

05;12

## Контролируемая процессами адсорбции и десорбции ионов низкочастотная диэлектрическая релаксация в 5ЦБ

© А.В. Ковальчук

Институт физики НАН Украины, Киев

E-mail: akoval@iop.kiev.ua

Поступило в Редакцию 28 января 2000 г.

Экспозицией в постоянном и переменном электрическом поле созданы стабильные во времени состояния с разным значением  $\varepsilon'$  и  $\rho$  в планарно ориентированном 5ЦБ. Показано, что начальный участок низкочастотной дисперсии  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  описывается уравнением Дебая как для строго планарной, так и для "наклонной" ориентации молекул.

В работах [1–4] было показано, что исследование частотных зависимостей  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  слабых электролитов (жидкие кристаллы (ЖК) [1–3], глицерин [4], иммерсионное масло [5]) в области низких частот ( $f < 10$  Hz) является эффективным методом изучения параметров и структуры двойных электрических слоев. В большинстве случаев начальный участок низкочастотной дисперсии  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  аппроксимируется уравнением Дебая, модифицированным Коул-Коулом.

В работе [1] для планарно ориентированной жидкокристаллической смеси ЖК 1282 было впервые показано, что начало низкочастотной дисперсии  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  описывается уравнением Дебая. Наши дальнейшие исследования показали, что дисперсия такого типа наблюдается только в планарно ориентированных нематических ЖК. Однако осталось невыясненным, будет ли наблюдаться низкочастотная дисперсия  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ ,

**Таблица 1.** Условия получения состояний с разным значением  $\rho$  и  $\varepsilon'$  для 5ЦБ

Состояние	Напряжение	$U, V$	$T, K$	Время экспозиции, h
0		0	295	4
1	Перем. 100 Hz	2.5	330	2
2	Постоян.	14	295	3
3	Постоян.	14	330	1

которая описывается уравнением Дебая, в случае не строго планарной ориентации молекул.

Задача этой работы заключалась в том, чтобы найти способы управления ориентацией молекул относительно поверхности электродов и исследовать влияние такой ориентации на параметры, которые характеризуют начальный участок низкочастотной дисперсии  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ .

Для исследований применялся 5ЦБ. Конструкция измерительной ячейки и методы измерения  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  были такими же, как в [1,2].

В работах [4,6] было показано, что длительная (более часа) экспозиция иммерсионного масла [6] или глицерина [4,6] в постоянном или переменном электрическом поле переводит образцы в новые стабильные во времени состояния с большей или меньшей проводимостью. При этом предполагалось, что переход в новое состояние обусловлен процессами адсорбции или десорбции ионов в приэлектродной области. Для ЖК процессы адсорбции или десорбции ионов могут изменить кроме проводимости также и ориентацию молекул.

В табл. 1 приведены способы получения и названия состояний с разной ориентацией молекул и проводимостью. Следует отметить, что такие состояния образца (кроме 0-состояния) не являются четко "фиксированными". Каждое состояние не является внутренней структурой образца. Параметры состояния задаются типом и длительностью внешнего воздействия.

В табл. 2 для каждого из состояний образца приведены значения  $\varepsilon'$ , удельного сопротивления образца  $\rho$  и значения параметров, которые характеризуют начальный участок дисперсии  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ . Значения  $\varepsilon'$  и  $\rho$  определялись при частотах ( $f > 100 \text{ Hz}$ ), где низкочастотная дисперсия не проявлялась. Толщина приэлектродного слоя  $W$ , где происходят релаксационные процессы, которые описываются уравнением Дебая,

**Таблица 2.** Значения  $\rho$ ,  $\varepsilon'$  и параметров, которые характеризуют начальный участок дисперсии  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ , для разных состояний 5ЦБ толщиной 40  $\mu\text{m}$ . Температура 295 К

Состояние	$\varepsilon_\infty$	$\rho \cdot 10^{-7}, \Omega \cdot \text{m}$	$\tau, \text{s}$	$\varepsilon_s$	$W, \mu\text{m}$
0	7.2	1.71			
1	5.2	1.36	0.26	2270	0.21
2	6.6	1.93	0.36	2210	0.28
3	10	2.90	0.54	2220	0.42

