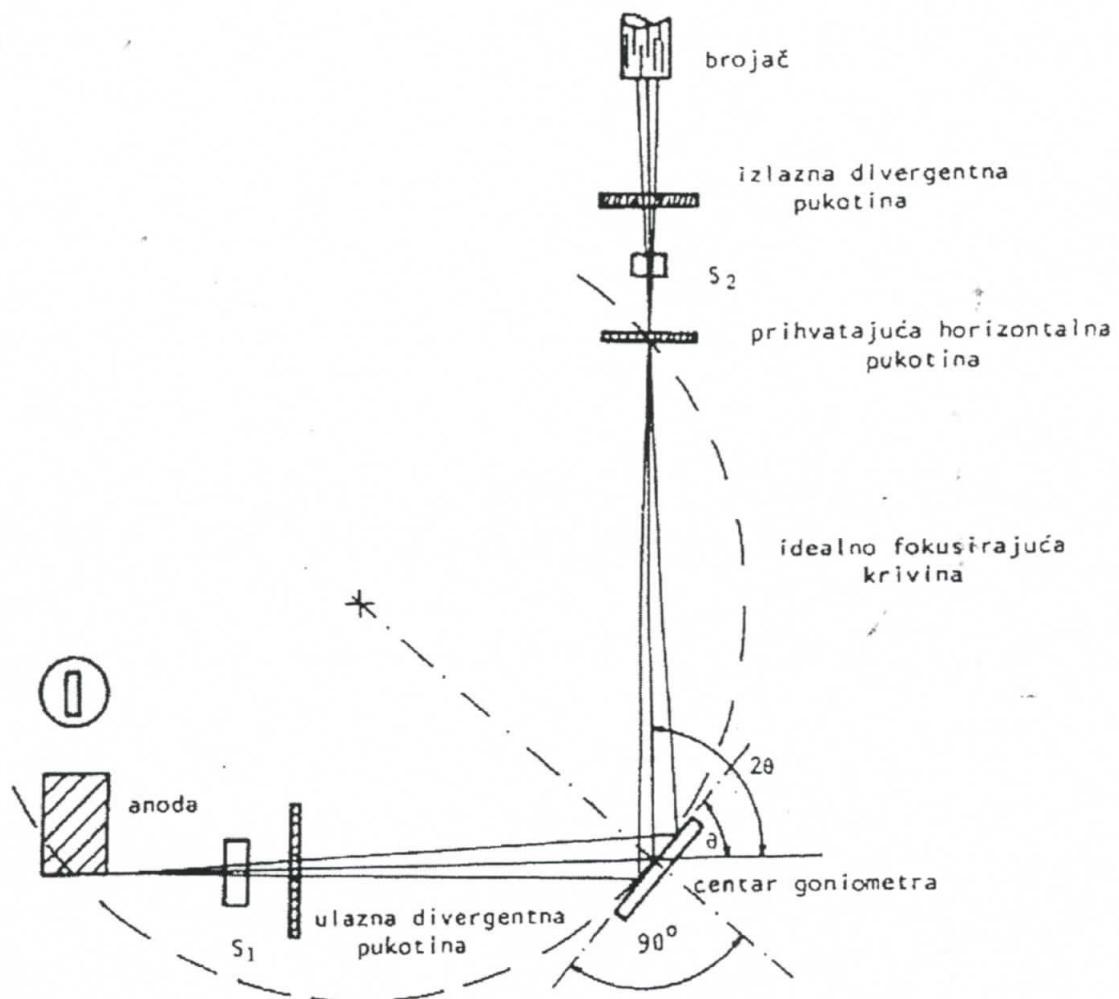
uzorci mogu biti i planparalelne tablete. Da bi se defokusiranje smanjilo, sistemom pukotina (slitova) reguliše se pravac upadnog i difraktovanog snopa.

Sistem paralelnih pukotina S₁ i S₂ (pukotine Solera) smanjuje divergenciju zračenja iz linijskog fokusa izvora u vertikalnim ravnima.



SLIKA 25: *Sistem za fokusiranje X zračenja*

Kompletan sistem šematski je dat na slici. Za snimanje difrakcionih spektara tečno-kristalnih supstancija na difraktometar se postavlja grejač uzorka, a potreban je i uređaj za kontrolu temperature.



SLIKA 26: Šematski prikaz difraktometra

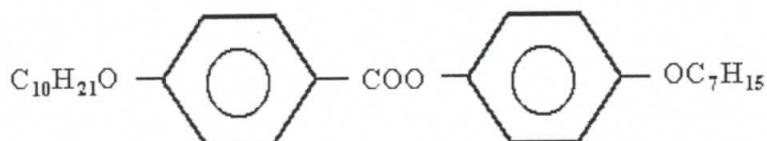
7. EKSPERIMENTALNI REZULTATI

Podaci o uzorcima

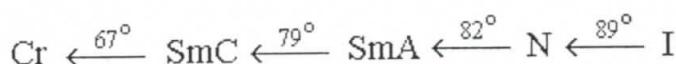
U radu su ispitivane tri smeše sledećih smektičkih tečno-kristalnih supstancija:

A) 4'-n-heptiloksi-fenil-4-n deciloksi benzoat

Strukturna formula ove supstancije je:

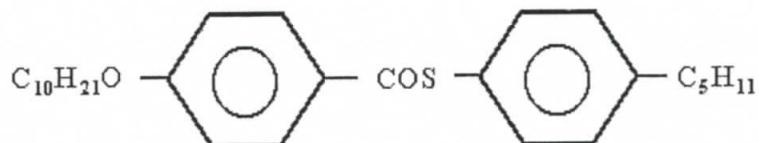


Fazni dijagram je:

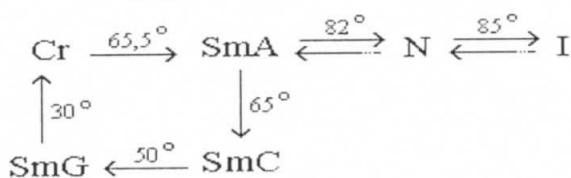


B) 4n-pentil-fenil-4-n-decikloksi-tiobenzoat

Strukturna formula je:

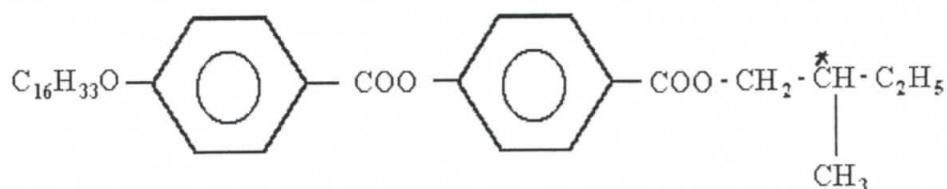


Fazni dijagram:

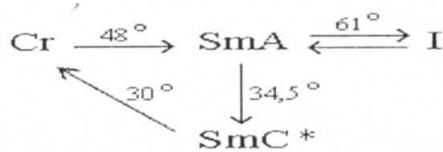


C) (S)-(S)-(2-metilbutil)-4-[4'-(n-heksa-deciloksid) benzoiloksid]benzoat

Strukturna formula je:

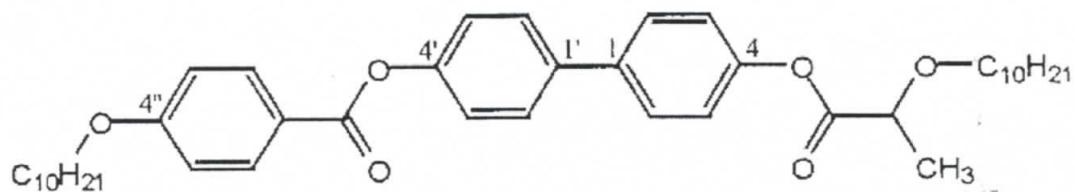


Fazni dijagram:

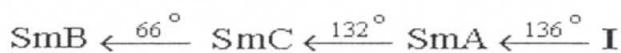


D) 4-(deciloksimetilacetiloksi)-4'-(4''-(deciloksibenzooiloksi)]bifenil

Struktorna formula

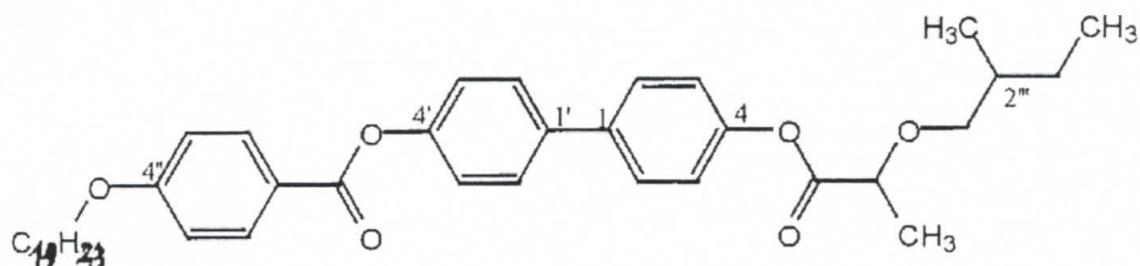


Fazni dijagram:

