

## IDENTIFIKASI FASA FEROELEKTRIK PADA KRISTAL CAIR EP10PBNP

Andika Fajar<sup>1</sup>, Edy Giri Rachman Putra<sup>1</sup> dan Hiroshi Orihara<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN

Kawasan Puspipetek Serpong 15314, Tangerang

<sup>2</sup>Division of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Kita 8 Nishi 5, Sapporo 060-0808, Japan

### ABSTRAK

**IDENTIFIKASI FASA FEROELEKTRIK PADA KRISTAL CAIR EP10PBNP.** Telah dilakukan pengukuran tetapan dielektrik kristal cair *1-ethylpropyl (S)-2-[6-[4-(4'-decyloxyphenyl) benzoyloxy]-2-naphthyl] propionate* (EP10PBNP) untuk mengidentifikasi fasa serta mempelajari dinamika molekulnya di sekitar daerah transisi fasa, yaitu dari fasa smektik-A (SmA) ke fasa lain yang berada di bawah suhu transisi. Dari hasil analisis diperoleh bahwa fasa feroelektrik smektik-C\* (SmC\*) terbentuk di bawah fasa SmA. Di samping itu, telah diperoleh hubungan antara frekuensi relaksasi dari *ferroelectric soft mode* dan *ferroelectric goldstone mode* terhadap suhu. Perubahan frekuensi relaksasi *ferroelectric soft mode* pada fasa SmA mengikuti hukum Curie-Weiss.

**Kata kunci :** Kristal cair, tetapan dielektrik, fasa feroelektrik

### ABSTRACT

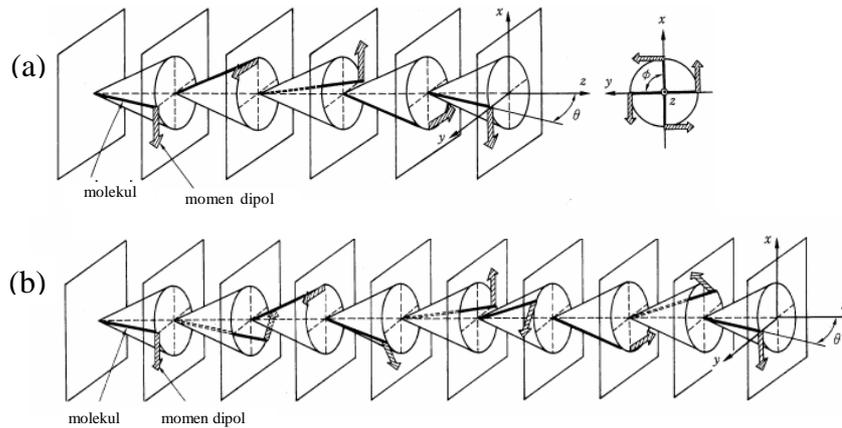
**FERROELECTRIC PHASE IDENTIFICATION OF LIQUID CRYSTAL EP10PBNP.** Dielectric constant measurements have been performed to identify the phase and to study the liquid crystal dynamics near the phase transition from smectic-A (SmA) phase to lower temperature phase of a liquid crystal compound *1-ethylpropyl (S)-2-[6-[4-(4'-decyloxyphenyl) benzoyloxy]-2-naphthyl] propionate* (EP10PBNP). Analysis results show that ferroelectric smectic-C\* (SmC\*) phase was formed under the SmA phase. The temperature dependence of relaxation frequency of ferroelectric soft mode and ferroelectric Goldstone mode was also obtained. The change of relaxation frequency with temperature in SmA phase obeys the Curie-Weiss law.

**Key words :** Liquid crystal, dielectric constant, ferroelectric phase

### PENDAHULUAN

Fasa antiferroelektrik smektik-C<sub>A</sub>\* (SmC<sub>A</sub>\*) yang memperlihatkan fenomena *tristable switching* ditemukan pertama kali pada kristal cair *4-(1-methylheptyl oxycarbonyl) phenyl 4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate* (MHPOBC) di mana molekulnya memiliki atom karbon kiral [1]. Kristal cair yang memiliki fasa SmC<sub>A</sub>\* biasanya disebut kristal cair antiferroelektrik. Penemuan ini tidak sengaja, di tengah ramainya penelitian kristal cair feroelektrik smektik-C\* (SmC\*) yang disintesis pertama kali oleh R.B. Meyer pada tahun 1975 berdasarkan pertimbangan simetri [2]. Kristal cair feroelektrik dan antiferroelektrik ini diharapkan dapat diaplikasikan pada divais tampilan (*display*) menggantikan kristal cair nematik yang selama ini digunakan, karena memiliki respon yang lebih cepat dan kontras yang lebih baik. Seiring dengan meningkatnya penelitian terhadap kristal cair smektik kiral ini, berbagai molekul yang memiliki atom kiral telah banyak disintesis, berbagai fasa dan fenomena baru telah ditemukan.

Bermula pada tahun 1995 oleh Fukuda dkk [3], kemudian disusul tahun berikutnya oleh Inui dkk [4] dilaporkan bahwa campuran 3 macam kristal cair smektik kiral antiferroelektrik memperlihatkan respon elektrooptik tanpa potensial ambang (*thresholdless voltage*), yakni kurva transmisi-potensial berbentuk huruf V dan bebas histerisis berhasil diamati dalam lingkup suhu yang luas. Fenomena ini berbeda dengan kristal cair feroelektrik yang memperlihatkan kurva histerisis tunggal dan kristal cair antiferroelektrik yang memperlihatkan kurva histerisis ganda. Campuran ini menarik karena aplikasinya dalam peralatan elektrooptik. Tetapi sejauh ini, belum ada senyawa tunggal yang memperlihatkan sifat *switching* seperti ini. Wu dkk [5] melaporkan untuk pertama kali bahwa *1-ethylpropyl (S)-2-[6-[4-(4'-decyloxyphenyl) benzoyloxy]-2-naphthyl] propionate* (EP10PBNP) memperlihatkan *switching* tipe-V. Selain potensi aplikasinya, bahan baru ini menarik karena memperlihatkan berbagai transisi fasa dalam lingkup suhu yang sempit.



**Gambar 1.** Skema struktur fasa feroelektrik  $SmC^*$  (a) dan fasa antiferroelektrik  $SmC_A^*$  (b). Tanda panah menunjukkan arah polarisasi, tegak lurus terhadap arah kemiringan molekul [6].

