

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ  
ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

**Е.А. Коншина**

# **Основы физики жидкокристаллических систем**



**Санкт-Петербург**

**2013**

**Коншина Е.А. Оптика жидкокристаллических сред.**  
Учебное пособие – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2013.– 128 с.

Содержание учебного пособия охватывает круг вопросов, касающихся структурных особенностей и вязкоупругих свойств, теории упругости и процессов деформации жидких кристаллов в электрическом поле, а также взаимодействия жидких кристаллов с поверхностью твердого тела и наночастицами. Учебное пособие предназначено для магистров, изучающих дисциплину «Основы физики жидкокристаллических систем», которая является вариативной частью профессионального цикла дисциплин подготовки в рамках Магистерской программы 200700.68 «Физика наноструктур» по направлению подготовки студентов 200700 «Фотоника и оптоинформатика».

Рекомендовано к изданию Ученым советом факультета Фотоники и оптоинформатики. Протокол № 6 от 01.07.2013.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики».

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2013

© Коншина Е.А., 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения и сокращения.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	5
<b>ГЛАВА 1. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ</b>	
§ 1.1 Особенности структуры и физических свойств нематических жидких кристаллов .....	11
§ 1.2 Параметр ориентационного порядка, диэлектрическая и оптическая анизотропии жидких кристаллов .....	15
<b>ГЛАВА 2. ДЕФОРМАЦИЯ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ</b>	
§ 2.1 Особенности деформации нематического жидкого кристалла.....	18
§ 2.2 Эффект Фредерикса.....	21
§ 2.3 Модуляция излучения в слое жидкого кристалла и факторы, влияющие на величину фазовой задержки.....	23
§ 2.4 Порог электрооптического эффекта и влияние на него свойств жидкого кристалла и ориентирующей поверхности.....	26
<b>ГЛАВА 3. ДИНАМИКА ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА</b>	
§ 3.1 Динамика переориентации директора и время оптического отклика жидкого кристалла.....	30
§ 3.2 Влияние начального угла наклона директора на динамику оптического отклика жидкого кристалла.....	36
§ 3.3 Экспериментальное определение начального угла наклона директора жидкого кристалла.....	39
§ 3.4 Твист-эффект.....	43
§ 3.5 Экспериментальное определение времен отклика и релаксации жидкого кристалла .....	48
<b>ГЛАВА 4. ДВУХЧАСТОТНЫЙ НЕМАТИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ</b>	
§ 4.1 Особенности управления оптическим откликом и релаксацией двухчастотного жидкого кристалла.....	53
§ 4.2 Динамика твист-эффекта в двухчастотном жидком кристалле.....	59
§ 4.3 Влияние начального угла наклона директора на оптический отклик двухчастотного жидкого кристалла.....	62

§ 4.4 Гибридно-ориентированные структуры двухчастотного жидкого кристалла.....	66
<b>ГЛАВА 5. МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА С ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА</b>	
§ 5.1 Определение полярной энергии сцепления для гомогенной ориентации жидкого кристалла.....	72
§ 5.2 Определение полярной энергии сцепления для гомеотропной ориентации жидкого кристалла .....	79
§ 5.3 Определение азимутальной энергии сцепления.....	82
§ 5.4 Ориентация жидкого кристалла на поверхности твердого тела.....	85
§ 5.4.1 Ориентации жидких кристаллов с помощью полиамидных слоев .....	87
§ 5.4.2 Ориентация жидкого кристалла на текстурированной поверхности.....	93
<b>ГЛАВА 6. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ</b>	
§ 6.1 Жидкокристаллические системы с полупроводниковыми квантовыми точками.....	97
§ 6.2 Жидкокристаллические системы с металлическими и диэлектрическими наночастицами.....	107
§ 6.3 Жидкокристаллические системы с наностержнями и углеродными нанотрубками.....	113
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>119</b>

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- $\mathbf{n}$  – *директор* жидкого кристалла – направление преимущественного направления длинных осей молекул;
- $K_{11}$ ,  $K_{22}$  и  $K_{33}$  – коэффициенты упругости Франка, относящиеся к *splay*, *torsion* и *bend* деформациям;
- $F$  – свободная энергия жидкого кристалла;
- $F_v$  – объемная составляющая свободной энергии жидкого кристалла;
- $F_s$  – поверхностная составляющая свободной энергии жидкого кристалла;
- $F_{elast}$  – упругая энергия жидкого кристалла;
- $F_{elect}$  – энергии электрического поля, приложенного к слою;
- $n_o$  – показатель преломления для обыкновенного луча;
- $n_e$  – показатель преломления необыкновенного луча;
- $\Delta n = n_o - n_e$  – оптическая анизотропия жидкого кристалла;
- $\Delta \epsilon = \epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}$  – диэлектрическая анизотропия, соответствует разности между диэлектрическими проницаемостями перпендикулярной и параллельной директору жидкого кристалла;
- $\theta$  – угол наклона *директора* относительно оси  $z$ ;
- $\theta_p$  – начальный угол наклона директора жидкого кристалла относительно оси  $x$ , лежащей в плоскости подложки;
- $d$  – толщина слоя жидкого кристалла;
- $\Phi$  – разность фаз или фазовая задержка света;
- $\Phi_o$  – максимальное изменение фазы;
- $\lambda$  – длина волны;
- $I$  – интенсивность света, прошедшего через слой жидкого кристалла;
- $I_0$  – интенсивность падающего на ячейку линейно поляризованного света;
- $\beta$  – угол между вектором поляризации падающего луча и исходным направлением *директора* ЖК;
- $\varphi_x$  – характеристический угол, соответствующий положению локального экстремума на кривой пропускания света от угла поворота ЖК ячейки;
- $T$  – пропускание света с длиной волны  $\lambda$  через слой жидкого кристалла толщиной  $d$ ;
- $\varphi_t$  – угол закрутки твиста;
- $U$  – напряжение, приложенное к ЖК ячейке;
- $U_{th}$  – пороговое напряжение электрооптического эффекта Фредерикса;
- $\epsilon_o$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;
- $U_{LC}$  – эффективное напряжение на слое жидкого кристалла;
- $\epsilon_{LC}$  – эффективная диэлектрическая постоянная жидкого кристалла;
- $\epsilon_{AL}$  – диэлектрическая постоянная ориентирующего слоя;
- $d_{AL}$  – толщина ориентирующего слоя;

$d_{LC}$  – толщина слоя жидкого кристалла;  
 $U_{op}$  – оптический порог твист-эффекта;  
 $K$  – коэффициент контраста, характеризующий ослабления пропускания;  
 $\tau_{on}$  – время оптического отклика или время включения – «on»;  
 $\tau_{off}$  – время релаксации или время выключения – «off»;  
 $\gamma_1$  – вращательная вязкость ЖК;  
 $\tau_d$  – время оптического спада (decay time);  
 $E = U/d$  – напряженность электрического поля;  
 $\tau_r$  – время подъема *директора* (rise time);  
 $\varphi$  – угол между *директором*  $\mathbf{n}(z)$  и осью  $x$ , вблизи подложки в точках  $z = 0$  и  $z = d$ ;  
 $W$  – энергия сцепления на межфазной границе с ограничивающей жидкий кристалл поверхностью;  
 $S$  – площадь электрода;  
 $C$  – емкость ЖК ячейки;  
 $\Theta$  – угол между поляризатором и анализатором;  
 $f_c$  – переходная частота двухчастотного жидкого кристалла;  
 ИТО – (Indium Tin Oxide) покрытие на основе окислов  $In_2O_3$  и  $SnO_2$ ;  
 ЖК – жидкие кристаллы;  
 НЖК – нематические жидкие кристаллы;  
 СЖК – смектические жидкие кристаллы;  
 ПВС – поливиниловый спирт;  
 ПИ – полиимид;  
 GeO – моноокись германия;  
 $a$ -C:H – аморфный гидрогенизированный углерод;  
 ПАВ – поверхностно-активное вещество;  
 HAN – (hybrid alignment nematic) гибридно-ориентированный нематический жидкий кристалл;  
 КТ – квантовые точки;  
 CNTs – (carbon nanotubes) углеродные нанотрубки;  
 SWNT – (single walled) одностенные углеродные нанотрубки;  
 MWNTs – многостенные углеродные нанотрубки.

## ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы представляют собой промежуточное состояние вещества, поведение которого только отчасти можно описать общими понятиями физики конденсированного состояния. Прежде чем приступить к изучению физики жидкокристаллических систем уделим немного внимания истории появления понятия жидкие кристаллы и развитию представлений об этих материалах. История открытия жидких кристаллов связана с именами австрийского биолога Фридриха Рейнитцера и известного немецкого физика Отто Лемана. Благодаря их работам, которые проводились в разных лабораториях и дополняли друг друга, было сделано выдающееся открытие существования жидких кристаллов. Хронология событий, связанных с этим открытием, и драматические страницы истории жидких кристаллов, подробно описаны в работе А. С. Сониной [1].

Остановимся на некоторых из них. История жидких кристаллов началась в конце 19 века с опытов Рейнитцера [2,3], обратившего свое внимание на необычные оптические свойства некоторых жидкостей. Рейнитцер пытался установить химическую формулу холестерина, которая была тогда еще не известна. Он получил холестеринацетат и холестеринбензоат, и при попытке определить их температуру плавления столкнулся с интересными явлениями. Во-первых, при плавлении эти бесцветные в твердом состоянии соединения становились оптически анизотропными и приобретали окраску, которая менялась с повышением температуры, но при дальнейшем нагревании исчезала. Во-вторых, плавление происходило как бы в две стадии – вначале образовывался оптически анизотропный расплав, а при более высокой температуре – бесцветный оптически изотропный расплав.

Для объяснения этого явления Рейнцер обратился за помощью к Отто Леману – блестящему экспериментатору, специалисту в области молекулярной физики. У Лемана был оригинальный подход к фундаментальным проблемам строения кристаллов. Изучая в течение многих лет процессы кристаллизации и растворения, а также влияние на эти процессы электрического поля и механических деформаций с помощью усовершенствованного им поляризационного микроскопа, Леман пришел к выводу, что свойства кристаллов определяет не пространственная решетка, а анизотропия оптических свойств. Тщательно изучив соединения холестерилбензоата, присланные Рейнитцером, обладающие двулучепреломлением при фазовых переходах из твердого состояния в жидкую фазу при изменении температуры, Леман пришел к заключению, что эти соединения являются новым фазовым состоянием

вещества, которое проявляет свойства жидкости и кристалла. Существование такой фазы вещества он ранее предсказал теоретически и назвал их жидкими кристаллами.

Однако открытие жидких кристаллов не стало сенсацией в научном мире, как, например, открытие графена в наши дни. Скорее наоборот, оно вызвало настороженное отношение большинства физиков и химиков. И, несмотря на активную пропаганду Леманом своего открытия, большинство ведущих ученых не верили в существование жидких кристаллов. Известные кристаллографы того времени считали, что это гетерогенные системы, содержащие твердые кристаллы. Теоретические представления Лемана об отсутствии в кристаллах пространственной решетки, несмотря на их оптическую анизотропию, не укладывались в существующие представления физики конденсированного состояния. Леман первым объяснил оптическую анизотропию тем, что анизотропные молекулы жидких кристаллов в препаратах ориентированы своими длинными осями в одном направлении.

Ни одно заседание научных конференций того времени не обходилось без жарких дискуссий о жидких кристаллах. Особенно бурными были споры во время заседания Немецкого Бунзеновского общества химиков, проходившего в Карлсруэ 3 июня 1905 г., на котором Леман и Шенк убедительно продемонстрировали плавление жидких кристаллов и влияние на них магнитного поля, используя проекционный поляризационный микроскоп. Дискуссия о реальности жидких кристаллов закончилась компромиссным созданием специальной комиссии, которая заседала долго, но ни к какому определенному мнению не пришла. Следствием деятельности комиссии явилось негативное отношение к работам Лемана: прекращение работ строительства его новой лаборатории и лишение его кредитов на продолжение научных работ.

Реальность жидких кристаллов была подтверждена не комиссией, а экспериментами. И здесь выдающуюся роль сыграли работы немецкого химика Даниеля Форлендера (1867–1941), профессора университета в Галле. Форлендер и его сотрудники получили сотни новых соединений, которые при плавлении обладали оптически анизотропными фазами. Они синтезировали вещества, обладающие двумя последовательными по температуре жидкокристаллическими фазами. Сопоставляя способность соединений к образованию жидкокристаллических фаз с их химическим строением, Форлендер установил, что для того, чтобы соединение обладало при плавлении жидкокристаллической фазой, его молекулы должны быть сильно анизометричными и предельно жесткими. В своей классической монографии «Кристаллическо-жидкие вещества», вышедшей в 1908 г., Форлендер сформулировал свои представления о том, что

жидкокристаллическое состояние веществ обусловлено химическим строением молекул, форма которых является линейной, а двулучепреломление обусловлено анизотропией молекул. «Молекулы кристаллических жидкостей можно сравнить с проволочками или листочками, которые укладываются параллельно при встряхивании, в то время как молекулы аморфных жидкостей имеют форму шара» [4]. Работы Форлендера фактически определили судьбу жидких кристаллов.

Было выяснено, что некоторые виды жидких кристаллов обладали необычно высокой оптической активностью, т.е. способностью вращать плоскость поляризации проходящего через них света. Это означает, что линейно поляризованный свет, распространяясь в таких средах, изменяет ориентацию плоскости поляризации. Причем величина вращательной способности для жидких кристаллов могла в сотни и тысячи раз превосходить эту величину для наиболее оптически активных кристаллов, таких, как, например, кварц. В твердых телах, как и в обычных жидкостях, удельная вращательная способность имеет вполне определенный, независимый от длины волны света знак. Вращение плоскости поляризации света в них происходит в определенном направлении: правовращающие, если вращение происходит по часовой стрелке, и левовращающие – против часовой стрелки. Для жидких кристаллов характерно изменение знака вращения плоскости поляризации в зависимости от длины волны света, или, как говорят, инверсия знака оптической активности. Такое поведение жидких кристаллов не укладывалось в рамки существовавших представлений об оптической активности. Необычными были и другие свойства жидких кристаллов, такие, как сильная зависимость физических свойств от температуры, и внешних магнитных и электрических полей.

Заслуга в создании основ современной классификации жидких кристаллов принадлежит французскому ученому Ж. Фриделю. В двадцатые годы Фридель предложил разделить все жидкие кристаллы на две большие группы. Одну группу жидких кристаллов Фридель назвал нематическими, другую смектическими. Он же предложил общий термин для жидких кристаллов — «мезоморфная фаза». Этот термин происходит от греческого слова «мезос» (промежуточный). Вводя его, Фридель хотел подчеркнуть, что жидкие кристаллы занимают промежуточное положение по своим физическим свойствам между твердыми кристаллами и жидкостями. Название «смектический» в переводе с греческого означает мыло; оно было выбрано потому, что впервые жидкие кристаллы подобного типа были обнаружены у мыл. В смектическом состоянии удлиненные молекулы образуют слои, которые легко скользят друг относительно друга. Жидкие кристаллы

холестерического типа, что следует из самого названия, дают производные (эфиры) холестерина. В классификации Фриделя они относились как подкласс к нематическим жидким кристаллам.

Следующим шагом в развитии представлений о жидких кристаллах стала создание чешским ученым Х. Цохером и голландцем С. Озееном феноменологической теории жидких кристаллов, или, как ее принято называть, теории упругости ЖК.

Изменение ориентации длинной оси молекул жидких кристаллов в электрическом поле было открыто и подробно исследовано русским ученым В.К. Фредериксом с сотрудниками в 30-е годы прошлого века. В первых работах, посвященных исследованию влияния электрического поля на поглощение света и двулучепреломление нематических жидких кристаллов, основное внимание уделялось механизму ориентации молекул электрическим полем и интерпретации этого явления. Электрооптический эксперимент с тонкими слоями нематического жидкого кристалла и использованием поляризованного света был затруднен из-за отсутствия прозрачных электродов и выполнялся и проволочных электродных сеток.

Следующий этап интенсивного изучения жидких кристаллов начался в 60-е годы 20 века. Это было связано с развитием технических приложений жидких кристаллов в системах отображения и индикации информации. В 80-х годах на основе жидких кристаллов были созданы часы и микрокалькуляторы с жидкокристаллическими индикаторами, потребляющими мало мощности. Современная история жидких кристаллов связана с развитием на их основе дисплеев, которые стали эпохальным техническим достижением 20-го века. Подробно историю развития жидкокристаллических дисплеев описал Хирохиса Кавамото [5]. Развитию дисплеев способствовало открытие эффектов гость-хозяин и динамического рассеяния, а также создание твист-нематиков и супер-твист нематиков, полевого транзистора на аморфном кремнии и жидких кристаллов, работающих при комнатной температуре. В начале применение ЖК-дисплеев было ограничено их малыми размерами для часов, карманных компьютеров и небольших размеров переносных устройств. Это все изменилось с развитием индустрии ноутбуков. В 1988, Вашизука с соавторами из корпорации Шарп продемонстрировали 14 дюймовый активный матричный цветной монитор, используя тонкопленочные транзисторы. ЖК-дисплеи постепенно вытеснили с рынка катодно-лучевые трубки, а в начале 21 века составили конкуренцию плазменным дисплеям.

Дисплеи – это не единственное применение жидких кристаллов. Созданные на основе нематических и смектических жидких кристаллов

светоуправляемые модуляторы света нашли применение в оптических схемах адаптивной оптики и голографии. Электроуправляемые устройства на основе жидких кристаллов используются в качестве переключателей и аттенуаторов оптического сигнала и других устройствах.

Технические потребности 21 века стимулируют исследование проблем, связанных с практическими приложениями жидких кристаллов, в качестве матрицы для создания жидкокристаллических систем, допированных другими компонентами, например, различными наночастицами и красителями для расширения сферы их использования. Свойства жидкокристаллических систем и функциональные характеристики устройств на их основе зависят не только от типа и структуры молекул жидкого кристалла и их упорядоченности, но и от природы, размеров и концентрации добавленных в них компонентов. Исследование жидкокристаллических систем с наночастицами представляет интерес для фундаментальных и прикладных научных исследований в области фотоники и оптоинформатики, а их результаты позволят открыть новые практические применения таких систем.

Исследованиями в области физики и оптики жидких кристаллов и их применениями в настоящее время занимаются ученые ведущих университетов США, Англии, Германии, Франции, Японии, Китая, Кореи и других стран. В настоящее время в России исследованиями жидких кристаллов занимаются в ряде институтов РАН таких как Институт Кристаллографии им. Шубникова, Физический институт им. Лебедева, а также учебных заведениях: Государственном Московском и Санкт-Петербургском университетах, в Национальном исследовательском университете ИТМО и др. Судя по многолюдным международным конференциям, количество докладов по физике и химии жидких кристаллов на которых достигает десятки сотен докладов, интерес к ним со стороны ученых не ослабевает и сегодня.

Монография написана с целью подготовки студентов к изучению нового направления, связанного с жидкокристаллическими системами, содержащими наночастицы, и исследованием их физических свойств. Книга включает в себя шесть глав. В первой главе даются общие представления о структурных особенностях и анизотропии свойств нематических жидких кристаллов, включая понятия параметра ориентационного порядка, диэлектрической и оптической анизотропии. Вторая глава посвящена особенностям деформации в электрическом поле, порога эффекта Фредерикса, модуляции излучения и фазовой задержке света в слое жидкого кристалла. В третьей главе рассматривается динамика переориентации директора жидкого кристалла и корреляции с ней времен оптического отклика и релаксации в случаях *splay*-, *bend*-и

*twist*-деформации слоя, а также влияние на динамику этих процессов начального угла наклона директора. Четвертая глава посвящена особенностям управления оптическим откликом и релаксацией двухчастотного жидкого кристалла. Приводятся результаты экспериментальных исследований динамики деформации жидкого кристалла в электрическом поле и влияния на неё вариации начального угла наклона директора. Рассматриваются преимущества гибридно-ориентированных структур на основе двухчастотного жидкого кристалла. Пятая глава посвящена исследованиям межфазного взаимодействия жидкого кристалла с поверхностью твердого тела. В ней приводятся подходы и отдельные методики определения полярной и азимутальной составляющих энергии сцепления на границе раздела жидкого кристалла с ограничивающей его поверхностью. Рассматриваются способы ориентации жидких кристаллов на поверхности полиимидных ориентирующих слоев и текстурированной поверхности и возможности вариации начального угла наклона. В шестой главе дается обзор работ, посвященных жидкокристаллическим системам с наночастицами. В ней анализируются результаты исследования диэлектрической анизотропии и электрооптических свойств таких систем с полупроводниковыми квантовыми точками, металлическими и диэлектрическими наночастицами, наностержнями и углеродными нанотрубками и влияние на свойства этих систем природы, размеров и концентрации наночастиц.

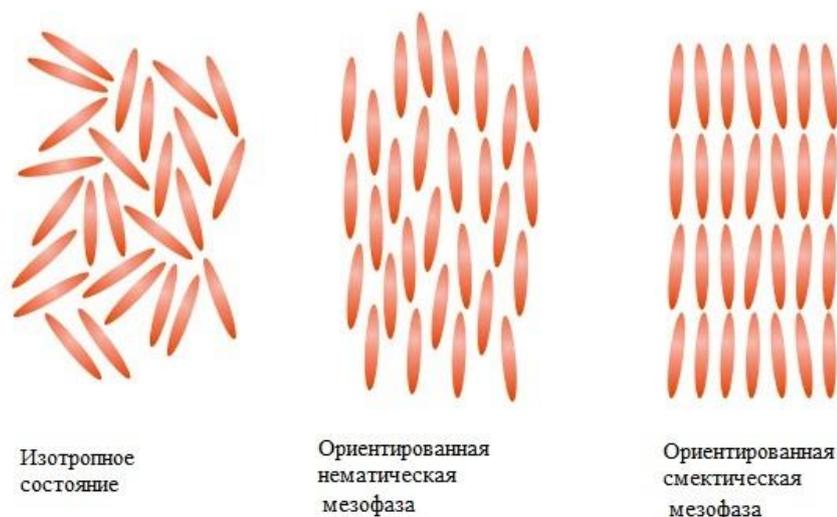
Автор не ставил своей задачей охватить все работы, опубликованные за последние годы по этой тематике. В монографии даются основные представления, понятия и физические свойства, характерные для нематических жидких кристаллов, а также подходы и методики их исследования. Названия глав соответствуют направлениям развития физических исследований в области нематических жидких кристаллов. Студентам и аспирантам, занимающимся экспериментальными и теоретическими исследованиями в этой области, для более глубокого изучения свойств жидких кристаллов автор рекомендует обратиться к книге Льва Михайловича Блинова «Жидкие кристаллы. Структура и свойства» [6]. В ней даются теоретические объяснения физических свойств и электрооптических явлений в жидких кристаллах в доступной для понимания форме. В настоящую монографию включены результаты экспериментальных исследований устройств на основе нематических жидких кристаллов, включая двухчастотный жидкий кристалл, полученные автором совместно с коллегами и учениками в период с 2006 по 2012 годы в НИУ ИТМО.

## ГЛАВА 1

### СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

#### §1.1 Особенности структуры и физических свойств нематических жидких кристаллов

В природе встречаются вещества, находящиеся в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном, в зависимости от подвижности отдельных атомов или молекул. Твердое тело сохраняет определенную форму благодаря тому, что атомы и молекулы находятся на фиксированном расстоянии друг от друга. В жидком состоянии молекулы способны перемещаться и жидкость принимает форму сосуда, который она заполняет. В газообразном состоянии между молекулами и атомами существует пространство, что позволяет сжимать его, заполняя определенный объем. Несмотря на существенные отличия этих трех основных состояний вещества границы между ними не всегда четкие. Жидкие кристаллы представляют собой промежуточное состояние вещества (мезофазу), сочетающее свойства твердого и жидкого состояний. Благодаря текучести можно создавать тонкие слои жидкого кристалла толщиной от нескольких до десятков микрон. В отличие от обычных жидкостей молекулы жидкого кристалла обладают способностью к упорядочению в пространстве и формированию дальнего порядка пространственной ориентации молекул. От обычных твердых кристаллов жидкие кристаллы отличает отсутствие жесткой кристаллической решетки.



