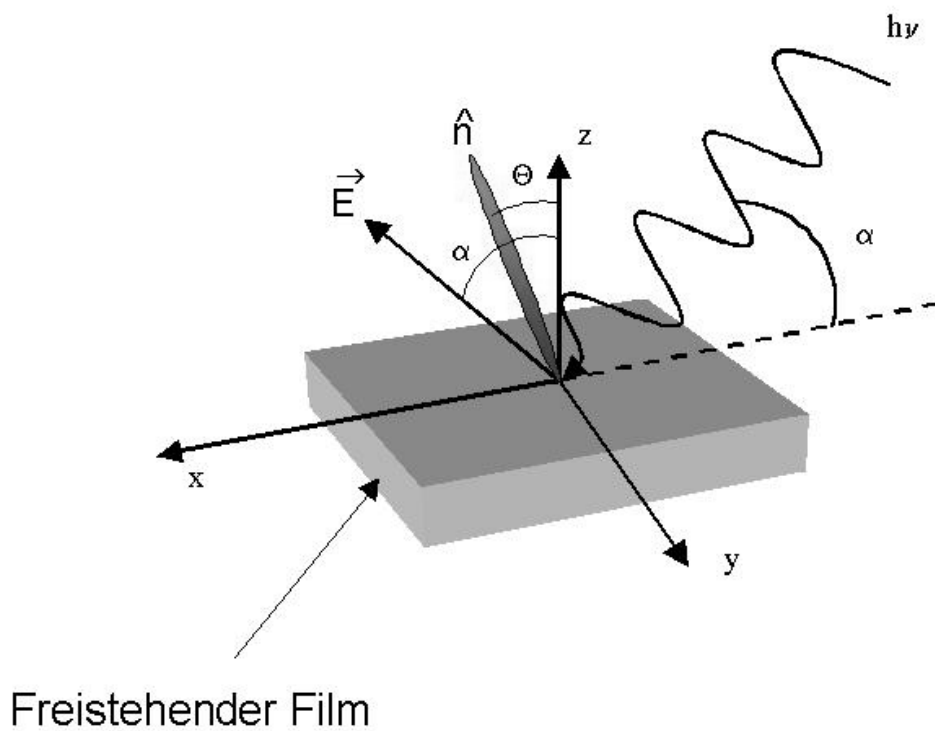


Untersuchungen der Ferroelektrizität und Struktur freistehender smektischer Flüssigkristall-Filme



Dissertation

von

Peter Fortmeier

Paderborn 2000

Untersuchungen der Ferroelektrizität und Struktur freistehender smektischer Flüssigkristall-Filme

Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität-GH Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte
Dissertation

von Diplom-Chemiker
Peter Fortmeier
aus Paderborn

Paderborn 2000

Berichter: Prof. Dr. H. Stegemeyer
Prof. Dr. P. Pollmann

Tag der Abgabe: 1. Dezember 1999

Tag der Prüfung: 28. Januar 2000

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Dezember 1995 bis Dezember 1999 an der Universität-Gesamthochschule Paderborn (Fachbereich 13 / Physikalische Chemie).

Danksagungen:

Herrn Prof. Dr. H. Stegemeyer danke ich für die interessante Aufgabenstellung sowie für die vielfältige Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. P. Pollmann sei für die Übernahme des Korreferats gedankt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund und Herrn Dr. T. Risse vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin für die Zusammenarbeit bei der Vorbereitung und Durchführung der NEXAFS-Messungen bei der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. (BESSY).

Herrn Prof. Dr. R. Holyst von der Polnischen Akademie der Wissenschaften danke ich für seine theoretischen Arbeiten im Zusammenhang mit den hydrodynamischen Untersuchungen an freistehenden Filmen.

Herrn Dr. E. Hoffmann danke ich für zahlreiche Anregungen zu Präparation und Arbeit mit freistehenden Filmen.

Nicht zuletzt möchte ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Faches Physikalische Chemie danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung.....	1
1.1 Flüssige Kristalle	1
1.1.1 Flüssige Kristalle ohne Positionsfernordnung.....	4
1.1.2 Flüssige Kristalle mit Positionsfernordnung.....	6
1.2 Ferroelektrizität in flüssigen Kristallen	7
1.3 Freistehende Filme smektischer Flüssigkristalle	9
1.3.1 Ferroelektrizität in freistehenden Filmen.....	11
1.4 Aufgabenstellung.....	13
2 Experimentelles.....	14
2.1 Substanzen.....	14
2.2 Präparation freistehender Filme zur Messung der spontanen Polarisation.....	16
2.3 Bestimmung der Schichtzahl	18
2.3.1 Grundlagen	18
2.3.2 Durchführung der Schichtzahlbestimmung.....	20
2.4 Messung der spontanen Polarisation in freistehenden Filmen	21
2.4.1 Aufbau der Meßapparatur	21
2.4.2 Durchführung der P_S -Messung.....	23
2.5 NEXAFS-Spektroskopie an freistehenden Filmen smektischer Flüssigkristalle	25
2.5.1 Grundlagen	25
2.5.2 Probenpräparation und Durchführung der Messung.....	28
3 Untersuchungen an Cl 8/5	31
3.1 P_S - Messungen an Cl 8/5.....	31
3.2 Schichtzahlabhängigkeit von P_S in freistehenden Filmen von Cl 8/5.....	34
3.3 Kopplung von Polarisation und Dislokationen in freistehenden Filmen	36

4	Untersuchungen an AF 2	42
4.1	Messungen in Zellen.....	42
4.2	Messungen in freistehenden Filmen von AF2.....	44
4.2.1	Schaltverhalten von AF 2	44
4.2.2	Diskussion des Schaltverhaltens.....	52
4.2.3	Schichtzahlabhängigkeit von P_s in AF 2	60
4.2.4	Diskussion der Schichtzahlabhängigkeit von P_s in Cl 8/5 und AF 2	62
5	NEXAFS-Spektroskopie an freistehenden Filmen	68
6	Zusammenfassung.....	74
7	Literaturverzeichnis	76

Jede Statistik, jede rein deskriptive oder informative Arbeit beruht auf der großartigen und vielleicht unsinnigen Hoffnung, in der weitläufigeren Zukunft könnten Menschen wie wir, nur helllichtiger, mit Hilfe der von uns hinterlassenen Daten zu einer glücklichen Schlußfolgerung oder einer bemerkenswerten Generalisierung gelangen.

*Jorge Luis Borges
Adolfo Bioy Casares*

Keine Information ist weniger Wert als die andere, das Geheimnis besteht darin, sie alle zu sammeln und dann Zusammenhänge zwischen Ihnen zu suchen. Zusammenhänge gibt es immer, man muß sie nur finden wollen.

Umberto Eco

1 Einleitung

1.1 Flüssige Kristalle

Der kristalline Zustand der Materie ist gekennzeichnet durch eine dreidimensionale Positionsfernordnung aller Bausteine. Die Atome oder Moleküle befinden sich auf festen und zugeordneten Gitterplätzen im Kristall. Bei Vorhandensein einer Formanisotropie der einzelnen Gitterbausteine liegt im kristallinen Zustand auch noch zusätzlich eine Orientierungsfernordnung vor, d.h. die Moleküle sind noch zusätzlich innerhalb des Kristallgitters nach einem festen Prinzip zueinander ausgerichtet. Der Gegensatz zu diesem Zustand ist die völlig isotrope Verteilung der Moleküle in der flüssigen Phase, wobei diese weder fernorientiert noch einen festen Aufenthaltsort haben.

Substanzen, die eine flüssigkristalline Phase ausbilden können, durchlaufen einen Zustand, der zwischen dem der kristallinen und der flüssigen Phase liegt. Beim Übergang vom Kristall zur Flüssigkeit gehen nicht simultan die Orientierungs- und die Positionsfernordnung verloren, sondern die verschiedenen Fernordnungen verschwinden schrittweise, was dem

Durchlaufen einer oder mehrerer flüssigkristalliner Phasen entspricht, bis schließlich nur noch die isotrope Flüssigkeit vorliegt. Ein schematischer Ablauf dieser Vorgänge ist in Abb. 1.1 dargestellt. Diese Phasen, die nach ihrer Lage zwischen kristallin und flüssig auch als Mesophasen bezeichnet werden, wurden schon im Jahre 1888 von Reinitzer entdeckt [1].

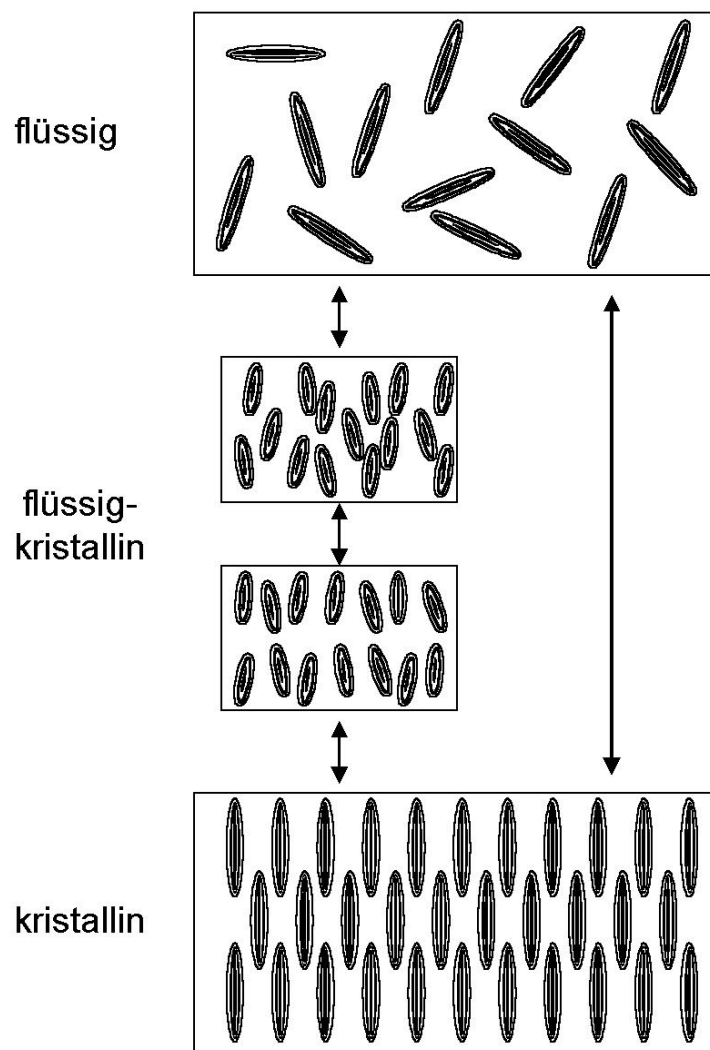


Abb. 1.1

Schematische Darstellung der Phasenübergänge flüssig ↔ kristallin und flüssig ↔ flüssigkristallin ↔ kristallin

Wie bereits erwähnt, können nur solche Moleküle flüssigkristalline Phasen ausbilden, die eine hinreichend große Formanisotropie besitzen [2]. Es gibt prinzipiell mehrere Arten der Formanisotropie: Zum einen können langgestreckte, stäbchenförmige Moleküle sogenannte calamitische Flüssigkristalle ausbilden, zum anderen werden von scheibenförmigen Bausteinen, z.B. von substituierten Ferrocenen diskotische Mesogene gebildet (vgl. Abb. 1.2).

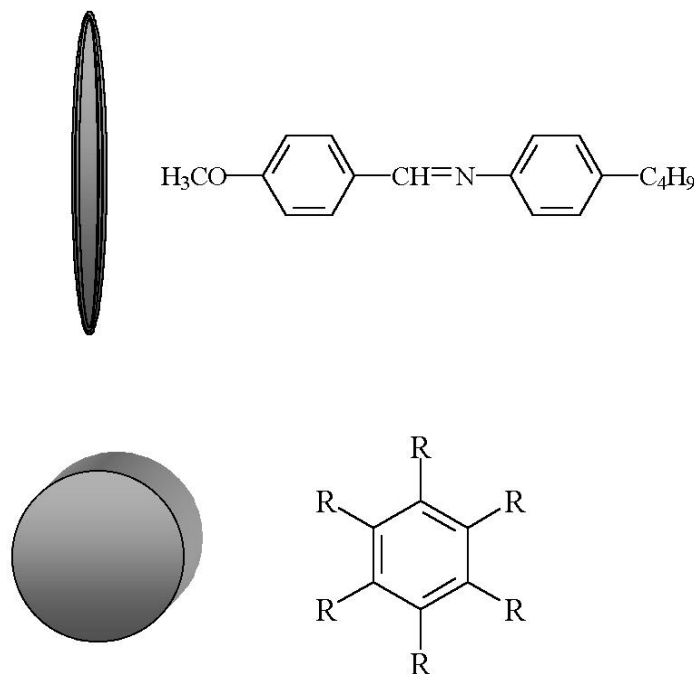


Abb. 1.2

Grundstrukturen calamitischer (a) und diskotischer Flüssigkristalle (b)

Neben den beschriebenen Unterschieden in der äußeren Form der Mesogene, kann man Flüssigkristalle nach thermotropen und lyotropen Systemen klassifizieren. Bei den thermotropen erfolgt die Umwandlung in eine andere Phase durch eine Änderung der Temperatur. Lyotrope Flüssigkristalle bestehen aus amphiphilen Substanzen oder Polypeptiden,

die in einem polaren Lösungsmittel gelöst werden und oberhalb einer bestimmten Konzentration flüssigkristalline Phasen ausbilden [3]. Hierbei erhält man eine Phasenumwandlung durch eine Änderung der Konzentration des Amphiphils. Grundlage dieser Arbeit bilden jedoch thermotrope calamitische Flüssigkristalle.

1.1.1 Flüssige Kristalle ohne Positionsfernordnung

Die einfachste Phasenstruktur der calamitischen Flüssigkristalle zeigt die nematische Phase. Im zeitlichen Mittel liegen hier die Moleküllängsachsen parallel zueinander. Die Qualität der Orientierung der Moleküle kann mit dem Ordnungsparameter S beschrieben werden, der folgendermaßen definiert ist [4, 5, 6]:

$$S = \langle P_2(\cos \Theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle \quad \text{Gl. 1.1}$$

Hier steht P_2 für das Legendre – Polynom zweiten Grades und Θ beschreibt den momentanen Winkel zwischen der Moleküllängsachse und dem Direktor \hat{n} . Dieser zeigt die Vorzugsrichtung der Orientierung in der Phase an, die durch das Scharmittel aller Moleküllängsachsen gegeben ist.

In der nematischen Phase zeigen die Moleküle eine Kopf-Schwanz-Symmetrie, d.h. die Moleküle sind parallel und antiparallel orientiert. Dieser Eigenschaft wird durch den quadratischen Ausdruck in der Definition des Ordnungsparameters Rechnung getragen.

Sind die Moleküle in der nematischen Phase chiral oder werden achirale Mesogene mit chiralen Dotierstoffen versetzt, dann bildet sich eine

cholesterische Phase aus. Bei dieser Phase tritt eine Verdrillung des nematischen Direktors auf, so daß zwei benachbarte quasi-nematische Schichten einen um einen bestimmten Winkel verdrehten Direktor aufweisen. Eine schematische Darstellung dieser Phase findet sich in Abb. 1.3. Cholesterische Phasen können, bedingt durch ihre Helix-Struktur, optische Eigenschaften, wie z. B. einen ausgeprägten Zirkulardichroismus oder eine große optische Rotation in Richtung der Helixachse zeigen [7].

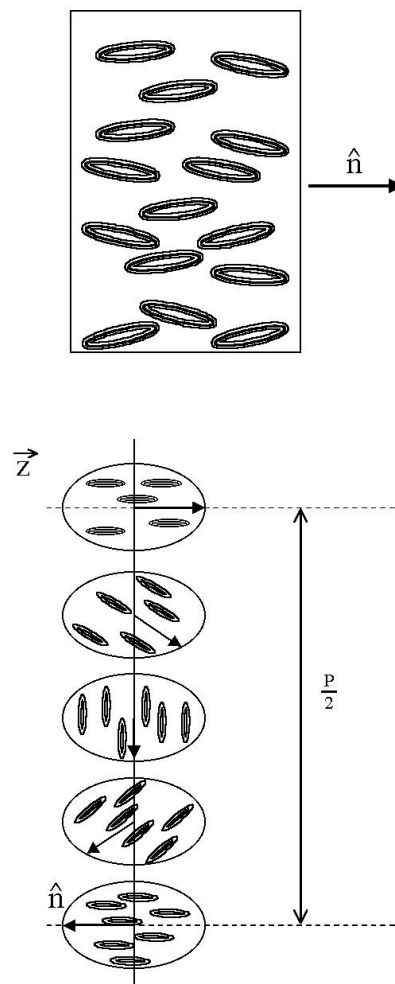


Abb. 1.3

Schematische Darstellung der nematischen und der cholesterischen Phase

1.1.2 Flüssige Kristalle mit Positionsfernordnung

Wenn bei flüssigkristallinen Substanzen neben der Orientierungsfernordnung noch eine mindestens eindimensionale Positionsfernordnung vorliegt, spricht man von smektischen Phasen. In diesen Systemen sind die Moleküle in Schichten übereinander angeordnet. Der Ordnungsparameter τ wird über eine Dichtefunktion folgendermaßen definiert, wobei d die Dicke der smektischen Schicht angibt [8]:

$$\tau = \left\langle \cos \frac{2\pi \vec{z}}{d} \right\rangle \quad \text{Gl. 1.2}$$

Die einfachste smektische Phase ist die smektische A (S_A -) Phase. Die Moleküldirektoren in der S_A -Phase sind parallel zur Schichtnormalen \vec{z} ausgerichtet.

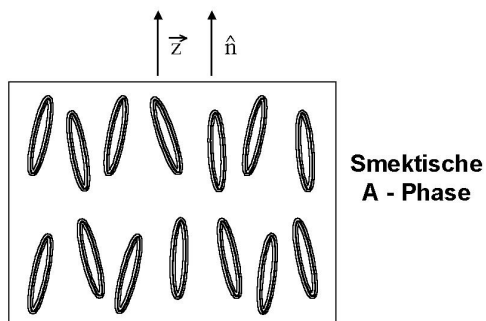
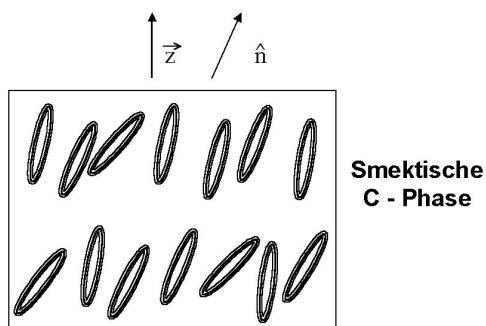


Abb. 1.4

Schematische Darstellung der S_A und der S_C - Phase



In der smektischen C (S_C)-Phase liegen Schichtnormale und Moleküldirektor nicht parallel zueinander, sondern sind um einen Winkel θ gegeneinander geneigt. Der Direktor und die Normale spannen dabei die sogenannte Tiltebene auf.

Werden smektische Phasen von chiralen Mesogenen gebildet oder mit solchen Molekülen dotiert, dann bildet sich eine smektische C^* (S_C^* -) Phase aus, die eine helikoidale Überstruktur besitzt. Hier sind die \hat{c} -Direktoren zwischen zwei benachbarten Schichten um einen bestimmten Winkel gegeneinander verdreht. Diese \hat{c} -Direktoren sind eine Projektion des Moleküldirektors auf die smektische Schichtebene. In höher geordneten Phasen findet man Orientierungszustände zwischen einzelnen Schichten [9].

Wenn in den smektischen Schichten weitere Positionsfarnordnungen auftreten, dann spricht man von hochgeordneten smektischen Phasen. In diesen Phasen findet man häufig eine zusätzliche Positionsfarnordnung in einer hexagonalen Anordnung der Moleküle in den Schichten.

1.2 Ferroelektrizität in flüssigen Kristallen

Mit Ferroelektrizität bezeichnet man das Auftreten eines makroskopischen Dipolmoments, ohne daß ein äußeres elektrisches Feld auf das untersuchte System wirkt. In flüssigkristallinen Systemen wurde Ferroelektrizität von Meyer aufgrund von Symmetriebetrachtungen vorausgesagt und erstmals 1975 beobachtet [10]. In achiralen S_C -Phasen weisen die Moleküle eine quadrupolare Rotationsverteilung auf. Das System hat eine Spiegelebene σ_h ,

die in der Richtung der Schichtnormalen liegt. Wird die S_C -Phase von chiralen Molekülen gebildet oder wird eine solche Phase mit chiralen Stoffen dotiert, dann wird die Symmetrie durch die polare Verteilung der Moleküle gebrochen und es liegt keine Spiegelebene mehr vor. Eine spontane Polarisation \vec{P}_S kann sich somit entlang der C_2 -Achse ausbilden [11]. Die Moleküle lassen sich durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes \vec{E} zwischen zwei stabilen Zuständen hin und her schalten. Da sich bei diesem Vorgang der Tiltwinkel nicht ändert, findet das Schalten durch eine Rotation der Moleküle auf einem Kegelmantel statt. Die treibende Kraft für den Schaltvorgang ist das Drehmoment $\vec{P}_S \times \vec{E}$, darüber hinaus wirkt noch die viskose Reibung dem Schalten entgegen. Der ganze Vorgang kann dann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\gamma_c \dot{\phi} + \vec{P}_S \times \vec{E} = 0 \quad \text{Gl. 1.3}$$

Hierbei ist γ_c die effektive Rotationsviskosität und $\dot{\phi}$ die Winkelgeschwindigkeit der Rotation des \hat{c} -Direktors um die Schichtnormale.