Wu dkk [5] telah melakukan pengukuran dengan *Differential Scanning Calorimetry* (Perkin Elmer DSC7) pada proses pendinginan dengan laju  $5^\circ C/$ menit untuk menentukan suhu transisi antar fasa kristal cair. Mesofasa diidentifikasi secara visual dengan cara mengamati tekstur kristal cair pada berbagai suhu menggunakan mikroskop optik *crossed polarizer*. Dari hasil pengamatan, deretan fasa pada bahan ini adalah sebagai berikut [5] ; Isotropis ( $143,1^\circ C$ ) *Blue Phase II* ( $134,4^\circ C$ ) Nematik kiral ( $129,0^\circ C$ ) *Twain Grain Boundary A* ( $128,2^\circ C$ )  $SmA$  ( $102,5^\circ C$ )  $SmC_A^*$  ( $54,2^\circ C$ ) Kristalin.

Sebagaimana kristal cair umumnya, bahan ini memiliki momen dipol permanen yang apabila dikenai medan listrik yang berubah terhadap waktu akan menyebabkan perubahan orientasi momen dipol, dan secara makro akan menimbulkan polarisasi. Pergerakan (dinamika) molekul sebagai respon terhadap medan listrik ini dapat diamati melalui pengukuran dielektrik. Waktu yang diperlukan molekul untuk melakukan reorientasi dan mencapai titik kesetimbangannya kembali tergantung dari kecepatan gerak molekul tersebut, karena tetapan dielektrik merupakan fungsi waktu. Terjadinya proses relaksasi ini dapat diamati melalui pengukuran tetapan dielektrik pada berbagai frekuensi. Penelitian dinamika molekul kristal cair ini merupakan topik dasar untuk mengaplikasikan kristal cair pada berbagai divais elektrooptik.

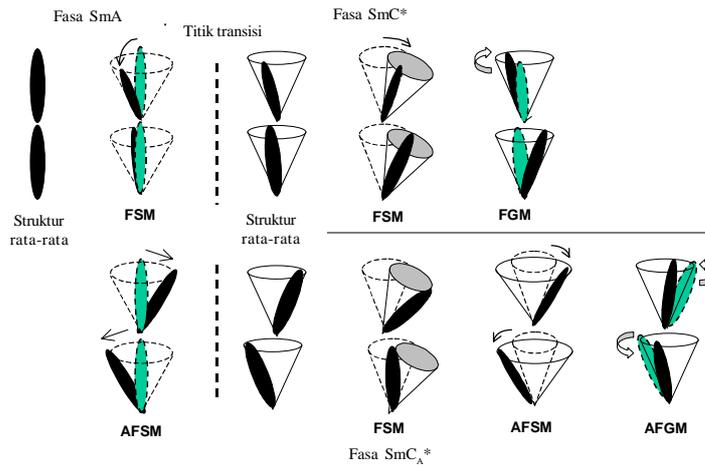
Sepanjang pengetahuan penulis, belum ada yang melaporkan hasil pengukuran sifat dielektrik secara lengkap pada bahan yang disintesis oleh Wu dkk ini. Makalah ini akan menyampaikan hasil pengukuran tetapan dielektrik pada kristal cair EP10PBNP dengan memvariasikan frekuensi dan suhu pengukuran untuk mengidentifikasi deretan fasa yang ada dan mempelajari dinamika molekul pada masing-masing fasa yang diamati, terutama di sekitar transisi fasa dari fasa smektik-A ( $SmA$ ) ke fasa dengan suhu yang lebih rendah.

## TEORI

Di sini akan dijelaskan secara ringkas dinamika molekul kristal cair di sekitar transisi fasa  $SmA-SmC^*$  dan  $SmA-SmC_A^*$ . Dinamika molekul ini ada yang menyebabkan perubahan polarisasi makro sehingga berpengaruh terhadap tetapan dielektrik yang diukur. Seperti diketahui, molekul kristal cair fasa smektik membentuk struktur lapis (*layer structure*). Pada fasa  $SmA$ , molekulnya memiliki orientasi tegak lurus terhadap bidang lapis. Konfigurasi molekul pada fasa  $SmC^*$  dan  $SmC_A^*$  ditunjukkan pada Gambar 1. Molekul kristal cair fasa  $SmC^*$  membuat sudut kemiringan tertentu terhadap sumbu normal bidang lapis, dan molekul yang berada pada lapisan berikutnya berputar sedikit demi sedikit pada arah azimuthal membentuk struktur heliks. Periode heliks (*pitch*) bisa mencapai 1000 kali jarak antar bidang lapis. Fasa  $SmC_A^*$  memiliki sudut kemiringan molekul yang berlawanan pada lapisan yang bersebelahan terhadap arah sumbu normal bidang lapis, dan molekul berputar pada arah azimuthal membentuk struktur heliks ganda.

Dari Gambar 1 dapat dipahami bahwa polarisasi makro fasa  $SmC^*$  dan  $SmC_A^*$  sama dengan nol. Tetapi bila dikenai medan listrik, polarisasi makro dapat diinduksi melalui fluktuasi gerakan molekul. Fluktuasi gerakan molekul (*mode*) yang terjadi pada fasa  $SmA$ ,  $SmC^*$  dan  $SmC_A^*$  setelah dikenai medan listrik ditunjukkan pada Gambar 2.

Pada transisi orde kedua, fasa  $SmC^*$  dan  $SmC_A^*$  terbentuk karena *soft mode* (FSM dan AFMS) pada fasa  $SmA$  mengalami kondensasi pada titik transisi. *Soft mode* merupakan fluktuasi sudut kemiringan molekul kristal cair dan menyebabkan ketidakstabilan pada saat transisi fasa. Misalnya pada transisi fasa  $SmA-SmC^*$ , fluktuasi FSM pada fasa  $SmA$  bertambah besar bila mendekati titik transisi dan waktu relaksasinya semakin panjang (frekuensi relaksasinya semakin kecil). Tepat di titik transisi, fluktuasi ini *freeze* dan terbentuk struktur makro



**Gambar 2.** Gerakan molekul kristal yang tereksitasi akibat penambahan medan listrik pada transisi fasa SmA-SmC\* dan SmA-SmC<sub>A</sub>\*. FSM : ferroelectric soft mode, FGM : ferroelectric goldstone mode, AFSM : antiferroelectric soft mode, AFGM : antiferroelectric goldstone mode.

yang sesuai dengan fluktuasi ini. Sehingga dapat dikatakan, simetri *soft mode* sama dengan simetri fasa suhu rendah di bawahnya. Setelah melewati titik transisi, *soft mode* terpisah menjadi dua mode, FSM yang frekuensi relaksasinya semakin besar dengan turunnya suhu, dan FGM. *Goldstone mode* merupakan fluktuasi sudut azimuthal molekul kristal pada struktur heliks, sehingga tidak memerlukan energi dan frekuensi relaksasinya adalah nol, tidak tergantung pada suhu. Pada transisi fasa SmA-SmC<sub>A</sub>\*, *soft mode* (AFSM) terpisah menjadi AFSM dan AFGM. Selain itu terdapat juga FSM yang merupakan fluktuasi sudut kemiringan molekul kristal cair secara homogen pada kedua fasa.