**Рисунок 1** - Ориентация молекул жидких кристаллов в изотропном состоянии, нематической и смектической мезофазах.

Жидкие кристаллы состоят из сложных органических молекул. В зависимости от упорядочения осей молекул жидкие кристаллы разделяются на три разновидности: нематические, смектические и холестерические. При температурах выше температуры перехода в изотропное состояние молекулы жидкого кристалла ориентированы произвольно, образуя изотропную жидкость (рис. 1). В определенном интервале температур, соответствующем нематической фазе, молекулы жидкого кристалла по-прежнему способны передвигаться в жидкости, но их длинные оси ориентированы в определенном направлении. Более сложный позиционный порядок молекул характерен для смектических (smectic) жидких кристаллов, в которых центры молекулярной массы расположены в слоях, а движение ограничено главным образом внутри этих слоев. В холестерических жидких кристаллах молекулы расположены в слоях, а продольные оси одного слоя развернуты на небольшой угол относительно соседнего слоя. Угловое смещение нарастает от слоя к слою по спирали. Порядок расположения молекул жидких кристаллов определяет анизотропию их механических, электрических, магнитных и оптических свойств.

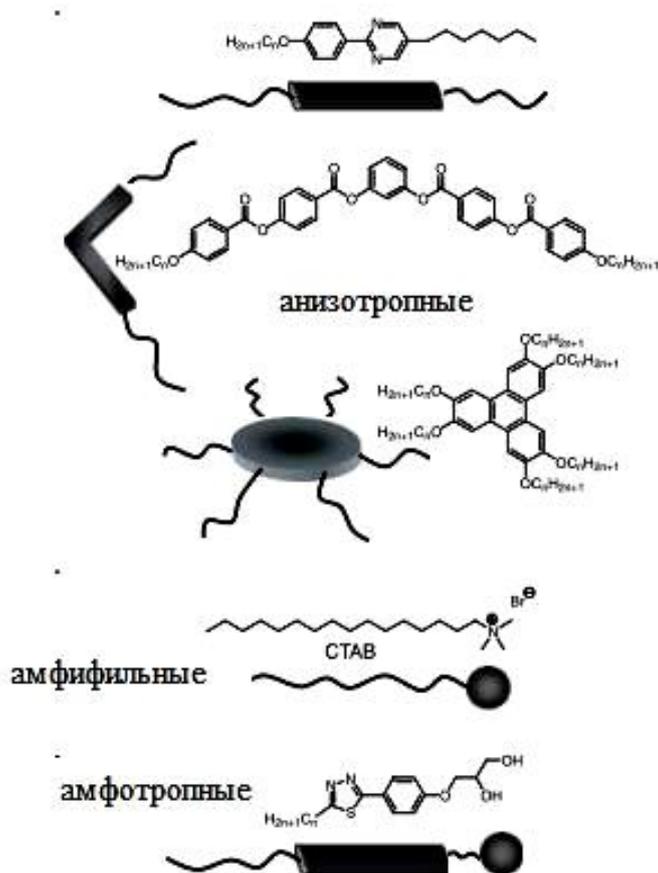
Принято считать, что определяющую роль в образовании жидкокристаллического состояния играют дисперсионные силы притяжения между молекулами и силы отталкивания Ван-дер-Ваальса. В этом смысле предпочтительнее длинные стержнеподобные молекулы с расположенными в ряд бензольными кольцами (рис. 2).



**Рисунок 2** - Схематическая структура молекулы нематического жидкого кристалла.

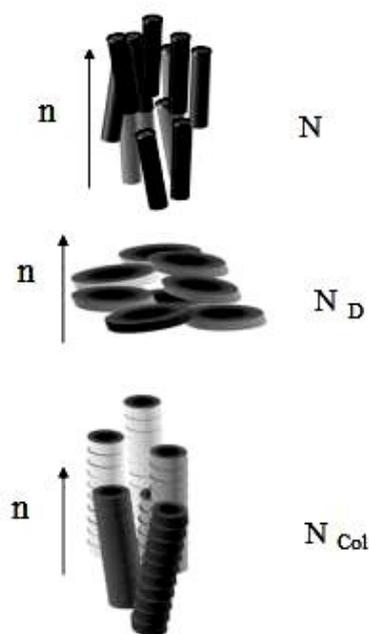
Положительным фактором является наличие цепи сопряжения (чередования одиночных и двойных химических связей) вдоль всего скелета молекулы, поскольку сопряжение увеличивает продольную компоненту молекулярной поляризуемости. Наличие у молекул постоянного дипольного момента не коррелирует со способностью вещества образовывать жидкие кристаллы, но влияет на их электрическое и электрооптическое поведение. Весьма существенной является форма концевых групп молекулы (стерический фактор). Наиболее важной

молекулярной характеристикой, определяющей тенденцию конкретного вещества к образованию жидкокристаллического состояния, является анизотропия электронной поляризуемости.



**Рисунок 3** - Типичные формы молекул, формирующих нематическую фазу [7].

Традиционно, вещества или материалы, способные формировать жидкокристаллическую фазу делят на две основные категории: нерастворимые асимметричные мезогены (*non-amphiphilic anisometric mesogens*) представляющие в общем случае термотропную фазу; растворимые мезогены (*amphiphilic mesogens*), которые обычно образуют лиотропную фазу. Третья категория амфотропные жидкие кристаллы (*amphotropic*) охватывают все материалы, формирующие как лиотропную, так и термотропные фазы (рис. 3). Термотропные жидкие кристаллы образуются только при термическом воздействии на вещество путем нагревания или охлаждения. Лиотропные жидкие кристаллы образуются при растворении амфифильных соединений в определенных веществах



**Рисунок 4** - Основные типы нематиков и позиционно упорядоченные термотропные фазы, образованные стержнеподобными, дископодобными и столбчатыми структурами амфифильных молекул. N – одноосная, N<sub>D</sub> – дисковая (discotic), N<sub>Col</sub> – столбчатая (columnar) нематические фазы [7].

и имеют, как правило, более сложную структуру. Для классификации используют элементы симметрии и степень дальнего порядка. Если формирование мезофазы в лиотропных жидких кристаллах управляется разделением (сегрегацией) гидрофобных и гидрофильных областей растворимых молекул из раствора, то формирование термотропных жидких кристаллов управляется разделением химически не совместимых фрагментов молекул друг с другом, например, жестких ароматических колец и гибких алкильных хвостов в молекуле [8].

Преимущественное направление выравнивания длинных осей молекул, принято характеризовать единичным вектором, называемым директором  $\mathbf{n}$ , для которого выполняется условие  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$  (Рис. 4). Нематические жидкие кристаллы (НЖК), для которых характерен дальний ориентационный порядок и полная свобода перемещения центров тяжести отдельных молекул в пространстве получили наибольшее практическое применение. НЖК представляют собой вязкие жидкости с диэлектрическими свойствами. Если слой НЖК заключить между двумя поверхностями с анизотропными свойствами, то в результате межфазного взаимодействия молекул с твердой поверхностью можно задать направление ориентации их длинных осей вблизи этой поверхности. Силы межмолекулярного взаимодействия выравнивают в том же направлении молекулы в объеме слоя жидкого кристалла. Однородно ориентированный слой жидкого кристалла приобретает свойства одноосного монокристалла и становится прозрачен. Кристаллографическая структура НЖК является неполярной, так как направления концов молекул имеет равномерное распределение, к тому же молекулы вращаются как вокруг длинной, так и вокруг короткой осей.

## § 1.2 Параметр ориентационного порядка, диэлектрическая и оптическая анизотропии жидких кристаллов

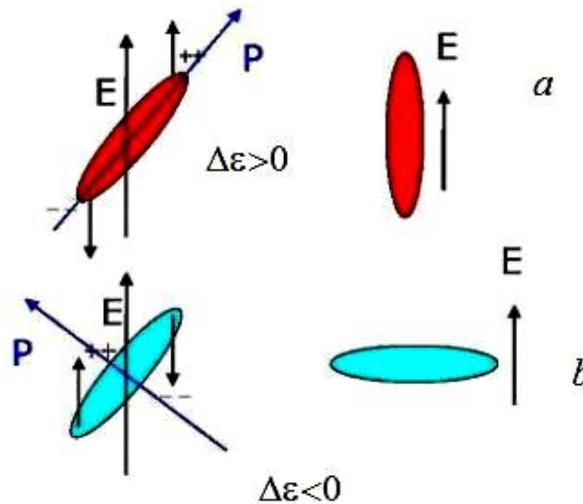
Молекулы нематических жидких кристаллов можно рассматривать как физические объекты стержнеобразной формы благодаря их возможности свободного вращения вокруг своих длинных осей. Количественно степень упорядоченности таких одноосных молекул жидкого кристалла определяется параметром ориентационного порядка  $S_{op}$ , введенным Цветковым. Для неполярной нематической фазы при симметрии  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$  он определяется как

$$S_{op} = 1/2(3\cos^2 \varphi - 1) \quad (1.1)$$

здесь  $\varphi$  — угол между осью индивидуальной молекулы жидкого кристалла и преимущественным направлением всего ансамбля (рис.5) [9]. Это направление совпадает с оптической осью жидкого монокристалла и задается внешним воздействием (поверхностью твердого тела, полем или потоком). Степень упорядоченности для твердых кристаллов  $S_{op} = 1$ , а для изотропно-жидкой фазы  $S_{op} = 0$ . В жидком кристалле с параллельным расположением молекул  $0 < S_{op} < 1$  и этот параметр полностью определяет анизотропию электрических и оптических свойств. Анизотропия диамагнитной восприимчивости, а также электронной части диэлектрической проницаемости нематического жидкого монокристалла определяется через анизотропию тех же параметров, что и для твердых веществ. Анизотропными являются так же вязкость и упругость жидких кристаллов. При  $S_{op} \rightarrow 0$  монотонно снижаются оптическая  $\Delta n$  и диэлектрическая  $\Delta \epsilon$  анизотропии жидкого кристалла. Микроскопический и макроскопический подход к определению параметра ориентационного порядка подробно дан в [6].

Нематические жидкие кристаллы, длинные оси молекул которых выровнены в одном направлении, являются анизотропной конденсированной средой. Диэлектрическая проницаемость анизотропной среды является тензором, характеризуемым двумя главными значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$ , соответствующими параллельной и перпендикулярной *директору* жидкого кристалла составляющими. *Директор*, заданный в некоторой пространственной точке, определяет преимущественное направление ориентации молекулярных осей в окрестности этой точки, а также задает собственную локальную систему координат. Диэлектрическая анизотропия  $\Delta \epsilon$  определяется как разность между параллельной  $\epsilon_{\parallel}$  и перпендикулярной  $\epsilon_{\perp}$  *директору* составляющими диэлектрической проницаемости жидкого кристалла. Знак диэлектрической анизотропии зависит от химической структуры молекул.

Для молекул с продольным дипольным моментом величина  $\Delta\varepsilon$  положительна. В области частот дебаевской релаксации диполей знак  $\Delta\varepsilon$  может измениться. У стержнеобразных молекул жидкого кристалла наибольшее значение диэлектрической проницаемости в оптическом спектральном диапазоне, как правило, обеспечивается электронной поляризуемостью вдоль *директора*. Однако в низкочастотной области спектра, где существен вклад от других релаксационных мод, диэлектрическая проницаемость вдоль *директора* может быть меньше, чем в перпендикулярном направлении. В этом случае ЖК имеет отрицательную диэлектрическую анизотропию.



**Рисунок 5** - Схема изменения ориентации молекул в электрическом поле в зависимости от знака диэлектрической анизотропии при параллельной (a) и перпендикулярной (b) ориентации относительно вектора электрического поля [8].

Поведение жидких кристаллов в электрическом поле зависит от знака  $\Delta\varepsilon$ . Индуцируемая поляризация создает дипольный момент молекул, который в зависимости от знака диэлектрической анизотропии управляет переориентацией параллельно (a) или перпендикулярно (b) направлению поля (рис. 5) [8]. При приложении электрического поля к слою ЖК происходит изменение поляризации молекул, которое приводит к переориентации *директора*  $\mathbf{n}$ . Если ЖК имеет положительную диэлектрическую анизотропию, т.е.  $\varepsilon_{//} > \varepsilon_{\perp}$  *директор* будет иметь тенденцию ориентироваться параллельно полю, приложенному перпендикулярно слою ЖК и, наоборот, при отрицательной диэлектрической анизотропии, когда  $\varepsilon_{//} < \varepsilon_{\perp}$  приложение электрического поля приводит к ориентации *директора* перпендикулярно его направлению. Диэлектрическая проницаемость одноосной фазы не зависит от азимутального угла и может быть выражена как

$$\varepsilon(\theta) = (\varepsilon_{\perp}^2 \sin^2 \theta + \varepsilon_{//}^2 \cos^2 \theta)^{1/2}, \quad (1.2)$$

где  $\theta$  - полярный угол. Структура этой формулы будет верна для любых свойств одноосных фаз, которые описываются формулой тензора, таких как магнитная восприимчивость, термо- и электропроводность, диффузия и другие [6]. Жидкий монокристалл из-за анизотропии диэлектрической проницаемости и электропроводности испытывает вращающий момент, стремящийся понизить энергию анизотропного тела в электрическом поле. Вследствие относительно небольшой вязкости и внутреннего трения жидкости вращающий момент приводит к переориентации *директора* жидкого монокристалла за относительно короткое время (этого не случилось бы с твердыми кристаллами из-за сил трения). Любое изменение структуры жидкого кристалла легко фиксируется оптически в полной аналогии со свойствами твердых кристаллов, благодаря большой анизотропии оптических свойств (показателей преломления и коэффициента поглощения).

Анизотропная форма молекул вызывает отличие показателей преломления для необыкновенного и обыкновенного лучей  $n_e$  и  $n_o$ , что связано с поляризацией света в направлении параллельном и перпендикулярном *директору* нематического жидкого кристалла. Оптическая анизотропия жидкого кристалла  $\Delta n$ , определяется как разница между показателем преломления для обыкновенного луча  $n_o$  и показателем преломления для необыкновенного луча  $n_e$ . Следует отметить, что  $\Delta n > 0$  во всех известных жидких кристаллах в соответствии с анизотропией электронной поляризуемости молекул. Величина  $\Delta n$  может уменьшаться с увеличением температуры из-за снижения параметра порядка. Изменение директора жидкого кристалла в электрическом поле, вызванное вращением молекул, приводит к изменению величины составляющей  $n_e$  параллельной вектору поля, что вызывает осцилляции оптического пропускания света, проходящего через ЖК слой. Это свойство жидкого кристалла используется для переключения оптического пропускания света между «светлым» и «темным» состояниями в ЖК устройствах.

Разнообразие возможных структур, анизотропии таких параметров, как  $\Delta\varepsilon$ ,  $\Delta n$ , проводимости, вязкости и упругости, а также возможность вариации граничных условий межфазного взаимодействия с поверхностью твердого тела способствуют реализации различных электрооптических эффектов в жидких кристаллах.

## ГЛАВА 2

### ДЕФОРМАЦИЯ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

#### § 2.1 Особенности деформации нематического жидкого кристалла

Для исследования деформации тонкого слоя нематического жидкого кристалла в электрическом поле необходимо задать определенную ориентацию молекул у стенок плоскопараллельной ячейки, собранной из двух подложек. Молекулы последующих слоев в объеме жидкого кристалла будут ориентироваться в заданном направлении в результате действия сил межмолекулярного взаимодействия. Ориентация *директора* жидкого кристалла относительно границы раздела с поверхностью твердого тела характеризуется начальным углом наклона  $\theta_p$  (pretilt). Для гомогенной (планарной) ориентации  $\theta_p \approx 0$  и *директор*  $\mathbf{n}$  в отсутствие внешнего воздействия параллелен поверхности. Ориентация жидкого кристалла с начальным углом наклона директора  $\theta_p$ , равном  $\pi/2$ , соответствует гомеотропной ориентации жидкого кристалла. В реальных ЖК устройствах угол  $\theta_p$  может иметь промежуточную величину  $0 < \theta_p < \pi/2$ . Схематически эти типы ориентации *директора* показаны на рис. 6. *Директор*, заданный в некоторой пространственной точке, определяет преимущественное направление ориентации молекулярных осей в окрестности этой точки, а также задает собственную локальную систему координат.

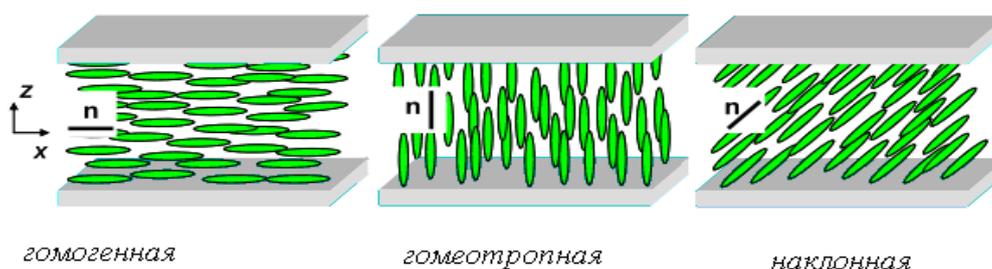


Рисунок 6 - Типы ориентации молекул НЖК.

Межфазное взаимодействие жидкого кристалла и твердой поверхностью определяет энергию сцепления и влияет на порог электрооптического эффекта, при котором начинается переориентация

молекул и изменение угла наклона *директора*. Различают случаи жесткого сцепления (anchoring), когда энергия сцепления  $W \rightarrow \infty$ , и слабого сцепления, когда энергия сцепления имеет конечную величину.

При приложении к слою жидкого кристалла электрического или магнитного поля происходит его упругая деформация. Упругость жидких кристаллов связана с локальным изменением ориентации длинных осей молекул. Деформация жидкого кристалла отличается от деформации растяжения или сжатия при изгибах и поступательного движения частиц при кручении твердого тела, так как она происходит в результате проскальзывания одних слоев относительно других.

Жидкие кристаллы благодаря их подвижной структуре изменяют свою ориентацию под влиянием слабых внешних воздействий. Вследствие анизотропии диамагнитной  $\Delta\chi$  и диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon$  свободная энергия ансамбля молекул НЖК во внешнем магнитном или электрическом поле имеет минимум при вполне определенной ориентации *директора*  $\mathbf{n}$  относительно поля. При положительных значениях  $\Delta\chi$  и  $\Delta\epsilon$  *директор* стремится установиться вдоль поля, при отрицательных – перпендикулярно ему (рис. 6). Поэтому в зависимости от знака диэлектрической анизотропии жидкого кристалла формируется соответствующая исходная ориентация молекул. Так для жидкого кристалла с положительной  $\Delta\epsilon$  используется исходная параллельная ориентация молекул, а для жидкого кристалла с отрицательной диэлектрической анизотропией начальная ориентация молекул в слое должна быть гомеотропной (вертикальной).

Если в исходном состоянии направления вектора электрического поля и *директора* жидкого кристалла не соответствуют условию минимума свободной энергии, то в электрическом поле, способном преодолеть силы межфазного взаимодействия и упругости жидкого кристалла, произойдет переориентация молекул. Основным типам деформации твердого тела соответствуют три типа деформации слоя жидкого кристалла.

- **Растяжению** соответствует *splay*-деформация. Если  $\Delta\epsilon > 0$ , а *директор* жидкого кристалла в исходном состоянии параллелен поверхности электрода, то действие внешнего поля вызывает *S*-эффект. В результате этого эффекта длинные оси молекул стремятся развернуться вдоль вектора электрического поля.
- **Изгибу** соответствует *bend*-деформация. Если  $\Delta\epsilon < 0$  и в исходном состоянии *директор* жидкого кристалла направлен перпендикулярно поверхности электродов. При приложении к слою жидкого кристалла внешнего поля длинные оси молекул стремятся

переориентироваться из исходного в вертикальное положение, перпендикулярно направлению вектора электрического поля и наблюдается *B*-эффект.

- **Кручению** соответствует *torsion*-деформация. Если при  $\Delta\varepsilon > 0$  и в исходном состоянии ориентация *директоров* близи поверхностей, ограничивающих слой жидкого кристалла, взаимно перпендикулярны, то возникает закрученная структура, которая поворачивает плоскость поляризации проходящего пучка света на  $90^\circ$ . Внешнее поле, приложенное к этому слою, вызывает *твист*-эффект, который разворачивает *директор* вдоль вектора электрического поля.

Деформация жидкокристаллической среды с однородным распределением поля *директора*  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  происходит благодаря упругим силам, возникающим под действием приложенного внешнего электрического поля, в соответствии с диэлектрической анизотропией жидкого кристалла. Изменение положения *директора* в пространстве вызывает увеличение свободной энергии. Для того чтобы минимизировать свободную энергию на единицу объема жидкого кристалла молекулы вынуждены переориентироваться при приложении к слою, заключенному между двумя ограничивающими его ориентирующими поверхностями, электрического поля. Это условие лежит в основе феноменологической теории упругости, используемой для определения ориентации *директора* внутри данной ЖК структуры. Согласно континуальной теории упругости для жидких кристаллов упругая энергия, относящаяся к изменению *директора* в пространстве, может быть записана в векторных обозначениях как

$$F_{\text{elast}} = 1/2 K_{11} [\nabla \cdot \vec{n}]^2 + 1/2 K_{22} [\nabla \cdot \vec{n}]^2 + 1/2 K_{33} [\vec{n} \cdot \nabla \cdot \vec{n}]^2 \quad (2.1)$$

Это выражение дисторсии энергии Франка-Озеена [9,10] является основным для рассмотрения практически всех электро- и магнитооптических явлений в нематическом жидком кристалле. Первый член описывает *S*-эффект, второй – *твист*-эффект и третий – *B*-эффект. Коэффициенты упругости Франка, относящиеся к *splay* ( $K_{11}$ ), *torsion* ( $K_{22}$ ) и *bend* ( $K_{33}$ ) деформациям аналогичны константам для пружины в законе Гука и соответствуют разным пространственным искривлениям *директора*. Все три коэффициента по своей величине порядка  $10^{-11}$  Н и обычно  $K_{33} > K_{11} > K_{22}$ . В ряде расчетов для простоты пренебрегают анизотропией модулей упругости, считая  $K_{11} = K_{22} = K_{33}$ . В этой «изотропной» аппроксимации уравнение Франка-Озеена приобретает простой вид:

$$F = 1/2 K (\nabla \cdot \vec{n})^2 \quad (2.2)$$

Свободная энергия жидкого кристалла включает в себя объемную и поверхностную составляющие

$$F = F_v + F_s = \int_v (F_{\text{elast}} + F_{\text{field}}) dV + F_s \quad (2.3)$$

Объемная энергия складывается из упругой энергии жидкого кристалла и энергии электрического поля, приложенного к слою. Поверхностная составляющая  $F_s$  соответствует энергии межфазного взаимодействия на границе раздела слоя жидкого кристалла с поверхностью.

В большинстве практических случаев для создания определенной ориентации *директора* достаточно анизотропно-упругого межфазного взаимодействия между молекулами жидкого кристалла и ориентирующей поверхностью. Когда действие электрического поля прекращается, происходит процесс релаксации – возвращение *директора* в равновесное состояние. Возвращающий момент, который возникает при этом, зависит от соответствующих коэффициентов упругости и режима обратного течения жидкого кристалла. Баланс между электрическим моментом, вызывающим переориентацию молекул, и упругим возвращающим моментом, определяет динамику процесса деформации жидкого кристалла. Влияние этих моментов на направление *директора*  $\mathbf{n}$ , определяется минимизацией плотности свободной энергии.

Характерной особенностью деформации жидкого кристалла является влияние на нее вязкости и температуры, которые определяют режим течения. Эти режимы течения являются более сложными, чем для обычных изотропных жидкостей, и могут быть нарушены изменением ориентации, например, путем приложения внешнего электрического поля. С теоретической точки зрения согласование между ориентацией и течением является очень важным моментом.

