

УДК 537.311

**М.В. Мошель**, д-р техн. наук

**О.В. Рогоза**, канд. фіз.-мат. наук

**А.О. Ковтун**, канд. фіз.-мат. наук

Чернігівський національний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

### ТЕРМОДИЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ У РІДКИХ КРИСТАЛАХ

**Н.В. Мошель**, д-р техн. наук

**А.В. Рогоза**, канд. фіз.-мат. наук

**А.А. Ковтун**, канд. фіз.-мат. наук

Черниговский национальный технологический университет, г.Чернигов, Украина

### ТЕРМОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

**Mykola Moshel**, Doctor of Technical Sciences

**Oleksandr Rohoza**, PhD in Physical and Mathematical Sciences

**Anatolii Kovtun**, PhD in Physical and Mathematical Sciences

Chernihiv National Technological University, Chernihiv, Ukraine

### TERMODIELEKTRYK EFFECT IN LIQUID CRYSTALS

*Виконано дослідження температурних залежностей термодіелектричних струмів в області фазового переходу рідкий кристал-твердий кристал на прикладі двох типів рідких кристалів: холестеричного- холестерилпеларгоната та нематичного- 4-н-гептилокси-4'-ціанобіфеніла. Встановлено, що термодіелектричний струм через зразок рідкого кристалу починає різко зростати під час кристалізації. Запропоновано механізм виникнення термодіелектричного струму. Аналіз температурних залежностей термодіелектричних струмів дозволяє зробити висновок, що різкі зміни електропровідності в області фазового переходу рідкий кристал-твердий кристал пов'язані з термодіелектричними струмами.*

**Ключові слова:** холестеричний, нематичний рідкі кристали, термодіелектричні струми.

*Исследованы температурные зависимости термодиелектрических токов в области фазового перехода жидкий кристалл-твердый кристалл на примере двух типов жидких кристаллов: холестерического- холестерилпеларгоната и нематического- 4-н-гептилокси-4'-цианобифенила. Установлено, что термодиелектрический ток через образец жидкого кристалла начинает резко возрастать при кристаллизации. Предложен механизм возникновения термодиелектрического тока. Анализ температурных зависимостей термодиелектрических токов позволяет сделать вывод, что резкие изменения электропроводности в области фазового перехода жидкий кристалл-твердый кристалл связаны с термодиелектрическими токами.*

**Ключевые слова:** холестерический, нематический жидкие кристаллы, термодиелектрические токи.

*The investigation of the temperature dependence termodielektryk currents in the phase transition liquid crystal- solid crystal by the two types of liquid crystals: cholesteric - holesterylpelarhonata and nematic 4- n- heptyloksi -41- cyanobiphenyl. Established, that termodielektryk current begins to increase sharply during crystallization. Proposed explanation of the mechanism of termodielektrychno current. Analysis of temperature dependences termodielektrik currents suggests that abrupt changes in electrical conductivity in the phase transition liquid crystal-solid crystals associated with termodielektrik currents.*

**Key words:** cholesteric, nematic liquid crystals, termodiyelektryk currents, termodielektricheskimi.

**Постановка проблеми.** Термодіелектричний ефект безпосередньо пов'язаний з фазовими перетвореннями в речовині. Суть його полягає в тому, що під час утворення твер-

дого кристала із розчину, розплаву чи пари на границі розділу фаз виникає різниця потенціалів. Це явище одержало назву термодіелектричний ефект. Він з'являється як під час кристалізації, так і під час плавлення речовини і характерний для всіх діелектриків [1]. Ефект пов'язаний з тим, що при переході частини речовини у кристалічний стан носії заряду різних знаків попадають у тверду фазу не в однакових кількостях і залишаються нерухомими внаслідок низької електропровідності кристала. В результаті тверда фаза стає зарядженою. Заряди протилежного знаку відтісняються фронтом кристалізації. Розділення заряду чистими діелектриками не пов'язане з наявністю іонів у вихідній фазі і відбувається на поверхні розділу фаз. Причинами розділення іонів можуть бути різниця у коефіцієнтах дифузії іонів різних знаків, різні коефіцієнти захоплення іонів, переважна адсорбція одного іонів одного знаку. У реальних умовах можуть діяти всі ці механізми.