Zeks dkk [7-9] telah menentukan secara teoritis kontribusi FSM dan FGM pada fasa SmA dan SmC\* kristal cair ferroelektrik terhadap suseptibilitas dielektrik kompleks dengan memanfaatkan persamaan gerak Landau-Khalatnikov berikut,

$$\gamma_f \frac{\partial \xi_f}{\partial t} = - \frac{\delta}{\delta \xi_f} \int f dz \quad \dots \quad (1)$$

Dimana  $\xi_f$  adalah parameter keteraturan (*order parameter*) ferroelektrik, dan  $f$  adalah energi bebas. Dari hasil perhitungan tersebut diperoleh persamaan suseptibilitas dielektrik kompleks pada fasa SmA adalah sebagai berikut,

$$\chi_s(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty^2 C}{\alpha(T - T_c) + \kappa k_0^2} \frac{1}{1 + i\omega\tau_s} \quad \dots \quad (2)$$

dimana  $C$  adalah konstanta *bilinear coupling* pada energi bebas dari ekspansi Landau,  $\kappa$  adalah modulus elastisitas,  $k_0$  adalah vektor gelombang dari modulasi heliks fasa SmC\*,  $T_c$  adalah suhu transisi fasa,  $\epsilon_\infty$  adalah tetapan dielektrik statis pada batas frekuensi tinggi dan  $\alpha$  adalah koefisien suhu dari parameter keteraturan berpangkat

dua pada ekspansi energi bebas Landau. Bentuk persamaan (2) adalah persamaan Debye dengan  $\tau_s$  adalah waktu relaksasi FSM, dan frekuensi relaksasinya,  $f_s$ , diberikan dengan persamaan berikut,

$$f_s = \frac{1}{2\pi\tau_s} = \frac{\kappa k_0^2 + \alpha(T - T_c)}{2\pi\gamma} \quad \dots \quad (3)$$

dimana  $\gamma$  adalah koefisien viskoelastisitas. Pada pengukuran tetapan dielektrik, yang diukur adalah *mode* pada  $k_0=0$ . Dengan mempertimbangkan hal ini, kedua persamaan di atas sama dengan persamaan Curie-Weiss, dimana perubahan frekuensi relaksasi (*dielectric strength*) berbanding lurus (*terbalik*) dengan suhu. Pada fasa SmC\* suseptibilitas dielektrik kompleksnya adalah,

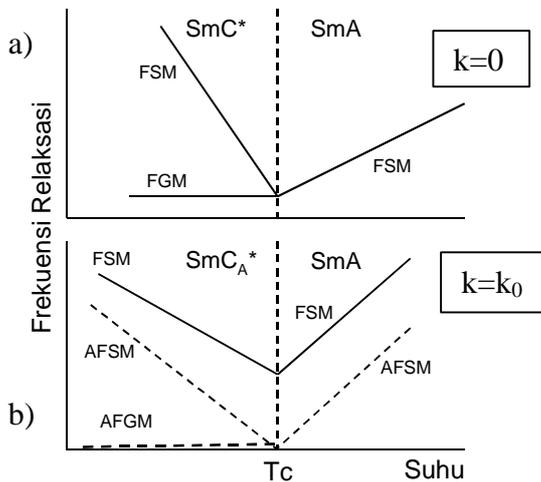
$$\chi(\omega) = \chi_s + \chi_G = \epsilon_\infty + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_\infty^2 C}{2\alpha(T_c - T) + \kappa k_0^2} \frac{1}{1 + i\omega\tau_s} + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_\infty^2 C}{\kappa k_0^2} \frac{1}{1 + i\omega\tau_G} \quad \dots \quad (4)$$

Persamaan ini tidak lain adalah gabungan dari dua persamaan Debye dengan  $\tau_s$  dan  $\tau_G$  adalah waktu relaksasi FSM dan FGM, dan frekuensi relaksasi masing-masing *mode* diberikan dengan persamaan berikut,

$$f_s = \frac{\kappa k_0^2 + 2\alpha(T - T_c)}{2\pi\gamma}, \quad f_G = \frac{\kappa k_0^2}{2\pi\gamma} \quad \dots \quad (5)$$

Dari persamaan (2) diketahui hanya FSM yang memberikan kontribusi pada suseptibilitas dielektrik pada fasa SmA, dan dari persamaan (4) dapat diketahui bahwa pada fasa SmC\* baik FSM dan FGM memberikan kontribusinya. Persamaan gerak di atas juga dapat diterapkan pada kristal cair antiferroelektrik, karena bentuk energi bebasnya mirip [6,10].

Gambar 3 memperlihatkan hubungan antara frekuensi relaksasi terhadap suhu, (a) pada transisi fasa SmA-SmC\* dan (b) pada transisi fasa SmA-SmC<sub>A</sub>\* yang diperoleh secara teoritis [7,8,11]. Yang perlu diperhatikan, agar tidak merusak struktur heliks yang memiliki bilangan gelombang  $k_0 = \pi/p$  ( $p$  adalah periode heliks pada fasa SmC\* dan SmC<sub>A</sub>\*), maka bilangan gelombang fluktuasi gerakan molekul juga harus  $k_0$ . Untuk fluktuasi dengan bilangan gelombang  $k \neq k_0 = 0$ , ini sama dengan mengubah periode heliks dan membutuhkan energi, sehingga frekuensi relaksasi *Goldstone mode* memiliki nilai tertentu, bukan nol, seperti ditunjukkan pada Gambar 3(a). FSM dan FGM dapat menimbulkan polarisasi makro sehingga dapat diamati dengan pengukuran dielektrik. Yang diukur pada pengukuran dielektrik adalah fluktuasi pada  $k=0$ . Sedangkan AFSM dan AFGM yang terdapat pada SmC<sub>A</sub>\* tidak menimbulkan polarisasi makro sehingga tidak dapat diamati dengan pengukuran dielektrik biasa.