определялась, как и в [1–6], из соотношения

$$W = 2d \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}, \quad (1)$$

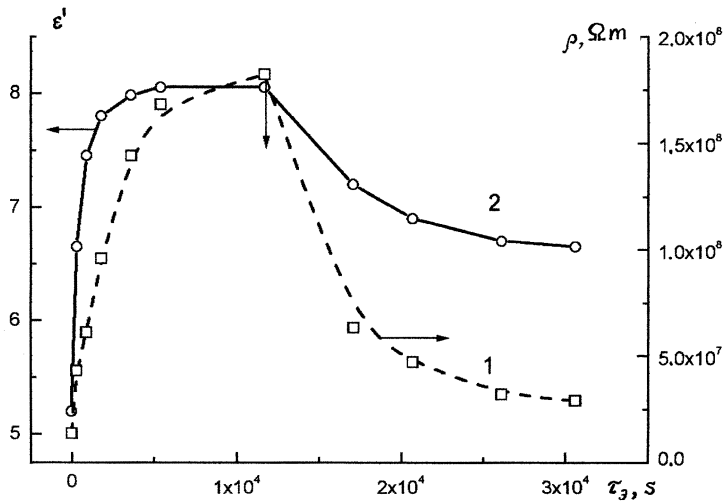
где  $d$  — толщина образца, а  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_s$  — соответственно диэлектрические проницаемости при  $f = \infty$  и  $f = 0$  ( $\varepsilon_\infty = \varepsilon'$  для частот, где нет дисперсии).

Как следует из табл. 2, при переходе из 0- в 1-состояние происходит уменьшение как  $\varepsilon'$ , так и  $\rho$ . Важно отметить, что в 1-состоянии  $\varepsilon' = \varepsilon_\perp$ . Для всех последующих переходов, вызванных воздействием уже постоянного электрического поля,  $\varepsilon'$  и  $\rho$  увеличиваются.

На рисунке показана кинетика  $\rho(1)$  и  $\varepsilon'(2)$  во время действия внешнего электрического поля и после его отключения (момент отключения показан вертикальной стрелкой). Из приведенных данных следует, что при действии поля  $\rho$  в максимуме увеличивается более чем на порядок, тогда как при отключении поля оно падает до стационарного значения, которое лишь в 2.3 раза больше  $\rho$  в 1-состоянии. Для  $\varepsilon'$  необратимость действия электрического поля более выражена.

Увеличение  $\rho$  и  $\varepsilon'$  в 2- и 3-состояниях можно объяснить адсорбцией ионов на поверхности электрода. Из кинетики (см. рисунок) следует, что в процессе внешнего воздействия адсорбируется больше ионов, чем остается после релаксации в 3-состояние. Большое значение обратимой компоненты в кинетике  $\rho$  подтверждает предположение о том, что изменения  $\rho$  и  $\varepsilon'$  под действием различных внешних воздействий обусловлены именно процессами адсорбции и десорбции ионов.

Как следует из полученных данных, для всех состояний образца начальный участок низкочастотной дисперсии  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  описывается



Кинетика  $\rho(1)$  и  $\varepsilon'(2)$  при переходе из 1- в 2-состояние 5ЦБ толщиной  $40 \mu\text{m}$ .  
Температура 295 К.

уравнением Дебая

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon^*$  — комплексная диэлектрическая проницаемость,  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота, а  $\tau$  — время диэлектрической релаксации. Отсюда следует очень важный вывод, что низкочастотная дисперсия  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ , которая описывается уравнением Дебая, наблюдается не только при строгой планарной, но и при "наклонной" ориентации молекул.

Из табл. 2 также следует, что  $\tau$  пропорционально  $\rho$ . Значение  $W$  увеличивается с ростом  $\rho$ . Важно отметить, что увеличение  $W$  происходит за счет изменения  $\varepsilon_\infty$ , т.е. усредненного по толщине образца значения диэлектрической проницаемости. Фактически же в выражение (1) должна входить диэлектрическая проницаемость вблизи поверхности образца. Ввиду сильно неоднородной структуры, особенно в 3-состоянии, диэлектрическая проницаемость вблизи электрода может существенно отличаться от  $\varepsilon_\infty$ .

Работа выполнена при поддержке гранта STCU № 637.

## Список литературы

- [1] Ковальчук О.В. // УФЖ. 1996. Т. 41. № 10. С. 991–998.
- [2] Ковальчук О.В. // УФЖ. 1996. Т. 41. № 11–12. С. 1093–109.
- [3] Shuichi Murakami, Hironori Iga, Hiroyoshi Naito. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. N 11. P. 6496–6400.
- [4] Koval'chuk A.V. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. N 5. P. 8190–8194.
- [5] Ковальчук О.В. // УФЖ. 1999. Т. 44. № 11. С. 1376–1379.
- [6] Koval'chuk A.V. // Functional Materials. 1998. V. 5. N 3. P. 426–430.