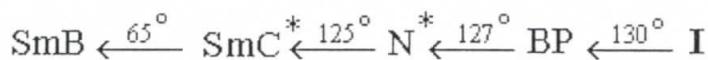


E) 4-(2'''-metilbutiloksimetilacetiloksi)-4'-(4''-(undeciloksibenzooiloksi)]bifenil

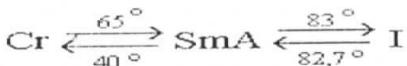
Struktorna formula:



Fazni dijagram:

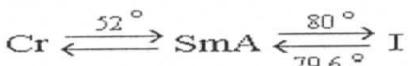


- Prva ispitivana smeša je bila 50%A + 50%C. Zbog slabe mešljivosti ovih supstancija analizirana je smeša 90%A + 10%C (smeša S1), a njen fazni dijagram je:

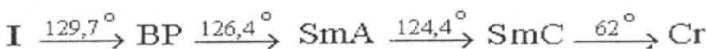


Ostale mezofaze inicijalnih supstancija su izostale.

- Druga smeša je bila 50%B + 50%C, ali je i kod njih mešljivost bila slaba, te je odnos koncentracija komponenti promenjen na 90%B + 10%C (smeša S2). U ovoj smeši su takođe pojedine mezofaze inicijalnih supstancija izostale, a fazni dijagram za ovu smešu je:



- Treća smeša je napravljena od 50%D + 50%E, ali je zbog slabe mešljivosti odnos koncentracija promenjen na 10%D + 90%E (smeša S3). I u ovoj smeši nematska mezofaza se ne pojavljuje, a fazni dijagram u hlađenju za ovu smešu je:



7.1. REZULTATI DOBIJENI METODOM POLARIZACIONE MIKROSKOPIJE

U radu je korišćen polarizacioni mikroskop CARL ZEISS (JENA) sa posebnim dodatkom za grejanje, odnosno hlađenje uzorka METTLE FP5. Primenjena je dija tehnika, ortoskopsko posmatranje i plavi filter. Obzirom da su uzorci (napred navedene pripremljene smeše) pokazivale homeotropne mezofaze, isti su postavljeni između naparene i obične pokrovne pločice.

Tako pripremljene smeše stavljaju se na grejnu ploču, a ova na obrtno postolje polarizacionog mikroskopa. Uzorci su zagrevani brzinom $3^\circ\text{C}/\text{min}$ i $10^\circ\text{C}/\text{min}$, a u oblastima faznih prelaza $2^\circ\text{C}/\text{min}$, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ i $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na polarizacioni mikroskop postavljen je fotoaparat i uzorci su fotografisani (na sobnoj temperaturi, na temperaturama faznih prelaza, kao i temperaturama odgovarajućih mezofaza). Zajednički uslovi snimanja, za sve fotografije bili su:

- ortoskopsko posmatranje
- upotreba plavog filtera
- uvećanje 700 puta
- vreme ekspozicije 5 s

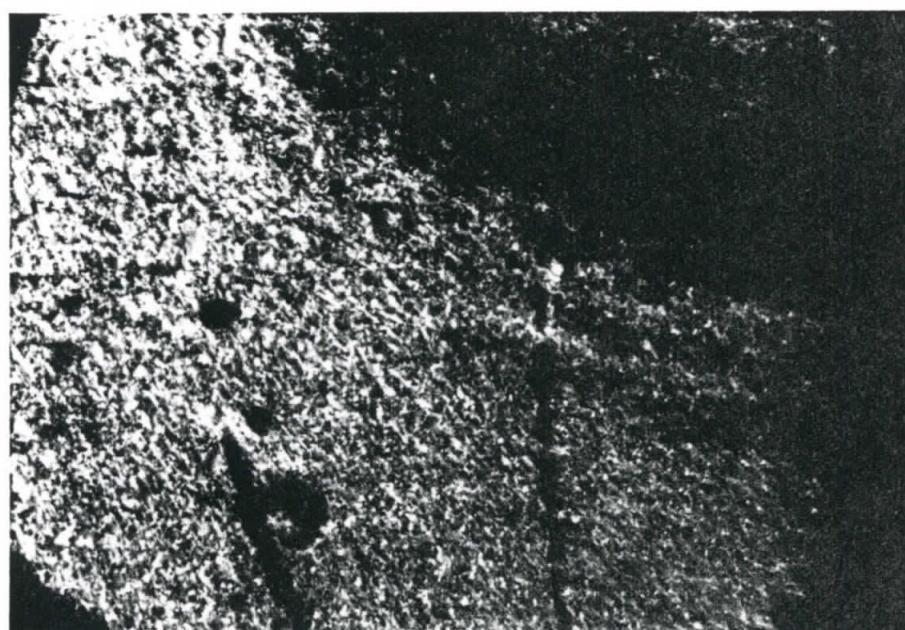
Na osnovu rezultata polarizacione mikroskopije formirani su fazni dijagrami ispitivanih smeša S1, S2, S3 (koji su napred navedeni).

1) Prvi uzorak (smeša 90%A + 10%C) je zagrejan do 85°C , tj. do prelaska u izotropnu fazu, a zatim hlađen, pri čemu je fotografisana karakteristična tekstura njegove mezofaze.

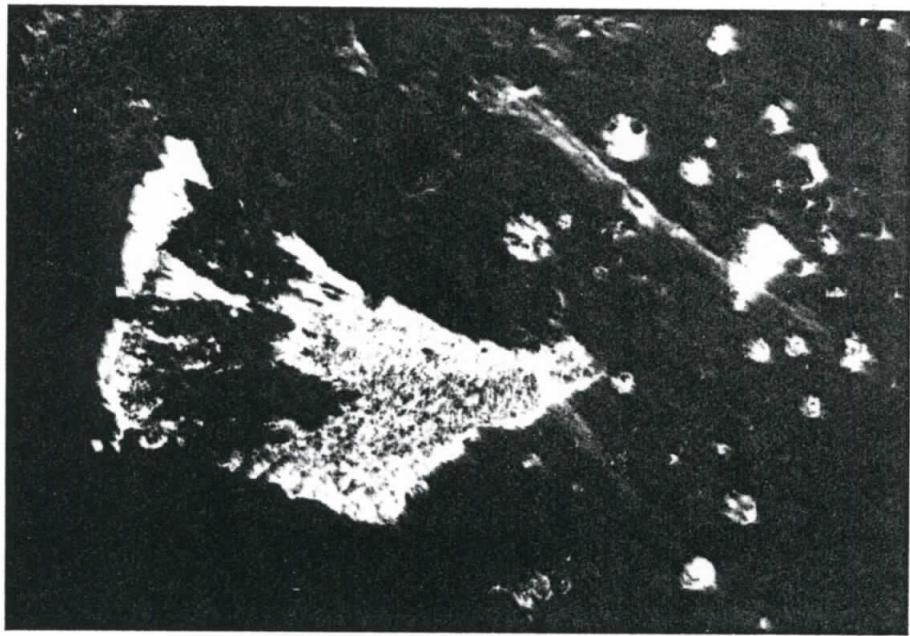
Slika 27 predstavlja uzorak S1 u kristalnoj fazi na 23°C. Uzorak smo zagrevali i na sledećoj fotografiji (sl. 28) uočava se tekstura SmA faze (bazirana na fokal-konusnom uređenju smektičkih slojeva, koji su normalni na granične površine preparata), fotografisana na 75°C. Na sl. 29 se vidi prelaz iz homeotropne SmA u SmA fazu na 64°C, a na poslednjoj fotografiji ovog uzorka (sl. 30) zapaža se početak procesa kristalizacije.