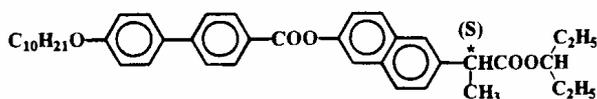


Gambar 3. Hubungan frekuensi relaksasi *soft mode* dan *goldstone mode* terhadap temperatur pada (a) transisi fasa SmA-SmC\* [7] dan (b) transisi fasa SmA-SmC<sub>A</sub>\* [6]. Garis putus menunjukkan fluktuasi gerakan molekul yang tidak dapat diamati dengan pengukuran dielektrik.

## METODE PERCOBAAN

### Preparasi Cuplikan

Kristal cair yang digunakan pada penelitian ini adalah *1-ethylpropyl (S)-2-[6-[4-(4'-decyloxyphenyl)benzoyloxy]-2-naphthyl] propionate* (EP10BPNP), yang memiliki struktur molekul seperti gambar di bawah ini,



Gambar 4. Struktur molekul kristal cair EP10BPNP. Tanda (\*) menunjukkan atom karbon kiral.

Wadah cuplikan (sel) kristal cair yang digunakan pada eksperimen ini tersedia secara komersial dan dibeli dari E.H.C. Co. Sel ini berupa dua pelat kaca sejajar yang dipisahkan dengan menggunakan *spacer* berketebalan 23,67  $\mu\text{m}$ . Ketebalan ini diperoleh dari pengamatan spektrum interferensi dari sinar transmisi sel kosong. Pada kedua pelat kaca terdapat elektroda dengan ukuran 4x4 mm<sup>2</sup> terbuat dari lapisan tipis *Indium Titanium Oxide* (ITO). Keseluruhan permukaan kaca bagian dalam dilapisi dengan film *polyimide* yang berfungsi mensejajarkan orientasi molekul kristal cair dengan permukaan kaca. Permukaan film di-*rubbing* agar molekul kristal cair terorientasi pada satu arah tertentu.

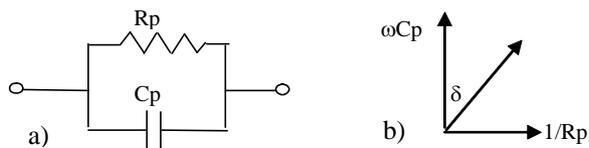
Sel dimasukkan ke dalam *hot stage* INSTEC (HS1) yang memiliki ketelitian suhu sampai 0,01°C. Kristal cair diletakkan di pinggiran sel dan dipanaskan sehingga mencapai fasa isotropis. Kristal cair secara otomatis akan masuk perlahan-lahan ke dalam sel dengan memanfaatkan fenomena kapilaritas. Setelah kristal cair berada di dalam sel, suhu diturunkan secara perlahan dengan laju 0,2°C/menit sampai berpindah ke fasa di bawahnya. Kabel konduktor ditempelkan pada sel dengan menggunakan solder ultrasonik.

Untuk memastikan deretan fasa pada bahan ini, telah dilakukan pengamatan ulang tekstur kristal cair menggunakan mikroskop optik sistem transmisi *crossed polarizer* yang terdapat di Puslitbang Geoteknologi-LIPI, Bandung. Analisisator dan meja cuplikan dapat dirotasi relatif terhadap arah sumbu polarisator. Mikroskop ini dihubungkan dengan kamera sehingga dapat dilakukan pemotretan (fotomikrografi) terhadap cuplikan yang diamati, baik dalam keadaan statis maupun dinamis. Peralatan ini dilengkapi juga dengan *hot stage* Linkam, sehingga memungkinkan pengamatan tekstur kristal cair pada berbagai suhu.

### Pengukuran Tetapan Dielektrik Menggunakan Impedance Analyzer

Tetapan dielektrik ditentukan dari hasil pengukuran kapasitansi dan *dielectric loss* dengan menggunakan *impedance analyzer* (Hewlett Packard, HP 4194A) yang tersedia di Laboratorium Fisika Terapan, Universitas Nagoya, Jepang. Kristal cair sebagai bahan dielektrik yang dimasukkan ke dalam sel dapat dianalogikan sebagai rangkaian ekuivalen paralel antara kapasitor  $C_p$  dan tahanan  $R_p$  seperti pada Gambar 5(a), dan *impedance analyzer* digunakan untuk mengukur admitansi  $Y$  (= kebalikan impedansi) cuplikan.

Komponen kapasitansi memiliki fasa yang sama dengan medan listrik yang dikenai pada cuplikan dan komponen tahanan diamati memiliki fasa yang terlambat sebesar 90° terhadap kapasitansi, seperti ditunjukkan diagram fasor pada Gambar 5(b). Dalam hal ini,  $C_p$  dan  $D$  (=  $\tan \delta$ ) pada setiap frekuensi pengukuran ditentukan dari harga admitansi yang diukur *impedance analyzer*. Dari Gambar 5, maka



Gambar 5. (a) Rangkaian ekuivalen sel kristal cair, (b) diagram fasor impedansi rangkaian ekuivalen sel kristal cair.

admitansi  $Y$  dan *dielectric loss*  $D$  dapat ditunjukkan dengan persamaan berikut,

$$Y = \frac{1}{R_p} + i\omega C_p, \quad D = \frac{1}{\omega R_p C_p} \quad \dots\dots\dots (6)$$

Bila  $C^* = C' - iC''$  adalah kapasitansi kompleks, maka dari persamaan  $Y = i\omega C^*$  akan diperoleh,

$$C^* = C_p - i \frac{1}{\omega R_p} = C_p - iC_p D \quad \dots\dots\dots (7)$$

Kapasitansi real  $C'$  dan imajiner  $C''$  akan menjadi,

$$C' = C_p, \quad C'' = C' D \quad \dots\dots\dots (8)$$

Dari persamaan ini diketahui bahwa *dielectric loss*  $D$  yang diperoleh melalui pengukuran admitansi  $Y$  adalah  $D = C''/C'$ .

