

ЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОБОДНО ПОДВЕШЕННЫХ ПЛЕНКАХ

С. В. Яблонский^{a,b}, А. С. Михайлов^a, К. Накано^b, М. Озаки^b, К. Йошино^b

^a *Институт кристаллографии Российской академии наук
117333, Москва, Россия*

^b *Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering,
Osaka University, 2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565, Japan*

Поступила в редакцию 25 января 2001 г.

В работе оптическими методами изучались механические колебания свободно подвешенных пленок на основе сегнетоэлектрических жидких кристаллов. Собственные моды в пленке возбуждались переменным электрическим полем, направленным параллельно ее поверхности. С помощью электромеханического эффекта была измерена поверхностная вязкость пленки при нормальном атмосферном давлении, $\eta_s = 8.8 \cdot 10^{-3}$ г/с, и в вакууме, $\eta_s = 1.5 \cdot 10^{-3}$ г/с, а в отдельном эксперименте было измерено ее поверхностное натяжение, $\sigma = 35.3$ дин/см. Было показано, что на спектр механических колебаний оказывают влияние пары легколетучих органических растворителей, таких как бензин, толуол и этиловый спирт. Линейный электромеханический эффект в свободно подвешенных пленках использовался для наблюдения инверсии знака спонтанной поляризации в сегнетоэлектрическом жидком кристалле.

PACS: 68.15.+e, 68.10.Et, 68.10.Cr, 62.30.+d

Свободно подвешенные пленки получают как из лиотропных [1], так и термотропных смектических жидких кристаллов [1, 2]. (К первому типу относятся, например, пленки на основе обыкновенного мыла.) Оба класса пленкообразующих жидких кристаллов представляют собой слоистые системы, в которых имеется жидкостной порядок внутри слоя и дальний кристаллический порядок в направлении смектической нормали. Сама возможность существования тонких пленок в свободно подвешенном состоянии связана с наличием внутренних сил, заставляющих центры масс молекул находиться в одном слое. При переходе в нематическую или изотропную фазу слоистость исчезает и свободно подвешенные пленки становятся неустойчивыми [3].

Необходимыми атрибутами свободно подвешенной пленки являются жесткая рамка и переходная область между однородной частью пленки и жесткой границей, имеющая сложное строение — так называемый мениск. Масса мениска, как правило, зна-

чительно превышает массу самой пленки (в десятки или даже сотни раз). Мениск играет важную роль в процессах установления термодинамического равновесия. Обмениваясь веществом с однородной частью пленки, мениск фиксирует таким образом ее химический потенциал [4].

С точки зрения механики, свободно подвешенную пленку принято рассматривать как упругую мембрану, уравнение движения которой описывается волновым уравнением [5, 6]. Собственные частоты такой мембраны (при заданной геометрии и в пренебрежении влиянием мениска) зависят лишь от изотропного поверхностного натяжения σ и однородной двумерной плотности $\rho_s = h\rho_{lc}$, где ρ_{lc} — плотность жидкого кристалла, а h — толщина мембраны, варьирующаяся на практике для разных пленок от сотен молекулярных длин до одного бимолекулярного слоя [7]. В этом приближении по спектру механических колебаний пленки можно рассчитать значения поверхностного натяжения как жидкостных смектических A , так и более упорядоченных смектических B жидких кристаллов [8].

*E-mail: palto@online.ru

В такой упрощенной модели свойства пленки не меняются в зависимости от толщины. В то же время имеется ряд наблюдений, указывающих на важность учета структуры пленки. Так, например, Краус и др. обнаружили влияние трехмерной упругости на спектр механических колебаний свободно подвешенной пленки [9]. Клэдис и др. обратили внимание на то, что топологические дефекты, возникающие в пленке, соответствуют симметрии изучаемой жидкокристаллической фазы [10]. Авторы работы [11] сообщают о нелинейном эффекте в вибрирующей с большой амплитудой свободно подвешенной пленке, проявляющемся в возникновении пороговой неустойчивости ее мениска. Будауд и др. показали, что толщина вибрирующей толстой мыльной пленки не остается однородной в процессе движения, а спектр ее механических колебаний при прочих равных условиях значительно отличается от спектра линейно упругой мембраны [12].

Таким образом, к настоящему времени накопилось достаточное количество фактов, свидетельствующих в пользу более сложной, чем в допущении Рэля, организации жидкокристаллических свободно подвешенных пленок.

Целью нашей работы было исследование особенностей механических колебаний свободно подвешенных пленок на основе сегнетоэлектрических жидких кристаллов в зависимости от различных внешних факторов, таких как частота и амплитуда электрического поля, атмосферное давление и температура. Так как все сегнетоэлектрики являются одновременно и пьезоэлектриками, то для возбуждения механических колебаний в пленке [13–16] естественно использовать обратный пьезоэлектрический эффект, или, по терминологии Якли, впервые наблюдавшего этот эффект в стандартной геометрии, линейный электромеханический эффект [17, 18].

1. УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ СВОБОДНО ПОДВЕШЕННЫХ ПЛЕНОК С УЧЕТОМ ДИССИПАЦИИ

Рассмотрим свободно подвешенную пленку из сегнетоэлектрического жидкого кристалла, натянутую на прямоугольное отверстие, как показано на рис. 1а,б. Проанализируем, каким образом электрическое поле \mathbf{E} взаимодействует со спонтанной поляризацией на единицу площади \mathbf{p} и возмущает поверхность пленки. Для случая, когда $b \gg a$, можно использовать одномерное приближение. Прежде всего покажем, что в приближении малых возму-