Відповідно до [1] розглянемо механізм розділення зарядів внаслідок відмінності коефіцієнтів захоплення іонів різних знаків. У початковий момент кристалізації іони одного знаку захоплюються кристалом у більшій кількості до тих пір, поки не встановиться електричне поле, що зменшує їх рух до межі розділу і збільшує притягання іонів другого знаку, що накопичуються в розплаві біля межі розділу фаз. У результаті виникає подвійний електричний шар. У процесі кристалізації, з утворенням нової межі розділу фаз, контактна різниця потенціалів весь час порушується і знову поновлюється шляхом переважного захоплення іонів одного знаку. Носії заряду, що знаходились біля самої поверхні розділу фаз, виявляються віддаленими від неї в глибину кристалу на товщину нового шару, що утворюється внаслідок поширення фронту кристалізації. За допущенням, носії заряду, необхідні для відновлення контактної різниці потенціалів, виникають внаслідок іонізації молекул на поверхні розділу при співударі їх з молекулами розплаву, що мають більшу енергію. Кінетика процесів співудару та іонізації, її співвідношення зі швидкістю росту кристала визначають швидкість поновлення контактної різниці потенціалів і величину заряду, що захоплюється кристалом.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Термодіелектричний ефект виявлений і в рідких кристалах [2]. У процесі кристалізації він проявляється більш чітко, тому що під час нагрівання на нього накладається піроелектричний ефект [3].

Дослідженню термодіелектричного ефекту в рідких кристалах присвячено порівняно небагато робіт [4-9]. В експериментах встановлено, що при фазових переходах різко змінюється напруга на зразку і струм через нього.

Слід зазначити, що у роботах [5;6] дослідження виконувались на порівняно тонких зразках, у яких важко одержати направлений фронт кристалізації і проконтролювати його поширення у зразку. Не вивченим є питання, як впливає термодіелектричний струм на зміни електропровідності при фазових переходах у рідких кристалах.

**Мета статті.** Дослідження температурних залежностей струмів, що виникають через зразок рідкого кристалу в області фазового переходу рідкокристалічний стан речовини (мезофаза)- твердий кристал на прикладі двох типів рідких кристалів: холестеричного- холестерилпеларгоната та нематичного- 4-н-гептилокси-4<sup>1</sup>-ціанобіфеніла. У цих речовин характер зміни питомої електричної провідності при плавленні і кристалізації різний: у холестерилпеларгонаті на кривих температурної залежності питомої електропровідності фазовий перехід твердий кристал-мезофаза проявляється у вигляді максимуму електропровідності, який в 4-н-гептилокси-4<sup>1</sup>-ціанобіфенілі відсутній. Кристалізація холестерилпеларгонату проявляється у вигляді глибокого мінімуму питомої провідності, характерного і для інших холестеричних рідких кристалів, у той час як у нематичному рідкому кристалі при цьому переході має місце пік електропровідності. У зв'язку з чим необхідно знати, який характер змін термодіелектричних струмів у цих речовинах і як вони впливають на зміну електропровідності при фазовому переході мезофаза-твердий кристал.

**Виклад основного матеріалу.** Для дослідження термодіелектричного ефекту використовувалась комірка, що являла собою два скла із струмопровідним шаром  $\text{SnO}_2$ , площею  $110 \text{ мм}^2$  і шару рідкого кристалу товщиною 4 мм. Для одержання направленого фронту кристалізації між верхнім і нижнім електродами підтримувалась різниця температур 2 К, що вимірювалась з точністю до 0,2 К. Верхній електрод мав нижчу температуру порівняно з нижнім. Швидкість охолодження становила 0,02 К/хв. Термодіелектричний струм, що виникав, вимірювався електрометричним підсилювачем, а зміна струму з часом фіксувалась двокоординатним потенціометром.