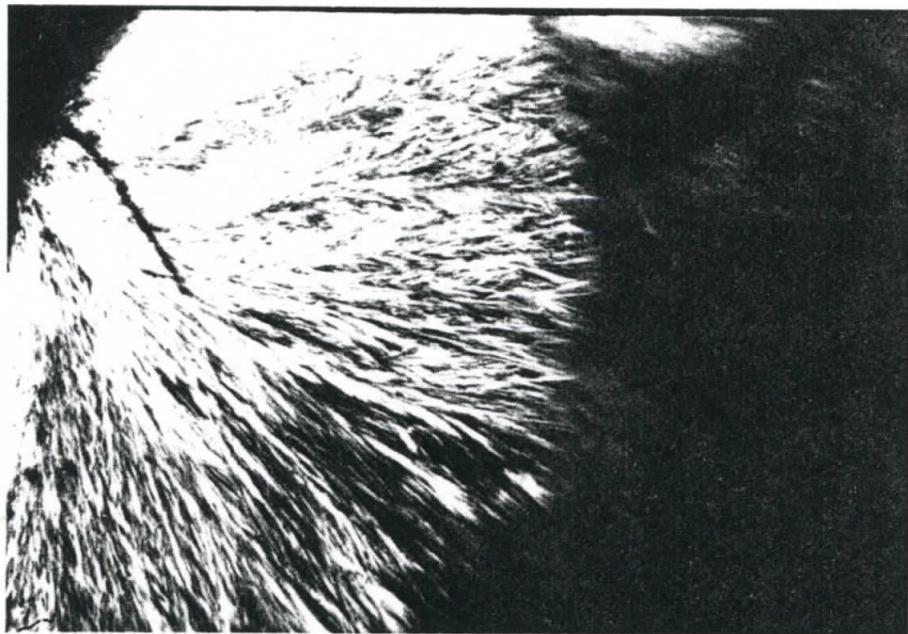
SLIKA 27: *Cr – kristalna faza ($t = 23^{\circ}\text{C}$)*



SLIKA 28: *SmA faza na $t = 75^{\circ}\text{C}$*

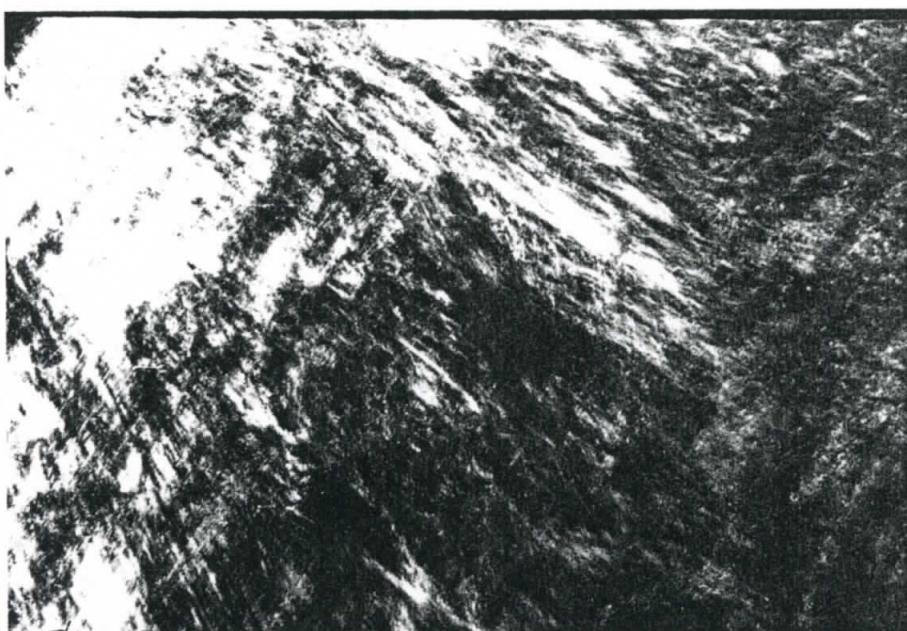


SLIKA 29: Homeotropna \rightarrow SmA faza, $t = 64^\circ\text{C}$

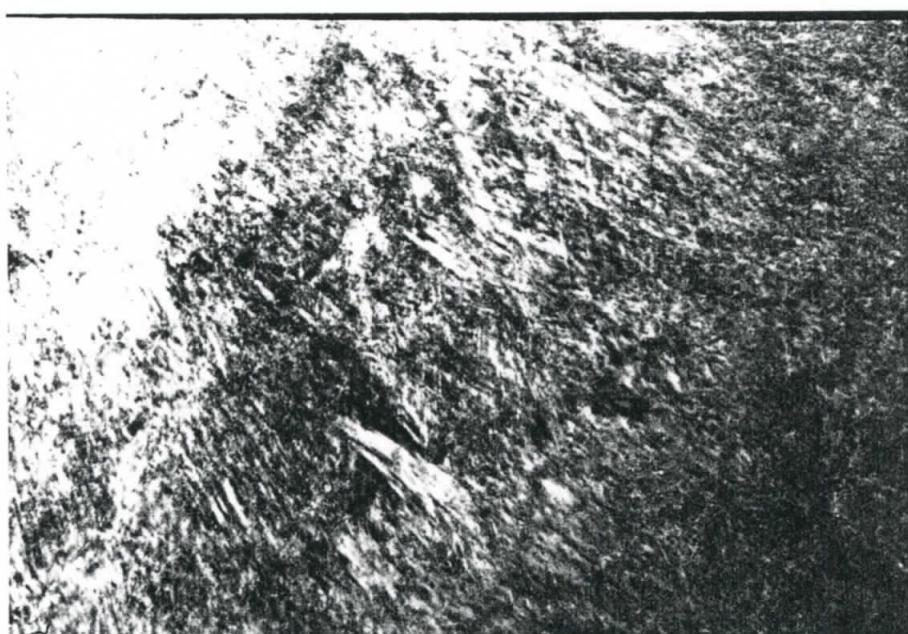


SLIKA 30: Početak kristalizacije uzorka iz homeotropne SmA faze, $t = 48^\circ\text{C}$

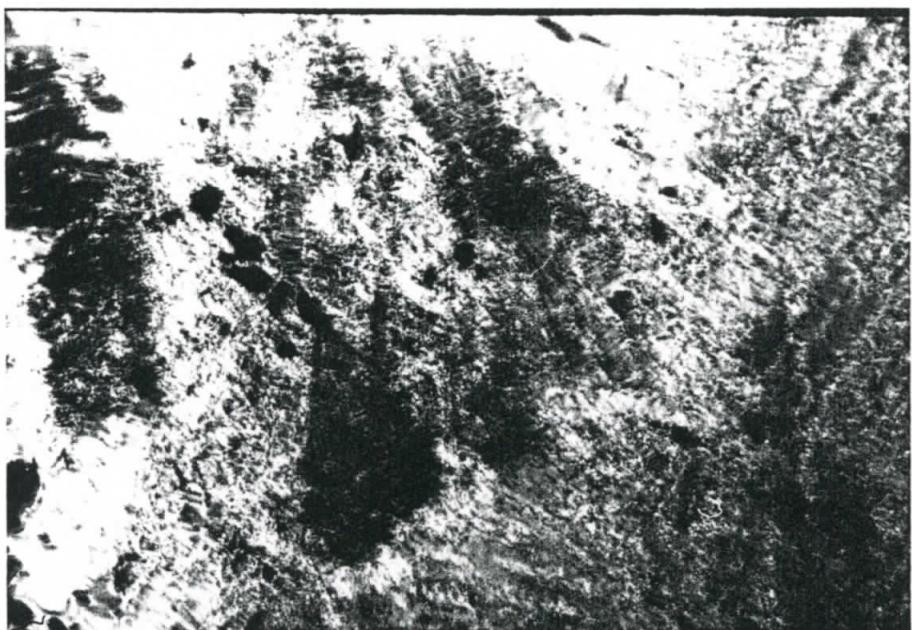
2) Prva fotografija za uzorak S2 (sl. 31) predstavlja kristalnu fazu na sobnoj temperaturi. Pri zagrevanju, na temperaturi faznog prelaza 52°C (sl. 32) slika kristalića se rasplinjava jer uzorak prelazi u SmA fazu. Fotografija na sl. 33 prikazuje teksturu SmA faze. Promena debljine slojeva smektika prilikom zagrevanja prouzrokuje promenu boje. Na sledećoj fotografiji (sl. 34) zapaža se prelaz iz SmA faze u izotropnu ($t = 80^{\circ}\text{C}$).