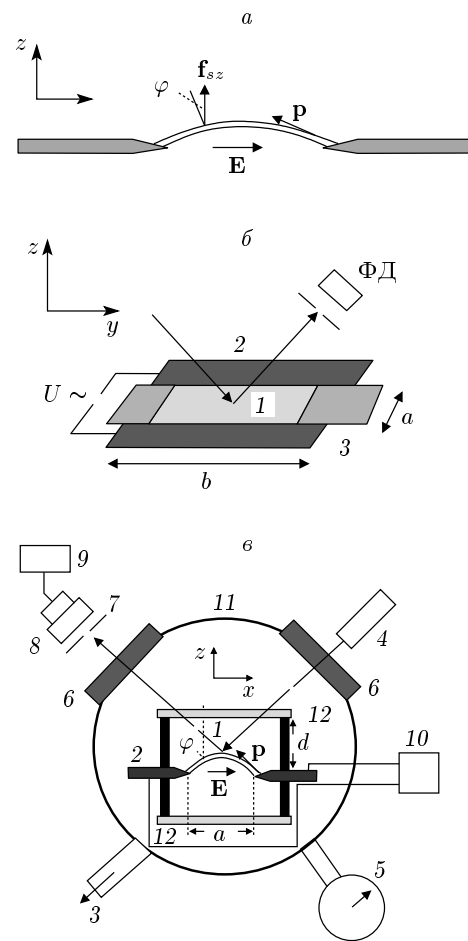


Рис. 1. а) Свободно подвешенная сегнетоэлектрическая пленка, деформированная под действием внешнего электрического поля: \mathbf{E} — внешнее электрическое поле, направленное вдоль смектических слоев невозмущенной пленки, \mathbf{p} — двумерная плотность спонтанной поляризации, \mathbf{f}_{sz} — плотность внешних сил, φ — угол между нормалью возмущенной и невозмущенной пленки. б) Рамка: ФД — фотодиод, 1 — жидкокристаллическая пленка, 2 — электроды, 3 — два подвижных барьера из тонкой (100 мкм) полимерной пленки (полиэтилентерефталат). в) Схема экспериментальной установки для исследования влияния атмосферного давления на динамику свободно подвешенной сегнетоэлектрической пленки: 1 — свободно подвешенная жидкокристаллическая пленка, 2 — электроды из напыленного на стекло алюминия, 3 — штуцер для соединения с форвакуумным насосом, 4 — He-Ne-лазер, 5 — манометр, 6 — стекла из плавленого кварца, 7 — щелевая диафрагма, 8 — кремниевый фотодиод, 9 — фурье-спектрометр или синхронный детектор, 10 — звуковой генератор с усилителем напряжения, 11 — вакуумная камера, 12 — две стеклянные пластинки, находящиеся на переменном расстоянии d от поверхности пленки

щений конкуренция лишь электрических и упругих сил недостаточна для нарушения равновесия плоской упругой пленки.

Запишем плотность свободной энергии f для такой пленки как сумму электростатического f_{el} и упругого f_s вкладов:

$$f = f_{el} + f_s. \quad (1)$$

Приращение свободной энергии на единицу длины равно

$$\Delta F = \Delta F_{el} + \Delta F_s, \quad (2)$$

где

$$\Delta F_{el} = f_{el} dx = -E p \cos(\pi - \varphi) dx,$$

$\Delta F_s = f_s dx = 2\sigma dl$, а dl — приращение площади пленки. Выполняя интегрирование (2) с учетом малости угла отклонения φ от нормали, т. е.

$$\operatorname{tg} \varphi \approx \sin \varphi \approx \varphi \approx \frac{dz}{dx},$$

$$\cos \varphi \approx 1 - \frac{\varphi^2}{2} = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{dz}{dx} \right)^2$$

и

$$dl = \sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2} dx,$$

где $z(x)$ — смещение пленки, получаем выражение для свободной энергии на единицу длины:

$$F = \int_{-a/2}^{a/2} (f_{el} + f_s) dx \quad (3)$$

или

$$F = \int_{-a/2}^{a/2} \left[(pE + 2\sigma) + \frac{1}{2}(2\sigma - pE) \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right] dx. \quad (4)$$

Минимизация функционала (4) приводит к следующей краевой задаче:

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = 0, \quad (5)$$

$$z(a/2) = z(-a/2) = 0, \quad (6)$$

которая имеет лишь единственное, тривиальное решение: $z \equiv 0$. Ясно, что результат не изменится для любой ориентации \mathbf{p} по отношению к вектору \mathbf{E} .

Более сложный механизм возникновения возмущающего момента сил, действующего на жидкий кристалл, был предложен Якли. Согласно его работе [19], азимутальное движение директора жидкого

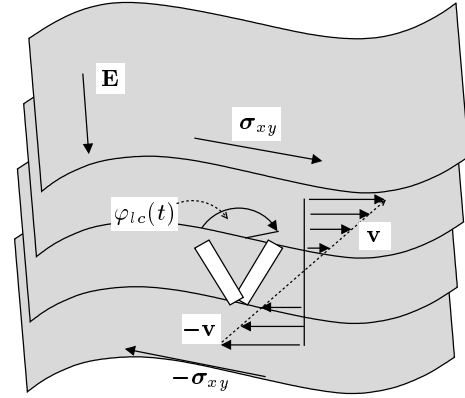


Рис. 2. Иллюстрация механизма, ответственного за появление вязкого напряжения σ_{xy} в свободно подвешенной сегнетоэлектрической пленке. Здесь $\varphi_{lc}(t)$ — переменный азимутальный угол, который изменяется под действием обратного потока, а \mathbf{v} — неоднородное в направлении оси z поле скоростей жидкого кристалла

кристалла сопровождается так называемым обратным потоком, индуцирующим вязкое напряжение, действующее в нашем случае на свободную поверхность пленки, как это иллюстрируется на рис. 2. Такой механизм предполагает градиент скорости вдоль нормали к пленке, т. е. наличие у свободно подвешенной пленки внутренней структуры.

В дальнейшем для простоты будем считать, что на единицу поверхности полуцилиндрической пленки действует однородная плотность сил, изменяющаяся по гармоническому закону $f_s = f_{sz} e^{i\omega t}$, где $f_{sz} = \text{const}$. Вид функции f_{sz} не влияет ни на величину резонансной частоты, ни на ширину резонансных пиков. В линейном случае механический спектр колебаний пленки зависит лишь от ее параметров и геометрии. От f_{sz} зависит лишь интенсивность спектральных полос.