Untuk kapasitor pelat sejajar, tetapan dielektrik kompleks  $\epsilon (= \epsilon' - i\epsilon'')$  dapat dituliskan dengan menggunakan kapasitansi kompleks  $C^*$  sebagai berikut [12],

$$C^* = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad \dots\dots\dots (9)$$

sehingga bagian real dan imajiner dari tetapan dielektrik kompleks dapat ditunjukkan dengan,

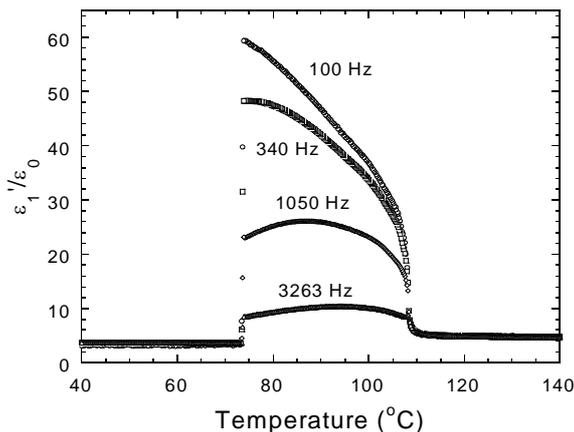
$$\epsilon' = \frac{dC_p}{\epsilon_0 S}, \quad \epsilon'' = \epsilon' D \quad \dots\dots\dots (10)$$

dimana,  $d$  dan  $S$  masing-masing adalah jarak antara dua pelat kaca sejajar dan luas elektroda, sementara  $\epsilon_0 (= 8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1})$  adalah tetapan dielektrik ruang hampa.

Pada eksperimen ini tebal cuplikan ( $d$ ) dan luas elektroda ( $S$ ) telah diketahui, sehingga tetapan dielektrik kompleks dapat dihitung dengan memanfaatkan harga  $C_p$  dan  $D$  yang ditentukan dengan *Impedance Analyzer*. Pengukuran dilakukan pada 81 frekuensi berbeda dalam rentang frekuensi 100 Hz sampai 1 MHz pada suhu tertentu. Setelah selesai dilanjutkan pada suhu berikutnya. Medan listrik AC yang dikenakan pada cuplikan adalah 4 V/cm. Semua pengukuran dilakukan secara otomatis melalui komputer dengan mengontrol *impedance analyzer* melalui GPIB dan pengatur suhu INSTRON melalui RS232.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 6 memperlihatkan perubahan tetapan dielektrik bagian ril,  $\epsilon'$ , terhadap suhu pada beberapa frekuensi pengukuran. Pengukuran dilakukan pada proses pendinginan dari suhu 140°C sampai dengan 40°C yang meliputi keseluruhan fasa dengan laju 0,1°C/menit. Pada suhu di atas 110°C, daerah antara fasa SmA dan fasa isotropis, tidak diamati perubahan nilai tetapan dielektrik yang menunjukkan terjadinya transisi fasa, meskipun pengamatan tekstur [5] memperlihatkan adanya beberapa fasa pada lingkup suhu ini. Selain itu tidak pula terlihat adanya efek dispersi frekuensi pada masing-masing fasa dalam lingkup frekuensi pengukuran. Hasil ini menunjukkan bahwa transisi di antara fasa-fasa tersebut tidak menimbulkan perubahan polarisasi makro yang signifikan, sehingga saat transisi fasa tidak diamati perubahan nilai tetapan dielektriknya, dan tidak adanya proses relaksasi yang berasal dari polarisasi spontan pada lingkup frekuensi pengukuran. Pada lingkup suhu dan pengukuran ini diperoleh tetapan dielektrik statis sekitar 5.

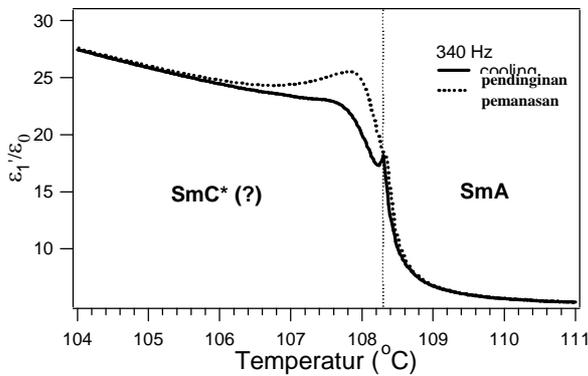


Gambar 6. Perubahan tetapan dielektrik terhadap suhu pada berbagai frekuensi.

Seiring turunnya suhu, tetapan dielektrik meningkat secara bertahap dan bertambah cukup tinggi di sekitar suhu 108°C, yang merupakan transisi fasa dari SmA ke fasa lainnya. Sampai suhu 74°C tetapan dielektrik cukup besar dan berubah terhadap frekuensi pengukuran, yang menunjukkan adanya proses relaksasi dari molekul kristal cair pada lingkup frekuensi pengukuran tersebut. Biasanya proses relaksasi pada lingkup frekuensi ini disebabkan oleh *goldstone mode*. Pada referensi [5] disebutkan bahwa di bawah fasa SmA terdapat fasa antiferoelektrik  $SmC_A^*$ . Tetapi hasil eksperimen ini tidak sama dengan perubahan tetapan dielektrik pada transisi fasa SmA- $SmC_A^*$  yang telah dilaporkan [8], bahwa pada fasa  $SmC_A^*$  nilai tetapan dielektriknya menjadi sangat kecil dan efek dispersi karena FSM akan terlihat pada frekuensi di atas 1 MHz. Perubahan tetapan dielektrik pada lingkup suhu

108°C sampai dengan 74°C mirip dengan hasil fasa feroelektrik SmC\*, dan nanti akan diperlihatkan bahwa fasa ini adalah fasa feroelektrik SmC\*. Di bawah 74°C, nilai tetapan dielektrik menjadi sangat kecil, dan dari pengamatan tekstur diketahui daerah ini adalah fasa SmC<sub>A</sub>\*. Efek dispersi akibat kontribusi FSM pada fasa ini tidak dapat diamati, karena frekuensi relaksasinya lebih tinggi dari frekuensi pengukuran.

Untuk mengidentifikasi fasa dan mempelajari dinamika molekul kristal cair di sekitar transisi fasa SmA-SmC\*, telah dilakukan pengukuran tetapan dielektrik secara rinci pada proses pendinginan (*cooling*) maupun pemanasan (*heating*) dengan laju suhu 0,02°C/menit, yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 7.