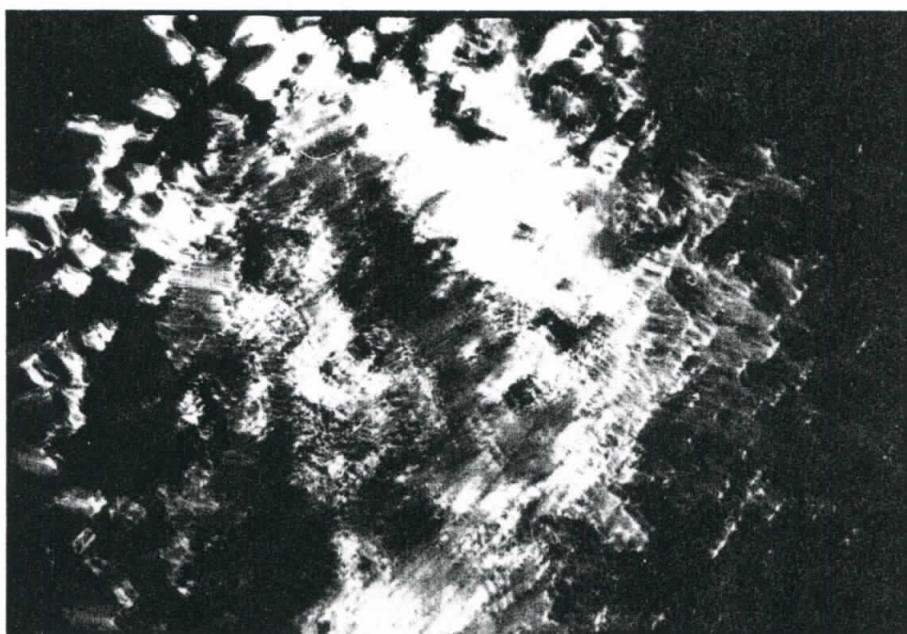
SLIKA 31: *Cr – kristalna faza, $t = 23^{\circ}\text{C}$*



SLIKA 32: *Prelaz iz $\text{Cr} \rightarrow \text{SmA}$ fazu, $t = 52^{\circ}\text{C}$*

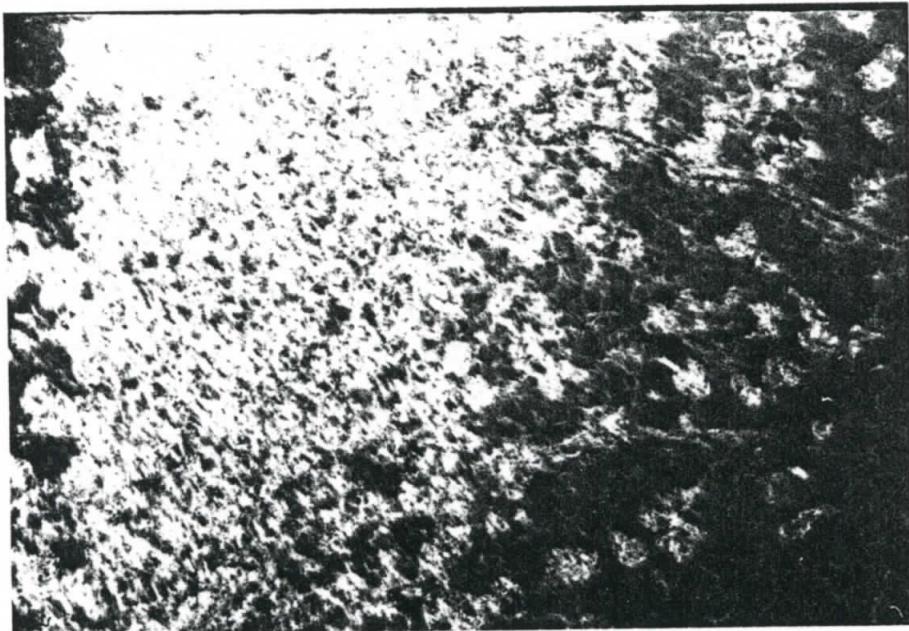


SLIKA 33: SmA , $t = 76^{\circ}C$

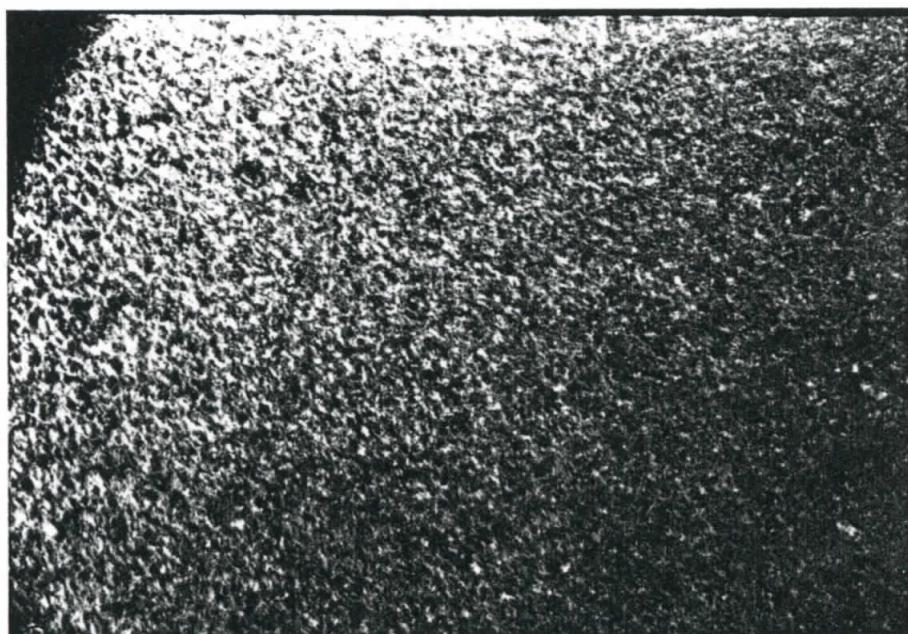


SLIKA 34: $SmA \rightarrow I$, $t = 80^{\circ}C$

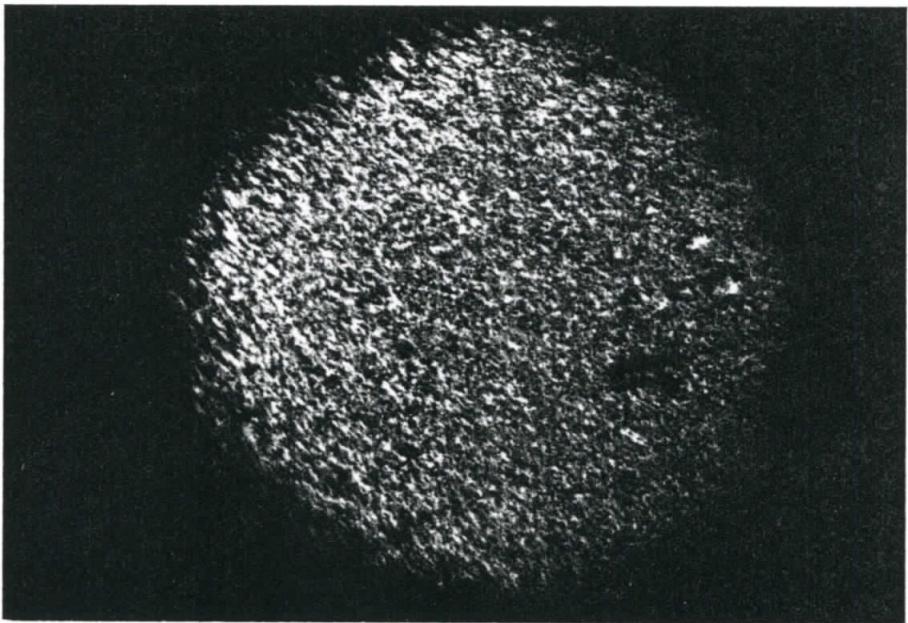
3) Treći uzorak takođe je zagrejan do izotropne faze, a onda u hlađenju fotografisane teksture pojedinih mezofaza (SmA, SmC i holesterička plava faza BP):