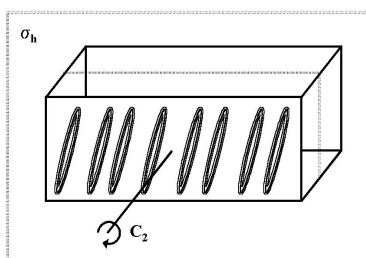
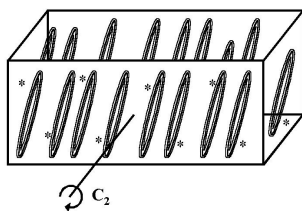


Abb. 1.5

Symmetrieelemente der S_C und der S_C^* -Phase

Verglichen mit kristallinen Substanzen ist die spontane Polarisierung in Flüssigkristallen um zwei bis drei Größenordnungen kleiner. Eine anwendungstechnische Bedeutung kommt den ferroelektrischen Flüssigkristallen in der Displaytechnologie zu, da die Schaltvorgänge etwa um einen Faktor 1000 schneller ablaufen als in nematischen Displays. Die Schaltzeit τ hängt dabei nach der folgenden Formel

$$\tau \propto \frac{\gamma_c}{P_s E} \quad \text{Gl. 1.4}$$

von der spontanen Polarisierung, der Rotationsviskosität und von der Stärke des anliegenden elektrischen Feldes ab.

1.3 Freistehende Filme smektischer Flüssigkristalle

Im Jahre 1922 beobachtete Friedel, daß sich smektische Flüssigkristalle zu Membranen, ähnlich wie Seifenblasen, aufspannen lassen [12]. Diese Tatsache wurde als Indiz für die Schichtstruktur der smektischen Flüssigkristalle aufgefaßt. Es ist nicht möglich, Filme von nicht-smektischen Mesogenen herzustellen. Diese sogenannten freistehenden Filme erlauben Untersuchungen, die in Bulkproben nicht möglich sind. Die Oberflächen dieser Systeme lassen sich ohne störenden Einfluß eines Substrats untersuchen. Die Schichtstruktur der freistehenden Filme gestattet eine gute Kontrolle und Variation der Filmdicke, d.h. der Anzahl der smektischen Schichten. Aus diesen Variationen ergibt sich die Möglichkeit, den Einfluß der Randschichten und der Dimensionalität auf die physikalischen Eigenschaften der Probe zu untersuchen.

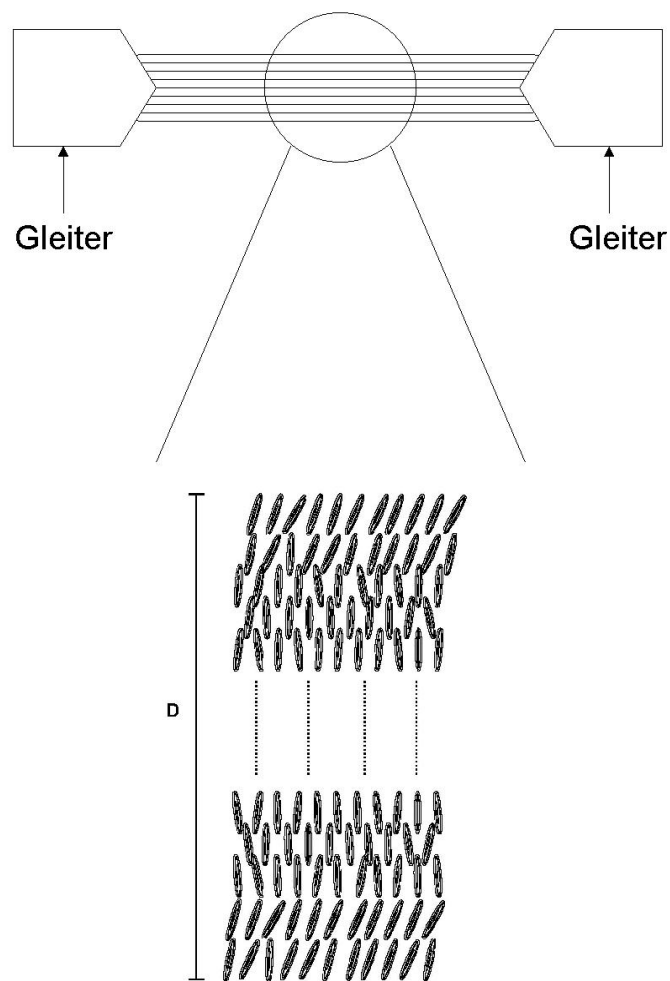


Abb. 1.6

Querschnitt durch einen freistehenden Film der Dicke D

Es gibt generell zwei Möglichkeiten, freistehende Filme herzustellen [13]. Bei der ersten Methode kann man die Substanz mittels einer Rasierklinge o.ä. über ein Loch ziehen, das in einen Probenhalter gebohrt ist, und damit einen Film aufspannen. Das andere Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß die Substanz in einen Rahmen mit einem beweglichen Gleiter gegeben wird, mit dem dann der Film gezogen werden kann. Dieses zweite Verfahren bietet den Vorteil, daß die Fläche des Films sehr gut kontrolliert werden kann.

Darüber hinaus lässt sich auch die Anzahl der smektischen Schichten mit diesem Verfahren steuern. Bewegt man den Gleiter kurz und ruckartig, dann treten Löcher in den einzelnen Schichten auf, die aus Gründen der Oberflächenspannung größer werden und schließlich die entsprechenden Schichten im Meniskus, der den Film mit dem äußeren Rahmen verbindet, verschwinden lassen. Durch eine schrittweise Reduktion der Filmdicke lässt sich der Übergang von einem dreidimensionalen System zu einem zweidimensionalen System erreichen.

1.3.1 Ferroelektrizität in freistehenden Filmen

Die in der Literatur [14,15,16,17,18,19] erwähnte erhöhte Ordnung in den Randschichten freistehender Filme hat zu vielen Untersuchungen geführt, die zum Ziel hatten, den Einfluß dieser Randschichten auf die physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Hoffmann und Stegemeyer fanden heraus, daß die spontane Polarisierung in freistehenden Filmen von C7 mit fallender Schichtzahl zunimmt [22].

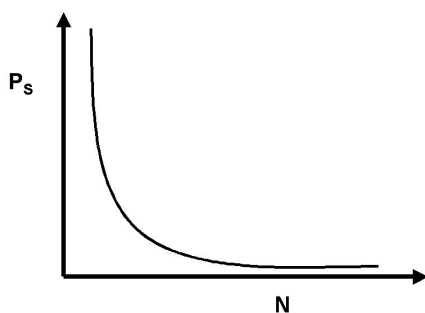


Abb. 1.7

*Schematischer Verlauf $P_s(N)$,
nach Hoffmann und Stegemeyer
[22]*

Darüber hinaus konnte ein ferroelektrischer Schaltpeak in freistehenden Filmen oberhalb der Phasenübergangstemperatur S_A/S_C^* beobachtet werden, was nur durch einen Tiltwinkel in den Randschichten erklärt werden kann. Die Annahme, daß die Moleküle in den Randschichten getiltet sind, wird durch die von Becker und Stegemeyer gemessene Goldstone Mode oberhalb des Phasenübergangs S_A/S_C^* erhärtet [19,20,21].

1.4 Aufgabenstellung

Der Anstieg der spontanen Polarisierung mit abnehmender Schichtzahl in freistehenden Filmen einer S_C^* -Phase ist ein bereits bekanntes Phänomen [22]. Es ist nun zu klären, ob dieses Verhalten eine spezielle Stoffeigenschaft oder die Folge eines allgemeingültigen Prinzips ist. Zu diesem Zweck soll die spontane Polarisierung in freistehenden Filmen an anderen Substanzen gemessen werden. Darüber hinaus sollen in freistehenden Filmen die elektrischen Eigenschaften und das Schaltverhalten von Substanzen untersucht werden, die neben der bereits erwähnten ferroelektrischen S_C^* -Phase noch antiferroelektrische bzw. ferrielektrische Phasen aufweisen.

Alle bisherigen Experimente, die darauf schließen lassen, daß die Moleküle in den Randschichten freistehender Filme eine andere Ordnung aufweisen als in den inneren „bulk-artigen“ Schichten, beruhen auf indirekten integralen Messungen über den ganzen Film. Es ist bisher nicht möglich gewesen, **direkt** die Molekülverteilung in den smektischen Randschichten zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher mit der NEXAFS-Spektroskopie eine Methode herangezogen werden und eine Apparatur konzipiert werden, die es ermöglicht, die Molekülanordnung in den Grenzschichten direkt zu bestimmen.

2 Experimentelles

2.1 Substanzen

Flüssigkristalline Substanzen müssen hinsichtlich Ihrer Eignung als Stoffe für freistehende Filme verschiedene Anforderungen erfüllen. Es ist erforderlich, daß die Mesogene eine smektische Phase ausbilden, da ohne Schichtstruktur die Existenz eines freistehenden Films nicht möglich ist. Damit die Schichtzahl bestimmt werden kann, ist die Ausbildung einer S_A -Phase von Vorteil, da die Dicke der einzelnen Schichten in der S_A -Phase von der Temperatur unabhängig ist. Ein häufig in Filmen untersuchtes Mesogen ist das C7, dessen Struktur und Phasenfolge in Abb. 2.1 angegeben ist. Diese Substanz zeichnet sich zum einen dadurch aus, daß die Phasenumwandlungstemperaturen in einem experimentell gut kontrollierbaren Bereich liegen, und zum anderen lassen sich freistehende Filme von C7 gut präparieren, die auch innerhalb weniger Minuten homogenisieren.

Für die Messung der spontanen Polarisation in freistehenden Filmen sind neben den schon erwähnten Eigenschaften noch weitere Anforderungen an die Mesogene zu erfüllen. Die zu untersuchenden Komponenten sollten eine möglichst hohe spontane Polarisation in der Zelle aufweisen, damit das Signal im Film überhaupt meßbar ist, denn die Signale in freistehenden Filmen sind um einen Faktor von 10^5 bis 10^7 kleiner als die in Zellen. Für die Messungen der spontanen Polarisation in freistehenden Filmen wurden

deshalb die Substanzen AF2 und CI 8/5 ausgewählt, die in Abb. 2.1 dargestellt sind.

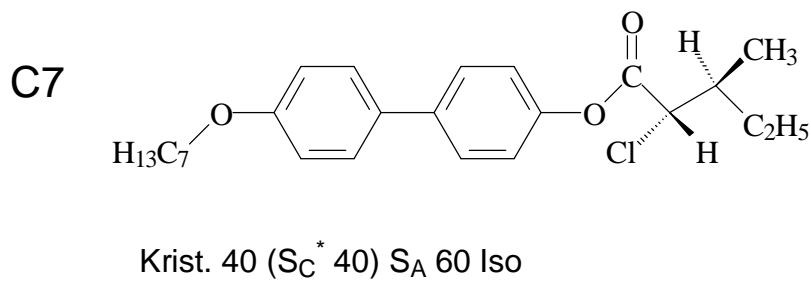
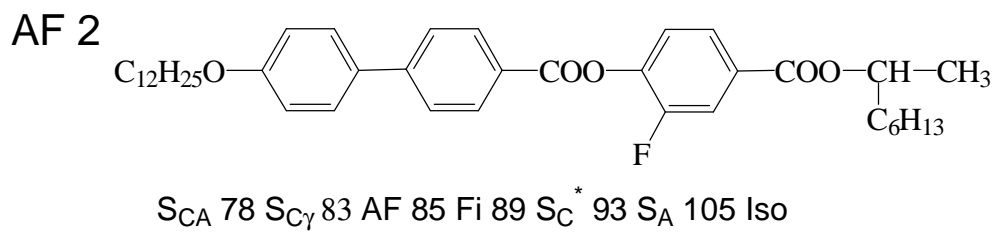
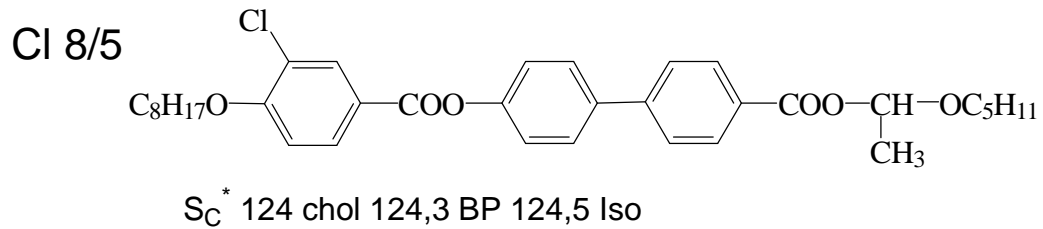


Abb. 2.1

Eingesetzte Substanzen mit Phasenübergangstemperaturen

2.2 Präparation freistehender Filme zur Messung der spontanen Polarisation

Die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Präparation freistehender Filme beruht auf dem Einsatz eines Rahmens mit beweglichem Gleiter (Abb. 2.2). Bei der Wahl des Baumaterials ist zu beachten, daß die Laufflächen möglichst glatt sind, damit der Gleiter sich ruckfrei bewegen läßt. Ein gut geeignetes Material ist Messing, da es neben der guten Bearbeitbarkeit noch eine gute Wärmeleitfähigkeit mitbringt, was die Temperierung der Filme erleichtert. Der komplette Rahmen ist in einem Heiztisch eingebaut, dessen Temperatursteuerung wahlweise manuell oder mittels eines Computers durchgeführt werden kann. An den Heiztisch ist ein Verschiebetisch angebracht, über welchen der manuelle Gleiter mit einer Mikrometerschraube bewegt wird. Damit über die Schubstange der Mikrometerschraube nicht zuviel Wärme aus dem System abgezogen wird, ist diese geteilt und die beiden Enden sind mit einem Teflonschlauch miteinander verbunden.

Die optischen Untersuchungen wurden mit einem Polarisationsmikroskop (Leitz Ortholux II POL-NK) im Auflicht mit einem NPL Fluotar Objektiv (10x/0.22P) durchgeführt. Als Lichtquelle wurde eine Xenon Lampe (12 V/100 W) eingesetzt.

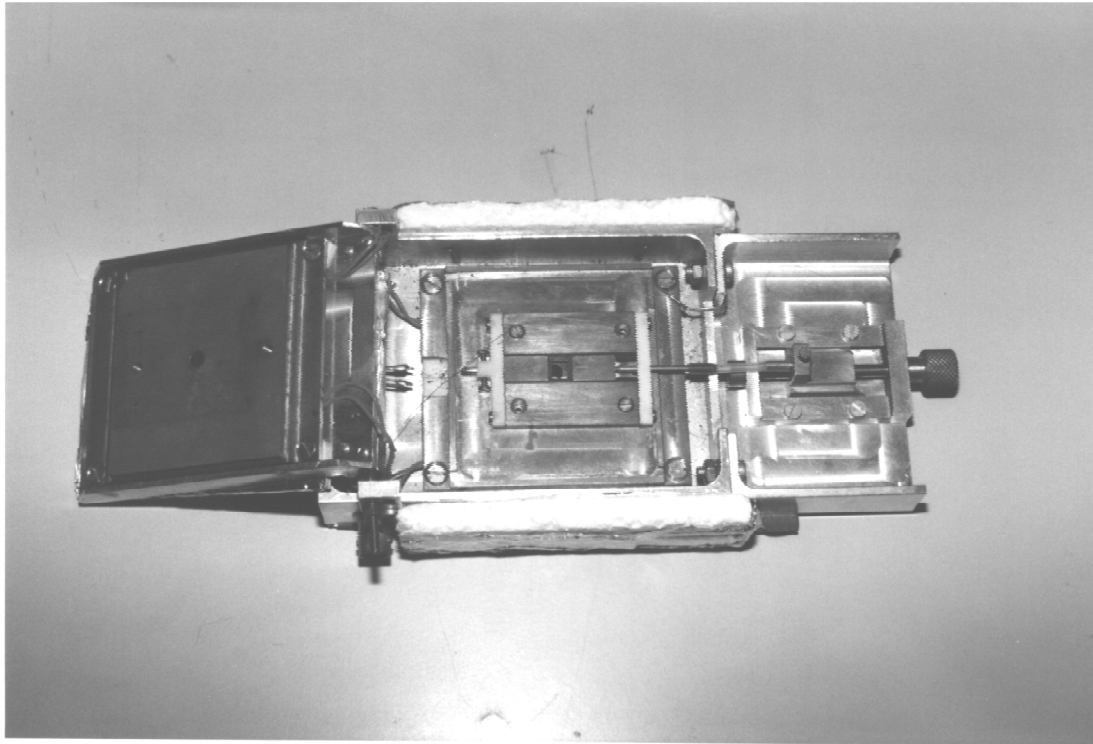


Abb. 2.2

Heiztisch mit Filmhalterung

Da solch dünne und empfindliche Membranen wie freistehende Filme außerordentlich empfindlich gegen Erschütterungen sind, ist das Mikroskop mit dem Heiztisch auf einem schwingungsgedämpften Tisch mit pneumatischer Dämpfung der Firma Kinetic Systems aufgebaut.

Die Präparation der Filme erfolgte in der Weise, daß zunächst der Rahmen auf eine Temperatur der smektischen A-Phase oder der smektischen C*-Phase (Cl 8/5) gebracht wurde. Die Substanz wurde auf einer Kofler-Heizbank auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt. Das Mesogen wurde dann bei zusammengeschobenen Gleitern mit einer Präpariernadel auf die Kontaktfläche zwischen festem und mobilem Gleiter aufgebracht. Es muß dabei besonders auf eine komplette Benetzung der Kontaktfläche

geachtet werden. Durch Drehen an der Mikrometerschraube wurden dann die Gleiter voneinander entfernt und damit der Film aufgespannt. Der dabei entstehende Film ist üblicherweise erst sehr dick und deshalb farblos. Durch kurzes, ruckartiges Drehen an der Mikrometerschraube werden dann Löcher in den Film gerissen. Die Abstufung der Interferenzfarben innerhalb des Loches lässt eine Abschätzung der Filmdicke zu. Der dünnste Film, der gleichzeitig auch der stabilste ist, breitet sich über die ganze Fläche aus. Damit ein Film mit definierter Schichtzahl entsteht, können nun die Gleiter zusammengeschoben werden, bis eine bestimmte Farbe im Zentrum des Lochs auftritt, die der gewünschten Schichtdicke entspricht. Diesen Film lässt man dann homogenisieren.

2.3 Bestimmung der Schichtzahl

2.3.1 Grundlagen

Grundlagen der Schichtzahlbestimmung an freistehenden Filmen sind die Vorgänge bei der Reflexion an dünnen Schichten. Trifft Licht auf einen freistehenden Film, so werden die Strahlen von den einzelnen smektischen Schichten reflektiert. Die reflektierten Strahlen weisen jedoch einen Gangunterschied auf, der von der unterschiedlichen Anzahl der Schichten herrührt. Dieser Gangunterschied hängt von der Dicke d der smektischen Schicht, der Wellenlänge λ und vom Brechungsindex n des Mediums ab. Die Intensität des reflektierten Strahls kann nach folgender Formel berechnet werden [23]:

$$I_R = \frac{4r \sin^2 \delta}{t^2 + 4r \sin^2 \delta} \quad \text{Gl. 2.1}$$

Hierbei ist δ die Phasenverschiebung der reflektierten Strahlen und r und t beschreiben den Anteil des reflektierten bzw. des durchtretenden gebrochenen Lichts. Für senkrechten Lichteinfall gilt:

$$r = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad \text{Gl. 2.2}$$

$$t = \frac{4n}{(n+1)^2} \quad \text{Gl. 2.3}$$

$$r + t = 1 \quad \text{Gl. 2.4}$$

Wenn man dieses Verfahren auf die Schichtzahlbestimmung von smektischen Filmen anwenden will, erhält man mit der Schichtzahl N , der Dicke d der smektischen Schicht und der optischen Dicke D folgenden Ausdruck:

$$I_R = \frac{f \sin^2 \left(\frac{2\pi D}{\lambda} \right)}{1 + f \sin^2 \left(\frac{2\pi D}{\lambda} \right)} \quad \text{Gl. 2.5}$$

mit

$$f = \frac{(n^2 - 1)^2}{4n^2} \quad \text{Gl. 2.6}$$

und

$$D = N \cdot n \cdot d \quad \text{Gl. 2.7}$$

2.3.2 Durchführung der Schichtzahlbestimmung

Die Apparatur zur Aufnahme der Reflexionsspektren besteht aus einem 1/8 m Gittermonochromator mit Schrittmotor 77250 der Firma LOT Oriel, der über einen Computer gesteuert wird. Das vom Monochromator kommende Signal wird von einem Photomultiplier detektiert und in einen der Lichtintensität proportionalen Strom umgewandelt. Dieser Strom wird über einen U/I – Wandler von einem Keithley 199 Digitalmultimeter registriert und von einem Computer ausgelesen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte in einem Bereich von 450-700 nm mit einer Auflösung von 0,5 nm pro Meßpunkt. Als Lichtquelle fungiert eine 12 V / 100 W Halogenlampe, die Standard-Mikroskopbeleuchtung. Vor der eigentlichen Messung wird eine Messung ohne Probe durchgeführt, um die Untergrundsignale zu erhalten, die dann vom eigentlichen Spektrum abgezogen werden. Die Normierung der Spektren erfolgt durch eine Division durch die Basislinie, die mittels eines Spiegels aufgezeichnet wird, von dem angenommen wird, er reflektiere das einfallende Licht zu 100 %.

Die Auswertung der Spektren erfolgt mit einer Variante von Gleichung 2.5, in die noch ein Parameter L eingeführt wird, der die eventuell auftretende Ungenauigkeit der Wellenlängenskala des Monochromators kompensieren kann.

$$I_R = \frac{f \sin^2 \left(\frac{2\pi D}{\lambda + L} \right)}{1 + f \sin^2 \left(\frac{2\pi D}{\lambda + L} \right)} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Diese Gleichung wird durch eine Variation der Parameter f , D und L mittels eines Simplex Algorithmus angefitet, so daß die Parameter eine optimale Annäherung an die wahren Werte darstellen.

2.4 Messung der spontanen Polarisation in freistehenden Filmen

2.4.1 Aufbau der Meßapparatur

Die Bestimmung der spontanen Polarisation erfolgt nach der Dreiecksmethode, die auch bei Bulk-Proben in Meßzellen angewandt wird. An die Proben werden Dreickspannungen von 40 bis 140 V mit einer Frequenz von 30 bis 120 Hz angelegt. Nach Kompensation des kapazitiven und des ohmschen Anteils des von der Probe kommenden Signals, wird der verbleibende Peak mittels eines Computers ausgewertet.