Як показали експерименти, температура, при якій починається різке зростання термодіелектричного струму, відповідає фазовому переходу твердий кристал-рідкий кристал (рис.1, 2).

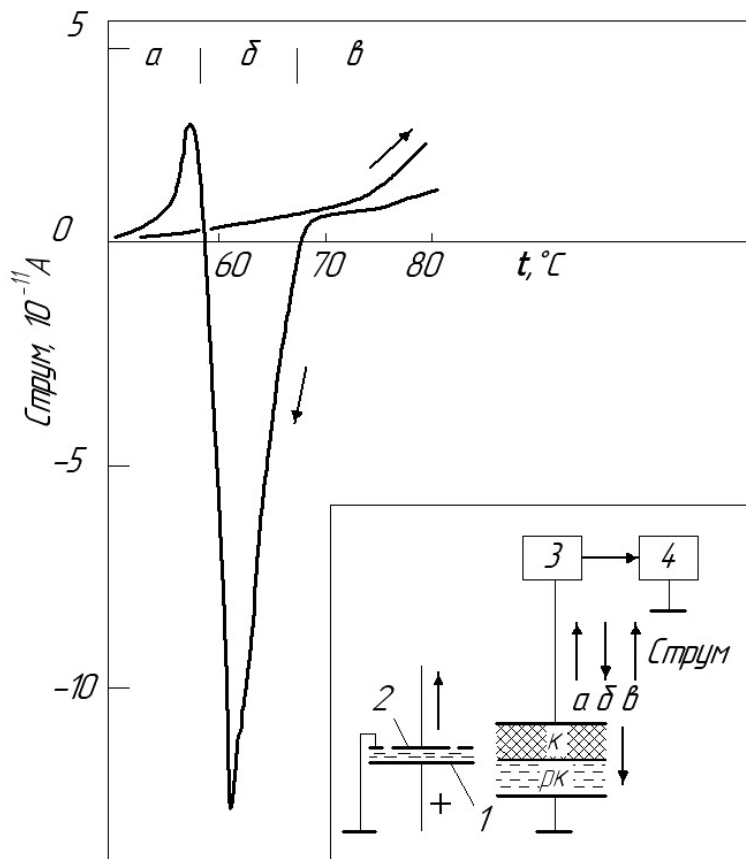


Рис .1. Залежність термодіелектричного струму від температури у холестерил-пеларгонаті.  
 Схема вимірювальної установки: 1 – високовольтний електрод; 2 – вимірювальний електрод;  
 3 – підсилювач струму; 4 – потенціометр двокоординатний

**Примітка:** напрям термодіелектричного струму у вимірювальному колі для температурних областей а, б, в і поширення фронту кристалізації вказано стрілками. На шкалі температур вказана температура верхнього електрода. К – твердий кристал, РК – рідкий кристал.

В областях фазових переходів ізотропна рідина-мезофаза і при поліморфних перетвореннях також спостерігається існування термодіелектричного струму та мають місце невеликі його стрибки. Процес кристалізації в холестерилпеларгонаті супроводжується зміною напрямку протікання термодіелектричного струму у вимірювальному колі щодо струму провідності. У нематичному рідкому кристалі фазовий перехід мезофаза-твердий кристал супроводжується різким зростанням термодіелектричного струму. Дослідження показали, що він починає різко збільшуватись у момент початку кристалізації на верхньому електроді.

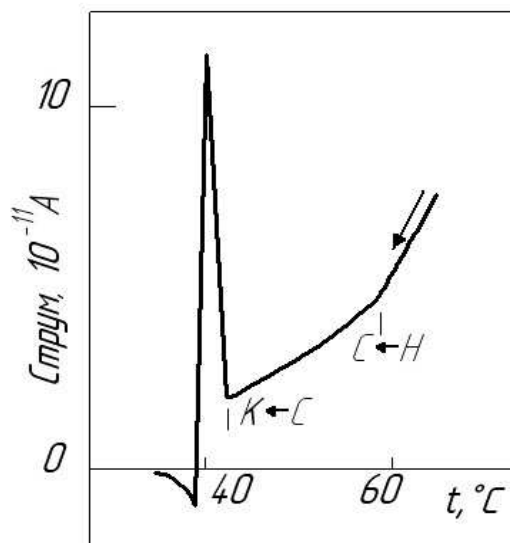


Рис. 2. Залежність термодіелектричного струму від температури в 4-н-гептилокси-4'-ціанобіфенілі:  
I – ізотропна рідина; K – твердий кристал; H, C – відповідно нематична і смектична мезофази