Запишем нелинейное одномерное уравнение движения пленки в предположении однородных и изотропных ρ_s и σ , принимая во внимание члены, ответственные за внутреннюю диссипацию энергии и аэродинамическое сопротивление:

$$(2\sigma - pE(t)) \frac{d^2 z}{dx^2} + f_{sz}(x, y) e^{i\omega t} = C \rho_{air} \frac{1}{2} \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 + \frac{\eta_s}{a^2} \frac{dz}{dt} + \rho_s \frac{d^2 z}{dt^2}, \quad (7)$$

где $\rho_{air} = 1.225 \cdot 10^{-3}$ г/см³ — плотность воздуха, C — аэродинамический коэффициент, меньший или равный единице, $\eta_s \approx \eta_0 h$ — поверхностная вязкость

пленки, η_b — объемная вязкость жидкого кристалла, $h = Nl$ — толщина пленки, N — число смектических слоев, l — толщина смектического слоя, $p = P_s Nl$ — поверхностная спонтанная поляризация, P_s — спонтанная поляризация жидкого кристалла, $\nu = \omega/2\pi$ — частота переменного электрического поля E , a — расстояние между электродами.

Чтобы упростить нелинейное уравнение (7), сделаем некоторые оценки. Для типичных параметров сегнетоэлектрической жидкокристаллической пленки и условий эксперимента, при которых $P_s = 10^{-7}$ Кул/см², $N \sim 100$, $l = 40$ нм, $E < 400$ В/см, $\sigma \sim 30$ дин/см, можно записать строгое неравенство, $\sigma \gg p|E|$, упрощающее коэффициент перед второй производной в уравнении (7). Для оценки влияния аэродинамического сопротивления сравним его с силой инерции. В случае гармонических колебаний пленки $z \sim A_0 \sin \omega t$ аэродинамическое сопротивление следует учитывать, если амплитуда колебаний пленки достаточно велика, так что $\rho_{air} z_t^2/2 \sim \rho_s z_{tt}$ или $\rho_{air} \omega^2 A_0^2/2 \sim \rho_s \omega^2 A_0$. Это условие выполняется, если $A_0 \sim 2\rho_{lc}h/\rho_{air}$. Подставляя $N = 70$, $l = 4$ нм, $\rho_{lc}/\rho_{air} \sim 10^3$, получаем оценку $A_0 \sim 500$ мкм, превышающую экспериментально измеренную амплитуду колебаний пленки 1–5 мкм. (Отметим, что с учетом присоединенной массы воздуха A_0 будет значительно больше.) Забегая вперед, следует сказать, что вкладом воздуха в диссипативный член также можно пренебречь, поскольку потери в большей степени определяются внутренними потерями в самой пленке, а не трением увлекаемого слоя воздуха, так как $\eta_s/a > \eta_{air}$, где $\eta_{air} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ г·см/с — вязкость воздуха.

Таким образом, пренебрегая квадратичным членом в уравнении (7), получаем линейное уравнение движения с учетом диссипации механической энергии в виде:

$$2\sigma \frac{d^2 z}{dx^2} + f_{sz}(x, y)e^{i\omega t} = \frac{\eta_s}{a^2} \frac{dz}{dt} + \rho_s \frac{d^2 z}{dt^2} \quad (8)$$

с краевыми условиями (6). Точным решением уравнения (8) является следующее выражение:

$$z(x, t) = \frac{f_{sz}}{i\omega\eta_s/a^2 - \rho_s\omega^2} \left[1 - \frac{\text{ch}(q_0 x)}{\text{ch}(q_0 a/2)} \right] e^{i\omega t}, \quad (9)$$

где волновой вектор q_0 затухающей упругой волны равен

$$q_0 = \sqrt{\frac{i\omega\eta_s a^{-2} - \rho_s \omega^2}{2\sigma}}. \quad (10)$$

Уравнение (9) будет далее использовано для оценки поверхностной вязкости и средней двумерной плотности пленки.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах исследовались два сегнетоэлектрических жидких кристалла. Первый — это коммерческая смесь CS-1029 (Chisso) со следующей последовательностью фаз:

$$\text{cryst}(-18^\circ\text{C})\text{sm}C^*(73^\circ\text{C})\text{sm}A(85^\circ\text{C})N^*(95^\circ\text{C})\text{isotr},$$

а второй — индивидуальное соединение, 5-(2-фтороктилокси)-2(4-октилфенил)-пиримидин 8PPyO6 (Chisso), меняющее знак спонтанной поляризации P_s в смектической C^* фазе:

$$\text{cryst}(46.2^\circ\text{C})[\text{sm}X^*(25^\circ\text{C})\text{sm}C^*(45^\circ\text{C})]\text{sm}A(80^\circ\text{C})\text{isotr}.$$

Для получения свободно подвешенных пленок использовалась стандартная процедура, описанная в работе [1]. Пленки фиксировались на прямоугольной рамке, состоящей из двух жестко закрепленных параллельных металлических электродов и двух подвижных барьеров, сделанных из майлара (полиэтилентерефталата), как показано на рис. 1б. Расстояние между электродами было либо $a = 2$ мм, либо $a = 3$ мм, а расстояние между майларовыми барьерами можно было варьировать от 0 до 11 мм. Использовалась также стеклянная рамка постоянной геометрии, выполненная в форме прямоугольной щели размерами 2×10 мм² и толщиной 1 мм. Рамка с пленкой крепилась на термостатируемом столике, который, в свою очередь, помещался в вакуумируемую камеру, как это показано на рис. 1в. Температура пленки измерялась с помощью калиброванной медь-константановой термопары. Для откачки воздуха использовался форвакуумный насос, а для измерения давления в вакуумной камере — пьезоэлектрический и ртутный манометры. Толщина пленок рассчитывалась по спектру отражения пленки [1], а сам спектр отражения получался с помощью многоканального анализатора спектра.