## § 2.2 Эффект Фредерикса

Свободная энергия ансамбля молекул нематического жидкого кристалла во внешнем электромагнитном поле минимальна только при определенной ориентации *директора* относительно поля. Если в исходном состоянии направления поля и *директора* не соответствуют минимуму свободной энергии, то в сильном поле, способном преодолеть силы упругости жидкого кристалла устанавливается его новое стационарное состояние. Этот эффект изменения положения *директора* в результате деформации слоя жидкого кристалла путем приложения к нему

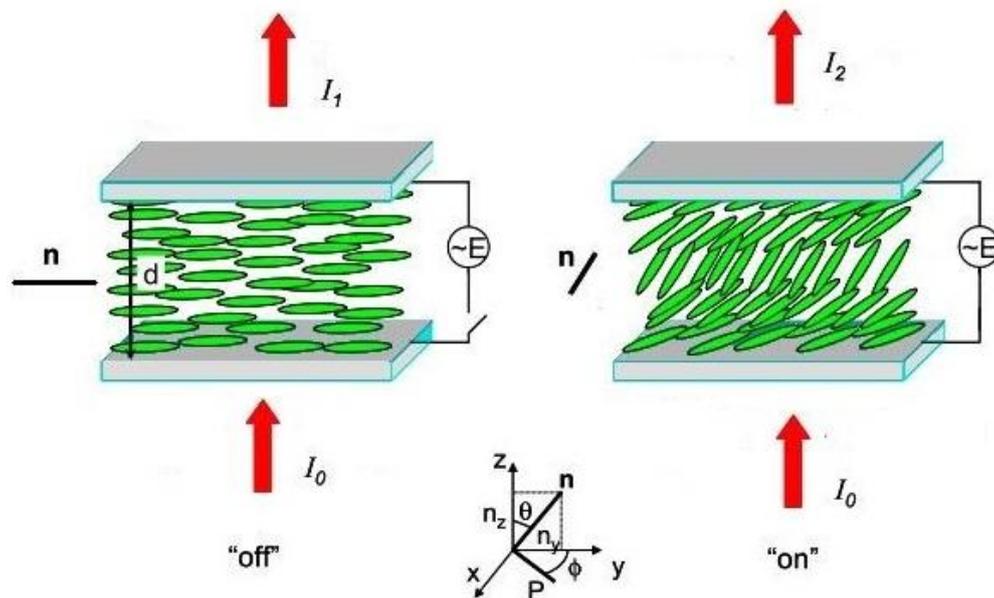
электрического или магнитного поля был открыт и носит имя эффекта Фредерикса. В первых работах, посвященных исследованию влияния электрического поля на поглощение света и двулучепреломление нематических жидких кристаллов, основное внимание уделялось механизму ориентации молекул электрическим полем и интерпретации этого явления. Молекулы нематического жидкого кристалла стремятся сориентироваться вдоль вектора электрического поля безотносительно к его знаку, так чтобы *директор* совпал с вектором этого поля. Геометрия исходной ориентации *директора* и знак диэлектрической анизотропии определяют тип перехода Фредерикса. Способы наблюдения этого эффекта основаны на измерении зависимости какого-либо анизотропного параметра вещества: диэлектрической постоянной, электропроводности, теплопроводности, дихроизма – в результате приложения к слою жидкого кристалла внешнего поля. Переориентация *директора* в электрическом поле сопровождается изменением оптической анизотропии или двулучепреломления среды. Модуляция интенсивности монохроматического света в результате изменения оптической анизотропии наиболее часто используется для контроля параметров жидкого кристалла [9].

Прохождение световой волны через вещество – результат последовательного переизлучения света электронами. Электрическое поле световой волны, проникая в вещество, вызывает вынужденные колебания электронов в атомах и молекулах среды. Колеблющиеся электроны, в свою очередь, являются источником вторичного излучения света. В анизотропном веществе колебания электронов легче возбуждаются в некоторых определённых направлениях. Явление двойного лучепреломления связано с разными скоростями распространения волн с различной поляризацией в анизотропной среде. Луч света, падающий перпендикулярно к поверхности анизотропного кристалла, распадается на два луча. Обыкновенный луч продолжает путь без преломления, как в изотропной среде, а необыкновенный луч отклоняется в сторону, нарушая обычный закон преломления света.

Направление колебаний электрического вектора у необыкновенного луча лежит в плоскости главного сечения (проходящей через оптическую ось и световой луч), которая является плоскостью поляризации. Для обыкновенной волны, поляризованной в плоскости, перпендикулярной главному сечению, показатель преломления  $n_o$  одинаков для всех направлений. Скорость распространения необыкновенной волны, а, следовательно, и её показатель преломления  $n_e$  зависят от направления.

## § 2.3 Модуляция излучения в слое жидкого кристалла и факторы, влияющие на величину фазовой задержки

Рассмотрим явление двулучепреломления в нематическом жидком кристалле, когда в исходном состоянии *директор*  $\mathbf{n}$  параллелен подложке, а диэлектрическая анизотропия  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} > 0$ . При напряженности электрического поля, превышающей пороговую величину, происходит *splay*-деформация слоя (S-эффект) и молекулы жидкого кристалла отклоняются от своего первоначального положения в направлении оси  $z$ , как показано на (рис. 7).



**Рисунок 7** - Схема переориентации ансамбля молекул нематического жидкого кристалла из состояния выключено «off» в состояние включено «on» при приложении электрического поля (S-эффект).

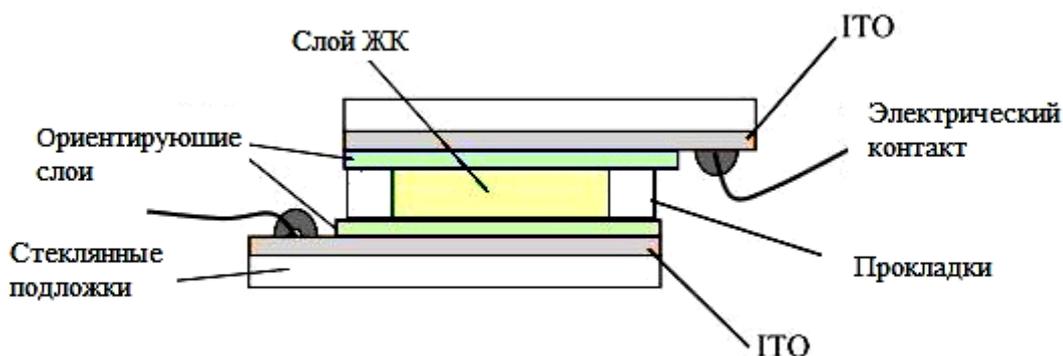
С ростом напряженности электрического поля увеличивается угол наклона *директора*  $\theta$  относительно оси  $z$  и двулучепреломление понижается. При этом коэффициент преломления для обыкновенного луча остается неизменным, а для необыкновенного луча уменьшается, т.е.  $n_e \rightarrow n_o$ . Изменение показателя преломления  $n(z)$  и оптической анизотропии  $\Delta n$  описываются следующими формулами

$$n(z) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \theta(z) + n_e^2 \sin^2 \theta(z)}} \quad (2.4)$$

$$\Delta n = (1/d) \int_0^d (n(z) - n_o) dz, \quad (2.5)$$

Изменение оптической анизотропии сопровождается вариацией фазы светового потока, распространяющегося перпендикулярно слою жидкого кристалла толщиной  $d$ . Разность фаз  $\Phi$  для монохроматического света с длиной волны  $\lambda$  определяется соотношением:

$$\Phi = 2\pi d\Delta n/\lambda, \quad (2.6)$$



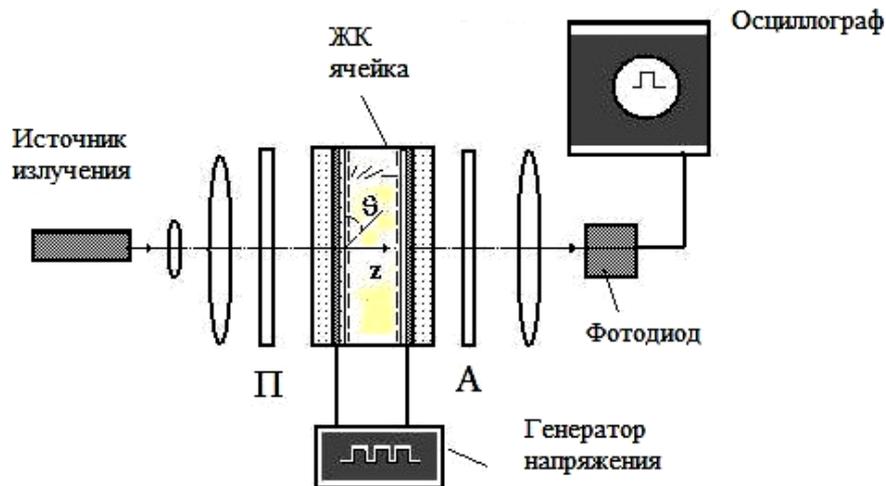
**Рисунок 8** - Схема электроуправляемой ЖК ячейки.

На рис. 8 приведена схема типичной плоскопараллельной ЖК ячейки, используемой в экспериментальных исследованиях. Слой жидкого кристалла толщиной от нескольких единиц до десятков микрометров размещен между двумя стеклянными подложками, внутренние поверхности которых покрыты тонким слоем прозрачного электрода на основе оксидов индия и олова (Indium Tin Oxide – ITO), на который осаждают ориентирующий слой. Капиллярный зазор между электродами фиксируется с помощью тонких тефлоновых прокладок или специальных спейсеров. Electrodes ячейки имеют контакты, к которым прикладывается электрическое напряжение. Электрооптические характеристики ЖК ячеек можно измерить, используя схему, показанную на рис. 9. Источником монохроматического излучения в ней служат лазеры, например, He-Ne лазер с длиной волны 632,8 нм. Для наблюдения пропускания поляризованного света через ЖК ячейку её размещают между поляризатором и скрещенным с ним анализатором. В скрещенном положении поляризаторы не пропускают свет, но, если на пути света разместить ЖК ячейку, изменяющую его поляризацию, на выходе анализатора будет наблюдаться световой пучок. Интенсивность света, прошедшего через слой жидкого кристалла, зависит от угла  $\beta$  между

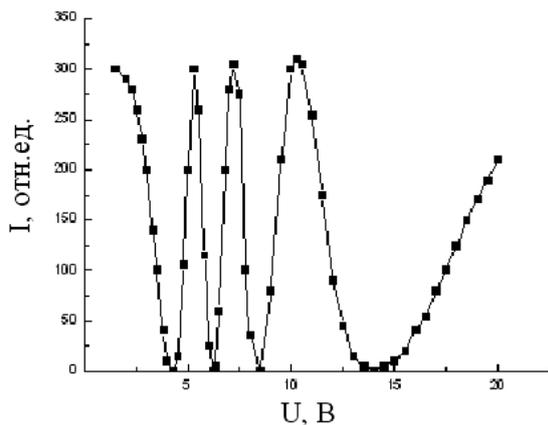
вектором поляризации падающего луча и исходным направлением *директора* ЖК:

$$I = I_0 \sin^2 2\beta \sin^2(\Phi/2) \quad (2.7)$$

где  $I_0$  –интенсивность падающего на ячейку линейно поляризованного света.



**Рисунок 9** - Электрооптическая схема для измерения характеристик ЖК ячеек: электрическое поле приложено перпендикулярно поверхности подложки и параллельно оси z.



**Рисунок 10** - Изменение оптического пропускания ЖК ячейки в зависимости от приложенного переменного напряжения, подаваемого с частотой 1 кГц.

Изменение разности фаз в свою очередь приводит к осциллирующей зависимости оптического пропускания на выходе анализатора (рис. 10). Максимальное пропускание ячейки соответствует углу  $\beta=45^\circ$ . Число максимумов пропускания при полной переориентации *директора* будет равно  $\Delta nd/\lambda$  [9]. Рассмотрим плоскую ячейку, в которой молекулы жидкого кристалла имеют параллельную ориентацию и начальный угол наклона *директора*  $\theta_p$ .

Фазовая задержка между необыкновенным и обыкновенным лучами в слое жидкого кристалла зависит от приложенного напряжения и начинает изменяться при напряжении  $U$ , превышающем пороговое значение  $U_{th}$ . Вариацию фазовой задержки  $\Phi$  по толщине слоя можно записать как

$$\Phi(U) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d [n_e(\theta(z)) - n_o] dz, \quad (2.8)$$

Угол наклона *директора*  $\theta(z)$  зависит от внешнего напряжения и увеличивается при его повышении. При этом разница фаз двух ортогональных волн постепенно уменьшается и стремится к нулю. Когда приложенное напряжение будет достаточно высоким, длинные оси молекул в слое жидкого кристалла будут выровнены перпендикулярно подложкам, а *директор* будет параллелен вектору электрического поля.

Максимальное значение фазовой задержки  $\Phi_0$  света в слое жидкого кристалла будет равно:

$$\Phi_m = 2\pi/\lambda (n_e^{eff} - n_o) \cdot d \quad (2.9)$$

где

$$n_e^{eff} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \theta_p + n_o^2 \cos^2 \theta_p}} \quad (2.10)$$

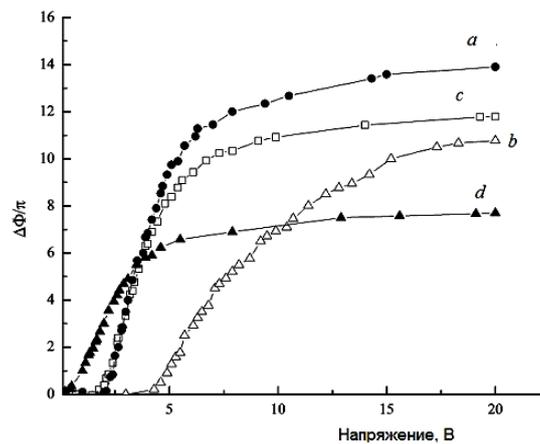
Если начальный угол наклона *директора*  $\theta_p$  мал, то  $n_e^{eff}$  почти приближается к  $n_e$ . [12]

## § 2.4 Порог электрооптического эффекта и влияние на него свойств жидкого кристалла и ориентирующей поверхности

Порогу электрооптического эффекта Фредерикса соответствует напряжение электрического поля, при котором происходит переориентация длинных осей молекул относительно плоскости подложки и начинает изменяться угол наклона *директора* жидкого кристалла. Пороговое напряжение  $U_{th}$  зависит от свойств жидкого кристалла – диэлектрической анизотропии  $\Delta\epsilon$  и коэффициента упругости Франка. Для *splay*-деформации, когда  $\Delta\epsilon > 0$ , пороговое напряжение определяется как

$$U_{th} = \pi \frac{\sqrt{K_{11}}}{\sqrt{\varepsilon_o \Delta\varepsilon}} \quad (2.11)$$

В реальных условиях сила сцепления между молекулами жидкого кристалла и ориентирующей поверхностью влияет не только на начальный угол наклона *директора*, но и на порог электрооптического эффекта. Это иллюстрирует рис. 11, на котором приведены зависимости фазовой задержки света от напряжения, приложенного к ячейкам с одинаковой толщиной слоя жидкого кристалла VL-37 (фирмы Merck) и разными ориентирующими поверхностями. Пороговое напряжение для этого жидкого кристалла изменяется в зависимости от свойств ориентирующего слоя, как видно из таблицы 1, в которой приведены параметры ячеек с ориентирующими слоями а-С:Н (*a*), поливинилового спирта (*b*), полиимида (*c*) и GeO (*d*).



**Рисунок 11** - Изменение фазовой задержки излучения с длиной волны 633 нм в зависимости от переменного напряжения, подаваемого с частотой 1 кГц, в ЖК ячейках со слоями: *a* - а-С:Н, *b* - поливинилового спирта, *c* - полиимида и *d* - GeO.

Наименьшее пороговое напряжение и наибольший угол  $\theta_p = 22^\circ$  наблюдался в случае ориентации молекул на текстурированной поверхности слоя GeO в ячейке «*d*». Наибольший порог, равный 2,7 В, наблюдался для жидкого кристалла, ориентированного поверхностью натертого слоя поливинилового спирта [13]. Эти результаты свидетельствуют о существенном влиянии анизотропно-упругого взаимодействия на границе раздела фаз на оба параметра  $\theta_p$  и  $U_{th}$ .

Таблица 1. Параметры НЖК ячеек.

ЖК ячейки	$d$ , мкм	$\Delta\Phi_{\max}/\pi$	$\theta_p$ , град.	$U_{th}$ , В
$a$	15,7	15,2	3	2,2
$b$	15,4	13	12	2,7
$c$	15,4	13,2	11	1,9
$d$	13,5	9,3	22	0,7

В жидком кристалле в результате диссоциации примесей или компонентов, входящих в состав смеси, могут образовываться ионы обоих знаков. Процесс диссоциации и рекомбинации ионов в объеме жидкого кристалла находится в равновесии, поэтому плотность положительных и отрицательных зарядов остается постоянной [14]. Разделение зарядов происходит при приложении к слою жидкого кристалла постоянного потенциала. В результате адсорбции и десорбции зарядов ионов вблизи электродов формируется пространственный заряд, который экранирует приложенное напряжение. Падение напряжения в результате эффекта экранирования зависит от толщины слоя жидкого кристалла и ориентирующего слоя, а также их диэлектрических проницаемостей [15]. Отношение между эффективным напряжением на слое жидкого кристалла  $U_{LC}$  и напряжением  $U$ , приложенным к ячейке описывается формулой:

$$U_{LC} = \frac{U}{\left(1 + \frac{2\varepsilon_{LC}d_{AL}}{\varepsilon_{AL}d_{LC}}\right)} \quad (2.12)$$

где  $\varepsilon_{LC}$  (liquid crystal) эффективная диэлектрическая постоянная для ЖК слоя и  $\varepsilon_{AL}$  (alignment layer) диэлектрическая постоянная ориентирующего слоя при данном напряжении;  $d_{AL}$  и  $d_{LC}$  – толщины этих слоев, соответственно. Выражение (2.12) показывает, что чем больше толщина ориентирующего слоя и его диэлектрическая проницаемость, тем значительней эффект экранирования приложенного напряжения. Увеличение толщины слоя диэлектрика приводит к повышению его активного сопротивления, что должно способствовать замедлению стекания пространственного заряда формирующегося вблизи стенок ячейки. В результате этого к моменту начала деформации ориентированного слоя жидкого кристалла вблизи границы раздела фаз

генерируется остаточный потенциал [16], который может вызывать увеличение начального угла наклона *директора* [17].

Для толстых слоев жидкого кристалла, когда  $d_{AL} < d_{LC}$ ,  $U_{LC} \rightarrow U$ , влияние экранирующего эффекта в отличие от более тонких слоев, менее существенно. Уменьшение толщины слоя жидкого кристалла приводит к усилению экранирования приложенного напряжения и, соответственно, повышает пороговое напряжение электрооптического эффекта. Экспериментальные исследования электрических и оптических характеристик ячеек, заполненных нематическим жидким кристаллом, показали, что экранирование приложенного напряжения усиливалось с увеличением толщины диэлектрического слоя а-С:Н [18].

Одним из способов понижения порогового напряжения является использования гибридно-ориентированных структур нематического жидкого кристалла (hybrid alignment nematic- HAN) с асимметричными условиями межфазного взаимодействия на противоположных границах раздела с ориентирующей поверхностью. В HAN ячейке молекулы жидкого кристалла гомогенно (параллельно) выравняются одной поверхностью и гомеотропно (перпендикулярно) – у другой противоположной ориентирующей поверхности. Такая геометрия в первом приближении оказывает одинаковое влияние как на гомогенную, так и на гомеотропную ориентацию, вызывая нелинейную вариацию наклона *директора* вдоль всего слоя жидкого кристалла в ячейке. Порог электрооптического эффекта в HAN ячейке уменьшается, а искривление ориентации *директора* от гомеотропной к гомогенной зависит от знака диэлектрической анизотропии жидкого кристалла [19]. Снижение порога электрооптического эффекта может быть достигнуто и при допировании жидких кристаллов наночастицами. В этом случае механизм снижения экранирующего эффекта основан на захвате ионов наночастицами, что приводит к уменьшению их количества в объеме жидкого кристалла. Более подробно этот вопрос будет обсуждаться в главе 6, посвященной жидкокристаллическим системам с наночастицами.

## ГЛАВА 3

### ДИНАМИКА ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

#### § 3.1 Динамика переориентации директора и время оптического отклика

Время оптического отклика является одним из ключевых параметров активных ЖК устройств. Динамический отклик жидкого кристалла в случае твист-эффекта связан с изменением пропускания за время его спада и подъема, как показано на рис. 22. В случае *splay*- или *bend*-деформации слоя жидкого кристалла время отклика соответствует изменению фазы (рис. 23). Без сомнения время отклика при модуляции интенсивности и фазы оптического сигнала определяются временем переориентации *директора* в слое жидкого кристалла. В связи с этим важно установить корреляцию между временем переориентации *директора* и временем оптического отклика [20].

Динамика переориентации *директора* жидкого кристалла без учета обратного потока и влияния инерционных эффектов описывается уравнением Эриксона-Лесли [21,22]

$$\begin{aligned} & (K_{11} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta) \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + (K_{33} - K_{11}) \sin \theta \cos \theta \left( \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 + \\ & \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \sin \theta \cos \theta = \gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где  $\gamma_1$  является вращательной вязкостью,  $K_{11}$  and  $K_{33}$  коэффициенты упругости для *splay*- и *bend*-упругой деформации;  $\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2$  – плотность энергии электрического поля,  $\Delta \varepsilon$  – диэлектрическая анизотропия ЖК;  $\theta$  – угол наклона *директора* ЖК.

Когда угол наклона мал, можно использовать малоугловую аппроксимацию  $\sin \theta \sim \theta$ . В этом случае уравнение Эриксона-Лесли для  $K_{11} = K_{33}$  имеет вид:

$$K_{33} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 = \gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t}. \quad (3.2)$$

При определенных условиях время подъема и спада интенсивности оптического сигнала имеют простое аналитическое решение. Когда электрическое поле отсутствует  $E = 0$ , уравнение (3.2) можно упростить

$$K_{33} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t}. \quad (3.3)$$

Решение уравнения (3.3), можно записать как

$$\theta(z, t) \cong \theta_m \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_o}\right), \quad (3.6)$$

$$\tau_o = \frac{\gamma_1 d^2}{K_{33} \pi^2},$$

где  $\theta_m$  является максимальным углом наклона *директора* в результате приложения напряжения,  $\tau_o$  – время переориентации *директора* ( $1 \rightarrow 1/e$ ). Следует заметить, что в уравнении Эриксона-Лесли предполагается сильное сцепление жидкого кристалла с поверхностью и нулевой угол наклона *директора* на границе раздела фаз. При таких условиях существует порог перехода Фредерикса. Временная зависимость изменения фазы ассоциирует с изменением угла и описывается как

$$\Phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d \left[ \frac{n_e n_o}{(n_o^2 \cos^2 \theta + n_e^2 \sin^2 \theta)} - n_o \right] dz, \quad (3.5)$$

Для случая *bend*-деформации при приложении к ячейке с гомеотропной ориентацией напряжения смещения ( $U_b$ ), незначительно превышающего пороговое напряжение  $U_{th}$ , процесс происходит мгновенно  $t = 0$ , переходные изменения фазы могут быть аппроксимированы из (3.5) как

$$\Phi(t) \cong \Phi_o \exp\left(-\frac{2t}{\tau_o}\right), \quad (3.6)$$

где  $\Phi_o$  – изменение фазы от  $U = U_o$  к  $U = 0$ . Из уравнения (3.6) постоянная времени спада фазы ( $1 \rightarrow 1/e$ ) и  $\tau_o/2$  в два раза меньше, чем время переориентации *директора* жидкого кристалла.

Таким образом, численное решение уравнения Эриксона-Лесли при использовании для расчета простой модели показало, что время спада интенсивности в два раза меньше, чем время переориентации молекул в гомеотропной ЖК ячейке. Время оптического отклика пропорционально

времени переориентации и слабо зависит от напряжения, приложенного первоначально [20].

Для того чтобы найти время оптического оклика, необходимо рассчитать временную зависимость изменения интенсивности  $I(t)$  ячейки в скрещенных поляризаторах, используя следующее отношение:

$$I(t) = \sin^2\left(\frac{\Phi(t)}{2}\right). \quad (3.7)$$

Подставляя уравнение (3.6) в (3.7) получаем

$$I(t) = \sin^2\left(\frac{\Phi_o \exp\left(-\frac{2t}{\tau_o}\right)}{2}\right). \quad (3.8)$$

Нормируем пропускание при  $t=0$  согласно уравнению (3.8) и получаем следующее простое выражение:

$$I_o = \sin^2\left(\frac{\Phi_o}{2}\right). \quad (3.9)$$

Принимая время спада пропускания  $t_1$  и  $t_2$  от  $I_1 = 90\%$  к  $I_2 = 10\%$ , то для  $I_1$  и  $I_2$  из уравнения (3.8) можно получить следующие формулы:

$$I_1 = 0.9I_o = \sin^2\left(\frac{\Phi_o \exp\left(-\frac{2t_1}{\tau_o}\right)}{2}\right), \quad (3.10)$$

$$I_2 = 0.1I_o = \sin^2\left(\frac{\Phi_o \exp\left(-\frac{2t_2}{\tau_o}\right)}{2}\right). \quad (3.11)$$

Используя уравнения (3.8), (3.10) и (3.11) можно определить время оптического спада  $\tau_d$  (decay time) (90% – 10%) как

$$\tau_d = t_2 - t_1 = \frac{\tau_o}{2} \ln \left( \frac{\sin^{-1}(\sqrt{0.9} \sin(\Phi_o/2))}{\sin^{-1}(\sqrt{0.1} \sin(\Phi_o/2))} \right). \quad (3.12)$$

Из формулы (3.12) следует, что время оптического спада ЖК ячейки линейно пропорционально времени переориентации *директора*. Начальная фазовая задержка при этом играет не существенную роль (3.5).