Особливості такої температурної зміни термодіелектричного струму у досліджених рідких кристалах можна пояснити, якщо виходити з того, що на межі розділу фаз є контактна різниця потенціалів і розділення зарядів відбувається за рахунок різниці коефіцієнтів захоплення іонів різних знаків за механізмом, розглянутим вище.

У момент зародження твердого кристалу біля верхнього електрода термодіелектричний струм змінює свій напрям щодо струму провідності, який протікає від електрода з додатнім потенціалом до електрода з від'ємним потенціалом (рис.1, обл. б). Вимірювальна установка дозволяла визначати знак різниці потенціалів на електродах вимірювальної комірки щодо полярності зовнішнього джерела для випадку вимірювання електропровідності. Логічно пояснити, що в момент утворення кристалу позитивні іони захоплюються ним у більшій кількості, ніж від'ємні іони, які відтісняються у розплав (рис. 3, а). Подвійне електричне поле, що виникає внаслідок цього, на межі розділу фаз буде обумовлювати рух негативних іонів до кристалу – виникає термодіелектричний струм, що зростає за рахунок збільшення площі фронту кристалізації.

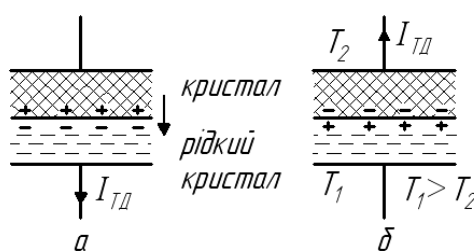


Рис. 3. Схематичне представлення утворення контактної різниці потенціалів на межі розділу фаз в:  
а – холестерилпеларгонаті; б – 4-н-гептилокси-4'-ціанобіфенілі

**Примітка:** напрям протікання термодіелектричного струму  $I_{ТД}$  вказаний стрілками.

Під час поширення фронту кристалізації відбувається неперервне розділення зарядів на межі фаз: біля межі розділу фаз зі сторони твердого кристалу переважають позитивно заряджені іони, які захоплюються твердим кристалом у більшій кількості, ніж негативно заряджені, що знаходяться біля межі розділу фаз у рідкому кристалі. Внаслідок цього напруженість електричного поля на межі розділу зростає, сповільнюється рух позитивно заряджених іонів до кристалу і збільшується притягання негативно заряджених. Відповідно, по мірі просування фронту кристалізації іони обох знаків будуть «вморожені» в твердий кристал у рівних кількостях.

Висновок про полярність контактної різниці потенціалів на межі розділу фаз підтверджується результатами, представленими на рис. 4.

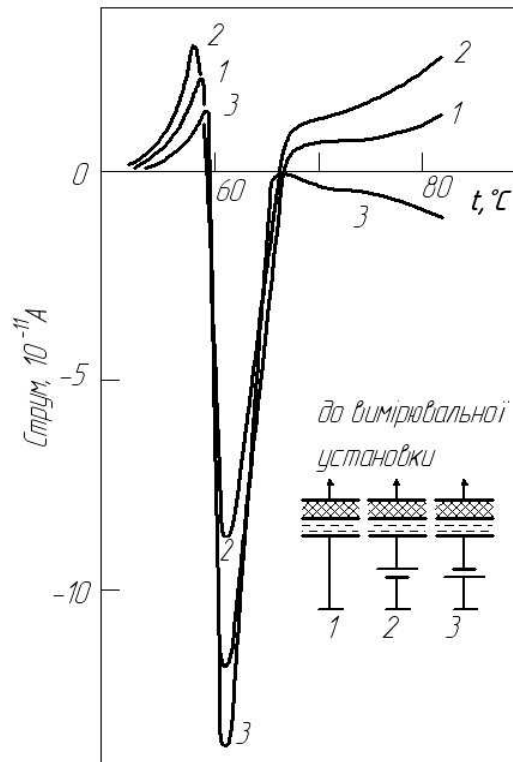


Рис. 4. Залежність величини термоелектричного струму в холестерилпеларгонаті від зовнішньої напруги