Синусоидальное напряжение с амплитудой, варьируемой от 1 до 120 В вызывало периодическую во времени и пространстве деформацию пленки. Деформация измерялась по отклонению лазерного луча, отраженного от некоторого участка пленки. Угловое отклонение лазерного луча регистрировалось с помощью позиционно-чувствительного детектора, состоящего из щелевой диафрагмы и кремниевого фотодиода, рис. 1в. Луч He-Ne-лазера падал под углом 45° к нормали пленки с поляризацией, совпадающей по направлению с полем \mathbf{E} . Площадь зондируемого локального участка пленки составляла не более 0.5×0.5 мм². Ток фотодиода анализировался с

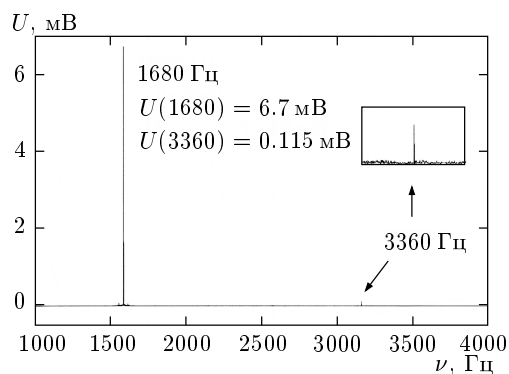


Рис. 3. Типичный фурье-спектр изменения интенсивности лазерного луча, отраженного от вибрирующей поверхности свободно подвешенной пленки. Интенсивность второй гармоники составляла не более 2% от интенсивности первой

помощью фурье-спектрометра и синхронного детектора как на первой, так и на второй гармонике синусоидального электрического поля. Измеряемый сигнал на первой гармонике соответствовал амплитуде вертикального смещения пленки (вследствие линейности деформации в обратном пьезоэлектрическом эффекте). Оптический отклик на второй гармонике был в основном следствием изменения френелевского коэффициента отражения, являющегося четной функцией поля E . В наших экспериментах амплитуда второй гармоники была намного меньше амплитуды первой, как показано на рис. 3.

3. ЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СВОБОДНО ПОДВЕШЕННЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ CS-1029 И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для экспериментального подтверждения линейности уравнения движения пленки исследовалась ее деформация в зависимости от амплитуды приложенного синусоидального напряжения. Результаты, представленные на рис. 4, 5, однозначно говорят в пользу линейного приближения (9).

В то же время имеется ряд работ [3, 20], в которых делается вывод о существенном влиянии инерции воздуха на динамику свободно подвешенной пленки через так называемый эффект присоединенной массы [21]. Например, из результатов [3, 20] следует, что вместе с вибрирующей свободно подвешенной пленкой движется слой воздуха с эффективной толщиной несколько миллиметров. Интересно, что в

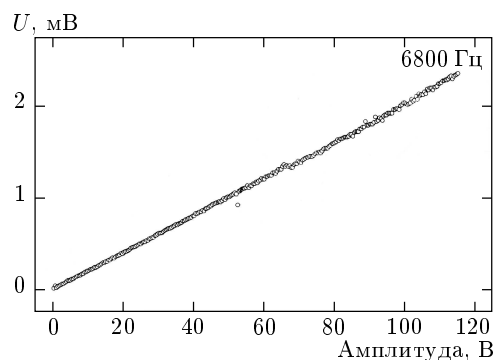


Рис. 4. Изменение оптического отклика U при отражении лазерного луча от поверхности жидкокристаллической (CS-1029) вибрирующей пленки в зависимости от амплитуды приложенного к пленке синусоидального напряжения. Сигнал регистрировался на фиксированной частоте электрического поля $\nu_0 = 6800$ Гц

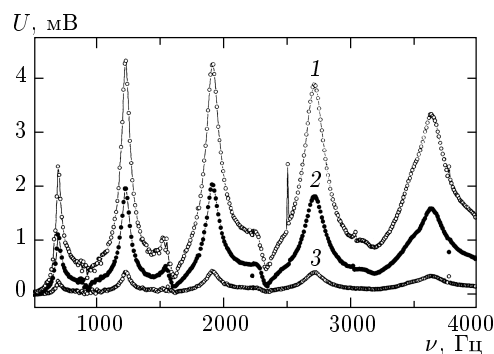


Рис. 5. Спектры механических колебаний пленки (CS-1029, $N = 73$, $S = 3 \times 11$ мм²) при трех значениях электрического напряжения: 1 — 40 В, 2 — 20 В, 3 — 4 В

наших экспериментах ограничение воздушного пространства вокруг пленки стеклами, расположенными параллельно поверхности пленки на расстоянии d , варьируемом в пределах 10 мкм–10 мм (рис. 1б), не оказывало какого-либо существенного влияния на спектр ее механических колебаний, тогда как замена воздуха в измерительной камере на газообразный гелий, имеющий значительно меньшую, чем воздух, массовую плотность ($\rho = 0.17 \cdot 10^{-3}$ г/см³) приводила к существенному (двукратному) спектральному сдвигу в сторону высоких частот в соответствии с уменьшением плотности окружающего газа.

Далее в расчетах нам понадобится величина поверхностного натяжения пленки из CS-1029. Для измерения поверхностного натяжения использовалась установка, изображенная на рис. 6. Избыточ-

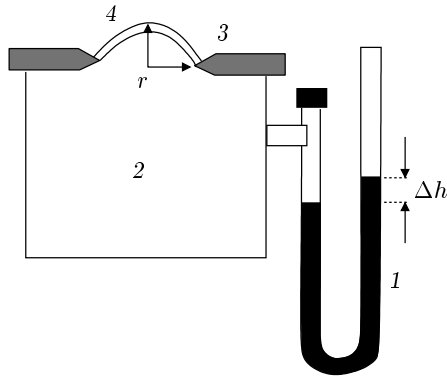


Рис. 6. Схема экспериментальной установки для измерения поверхностного натяжения смектических жидких кристаллов: 1 — U -образный водный манометр, 2 — стеклянный стакан, 3 — крышка с круглым отверстием радиуса r , 4 — свободно подвешенная пленка из смектического жидкого кристалла