Время подъема пропускания выразить гораздо сложнее, чем время спада пропускания. Малоугловая аппроксимация, используемая в (3.3) для времени подъема пропускания, является слишком большим упрощением, т.к. предположение, что угол наклона *директора* увеличивается экспоненциально со временем, справедливо только в очень коротком промежутке времени. Тот факт, что *директор* жидкого кристалла со временем достигает стадии равновесия, учитывался в работе [22], в которой рассматривалась производная второго порядка. Таким образом, уравнение (3.2) можно записать как

$$\xi^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \theta - \frac{1}{2} \theta^3 = \eta \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad (3.13)$$

где

$$\eta = \frac{\gamma_1}{\varepsilon_o \Delta \varepsilon E^2}, \quad (3.14)$$

$$\xi^2 = \frac{K_{33}}{\varepsilon_o \Delta \varepsilon E^2}, \quad (3.15)$$

В уравнениях (3.14) и (3.15) напряженность электрического поля  $E$  выражается как

$$E = U/d, \quad (3.16)$$

где напряжение смещения  $U$  должно соответствовать  $(U - U_{th}) / U_{th} < 1$ . При таких условиях решение уравнения (3.13) может быть аппроксимировано как

$$\theta = \theta_m(t) \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right). \quad (3.17)$$

Подстановкой уравнения (3.17) в уравнение (3.13), мы получим

$$\left[1 - \left(\frac{U_{th}}{U}\right)^2\right] \theta_m - \frac{\theta_m^3}{2} = \lambda \frac{d\theta_m}{dt}. \quad (3.18)$$

Уравнение (3.18) имеет следующее решение:

$$\theta_m = \frac{\theta_\infty^2}{1 + \left[\frac{\theta_\infty^2}{\theta_o^2} - 1\right] \exp\left(-\frac{2t}{\tau_r}\right)}, \quad (3.19)$$

где  $\Phi_\infty = \Phi(t \rightarrow \infty)$ . Установившаяся величина  $\Phi_m$ , соответствует приложенному напряжению,  $\Phi_o = \Phi(t = 0)$  начальная флуктуация директора и  $\tau_r$  время подъема (rise time) директора.

$$\tau_r = \frac{\gamma_1}{\left|\varepsilon_o |\Delta\varepsilon| E^2 - \frac{\pi^2}{d^2} K\right|} = \frac{\tau_o}{\left|\left(\frac{U}{U_{th}}\right)^2 - 1\right|}. \quad (3.20)$$

При малоугловой аппроксимации, нестационарные фазовые изменения соответствуют

$$\Phi(t) \cong \frac{\Phi_o}{1 + \left[\frac{\theta_\infty^2}{\theta_o^2} - 1\right] \exp\left(-\frac{2t}{\tau_r}\right)}, \quad (3.21)$$

где  $\Phi_o$  общее изменение фазы от напряжения из состояния «off» в состояние «on». Путем подстановки уравнения (3.21) в уравнение (3.8) мы получаем переходное состояние пропускания.

$$I(t) = \sin^2 \left( \frac{\Phi_o/2}{1 + \left[\frac{\theta_\infty^2}{\theta_o^2} - 1\right] \exp\left(-\frac{2t}{\tau_r}\right)} \right). \quad (3.22)$$

При  $t \rightarrow \infty$  экспоненциальная составляющая в уравнении (3.22) обращается в ноль и  $I(t)$  достигает плато.

$$I(\infty) = \sin^2\left(\frac{\Phi_o}{2}\right). \quad (3.23)$$

Можно предположить, что подъем пропускания от  $I_1$  к  $I_2$  соответствует увеличению времени от  $t_1$  к  $t_2$ , тогда подставляя  $t_1$  и  $t_2$  в уравнение (3.22), мы получим изменение пропускания в интервале 10% - 90%:

$$I_1 = 0.1I_o = \sin^2\left(\frac{\Phi_o/2}{1 + \left[\frac{\theta_\infty^2}{\theta_o^2} - 1\right] \exp\left(-\frac{2t_1}{\tau_r}\right)}\right), \quad (3.24)$$

$$I_2 = 0.9I_o = \sin^2\left(\frac{\Phi_o/2}{1 + \left[\frac{\theta_\infty^2}{\theta_o^2} - 1\right] \exp\left(-\frac{2t_2}{\tau_r}\right)}\right). \quad (3.25)$$

Используя решения  $t_1$  и  $t_2$  из уравнения (3.29) и (3.30), мы получаем время подъема оптического пропускания  $T_r$  от 10%  $\rightarrow$  90% как

$$T_r = t_2 - t_1 = \frac{1}{2} \frac{\tau_o}{\left(\frac{U}{U_{th}}\right)^2 - 1} \ln \left( \frac{\left(\frac{\Phi_o/2}{\sin^{-1}\left(\sqrt{0.1} \sin\left(\frac{\Phi_o}{2}\right)\right)}\right)^{-1}}{\left(\frac{\Phi_o/2}{\sin^{-1}\left(\sqrt{0.9} \sin\left(\frac{\Phi_o}{2}\right)\right)}\right)^{-1}} \right). \quad (3.26)$$

Уравнение (3.26) устанавливает соотношение между временем подъема пропускания  $T_r$  и временем переориентации *директора*  $\tau_r$ , которое описывает уравнение (3.20). По существу оно является линейным соотношением за исключением дополнительного логарифмического компонента фазовой зависимости, которая является относительно слабой.

Корреляции между временем переориентации директора жидкого кристалла и временем оптического отклика, полученные для вертикальной ориентации директора в работе [20] показывают, что времена подъема и спада оптического отклика линейно пропорциональны времени переориентации директора. При этом начальное смещение напряжения, приложенного к слою жидкого кристалла, не оказывает на эти времена

сильного влияния. В то время как начальный угол наклона директора вносит значительный вклад в динамику жидкого кристалла.

### § 3.2 Влияние начального угла наклона директора на динамику оптического отклика жидкого кристалла

Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на динамику переориентации молекул жидкого кристалла и оптический отклик, является начальный угол наклона директора. Он зависит от условий взаимодействия жидкого кристалла с ориентирующей поверхностью. Увеличение угла наклона и уменьшение энергии сцепления жидкого кристалла с поверхностью способствуют ускорению переориентации диполей молекул нематика. Количественные корреляции между начальным углом наклона и временем отклика были теоретически и экспериментально исследованы для случая вертикально ориентированного нематического жидкого кристалла с отрицательной диэлектрической анизотропией в работе [23].

Рассмотрим слой нематического жидкого кристалла, размещенный между двумя параллельными подложками. Ось  $z$  – перпендикулярна плоскости подложки и параллельно вектору электрического поля. Если пренебречь эффектами обратного потока и инерции, то из решения уравнения Эриксона-Лесли (3.6) угол наклона  $\theta$ , определяемый как угол между осью  $z$  и *директором*, можно выразить как

$$\theta = [\theta_p \sin(\beta z) + \theta_m \cos(\beta z)] \exp(-t/\tau). \quad (3.27)$$

Если молекулы ориентированы вертикально, а граничные условия у верхней и нижней поверхностей ячейки симметричные, то угол  $\theta_p$  равен  $0^\circ$ .  $\theta_m$  – наибольший угол наклона при данном напряжении в центре ЖК ячейки ( $z = \pm d/2$ ). Если условия на верхней и нижней подложках не симметричные, то  $\theta_p \neq 0$ , и тогда оба компонента должны учитываться. Для упрощения рассмотрим случай, когда углы наклона на противоположных подложках симметричные. Когда угол наклона  $\theta_p$  равен нулю и энергия сцепления сильная, то граничные условия соответствуют:

$$\theta_{z=\pm \frac{d}{2}} = \theta_p = 0. \quad (3.28)$$

Уравнения (3.27) и (3.28) приводят к аналитическому решению для времени подъема  $\tau_r$  (3.20) и спада  $\tau_d = \tau_o$ , в котором пороговое напряжение определяется как

$$U_{th} = \pi \frac{\sqrt{K_{33}}}{\sqrt{\varepsilon_o |\Delta\varepsilon|}}. \quad (3.29)$$

Если начальный угол отклоняется от нуля, то

$$\theta_{z=\pm\frac{d}{2}} = \theta_p \neq 0. \quad (3.30)$$

Уравнению (3.27) должны удовлетворять граничные условия, описанные (3.30) при  $z = \pm d/2$ . Из выражений (3.27) и (3.30) можно найти параметр, имеющий следующую формулу:

$$g = \frac{2}{d} \cos^{-1} \left( \frac{\theta_p}{\theta_m} \right). \quad (3.31)$$

Время отклика с учетом угла наклона можно вывести из уравнения Эриксона-Лесли для  $K_{11} = K_{33}$  (3.2):

$$\tau_d^* = \tau_o^* = \frac{\gamma_1}{g^2 K_{33}}, \quad (3.32)$$

$$\tau_r = \frac{\gamma_1}{|\varepsilon_o |\Delta\varepsilon| E^2 - g^2 K_{33}|} = \frac{\tau_o}{\left| \left( \frac{U}{U_{th}} \right)^2 - 1 \right|}. \quad (3.33)$$

Максимальный угол наклона, как правило, много больше, чем начальный угол  $\theta_m \gg \theta_p$ . При этих условиях компонент  $\cos^{-1}(\ )$  в формуле (3.31) может быть аппроксимирован как

$$\cos^{-1} \left( \frac{\theta_p}{\theta_m} \right) \approx \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_p}{\theta_m}. \quad (3.34)$$

Тогда времена спада и подъема можно выразить следующим образом:

$$\tau_d^* = \tau_o^* = \frac{\gamma_1}{g^2 K_{33}} = \frac{\gamma_1 d^2}{4K_{33} \left( \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_p}{\theta_m} \right)^2}, \quad (3.35)$$

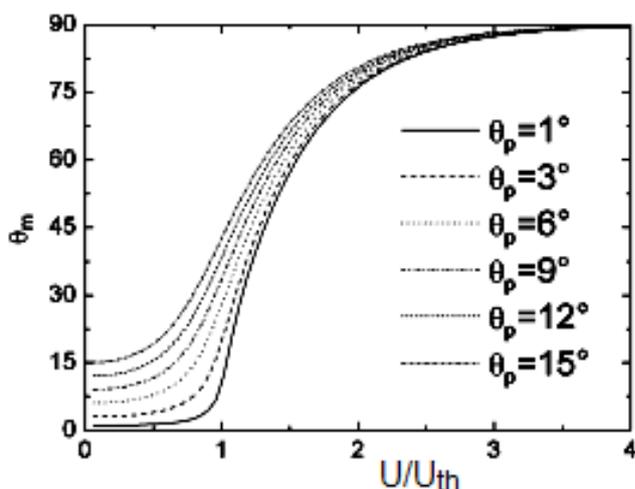
$$\tau_r^* = \frac{\gamma_1}{\left| \varepsilon_o |\Delta \varepsilon| E^2 - \frac{4K_{33}}{d^2} \left( \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_p}{\theta_m} \right)^2 \right|}. \quad (3.36)$$

Если начальный угол наклона директора отличен от нуля, то пороговое напряжение снижается, хотя характер зависимости пропускания от напряжения сохраняется. С учетом порогового напряжения формулу (3.31) можно записать как

$$\tau_r^* = \frac{\tau_o^*}{\left| \left( \frac{U}{\left( 1 - \frac{2\theta_p}{\pi\theta_m} \right) U_{th}} - 1 \right)^2 \right|}. \quad (3.37)$$

Как и предполагалось, формулы (3.35) и (3.36) приводятся к (3.20), если начальный угол  $\theta_p$  равен нулю. Из полученных уравнений следует, что время отклика зависит не только от угла  $\theta_p$ , но так же от угла  $\theta_m$ , который возникает при приложении напряжения. Влияние начального угла становится более заметным, когда  $U$  приближается к  $U_{th}$ . Выведенное выражение подтверждает влияние напряжения на время отклика, поскольку  $\theta_m$  уменьшается с понижением напряжения.

На рисунке 12 приведены результаты расчета зависимости  $\theta_m$  от напряжения [23]. В области  $U_{th} < U < 4 U_{th}$ , угол  $\theta_m$  значительно увеличивается с повышением приложенного напряжения и, в конечном счете, приближается к  $90^\circ$  при  $U \sim 4U_{th}$ . На угол  $\theta_m$  влияет и начальный угол наклона  $\theta_p$ , в особенности в области, когда  $U < U_{th}$ .



**Рисунок 12** - Расчетная зависимость изменения угла  $\theta_m$  от напряжения для жидкого кристалла с параметрами  $\Delta\epsilon = -1,2$ ,  $U_{th} = 2,19$  В,  $K_{11} = 16,7 \cdot 10^{-12}$  Н и  $K_{33} = 18,1 \cdot 10^{-12}$  Н [23].

В ЖК устройствах обычно рассматривается общее время отклика, которое соответствует сумме времен подъема и спада. Время подъема сильно зависит от приложенного напряжения и обычно много меньше, чем время спада. Представленные в этой главе теоретические методики позволяют удовлетворительно оценить времена подъема и спада пропускания в ЖК устройствах при модуляции интенсивности оптического сигнала с заданной фазовой задержкой в результате переориентации директора во внешнем электрическом поле.

### § 3.3 Экспериментальное определение начального угла наклона директора жидкого кристалла

Контроль начальный угол наклона *директора* необходим при проведении исследований и разработке ЖК устройств, т.к. он влияет на оптические и динамические характеристики. Угол преднаклона (pretilt) соответствует углу между *директором* жидкого кристалла и его проекцией на поверхность, ограничивающую слой жидкого кристалла.

Наибольшее распространение получил способ определения начального угла наклона *директора*, основанный на измерении интенсивности пропускания слоя жидкого кристалла в зависимости от угла падения света на плоскость ячейки путем вращения ЖК ячейки [24-26]. Оптическая схема эксперимента принципиально не отличается от схемы, показанной на рис. 9. Для получения максимального пропускания ЖК ячейку устанавливают между поляризатором и скрещенным с ним анализатором таким образом, чтобы *директор* составлял угол  $45^\circ$  с плоскостью поляризации падающего света в соответствии с формулой (2.7). Зависимость оптического пропускания от угла поворота ячейки  $\phi'$  получают путем вращения ЖК ячейки относительно оси параллельной

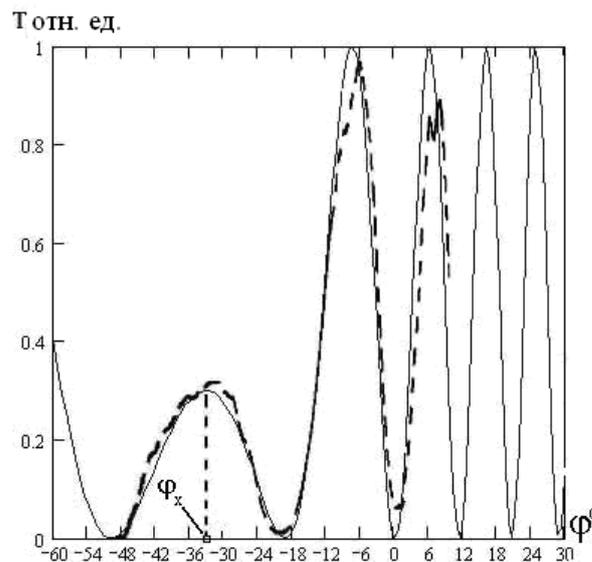
поверхности подложек, регистрируя интенсивность света с помощью фотоприемника, соединенного с осциллографом и компьютером.

Величину угла  $\theta_p$  можно определить расчетно-графическим методом, путем сопоставления расчетной зависимости с экспериментальной кривой пропускания от угла поворота ячейки. Теоретическую зависимость пропускания света  $T$  от угла поворота ЖК ячейки можно рассчитать по формулам (3.38), (3.39) и (3.40), описывающим пропускание света с длиной волны  $\lambda$  через слой жидкого кристалла толщиной  $d$ .

$$T = \sin^2 \left[ \frac{\pi d}{\lambda} f(\theta_p, \varphi') \right] \quad (3.38)$$

$$f(\theta_p, \varphi') = \frac{n_o^2 - n_e^2}{n^2} \sin \theta_p \cos \theta_p \sin \varphi' + \frac{n_o n_e}{n^2} (n^2 - \sin^2 \varphi')^{1/2} - (n_o^2 - \sin^2 \varphi')^1 \quad (3.39)$$

$$n^2 = n_o^2 \cos^2 \theta_p + n_e^2 \sin^2 \theta_p \quad (3.40)$$

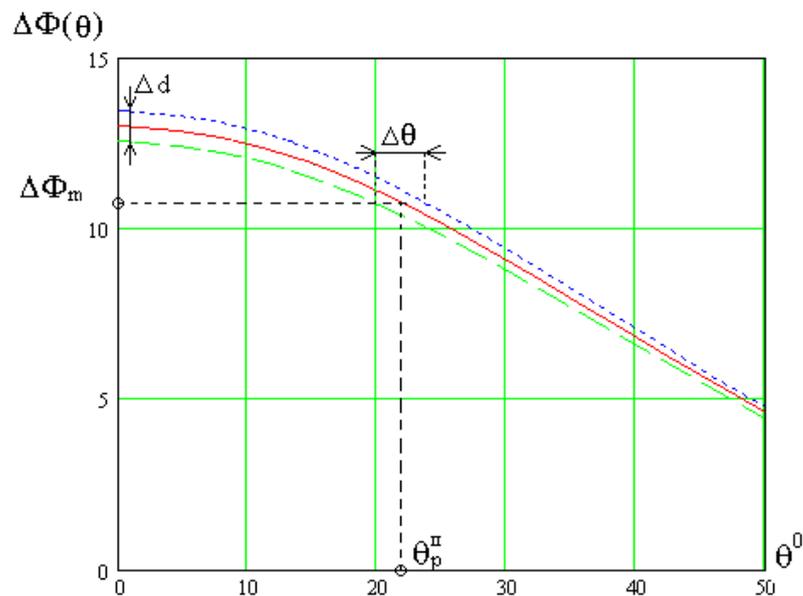


**Рисунок 13** - Расчетная (сплошная линия) и экспериментальная (пунктирная линия) зависимости пропускания света с  $\lambda = 632,8$  нм от угла поворота ЖК ячейки  $\varphi'$ .

На рис. 13 приведены экспериментальная и расчетная угловые зависимости пропускания излучения He-Ne лазера с длиной волны  $\lambda = 632,8$  нм через слой жидкого кристалла VL-037 Фирмы Merck с показателями преломления  $n_o = 1,808$  и  $n_e = 1,526$  и толщиной  $d = 20,8$  мкм. Положению локального экстремума соответствует характеристический угол  $\varphi_x$ . Начальный угол наклона  $\theta_p$  определяется путем подгонки

расчетной угловой зависимости пропускания до ее совпадения с экспериментальной кривой.

Другим способом определения угла  $\theta_p$  является способ его расчета по величине максимальной фазовой задержки. Для этого проводят измерения оптического пропускания ЖК ячейки в зависимости от приложенного к ней напряжения. Полученные экспериментальные данные затем используются для расчета максимального значения фазовой задержки. Графически это значение можно определить экстраполяцией зависимости фазовой задержки от обратного значения напряжения, т.к.  $\Phi \rightarrow \max$  при  $1/U \rightarrow 0$ . Начальный угол  $\theta_p$  можно определить по экспериментальному значению  $\Phi_0$ , зная толщину слоя жидкого кристалла [16].



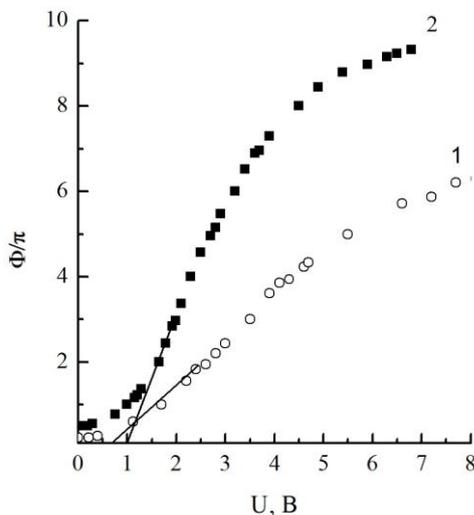
**Рисунок 14** - Расчетная зависимость фазовой задержки от угла наклона директора и схема определения угла  $\theta_p$ .

Угол наклона *директора*  $\theta_p$  для определенной толщины его слоя  $d$  можно найти, зная величину  $\Phi_0$  с помощью теоретической зависимости фазовой задержки от угла наклона *директора*. Теоретическую зависимость фазовой задержки света в ЖК можно рассчитать, используя известные формулы разности фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами, прошедшими через слой ЖК:

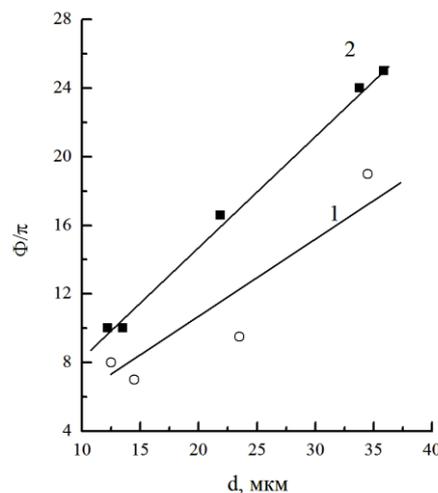
$$\Phi(\theta_p) = \frac{2\pi d n_o}{\lambda} \left[ \frac{n_e}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \theta_p + n_o^2 \cos^2 \theta_p}} - 1 \right] \quad (3.41)$$

Расчетная зависимость  $\Phi(\theta)$ , полученная в соответствии с формулой (2.14), для толщины слоя  $d = 14,5$  мкм и значений  $n_o = 1,53$  и  $n_e = 1,79$ , приведена на рис. 14. Этот способ позволяет определять углы наклона *директора* более  $20^\circ$ . На точность определения угла  $\theta_p$  этим методом влияет точность определения величины  $d$ , при отклонении которой на  $\pm 0,5$  мкм, ошибка определения угла  $\Delta\theta$  может достигать  $10^\circ$  при углах  $\theta_p \leq 15^\circ$  [27].

Величина начального угла наклона *директора* зависит от условий межфазного взаимодействия на границе раздела фаз. На рисунке 13 приведены зависимости  $\Phi(U)$ , полученные для ячеек, с одинаковой толщиной слоя жидкого кристалла, но разными ориентирующими поверхностями. Приведенные зависимости фазовой задержки от напряжения имеют нелинейный характер и иллюстрируют влияние начального угла наклона *директора* на фазовую задержку в слое жидкого кристалла.



**Рисунок 15** - Зависимости  $\Phi(U)$  для ЖК ячеек с ориентирующими поверхностями GeO (кривая 1) и GeO / a-C:H (кривая 2).



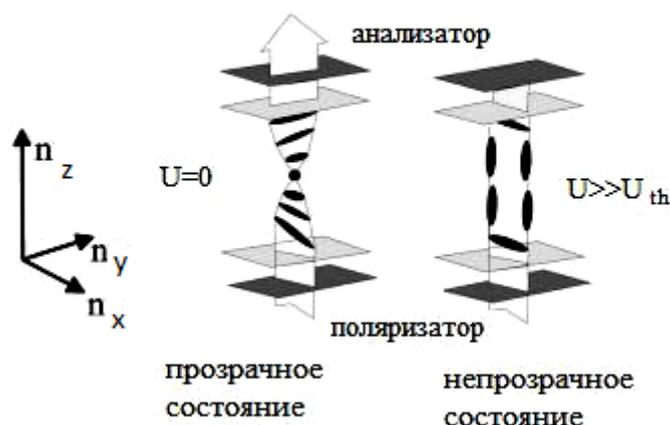
**Рисунок 16** - Изменение  $\Phi(d)$  в ЖК ячейках с ориентирующими слоями GeO (прямая 1) и GeO / a-C:H (прямая 2).