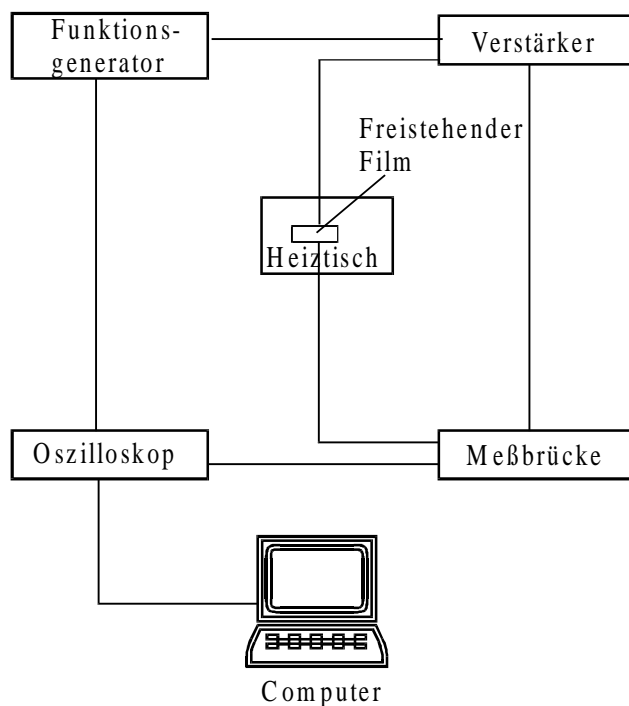


Abb. 2.3

Schematischer Aufbau der Apparatur zur Messung von P_s

Die Apparatur, die von E. Hoffmann entwickelt [47] und schematisch in Abb. 2.3 dargestellt ist, besteht aus einem Kontron Serie 2 Funktionsgenerator, der die Dreiecksspannung erzeugt. Diese Spannung wird durch einen Linearverstärker der Firma Krohn-Hite (Modell 7500) verstärkt und an die Probe geleitet. Das Meßsignal wird durch einen Strom-Spannungswandler geleitet, in dem die bereits erwähnte Kompensation des ohmschen Widerstandes und des kapazitiven Anteils erfolgt. Ein 400 MHz/8 Bit Oszilloskop der Firma LeCroy (Modell 9310M) zeichnet das P_S -Signal auf, von wo es anschließend von einem Computer ausgewertet wird.

Der größte Unterschied zu den Messungen in Zellen ist die Anzahl der schaltenden Moleküle. Daraus resultiert in freistehenden Filmen ein um einen Faktor von $10^5 - 10^7$ kleineres Signal. Aus diesem Grunde muß der U/I – Wandler möglichst nahe an der Probe angebracht sein, damit eine Störstrahlung aus der Umgebung das Meßsignal nicht verfälschen kann. Als Meßelektroden werden zwei Mikroelektroden eingesetzt, die direkt in den Film eingestochen werden. Diese Elektroden sind auf einem beheizten Meßkopf angebracht, der die gleiche Temperatur wie der freistehende Film aufweist. Ein Bild des Meßkopfes findet sich in Abb. 2.4. Diese Methode hat den Vorteil, daß störende Einflüsse schaltender Moleküle aus dem Meniskus ausgeschlossen werden können.

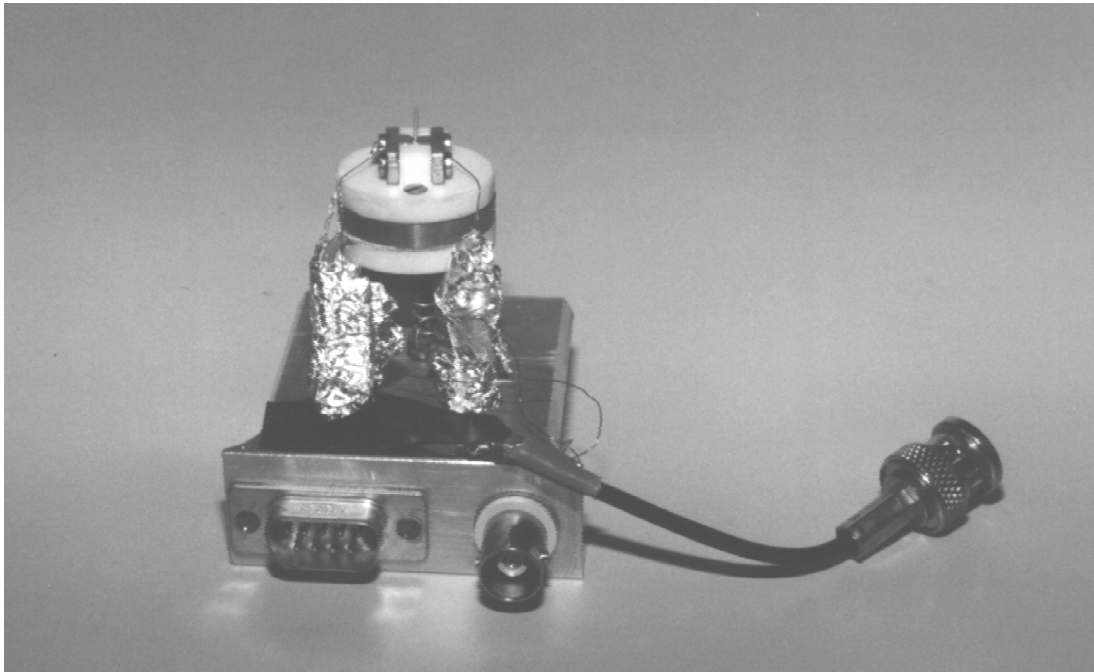


Abb. 2.4

Meßkopf mit eingesetzten Mikroelektroden (nach E. Hoffmann [47])

2.4.2 Durchführung der P_s -Messung

Die freistehenden Filme werden in der smektischen A-Phase bzw. bei Cl 8/5 in der smektischen C^* -Phase gezogen und so lange homogenisiert, bis der Film über die ganze Fläche zwischen den Schneiden homogen ist; anschließend wird die Schichtzahl bestimmt. Es wird dann zuerst auf die Temperatur der ferroelektrischen Phase abgekühlt, bevor die Elektroden in den Film eingestochen werden. Wenn der Film und die Elektroden auf der gewünschten Temperatur einige Minuten temperiert worden sind, wird schließlich ein Dreiecksfeld angelegt und die Messung durchgeführt. Damit die Störungen aus dem Signal herausgefiltert werden, mittelt das Oszilloskop über 100 Messungen mit jeweils 1000 Punkten. Die vom Oszilloskop aufgezeichnete Kurve wird von einem Computer eingelesen und integriert.

Die Polarisationsladung Q_P , die der halben Fläche unterhalb des Peaks entspricht, wird nach folgenden Gleichungen in die spontane Polarisation umgerechnet.

$$P_s = \frac{\int I(t) dt}{2A} = \frac{Q_P}{A} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Die Schaltfläche A setzt sich aus dem Produkt der Dicke der smektischen Schicht $d(\theta)$, der Schichtzahl N und der Elektrodenbreite b_e zusammen.

$$A = d(\theta) \cdot N \cdot b_e \quad \text{Gl. 2.10}$$

Die Schichtdicke lässt sich entweder direkt durch Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmen oder ausgehend von der Schichtdicke d_0 in der S_A -Phase nach folgender Gleichung berechnen:

$$d(\theta) = d_0 \cos\theta \quad \text{Gl. 2.11}$$

2.5 NEXAFS–Spektroskopie an freistehenden Filmen smektischer Flüssigkristalle

2.5.1 Grundlagen

Zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften können verschiedene experimentelle Verfahren herangezogen werden. Diese beruhen auf dem Prinzip der Anregung der Oberflächenmoleküle, die durch Einstrahlen von Licht oder Beschuß mit Elektronen oder Ionen hervorgerufen wird. Informationen über die Oberfläche erhält man durch von der Oberfläche emittierte Teilchen oder durch die von der Oberfläche gestreuten einfallenden Strahlung.

Eine häufig angewandte Methode sind die verschiedenen Varianten der Photoelektronenspektroskopie (PES). Bei diesem Verfahren werden Elektronen durch einfallende Röntgenstrahlung aus dem Molekül emittiert und detektiert. Die kinetische Energie der Elektronen ergibt sich dann nach

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{b}} \quad \text{Gl. 2.12}$$

mit

E_{kin} : kinetische Energie des emittierten Elektrons
 $h\nu$: Energie eines Röntgenquants
 E_{b} : Bindungsenergie

Diese Methoden eignen sich für Oberflächenuntersuchungen, obwohl die Eindringtiefe der eingesetzten Röntgenstrahlung ca. 10 nm beträgt. Entscheidend für die Empfindlichkeit der Messung ist jedoch die Ausdringtiefe der Photoelektronen, die je nach verwendeter Röntgenstrahlung von 0,5 nm bis >1 nm reicht. In der vorliegenden Arbeit

wurde die NEXAFS – Spektroskopie (Near-Edge-X-ray Absorption Fine Structure) eingesetzt, die zu den Phototelektronenspektroskopien zählt.

Das NEXAFS Verfahren, das auch als XANES (X-ray-Absorption Near Edge Structure) bezeichnet wird, benötigt eine Lichtquelle, die es ermöglicht einen bestimmten Wellenlängenbereich kontinuierlich zu durchfahren. Aus diesem Grunde ist die NEXAFS – Spektroskopie erst seit der Entwicklung der Synchrotronstrahlung von großer Bedeutung. Wenn eine Probe einer energetisch kontinuierlich ansteigenden Röntgenstrahlung ausgesetzt wird, erfolgt zunächst eine Anregung der Elektronen in gebundene oder quasigebundene Zustände, bis schließlich eine Emission von Elektronen, also Photoionisation stattfindet. Dieser quasigebundene Zustand oder auch Kontinuumszustand genannte wird durch zwei atomare Potentiale durch Überlagerung von Interferenztermen gebildet. Die entsprechend im Spektrum auftretenden Resonanzen werden als „shape“-Resonanzen bezeichnet. Da die Anregungen in den Kontinuumszustand auf den Übergang in ein σ^* -Orbital zurückzuführen sind, werden diese Resonanzen auch als σ^* -„shape“-Resonanzen oder auch nur als σ -Resonanzen bezeichnet. Eine schematische Darstellung der Vorgänge bei der NEXAFS–Spektroskopie findet sich in Abb. 2.5.

Die Informationen über die Strukturen auf der Oberfläche der untersuchten Probe erhält man durch unterschiedliche Anregungswahrscheinlichkeiten für Resonanzen verschiedener Energie bei gegebenem Einfallswinkel des linear polarisierten Lichtes.

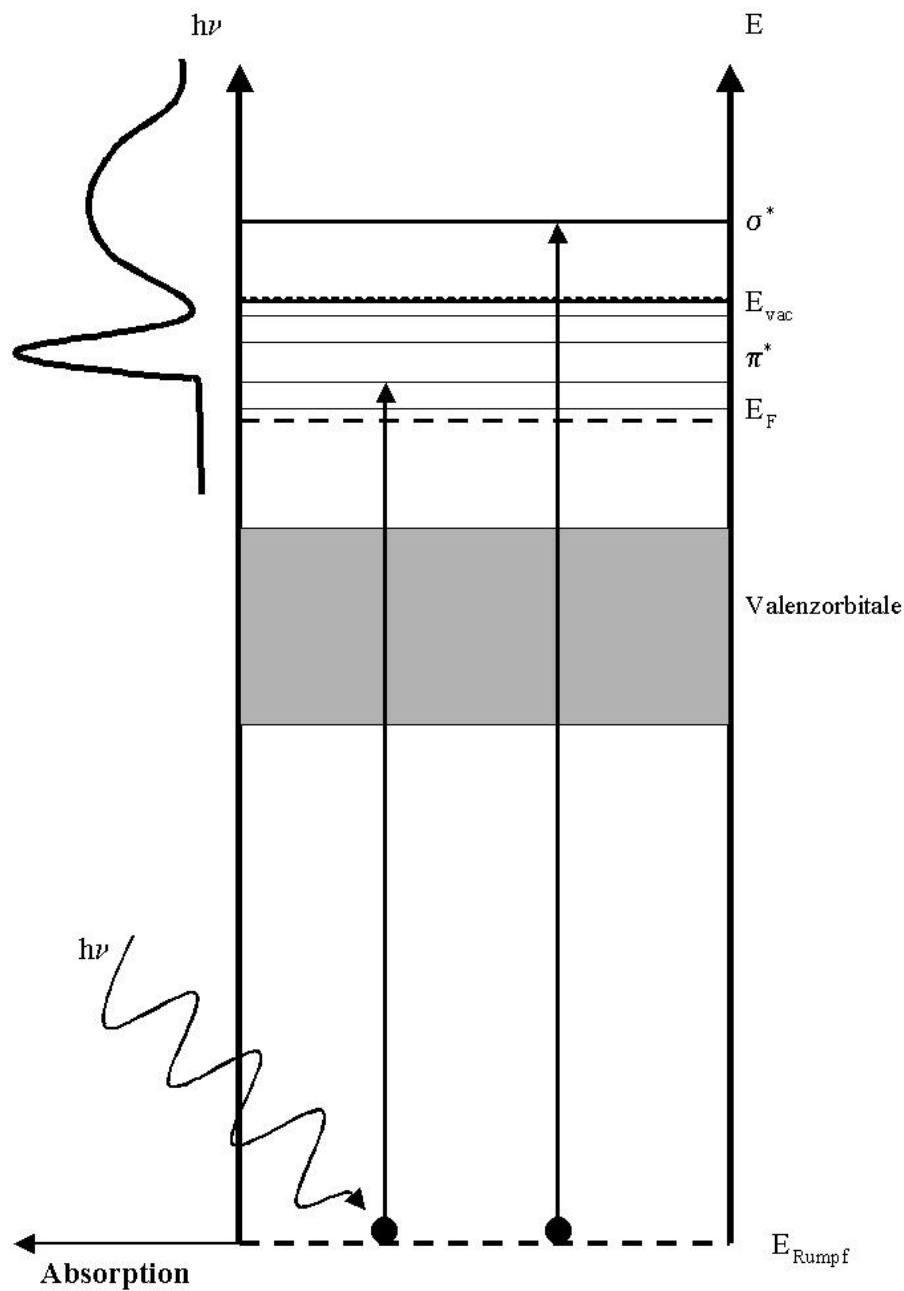


Abb. 2.5

Schematische Darstellung des NEXAFS-Prozesses. Elektronen werden entweder in σ^* -Orbitale, die oberhalb E_{vac} , der Ionisierungsenergie, liegen (σ^* -shape-Resonanzen) oder in gebundene Zustände, die zwischen dem Fermi-Niveau E_F und E_{vac} liegen, angeregt.

2.5.2 Probenpräparation und Durchführung der Messung

Da die NEXAFS-Messungen unter Hochvakuum durchgeführt werden müssen, mußten die FSF zunächst auf ihre Vakuumstabilität hin untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden freistehende Filme von ZLI 3654 bei Raumtemperatur gezogen und in einer Vakuumkammer einem Vakuum von ca. 10^{-5} Pa ausgesetzt. Solange die Filme nicht direkt beim Anpumpen gerissen sind, konnten sie im Vakuum über einen Zeitraum von 12 Stunden unbeschadet gehalten werden. Um die Zerstörung des Films durch das Anpumpen bei der NEXAFS-Messung zu vermeiden, mußten die FSF unter Vakuumbedingungen gezogen werden. Zu diesem Zweck wurde eine Filmhalterung entwickelt, die neben einem Rahmen mit beweglichen Gleitern ein Reservoir für die flüssigkristalline Substanz enthielt (Abb. 2.6).

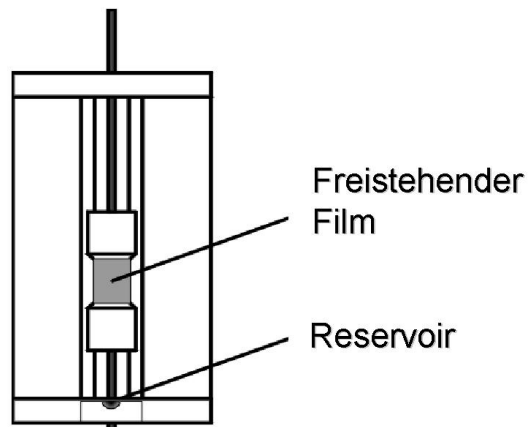
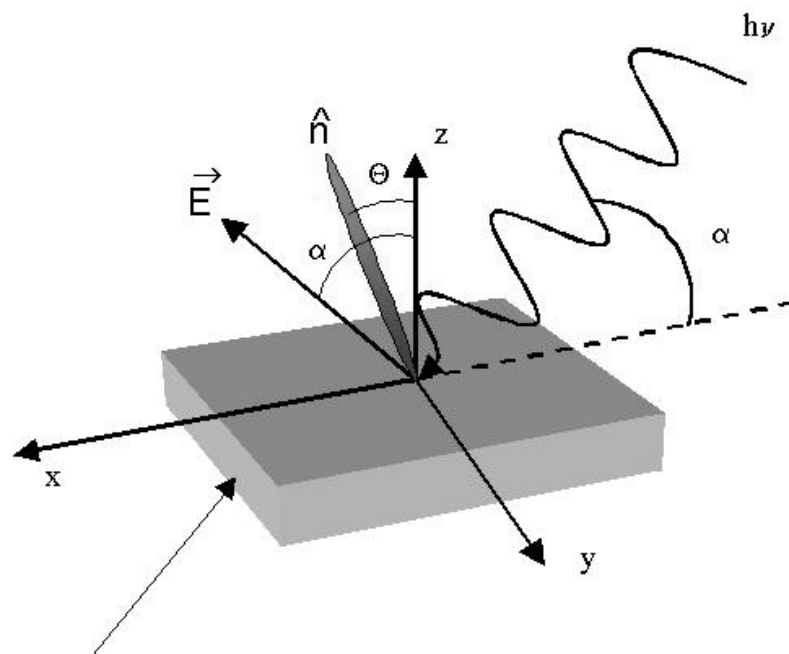


Abb. 2.6

*Filmhalterung mit Reservoir
für NEXAFS-Messungen*

Dieses Reservoir wurde vor der Messung befüllt. Anschließend wurde die Meßkammer geschlossen und evakuiert. Bei einem Druck von ca. 10^{-6} Pa wurde mittels einer Präpariernadel Substanz auf die Schneiden gegeben und

dann der Film gezogen. Nach einer Homogenisierung von ca. 5 Minuten wurde dann mit der eigentlichen Messung begonnen.



Freistehender Film

Abb. 2.7

Schematische Darstellung der Geometrie eines NEXAFS-Experimentes

Die Auswertung basiert auf der Detektion der Photoelektronen, da diese eine geringe Ausdringtiefe (ca. 0,1 nm) haben, die kleiner ist als die Dicke einer smektischen Schicht (2,48 nm). Es gibt die prinzipielle Möglichkeit, die Gesamtelektronenausbeute TEY (Total Electron Yield), die Teilelektronenausbeute PEY (Partial Electron Yield) oder die Augerelektronenausbeute zu detektieren. Bei den vorliegenden Experimenten wurde die Teilelektronenausbeute aufgezeichnet, die nur die Elektronen detektiert, die eine kinetische Energie größer E_{PEY} aufweisen.

Durch diese Methode werden die Elektronen mit kleinen kinetischen Energien, die weniger oberflächenempfindlich sind, nicht aufgezeichnet. Vor der eigentlichen Auswertung der Spektren müssen die Rohspektren noch normiert werden, damit die einzelnen Spektren vergleichbar werden. Die Normierung erfolgt zunächst auf den Ringstrom und anschließend auf die Stufenhöhe im Spektrum.

3 Untersuchungen an CI 8/5

3.1 P_S- Messungen an CI 8/5

Die Auswahl von CI 8/5 als Substanz für die Untersuchungen in freistehenden Filmen erfolgte aufgrund der bereits in Kapitel 1 erwähnten Kriterien, die eine chirale S_C^* -Phase als Grundvoraussetzung, ein hohes P_S im Bulk und eine in einem günstigen Temperaturbereich liegende Phasensequenz umfassen. Die eben genannte S_C^* -Phase ist zwar unabdingbar damit eine Polarisierung gemessen werden kann. Es lassen sich aber nicht aus jeder Verbindung, die eine solche Phase bildet, freistehende Filme herstellen. Zunächst wurde untersucht, ob die Temperaturabhängigkeit der Polarisierung sich in Filmen von CI 8/5 analog zum Verhalten in Zellen verhält.

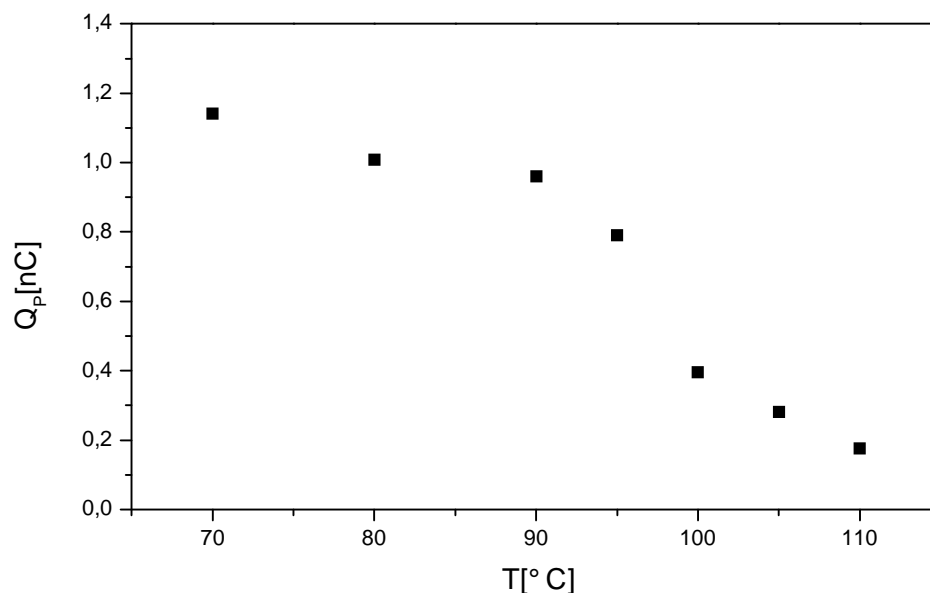


Abb. 3.1

Temperaturabhängigkeit der Polarisationsladung Q_P von CI 8/5; N=1998 Schichten, gemessen nach 60 Minuten Homogenisierung

In Abb. 3.1 ist die Abhängigkeit der Polarisationsladung in einem freistehendem Film über der Temperatur dargestellt. Der Verlauf entspricht dem von der Theorie vorhergesagten [24], was durch folgendes Potenzgesetz ausgedrückt werden kann:

$$P_s \propto (T_C - T)^a, \quad \text{Gl. 3.1}$$

wobei T_C die Phasenübergangstemperatur $S_A(\text{chol.}) \rightarrow S_C^*$ darstellt. Der Exponent ist < 1 . Dieses Verhalten findet sich ganz analog in bulk - Proben. Als problematisch erwies sich bei den Messungen im Feld die Stabilität der Filme bezüglich der Konstanz ihrer Schichtzahl. Bereits das Anlegen kleiner Spannungen hatte zur Folge, daß sehr schnell Substanz von den Gleitern in den Film gezogen und dieser damit in kurzer Zeit über die ganze Fläche inhomogen wurde. Die P_s -Messung wird dadurch unbrauchbar. Dieser Effekt zeigte sich zunächst bei den ersten Messungen mit dickeren Filmen, die eine fast linear steigende Zeitabhängigkeit der Polarisationsladung aufweisen, s. Abb. 3.2.