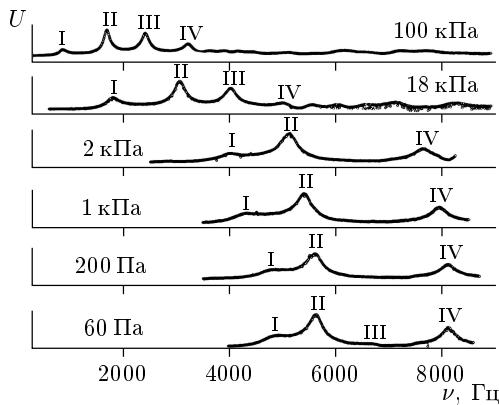


Рис. 7. Эволюция спектра свободно подвешенной пленки при изменении атмосферного давления (CS-1029, $N = 57$, $S = 2 \times 10 \text{ мм}^2$, $A = 80 \text{ В}$)

ное давление Δp в замкнутом стакане 2 измерялось U -образным водным манометром 1. Давление увеличивалось таким образом, чтобы плоская жидкокристаллическая пленка, ограниченная окружностью радиуса r , деформировалась в полусферу 3. Поверхностное натяжение вычислялось с помощью формулы Лапласа $\Delta p = 4\sigma/r$. При комнатной температуре для CS-1029 получилось следующее значение поверхностного натяжения: $\sigma = 35.3 \text{ дин/см}$.

На рисунке 7 показана эволюция спектра механических колебаний прямоугольной пленки (CS-1029, $N = 57$ слоев, $S = 2 \times 10 \text{ мм}^2$) при уменьшении атмосферного давления воздуха от 100 кПа до 60 Па. При атмосферном давлении спектр состоял из четырех довольно узких спектральных полос с доброт-

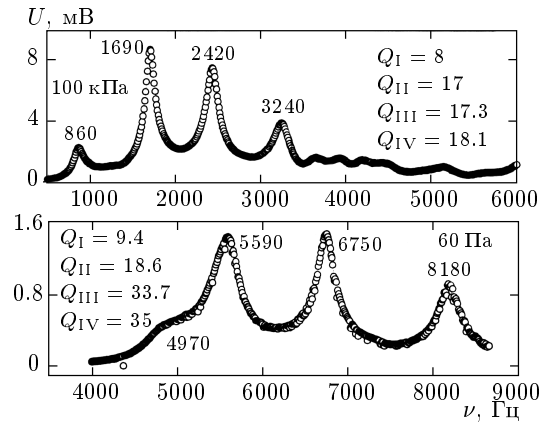


Рис. 8. Спектры механических колебаний пленки (CS-1029, $N = 57$, $S = 2 \times 10 \text{ мм}^2$, $A = 80 \text{ В}$), полученные при атмосферном давлении 100 кПа и 60 Па. Спектр, полученный при 60 Па, измерялся в тех же условиях, что и соответствующий спектр рис. 7, но лишь с единственной разницей, заключающейся в том, что зондировался другой участок пленки. Цифры рядом с пиками соответствуют максимумам резонансов. Там же указаны их добротности. Ширина резонансной полосы измерялась на уровне 0.7. Для вычисления Q -фактора перекрывающихся пиков I и II в спектре, полученном в форвакууме, проведена математическая операция их разделения

ностью $Q_I = 8$, $Q_{II} = 17$, $Q_{III} = 17.3$, $Q_{IV} = 18$ и максимумами при 860, 1690, 2420 и 3240 Гц. С хорошей точностью можно считать, что в спектре присутствуют две симметричные моды, ν_{11} , ν_{33} , и две асимметричные, ν_{22} , ν_{44} , связанные следующим соотношением:

$$\nu_{11} \approx \nu_{22}/2 \approx \nu_{33}/3 \approx \nu_{44}/4. \quad (11)$$

Появление одновременно четных и нечетных мод в спектре свидетельствует о том, что реальное распределение внешних сил, действующих на поверхность пленки, не является однородным, а имеет более сложный характер [5, 6].

По мере разрежения атмосферы спектр сдвигался в сторону высоких частот и при минимальном давлении 60 Па трансформировался в спектр со следующими, как показано на рис. 8, собственными частотами: 860 \rightarrow 4970 Гц ($Q_I = 9.4$), 1690 \rightarrow 5590 Гц ($Q_{II} = 18.6$), 2420 \rightarrow 6750 Гц ($Q_{III} = 33.7$) и 3240 \rightarrow 8180 Гц ($Q_{IV} = 35$). Примечательно, что в условиях форвакуума добротность первого и второго пиков практически не менялась, в то время как третьего и четвертого увеличивалась почти в два ра-

за, свидетельствуя о существенном уменьшении диссипации в пленке.

С помощью выражения для собственных значений прямоугольной мембраны [5, 6] можно оценить среднюю двумерную плотность пленки $\langle \rho_s \rangle = N_{eff} h \rho_{lc}$ и, считая пленку однородной, вычислить некоторое эффективное число смектических слоев N_{eff} :

$$\nu_{nm} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho_s} \left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} \right)}, \quad (12)$$

где n и m — целые числа. Для $\sigma = 35.3$ дин/см, $\rho_{lc} = 0.95$ г/см³, $a = 2$ мм, $b = 10$ мм, $n = m = 1$ и $\nu_{11} = 860$ Гц получаем при нормальном атмосферном давлении $\langle \rho_s(100 \text{ кПа}) \rangle = 6.2 \cdot 10^{-4}$ г/см² и $N_{eff}(100 \text{ кПа}) = 1715$ слоев. А при низком давлении для $\nu_{11} = 4970$ Гц имеем соответственно $\langle \rho_s(60 \text{ Па}) \rangle = 1.9 \cdot 10^{-5}$ г/см² и $N_{eff}(60 \text{ Па}) = 52$ слоя. Таким образом, в условиях форвакуума эффективная толщина пленки ($h_{eff} = 52l$) практически совпала с толщиной пленки ($h_{eff} = 57l$), измеренной в независимом эксперименте по спектрам отражения.