Слой монооксида GeO, напыленный на наклонно расположенные подложки в вакуумной камере, анизотропно-упругое взаимодействие его с

жидким кристаллом обеспечивает в результате межфазного взаимодействия с текстурой его поверхности, что приводит к наклонной ориентации директора с углом  $\theta_p \geq 22^\circ$ . Осаждение на эту поверхность тонкого слоя а-С:Н в плазме тлеющего разряда вызывает сглаживании рельефа поверхности GeO и уменьшению угла  $\theta_p$ . Изменение условий межфазного взаимодействия жидкого кристалла с ориентирующей поверхностью приводит к увеличению фазовой задержки света в слое жидкого кристалла при одинаковой его толщине (кривая 2 на рис. 15). С увеличением толщины слоя жидкого кристалла разница между величиной фазовой задержки в случае ориентации молекул с помощью слоя GeO и GeO/а-С:Н сохраняется, что подтверждают зависимости фазовой задержки от толщины слоя жидкого кристалла на рис. 16. Фазовая задержка в ячейках с комбинированной ориентирующей поверхностью остается более высокой, по сравнению с ячейками со слоем GeO [28].

### § 3.4 Твист-эффект

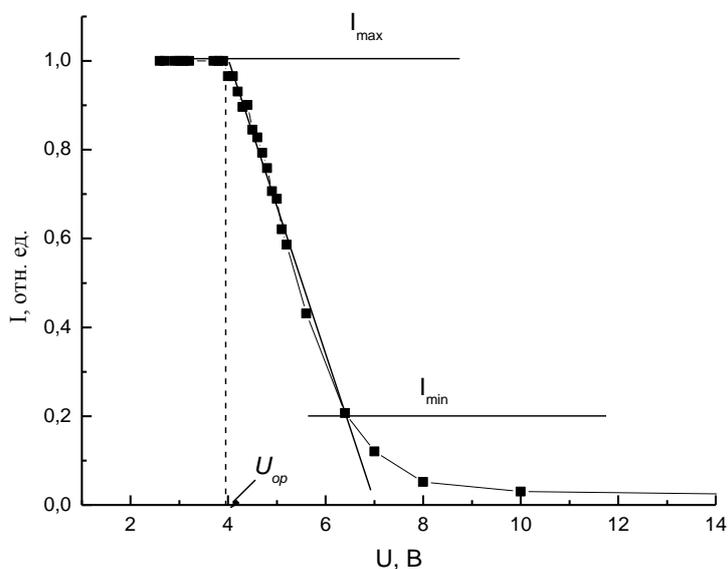
Твист-эффект в нематических жидких кристаллах получил наибольшее практическое применение в различных дисплейных устройствах, ноутбуках, компьютерах и других оптических устройствах благодаря более высокому быстродействию и контрасту. В твист-структуре нематика вектор поляризации света повернут на угол, заданный ориентацией *директоров* вблизи противоположных подложек или путем добавления специальных компонентов в жидкий кристалл.



**Рисунок 17** - Схема переориентации молекул в твист-ячейке, иллюстрирующая изменение пропускания света в скрещенных поляризаторах в начальный момент, когда плоскость поляризации развернута на  $90^\circ$ , и в результате переориентации молекул при приложении напряжения электрического поля [8].

Схема изменения ориентации молекул жидкого кристалла в электрическом поле в твист ячейке показана на рис. 17. Свет проходит через ячейку, расположенную между скрещенными поляризаторами в отсутствии электрического поля. Если в исходном состоянии угол закрутки твиста  $90^\circ$ , то при приложении электрического поля угол наклона *директора* в центре твист ячейки изменяется от  $\theta_p$  до  $\theta(z)=90^\circ$ . В этом состоянии в твист ячейке формируется гомеотропная ориентация и свет через неё не проходит.

Зависимость пропускания от напряжения твист ячейки приведена на рис. 18. Напряжение, при котором начинается спад пропускания в твист ячейке, соответствует оптическому порогу  $U_{op}$  твист-эффекта. В области напряжений  $U_{th} < U < U_{op}$  *директор* начинает наклоняться в результате действия *splay*-деформации слоя, а эффективное двулучепреломление ЖК и фазовая задержка в слое уменьшаются. При напряжении, превышающем оптический порог, в закрученной твист-структуре происходит изменение угла поворота плоскости поляризации линейно поляризованного излучения вдоль оси перпендикулярной слою. Этот процесс сопровождается ослаблением пропускания твист ячейкой.

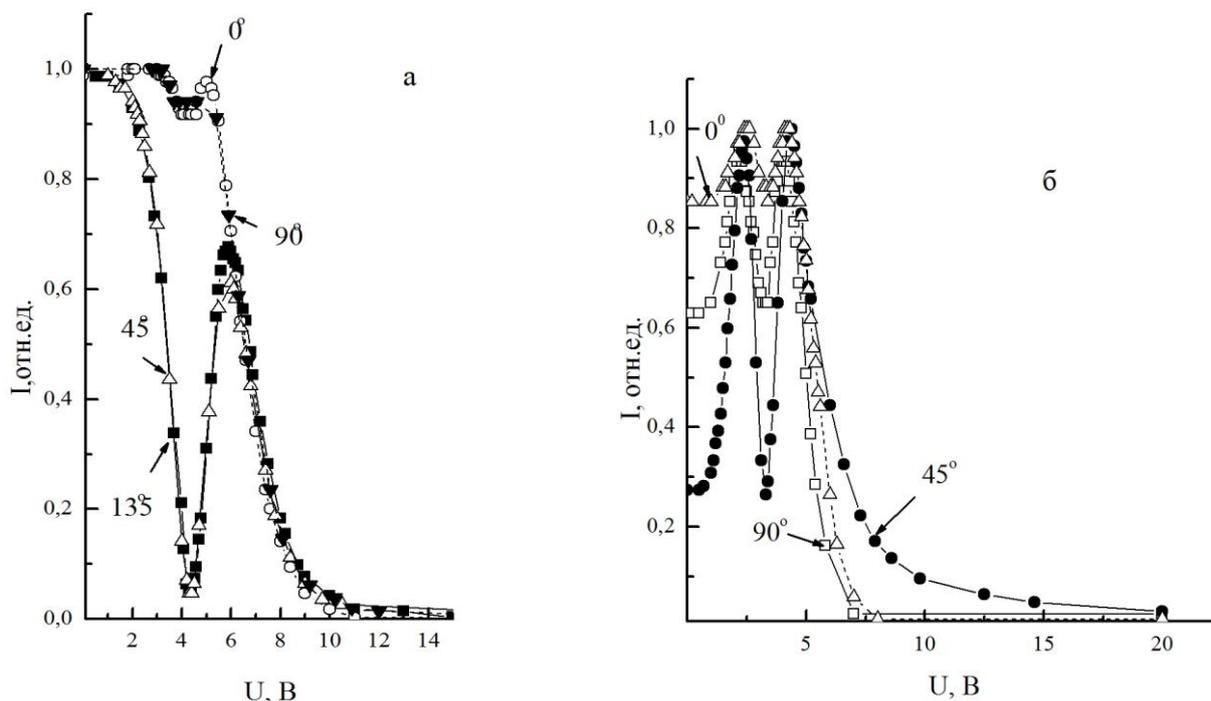


**Рисунок 18** - Зависимость пропускания от напряжения на длине волны 633 нм для симметричной твист ячейки [25].

При напряжении, существенно превышающем оптический порог эффекта, когда в центральной части слоя ЖК молекулы переориентируются перпендикулярно электродам, твист-структура перестает поворачивать плоскость поляризации света, ячейка перестает

пропускать свет в скрещенных поляризаторах (рис. 18). При снятии напряжения молекулы нематического ЖК возвращаются в исходное положение под действием упругих сил, и твист ячейка вновь начинает пропускать падающее на нее излучение.

Влияние угла между направлением поляризации, входящего в ЖК ячейку излучения и директором иллюстрирует зависимости  $I(U)$  для  $\lambda = 0,65$  мкм, измеренные под разными углами  $\beta$ , показанные на рис. 19 для ячеек с симметричными (а) и ассиметричными (б) граничными условиями и разной толщиной слоя ЖК.



**Рисунок 19** - Кривые пропускания  $I(U)$  света с  $\lambda = 0,65$  мкм, полученные для твист ячеек с толщиной слоя ЖК 6,7 мкм (а) и 13,6 мкм (б) при разных углах  $\beta$ .

Если угол  $\beta = 0^\circ$ , т.е. направление поляризации, входящего излучения, совпадает с *директором* вблизи одной из подложек. Число максимумов и минимумов на кривых  $I(U)$  кратно  $\pi$ . Это число будет соответствовать величине фазовой задержки света в ЖК ячейке. Разная величина фазовой задержки в ячейках обусловлена неодинаковой толщиной слоя жидкого кристалла, которая соответствует 6,7 мкм и 13,6 мкм. В случае симметричных граничных условий, когда углы наклона директора на противоположных подложках одинаковы, кривые пропускания, полученные при углах  $\beta$ , равных  $90^\circ$ ,  $45^\circ$  и  $135^\circ$  (рис. 19, а), совпадают. *Директор* в объеме жидкого кристалла

переориентирован полностью при рабочих напряжениях более  $U \gg 10$  В и угле  $0^\circ$  [29].

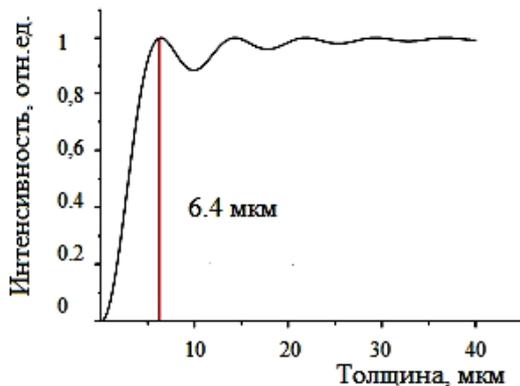
Таким образом, в зависимости от угла  $\beta$  может быть получена как амплитудная, так фазовая модуляция света в  $90^\circ$  твист ячейке. Эффективное двулучепреломление наблюдается при угле  $\beta = 45^\circ$ . При спаде оптического пропускания в области  $U > U_{op}$  переориентация директора сопровождается вращением молекул и одновременно изменяется угол наклона директора относительно нормали к подложке, что приводит к изменению  $\Delta n$ .

Если в ЖК ячейке, помещенной между поляризатором и параллельным ему анализатором, *директор* на фронтальной подложке совпадает с осью поляризатора, то интенсивность прошедшего света будет равна [30]:

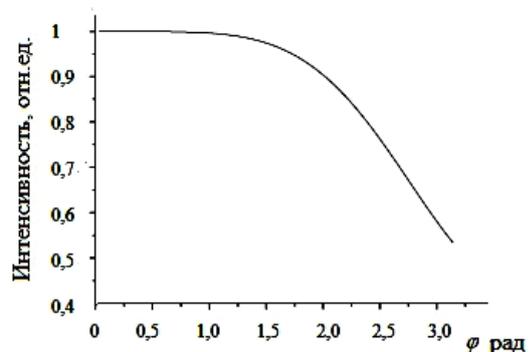
$$I = \frac{\sin^2(\varphi_t \sqrt{1+q^2})}{1+q^2} \quad (3.42)$$

где  $\varphi_t$ - угол закрутки твиста, а  $q = \pi d \Delta n / \lambda \varphi_t$ . Интенсивность пропускания  $I$  является осциллирующей функцией параметра  $d/\lambda$ . Считая, что пропускание  $I = 0$  для первого минимума кривой, то минимальная толщина слоя ЖК для  $\varphi_t = \pi/2$ , при котором достигается максимальный контраст из решения уравнения (3.42), соответствует

$$d_{\min} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\lambda}{\Delta n} \quad (3.43)$$

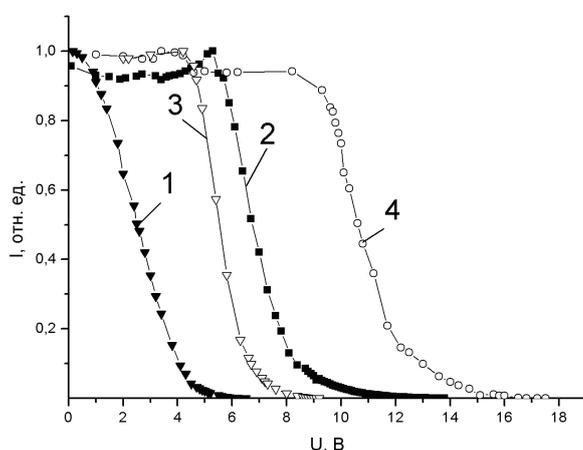


**Рис. 20.** Интенсивность пропускания на длине волны 1,55 мкм в зависимости от толщины слоя жидкого кристалла в твист ячейке



**Рис. 21.** Интенсивности пропускания излучения, прошедшего через твист-структуру, в зависимости от угла закрутки.

Изменение интенсивности пропускания твист ячейкой в зависимости от толщины слоя иллюстрирует рис. 20. Для получения максимального контраста на длине волны 1,55 мкм минимальная толщина слоя жидкого кристалла должна быть около 6,4 мкм, если  $\Delta n \cong 0,21$ . При изменении угла закрутки твиста в электрическом поле интенсивность пропускания падает. Расчетная зависимость интенсивности прошедшего излучения от угла закрутки  $\varphi_t$ , показана на рис. 21. Изменение оптического порога твист-эффекта и области рабочих напряжений для ЖК ячеек с различными ориентирующими слоями иллюстрируют рис. 22. Наименьший оптический порог твист-эффекта на длине волны 1,55 мкм наблюдался у ячейки №1 с ориентирующим слоем GeO, который составил 1 В, а наибольший порог, равный 8,2 В у ячейки №4 со слоем ПВС (табл. 2).



**Рисунок 22** - Экспериментальные зависимости ослабления пропускания излучения с длиной волны 1,55 мкм для ряда твист ячеек. Номера кривых соответствуют таблице 2.

Таблица 2. Характеристики твист ячеек на длине волны 1,55 мкм.

№ образца	Ориентирующие слои	$d$ , мкм	$U_{ор}$ , В	Динамический диапазон, дБ
1	GeO	6,2	1	44,7
2	ПИ	7,5	5,3	41,6
3	ПИ	8,2	4,2	39,8
4	ПВС	8,5	8,2	41,8

Как видно из таблицы 2 оптический порог электрооптического эффекта в ячейках с разными ориентирующими слоями различается. Для полимерных слоев с более высокой диэлектрической проницаемостью, таких как ПИ и ПВС пороговые напряжения эффекта Фредерикса значительно выше. Уменьшение толщины ориентирующего слоя полиимида в ячейке №3 по сравнению с ячейкой №2 приводит к существенному уменьшению оптического порога (табл. 2), что вызвано снижением экранирующего эффекта ориентирующего слоя.

Эффективность ослабления пропускания твист ячейкой характеризуется коэффициентом контраста. Для его определения берется линейный участок кривой пропускания  $I(U)$ , между максимальной  $I_{max}$  и минимальной  $I_{min}$  интенсивностями (рис. 18). Коэффициент контраста можно рассчитать по формуле:

$$K = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (3.44)$$

Изменение интенсивности оптического сигнала выражают также в децибелах как  $-10 \log I_{min} / I_{max}$ . Понятие динамического диапазона ослабления пропускания используется для характеристики устройств, предназначенных для регулирования сигнала в оптических сетях. Наибольший динамический диапазон в 44 дБ наблюдался у образца №1 (табл. 2), что связано с минимальным отклонением толщины слоя жидкого кристалла в этой ячейке от оптимального ее значения для данной длины волны жидкого кристалла.

### § 3.5 Экспериментальное определение времен отклика и релаксации жидкого кристалла

Модуляции оптического излучения по интенсивности и фазе в случаях *S*- и *B*-эффектов, а также изменение поляризации в случае твист-эффекта при приложении напряжения электрического поля к слою жидкого кристалла сопровождается переориентацией директора. После снятия приложенного напряжения происходит процесс релаксации, и молекулы жидкого кристалла возвращаются в исходное положение под действием упругих сил. Динамика протекания этих процессов определяет время переключения устройств из состояния «выключено» в состояние «включено» и обратно в состояние «выключено».

Время отклика  $\tau_{on}$  (время включения – «on») и время релаксации  $\tau_{off}$  (время выключения – «off»), которые в сумме соответствуют времени

реакции электроуправляемого ЖК устройства, являются их основными динамическими характеристиками. Эти времена зависят от квадрата толщины слоя и вязкости жидкого кристалла. Время отклика жидкого кристалла зависит также от диэлектрической анизотропии, порога электрооптического эффекта и может варьироваться путем изменения параметров приложенного электрического поля.

$$\tau_{on} = \frac{4\pi\gamma_1}{\Delta\varepsilon(f)} \frac{d^2}{(U^2 - U_{th}^2)} \quad (3.45)$$

где  $\gamma_1$  – вязкость ЖК,  $\Delta\varepsilon(f)$  – диэлектрическая анизотропия, зависящая от частоты,  $d$  – толщина слоя ЖК,  $U$  – приложенное напряжение [31]. Ускорению процесса переориентации молекул из состояния «off» в «on» способствует увеличение напряжения  $U$  и понижение порогового напряжения электрооптического эффекта  $U_{th}$  в соответствии с формулой (3.45).

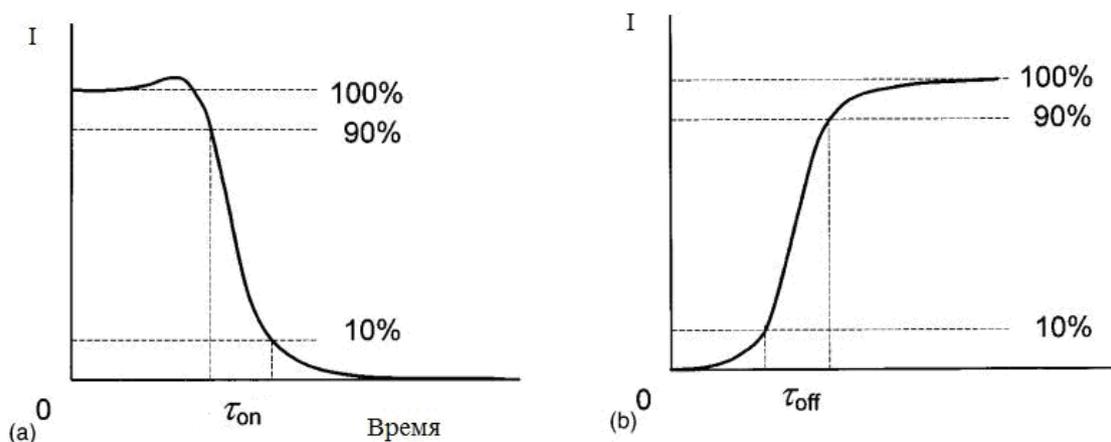
Процесс естественной упругой релаксации после прекращения действия электрического поля характеризуется временем выключения в соответствии с формулой:

$$\tau_{off} = \gamma_1 d^2 / \pi^2 K_{11} \quad (3.46)$$

Ускорению процесса релаксации согласно формуле (3.46) будет способствовать не только уменьшение вязкости жидкого кристалла путем повышения температуры, но и повышение коэффициента его упругости. Ускорить процесс переключения ЖК устройств как следует из формул (3.45) и (3.46) можно, уменьшив толщину слоя нематического жидкого кристалла. Различные способы повышения быстродействия ЖК устройств могут комбинироваться. Многообразие электрооптических эффектов, имеющих место в нематических жидких кристаллах, открывает дополнительные возможности для повышения быстродействия ЖК устройств.

Экспериментально времена переключения ЖК устройств, работающих на твист-эффекте, определяются временем изменения пропускания света на осциллограмме электрооптического отклика в интервале от 10% до 90% максимальной интенсивности. На рисунке 23 приведен пример определения времени спада пропускания ячейки, расположенной между скрещенными поляризаторами, при твист-эффекте,

за которое принимается время, необходимое для ослабления интенсивности от 90% до 10%. Времени подъема пропускания тогда соответствует времени повышения интенсивности от 10% до 90%.

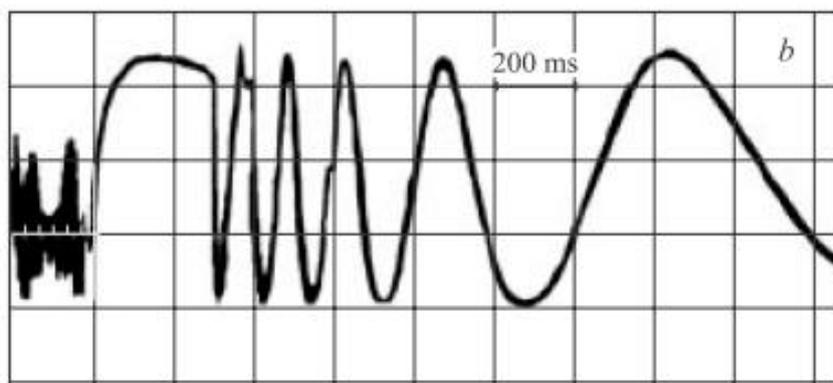


**Рисунок 23** - Осциллограммы, иллюстрирующие определение времени спада и подъема пропускания в твист ячейках.

При *splay*-деформации в электрическом поле происходит изменение угла наклона *директора* жидкого кристалла от  $\theta_p$  до  $90^\circ$ , а при *bend*-деформации от  $\theta_p$  до  $0^\circ$ . Переориентация *директора* относительно вектора электрического поля приводит к изменению показателя преломления для необыкновенного луча, в то время как для обыкновенного луча показатель остается неизменным. В результате двулучепреломления светового потока, распространяющегося перпендикулярно слою жидкого кристалла, происходит модуляции интенсивности света, вошедшего в слой жидкого кристалла. Осциллограмма оптического отклика в этом случае представляет собой осциллирующую кривую, суммарное количество максимумов и минимумов  $k$  ( $\pi$ ,  $2\pi$ ,  $3\pi$ , ...) на которой соответствует фазовой задержке в слое жидкого кристалла  $k\pi$  (рис. 24). За время включения и выключения при модуляции интенсивности оптического сигнала целесообразно принимать время фазовой задержки кратное  $\pi$ .

В качестве примера рассмотрим ячейки, заполненные жидким кристаллом VL-37 (фирмы Merck) с  $\Delta\epsilon = 16,9$   $\Delta n = 0,28$ . Для получения оптического отклика к слою жидкого кристалла прикладывался импульс напряжения с амплитудой 20 В длительностью 0,5 с. При этом время отклика жидкого кристалла в результате S-эффекта составило около 8 мс для ячеек «a», «b» и «d» (табл. 3). Вместе с тем величина фазовой задержки излучения с длиной волны 632,8 нм была разной. Это связано с влиянием граничных условий, генерирующих разные начальные углы наклона *директора*. Повышение фазовой задержки и времен  $\tau_{on}$  и  $\tau_{off}$  у ячейки «d»

обусловлено увеличением толщины слоя жидкого кристалла [28]. Приведенный пример показывает, что формулы (3.1) и (3.2) не учитывают влияние начального угла наклона *директора* на динамику переориентации *директора* ЖК в электрическом поле.



**Рисунок 24** - Осциллограмма оптического отклика на длине волны 632,8 нм в результате S-деформации слоя жидкого кристалла.

Таблица 3. Характеристики ЖК ячеек.

ЖК ячейка	Ориентирующая поверхность	$d$ , мкм	$\Delta\Phi_{\max}/\pi$	$U_{th}$ , В	$\theta_p$ , Град.	$\tau_{on}$ , мс	$\tau_{off}$ , с
<i>a</i>	GeO	13,5	6	0,8	35	8	10
<i>b</i>	GeO / a-C:H	12,5	10	1	7	8	10
<i>c</i>	GeO / a-C:H	13,5	12	1,1	6	8	4
<i>d</i>	GeO / a-C:H	13,5	1,1	6	8	4	12

Наблюдаемое увеличение фазовой задержки света у ячейки «с» в электрическом поле эквивалентно увеличению в два раза толщины слоя жидкого кристалла в соответствии с формулой (2.6). Этот эффект можно объяснить значительным уменьшением начального угла наклона *директора* у ячеек «с». При этом времена  $\tau_{on}$  мало отличаются, а время  $\tau_{off}$  у ячейки «с» уменьшилось (табл. 3).