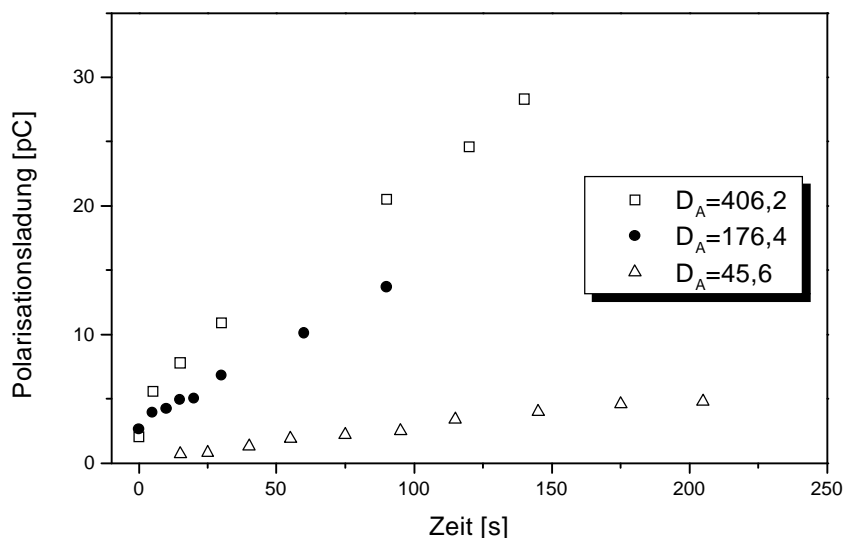


Abb. 3.2

Zeitabhängigkeit der Polarisationsladung eines Films von CI 8/5 mit verschiedenen optischen Dicken D_A zu Beginn der Messung

Dieser Anstieg der Polarisationsladung ist dadurch zu erklären, daß Substanz durch das anliegende elektrische Feld vom Meniskus in den Bereich zwischen den beiden Mikroelektroden gezogen wird. Dieses Verhalten wurde zunächst nur bei dickeren Filmen beobachtet. Wegen ihrer Farblosigkeit ist es hier nicht möglich, die Änderung der Filmdicke unter dem Mikroskop zu beobachten. Dieser Effekt wurde bereits von Hoffmann beobachtet, er trat allerdings bei Verwendung von C7 erst bei größeren Feldstärken auf [47]. Die ungünstige Fließeigenschaft von CI 8/5 wird noch dadurch unterstützt, daß Filme dieser Substanz außerordentlich schlecht homogenisieren. Ein Bild eines solchen Effekts findet sich in Abb. 3.3. Das Auftreten solcher dynamischer Fließvorgänge im Feld ist auf eine Kopplung von Polarisation und Dislokationen zurückzuführen [25]. Durch das Vorhandensein von Stufen in einem nicht völlig homogenen Film wird dieser Effekt noch unterstützt. Die genaue Erläuterung dieses Phänomens ist in Kapitel 3.3 beschrieben.

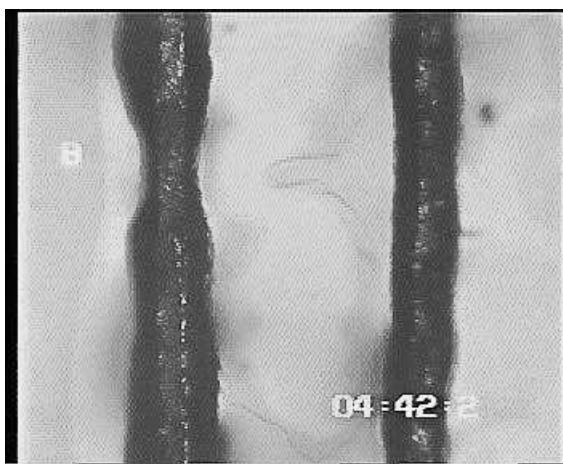


Abb. 3.3

Bild eines freistehenden Films von CI 8/5. Zwischen den Elektroden treten durch die angelegte Wechselspannung „Finger“ auf

3.2 Schichtzahlabhängigkeit von P_s in freistehenden Filmen von CI 8/5

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, sind freistehende Filme von CI 8/5 experimentell schlecht zu handhaben. Dieses bedeutet, daß die Messungen von P_s nach einer längeren Homogenisierungszeit relativ schnell innerhalb weniger Minuten durchgeführt sein müssen, damit die Fläche zwischen den Mikroelektroden nicht inhomogen wird. Die Abhängigkeit der spontanen Polarisation von der Schichtzahl ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

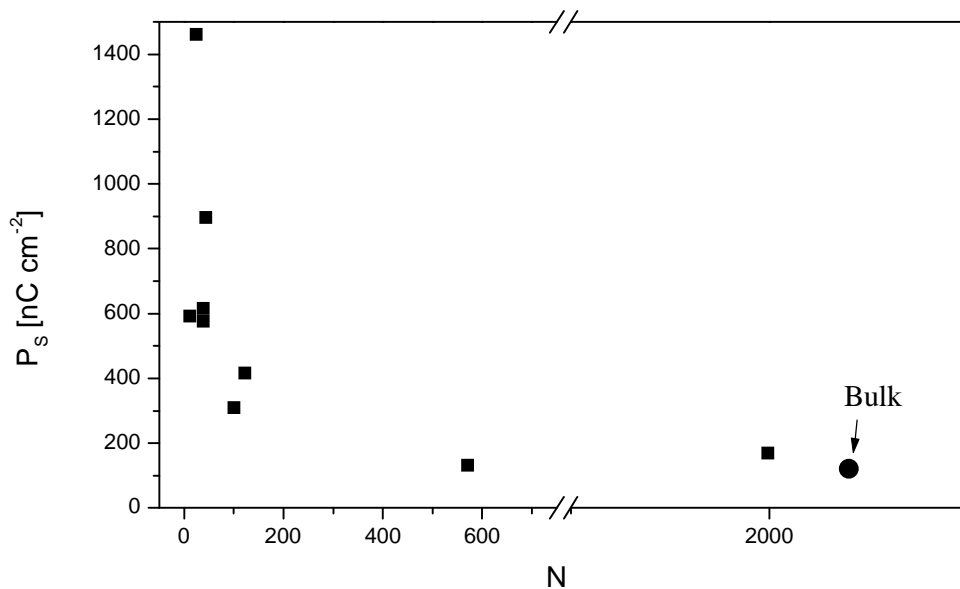


Abb. 3.4

Spontane Polarisation als Funktion der Schichtzahl in freistehenden Filmen von CI 8/5; $T = 80^\circ \text{C}$

Es ist deutlich zu erkennen, daß der Verlauf von P_s oberhalb von 200 Schichten relativ konstant ist und die Größe der Polarisation dem Bulk-Wert entspricht. Unterhalb von ca. 150 Schichten ist jedoch ein Anstieg von P_s zu verzeichnen, der deutlich größer ausfällt als der von Hoffmann beobachtete Anstieg in C7.

Prinzipiell kann jedoch gesagt werden, daß der Anstieg von P_s mit fallender Filmdicke, der durch eine höhere Ordnung in den Randschichten zu erklären ist, kein Vorgang ist, der nur auf eine Substanz beschränkt ist, sondern diesem Verhalten liegt eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zugrunde. Eine eingehendere Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt später zusammen mit den Ergebnissen, die bei den Untersuchungen mit der Substanz AF2 gemacht wurden.

3.3 Kopplung von Polarisation und Dislokationen in freistehenden Filmen

In ferroelektrischen smektischen Flüssigkristallen liegt der Polarisationsvektor \vec{P} orthogonal zum Moleküldirektor und parallel zu den smektischen Schichten. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes können die Polarisation und eventuell vorliegende Dislokationslinien, die auf Stufen im Film zurückzuführen sind, miteinander koppeln und auf diese Weise die Dislokationen verzerren, so daß eine „fingerförmige“ Struktur entsteht (vgl. Abb. 3.3, Abb. 3.5 Abb. 3.7).

Dieser Effekt ist bisher wenig untersucht worden, da smektische Mesogene häufig ionische Verunreinigungen aufweisen, die das Auftreten dieser Kopplung verhindern. Die Verunreinigungen führen zu einer Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Polarisationsladungen. Wenn diese Abschirmung der Wechselwirkungen vermindert wird, ist es möglich, die Kopplung von Polarisation und Dislokationslinien zu beobachten. Ein senkrecht zur Dislokationslinie angelegtes elektrisches Feld sollte zu einer Verformung dieser Linie führen, was in der Wechselwirkung zwischen der Polarisation und dem elektrischen Feld begründet ist. Die Untersuchungen solcher Effekte sind nicht nur rein theoretische Betrachtungen, sondern auch durchaus von anwendungstechnischer Bedeutung, da ferroelektrische Flüssigkristalle als Material für schnellschaltende Displays Verwendung finden und die Kenntnis des Verhaltens dieser Substanzen im elektrischen Feld für solche Zwecke von großer Wichtigkeit ist.

Es ist trotz der ionischen Verunreinigungen möglich gewesen, diese Kopplung von Dislokation und Polarisation in den Substanzen CI 8/5 und C7 experimentell zu beobachten. Wird ein elektrisches Feld senkrecht zur Dislokationslinie angelegt, dann sollte sich diese Linie aufgrund der Wechselwirkung mit dem Feld und der Polarisation verzerren. Zu diesem Zweck wurde ein freistehender Film präpariert und auf die Temperatur der smektischen C*-Phase gebracht. Das Auftreten von Dislokationslinien wurde mittels einer auf einen Heiztisch montierten temperierbaren Nadel herbeigeführt, die von unten in den Film eingestochen wurde und an deren Spitze bereits etwas Substanz aufgebracht war. An diese Nadel wird nun eine elektrische Rechteckspannung angelegt, um die Verzerrungen der Dislokationen zu erzeugen. Der ganze Vorgang wird mit einer Videokamera aufgezeichnet und später digitalisiert und ausgewertet. Die Messungen sind zunächst mit C 7 durchgeführt worden, da dieses Material eine Reihe von Vorteilen gegenüber CI 8/5 bietet: Die Filme von C7 homogenisieren, da eine smektische A-Phase ausgebildet wird, sehr schnell. Des weiteren liegt die Phasensequenz in einem relativ niedrigen Temperaturbereich, der apparativ sehr gut kontrolliert werden kann.

Bei hochfrequenten Wechselfeldern von > 1 kHz sind die Ionen in der Substanz unbeweglich und es sind keine „Finger“ zwischen den Elektroden bzw. um die Nadel herum zu beobachten. Die Abschirmung des Kopplungseffektes durch die Ionen findet also statt.

Bei geringeren Frequenzen beobachtet man jedoch eine Verzerrung des Meniskus zu einer bestimmten Anzahl von „Finger“, so daß eine Art „Blütenstruktur“ („Flower – pattern“) entsteht. Der Effekt, wie er in Abb. 3.5 gezeigt ist, wurde in C7 untersucht. Dieses charakteristische Muster muß auf eine direkte Wechselwirkung von Polarisation und Dislokation zurückzuführen sein, denn der Effekt tritt nicht in der S_A -Phase auf, die keine spontane Polarisation aufweist. Der Einfluß der Dislokationen ist sichtbar, da die verschiedenen Stufen um die Nadel im Mikroskop beobachtet werden können. Die ionische Abschirmung kann man indirekt dadurch erklären, daß bei hohen Frequenzen oder beim Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes kein Effekt auftritt.

Auf molekularer Ebene kann man das Auftreten dieser fingerartigen Strukturen durch folgende Überlegungen erklären. Beim Umschalten der Wechselspannung bewegen sich die in der Probe vorhandenen Ionen für eine kurze Zeit und heben somit die elektrische Abschirmung auf, so daß der eben erläuterte Kopplungseffekt auftreten kann.

Es zeigte sich, daß mit zunehmender Spannung, die an die Nadel angelegt wurde, die Anzahl der Finger um die Nadel anstieg. Der Effekt trat sowohl in C7 als auch im CI 8/5 auf. Die weiteren Untersuchungen wurden jedoch mit C7 vorgenommen, da diese Substanz leichter als freistehender Film zu präparieren und zu handhaben ist.

Theoretisch kann dieses Phänomen der Bildung der „Blütenstruktur“ über die Betrachtung der freien Energie erklärt werden.

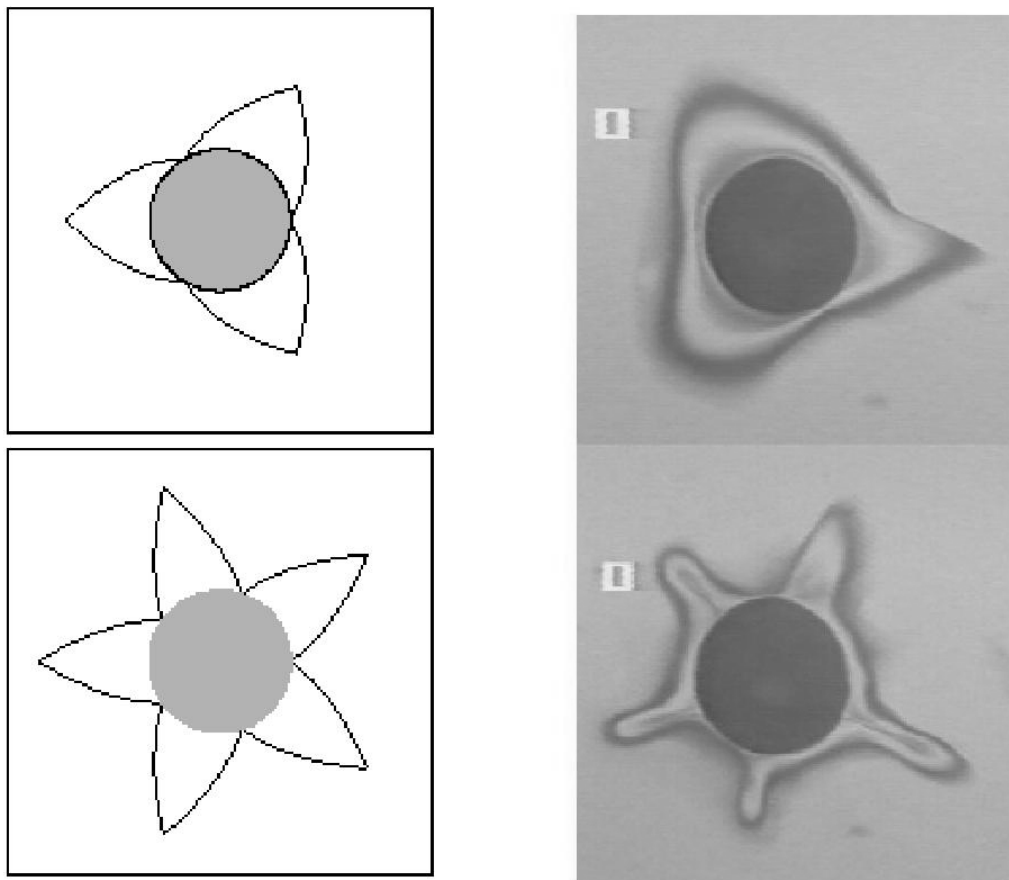


Abb. 3.5

Die rechte Hälfte des Bildes zeigt die Ansicht eines freistehenden Films von C7 in der smektischen C^* -Phase mit eingestochener Nadel, an die eine Spannung von 20 V (oben) und 60 V (unten) angelegt ist. Die linke Schemazeichnung zeigt die Form, wie sie von der Theorie [25] vorausgesagt wird.

Holyst und Poniewierski [25] stellten die freie Energie F_I der Wechselwirkungen in Form der Differenz zwischen der freien Energie des Systems mit der Dislokationslinie und der freien Energie des Systems ohne Dislokation auf. Die Gleichung sieht dann folgendermaßen aus:

$$F_I = -\oint (P_I |\vec{E} \cdot d\vec{l}| - P_I |\vec{E}| \cdot |d\vec{l}|) \quad \text{Gl. 3.2}$$

Hierbei stehen P_l für das Dipolmoment je Einheitslänge und l für die Einheitslänge. Unter Berücksichtigung der zur Verzerrung der Dislokationen erforderlichen Energien und der Minimierung der freien Energie werden anschließend die freien Energien der Dislokationen berechnet, die in erster Näherung proportional zur Anzahl der Disklinationen ist. Es können qualitativ folgende Voraussagen über das Ausmaß der Dislokations-Polarisations-Kopplung gemacht werden: Bei kleinen Spannungen bleiben die Dislokationen zirkular um die Nadel angeordnet, bis bei einer bestimmten Spannung die beobachtete „Fingerstruktur“ auftritt. Bei weiterer Erhöhung der Spannung nimmt die Zahl der Finger zu. Ein Vergleich der theoretischen Voraussagen mit den experimentellen Ergebnissen findet sich in den Abbildungen 3.4 und 3.5.

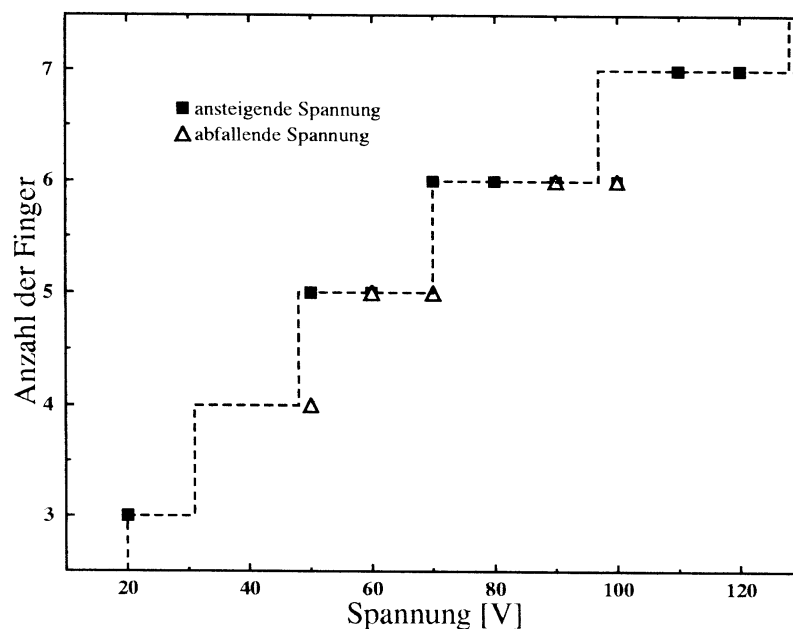


Abb. 3.6

Anzahl der Finger in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei steigender und fallender Spannung. Die gestrichelte Linie zeigt den von der Theorie [25] erwarteten Verlauf.

Wie bereits erwähnt, wurden diese Untersuchungen aus praktischen Erwägungen zunächst mit C7 durchgeführt. Diese Experimente sind auch mit CI 8/5 durchgeführt worden, da an dieser Substanz der Effekt zuerst beobachtet wurde. An CI 8/5 wurden qualitativ die gleichen Ergebnisse erzielt. Ein Bild eines „flower-patterns“ von CI 8/5 findet sich in Abb. 3.7. Die Zahl der auftretenden Finger an der Nadel war jedoch bei Spannungen von 20 bis 120 Volt größer als beim C7 (2 bis 16 Finger). Dies ist höchstwahrscheinlich durch die niedrige Dislokationsenergie in CI 8/5 zu erklären, die kleiner als in C7 zu sein scheint. Darüberhinaus weist CI 8/5 keine smektische A – Phase auf, sondern es tritt ein direkter Phasenübergang von cholesterisch zu smektisch C* auf. Die Beobachtungen des Meniskus lassen außerdem vermuten, daß CI 8/5 viskoser und weniger elastisch ist als C7.

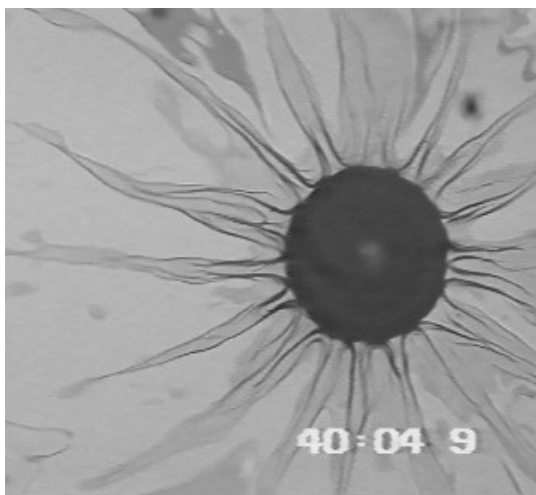


Abb. 3.7

„Flower-pattern“ eines Films von CI 8/5 mit einer angelegten Spannung von 80 V

4 Untersuchungen an AF 2

4.1 Messungen in Zellen

Bevor das elektrische Verhalten von AF 2 in freistehenden Filmen untersucht worden ist, sind Messungen der spontanen Polarisation in EHC-Zellen durchgeführt worden, die einen ersten wichtigen Anhaltspunkt über die Eignung dieser Substanz für Messungen in Filmen geben. Die spontane Polarisation von AF 2 in Abhängigkeit von der Temperatur wurde anhand der Dreiecksmethode ermittelt und ist in Abb 4.1 dargestellt. Die Phasenfolge von AF 2 umfaßt nach Vij et al. – aus der isotropen Phase kommend – eine smektische A und C^{*} - Phase, an die sich eine ferrielektrische und eine antiferroelektrische Phase anschließen [26]. Die beiden letztgenannten sind nicht durch DSC-Messungen erkannt worden, sondern wurden durch konoskopische Untersuchungen identifiziert.