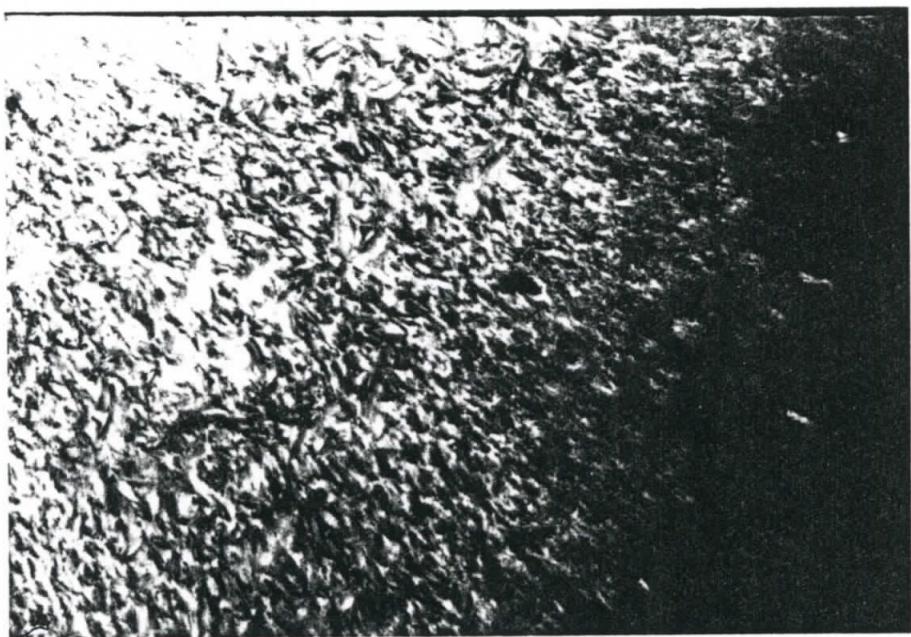
SLIKA 35: *SmC faza, t = 95°C*



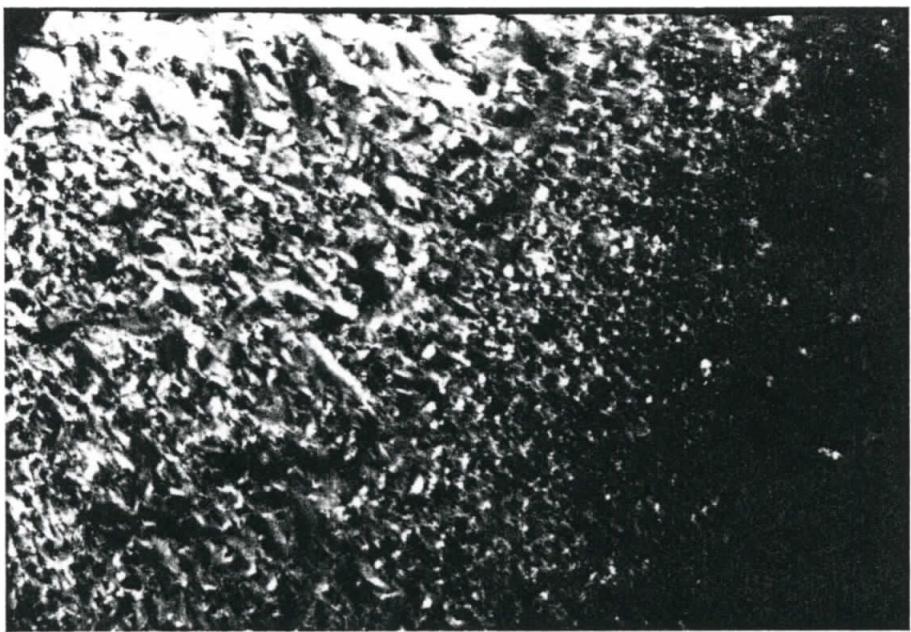
SLIKA 36: *SmA → BP, t = 126.4°C*



SLIKA 37: $BP \rightarrow I$, $t = 129.6^\circ C$



SLIKA 38: SmC , $t = 90^\circ C$



SLIKA 39: *Cr – kristal*, $t = 25^\circ C$

7.2. REZULTATI DOBIJENI METODOM DIFRAKCIJE X ZRAKA

Za snimanje difrakcionih spektara neorijentisanih uzorka korišćen je automatski difraktometar PHILIPS PW 1373 sa montiranim grejačem uzorka. Element za grejanje je bila platinska traka, u čijem se centru nalazio Pt-10%. RhPt termopar. Temperatura je kontrolisana HTK uređajem za grejanje (firme ANTON PAAR), sa greškom 1°C.

Korišćeno je:

Cu(K α) zračenje $\lambda=0.1542$ nm

filter od nikla

jačina struje $I=(30 \pm 1)$ mA

napon $U=(30 \pm 2)$ kV

početni ugao $2\theta=2^\circ$

osetljivost $1 \cdot 10^3$ i $4 \cdot 10^2$ impulsa/pun otklon pera na pišaču

1) Za prvu smešu snimljena su četiri difraktograma. U tabeli 1 su dati podaci o uglovima, izračunata odgovarajuća međuravanska rastojanja i molekulski parametri tečnih kristala sa greškama.

Na osnovu Bragove (Bragg) formule:

$$n\lambda = 2x \sin \theta$$

izračunati su molekulski parametri tečnih kristala:

$x=d$ međuravansko rastojanje

$x=D$ srednje lateralno rastojanje između paralelnih dugih osa molekula.

Greške merenja su računate kao:

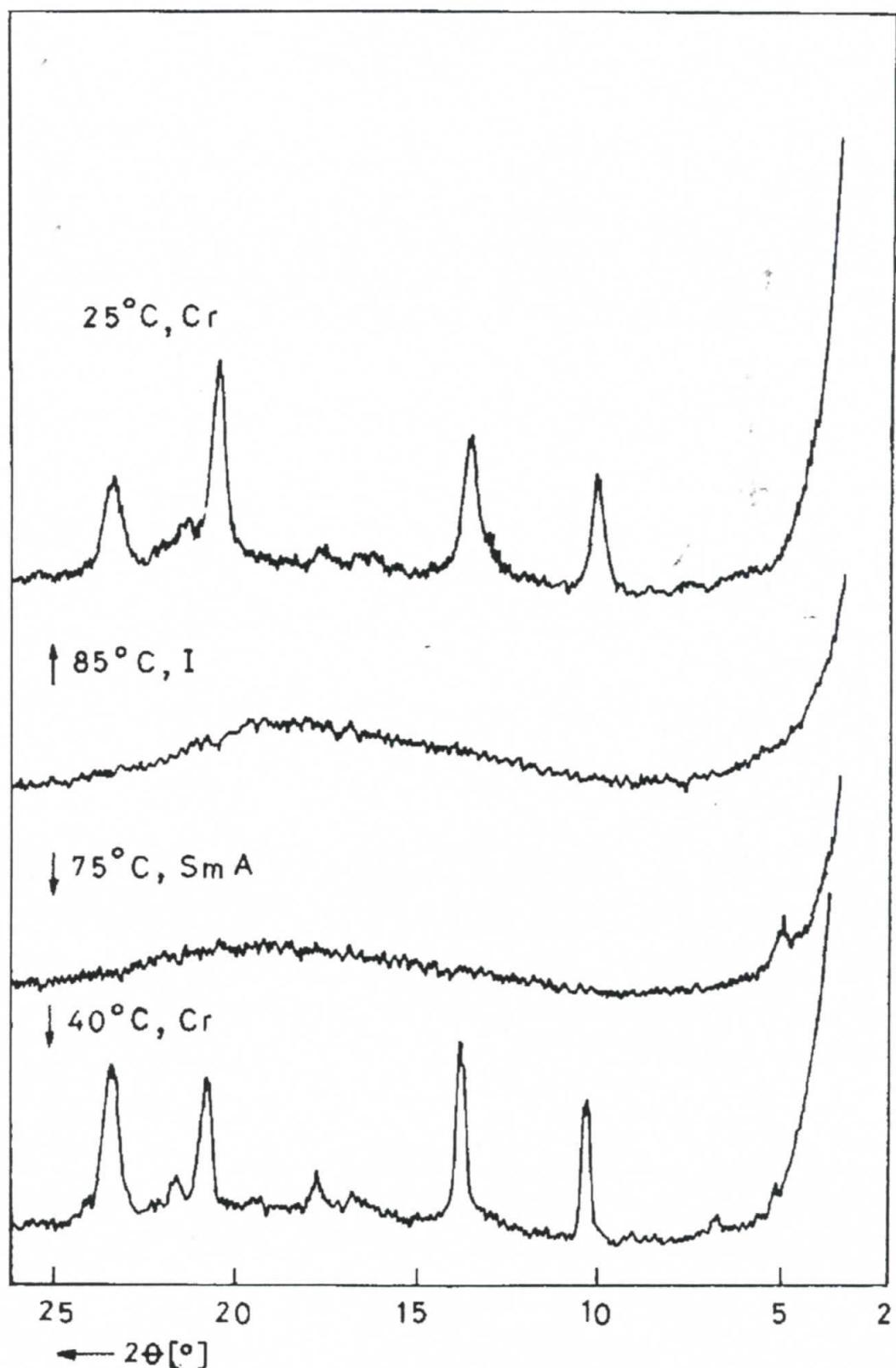
$$\Delta d = \sqrt{\left(\frac{\partial d}{\partial \theta} \cdot \Delta \theta\right)^2} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta \cdot \operatorname{tg} \theta} \cdot \Delta \theta \cdot \frac{\pi}{180^\circ}, \quad \Delta \theta = 5 \cdot 10^{-2} (\text{°})$$

Na difraktogramu izotopne faze na temperaturi $t=85^\circ\text{C}$ uočava se jedan široki difuzioni maksimum pri većim uglovima, kao posledica neuređenosti tečne faze.