Уменьшение времени реакции до микросекундного уровня является актуальным как для дисплейных, так и других применений ЖК устройств. Поэтому большинство исследований и разработок в этой области направлены на поиск новых путей улучшения временных характеристик ЖК устройств. Наиболее простым способом уменьшения времени реакции является уменьшение толщины слоя жидкого кристалла. Повышение

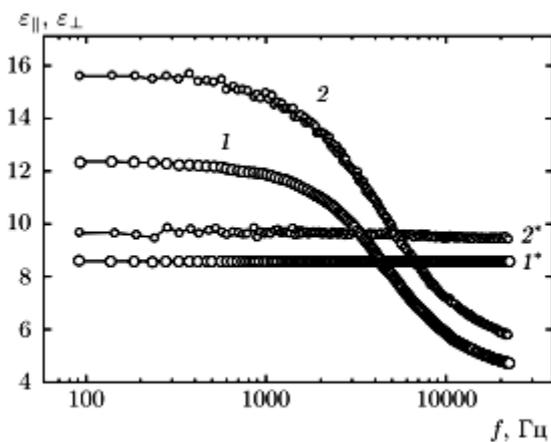
напряжения, прикладываемого к слою жидкого кристалла, влияет только на ускорение оптического отклика нематического жидкого кристалла. Управлять откликом и релаксацией жидкого кристалла можно с помощью электрического поля в случае использования двухчастотных нематических жидких кристаллов, обладающих инверсией знака диэлектрической анизотропии в зависимости от частоты [32,33].

## ГЛАВА 4

### ДВУХЧАСТОТНЫЙ НЕМАТИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ

#### § 4.1 Особенности управления оптическим откликом и релаксацией двухчастотного жидкого кристалла

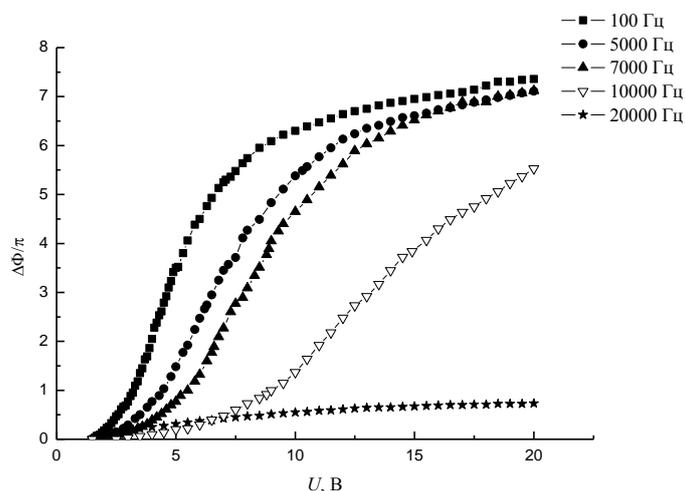
Особенностью двухчастотного нематического жидкого кристалла является инверсия знака диэлектрической анизотропии в результате частотной дисперсии главных значений диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость двухчастотного жидкого кристалла (ДЧЖК) зависит от частоты поля, а в сильных электрических полях диэлектрическая проницаемость начинает зависеть от напряженности поля. Частотные зависимости тензоров диэлектрической проницаемости для двух ДЧЖК показаны на рис. 25, частота инверсии которых лежит в диапазоне от 4 до 6 кГц [34].



**Рисунок 25** - Частотные зависимости главных тензоров диэлектрической проницаемости для двухчастотных жидких кристаллов [34].

Частота инверсии знака диэлектрической анизотропии ДЧЖК, на которой  $\Delta\epsilon \rightarrow 0$ , называется переходной  $f_c$  частотой. Ниже этой частоты  $f_c$  диэлектрическая анизотропия этого жидкого кристалла  $\Delta\epsilon > 0$ , а выше —  $\Delta\epsilon < 0$ . Возможность инверсии знака диэлектрической анизотропии на некоторой переходной частоте позволяет управлять оптическим откликом двухчастотного жидкого кристалла путем приложения напряжения с частотой меньше  $f_{НЧ} < f_c$ , а процессом релаксации, используя частоты  $f_{ВЧ} > f_c$ . В нематических жидких кристаллах с положительной или отрицательной анизотропией диэлектрической проницаемости процесс релаксации занимает несколько секунд и зависит от константы упругости и вязкости жидкого кристалла. Использование двухчастотного жидкого кристалла позволяет снизить до нескольких миллисекунд время реакции ЖК устройств, благодаря управлению процессом релаксации с помощью электрического поля.

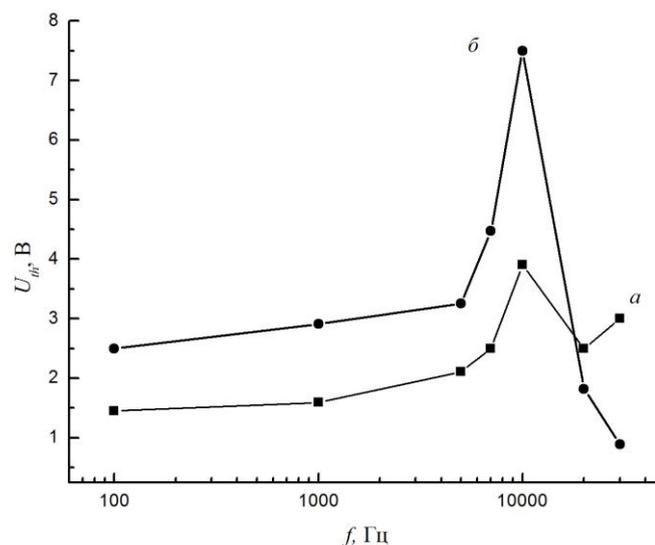
Изменение диэлектрической анизотропии с увеличением частоты приводит к изменению оптической анизотропии жидкого кристалла и фазовой задержки света в слое двухчастотного жидкого кристалла при вариации приложенного напряжения. На рисунке 26 приведены экспериментальные зависимости  $\Phi(U)$  для гомогенно ориентированного слоя ДЧЖК толщиной около 13 мкм.



**Рисунок 26** - Зависимости фазовой задержки света с длиной волны 633 мкм от напряжения, приложенного с частотами 100 Гц, 5 кГц, 7 кГц, 10 кГц, 20 кГц, для слоя ЖК-1001 (НИОПИК) с гомогенной ориентацией.

В интервале частот от 100 Гц до 7 кГц величина фазовой задержки на длине волны 633 нм достигает  $7\pi$ , а на частоте выше 10 кГц величина фазовой задержки резко падает до  $0,5\pi$ , что свидетельствует о переходе в область  $\Delta\epsilon < 0$  [35].

На рисунке 27 приведены зависимости порогового напряжения для перехода Фредерикса от частоты напряжения приложенного к ячейкам с разными граничными условиями межфазного взаимодействия НЖК с ориентирующей поверхностью. В одной из ячеек (кривая *a*) использовались слои наклонно напыленного GeO, а в другой ячейке (кривая *b*) — комбинировались GeO с а-С:Н слоем. Пороговое напряжение в интервале частот от 100 Гц до 5 кГц слабо зависит от частоты приложенного напряжения. Максимум на кривых *a* и *b* наблюдается на частоте 10 кГц (рис. 27), которую можно принять за переходную частоту для данного двухчастотного жидкого кристалла [35].



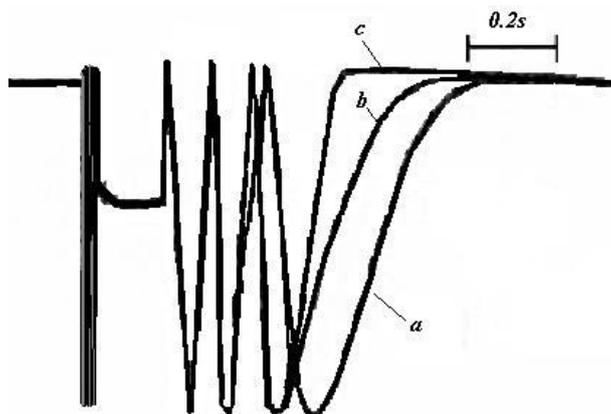
**Рисунок 27** - Зависимости порогового напряжения *splay*-деформации от частоты напряжения, приложенного к ЖК ячейкам.

Оптический отклик в гомогенно ориентированном слое двухчастотного жидкого кристалла происходит при приложении к нему напряжения с частотой  $f_{НЧ} < f_c$ , вызывающего переориентацию диполей молекул в результате *splay*-деформации, характерной для ЖК смесей с  $\Delta\epsilon > 0$ . Директор двухчастотного жидкого кристалла в этом случае ориентируется вдоль вектора электрического поля. Приложение к слою ДЧЖК напряжения с частотой  $f_{ВЧ} > f_c$  способствует возвращению директора в первоначальное положение. Процесс релаксации происходит в результате *bend*-деформации подобно жидким кристаллам с  $\Delta\epsilon < 0$ , и легкая ось молекул переориентируется перпендикулярно вектору электрического поля.

В жидкокристаллических фазовых модуляторах света с исходной гомогенной ориентацией молекул двухчастотного жидкого кристалла процесс подъема пропускания сопровождается увеличением угла наклона директора в результате *splay*-деформации. Этот процесс можно осуществить путем приложения к ЖК устройству постоянного или переменного напряжения. Спад пропускания в результате *bend*-деформации можно реализовывать только в результате приложения переменного напряжения с частотой выше переходной частоты этого ДЧЖК.

На время подъема и спада оптического пропускания оказывает существенное влияние электрическая схема управления этими процессами, т.е. очередность приложения напряжения электрического поля (постоянного или переменного), частота и форма колебания переменного

поля, а также амплитуда и длительность действия приложенного напряжения. В таблице 4 приведены результаты исследования двух ячеек с двухчастотным жидким кристаллом толщина слоя, которого равна 13 мкм. В ячейке «а» в качестве ориентирующего слоя использовался слой GeO, в ячейке «б» - комбинированный слой, состоящий из слоя GeO, покрытого тонким а-С:Н слоем. Оптический отклик жидкого кристалла получали путем приложения к ячейкам импульса постоянного напряжения или пакета синусоидальных колебаний с частотой 1 кГц. Переключение в исходное состояние осуществлялось с помощью пакета синусоидальных колебаний с частотой 30 кГц. На рис. 28 показаны кривые электрооптического отклика ЖК ячейки «а». Время спада пропускания в результате упругой релаксации при приложении низкочастотных колебаний напряжения с частотой 1 кГц и амплитудой  $U_{nn}^{HЧ} = 32$  В составило 2,5 с (рис. 28, а). Процесс переориентации молекул под действием упругих сил продолжался после снятия напряжения электрического поля и  $\tau_{off} = 0,6$  с в случае двухчастотной адресации с той же амплитудой низкочастотных колебаний и амплитуде высокочастотных колебаний напряжения  $U_{nn}^{ВЧ} = 36$  В (кривая b на рис. 28). Спад пропускания заканчивался полностью, когда время действия ВЧ поля соответствовало 1 секунде (кривая c на рис. 28). При тех же напряжениях спад пропускания ячейки «б» происходит в 4 раза быстрее за  $\tau_{off} = 250$  мс (№6 табл. 4). Использование схемы двухчастотной адресации позволяет на порядок уменьшить время спада у ячейки «б» по сравнению со временем естественной релаксации (№5 табл. 4) [36]. Эти данные свидетельствует о существенном влиянии на время переключения оптического сигнала параметров электрического поля.



**Рисунок 28** - Осциллограммы оптического отклика ДЧЖК ячейки с ориентирующим слоем GeO при одночастотной адресации  $U_{nn}^{HЧ} = 32$  В (a) и двухчастотной адресации путем приложения напряжения  $U_{nn}^{ВЧ} = 36$  В и длительности действия ВЧ поля: 0,6 с (b) и 1 с (c).

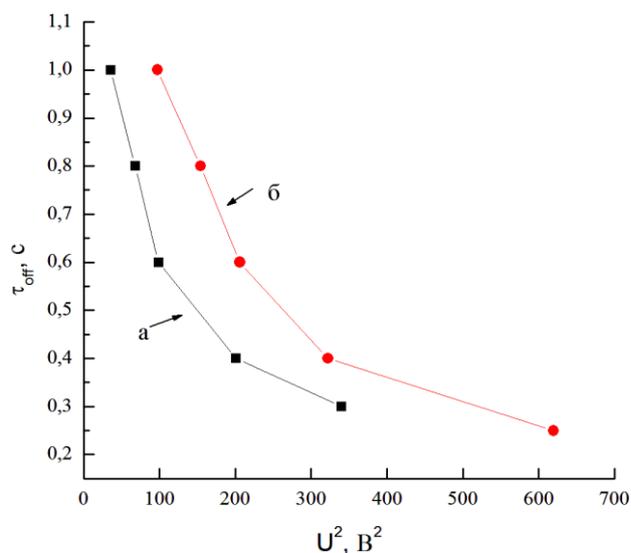
Таблица 4. Схемы управления, амплитуды приложенных напряжений, времена включения и выключения для ячеек с двухчастотным жидким кристаллом

№ опыта	Ячейка	Схемы управления оптическим откликом и релаксацией	$U_{nn}^{HЧ}$ , $U^*$ , В	$\tau_{on}$ , мс	$U_{nn}^{BЧ}$ , В	$\tau_{off}^{**}$ , с
1	а	НЧ напряжение	32	150	0	2,5
2	а	НЧ напряжение / ВЧ напряжение	32	150	36	1
3	а	Прямоугольный импульс постоянного напряжения / ВЧ напряжение	30*	15	15	0.6
4	б	НЧ напряжение	32	90	0	2,5
5	б	НЧ напряжение / ВЧ напряжение	32	90	36	0,25
7	б	Прямоугольный импульс постоянного напряжения / ВЧ напряжение	45*	6	33	0,6

\* амплитуда постоянного напряжения;

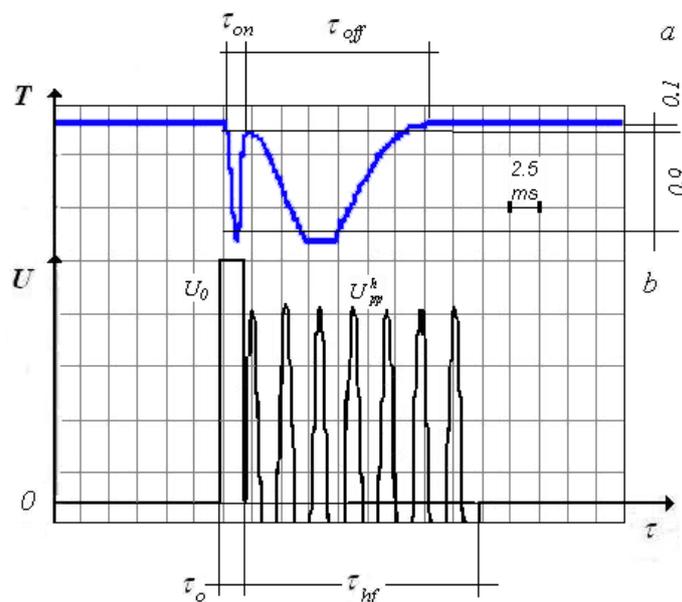
\*\*  $\tau_{off}$  соответствует длительности действия ВЧ поля.

Время выключения  $\tau_{off}$  ЖК устройств определяется временем процесса релаксации, за которое полярный угол наклона *директора* возвращается к начальному углу наклона  $\theta_p$ . Для двухчастотного жидкого кристалла это время будет всегда меньше в несколько раз, чем время естественной релаксации в отсутствие электрического поля. Оно зависит от величины эффективного напряжения, приложенного к слою ДЧЖК, как и время отклика  $\tau_{on}$ . На рис. 29 приведены экспериментальные зависимости времени выключения для ячеек «а» и «б» от квадрата эффективного напряжения в соответствии с формулой (3.4), для случая равенства между  $\tau_{off}$  и длительностью действия ВЧ поля при постоянной амплитуде НЧ колебаний напряжения. Для управления релаксацией жидкого кристалла в ячейке «б» требуются большие амплитуды напряжения по сравнению с ячейкой «а». Это связано с более высоким порогом электрооптического В-эффекта, вызванным присутствием на межфазной границе диэлектрического а-С:Н слоя.



**Рисунок 29** - Зависимости времени выключения от квадрата эффективного напряжения, приложенного к электродам ЖК ячеек «а» и «б» с частотой 30 кГц, полученные при  $U_{\text{нн}}^{\text{ВЧ}} = 32 \text{ В}$ , когда  $\tau_{\text{off}}$  соответствует длительности приложения ВЧ поля.

На рисунке 30 показана осциллограмма электрооптического отклика модулятора с двухчастотным жидким кристаллом на длине волны 1,55 мкм. Время включения соответствует изменению на  $2\pi$  фазовой задержки. При приложении прямоугольного импульса напряжения постоянного тока с амплитудой 45 В время включения составило 2 мс. Время выключения было равно 17 мс при подаче ВЧ напряжения с амплитудой 70 В.



**Рисунок 30** - Осциллограмма оптического отклика ДЧЖК на длине волны 1,55 мкм с фазовой задержкой, равной  $2\pi(a)$ , полученная при приложении управляющих напряжений  $U_0 = 45 \text{ В}$  и  $U_{\text{ВЧ}} = 70 \text{ В}$  (b).

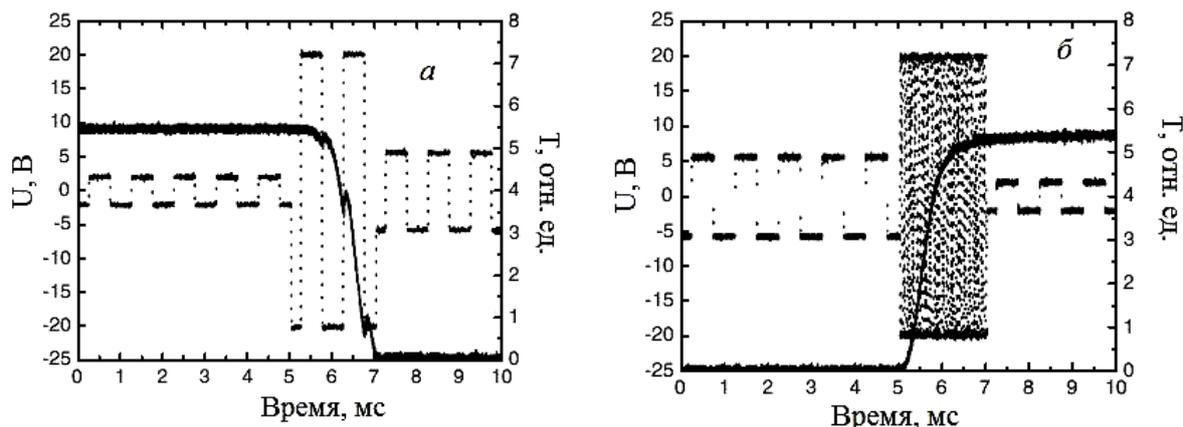
Динамика процесса релаксации двухчастотного жидкого кристалла представляет собой сложный процесс, на который влияют как внешние

факторы (граничные условия, параметры управляющих электрических полей), так и электрофизические процессы, происходящие в объеме, связанные с обратным течением жидкого кристалла. Сравнение разных методов управления показало эффективность использования прямоугольного импульса напряжения постоянного тока для получения быстрого оптического отклика двухчастотного жидкого кристалла.

Подача коротких импульсов напряжения с высокой амплитудой инициирует быструю переориентацию директора в НЧ и ВЧ полях. Использование специальных коротких импульсов с высокой амплитудой обеих управляющих частот позволило осуществить быструю переориентацию *директора* в микросекундном диапазоне времени при температуре 32°C [32]. Начальный угол наклона *директора* был около 45° благодаря использованию SiO слоев, наклонно напыленных в вакууме. Включение ячейки с ДЧЖК (MLC-2048) осуществляли путем подачи короткого импульса напряжения (длительностью 100 мкс и амплитудой ~50 В). Достигнутый в результате этого уровень пропускания ячейки поддерживался путем подачи переменного напряжения с частотой 7 кГц и амплитудой около 2 В. Переключение в состояние «выключено» ускорялось путем приложения импульса ВЧ напряжения с частотой 50 кГц, длительностью 120 мкс и амплитудой 25 В. Фазовая задержка, равная  $4\pi$  на длине волны 633 нм, достигалось за время 0,5 мс благодаря использованию такой схемы управления. Следует отметить, что приложение высоких амплитуд напряжения может вызывать электрический пробой ЖК устройства и способствовать избыточному вращению молекул в процессе переориентации, увеличивая длительность процесса релаксации.

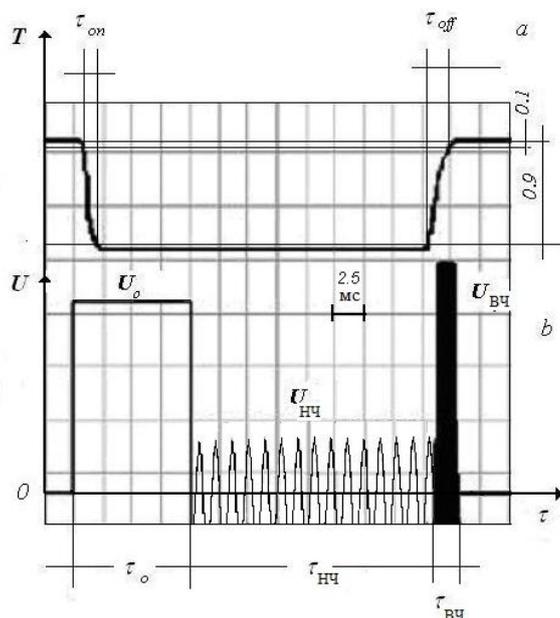
#### **§ 4.2 Динамика твист-эффекта двухчастотного жидкого кристалла**

Использование электрооптического твист-эффекта в устройствах с двухчастотным жидким кристаллом позволяет существенно повысить их быстродействие [37]. Для переключения оптического пропускания в таких устройствах применяют различные схемы управления. Например, для удерживания молекулы в состояниях, соответствующих минимуму рис. 31, (а) и максимуму пропускания (б) в схему управления аттенуатором с двухчастотным жидким кристаллом вводили промежуточный период между переключением НЧ и ВЧ напряжения, в который подавалось поддерживающее напряжение с меньшей амплитудой [38].

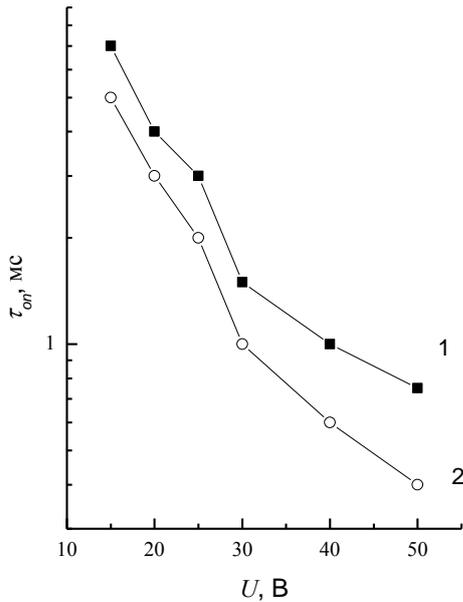


**Рисунок 31** - Осциллограммы включения (а) и выключения (б) аттенюатора с помощью пакетов НЧ и ВЧ импульсов [38].

Осциллограмма отклика твист ячейки с двухчастотным жидким кристаллом толщиной слоя, равной 6,3 мкм, показана на рис. 32, а. Для ускорения оптического отклика к ячейке прикладывали импульс постоянного напряжения ( $U_o, \tau_o$ ). Затем подавался пакет НЧ синусоидальных колебаний с частотой 1 кГц ( $U_{НЧ}, \tau_{НЧ}$ ) для удержания пропускания на минимальном уровне и пакет ВЧ колебаний с частотой 30 кГц ( $U_{ВЧ}, \tau_{ВЧ}$ ), как показано на рис. 32, б.



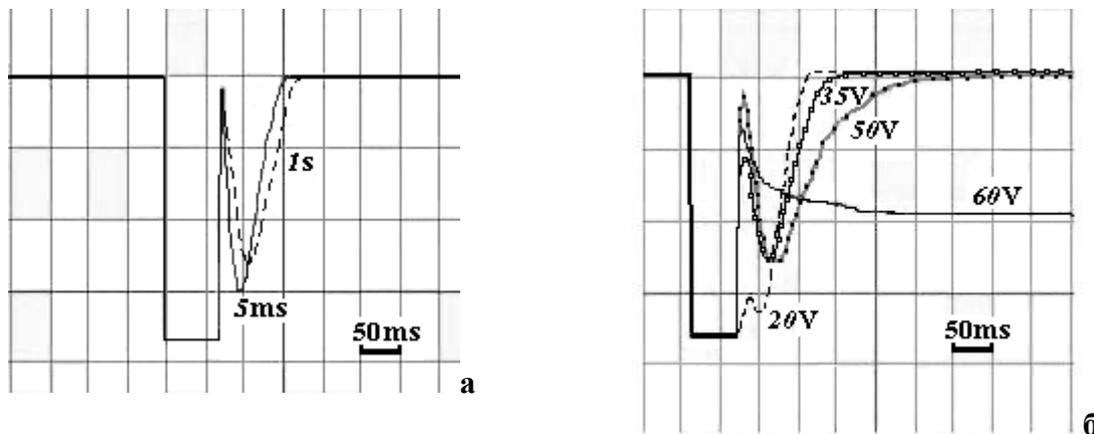
**Рисунок 32** - Осциллограмма оптического отклика на длине волны 1,55 мкм (а), полученная при приложении к твист ячейке управляющих напряжений (б):  $U_o=30$  В,  $\tau_o=10$  мс,  $U_{НЧ}=10$  В,  $\tau_{НЧ}=20$  мс,  $U_{ВЧ}=60$  В,  $\tau_{ВЧ}=2,5$  мс.