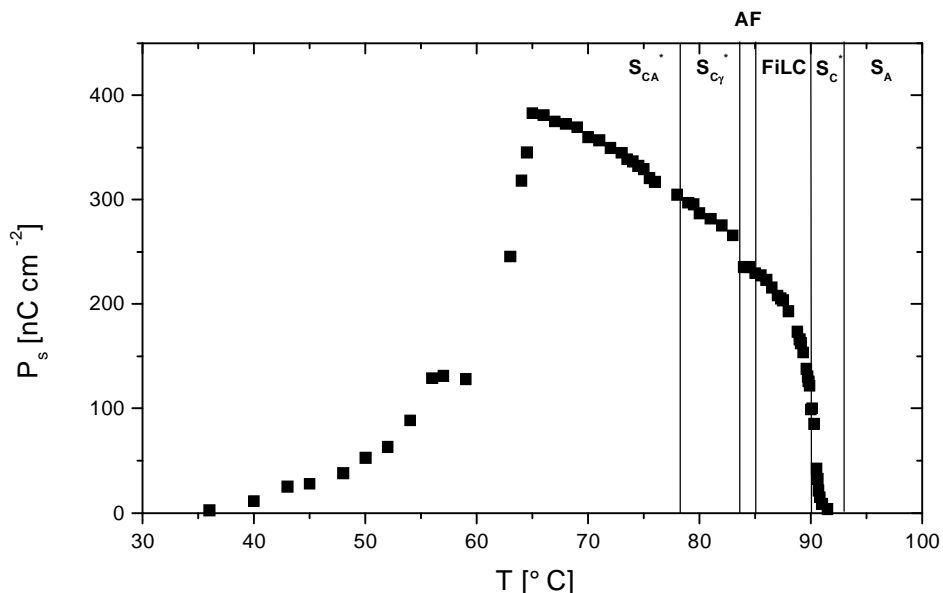


Abb. 4.1

Spontane Polarisation von AF 2 in EHC-Zellen als Funktion der Temperatur. Die senkrechten Linien grenzen die verschiedenen smektischen Phasen nach [26] ab.

Der Verlauf der $P_S(T)$ Kurve zeigt deutlich den Phasenübergang zwischen den ferro-, ferri- und antiferroelektrischen smektischen Phasen. Der maximale Wert der spontanen Polarisierung von annähernd 400 nCcm^{-2} läßt den Schluß zu, daß AF 2 sich prinzipiell für eine Verwendung als Meßsubstanz für freistehende Filme eignet. Der deutliche Abfall der P_S -Werte bei ca. 65°C liegt an der höhergeordneten antiferroelektrischen smektischen C_A -Phase, die unterhalb von $78,3^\circ \text{C}$ auftritt und ein komplettes Durchschalten der Moleküle verhindert. Dieses Verhalten findet man auch in anderen ferroelektrischen Flüssigkristallen, sowohl in Mischungen als auch in Einstoffsystemen, wenn höher geordnete smektische Phasen (z.B. I- oder F-Phasen) vorkommen, die innerhalb der Schicht noch zusätzliche Ordnungszustände aufweisen.

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, ist ein hoher Wert der spontanen Polarisierung unerlässlich, damit überhaupt Messungen in Filmen durchgeführt werden können. Der Verlauf der Kurve in Abb. 4.1 zeigt allerdings auch deutlich, daß die Werte für P_S in der smektischen C^* -Phase sehr niedrig sind. Es kann daher sinnvoller sein, die Polarisierung in einer anderen Phase zu untersuchen, um verlässliche Meßwerte zu bekommen. Die Messung eines ferroelektrischen Schaltpeaks ist allerdings auch in ferrielektrischen Phasen möglich, wenn die angelegte Spannung und die Frequenz des Wechselfeldes hinreichend groß genug sind [27].

4.2 Messungen in freistehenden Filmen von AF2

Zunächst soll die Stabilität der freistehenden Filme von AF 2 hinsichtlich der mechanischen und der zeitlichen Belastung erläutert werden. Im Gegensatz zum von Hoffmann [22] untersuchten C7, das sehr schnell innerhalb weniger Minuten homogene Filme bildet, homogenisiert AF 2 außerordentlich schlecht und ein neu gezogener Film benötigt mindestens ein bis zwei Stunden, bis er über die ganze Fläche homogen ist. Nach dieser Zeit ist er jedoch außerordentlich stabil gegen mechanische Belastungen, so daß die Handhabung dann relativ problemlos ist. Der bereits in Kapitel 1.1.2 erwähnte Polymorphismus zahlreicher smektischer Phasen macht es erforderlich, zunächst das Schaltverhalten dieser Substanz eingehender zu betrachten.

4.2.1 Schaltverhalten von AF 2

In Abb. 4.2 ist der Schaltpeak von AF 2 als Funktion der Temperatur in einem freistehendem Film aus 120 Schichten dargestellt.

Bei 90° C wird nur ein kleiner, sehr breiter Peak beobachtet. Es treten dann bei fallender Temperatur zwei Peaks auf, von denen der zweite bei weiter fallender Temperatur zugunsten eines großen Peaks bei 85° C verschwindet. Bei 81° C tritt dann die übliche Form eines ferroelektrischen Schaltpeaks auf. Unterhalb von 80° C war es nicht möglich, irgendeinen Schaltvorgang mit der verwendeten Apparatur zu beobachten.

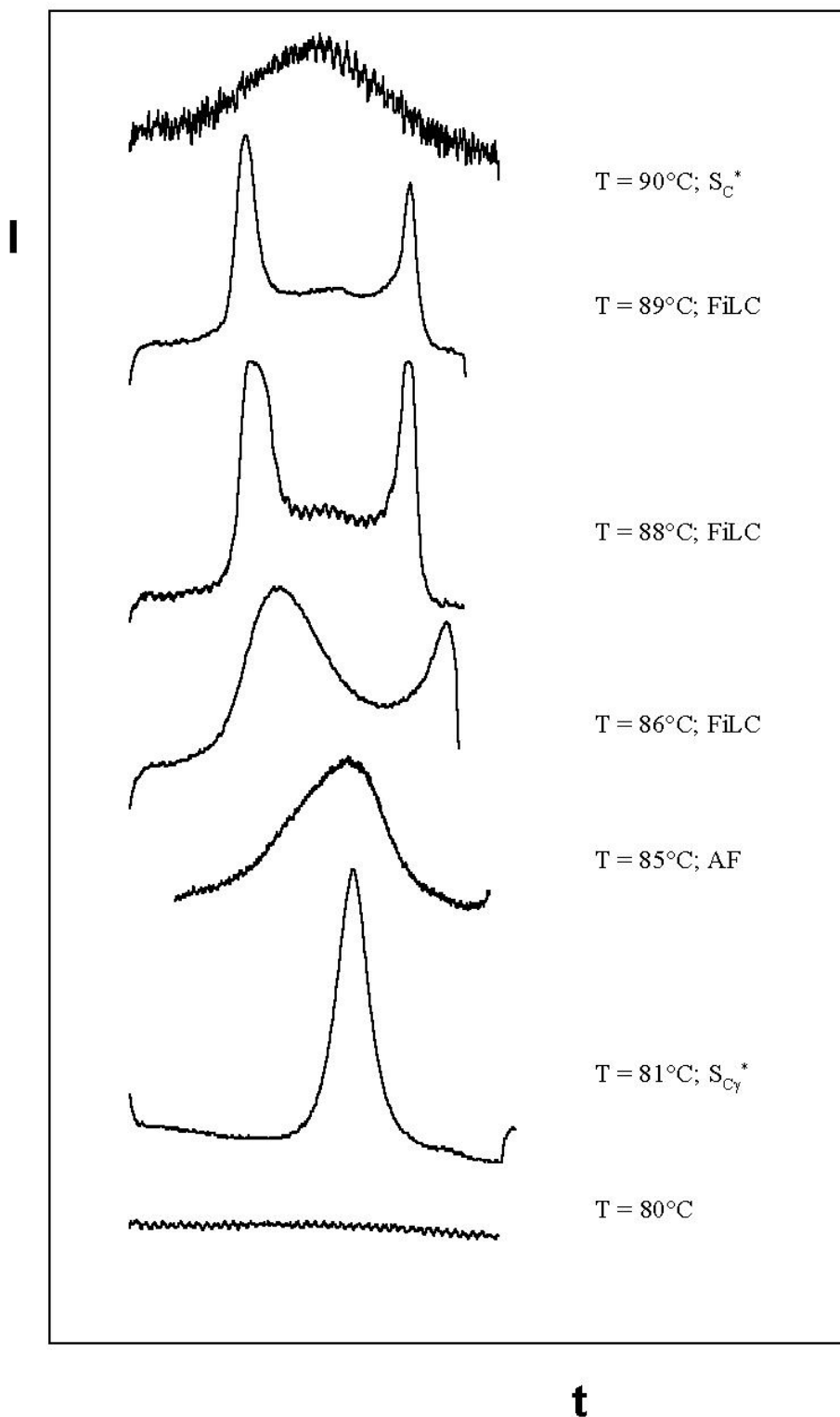


Abb. 4.2

Schaltpeaks $I(t)$ von AF 2 in einem Film von 120 Schichten bei verschiedenen Temperaturen

Es ist zu vermuten, daß der Doppelpeak bei 88 und 89° C die Folge eines antiferroelektrischen Schaltens ist, das aus einem Übergang zwischen einer ferroelektrischen (FO-), antiferroelektrischen (AF) und der zweiten ferroelektrischen (FO+) Struktur resultiert. Eine schematische Abbildung dieser Strukturen, wie sie zunächst von Fukuda et al. erklärt worden ist, ist in Abb. 4.3 dargestellt [28].

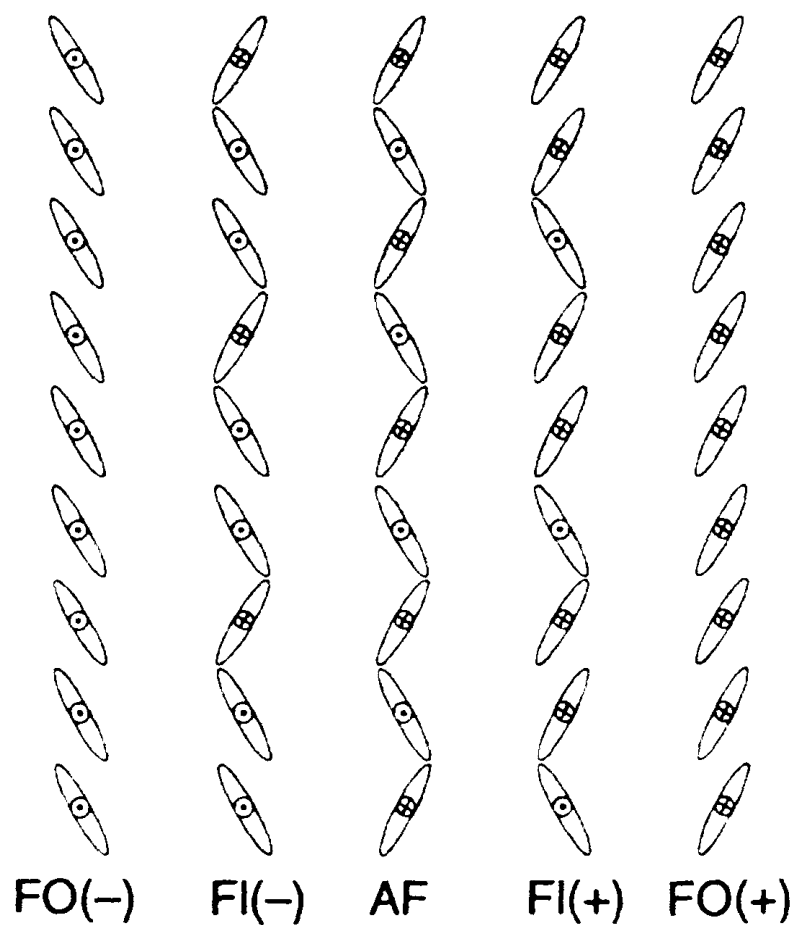


Abb. 4.3

Schematische Darstellung der Molekulanordnungen nach Fukuda et al. [28] in ferro-, ferri- und antiferroelektrischen smektischen Flüssigkristallen.

Der ferroelektrische Peak geht auf einen Schaltvorgang zwischen FO(-) und FO(+) zurück. Beim antiferroelektrischen, tristabilen Schalten findet eine Umorientierung nach $FO(-) \leftrightarrow AF \leftrightarrow FO(+)$ statt und zuletzt verläuft bei den ferrielektrischen Prozessen das tetrastabile Schalten zwischen diesen Zuständen: $FO(-) \leftrightarrow FI(-) \leftrightarrow FI(+) \leftrightarrow FO(+)$.

Es ist jedoch auffällig, daß bei dem antiferroelektrischen Schalten in Abb. 4.2 der Peak nicht auf die Basislinie zurückgeht, sondern auf einem Niveau $I > 0$ bleibt. Es kann vermutet werden, daß sich unter diesem Bereich ein weiterer Peak verbirgt, der einem tetrastabilen ferrielektrischen Schalten zwischen den in Abb. 4.3 dargestellten Strukturen zugrunde liegt. Die Vermutung, daß ferrielektrisches Verhalten auftritt, beruht auf den Ergebnissen der konoskopischen Messungen, die für diesen Temperaturbereich eine solche Phase identifizieren [26].

Ein solcher Peak, der auf tetrastabiles Schalten zurückgeht, wurde in einem Film von acht Schichten beobachtet und ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die Schaltprozesse zwischen den Strukturen, die diesen Peaks zugrunde liegen, sind bereits schematisch in Abb. 4.3 dargestellt. Sie werden an späterer Stelle noch genauer erläutert.

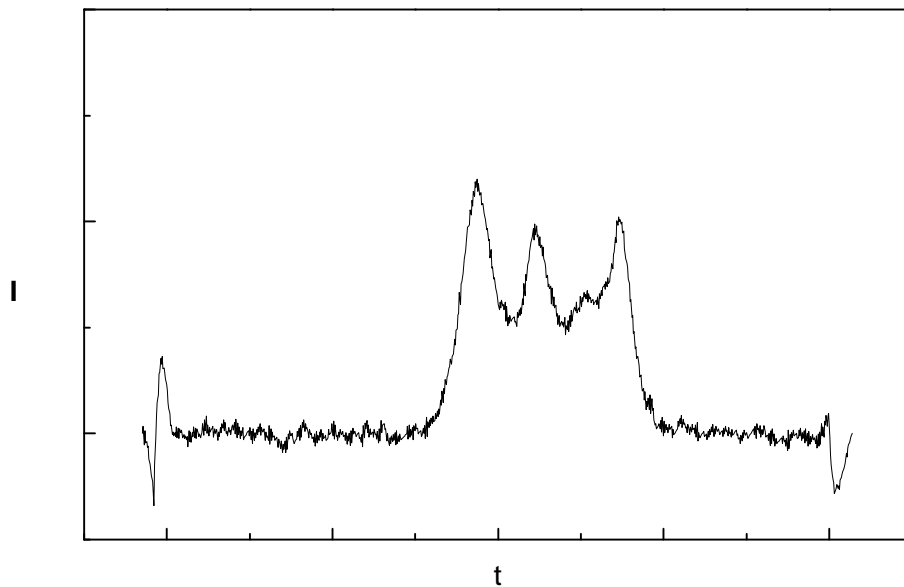


Abb. 4.4

Ferrielektrischer Schaltpeak in einem Film von AF 2 ($N=8$ Schichten, $T=88^\circ\text{C}$)

Das Auftreten eines solchen Dreifachpeaks bei kleineren Schichtzahlen ($N=8$ verglichen mit $N=120$ Schichten) läßt die Vermutung zu, daß es sich hierbei um einen Effekt handelt, der ausschließlich bei sehr dünnen Filmen auftritt, denn im 120 Schichten Film waren ja nur zwei Peaks zu sehen. Aus diesem Grunde wurde die Peakform in Abhängigkeit von der Schichtzahl untersucht. Das Ergebnis dieser Experimente ist in Abb. 4.5 aufgeführt.

Bei dieser schichtzahlabhängigen Messung tritt jedoch der Dreifachpeak nicht mehr auf. Bei Filmen mit weniger als 80 Schichten existiert nur noch ein Peak bei der Temperatur der ferrielektrischen FI-Phase. Es scheint also eine der beiden Messungen zu einem nicht korrekten Ergebnis geführt zu haben. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wie bereits bei Cl 8/5 beobachtet wurde, handelt es sich bei diesem Effekt um ein zeitabhängiges Phänomen.

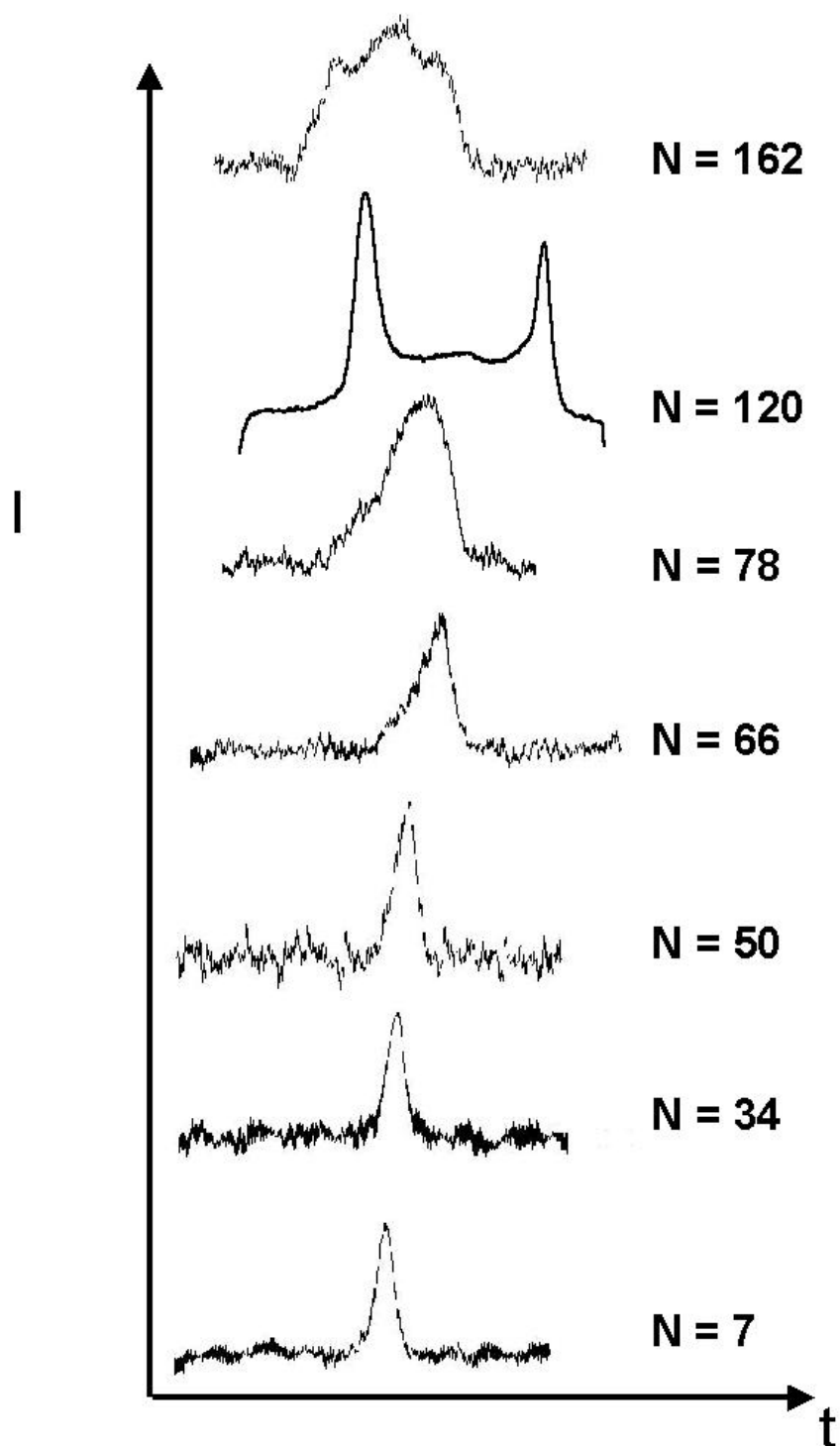


Abb. 4.5

Abhängigkeit der Schaltpeaks von der Schichtzahl in der ferrielektrischen FI-Phase; $T=88^\circ\text{C}$

Aufgrund der schlechten Homogenisierung von AF 2 wurden die Schaltpeaks in Abb. 4.5 nach einer Homogenisierungszeit von mindestens einer Stunde aufgenommen. Der Dreifachpeak, der das ferrielektrische Schalten anzeigt, wurde jedoch schon wenige Minuten nach dem Ziehen des Films aufgenommen, nachdem eine hinreichend große Fläche des Films homogen war. Dieser deutliche Unterschied in den Zeitpunkten der Messungen war Anlaß zu Versuchen, die Zeitabhängigkeit des Schaltpeaks zu untersuchen. Diese Abhängigkeit ist Abb. 4.6 für einen dünnen Film und in Abb. 4.7 für einen dicken Film dargestellt.