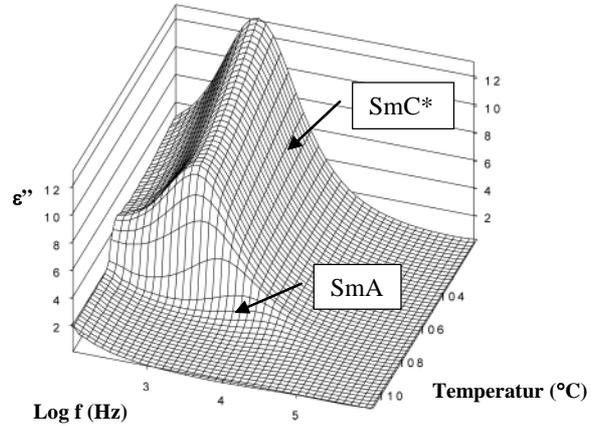
Gambar 7. Pengukuran tetapan dielektrik di sekitar transisi fasa SmA-SmC\*. Garis tegak putus-putus menunjukkan posisi suhu transisi fasa.

Suhu transisi fasa ditentukan dari perubahan gradien tetapan dielektrik. Posisi ini juga diperoleh dari perubahan *dielectric strength* dan frekuensi relaksasi yang akan dijelaskan kemudian. Hal yang menarik dari hasil ini dan belum pernah dilaporkan sebelumnya, adalah adanya puncak kecil pada daerah transisi fasa yang disebabkan oleh kontribusi FSM pada fasa SmC\* pada daerah suhu yang sangat sempit, yang tidak diperoleh pada Gambar 1 karena laju suhu pengukurannya jauh lebih cepat. Suhu transisi fasa pada kedua proses pengukuran berimpit dan perubahan tetapan dielektrik di sekitar transisi fasa tidak memperlihatkan lompatan nilai tetapan dielektrik. Hasil ini menunjukkan bahwa transisi fasa adalah transisi orde kedua.

Gambar 8 memperlihatkan dispersi frekuensi tetapan dielektrik bagian imajiner,  $\epsilon''$ , di sekitar transisi fasa SmA-SmC\*. Dari gambar dapat diketahui bahwa hanya terdapat satu puncak, yang menunjukkan hanya ada satu proses relaksasi yang terjadi pada kedua fasa. Pada fasa SmA seiring dengan menurunnya suhu, puncaknya semakin tinggi dan posisinya berpindah ke frekuensi yang lebih rendah, dan mencapai minimum pada suhu sekitar 108,3°C. Suhu ini merupakan titik transisi fasa SmA-SmC\* dan bersesuaian

dengan posisi puncak tetapan dielektrik pada Gambar 7 di atas.

Seperti dijelaskan kemudian perilaku ini menunjukkan terjadinya *softening* dari FSM. Selanjutnya pada fasa SmC\*, posisi puncaknya konstan. Kenaikan tetapan dielektrik pada frekuensi rendah timbul akibat konduksi ionik cuplikan.



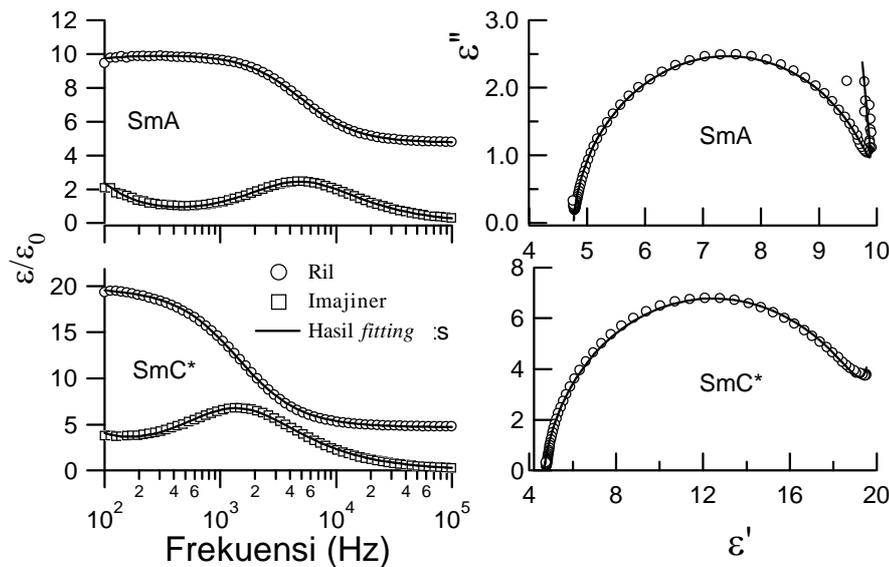
Gambar 8. Perubahan kurva dispersi frekuensi bagian imajiner tetapan dielektrik terhadap suhu di sekitar transisi fasa SmA-SmC\*

Gambar 9 memperlihatkan contoh dispersi frekuensi dari tetapan dielektrik pada fasa SmA dan SmC\*. Adanya puncak pada bagian imajiner menunjukkan terjadinya proses relaksasi dari masing-masing *mode* pada daerah frekuensi pengukuran, dan dari bentuk puncak yang diperoleh diketahui bahwa dispersi dielektriknya adalah tipe Debye, dimana frekuensi relaksasinya dapat ditentukan dari posisi puncak tersebut. Dispersi frekuensi tetapan dielektrik kompleks yang diperoleh dianalisis menggunakan formula Cole-Cole yang merupakan modifikasi dari persamaan Debye [9],

$$\epsilon(\omega, T) = \epsilon_{\infty} + \sum_n \frac{\Delta\epsilon_n(T)}{1 + (i\omega\tau_n)^{\beta_n}} + \frac{1}{(i\omega\tau_c)^{\delta}} \dots \quad (11)$$

dimana  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ ,  $\Delta\epsilon = \epsilon_n - \epsilon_{\infty}$  adalah *dielectric strength*,  $\epsilon_0$  adalah tetapan dielektrik statis pada frekuensi rendah untuk masing-masing *mode*.  $\tau_n$  adalah waktu relaksasi dari masing-masing *mode*. Suku terakhir ditambahkan untuk memperhitungkan efek konduktivitas, yang waktu relaksasinya ditunjukkan dengan  $\tau_c$ . Indeks  $\beta_n$  adalah sebuah tetapan yang memperlihatkan distribusi waktu relaksasi dan  $\delta$  menunjukkan komponen kapasitansi dan resistansi yang terdapat di dalam konduktivitas ( $\delta=1$  berarti resistansi murni). Bila diperhatikan dengan baik, persamaan (11) tidak lain adalah bentuk lain dari persamaan (2) dan persamaan (4).