Difraktogram smektičke A faze na $t=75^\circ\text{C}$ pokazuje širok difuzni maksimum na većim uglovima, znači da ni u ovoj fazi ne postoji uređenost duž sloja. Izražen je pik na malim uglovima koji govori o periodičnoj strukturi slojeva. Na osnovu njegovog položaja moguće je odrediti debljinu smektičkih slojeva koja je u slučaju ovog uzorka $d_s=1.77(4)$ nm.

TABELA 1: Vrednosti međuravanskih rastojanja i tečno – kristalnih molekulskih parametara za prvu smešu

t [°C]	faza	2θ[°]	d[nm]
25	Cr	4.2	2.10(5)
		7.6	1.163(15)
		8.7	1.016(12)
		10.2	0.867(8)
		13.7	0.646(5)
		17.7	0.501(3)
		20.7	0.4291(20)
		21.6	0.4115(19)
		23.6	0.3770(16)
85	I ↑	17.8	0.498(3)=D
75	SmA ↓	5	1.77(4)=d _s
		18.2	0.487(3)=D
40	Cr ↓	3	2.95(10)
		5.1	1.73(3)
		6.7	1.319(20)
		10.3	0.859(8)
		13.8	0.642(5)
		16.8	0.528(3)
		17.7	0.501(3)
		20.7	0.4291(20)
		21.6	0.4115(19)
		23.4	0.3802(16)



SLIKA 40: Difraktogrami za uzorak S1

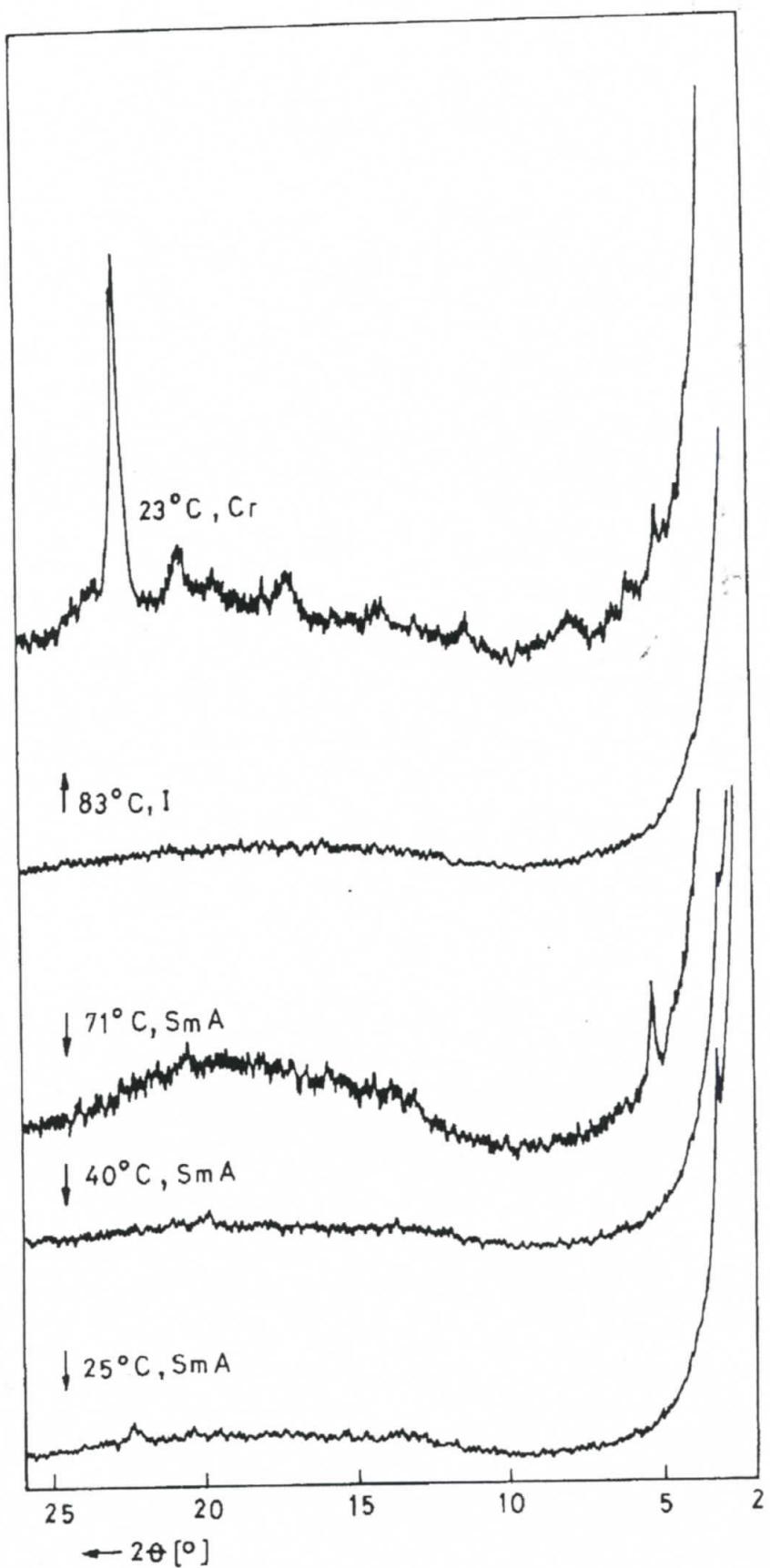
2) Za drugu smešu snimljeno je pet difraktograma. U tabeli 2. su dati podaci o uglovima, izračunata međuravanska rastojanja, tečno-kristalni molekulski parametri sa greškama.

Sa difraktograma se vidi da uzorak pri hlađenju duže zadržava smektičku A fazu. Iz širokog difuznog maksimuma na većim uglovima sa difraktograma SmA faze zaključujemo da nema uređenosti duž slojeva. Pik na malim uglovima indicira periodičnu strukturu slojeva, a njegov položaj određuje debljinu sloja $d_s=1.67(3)$ nm.

U izotropnoj fazi izražen je samo širok difuzni maksimum pri većim uglovima, a drugih pikova nema, zbog neuređenosti ove faze.

TABELA 2: Vrednosti međuravanskih rastojanja i tečno – kristalnih molekulskih parametara za drugu smešu.

t [°C]	faza	2θ[°]	d[nm]
23	Cr	4.4	2.01(5)
		5	1.77(4)
		6	1.473(24)
		8	1.105(14)
		11.3	0.783(7)
		14	0.633(4)
		17.1	0.519(3)
		17.9	0.4956(27)
		19.5	0.4553(23)
		20.5	0.4333(21)
83	I ↑	20.7	0.4291(20)
		22.6	0.3935(17)
71	SmA ↓	24.1	0.3693(15)
		18.1	0.4902(27)=D
40	SmA ↓	5.3	1.67(3)=d _s
		18.2	0.4875(26)=D
25	SmA ↓	3.2	2.76(9)=d _s
		18.4	0.4822(26)=D
		3.2	2.76(9)=d _s
		18.5	0.4721(25)=D



SLIKA 41: Difraktogrami za uzorak S2

3) Za treću smešu snimljeno je šest difraktograma.

Difraktogram SmA mezofaze ($t=124^{\circ}\text{C}$) ima širok difuzni maksimum pri velikim uglovima, jer ne postoji uređenost molekula duž sloja. Izražen oštar pik na malim uglovima je posledica periodične strukture slojeva, a dobijeno rastojanje d_s predstavlja debljinu smektičkih slojeva.

Difraktogram SmC mezofaze ($t=80^{\circ}\text{C}$) na velikim uglovima se praktično ne razlikuje od onog snimljenog u SmA mezofazi (neuređenost molekula duž sloja). Iz položaja pika na malim uglovima, kod SmC faze dobijena je manja debljina smektičkih slojeva u odnosu na SmA mezofazu, jer su molekuli u SmC fazi nagnuti pod određenim uglom u odnosu na ravan sloja [45].