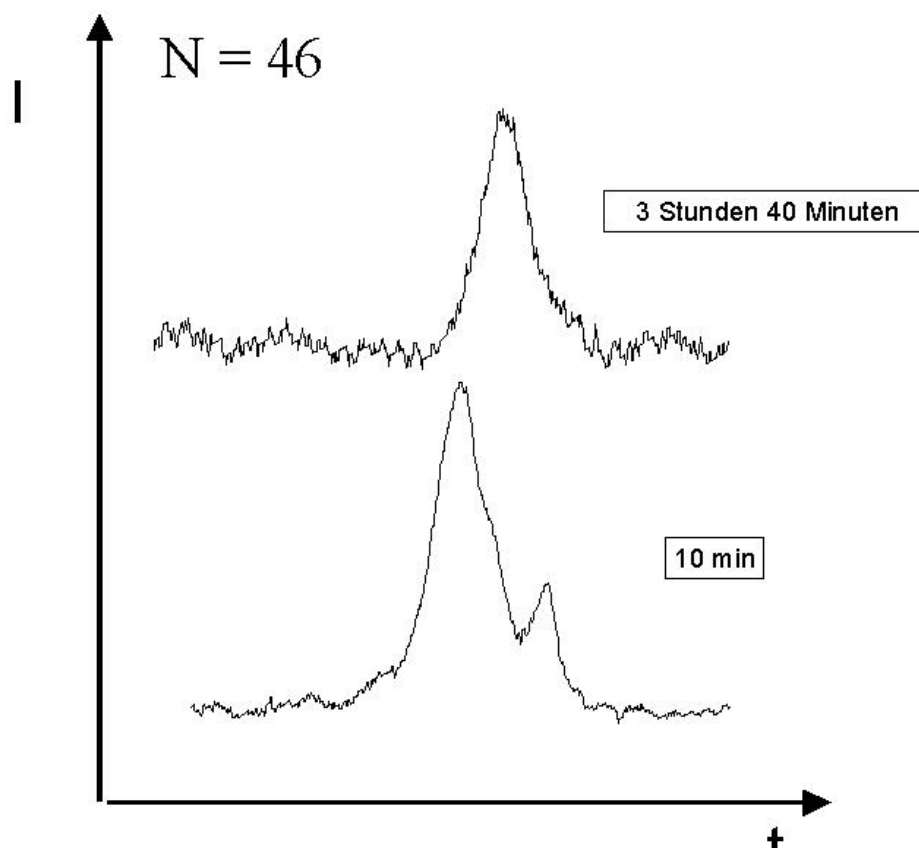


Abb. 4.6

Schaltpeak eines Films mit 46 Schichten von AF 2 bei 88° C, aufgenommen 10 bzw. 220 Minuten nach Ziehen des Films

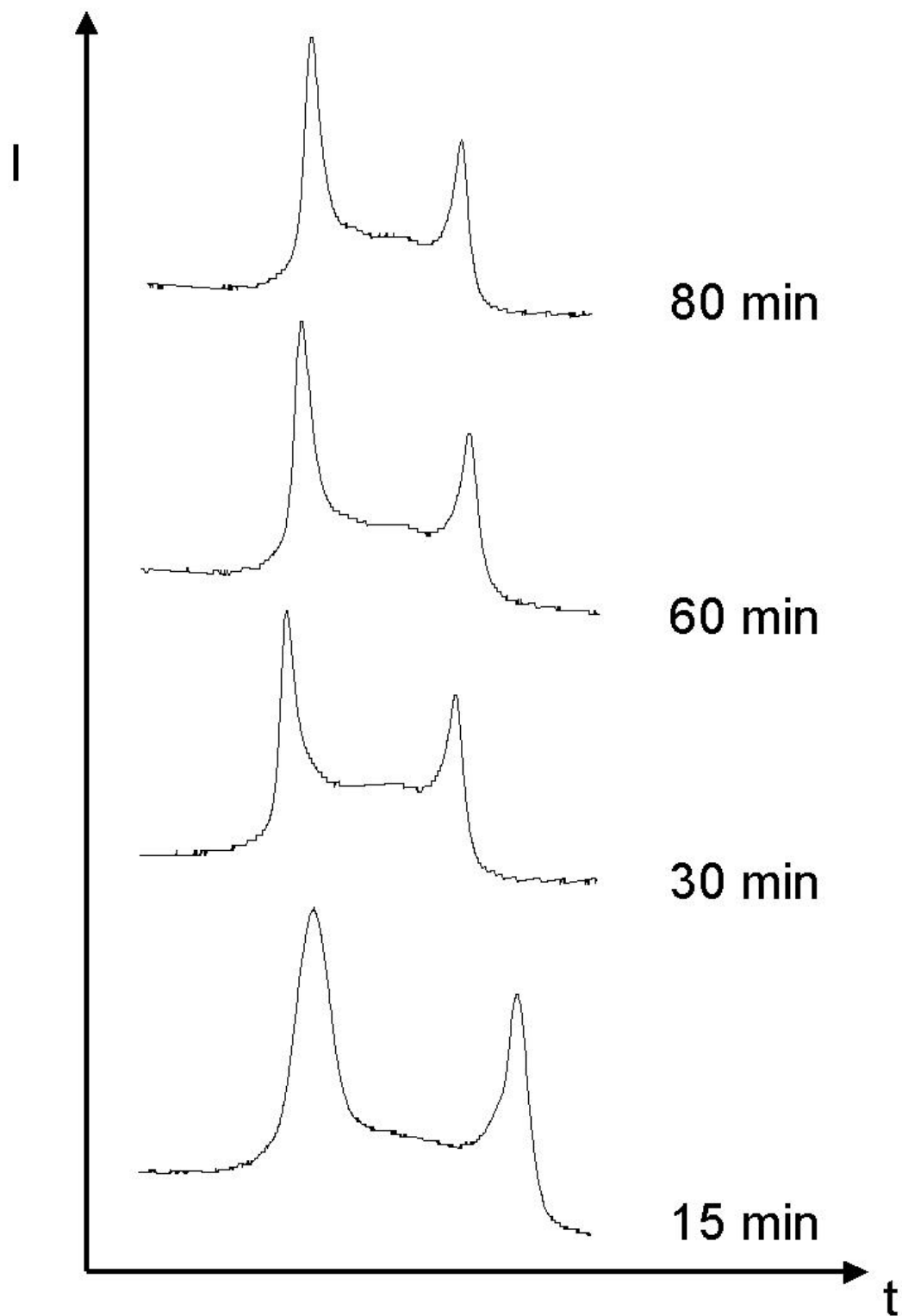


Abb. 4.7

*Zeitabhängigkeit des Schaltpeaks eines Films von AF 2 mit 1146 Schichten
bei $T=88^\circ \text{C}$*

Es ist deutlich zu erkennen, daß in dem dünnen Film mit 46 Schichten der zweite Peak nach 220 Minuten verschwunden ist. Es ist hier also genau so ein Verhalten zu beobachten, wie es in Abb. 4.5 dargestellt ist, dünne Filme weisen nach einer gewissen Zeit nur einen Schaltpeak auf. In Abb. 4.7 bleibt hingegen die Form des Schaltpeaks weitgehend konstant, man findet ein Verhalten, wie es in Bulk-Proben vorkommt und wie es für derartige dicke Filme im allgemeinen auch erwartet wird.

4.2.2 Diskussion des Schaltverhaltens

Dem beobachteten Schaltverhalten muß offensichtlich ein Oberflächeneffekt zugrunde liegen. Diese Schlußfolgerung ergibt sich aus den Ergebnissen der Experimente zur Schichtzahlabhängigkeit des Schaltens sowie aus der Veränderung der Form des Schaltpeaks mit der Zeit. Es ist nur in den Experimenten mit dünnen Filmen, bei denen Oberflächeneffekte überhaupt erst zum Tragen kommen, zu einer Abweichung von den Ergebnissen gekommen, wie sie in dicken Filmen oder im Bulk gefunden werden.

Die entscheidende Größe in diesem Zusammenhang muß ganz offensichtlich die Oberflächenspannung γ sein. Sie ist verantwortlich für die Stabilität der Filme; durch ihren Einfluß können die gefundenen Effekte an den freistehenden Filmen erklärt werden.

Experimente von Gruler, Eberhardt und Burkart haben gezeigt, daß es bei verschiedenen Substanzen Stunden dauern kann, bis nach der Präparation eines freistehenden Films die Oberflächenspannung einen konstanten Wert

erreicht hat [29]. Dieser Effekt kann das zeitliche Verhalten der Schaltpeaks erklären.

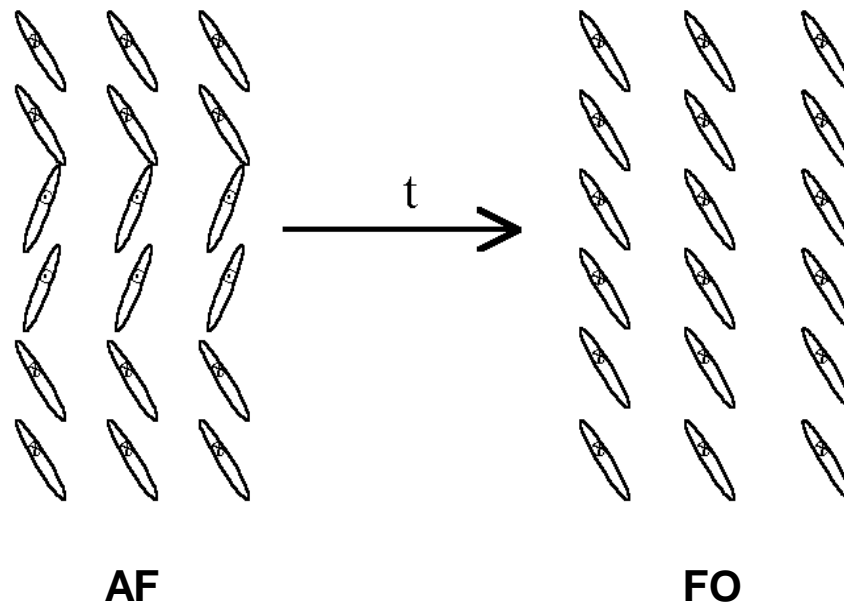


Abb. 4.8

Schematische Darstellung der möglichen Zeitabhängigkeit der Schichtstruktur eines Films mit $N=6$ Schichten in der AF-Phase direkt nach der Präparation (links) und nach einer Zeit t (rechts). Durch den Anstieg der Oberflächenspannung beim Ziehen des Films bildet sich zunächst eine antiferroelektrische AF-Phase, die nach Vij et al. aus Blöcken zu je zwei Schichten besteht, die entgegengesetzt getiltet sind [30].

Das Schalten der Moleküle kann man an folgenden Modellen deutlich machen. Das ferroelektrische Schalten wird beschrieben durch das Hin- und Herschalten zwischen zwei getilteten Molekülstrukturen FO (-) und FO (+), die schematisch in Abb. 4.3 dargestellt sind.

Im Falle des antiferroelektrischen Schaltens muß das in Abb. 4.3 dargestellte Modell von Fukuda etwas modifiziert werden. Nach den von Vij vorgeschlagenen Molekülanordnungen in der AF – Phase sind die Moleküle nicht von Schicht zu Schicht alternierend getiltet, sondern es handelt sich um

eine abwechselnde Tiltrichtung von „Blöcken“ zu je zwei Schichten [30]. Schematisch wäre der Schaltvorgang dann nach der Abb. 4.9 zu verstehen. Hierbei muß jedoch erwähnt werden, daß die Bezeichnungen von Fukuda und Vij für die einzelnen Phasen unterschiedlich ist. Fukuda bezeichnet die antiferroelektrische Phase, in der die Moleküle von Schicht zu Schicht alternierend getiltet sind als AF-Phase, diese Phase wird von Vij jedoch als SmC_A^* -Phase bezeichnet. Wird im Verlauf der Diskussion der Ergebnisse die Bezeichnung AF verwendet, dann ist damit die laut Phasendiagramm unterhalb der Temperatur der ferrielektrischen FI-Phase liegende AF-Phase (vgl. Abb 4.1) gemeint.

Für ferrielektrische Phasen gibt es nach Fukuda ein Modell, nach dem auf zwei in die gleiche Richtung getiltete smektische Schichten eine in die andere Richtung gekippte Schicht folgt (vgl. Abb. 4.3). Nach dem Modell von Vij gibt es bei der Substanz AF 2 eine Abfolge von drei in die gleiche Richtung gekippten Schichten zu einer entgegengesetzt gerichteten.

Es ist also ein tetrastabiles Schalten zwischen vier Zuständen möglich. Eine mögliche Molekülanordnung bei diesem Vorgang ist in Abb. 4.10 dargestellt.

Die Untersuchungen von Gruler und Burkart haben gezeigt, daß die Oberflächenspannung ansteigt, wenn die Oberfläche eines Films durch Auseinanderziehen der Gleiter vergrößert wird. Wird die Expansion der Filmfläche gestoppt, dann nimmt der Wert der Oberflächenspannung wieder langsam ab. Findet das Ziehen des Films hinreichend langsam statt, dann verändert sich die Anzahl der smektischen Schichten im Film nicht. Daraus

folgt, daß es einen Fluß von Molekülen aus dem Meniskus in den Film geben muß.

Wird also kurz nach dem Ziehen des Films eine P_S -Messung durchgeführt, befinden sich Film und Meniskus noch nicht im Gleichgewicht. Es ist in diesem Zustand offensichtlich möglich, daß ein tristabiler oder ein tetrastabiler Schaltvorgang stattfinden kann, wie er in Bulk-Proben abläuft. Liegen dann Meniskus und Film im dynamischen Gleichgewicht vor, dann bildet sich anscheinend eine Molekülanordnung analog der ferroelektrischen smektischen C^* -Phase aus, die nur bistabiles Schalten zuläßt (Abb 4.8).

Es kann also hier die Hypothese aufgestellt werden, daß infolge von Oberflächeneffekten sich zeitabhängig eine Strukturänderung in den Oberflächenschichten vollzieht. Dieses läuft in der Weise ab, daß sich beim Ziehen des Films durch den Anstieg der Oberflächenspannung eine antiferroelektrische oder sogar ferrielektrische Struktur ausbilden kann, die sich mit Einstellung des Gleichgewichts (und damit einhergehender Abnahme der Oberflächenspannung) nach einiger Zeit wieder in eine ferroelektrische FO-Struktur umorientiert.

Ein weiterer Erklärungsansatz basiert auf Experimenten von Huang et al., in denen die Oberflächenspannung verschiedener freistehender Filme in der S_A - und der antiferroelektrischen S_{Ad} -Phase untersucht wurde. Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß die Oberflächenspannung in der aus Doppelschichten gebildeten antiferroelektrischen Phase (AF vgl. Abb. 4.8) um etwa 25 % über denen der smektischen A-Phase liegt [31].

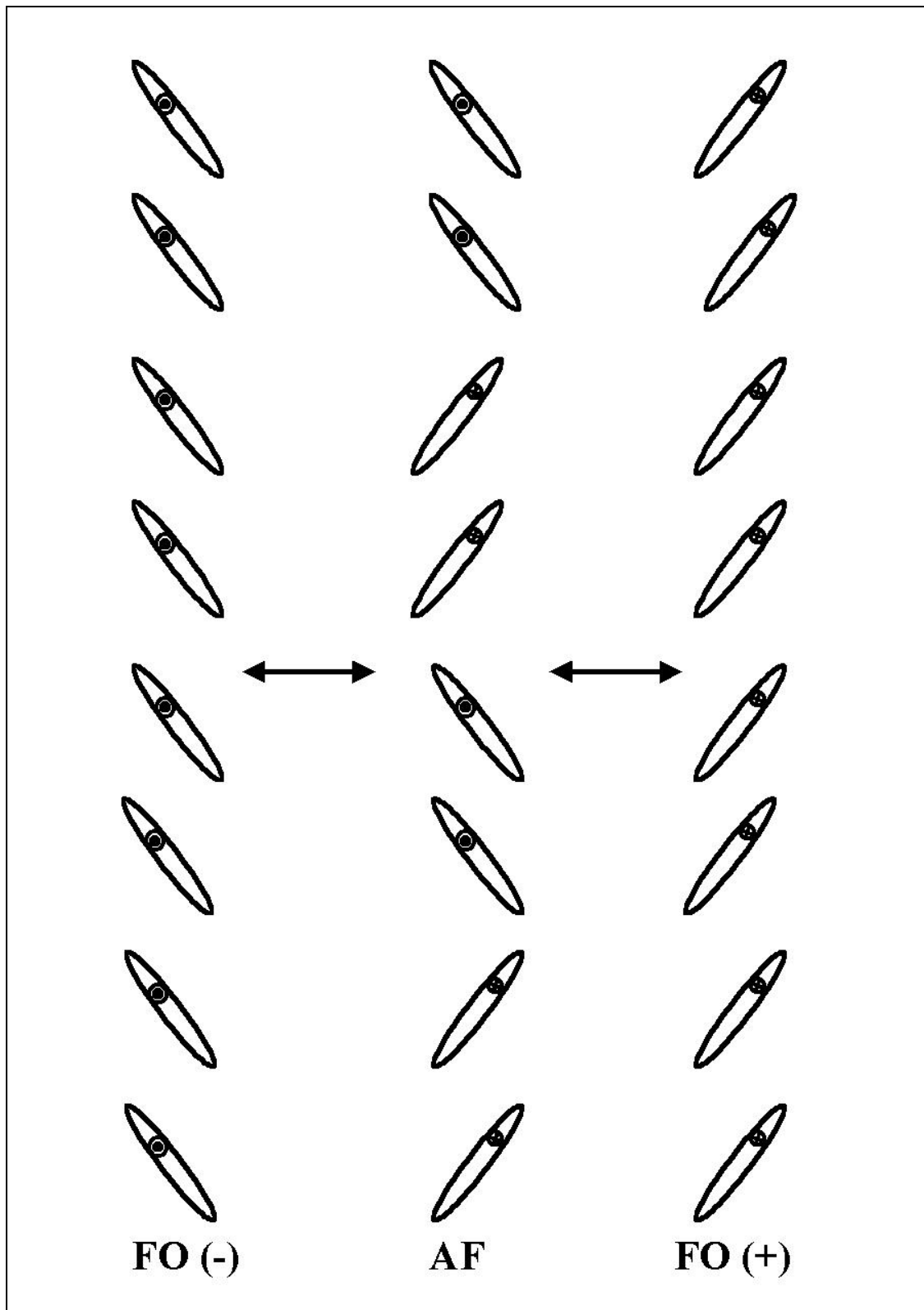


Abb. 4.9

Schematische Darstellung des antiferroelektrischen Schaltens basierend auf der vorgeschlagenen Geometrie der AF-Phase nach Vij [30].

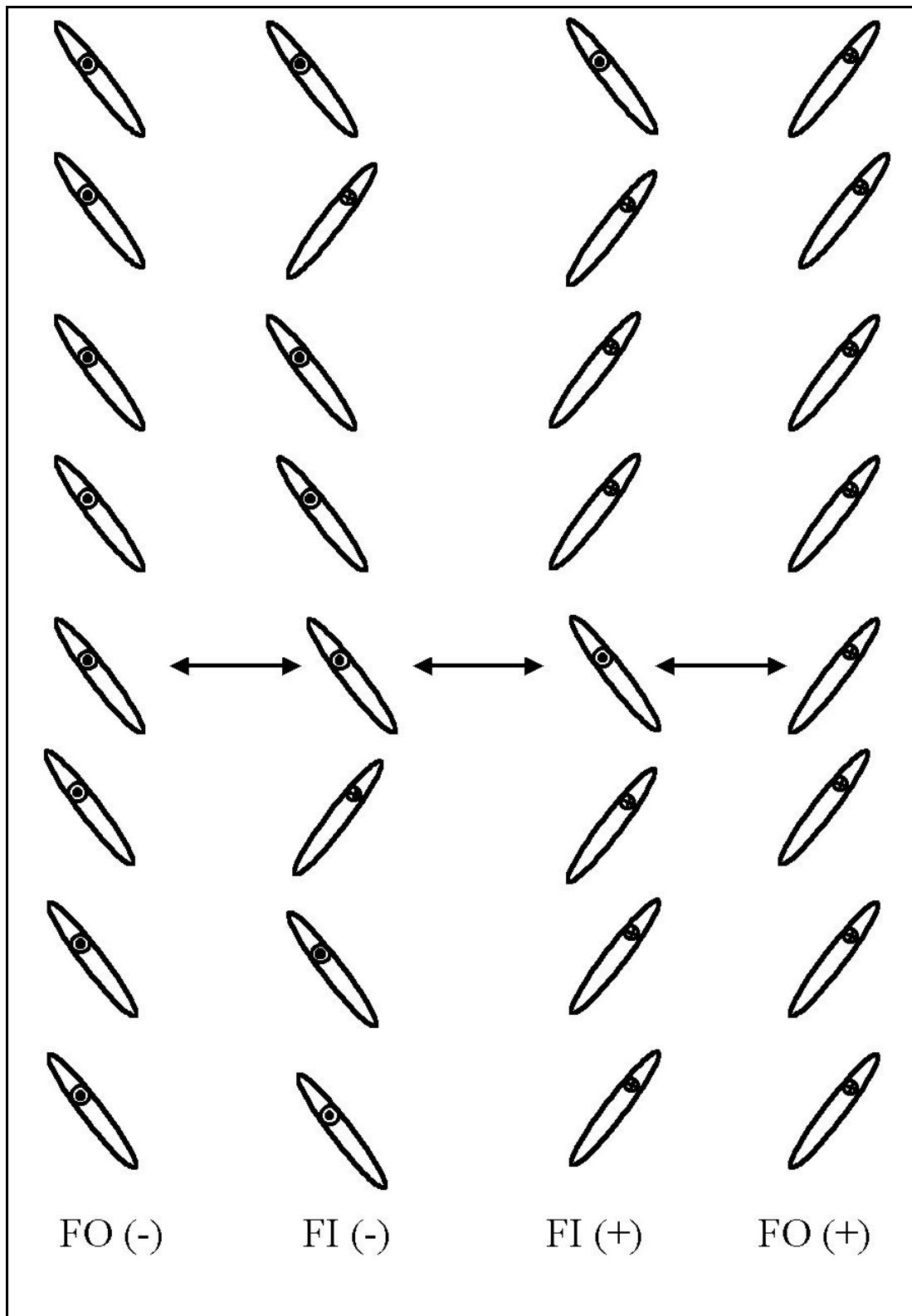


Abb. 4.10

Schematische Darstellung der möglichen Molekülanordnungen nach Vij [30] bei tetrastabilem ferrielektrischem Schalten

Es ist demnach denkbar, daß beim Ziehen eines smektischen Films die Oberflächenspannung so stark ansteigt, daß sich eine antiferroelektrische Struktur ausbildet, die im elektrischen Feld ein tristabiles Schalten zuläßt. Hat sich dann nach einer Weile das dynamische Gleichgewicht zwischen Film und Meniskus eingestellt, dann hat die Oberflächenspannung den Gleichgewichtswert erreicht und es findet nur ein ferroelektrisches Schalten statt.