Pada Gambar 9(a) diperlihatkan contoh tipikal dispersi frekuensi pada fasa SmA, dan karena hanya ada satu proses relaksasi yang disebabkan oleh FSM, maka



**Gambar 9.** Dispersi frekuensi tetapan dielektrik (kiri) dan diagram Cole-Cole (kanan) pada (a) fasa SmA (108,51°C) dan (b) fasa SmC\* (108,12°C). Garis merupakan hasil fitting menggunakan persamaan (6)

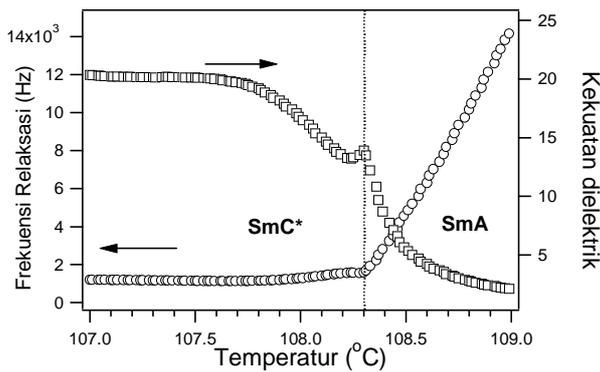
pada persamaan (11) digunakan  $n=1$ . Untuk dispersi frekuensi fasa SmC\* ditunjukkan pada Gambar 9(b). Seperti difahami dari persamaan (4) dan Gambar 3, FSM dan FGM memberikan kontribusi terhadap tetapan dielektrik pada fasa SmC\*, sehingga persamaan (11) digunakan dengan  $n=2$ . Tetapi, seperti dilihat pada Gambar 9(b) kontribusi kedua mode tersebut tidak dapat dibedakan, karena *dielectric strength* FSM jauh lebih kecil dari FGM pada fasa SmC\* dan frekuensi relaksasi kedua mode sangat dekat di sekitar transisi fasa.

Oleh sebab itu, untuk menganalisis semua data dispersi frekuensi digunakan persamaan (11) dengan  $n=1$  dan  $\Delta\epsilon$  menunjukkan *dielectric strength* untuk FSM pada SmA dan FGM pada SmC\*. Hasil fitting menggunakan *least square method* ditunjukkan pada gambar 9 dengan garis tebal. Diagram Cole-Cole juga diperlihatkan pada masing-masing gambar dan tampak kesesuaian yang tinggi antara data eksperimen dan hasil fitting.

Pada Gambar 10 diperlihatkan hubungan antara frekuensi relaksasi  $f_n=(1/2\pi\tau_n)$  dan *dielectric strength* dari masing-masing mode di sekitar transisi fasa SmA-SmC\* terhadap suhu, yang diperoleh dari hasil fitting. Nilai  $\beta_n$  diperoleh sekitar 0,91~0,93, hampir satu, yang mengimplikasikan bahwa hanya ada satu mekanisme relaksasi. Pada fasa SmA frekuensi relaksasi FSM mengalami *softening*, menurun secara linier seiring dengan turunnya suhu. Hasil pada Gambar 10 memperlihatkan bahwa perubahan frekuensi relaksasi pada fasa SmA mengikuti hukum Curie-Weiss seperti pada persamaan (3) di atas. Begitu pula untuk *dielectric strength* bertambah dengan menurunnya suhu, dan mencapai maksimum pada suhu transisi fasa. Hal ini sesuai dengan persamaan (2) yang menunjukkan kontribusi FSM terhadap tetapan dielektrik.

Pada fasa SmC\* agak jauh dari titik transisi fasa, frekuensi relaksasinya relatif konstan dan tidak tergantung pada suhu karena relaksasi ini disebabkan oleh kontribusi dari FGM. Bila data frekuensi relaksasi di sekitar transisi fasa diperhatikan lebih detil, frekuensi relaksasinya membesar sedikit sebelum akhirnya memiliki nilai yang konstan. Hal ini menunjukkan adanya kontribusi proses relaksasi selain FGM, yakni dari FSM seperti diprediksi dari persamaan (5) di mana frekuensi relaksasi FSM meningkat dengan menurunnya suhu, meskipun untuk eksperimen ini tidak dapat dipisahkan kontribusi keduanya. Keberadaan FSM pada fasa SmC\* di dekat titik transisi fasa ditunjukkan pula dengan menurunnya nilai tetapan dielektrik setelah melewati titik transisi fasa, seperti ditunjukkan pada persamaan (4). FSM pada SmC\* ini biasanya hanya terdeteksi dalam lingkup suhu yang sangat sempit di bawah suhu transisi. Karena eksperimen kali ini dilakukan dengan laju pengukuran yang sangat sempit yakni 0,02°C/menit, sehingga kontribusi FSM terhadap tetapan dielektrik pada fasa SmC\* di dekat suhu transisi dapat diamati. Hasil ini memperlihatkan bahwa fasa di bawah SmA adalah fasa feroelektrik SmC\*.

Ada beberapa cara lain untuk mengamati kontribusi FSM pada fasa SmC\*. Di dalam sel dengan *gap* besar, seperti dijelaskan sebelumnya, kristal cair feroelektrik memiliki struktur heliks dengan sumbu tegak lurus bidang lapis. Meskipun demikian struktur heliks ini dapat mengalami *unwound* bila dikenai medan listrik dc atau berada di dalam sel yang tipis. FGM merupakan fluktuasi sudut azimut pada struktur heliks. Karena itu, sel dengan *gap* yang kecil dan medan listrik dc yang dikenai pada cuplikan dapat menekan kontribusi FGM, sehingga kontribusi FSM



**Gambar 10.** Perubahan frekuensi relaksasi dan dielectric strength terhadap suhu pada daerah sekitar transisi fasa SmA-SmC\*.

dapat terlihat terutama pada daerah di dekat transisi fasa [13].