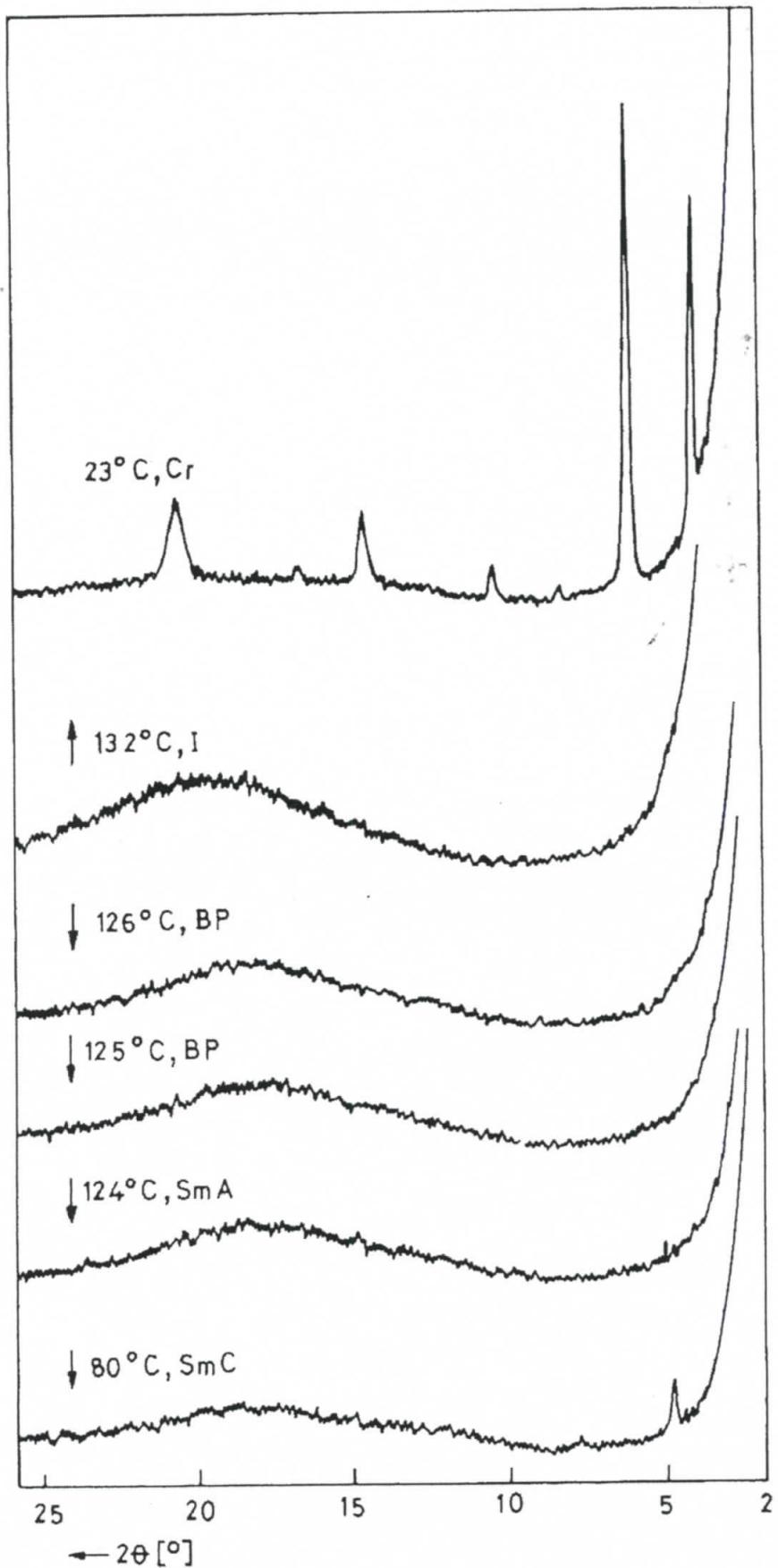
Ako se pretpostavi da je debljina slojeva SmA faze približno jednaka dužini molekula ($d_{\text{SmA}} \approx l$), moguće je na osnovu podataka za debljinu SmC slojeva odrediti ugao nagiba molekula u odnosu na normalu na ravan sloja (na osnovu već pomenute relacije $d = l \cdot \cos \omega$).

Na difraktogramu holesteričke plave faze (BP) izražen je pik na malom uglu koji odgovara dugodometnom uređenju molekula.

Iz rezultata difrakcije možemo zaključiti i da debljina smektičkih slojeva d_s opada s porastom temperature, dok se srednje lateralno rastojanje D (normalno rastojanje između uzdužnih paralelnih osa molekula u sloju) povećava sa povišenjem temperature.

TABELA 3: Vrednosti međuravanskih rastojanja i tečno – kristalnih molekulskih parametara treće smeše.

$t [^{\circ}\text{C}]$	Faza	$2\theta [^{\circ}]$	$d [\text{nm}]$
23	Cr	4.2	2.10(5)
		4.6	1.92(4)
		6.2	1.426(23)
		8.4	1.053(12)
		10.6	0.835(8)
		14.7	0.603(4)
		16.8	0.528(3)
		20.8	0.4271(20)
132	I \uparrow	19	0.4671(24)=D
126	BP \downarrow	2.2	4.02(18)= d_s
		18	0.493(27)=D
125	BP \downarrow	2.2	4.02(18)= d_s
		18.1	0.490(3)=D
124	SmA \downarrow	2.2	4.02(18)= d_s
		5	1.77(4)= d_s
		18.4	0.4822(26)=D
80	SmC \downarrow	4.7	1.88(4)= d_s
		18.7	0.4746(25)=D



SLIKA 42: Difraktogrami za uzorak S3

8. ZAKLJUČAK

U radu su ispitane homeotropne faze tri binarne smeše smektičkih tečno-kristalnih supstancija;

S1: 90%A + 10%C

S2: 90%B + 10%C

S3: 90%E + 10%D

gde su:

A: 4'-n-heptiloksi-fenil-4-n deciloksi benzoat

B: 4n-pentil-fenil-4-n-decikloksi-tiobenzoat

C: (S)-(2-metilbutil)-4-[4'-(n-heksa-deciloksid) benzoiloksid]benzoat

D: 4-(deciloksimetilacetiloksi)-4'-[4"--(deciloksibenzoiloksi)]bifenil

E: 4-(2"metilbutiloksimetilacetiloksi)-4'-[4"--(undeciloksibenzoilo-
ksi)]bifenil

Sve ispitivane smeše, za razliku od čistih supstancija, pokazale su prisustvo homeotropnih mezofaza. Zbog toga je bilo neophodno orijentisati uzorke da bi se dobila jasna slika odgovarajućih mezofaza pod polarizacionim mikroskopom. Za orijentaciju uzoraka je korišćena metoda naparavanja tankog sloja metala, u našem slučaju Al. Molekuli metala se postavljaju pod uglom $30 - 45^\circ$ u odnosu na staklenu (pokrovnu) pločicu. Molekuli tečnog kristala uležu između molekula Al, te molekulske ose više nisu normalne na ravan pločice. Tečni kristal u ovom slučaju obrće ravan polarizacije, pa slika homeotropne faze postaje vidljiva, ako se posmatra pod polarizacionim mikroskopom sa ukrštenim polaroidima.

Smeše su ispitivane metodom polarizacione mikroskopije i difrakcijom X zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka. Na osnovu dobijenih rezultata analizirana su svojstva pojedinih mezofaza. Iz podataka polarizacione mikroskopije utvrđeni su fazni dijagrami ispitivanih smeša:

S1: Cr 65° SmA 83° I

S2: Cr 52° SmA 80° I

S3: Cr 62° SmC 124.4° SmA 126.4° BP 129.7° I

Na osnovu podataka difrakcije X zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka određeni su molekulski parametri u svim ispitivanim fazama. U SmA mezofazi uzoraka S1, S2 i S3 na osnovu 2θ vrednosti pika na malim uglovima utvrđena je debljina smektičkih slojeva $d_{S1}=1.77(4)$ nm, $d_{S2}=1.67(3)$ nm i $d_{S3}=1.77(4)$ nm respektivno. Nema uređenosti centara masa molekula unutar sloja, a duge ose molekula postavljene su normalno na ravan sloja. Na osnovu položaja maksimuma širokog difuznog pika, koji se

kod ispitivanih smeša kreće u oblasti $2\theta \sim 13 - 25^\circ$, dobijena su srednja lateralna rastojanja između dugih osa molekula $D_{S1}=0.487(3)$ nm, $D_{S2}=0.4875(26)$ nm i $D_{S3}=0.4822(26)$ nm respektivno.

Mezofaza SmC tipa se pojavljuje samo u slučaju uzorka S3. Utvrđena je slojevita struktura, a slojevi su debljine $d_S = 1.88(4)$ nm. Duge ose molekula zaklapaju ugao $\omega = 19.9^\circ$ sa normalom na ravan sloja. Srednje lateralno rastojanje između paralelnih dugih osa molekula je $D = 0.4746(25)$ nm. U sloju centri masa molekula nisu uređeni.