Da die Oberflächenspannung bei dicken Filmen nur einen äußerst geringen Einfluß auf das Schaltverhalten hat, tritt eine Änderung der Form des Schaltpeaks nicht auf (vgl. Abb. 4.7).

In diesem Zusammenhang muß auch auf einen scheinbaren Widerspruch zwischen den Ergebnissen, die in diesem Kapitel dargelegt sind, eingegangen werden. Die Messungen, die auf den vorhergehenden Seiten diskutiert wurden, sind bei einer Temperatur von 88° C durchgeführt worden. Laut Phasenfolge (vgl. Abb. 4.1) liegt in diesem Bereich eine ferrielektrische FI-Phase vor. In diesem Temperaturbereich sollte also ein tetrastabiles Schalten möglich sein, das einen Dreifachpeak liefert, wie er in Abb. 4.4 dargestellt ist. Wie in Abb. 4.5 dargestellt, ist unterhalb von 80 Schichten bei dieser Temperatur ohnehin nur ein Peak zu beobachten, wenn sich der Film hinreichend lange homogenisiert hat. Oberhalb dieser Schichtzahl beobachtet man jedoch einen Doppelpeak, der aber zwischen den Peaks nicht auf die Basislinie zurückgeht, so daß man vermuten kann, daß es sich hier um einen Bereich handelt, dem ferrielektrisches Schalten zugrunde liegt.

Das Auftreten des ferrielektrischen Peaks im dünnen Film in Abb. 4.4 ist demzufolge auf eine durch das Ziehen des Film erfolgte Strukturänderung in den Schichten zurückzuführen, die detektiert werden konnte, da die Messung unmittelbar nach der Präparation des Films erfolgte.

Das Verhalten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen bzgl. der Schaltprozesse und des Verhaltens der Filme bei der Präparation und Homogenisierung lassen sich in der folgenden Weise mit weiteren Untersuchungen zur Oberflächenspannung an freistehenden Filmen, die von Huang et al. durchgeführt wurden, korrelieren [32]. Flüssigkristalle, die ein aus drei Phenylringen bestehendes Grundgerüst aufweisen, die somit eine große strukturelle Ähnlichkeit mit den hier eingesetzten Substanzen AF 2 und Cl 8/5 aufweisen, bilden freistehende Filme mit einer Oberflächenspannung von ca. 0,17 mN/cm. Verbindungen, die dem C7 ähneln und eine Biphenyl-Struktur besitzen, haben eine höhere Oberflächenspannung von 0,20-0,22 mN/cm [32]. Der Schluß, daß strukturell gleichartige Moleküle ähnliche Oberflächenspannungen aufweisen, ist zulässig, da in der erwähnten Arbeit [32] prinzipiell gleich aufgebaute Moleküle gleiche Werte für γ liefern. Diese Größenordnungen sind ein klares Indiz dafür, daß C7 aufgrund der größeren Oberflächenspannung eine deutlich bessere Neigung zum Homogenisieren zeigt. Auch die Schaltpeaks, die gemessen wurden, sind schärfer als in AF 2.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es auf der Basis der Strukturen, wie sie von Vij [30] für die einzelnen smektischen Phasen von AF 2 vorgeschlagen wurden, möglich ist, die einzelnen Schaltpeaks, die

beobachtet wurden, zu erklären. Die Schaltpeaks mögen nicht unbedingt ein exakter Nachweis für die einzelnen Strukturen sein, sie unterstützen jedoch die von Vij postulierten Molekulanordnungen.

4.2.3 Schichtzahlabhängigkeit von P_s in AF 2

In Abb. 4.11 ist die Abhängigkeit der spontanen Polarisation in freistehenden Filmen von AF 2 in der ferrielektrischen $S_{C\gamma}$ -Phase in Abhängigkeit von der Filmdicke dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß unterhalb von 80 Schichten ein Anstieg von P_s bis zu einem Wert von annähernd 800 nC/cm² zu verzeichnen ist, was den bulk-Wert um mehr als das Doppelte überschreitet.

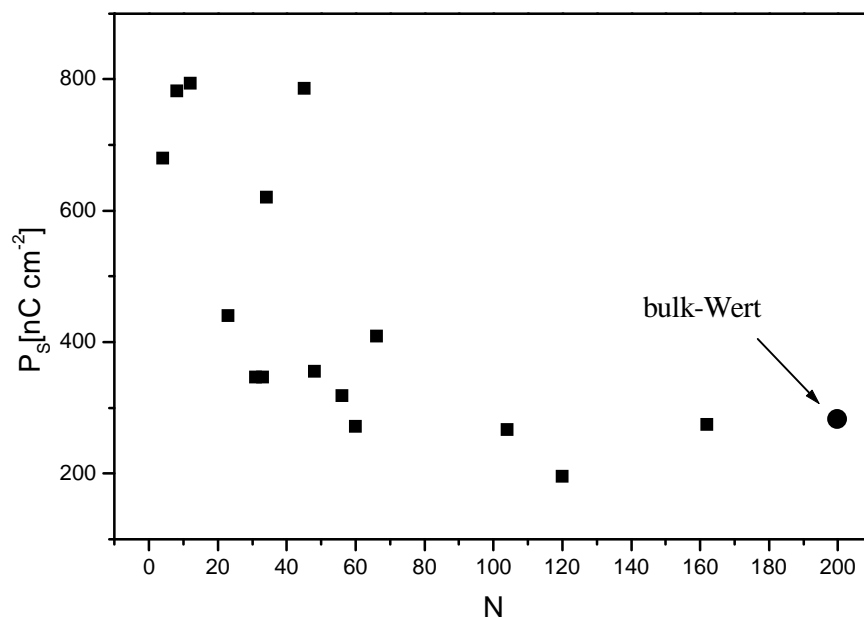


Abb. 4.11

Spontane Polarisation in freistehenden Filmen von AF 2 in der $S_{C\gamma}$ -Phase als Funktion der Schichtzahl; $T=81^\circ\text{C}$.

Diese Messungen wurden bei einer Temperatur von 81° C ausgeführt. Nach der Phasensequenz in Abb. 4.1 liegt bei dieser Temperatur eine ferrielektrische S_{CY}^* -Phase und keine ferroelektrische S_C^* -Phase vor. Wie bereits erwähnt, ist der Ladungsfluß in der S_C^* -Phase so gering, daß er sich mit der vorhandenen Apparatur nicht messen läßt. Die Werte bei 81° C sind jedoch hinreichend groß genug, damit eine vernünftige P_S -Messung durchgeführt werden kann. Man kann annehmen, daß durch das angelegte elektrische Feld eine Umorientierung der S_{CY}^* -Phase in eine S_C^* -Phase stattfindet. Es war nicht möglich, ferrielektrisches Schalten in diesem Temperaturbereich zu messen. Bei allen Messungen in diesem Bereich zeigte sich stets nur ein Schaltpeak. Ein Schalten zwischen den ferrielektrischen Strukturen FI(+) und FI(-) ist aus diesem Grunde unwahrscheinlich, da es sonst hätte möglich sein müssen, durch Erhöhung der Feldstärke ein Schalten in die ferroelektrischen FO(+) bzw. FO(-) zu erzwingen.

Die Ergebnisse streuen unterhalb von 80 Schichten sehr stark, was auf die Schwierigkeit zurückzuführen ist, derartig kleine Ströme zu messen, die sehr empfindlich gegen äußere Einflüsse sind. Oberhalb von 100 Schichten zeigen die Filme bulk-Verhalten, wie es auch bei den bisher untersuchten Substanzen C7 und Cl 8/5 beobachtet wurde. Es bleibt festzuhalten, daß die bisherigen Ergebnisse der Experimente zur Ferroelektrizität in freistehenden Filmen offensichtlich einem allgemeingültigen Prinzip zugrunde liegen, das den Anstieg von P_S bei dünner werdenden Filmen verursacht.

4.2.4 Diskussion der Schichtzahlabhängigkeit von P_s in Cl 8/5 und AF 2

Zunächst ist festzustellen, daß in beiden Substanzen ein Anstieg der spontanen Polarisierung mit fallender Schichtzahl zu beobachten ist. Dieses Ergebnis, das bereits von Hoffmann [22] an C7 beobachtet worden ist, muß offensichtlich die Folge eines allgemeingültigen Prinzips sein. Die Ergebnisse dieser Arbeit und die Ergebnisse von Hoffmann sind zusammen in Abb. 4.12 noch einmal dargestellt. Wie bereits in Kapitel 1.2 erläutert, wird die spontane Polarisierung durch die transversalen Dipolmomente μ_{\perp} der Moleküle hervorgerufen. Die Querdipole unterliegen in der S_C^* -Phase einer polaren Verteilung, was zur Ausbildung eines makroskopisch meßbaren Dipolmoments führt.

Die Orientierung der Querdipole läßt sich durch ein von Zeks eingeführtes Rotationsbehinderungspotential $U(\psi)$ beschreiben [33]. Der Rotationswinkel ψ gibt die Orientierung von μ_{\perp} zur Richtung von P_s an. Liegt der Dipol parallel zur spontanen Polarisierung, dann ist $\psi = 0$. Da die Rotationsverteilung periodisch ist, kann das Potential in eine Fourierreihe entwickelt werden:

$$U(\psi) = \sum_{n=0}^{\infty} U'_n \sin(n\psi) + U_n \cos(n\psi) \quad \text{Gl. 4.1}$$

Die spontane Polarisierung ergibt sich dann aus dem molekularen Querdipolmoment, der Teilchendichte $^1\rho$ und dem Erwartungswert $\langle \cos\psi \rangle$ der polaren Ordnung nach folgender Gleichung (die Erweiterungen des Modells von Zeks seien hier unberücksichtigt [34]):

$$P_s = \rho \mu_{\perp} \langle \cos \psi \rangle \quad \text{Gl. 4.2}$$

Die Teilchendichte und der Querdipol bleiben von einer Änderung der Schichtzahl der Filme unberührt, so daß nur eine Erhöhung des Erwartungswertes $\langle \cos \psi \rangle$ als Ursache für die Erhöhung der spontanen Polarisation in Frage kommt. Die Ursache hierfür ist in Oberflächeneffekten zu suchen, die in dicken Filmen nicht oder nur wenig zum Tragen kommen, weswegen dort der relative Einfluß der inneren Schichten P_s bestimmt. Diese Oberflächeneffekte gewinnen jedoch in dünner werdenden Filmen deutlich an Einfluß. Offensichtlich ist die Rotationsverteilungsfunktion in den Randschichten polarer. Da diese in dünnen Filmen dominieren, steigt P_s an.

Ein zweites, auch von Hoffmann [47] diskutiertes Modell, beruht auf theoretischen Überlegungen von Halperin und Pelcovits [35], die dünne Filme in der S_C^* -Phase als zweidimensionale Systeme betrachten und voraussagen, daß bei Molekülen mit großem Querdipolmoment aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen thermische Fluktuationen unterdrückt werden können, die dann zu einer Erhöhung von $\langle \cos \psi \rangle$ führen und damit den Anstieg von P_s bewirken. Die experimentellen Ergebnisse geben keinen direkten Aufschluß welches dieser Modelle die beobachteten Effekte erklären kann.

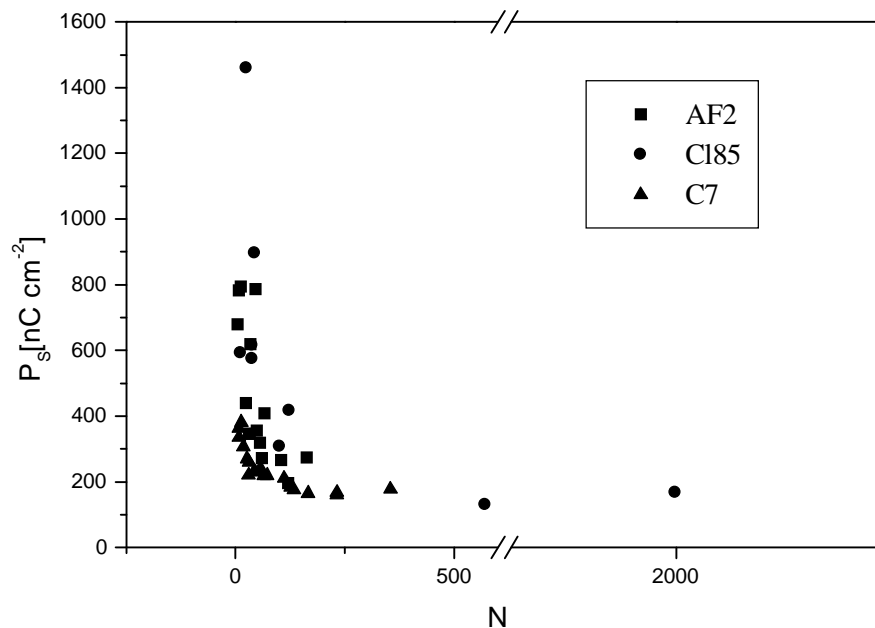


Abb. 4.12

Übersicht der Abhängigkeit der spontanen Polarisierung von der Schichtzahl von AF2, Cl 8/5 und den Ergebnissen von Hoffmann[22] mit C7.

Es sei noch eine weitere Einflußgröße diskutiert, die auf das Verhalten der Filme Einfluß nimmt, die Oberflächenspannung. Diese Größe geht in Überlegungen ein, die auf einem Modell von Holyst [37] basieren, das die Fluktuationen der smektischen Schichten, wie sie mit Röntgenstreuung gemessen wurden, erklären soll. Die Experimente haben gezeigt, daß Fluktuationen in smektischen Schichten entlang der Schichtnormalen in den Oberflächenschichten der Filme geringer sind als im Inneren. Zur theoretischen Beschreibung eines solchen Verhaltens wird zunächst die freie Energie F_B für die Fluktuationen im Bulk herangezogen, die folgendermaßen formuliert wird:

$$F_B = \frac{1}{2} \int \left[B \left[\frac{du(z)}{dz} \right]^2 + K [\nabla^2 u(z)]^2 \right] dz \quad \text{Gl. 4.3}$$

Hierbei beschreibt $u(z)$ die lokale Amplitude der Schichtfluktuationen und gibt damit die Fluktuation der smektischen Schicht parallel zur Schichtnormalen z aus der Gleichgewichtslage an. Der Quotient $\frac{du(z)}{dz}$ gibt die Änderung der Fluktuationsamplitude in Richtung der Schichtnormalen an. Die Konstante B ist eine elastische Konstante, die die Kompression der smektischen Schichten beschreibt, während die elastische Konstante K mit der Ondulation der Schichten zusammenhängt.

Für die Beschreibung eines freistehenden Films muß darüber hinaus der Energiebeitrag der Oberfläche berücksichtigt werden, für den sich folgende Gleichung aufstellen läßt:

$$F_s = \frac{1}{2} \gamma \int \left[|\nabla u(z=0)|^2 + |\nabla u(z=nD)|^2 \right] dz \quad \text{Gl. 4.4}$$

Dieser Term gibt die Energie an, die aufgebracht werden muß, um die Oberfläche an den beiden Grenzflächen zu vergrößern. Die Größe γ bezeichnet die Oberflächenspannung. Ausgehend von diesen Gleichungen kann eine Fluktuationsamplitude σ berechnet werden, die die experimentell gefundenen Amplituden sehr gut beschreibt [36].

$$\sigma(z) = \left[\langle u^2(z) \rangle \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 4.5}$$

An der Oberfläche werden die Fluktuationen durch die Oberflächenspannung stark unterdrückt, wodurch sich möglicherweise die polare Ordnung in dieser Region erhöht. Dieser Effekt kann jedoch nur dann meßbar zum Tragen

kommen, wenn diese Oberflächeneffekte die Eigenschaften, wie sie in bulk-Phasen vorkommen, überwiegen. Das kann also nur geschehen, wenn sehr dünne Filme vorliegen. Eine Folge dieser Vorgänge ist der Anstieg der spontanen Polarisierung in freistehenden Filmen mit fallender Schichtzahl, wie sie hier beobachtet wurde.

Nach den Überlegungen von Holyst [37] kann man die Oberflächenspannung γ und die elastischen Konstanten folgendermaßen in Relation setzen: Ist $\gamma \gg \sqrt{KB}$, dann werden die Oberflächenfluktuationen nur von γ unterdrückt und K und B haben darauf keinen Einfluß. Ist aber $\gamma \ll \sqrt{KB}$, dann sind die Fluktuationen an der Oberfläche des Films größer als in den inneren Schichten. Der Grund für dieses Verhalten ist die Tatsache, daß die geringe Oberflächenspannung die wegen der fehlenden Nachbarschicht stärkeren Fluktuationen an der Oberfläche nicht mehr kompensieren kann. In den hier untersuchten Substanzen kann man davon ausgehen, daß der Einfluß der Oberflächenspannung größer ist als derjenige der elastischen Konstanten, es gilt also $\gamma \gg \sqrt{KB}$.

Ein in diesem Zusammenhang interessantes Röntgenstreuexperiment wurde von Mol et al. an freistehenden Filmen in der smektischen A - Phase eines partiell fluorierten Pyrimidin-Derivats durchgeführt [38]. Es zeigt sich, daß bei dieser Verbindung die thermischen Fluktuationen in den Randschichten größer sind als in den inneren Schichten. In diesem Fall ist offensichtlich der Einfluß der elastischen Konstanten B und K deutlich größer als der Beitrag der Oberflächenspannung ($\gamma \ll \sqrt{KB}$).

Diese ist nach Untersuchungen von Huang et al. [39] in partiell fluorierten Molekülen kleiner als in vergleichbaren nicht fluorhaltigen Systemen. Verbindungen mit zwei Alkylseitengruppen haben eine Oberflächenspannung von 0,20 mN/cm, solche mit einer fluorierten Seitenkette 0,13 mN/cm und zwei fluorierte Seitenketten ergeben einen Wert von 0,12 mN/cm.

Es ist versucht worden, eine fluorierte ferroelektrische flüssigkristalline Substanz herzustellen, die nach vorstehender Argumentation keinen - oder zumindest einen deutlich geringeren - Anstieg der spontanen Polarisierung mit sinkender Schichtzahl aufweisen müßte. Aufgrund von präparativen Schwierigkeiten ist es nicht gelungen, eine solches Mesogen herzustellen und zu untersuchen. Es zeigt sich also, daß die Oberflächenspannung für das Verhalten freistehender Filme eine große Bedeutung hat.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sowohl die Erklärungsansätze, die auf einer Zweidimensionalität der freistehenden Filme beruhen, als auch die, die auf einer Erhöhung der polaren Ordnung durch den Einfluß der Oberflächenspannung der Grenzschichten bei dünner werdenden Filmen beruhen, die gefundenen Effekte an freistehenden Filmen gut erklären können. Die Vermutung, daß eine Belegung der freistehenden Filme durch Moleküle aus der umgebenden Atmosphäre diese Erhöhung der polaren Ordnung an der Oberfläche bewirkt, kann jedoch ausgeschlossen werden, wie die Ergebnisse der NEXAFS-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, die im folgenden Kapitel im einzelnen dargelegt werden.

5 NEXAFS-Spektroskopie an freistehenden Filmen

Die Orientierung der Moleküle in der Oberflächenschicht in freistehenden Filmen von C7 wurde mittels NEXAFS – Spektroskopie ermittelt [40]. Bevor die Messungen ausgewertet werden können, muß zunächst sichergestellt werden, daß sich der Film während der Messung nicht verändert hat. Es muß ausgeschlossen werden, daß durch die Bestrahlung Fluktuationen oder Zersetzungsprozesse auftreten, die die Messung unbrauchbar machen.

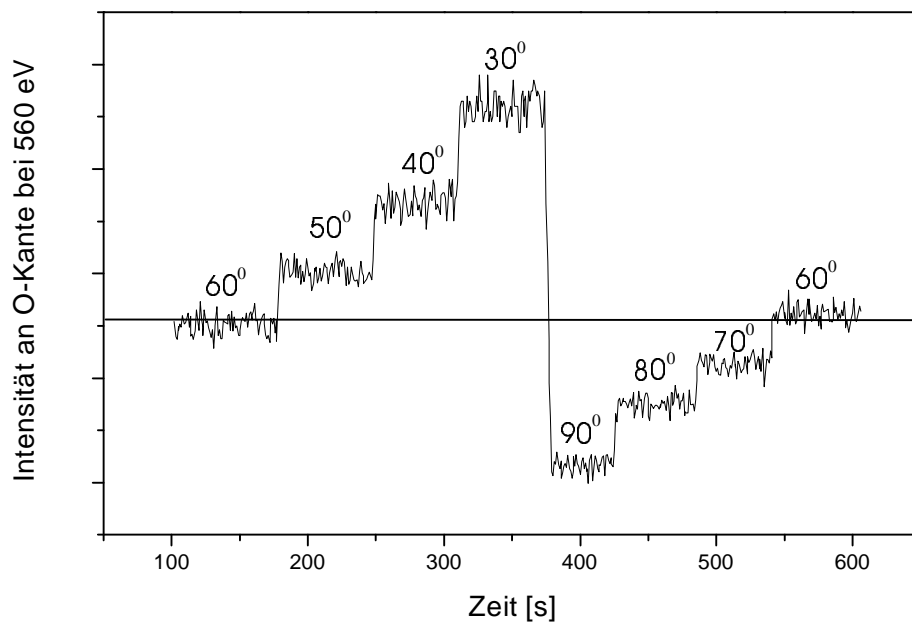


Abb. 5.1

Zeitabhängige Messung der Intensität des NEXAFS-Signals von C7 an der O-Kante bei 560 eV. Die Zahlen an der Kurve zeigen den jeweiligen Einfallswinkel α der Synchrotron-Strahlung an. Nach einer Zeit von 600 Sekunden wird das Ausgangsniveau bei $\alpha = 60^\circ$ wieder erreicht.