**Рисунок 33** - Экспериментальные зависимости  $\tau_{on}$  от  $U_0$  на длинах волн 0,65 мкм (1) и 1,55 мкм (2) для твист ячейки с ДЧЖК.

На рисунке 33 приведены экспериментальные зависимости времени оптического отклика  $\tau_{on}$  от напряжения постоянного тока  $U_0$  (прямоугольный импульс с длительностью  $\tau_0 = 10$  мс). При увеличении амплитуды  $U_0$  от 10 В до 50 В время отклика  $\tau_{on}$  уменьшается в пять раз от 1,5 мс до 0,3 мс [29]. Процесс релаксации, управляемой ВЧ напряжением, является более сложным по сравнению с процессом естественной упругой релаксации. Экспериментально было установлено, что при управлении пропусканием твист ячейки с помощью НЧ и ВЧ напряжений

электрических полей, на заднем фронте осциллограммы оптического отклика возможно появление дополнительной осцилляции, увеличивающей время релаксации. Это наблюдалось как во время приложения напряжения к ячейке, так и после его снятия.

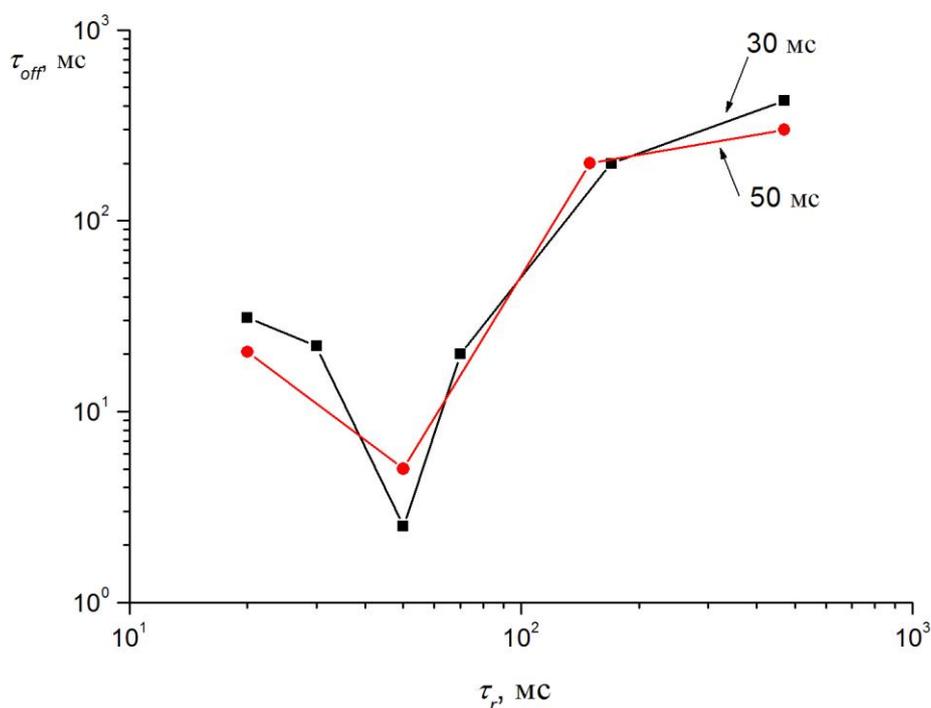


**Рисунок 34** - Осциллограммы оптического отклика на длине волны 1,55 мкм в зависимости от параметров ВЧ поля твист ячейки с ДЧЖК: а) длительности приложения напряжения при  $U_{ВЧ} = 60$  В ( $\tau_{ВЧ} = 60$  мс,  $U_{ВЧ} = 10$  В); б) амплитуды приложенного напряжения при  $\tau_{НЧ} = 50$  мс,  $U_{ВЧ} = 60$  В и  $\tau_{ВЧ} = 1$  с.

Дополнительная осцилляция наблюдалась на заднем фронте отклика на длине волны 1,55 мкм во время действия ВЧ напряжения (рис. 34, а), длительность которого слабо влияла на положение максимума

осцилляции, вызывая лишь незначительное уменьшение его интенсивности. Более существенное влияние на интенсивность осцилляции оказывала амплитуда ВЧ напряжения. Слабая осцилляция на заднем фронте осциллограммы возникала при  $U_{ВЧ} = 20$  В (рис. 34, б), а время релаксации увеличивалось при приложении напряжений более 30 В. Характер осциллограмм изменялся в зависимости от длины волны модулируемого излучения. Если осцилляция исчезала при повышении  $U_{ВЧ}$  до 60 В на длине волны 0,86 мкм, то на длине волны 1,55 мкм это не давало никакого положительного эффекта [39].

Влияние НЧ и ВЧ электрических полей на процесс релаксации усиливается с уменьшением толщины слоя жидкого кристалла. Избыточное вращение молекул может быть сведено до минимума путем введения промежуточного периода в схему управления между подачей НЧ и ВЧ напряжения. Длительность этого периода, во время которого никакое напряжение не прикладывается около 10 мкс [40]. Экспериментальные исследования по введению в схему управления двухчастотным жидким кристаллом промежуточного периода подтвердили возможность уменьшения времени релаксации.



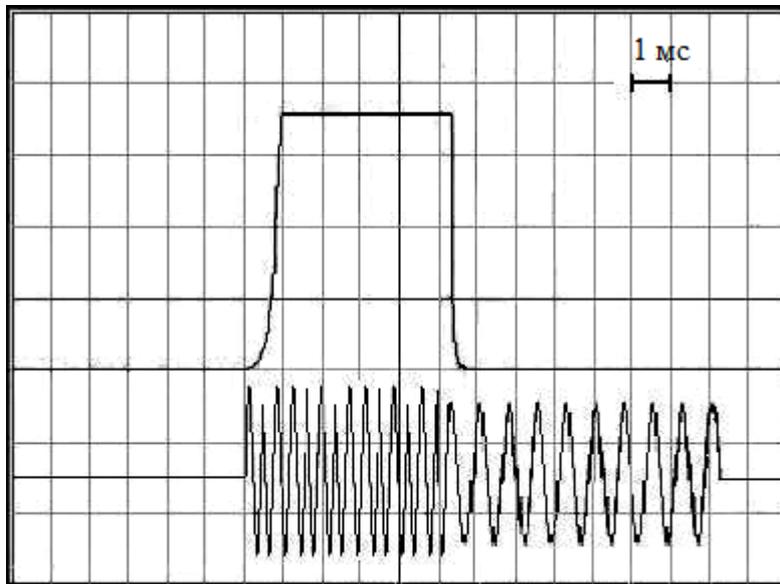
**Рисунок 35** - Зависимость времени релаксации  $\tau_{off}$  на длине волны 0,86 мкм от длительности паузы  $\tau_r$  между моментами приложения НЧ и ВЧ напряжений к ячейке с толщиной слоя ЖК, равной 6,2 мкм.

Зависимости времени  $\tau_{off}$  твист ячейки от времени промежуточного периода  $\tau_r$  (rest) для длины волны 0,86 мкм, полученные при

длительностях действия поддерживающего НЧ напряжения, соответствующих 30 мс и 50 мс, приведены на рис. 35. Минимумы на кривых свидетельствует о существовании оптимального времени  $\tau_r=50$  мс, обеспечивающего для данного устройства наименьшее время  $\tau_{off} = 2,5$  мс. Дальнейшее увеличение времени  $\tau_r$  между состояниями «включено» и «выключено» приводит к повышению времени  $\tau_{off}$ . Если  $\tau_r$  мало, то процесс вращения молекул будет мешать полному выключению оптического сигнала.

### § 4.3 Влияние начального угла наклона директора на оптический отклик двухчастотного жидкого кристалла

Разработка устройств на основе двухчастотных жидких кристаллов требует теоретического и экспериментального изучения динамики процессов переориентации и релаксации молекул в электрическом поле и влияния на неё начального угла наклона *директора*. Исследование динамических характеристик ячейки с квазигомеотропной твист-структурой, сформированной в слое двухчастотного нематического жидкого кристалла показало, что увеличение начального угла наклона *директора* до  $60^\circ$  позволяет не только повысить быстродействие твист ячейки, но и упростить схему управления ее переключением.



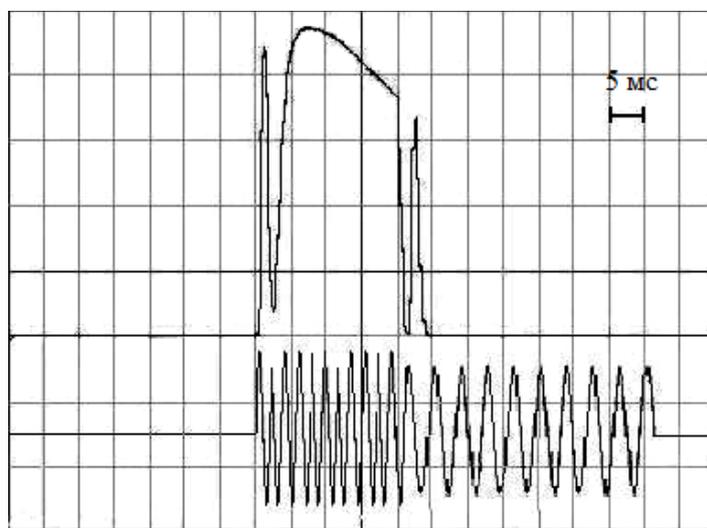
**Рисунок 36** - Осциллограмма оптического отклика, полученная при управлении процессом переориентации ДЧЖК в ячейке с квазигомеотропной твист-структурой путем приложения переменных электрических полей с частотами 30 кГц и 1 кГц при  $U_{Вч} = U_{Нч} = 60$  В,  $t_{Вч} = 4$  мс и  $t_{Нч} = 10$  мс.

Квазигомеотропная твист-структура формировалась с помощью текстурированной поверхности слоя GeO, наклонно напыленного в

вакууме. Осциллограмма оптического отклика такой ячейки с толщиной слоя двухчастотного жидкого кристалла (ЖК-1001, НИОПИК), равной 6,4 мкм, полученная в результате оптимизации параметров ВЧ и НЧ электрических полей, приведена на рис. 36.

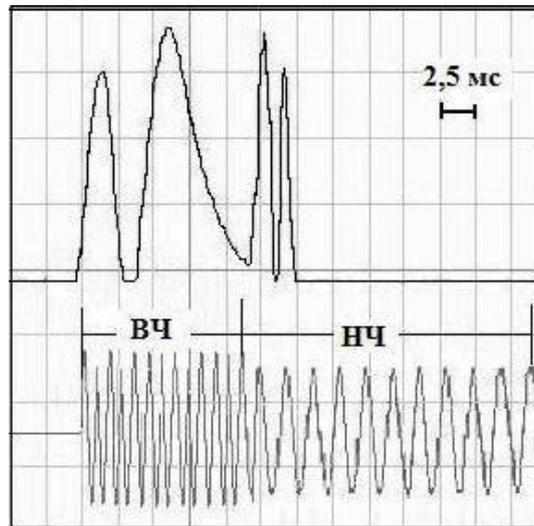
Из-за большого начального угла наклона *директора* оптический отклик ячейки с квазигомеотропной твист-структурой получали путем приложения ВЧ напряжения с частотой 30 кГц, амплитудой 60 В и длительностью 4 мс. Затем подавалось НЧ напряжение с частотой 1 кГц для возвращения директора в исходное состояние, как видно на рис. 36. Время отклика ЖК ячейки, соответствующее периоду подъема пропускания от 10% до 90% было равно 1 мс, а время релаксации 0,5 мс [41].

Однако квазигомеотропная твист-структура, сформированная с помощью слоя GeO, была нестабильна, что связано со слабой силой сцепления на межфазной границе с ДЧЖК. Это привело к необратимому переходу квазигомеотропной твист-структуры в гомеотропную структуру жидкого кристалла в результате многократного переключения ячейки, о чем свидетельствует осциллограмма на рис. 37. Приложение ВЧ поля в этом случае вызывало только *bend*-деформацию слоя жидкого кристалла. Возвращение молекул в исходное состояние под действием НЧ поля происходило в результате *splay*-деформации этого слоя. При этом времена  $\tau_{on}$  и  $\tau_{off}$  значительно увеличились.

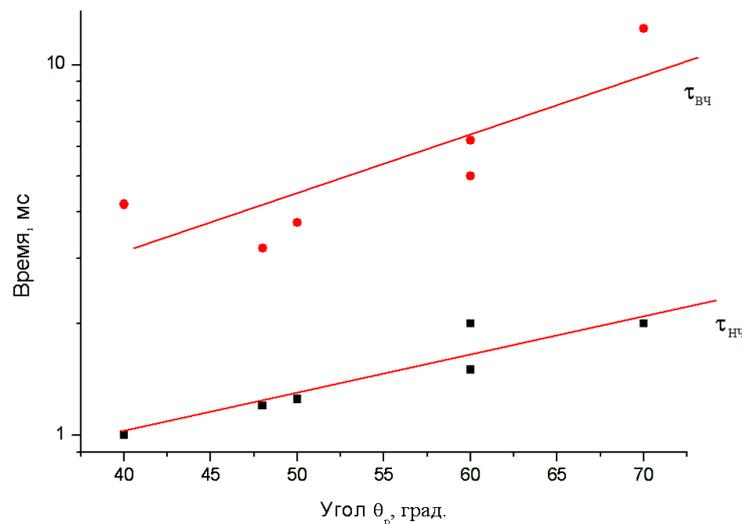


**Рисунок 37** - Осциллограмма оптического отклика ЖК ячейки после многократного её переключения, в результате которого квазигомеотропная твист-структура перешла в гомеотропную структуру.  $U_{ВЧ} = U_{НЧ} = 60$  В, времена действия приложенных напряжений составляли  $t_{ВЧ} = 20$  мс и  $t_{НЧ} = 100$  мс.

Процесс переориентации молекул двухчастотного нематического жидкого кристалла в результате упругой *bend*-деформаций в ВЧ электрическом поле происходит медленнее, чем процесс *splay*-деформации в НЧ поле. Время  $\tau_{on}$  при фазовой задержке, равной  $4\pi$  больше, чем время  $\tau_{off}$  при одинаковых амплитудах приложенных напряжений, как видно на рис. 38. Причиной этого является более высокое пороговое напряжение *bend*-деформации около 5 В, что значительно больше, чем для *splay*-деформация слоя т.к.  $K_{33} \gg K_{11}$ . Повышение порога электрооптического эффекта способствует увеличению времени отклика, как следует из формулы (3.4) [42].



**Рисунок 38** - Электрооптический отклик при переключении ЖК ячейки с ДЧЖК с  $\theta_p=84^\circ$  путем приложения ВЧ и НЧ напряжений, равных 65 В и 60 В длительностью 15 мс и 20 мс, соответственно.



**Рисунок 39** - Зависимости времени отклика при изменении фазовой задержки на  $2\pi$  на длине волны 0,65 мкм при *splay*- ( $\tau_{НЧ}$ ) и *bend*-деформации ( $\tau_{ВЧ}$ ) от начального угла наклона директора.

Зависимости времен переключения плоскопараллельных ячеек с толщиной слоя ЖК-1001 около 8 мкм от начального угла наклона *директора* приведены на рис. 39. Для ориентации молекул жидкого кристалла использовали слои двуокиси церия  $\text{CeO}_2$  и монооксида германия  $\text{GeO}$  с анизотропной текстурой поверхности. Начальный угол наклона *директора* варьировали путем изменения угла наклона подложек относительно вертикальной оси вакуумной камеры, а также, изменяя толщину ориентирующего слоя [42].

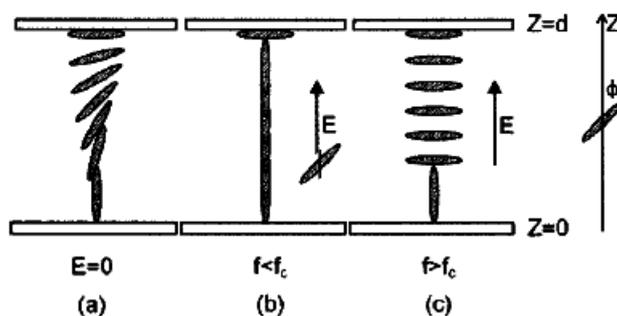
Переключение оптического отклика осуществлялось путем приложения к ЖК ячейкам пакетов синусоидальных колебаний с амплитудой напряжения, равной 60 В, и частотами 1 кГц или 30 кГц. Эффективное напряжение, приложенное к слою жидкого кристалла, было в  $\sqrt{2}$  раз меньше и составляло около 43 В. Последовательность приложения НЧ или ВЧ напряжения к ячейкам зависела от начального угла наклона *директора*. Для углов  $\theta_p$  до  $45^\circ$  вначале осуществляли *splay*-деформацию слоя, прикладывая к слою ДЧЖК напряжение с частотой 1 кГц, а при углах  $\theta_p$  более  $45^\circ$  для переориентации молекул использовали инвертированный режим, т.е. сначала осуществляли *bend*-, а затем *splay*-деформацию слоя двухчастотного жидкого кристалла.

За время отклика и релаксации принимали время, соответствующее изменению фазовой задержки света на  $2\pi$  на длине волны 0,65 мкм. Времена *splay*-деформации соответствует  $\tau_{НЧ}$  и *bend*-деформации –  $\tau_{ВЧ}$  на рис. 39. При приложении к ЖК ячейкам напряжения с частотой 1 кГц время отклика изменялось от 1 мс до 2 мс. Тогда как при приложении напряжения с частотой 30 кГц время отклика было больше и изменялось от 3 до 9 мс с увеличением начального угла наклона *директора*. Минимальные времена  $\tau_{НЧ}$  и  $\tau_{ВЧ}$ , равные 1 мс и 4 мс (рис. 39), соответствовали начальному углу наклона *директора* около  $40^\circ$ . Независимо от начального угла наклона *директора* время *bend*-деформации двухчастотного жидкого кристалла было больше, что связано с разными порогами для *S*- и *B*- электрооптических эффектов [43].

#### **§ 4.4 Гибридно-ориентированные структуры двухчастотного жидкого кристалла**

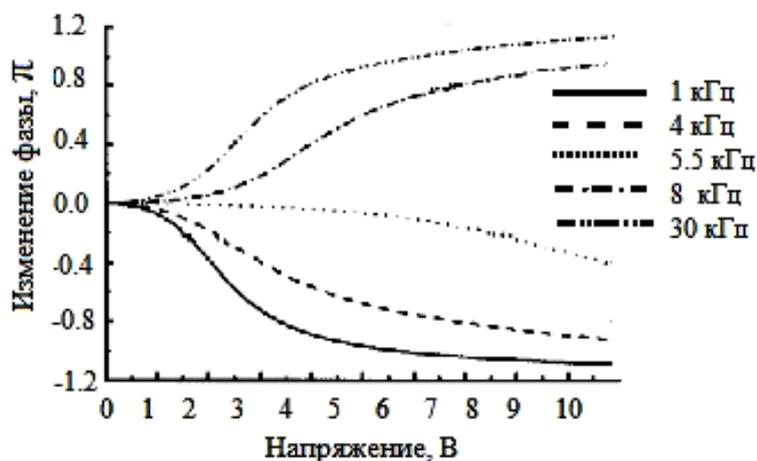
Гибридно-ориентированные нематические (hybrid alignment nematic-HAN) структуры образуются, если на противоположных границах слоя жидкого кристалла реализуются разные начальные углы наклона *директора*. Если одна из ориентирующих поверхностей обеспечивает параллельную ориентацию молекул ЖК, а другая вертикальную, то в отсутствие внешнего поля в HAN ячейке положение *директора* плавно

изменяется, как показано на рис. 40, а.



**Рисунок 40** - Механизм переориентации молекул в гибридно-ориентированной ячейке, заполненной ДЧЖК. а – положение молекул в отсутствие электрического поля ( $E = 0$ ); б – приложено напряжение с частотой ниже переходной частоты; с – приложено напряжение с частотой выше переходной частоты [44].

Измерение фазовой задержки в зависимости от частоты, приложенного к НАН ячейке напряжения иллюстрирует рис. 41. В области частот ниже  $f_c$ , когда  $\Delta\epsilon > 0$  молекулы двухчастотного жидкого кристалла переориентируются вдоль направления приложенного поля, как показано на рис. 40, б и фазовая задержка уменьшается [44].

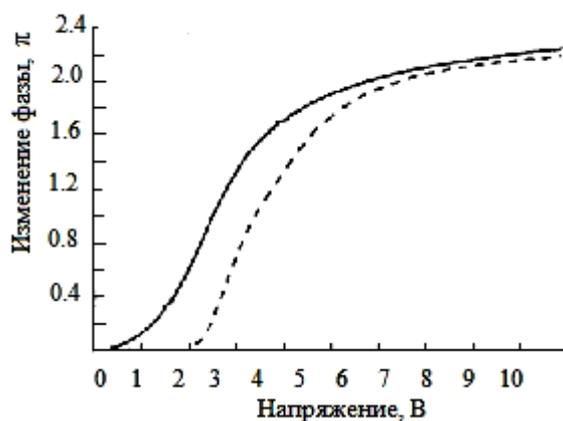


**Рисунок 41** - Изменение фазовой задержки в НАН ячейке толщиной 8,5 мкм в зависимости от приложенного напряжения при различных частотах электрического поля [44].

На переходной частоте  $f_c$ , равной приблизительно 6 кГц, поле не влияет на положение *директора*. В результате инверсии знака  $\Delta\epsilon$ , когда  $f > f_c$ , *директор* жидкого кристалла изменяет свое положение стремясь расположиться перпендикулярно по отношению к вектору электрического поля, как показано на рис. 40 (с), величина фазовой задержки

увеличивается с ростом напряжения. Максимальная фазовая задержка на длине волны 1,55 мкм равна  $1,15\pi$  при приложении к HAN ячейке переменного напряжения в форме меандра с частотой 1 кГц и амплитудой 10 В, что приблизительно в два раза меньше, чем у планарной ячейки той же толщины. Для получения максимального изменения фазы в этой ячейке, нужно поддерживая напряжение 10 В изменить частоту на 30 кГц, что позволит увеличить суммарное изменение фазы в два раза. Таким образом, в гибридных структурах двухчастотного жидкого кристалла можно получить такую же фазовую задержку, что и в планарной ячейке, но при более низких напряжениях, что является их преимуществом.

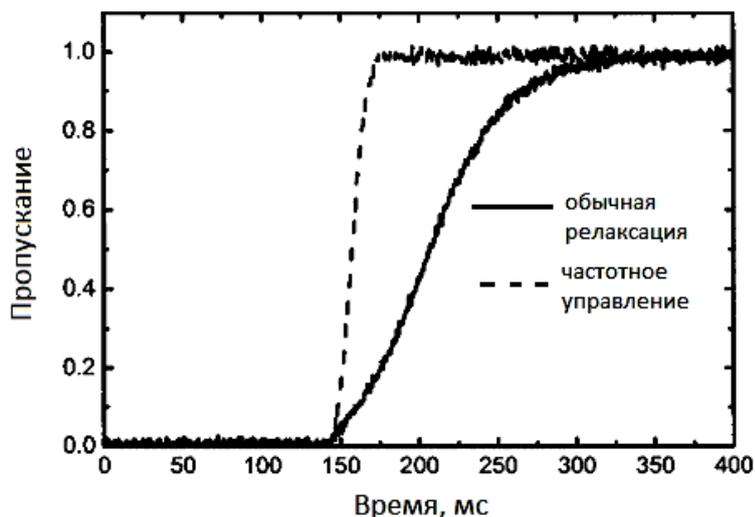
Еще одним преимуществом гибридных структур является существенное снижение порогового напряжения. На рисунке 42 сравниваются зависимости фазовой задержки для HAN ячейки с планарной ячейкой, пороговое напряжение в которой около  $\sim 2$  В. Для достижения изменения фазы на  $1\pi$  в HAN ячейке требуется меньшее напряжение, чем в соответствующей планарной ячейке.