Takođe je ispitana temperaturna zavisnost molekulskih parametara unutar pojedinih mezofaza. Kod svih ispitivanih smeša se uočava porast srednjeg lateralnog rastojanja između paralelnih dugih osa molekula sa porastom temperature. Ovo nastaje zbog toga što veze između molekula slabe usled termičkih fluktuacija. Takođe je utvrđeno smanjenje d vrednosti sa porastom temperature unutar odgovarajućih smektičkih faza. Ovo se objašnjava smanjenjem dužine molekula sa povećanjem temperature, što se odražava na debljinu smektičkih slojeva.

9. LITERATURA

- [1] F. Reinitzer/Monatsh 9 (1888) 421
- [2] O. Lehman/Ann. Physik. 27 (1908) 213
- [3] O. Lehman/Ann. Physique 27 (1908) 1099
- [4] G. H. Heilmeir/Mol. Cryst. Liq. Cryst. 8 (1969) 293
- [5] L. S. Orstein and W. Kast/Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 931
- [6] F. G. Frank/Disc. Faraday Soc. 25 (1958) 19
- [7] G. W. Gray, P. A. Winsor/Liq. Cryst. and Plast. Cryst., vol. 2, J. Wiley and Sons Limited (1974)
- [8] D. Coates, G. W. Gray/Physic. Letters 45A (1973) 115
- [9] S. Diele, P. Brand, H. Sachmann/Mol. Cryst. Liquid Cryst. 17 (1972) 163
- [10] H. Sachmann/J. Physique, Colloq. 40 (1979) C3-5
- [11] G. W. Gray, P. A. Winsor/Liq. Cryst. and Plast. Cryst., vol. 1, J. Wiley and Sons Limited (1974)
- [12] T. Uchida, H. Seki: Surface Alignment of Liquid Crystals, vol.3, World Scientific, 1992
- [13] J. L. Janning, Appl. Phys. Lett., 21(1972) 173,
- [14] T. P. Brody, G. D. Dixon and W.A. Hester, Appl. Phys. Lett., 24 (1974) 47
- [15] P. Pieranski, E. Guyon and M. Boix, Lett., Appl. Eng. Sci., 1 (1973) 19
- [16] C. H. Anderson, V. A. Goodman, J. T. McGinn and F. Digeronimo, IEEE Trans. on Electron Devices, ED – 24 (1977) 795
- [17] G. N. Taylor, F. J. Kahn and H. Schonhorn, Proceedings of the IEEE 61 (1973) 823
- [18] K. Hiroshima, Jpn.J.Appl.Phys., 21 (1982) L761
- [19] B. Maximus, P. Vetter and H. Pauwels, SID International Display Conference, 320 (1990)
- [20] M. Nakamura, J. Appl.Phys., 52 (1981) 4561
- [21] T. R. N. Kutty and A.G. Fisher, Mol. Cryst. Liq.Cryst., 99 (1983) 301
- [22] M. Yamashita and Y. Amemiya, Jpn. J. Appl. Phys., 15 (1976) 2087
- [23] T. J. Scheffer and J. Nehring, J.Appl.Phys., 48 (1977) 1783

- [24] K. Fahrenschon and M. F. Schiekel, J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 953
- [25] J. G. W. van de Waterbeemd and G.W. van Oosterhout, Philips Res. Rep., 22 (1967) 375
- [26] M. R. Johnson, Biennal Display Res. Conf. Digest, 49 (1976)
- [27] M. R. Johnson and P .A. Penz, IEEE Trans. on Electron Devices, ED – 24 (1977) 805
- [28] K. Hiltop and H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85 (1981) 582
- [29] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 39 (1917) 1848
- [30] K. B. Blodgett, J. Am. Chem. Soc., 57 (1935) 1007
- [31] M.Suzuki, H. Ichinose and T.Goto, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 203 (1991) 25
- [32] C. Shishido, T. Uchida and M. Wada, Elecro. Commun. Japan, 57-C(1974) 103
- [33] G. J. Sprokel, J. Electronic Materials, 9 (1980) 651
- [34] N. Matsuura, H. Mada, H. Aoyama, Y. Yamazaki and S. Kobayashi, Mol. Cryst. Liq.Cryst., 72 (1981) 127
- [35] D. Seo, H. Fukuro, T. Sugiyama, S. Kuniyasu and S. Kobayashi. Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) 2045
- [36] T. J. Scheffer and J. Nehring, J. Appl. Phys., 58 (1985) 3022
- [37] K. Sawada M. Akatsuka, K. Katoh and M. Nakayama, Proceedings of the 9th International Display Research Conference, 9 (1986) 400
- [38] B. M. Nicholas, A. Mosley and P. A. Gass, Displays, 8 (1987) 17
- [39] P. A. Holmes, J. Nehring, H. Amstutz and A. Nevin, Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 1283
- [40] M. Kawamoto, S. Matsumoto and N. Kaneko, Apll. Phys. Lett., 27 (1975) 268
- [41] K. Hiroshima and H. Obi, Proc. SID, 25 (1984) 287
- [42] D. Ž. Obadović, M. Stančić, T. T. Katona: Tečni kristali i pri-mena, N. Sad, 1999
- [43] T. T. Katona: Diplomski rad: Ispitivanje fizičkih osobina trokomponentnih smeša nekih holesteričkih tečnih kristala, 1990
- [44] D. Petrović, S. Lukić, V. Carić: Fizika čvrstog stanja – eksperi-mentalne vežbe, Naučna knjiga, Beograd, 1990
- [45] D. Ž. Obadović, L. Bata, T. T. Katona, A. Bota, K. Fodor-Csorba, A. Vajda and M. Stančić: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 303 (1997) 85

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- Redni broj:
RBR
- Identifikacioni broj:
IBR
- Tip dokumentacije: *Monografska dokumentacija*
TD
- Tip zapisa: *Tekstualni štampani materijal*
TZ
- Vrsta rada: *Diplomski rad*
VR
- Autor: *Jasna Đukić, br. dos. 191/94*
AU
- Mentor: *Dr Dušanka Ž. Obadović, vanr. profesor, PMF, Novi Sad*
MN
- Naslov rada: *Ispitivanje homeotropnih faza nekih binarnih smeša smektičkih tečno-kristalnih supstancija*
- Jezik publikacije: *Srpski (latinica)*
JP
- Jezik izvoda: *Srpski*
JI
- Zemlja publikovanja: *Jugoslavija*
ZP
- Uže geografsko područje: *Vojvodina*
UGV
- Godina: *2000.*
GO
- Izdavač: *Autorski reprint*
IZ
- Mesto i adresa: *Prirodno-matematički fakultet,
Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad*
MA
- Fizički opis rada: *(9/52/46/3/28/3/0)*
FO

- Naučna oblast: *Fizika*
NO
- Naučna disciplina: *Fizika kondenzovane materije*
ND
- Predmetna odrednica / ključne reči:
smektički tečni kristali,
difrakcija X zraka,
homeotropna mezofaza,
molekulski parametri tečnih kristala
PO
- Čuva se: *Biblioteka Instituta za fiziku, PMF, Novi Sad*
- Izvod: *U radu je izvršeno ispitivanje homeotropnih faza binarnih smeša nekih smektičkih tečno-kristalnih sustancija. Ispitivanja su vršena metodom polarizacione mikroskopije i difrakcije X zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka. Da bi se dobila jasna slika odgovarajućih homeotropnih mezofaza pod polarizacionim mikroskopom, izvršena je orijentacija uzoraka metodom naparavanja tankog sloja aluminijuma na staklenu pločicu koja je služila kao nosač uzorka. Molekuli Al su napareni pod uglom od 30–45° u odnosu na nosač, a molekuli tečnog kristala uležu između molekula Al, te se narušava njihova ortogonalna orijentacija u odnosu na ravan pločice. Tečni kristal obrće ravan polarizacije, pa slika homeotropne faze postaje vidljiva kad se posmatra pod polarizacionim mikroskopom sa ukrštenim polarizatorima. Utvrđeni su fazni dijagrami ispitivanih smektika, na osnovu kojih su izvršena ispitivanja metodom difrakcije X zraka. Određeni su molekulski parametri l , d_s i D za sve ispitivane smeše.*

IZ

- Datum prihvatanja teme od strane Veća: 27.04.2000.
DP
- Datum odbrane: 25.05.2000.
DO
- Članovi komisije:
Predsednik:
Dr Dragoslav Petrović, redovni profesor, PMF, Novi Sad
Članovi:
Dr Dušan Lazar, docent, PMF, Novi Sad
Dr Dušanka Ž. Obadović, vanr. profesor, PMF, Novi Sad
KO