Zu diesem Zweck wird am Ende des Experimentes erneut ein Spektrum bei dem Winkel α aufgenommen, bei dem die Meßreihe begonnen wurde. Eine zeitabhängige Messung, die dokumentiert, daß die Intensität des NEXAFS-

Signals bei der Messung durchaus reproduzierbar und stabil ist, findet sich in Abb. 5.1. In Abb. 5.2 sind die normalisierten NEXAFS-Spektren an der Sauerstoff-K-Kante aufgezeichnet, die unter verschiedenen Winkeln α zwischen dem Synchrotron – Licht und dem Film aufgezeichnet worden sind (vgl. Abb. 2.7). Die Temperatur der Filmhalterung betrug bei diesem Experiment 63°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), so daß der Film sich in der smektischen A-Phase befand. Die Spektren zeigen einen scharfen Peak bei 531,5 eV, der einer Elektronenemission aus einem $\pi_{\text{O}=\text{C}}^*$ -Orbital des Carbonyl-Sauerstoffs der Esterbrücke zugeordnet werden kann [41, 42]. Entgegen der Erwartung, daß C7 nur eine π^* -artige Resonanz in der Sauerstoff K-Kante zeigt, da es nur ein doppelt gebundenes Sauerstoff – Atom enthält, findet sich ein weiterer scharfer Peak bei 534,5 eV kurz unterhalb der Ionisationskante. Solche Beobachtungen sind bereits an anderen Systemen gemacht worden [42, 43, 44]. Für ein solches Verhalten gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Aufgrund der räumlichen Nähe zwischen dem einfach gebundenen Sauerstoffatom der Etherfunktion und der Ester-brücke mit den Phenylringen ist es möglich, daß ein Übergang direkt von einem Sauerstoff-1s- in ein π^* -Orbital des Phenylringes stattfindet, wie es von Keil et al. für Polycarbonatfilme diskutiert worden ist [44]. Diese Erklärung wird dadurch erhärtet, daß Poly(p-Phenyl-Ether) eine ähnliche Resonanz zeigt, obwohl dieses Molekül kein doppelt gebundenes Sauerstoffatom enthält [44]. Hitchcock et al. haben allerdings einen ähnlichen Effekt bei Ethylbenzoat gemessen, wo das Argument der räumlichen Nähe nicht angeführt werden kann [42].

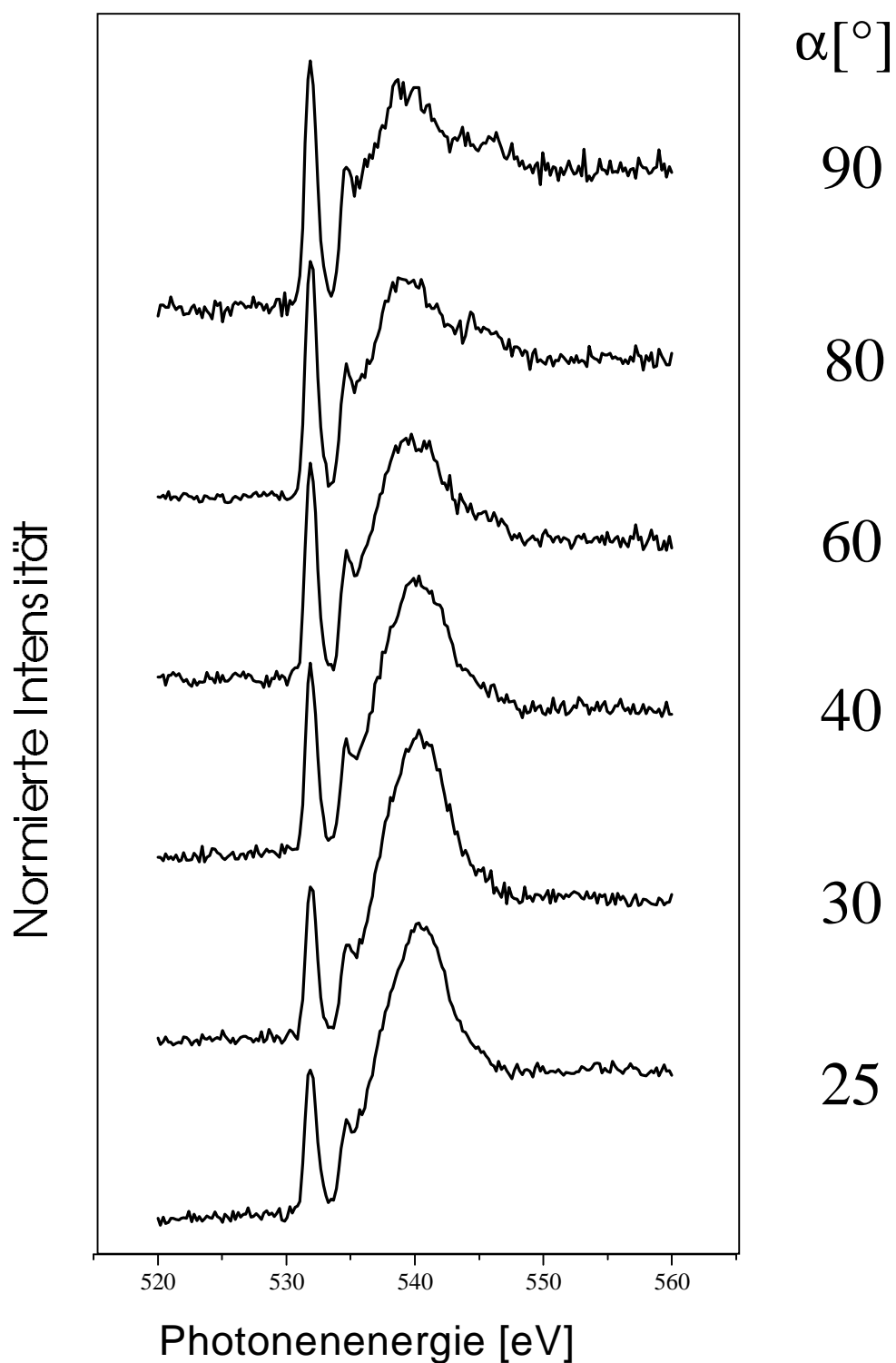


Abb. 5.2

NEXAFS-Spektren an der O-K-Kante eines freistehenden Films von C7 in der S_A -Phase ($T=63\pm 2$ °C) für verschiedene Winkel α zwischen dem einfallendem Synchrotron Licht und der Oberfläche des Films

Für einen Poly(bisphenol-A-carbonat)-Film wird eine solche Beobachtung von Lippitz et al. Bindungs-Bindungs-Wechselwirkungen des Carbonyl- π -systems zugeordnet [45]. Diese Interpretation wird gestützt durch die Winkelabhängigkeit dieser Resonanz. Diese ist analog zur Intensität der energetisch niedrigsten Resonanz bei 531,5 eV direkt proportional zum Einfallswinkel α der Synchrotronstrahlung, wie man in Abb. 5.2 sehen kann. Die breiten Signale oberhalb von 536 eV können sogenannten σ^* -Resonanzen zugeordnet werden. Dem großen Peak bei ca. 540 eV liegt eine Anregung in ein $\sigma_{\text{C-O}}^*$ -Orbital der beiden Sauerstoffbrücken (Ether, Ester) zugrunde [42, 45]. Der schwache Peak bei 545 eV kann einer Anregung in eine $\sigma_{\text{C=O}}^*$ -Resonanz der Carbonylgruppe zugeordnet werden [42]. Berücksichtigt man die Abnahme der Intensitäten der beiden π^* -Resonanzen in Abb. 5.2 mit abnehmenden Einfallswinkel zwischen der Synchrotronstrahlung und der Fläche des freistehenden Films, kann man schließen, daß die Moleküle vorzugsweise aufrecht stehen, was einem Tiltwinkel von $<45^\circ$ entspricht, denn die Übergangsdipolmomente (TDM) der Carbonylgruppe sollten orthogonal zur Moleküllängsachse stehen. Diese Schlußfolgerung wird von der Winkelabhängigkeit der σ^* -Resonanz bei 540 eV unterstützt, denn das Übergangsmoment, das dieser Resonanz zugrunde liegt, sollte vorzugsweise parallel zur Moleküllängsachse ausgerichtet sein. In Übereinstimmung damit nimmt die Intensität der $\sigma_{\text{C=O}}^*$ -Resonanz bei 545 eV ab, wenn der Einfallswinkel α der Synchrotronstrahlung vergrößert wird, was für diese Struktur erwartet wird.

Damit der Tiltwinkel θ der Moleküle gegen die Schichtnormale bestimmt werden kann, ist es notwendig, daß die verschiedenen Intensitäten der einzelnen Resonanzen quantifiziert werden. Eine solche Auswertung wird durch die fehlenden Angaben über die exakte energetische und geometrische Lage der Übergangsdipole erschwert. Die Bestimmung der Intensität des Signals bei 534,5 eV ist aufgrund der energetischen Nähe dieses Peaks zur Adsorptionskante, deren exakte Lage ebenfalls nicht bekannt ist, schwierig.

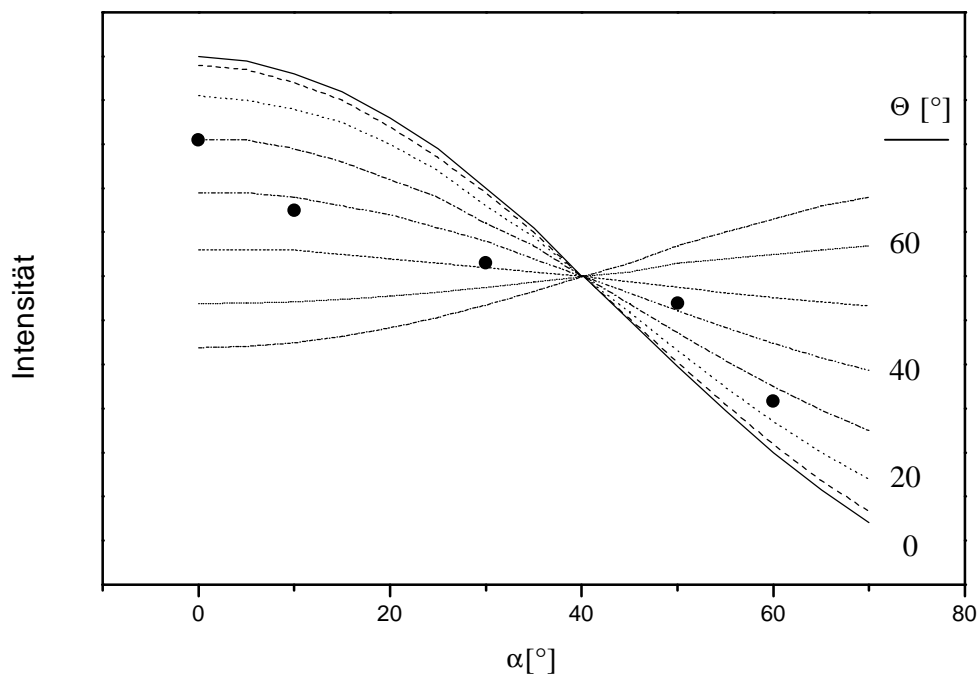


Abb. 5.3

Experimenteller und theoretischer Verlauf der Intensität des NEXAFS-Peaks in C7 bei 531,5 eV in Abhängigkeit vom Winkel α zwischen dem Synchrotronstrahl und der Oberfläche des Films. Die durchgezogenen Linien sind theoretische Werte, die nach Stöhr berechnet wurden [46], die Punkte sind experimentelle Werte.

Aus diesen Gründen sind die Intensitäten der π^* -Resonanzen bei 531,5 eV in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel α bestimmt worden. In Abb. 5.3 sind diese Resonanzintensitäten als Funktion von α dargestellt. Zusätzlich sind theoretische Kurven abgebildet, die für verschiedene Tiltwinkel θ nach der folgenden Formel mit einem Polarisationsgrad von $P = 0,85$ berechnet wurden [46]:

$$I_{\pi} = P \cdot \sin^2(90 - \alpha) + 1 + (-3P \cdot \sin^2(90 - \alpha) + 1) \cdot \cos^2 \Theta \quad \text{Gl. 5.1}$$

Ein Vergleich zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten ergibt einen molekularen Tiltwinkel von $\theta \approx 34^\circ$ mit einer Unsicherheit von einigen Grad. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergibt sich eine gute Übereinstimmung zu den Werten, die in der S_C^* -Phase in bulk – Proben gemessen wurde [47].

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente zur spontanen Polarisation und zum Schaltverhalten an freistehenden Filmen flüssigkristalliner Substanzen durchgeführt. Diese Messungen erfolgten in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Schichtzahl.

Darüber hinaus wurden freistehende Filme des Flüssigkristalls C7 mit NEXAFS-Spektroskopie untersucht, um direkte Informationen über die Oberflächenstruktur freistehender Filme zu bekommen.

Folgende experimentelle Ergebnisse wurden erhalten:

- I. In dicken Filmen ($N > 100$) entspricht die spontane Polarisation dem Wert, wie er in Zellen gemessen wurde. Dieser Wert ist in diesem Bereich unabhängig von der Filmdicke. Nimmt jedoch die Zahl der Schichten im Film ab, dann steigt der Wert der spontanen Polarisation stark an.

Dieser Effekt kann prinzipiell durch zwei Modelle erklärt werden:

1. Es wurde theoretisch vorausgesagt [35], daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beim Übergang von einem dreidimensionalen zu einem zweidimensionalen System die thermischen Fluktuationen im Film unterdrücken. Dieser Effekt führt dann zu einer Erhöhung der polaren Ordnung in den Randschichten der Filme.
2. Bedingt durch die Oberflächenspannung γ werden die thermischen Fluktuationen in den Randschichten unterdrückt. Dadurch ist die polare Ordnung in den Randschichten freistehender Filme höher als

in den inneren Schichten. Die thermischen Fluktuationen und die Größenordnungen der Oberflächenspannungen in verschiedenen Systemen korrelieren miteinander, so daß γ als Ursache für diese Unterdrückung der Fluktuationen anzusehen ist.

- II. Es wurde zum ersten Mal antiferroelektrisches und ferrielektrisches Schalten in freistehenden Filmen untersucht. Es wurde ermittelt, daß die Schaltprozesse zeitabhängig sind, was auf Reorientierungsprozesse in den Oberflächenschichten zurückzuführen ist, die mit einer Änderung der Oberflächenspannung einhergehen.
- III. Unter Verwendung von NEXAFS-Spektroskopie wurde zum ersten Mal ein Tiltwinkel direkt in der ersten Randschicht eines freistehenden Films gemessen, der sich in der smektischen A – Phase befand. Diese Messung basierte nicht auf Schlußfolgerungen aus Experimenten, die integral den ganzen Film umfassen wie z.B. Ellipsometrie, sondern es konnte ausschließlich die erste smektische Schicht untersucht werden. Da diese Untersuchungen im Hochvakuum vorgenommen wurden, ist eine Belegung der Filme durch Moleküle aus der Luft als Ursache für die Erhöhung der polaren Ordnung in den Randschichten auszuschließen.

IUCUNDI ACTI LABORES

CICERO

7 Literaturverzeichnis

Die Kapitel 1 vorangestellten Zitate stammen aus:

Jorge Luis Borges; Adolfo Bioy Casares, ZWIELICHT UND POMP, Fischer Taschenbuch Verlag, 1994

Umberto Eco, DAS FOUCAULTSCHE PENDEL, Hanser Verlag, München 1989

Das Kapitel 7 nachfolgende Zitat entstammt:

M. Tullius Cicero, DE FINIBUS BONORUM ET MALORUM, Georg Olms, Hildesheim 1968 (dt. Angenehm sind die erledigten Arbeiten)

- [1] F. Reinitzer, MONATSH. CHEM., **9**, 421
- [2] H. Sackmann, D. Demus, FORTSCHR. CHEM. FORSCHUNG, **12**, 349 (1969)
- [3] K. Hiltrop in H. Stegemeyer (Ed.) LIQUID CRYSTALS, TOPICS IN PHYSICAL CHEMISTRY, Bd. 3, Darmstadt, New York 1994
- [4] W. Maier, A. Saupe, Z. NATURFORSCH., **11a**, 882 (1959)
- [5] W. Maier, A. Saupe, Z. NATURFORSCH., **15a**, 287 (1960)
- [6] W. Zwetkoff, ACTA PHYSICOCHEM. USSR, **16**, 132 (1942)
- [7] H. de Vries, ACTA CRYSTALL., **4**, 219 (1951)
- [8] W. L. Mc Millan, PHYS. REV. A, **4**, 1238 (1971)
- [9] G. W. Gray, J. W. Goodby, SMECTIC LIQUID CRYSTALS, TEXTURES AND STRUCTURES, Leonhard Hill, Glasgow and London (1984)
- [10] R. B. Meyer, C. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, J. PHYS., **36**, L-69 (1975)
- [11] H. Stegemeyer, W. Kuczynski, CHEM. PHYS. LETT., **70**, 123, (1980)
- [12] G. Friedel, ANN. PHYS., **18**, 273 (1922)

- [13] 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, I. Kraus, *PHYSICA A*, **194**, 364 (1993)
- [14] S. Heinekamp, R. A. Pelcovits, E. Fontes, E. Y. Chen, R. Pindak, and R. B. Meyer, *PHYS. REV. LETT.* **52**, 1017 (1984).
- [15] S. M. Amador and P. S. Pershan, *PHYS. REV. A* **41**, 4326 (1990).
- [16] C. Bahr, D. Fliegner, *PHYS. REV. A* **46**, 7657 (1992).
- [17] I. Kraus, P. Pieranski, E. Demikhov, H. Stegemeyer, and J. Goodby, *PHYS. REV E* **48**, 1916 (1993).
- [18] E. Hoffmann and H. Stegemeyer, *BER. BUNSENGES. PHYS. CHEM.* **100**, 1520 (1996).
- [19] A. Becker and H. Stegemeyer, *LIQUID CRYSTALS* **23**, 463 (1997).
- [20] A. Becker and H. Stegemeyer, *BER. BUNSENGES. PHYS. CHEM.* **101**, 1957 (1997)
- [21] A. Becker, *DISSERTATION*, Paderborn 1997.
- [22] E. Hoffmann and H. Stegemeyer, *FERROELECTRICS* **179**, 1 (1996).
- [23] M. Born, *OPTIK*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1972)
- [24] G. W. TAYLOR (ED.) *Ferroelectric Liquid Crystals - Principles, Properties and Applications*, Bd. 7, Philadelphia 1993
- [25] R. Holyst, A. Poniewiersky, P. Fortmeier, H. Stegemeyer, *PHYS. REV. LETT.* **81**(26), 5848 (1998)
- [26] Y.P. Panarin, O. Kalinovskaya, J.K. Vij, J.W. Goodby, *PHYS. REV. E*, **55**(4), 4345 (1997)

- [27] D. Demus et al., HANDBOOK OF LIQUID CRYSTALS VOL.I , p. 514, Weinheim 1998
- [28] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. MATER. CHEM., **4**(7), 997 (1994)
- [29] S. Burkart, M. Eberhardt, H. Gruler, POSTER BEITRAG ZUR FREIBURGER ARBEITSTAGUNG FLÜSSIGKRISTALLE (1997)
- [30] J.W. Sullivan, J.P. Panarin, J.K. Vij, A.J. Seed, M. Hird, J.W. Goodby, J. PHYS.: CONDENS. MATTER, **8**, L551 (1996)
- [31] C. C. Huang et al. J. PHYS. II FRANCE, **5**, 217 (1995)
- [32] C. C. Huang et al. LANGMUIR, **14**, 4330 (1998)
- [33] B. Zeks, T. Carlsson, C. Filipic, B. Urbanc, FERROELECTRICS, **84**, 3 (1988)
- [34] R. Meister, H. Stegemeyer, BER. BUNSENGES. PHYS. CHEM. **97**, 1242 (1993)
- [35] R.A. Pelcovits, B.I. Halperin, PHYS. REV. B, **19**, 4614 (1979)
- [36] R. Holyst, D.J. Tweet, L.B. Sorensen, PHYS. REV. LETT., **65**(17), 2153 (1990)
- [37] R. Holyst, PHYS. REV. A, **44**(6), 3692 (1991)
- [38] E.A.L. Mol, J.D. Shindler, A.N. Shalaginov, W.H. de Jeu, PHYS. REV E, **54**(1), 536 (1996)
- [39] P. Mach, C.C. Huang, Nguyen, LANGMUIR, **13**, 6357 (1997)
- [40] J. Stöhr, NEXAFS SPECTROSCOPY, Berlin (1996)

- [41] T. Strunskus, M. Grunze, G. Kochendoerfer, and C. Wöll, *LANGMUIR*, **12**, 2712 (1996)
- [42] A. P. Hitchcock, S. G. Urquhart, E. G. Rightor, *J. PHYS. CHEM*, **96**, 8736 (1992).
- [43] T. Okajima, K. Teramoto, Y. Yamamoto, H. Oji, R. Mitsumoto, I. Mori, Y. Ouchi, K. Seki, H. Kurokawa, *et al.*, *J. PHYS. IV FRANCE* **7**, C2 (1997).
- [44] M. Keil, C. S. Rastomjee, A. Rajagopal, H. Sotobayashi, A. M. Bradshaw, C. L. A. Lamont, D. Gador, C. Buchberger, R. Fink, *et al.*, *APPLIED SURF. SCI.* **125**, 273 (1998).
- [45] A. Lippitz, I. Koprianov, J. F. Friederich, W. E. S. Unger, K. Weiss, and C. Wöll, *POLYMER* **37**, 3157 (1996).
- [46] J. Stöhr, D.A. Outka, *PHYS. REV. B*, **36**, 7891, (1987)
- [47] E. Hoffmann, Dissertation, PADERBORN (1996).