У вимірювальне коло послідовно вмикалось джерело електрорушійної сили 7 В. При позитивному потенціалі на нижньому електроді зовнішнє електричне поле протидіє руху від'ємних іонів до кристалу, внаслідок чого максимальне значення термоелектричного струму зменшується (рис. 4, крива 2). При від'ємному потенціалі на електроді процес змінюється на протилежний і максимальне значення термоелектричного струму збільшується (рис. 4, крива 3).

Аналіз температурних змін термоелектричного струму і його залежності від зовнішньої напруги у нематичному рідкому кристалі дозволяє стверджувати, що він збігається за напрямом із струмом провідності по тій причині, що полярність контактної різниці потенціалів збігається з полярністю зовнішнього джерела напруги. При цьому на межі розділу фаз зі сторони рідкого кристала переважають позитивні іони, що відтісняються фронтом кристалізації, а приконтактна область зі сторони твердого кристалу заряджена від'ємно (рис 3, б). Під час плавлення вказаної речовини має місце зворотна картина розподілу зарядів по обидві сторони від межі розділу фаз і термоелектричний струм, що виникає, направлений протилежно струму провідності, зменшуючи останній.

**Висновки і пропозиції.** Аналіз температурних залежностей струмів провідності і термоелектричного порівняння їх значень дозволяє вважати, що при фазовому переході мезофаза-твердий кристал різкі зміни стаціонарної електропровідності обумовлені термоелектричним ефектом.

#### Список використаних джерел

1. Мельникова А. Н. Разделение зарядов при кристаллизации / А. Н. Мельникова // Кристаллография. – 1969. – Т. 14. – С. 548–563.
2. Адамчик О. Жидкие кристаллы : пер. с польского / О. Адамчик, З. Стругальский ; под ред. И. Г. Чистякова. – М. : Сов. Радио, 1979. – 160 с.

3. *Лачинов А. Н.* Пироэффект в нематическом жидком кристалле / А. Н. Лачинов, А. Н. Чувывров, Н. Х. Гильманова // Журнал технической физики. – 1980. – Т. 50, вып.1. – С. 189–190.
4. *Капустин А. П.* Термодиелектрический эффект при фазовом переходе жидкий кристалл-твердый кристалл / А. П. Капустин, З. Х. Куватов, А. И. Трофимов // Кристаллография. – 1973. – Т. 18, вып. 13. – С. 647–648.
5. *Cuculescu I.* Studu of the transition in some cholesteryl and B-nor cholesteryl derivatives / I. Cuculescu, S. Seliger, R. Schwarts // Rev. Roum. Phys. – 1983. – V. 28, № 4. – P. 375–379.
6. *Thermodielectric effect in cholesteryl laurate* / I. Cuculescu, V. Popescu, R. Bena, A. Enache, O. Savin // Revue Roumaine de Physique. – 1981. – V. 26, № 10. – P. 1109–1114.
7. *Термодиелектрический эффект при фазовом переходе в жидких кристаллах* / И. Кукулеску, Р. Бена, И. Бачью, А. Энаке // Кристаллография. – 1983. – Т. 28, № 5. – С. 1042–1044.
8. *Стафеев В. И.* Термодиелектрические и другие явления в структурах с неравновесными носителями заряда и наночастицами / В. И. Стафеев // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 9. – С. 1321–1328.
9. *Аномальный термодиелектрический эффект в  $\gamma$ -облученном жидком кристалле* / Е. Г. Аксельрод, В. А. Добрин, И. О. Заплата и др. // Письма в журнал технической физики. – 1994. – Т. 20, вып. 11. – С. 16–20.