Спектр рис. 8 анализировался также с помощью двухпараметрической процедуры подгонки с помощью формулы (9). В качестве одного из параметров использовалось экспериментально измеренное значение резонансной частоты, а в качестве другого — ширина спектральной полосы на уровне 0.7. В результате имеем значения средней двумерной плотности $\langle \rho_s(100 \text{ кПа}) \rangle = 6.0 \cdot 10^{-4}$ г/см² и $\langle \rho_s(60 \text{ Па}) \rangle = 1.88 \cdot 10^{-5}$ г/см², практически совпадающие с аналогичными величинами, полученными из выражения для собственных значений двумерной мембраны (12), и поверхностную вязкость при нормальном давлении, $\eta_s(100 \text{ кПа}) = 8.8 \cdot 10^{-3}$ г/с, и пониженном, $\eta_s(60 \text{ Па}) = 1.5 \cdot 10^{-3}$ г/с. (Зависимость поверхностной вязкости от давления может быть связана с изменением типа колебаний пленки.)

На рисунке 9 показаны спектры механических колебаний более толстой пленки при нормальном атмосферном давлении и форвакууме 60 Па. Как и следовало ожидать, чувствительность пленки к давлению уменьшалась с увеличением ее толщины. При увеличении толщины пленки от $N = 57$ до $N = 122$ абсолютный частотный сдвиг, как следует из рис. 8 и 9, уменьшался более чем в три раза: $\Delta\nu_{11}(N = 122) = 1380$ Гц и $\Delta\nu_{11}(N = 57) = 4110$ Гц.

Рисунки 10–12 демонстрируют влияние паров легколетучих органических растворителей на собственные частоты свободно подвешенной пленки: в зависимости от вида растворителя спектр сдвигал-

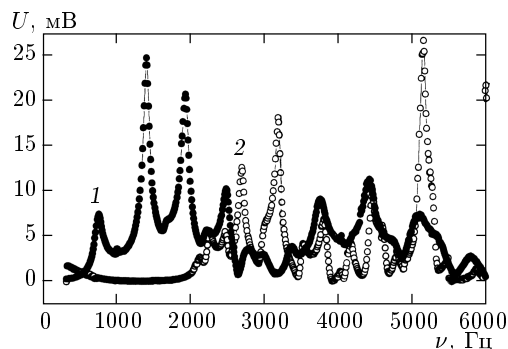


Рис. 9. Спектры механических колебаний свободно подвешенной пленки (CS-1029, $N = 122$, $S = 2 \times 10$ мм², $A = 80$ В) при нормальном атмосферном давлении 100 кПа (1) и форвакууме 60 Па (2)

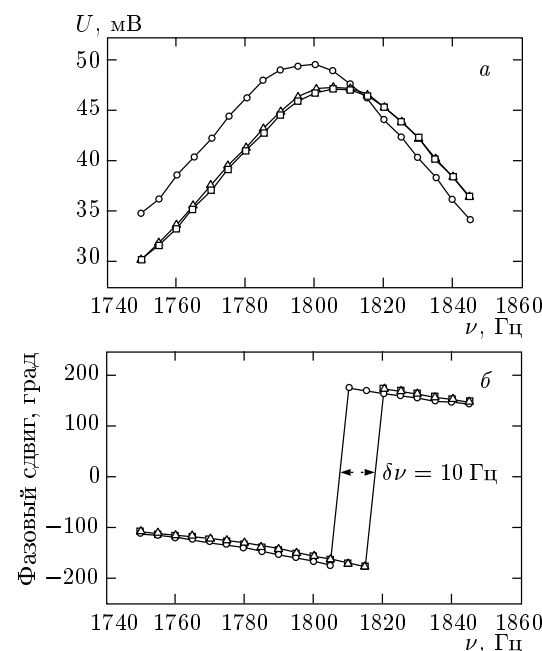


Рис. 10. а) Участок спектра механических колебаний пленки в окрестности одного из резонансов. б) Фазовый сдвиг в зависимости от частоты. Кривые со значками Δ , \square получены в обычных условиях на воздухе, а \circ — в присутствии паров этанола (CS-1029, $N = 72$, $S = 3 \times 11$ мм², $A = 100$ В, $T = 24^\circ\text{C}$)

ся обратимым образом как в сторону меньших (керосин, этанол), так и больших (толуол) частот. Ясно, что такое поведение не может быть объяснено лишь эффектом присоединенной массы или адсорбцией паров растворителя и сопутствующим этому процессу уменьшением поверхностного натяжения пленки.

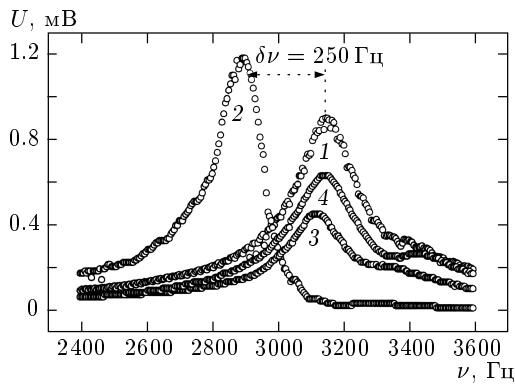


Рис. 11. Эволюция спектра механических колебаний пленки. Время между двумя последовательными измерениями спектров составляло порядка 12 мин: 1 — спектр снят на воздухе, 2 — спектр получен в присутствии паров керосина (на расстоянии 2 см от пленки помещали чашку петри с растворителем), 3, 4 — спектры сняты после удаления чашки петри