Hasil ini diperkuat dengan pengamatan tekstur kristal cair menggunakan mikroskop optik sistem transmisi *crossed polarizers*. Pada lingkup suhu di mana terdapat fasa SmC\* diamati adanya garis dekiralisasi yakni garis-garis halus hitam yang merambat pada permukaan cuplikan seperti yang diamati oleh Demus dkk dalam Ref. [14]. Garis ini merupakan cacat yang disebabkan oleh adanya struktur heliks pada fasa smektik. Pada gambar 11 diperlihatkan tekstur yang diperoleh pada suhu 65°C, di daerah sekitar transisi fasa SmC\*-SmC<sub>A</sub>\*. Suhu ini agak berbeda dengan hasil yang diperoleh dari hasil pada Gambar 1. Hal ini bisa disebabkan laju pendinginan yang dilakukan pada saat pengamatan tekstur sangat cepat, yakni sekitar 5°C/menit dibanding saat pengukuran tetapan dielektrik yang hanya 0,1°C/menit, sehingga perubahan struktur kristal cair tidak dapat mengikuti perubahan suhu, dan faktor lainnya adalah *hot stage* yang dipergunakan berbeda walaupun ini biasanya tidak akan terlalu berbeda. Seperti telah disebutkan sebelumnya bahwa transisi fasa SmC\*-SmC<sub>A</sub>\* ini adalah orde pertama, di mana di sekitar daerah transisi dapat diamati keberadaan tekstur kedua fasa tersebut, seperti terlihat pada Gambar 11. Selain garis

dekiralisasi, diamati juga tekstur yang biasa terlihat pada fasa SmC<sub>A</sub>\* seperti telah diamati juga oleh Hiraoka dalam daftar acuan [15]. Gambar ini sekaligus juga menunjukkan bahwa fasa di bawah SmC\* adalah fasa antiferoelektrik SmC<sub>A</sub>\*, dan hasil ini sesuai dengan hasil yang diperoleh dari pengukuran tetapan dielektrik di atas.

## KESIMPULAN

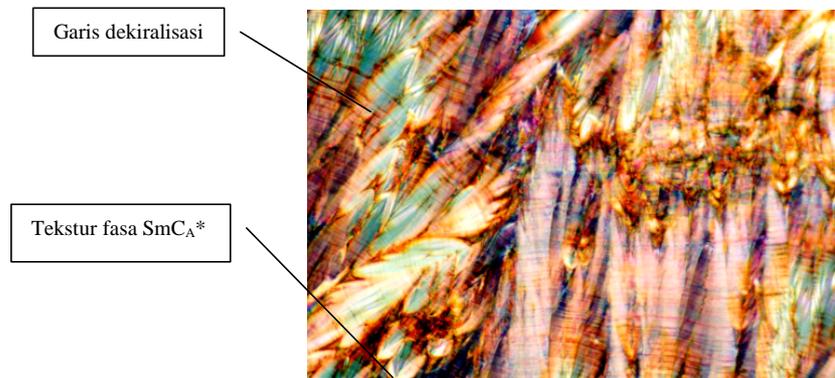
Hasil analisis menunjukkan bahwa di antara fasa paraelektrik SmA dan fasa antiferoelektrik SmC<sub>A</sub>\* terdapat fasa feroelektrik SmC\*. Hasil ini diperkuat dengan diamatinya garis dekiralisasi pada tekstur kristal cair menggunakan mikroskop optik sistem transmisi *crossed polarizers* yang merupakan tekstur khas fasa SmC\*. Perubahan frekuensi relaksasi FSM di fasa SmA dan FGM di fasa SmC\* terhadap suhu diperoleh dari analisis spektrum dispersi frekuensi tetapan dielektrik kompleks. Perubahan frekuensi FSM dalam fasa SmA mengikuti hukum Curie-Weiss. Kontribusi FSM pada fasa SmC\* di dekat titik transisi fasa dapat diamati pada lingkup suhu yang sangat sempit.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Prof. Atsuo Fukuda yang telah memberikan cuplikan yang digunakan dalam penelitian ini, dan kepada Dr. Iskandar Zulkarnaen, Puslitbang Geoteknologi LIPI-Bandung yang memfasilitasi pemakaian peralatan mikroskop optik.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. A.D.L. CHANDANI, T. HAGIWARA, Y. SUZUKI, Y. OUCHI, H. TAKEZOE and A. FUKUDA, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L729
- [2]. R.B. MEYER, L. LIEBERT, L. STEZELECKI and P. KELLER., *J. Phys. (French)* **36** (1975) L69
- [3]. A. FUKUDA, Asia Display '95, *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Display Research Conference*, **61** (1995) 177



**Gambar 11.** Tekstur kristal cair pada daerah transisi fasa SmC\*-SmC<sub>A</sub>\*

- [4]. S. INUI, N. IIMURA, T. SUZUKI, H. IWANE, K. MIYACHI, Y. TAKANISHI and A. FUKUDA, *J. Mater. Chem.*, **6** (1996) 671
- [5]. S.-L. WU and W.-J. HSIEH, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 852
- [6]. H. ORIHARA and Y. ISHIBASHI, *Solid State Physics*, **27** (1992) 106 (*in Japanese*)
- [7]. R. BLINC and B. ZEKS, *Phys. Rev. A* **18** (1978) 740
- [8]. I. MUSEVIC, R. BLINC and B. ZEKS, *The Physics of Ferroelectric and Antiferroelectrics Liquid Crystals*, World Scientific, Singapore (2000)
- [9]. A. LEVSTIK, T. CARLSSON, C. FILIPIC, I. LEVSTIK and B. ZEKS, *Phys. Rev. A* **35** (1987) 3527
- [10]. H. ORIHARA and Y. ISHIBASHI, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L115
- [11]. T. FUJIKAWA, H. ORIHARA, Y. ISHIBASHI, Y. YAMADA, N. YAMAMOTO, K. MORI, K. NAKAMURA, Y. SUZUKI, T. HAGIWARA and I. KAWAMURA, *Jap. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 2826
- [12]. B. TAREEV, *Physics of Dielectric Materials*, Mir Publishers, Moscow (1979)
- [13]. M. OZAKI, T. HATAI and K. YOSHINO, *Jap. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L1996
- [14]. D. DEMUS and L. RICHTER, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie (1978)
- [15]. K. HIRAOKA, *Doctoral Thesis*, Tokyo Institute of Technology, Japan (1992) (*in Japanese*)