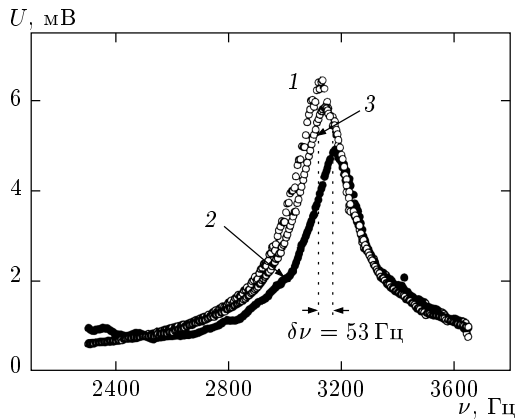


Рис. 12. Эволюция спектра механических колебаний пленки: 1 — спектр на воздухе, 2 — в присутствии паров толуола, 3 — после удаления паров толуола

Отметим, что эффект присоединенной массы наблюдался и для твердотельных вибрирующих мембран [21], но из-за трудности получения достаточно тонких (легких) пленок экспериментально достижимый частотный сдвиг при низком давлении воздуха в таких мембранах был относительно мал. Так, например, в эксперименте с кремниевой мембраной толщиной 50 мкм вакуумирование приводило лишь к двухпроцентному сдвигу резонансной частоты колебаний [21].

Из рисунка 7 понятно, что помимо частотного сдвига, с изменением давления изменяется также

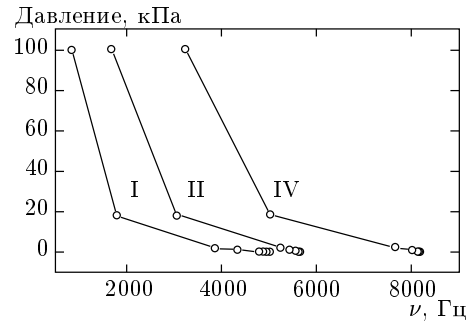


Рис. 13. График атмосферного давления в зависимости от положения спектральных резонансов

и соотношение (11). Сопоставление спектров рис. 7 с теоретическим выражением (12) для рэлеевской мембраны приводит к выводу, что спектр пленки при низком давлении не соответствует модели упругой мембраны с однородными ρ_s и σ . По-видимому, в условиях низкого давления (малой присоединенной массы воздуха) возрастает роль неоднородности пленки, сосредоточенной в области ее мениска. Спектр неоднородной линейно-упругой пленки, в принципе, может значительно отличаться от спектра, определяемого выражением (12).

Тонкая ($h \sim 200$ нм) свободно подвешенная сегнетоэлектрическая пленка на основе CS-1029, обладающая достаточно высокой добротностью, миниатюрными размерами, отсутствием движущихся твердых элементов, представляют собой наномеханический детектор атмосферного давления. Диапазон измерения давления от 760 до 0.5 Торр и чувствительность такого детектора, примерно 0.5 Торр, практически такие же, как у классического U-образного жидкостного манометра. Зависимость атмосферного давления от положения резонансных максимумов показана на рис. 13.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНВЕРСИИ ЗНАКА СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ 8РРyO6

Как было показано выше, форма пленки не должна меняться при взаимодействии электрического поля с произвольно направленной поверхностной поляризацией. В реальном же эксперименте поверхность пленки деформируется вследствие взаимодействия электрического поля с объемной спонтанной поляризацией смектического жидкого кристалла S^* , индуцирующей обратный поток. При этом деформация

кристалла зависит от полярности электрического поля и знака спонтанной поляризации. Приведенное сочетание свойств делает метод исследования вибрации пленок полезным для исследования инверсии знака спонтанной поляризации в сегнетоэлектрическом хиральном жидком кристалле [22, 23].

Дело в том, что для измерения спонтанной поляризации обычно используются два рутинных метода, основанных на изучении изменения тока, протекающего через конденсатор, между обкладками которого находится изучаемое вещество [22]. Ток стимулируется либо внешним переменным электрическим напряжением специальной формы, либо тепловым воздействием. При этом всегда остается открытым вопрос о соотношении вкладов поверхностной и объемной поляризации в измеряемый ток. В большинстве случаев влияние объемной поляризации сегнетоэлектрика на измеряемый ток доминирует, но в случае жидкокристаллических сегнетоэлектриков со сменой знака спонтанной поляризации в окрестности точки инверсии и при переходе через эту точку вклад от поверхностной поляризации, связанный, например, с термической или электрической модуляцией двойного электрического слоя, может быть сравним или даже больше, чем вклад от спонтанной поляризации.

Здесь мы исследовали линейный электромеханический эффект в зависимости от температуры в жидком кристалле 8РРу06, для которого ранее с помощью метода токов переполяризации и пьезоэлектрического метода была найдена точка инверсии знака спонтанной поляризации при $T_i = 37.7^\circ\text{C}$ [22].

Свободно подвешенная пленка получалась в смектической фазе А при температуре $T = 54^\circ\text{C}$, а затем медленно ($dT/dt = 1$ град/мин) охлаждалась до $T = 32^\circ\text{C}$. Далее вся процедура повторялась на стадии нагрева. Одновременно регистрировались сигнал на первой гармонике $U_x(\nu)$, $U_x(\nu) = U(\nu) \cos \alpha$, приложенного к пленке синусоидального напряжения постоянной частоты и амплитуды, а также фаза α . Результаты эксперимента показаны на рис. 14. Смена знака сигнала электрооптического отклика в окрестности $T_i = 37.7^\circ\text{C}$ (см. рис. 14а) сопровождалась скачком фазы близким к 180° , как показано на рис. 14б. Температурный ход кривых имеет гистерезисный характер, а точки инверсии при нагреве и охлаждении, хотя и отличались по величине на $T_{i1} - T_{i2} = 1.7^\circ\text{C}$, но были близки к температуре инверсии, полученной в независимом эксперименте [22]. Дальнейшее уменьшение скоростей нагрева и охлаждения практически не влияло на величины

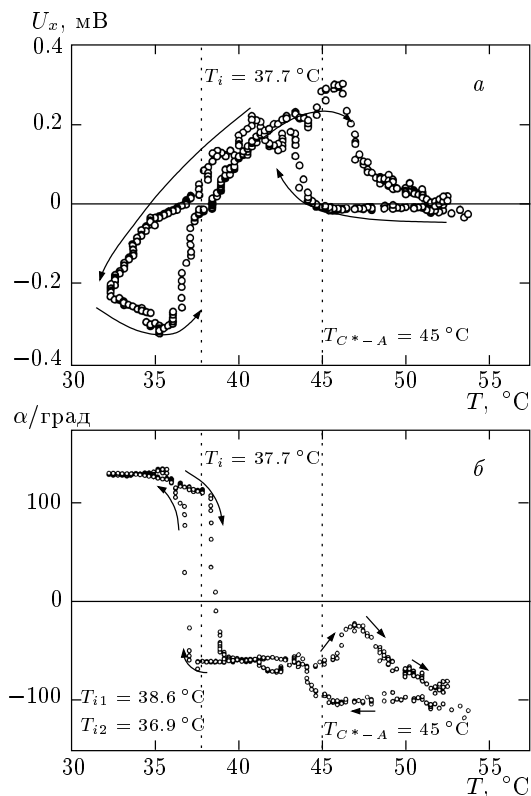


Рис. 14. Зависимости $U_x(\nu)$ (а) и фазового угла α (б) от температуры для 8РРу06. Измерения проводились на частоте $\nu_0 = 2500$ Гц, $A = 44$ В, размеры пленки $S = 3 \times 8$ мм². Направления стрелок соответствуют нагреву и охлаждению пленки

T_{i1} и T_{i2} , а гистерезис не зависел от того, перегревалось вещество или нет выше температуры фазового перехода $T_{C^*-A} = 45^\circ\text{C}$. (Следует отметить, что гистерезисное поведение типично для контактного угла между мениском жидкости и подложкой [24].)

Таким образом, для 8РРу06 результаты исследования электромеханического эффекта в зависимости от температуры однозначно свидетельствуют в пользу инверсии знака спонтанной поляризации.

5. ВЫВОДЫ

Приведенные экспериментальные результаты исследования линейного электромеханического эффекта в свободно подвешенной пленке на основе сегнетоэлектрического жидкого кристалла показывают, что по мере уменьшения атмосферного давления спектры механических колебаний пленки искажаются и перестают соответствовать модели однородной рэлеевской мембраны. Причина отклонения спек-

трального поведения пленки от классического может быть объяснена ее неоднородностью, т. е. влиянием на динамические характеристики пленки мениска, также принимающего участие в колебательном процессе.

Показано, что вибрирующую вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта свободно подвешенную жидкокристаллическую пленку можно использовать в качестве измерителя атмосферного давления или сенсора легколетучих органических соединений.

С помощью электромеханического эффекта измерялась поверхностная вязкость и средняя двумерная плотность свободно подвешенной пленки, а также температура инверсии знака спонтанной поляризации.

Один из авторов (С. В. Я.) выражает признательность Л. М. Блинову, А. А. Саранину и А. Н. Зотову за стимулирующие дискуссии.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования, науки, спорта и культуры Японии, а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-02-16484).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pieranski, L. Beliard, J.-Ph. Tournellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumoulin, E. Riou, B. Jouvin, J.-P. Fenerol, Ph. Palaric, J. Heuving, B. Cartier, and I. Kraus, *Physica A* **194**, 364 (1993).
2. G. Fridel, *Ann. Phys. (Paris)* **18**, 273 (1922).
3. E. I. Kats, and V. V. Lebedev, *Fluctuational Effects in the Dynamics of Liquid Crystals and Films*, Springer, New York (1993).
4. I. Kraus, Ch. Bahr, I. V. Chikina, and P. Pieranski, *Phys. Rev. E* **58**, 610 (1998).
5. J. W. Rayleigh, *The Theory of Sound*, McMillan, London (1929).
6. P. M. Morse, *Vibration and Sound*, McGraw Hill, New York (1936), p. 142
7. Ch. Bahr and D. Fliegner, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1842 (1993).
8. K. Miyano, *Phys. Rev. A* **26**, 1820 (1982).
9. I. Kraus, Ch. Bahr, I. V. Chikina, and P. Pieranski, *Phys. Rev. E* **58**, 610 (1998).
10. P. E. Cladis, P. L. Finn, and H. R. Brand, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1518 (1995).
11. M. Brazovskaya, H. Dumoulin, and P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1655 (1996).
12. A. Boudaoud, Y. Couder, and M. Ben Amar, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3847 (1999).
13. Serguei V. Yablonskii, Toshiyasu Oue, Hidetaka Nambu, Aleksey S. Mikhailov, Masanori Ozaki, and Katsumi Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 64 (1999).
14. E. I. Demikhov, S. A. Pikin, and E. S. Pikina, *Phys. Rev. E* **52**, 6520 (1995).
15. Sadahito Uto, Eisuke Tazoh, Masanori Ozaki, and Katsumi Yoshino, *J. Appl. Phys.* **82**, 2791 (1997).
16. Sadahito Uto, Masanori Ozaki, and Katsumi Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 117 (1999).
17. A. Jakli, L. Bata, A. Buka, and N. Eber, *Ferroelectrics* **69**, 153 (1986).
18. A. Jakli and A. Saupe, *Liq. Cryst.* **9**, 519 (1991).
19. A. Jakli and N. Eber, in *Modern Topics in Liquid Crystals*, World Scientific, Singapore (1993), p. 235.
20. I. Kraus, Ch. Bahr, and P. Pieranski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **262**, 1289 (1995).
21. B. S. Berry and W. C. Pritchett, *IBM J. Res. Develop.* **19**, 334 (1978).
22. L. M. Blinov, L. A. Beresnev, D. Demus, S. V. Iablonski, and S. A. Pikin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **292**, 277 (1997).
23. L. M. Blinov, L. A. Beresnev, D. Demus, S. V. Iablonski, and S. V. Pikin, in *Dynamics and Defects in Liquid Crystals*, Gordon and Breach, Canada (1998), p. 305.
24. P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985).