**Рисунок 42** - Изменение фазовой задержки для двух ЖК ячеек, толщиной 8,5 мкм. Сплошная линия – HAN ячейка, пунктирная – планарная ячейка [44].

В планарной HAN ячейке время отклика может быть улучшено за счет использования специальной техники ее управления, а время спада в ней зависит от динамики процесса упругой релаксации молекул ЖК, обусловленной вязкоупругими свойствами материала и толщиной ячейки [45]. Эффективное ускорение оптического отклика HAN ячеек достигается с помощью двухчастотного управления подъемом и спадом пропускания. Рисунок 43 иллюстрирует время спада для HAN ячейки на длине волны 1,55 мкм. При  $U = 0$  ячейка пропускает свет. Состоянию «выключено» соответствует фазовая задержка, равная  $-\pi$ , когда к ячейке приложено напряжение амплитудой 5,8 В с частотой 1 кГц. Если снять электрическое

поле, то ячейка переходит в состояние «включено».



**Рисунок 43** - Время спада в HAN ячейке с толщиной слоя ДЧЖК 8,5 мкм. Сплошная линия - кривая спада при снятии управляющего напряжения 5,8 В. Пунктирная линия – при приложении напряжения с частотой 30 кГц и длительностью импульса 35 мс [44].

Двухчастотное управление HAN ячейкой позволяет, изменяя частоту от 1 кГц до 30 кГц сократить время спада до 18 мс (пунктирная линия на рис. 43). В то время как при одночастотном управлении HAN ячейкой (сплошная линия на рис. 43) время изменения интенсивности от 10% до 90%, равняется 90 мс. Таким же образом можно привести ячейку в состояние с фазовой задержкой  $+\pi$  путем приложения электрического поля с амплитудой напряжения 6 В и частотой 30 кГц, а затем, изменив частоту поля на 1 кГц, перевести ячейку в выключенное состояние.

Особенностью схемы двухчастотного управления является то, что она имеет два устойчивых состояния «выключено» с фазовыми задержками соответствующими  $-\pi$  и  $\pi$ , которые управляются низкой и высокой частотами, соответственно. В такой HAN ячейке возможны три дискретных устойчивых состояния фазы  $(-1;0;+1$  или  $0;1;2)$ . Это позволяет HAN ячейке работать в качестве простой трехпозиционной системы, на высоких и низких частотах приложенного напряжения, а также в отсутствии электрического поля, соответственно. Трехпозиционное переключение устойчивых состояний HAN ячейки с двухчастотным жидким кристаллом может использоваться, например, в тройном фазовом модуляторе, устройстве троичной логики, положительных и отрицательных перестраиваемых жидкокристаллических линзах, а также в оптических компонентах для телекоммуникационных систем [44].

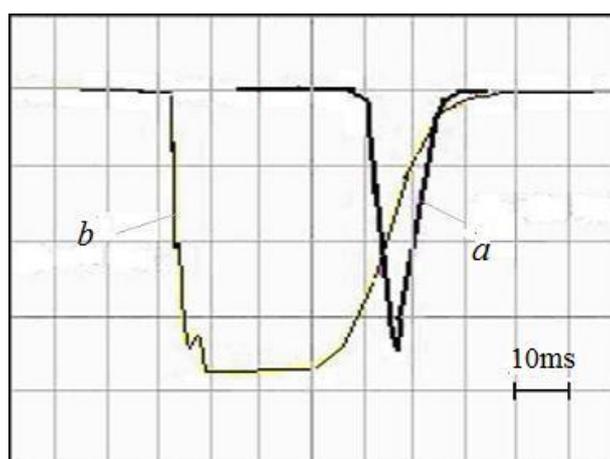
В HAN ячейке с толщиной слоя ДЧЖК, равной 8,5 мкм при фазовой задержке  $1\pi$  на длине волны 1,55 мкм время  $\tau_{off} = 18$  мс [46]. В гибридной твист нематической (hybrid twist nematic - HTN) ячейке с киральной добавкой и углом закрутки, равном  $120^\circ$ , время включения, составило 1 мс при толщине слоя около 4 мкм. В то время как время выключения было 16 мс, что связано со слабой силой упругой деформации, восстанавливающей твист-структуру.

Изменение граничных условий приводило к вариации начального угла наклона директора, порогового напряжения и значений максимальной фазовой задержки у HAN ячеек с ДЧЖК (табл. 5) [47].

Таблица 5. Характеристики HAN ячеек с ДЧЖК

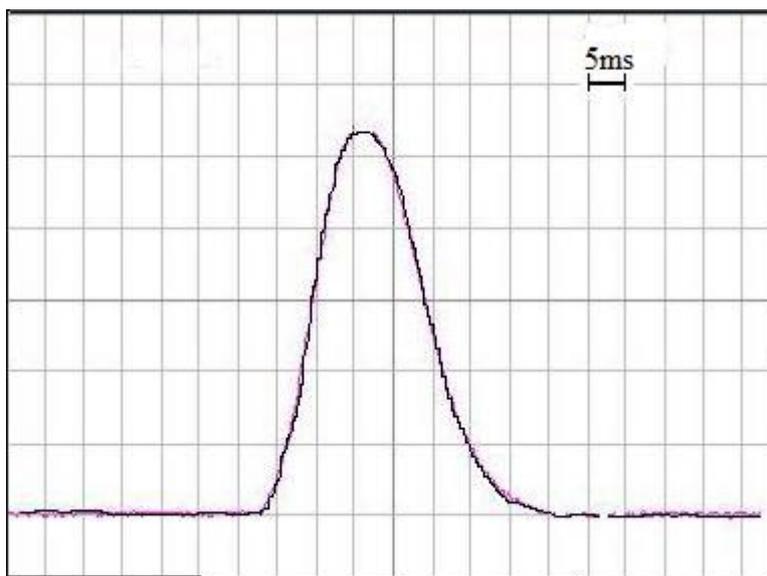
№ ячейки	Толщина слоя ЖК, мкм	Максимальная фазовая задержка, $\pi$	Начальный угол наклона, град.	Пороговое напряжение, В
1	8,3	1,8	55	0,4
2	7,6	2,4	48	0,8
3	8,2	3,5	41	0,8

В HTN ячейке с двухчастотным жидким кристаллом и углом наклона *директора* около  $60^\circ$  был получен симметричный отклик двухчастотного жидкого кристалла V-образной формы (рис. 44). Время реакции при толщине слоя жидкого кристалла 8 мкм и напряжении 50 В составило 10 мс, когда к ЖК ячейке последовательно прикладывали синусоидальные колебания напряжений с частотами 1 кГц и 30 кГц.



**Рисунок 44** - Осциллограммы оптического отклика HTN ячейки на длине волны 0,65 мкм при приложении НЧ и ВЧ полей с напряжением 50/38 В и длительностью 20/100 мс в форме колебаний: *a*- синусоида, *b*- меандр.

При приложении напряжения в форме меандра и вариации его амплитуды и длительности на осциллограммах оптического отклика присутствовали ангармонические колебания в период между переключением НЧ и ВЧ напряжения. В обычных ЖК ячейках такие колебания появляются либо до подъема, либо после спада пропускания. Появление слабых осцилляций оптического пропускания может быть связано с внутренними электрическими полями объемных зарядов, возникающих вблизи границы раздела фаз, поле которых вызывает вращение директора ДЧЖК в приповерхностной области ячейки, а также с обратным потоком.



**Рисунок 45** - Осциллограммы оптического отклика гибридной ДЧЖК твист ячейки на длине волны 0,65 мкм при приложении электрического поля с частотой 30 кГц в форме меандра напряжением 30 В и длительностью 100 мс.

С увеличением угла наклона директора до  $70^\circ$  в гибридно-ориентированной твист ячейке V-образный оптический отклик наблюдался при переключении путем приложения поля с частотой 30 кГц (рис. 45). Восстановление первоначальной структуры слоя в этом случае происходило в результате естественной упругой релаксации, а время реакции увеличилось приблизительно в четыре раза. Двухчастотные гибридно-ориентированные структуры позволяют получать гораздо меньшие времена отклика и релаксации, чем гомогенно или гомеотропно ориентированные жидкие кристаллы, и при этом для них характерны более низкие рабочие и пороговые напряжения. Приведенные в этой главе экспериментальные результаты свидетельствуют о перспективности использования двухчастотного жидкого кристалла при разработке оптических компонентов.

## ГЛАВА 5

### МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА

#### § 5.1 Определение полярной энергии сцепления для гомогенной ориентации жидкого кристалла

Представленный в предыдущих главах материал свидетельствует о существенном влиянии граничных условий на начальный угол наклона *директора*, порог электрооптического эффекта Фредерикса и динамику оптического отклика в результате процесса переориентации молекул в электрическом поле. Поверхность, обладающая анизотропией свойств, выравнивает молекулы, ориентируя *директор* жидкого кристалла вдоль заданного направления, в то время как действие упругих сил отклоняет директор от этого направления. Ориентация *директора* в слое нематического жидкого кристалла определяется балансом между конкурирующими процессами межмолекулярного взаимодействия в объеме и межфазного взаимодействия с поверхностью. Силы, действующие на границе раздела фаз, характеризуется энергией сцепления жидких кристаллов. Равновесное положение директора, часто называемое «легкой» осью молекул характеризуется полярным и азимутальным углами, которые отсчитываются, соответственно, от оси  $z$ , перпендикулярной плоскости на границе раздела фаз, и  $x$ , лежащей в этой плоскости. Силы сцепления, действующие на межфазной границе, определяют полярную и азимутальную составляющие энергии сцепления, от которых зависит выравнивание молекул вблизи поверхности раздела фаз и удержание *директора* в заданном направлении в отсутствии внешнего поля. Полярные силы сцепления действуют в направлении перпендикулярном поверхности раздела фаз, а азимутальные силы действуют вдоль этой плоскости.

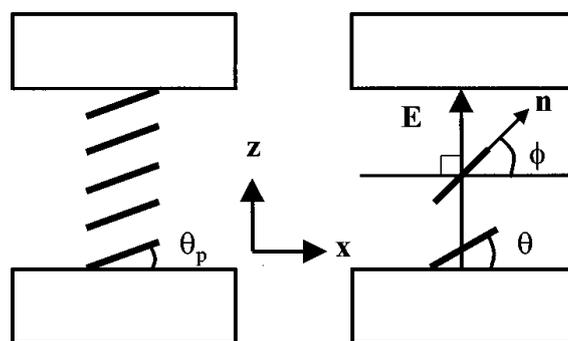
Энергия сцепления  $W$  (anchoring energy), характеризующая межфазное взаимодействие жидкого кристалла с поверхностью твердого тела на границе раздела двух конденсированных сред является одним из факторов, влияющих на электрооптические процессы в жидких кристаллах. *Полярная энергия сцепления* соответствует энергии, «отрыва» молекул жидкого кристалла от подложки при приложении к ней напряжения электрического поля, превышающего порог эффекта Фредерикса. *Азимутальная энергия* соответствует энергии, необходимой для изменения азимутального угла, т.е. угла между осью  $x$  на плоскости раздела конденсированных сред и проекцией *директора* на неё. Эту энергию можно оценить путем определения угла закручивания твиста в

ЖК ячейках во внешнем электрическом поле.

Для определения энергии сцепления тестируют упругие деформации, создаваемые внешним полем, измеряя диэлектрическую проницаемость жидкого кристалла в электрическом [48-52] или диамагнитную проницаемость в магнитном полях [53]. Определение энергии сцепления в сильном электрическом поле (high-electric-field – HEF) является более доступным и удобным способом по сравнению с использованием магнитного поля, связанным с более сложным экспериментальным оборудованием. Способ HEF требует одновременного измерения емкости  $C$  и оптической фазовой задержки в зависимости от напряжения, приложенного к ЖК ячейке [48]. Следует заметить, что результаты, полученные разными группами исследователей этим методом, для одних и тех же материалов не всегда совпадают.

Полярную энергию сцепления молекул HEF способом определяют путем, приложения к ЖК ячейке напряжений электрического поля выше порога перехода Фредерикса. Величину полярной энергии сцепления жидкого кристалла с твердой поверхностью можно определить с помощью графической экстраполяции линейного участка зависимости  $\Phi(1/CU)$  до его пересечения с горизонтальной осью. Для получения этой зависимости необходимо измерить экспериментальные значения емкости и фазовой задержки ЖК ячейки в зависимости от приложенного к ней напряжения. Величина  $W$  слабо зависит от объемных свойств жидкого кристалла и для ее определения не требуется точных данных о толщине ячейки [51].

Рассмотрим слой жидкого кристалла толщиной  $d$  ограниченный двумя поверхностями, положение которых  $z = 0$  и  $z = d$  показано на рис. 46. Когда электрическое поле отсутствует, директор  $\mathbf{n}$  составляет угол  $\theta_p$  с осью  $x$ .



**Рисунок 46** - Ориентация директора ЖК в ячейке в отсутствии электрического поля (слева) и при приложении напряжения (справа).

Профиль распределения *директора* теоретически можно получить, минимизировав свободную энергию слоя жидкого кристалла в ячейке.

Если предположить, что обе поверхности подложек, ограничивающих слой жидкого кристалла, обработаны одинаково и поле *директора* вблизи поверхности подложки в плоскости  $x$ - $z$  однородно при приложении электрического поля, то свободная энергия на единицу площади ЖК ячейки может быть выражена как

$$F = \int_0^d \frac{1}{2} \left[ (K_{11} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi) \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 - D \cdot E \right] dz + F_s(0) + F_s(d) \quad (5.1)$$

где  $K_{11}$  и  $K_{33}$  – коэффициенты упругости для *splay*- и *bend*-деформаций,  $D$  – электрическая индукция,  $E$  – напряженность электрического поля,  $\phi$  – угол между *директором*  $\mathbf{n}(z)$  и осью  $x$ ,  $\phi = \theta$  при  $z = 0$  и  $z = d$ .  $F_s(0)$  и  $F_s(d)$  – плотности энергии сцепления на нижней и верхней поверхностях, ограничивающих жидкий кристалл. Интеграл в выражении (5.1) представляет собой плотность объемной свободной энергии.

В соответствии с моделью Рапини – Папола [54] плотности энергии сцепления  $F_s(0)$  и  $F_s(d)$  могут быть выражены формулой

$$F_s = \frac{1}{2} W \sin^2(\theta - \theta_p) \quad (5.2)$$

где  $\theta = \phi$  в точках  $z = 0$ ,  $z = d$ . При приложении электрического поля положение *директора*  $\mathbf{n}$  будет зависеть от  $z$ , а величина свободной энергии на единицу объема определяться выражением:

$$F = \int_0^d \frac{1}{2} \left[ (K_{11} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi) \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 - D \cdot E \right] dz + 2 \left[ \frac{1}{2} W \sin^2(\theta - \theta_p) \right] \quad (5.3)$$

где  $D = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon} E$ ,  $\hat{\varepsilon}$  – тензор диэлектрической проницаемости, а приложенное напряжение  $U = \int_0^d E_z dz$ . В уравнении (5.1) не учитывается возможное влияние на отклонение коэффициентов  $K_{11}$  ( $K_{33}$ ) в выражении свободной энергии свободных электрических зарядов. Из уравнения Максвелла  $\text{div} D = 0$ , тогда, в ячейке с одномерной дисторсией,  $D_z$  не зависит от  $z$ . Из этого уравнения и уравнения Эйлера-Лагранжа, приложенное напряжение  $U$ , оптическая фазовая задержка  $\Phi$  и емкость  $C$  являются интегральными параметрическими функциями с параметрами,  $y_m = \sin^2 \phi_m$ , где  $\phi_m$  является углом наклона *директора* при  $z = d/2$ , и  $y_b = \sin^2 \theta$ .

Теоретический анализ ячейки с конечным значением  $W$  при приложении поля показал, что оптический отклик может быть полностью охарактеризован зависимостью  $\Phi$  от  $U$ , без использования какой-либо дополнительной емкости ячейки в цепи или без какого-либо её допущения. Это приближение становится возможным путем использования вместо измерения емкости ячейки уравнения емкости, как функции приложенного напряжения. Используя это уравнение, можно определить  $W$  из экспериментальной зависимости  $\Phi$  от  $U$  путем простой подгонки линии в заданном интервале напряжений. Этот способ, названный «retardation versus voltage – RV», не требует измерения емкости и структурированного электрода, нечувствителен к неоднородности толщины ячейки и допускает локальную пробу поверхности. При сравнении ННФ способа определения энергии сцепления и его модификации RV для стандартных полиимидных ориентирующих слоев были получены одинаковые значения энергии сцепления [52].

Упрощая и преобразуя выражение (5.3) можно получить интегральные функции для напряжения  $U$ , приложенного к ЖК ячейке, емкости  $C$ , фазовой задержки  $\Phi$  и энергии сцепления  $W$ .

$$U = \frac{U_{th}}{\pi} \sqrt{1 + \sigma y_m I_U(y_b, y_m)} \quad (5.4)$$

$$\Phi = \frac{2\pi d n_0 \nu}{\lambda} \frac{I_\Phi(y_b, y_m)}{I_C(y_b, y_m)}, \quad (5.5)$$

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\perp S}{d} \frac{I_C(y_b, y_m)}{I_U(y_b, y_m)}, \quad (5.6)$$

где  $\varepsilon_{//}$  и  $\varepsilon_\perp$  – компоненты тензора диэлектрической проницаемости, соответствующие параллельному и перпендикулярному положению директора, соответственно.  $\delta = (\varepsilon_{//} - \varepsilon_\perp) / \varepsilon_\perp$ ,  $U_{th} = \pi \sqrt{K_1 / \varepsilon_0 \varepsilon_a}$ ,  $\varepsilon_a = \varepsilon_{//} - \varepsilon_\perp$ ,  $\nu = (n_e^2 - n_o^2 / n_e^2)$ ,  $S$  – площадь электрода,  $\lambda$  – длина волны.

$$I_U(y_b, y_m) = \int_{y_b}^{y_m} \sqrt{\frac{(1+ky)}{(1+\sigma y)(y_m-y)y(1-y)}} dy, \quad (5.7)$$

$$I_\Phi(y_b, y_m) = \int_{y_b}^{y_m} \frac{\sqrt{(1+ky)(1+\sigma y)(1-y)} dy}{\sqrt{(y_m-y)y[1-\nu(1-y)]} \sqrt{1+\sqrt{1-\nu(1-y)}}}, \quad (5.8)$$

$$I_C(y_b, y_m) = \int_{y_b}^{y_m} \sqrt{\frac{(1+ky)(1+\sigma y)}{(y_m-y)y(1-y)}} dy, \quad (5.9)$$

где  $k = (K_{33} - K_{11})/K_{11}$ . Из баланса моментов у границы раздела фаз определяем энергию сцепления

$$W = \frac{2K_{11}I_C(y_b, y)}{d \sin^2(\theta - \theta_p)} \sqrt{\frac{(1+ky_b)(y-y_b)}{(1+\beta y_b)}}. \quad (5.10)$$

С помощью способа НЕФ, энергия сцепления  $W$  определяется в области напряжений  $(U_{\min}, U_{\max})$ , где интегралы в уравнениях (5.7) – (5.9) могут быть упрощены. Когда  $U > U_{\min} = 6U_{th}$ , то  $1-y_m < 3 \cdot 10^{-6}$ . Это позволяет заменить  $y_m$  на 1 в выражении для  $I_\Phi$ , в то время как  $I_C$  и  $I_U$  имеют логарифмическую сингулярность,  $\propto [\ln(1-y_m)]$  – функция стремится к бесконечности. Отклонение от направления ориентации должно быть малым и допустимым для натурального выражения интегралов в пределах  $\sin(\theta - \theta_p)$  и содержащим только линейный предел выражения. Предельные отклонения  $|\theta - \theta_p| < 0.2 \text{ radians}$  дают верхний предел напряжения:

$$U < U_{\max} = \frac{0.2}{\pi \cos \theta_p} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}}} \frac{Wd}{K_{11}} U_{th}, \quad (5.11)$$

Внутри интервала  $(U_{\min}, U_{\max})$ , произведение  $\Phi CU$  может быть записано как линейная функция  $CU$  с коэффициентом пропорциональности  $W$ :

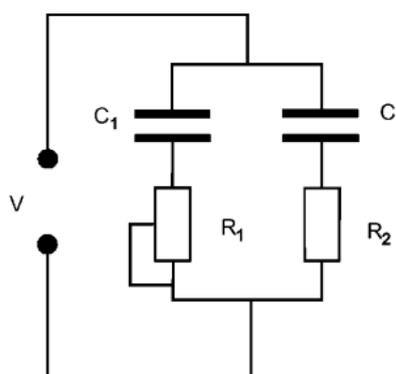
$$\frac{\Phi CU}{\Phi_0} = J_0 - \frac{2K_{11}}{dW} (1 + \sin^2 \theta_p) CU, \quad (5.12)$$

где  $J_0$  – константа;  $\Phi_0$  – фазовая задержка в отсутствии электрического поля [51].

Анализ, проведенный в работе [52], показал, что экспериментальные результаты для реальных ЖК ячеек, не соответствуют теоретическим кривым, полученным по методикам определения полярной энергии сцепления нематического жидкого кристалла с поверхностью твердой подложки [48], и её упрощенного варианта, не требующего измерения емкости [51]. Причина этого заключается в том, что в реальных ЖК ячейках распределение *директора* может быть неоднородно в плоскости,

ограничивающей слой жидкого кристалла, в то время как теория предполагает, что поле *директора* не искажено в этой плоскости. Это несоответствие может значительно изменить подгоняемое значение  $1/W$ , и даже изменить знак, что делает определение энергии сцепления некорректным. В работе [52] был предложен протокол, устанавливающий критерии по которым можно установить применимость этих методик для определения полярной энергии сцепления к реальным ЖК ячейкам.

Величину полярной энергии жидкого кристалла можно определить, используя двухканальную схему измерения емкости, показанную на рис. 47 [55]. Для этого вначале измеряется отношение емкостей двух пустых ячеек. После заполнения ячеек в одной из них формируется гомеотропная, а в другой планарная ориентация жидкого кристалла. Затем к ячейкам прикладывается высокое напряжение (100-120 В) и измеряется отношение их емкостей. Если толщина ориентирующего слоя в двух ячейках одинаковая, то отношения емкостей измеряются последовательно. Однако в реальности эти отношения различаются, поэтому следует ввести поправку, чтобы получить  $U_1/U_2 = 1$ , путем последующего умножения всех экспериментальных данных на поправочный коэффициент  $B^{-1}$ .



**Рисунок 47** - Принципиальная схема двухканального измерения емкости.

Емкость ЖК ячейки является функцией приложенного напряжения электрического поля и зависит от величины зазора ячейки  $d$ , площади электрода  $S$ , и диэлектрической проницаемостью жидкого кристалла  $\varepsilon$ . Для высоких напряжений, когда  $U > 6U_{th}$ , емкость ЖК ячейки можно записать следующим образом.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{Qd} \left( 1 - \frac{\bar{U}}{U} \right) \quad (5.13)$$

где  $\varepsilon_{//}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  параллельная и перпендикулярная *директору* составляющие диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума.

$$\bar{U} = \alpha \varepsilon_a / \varepsilon_{//} U_{th}, \quad \varepsilon_a = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}, \quad U_{th} = \pi \sqrt{K_1 / \varepsilon_0 \varepsilon_a},$$

$$\alpha = \frac{1}{\pi} \int_{y_p}^1 \sqrt{\frac{(1+\delta)(1+ky)}{y(1+\delta y)}} dy,$$

$$\delta = (\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}) / \varepsilon_{\perp}, \quad k = K_{33} - K_{11} / K_{11}, \quad y = \sin^2 \theta, \quad y_p = \sin^2 \theta_p$$

$$Q = 1 - \frac{2\gamma K_{11}}{Wd} B,$$

$$B = \frac{(1 - ky_p)(1 - y_p)}{(1 - \delta y_p)},$$

Коэффициент  $B < 1$  для малых углов менее  $10^\circ$ . Для больших углов коэффициент  $B$  можно рассчитать, как поправочный параметр. Полярную энергию сцепления можно определить путем измерения емкости при высоком напряжении  $U > U_{th}$ , когда  $U \rightarrow \infty$ . Для этого находят пороговое напряжение для планарной ЖК ячейки с малым углом наклона в случае положительной диэлектрической анизотропией  $\varepsilon_{//} > 0$  или гомеотропной ячейки в случае отрицательной диэлектрической анизотропии  $\Delta\varepsilon < 0$ . Для жидкого кристалла с  $\Delta\varepsilon > 0$

$$W = \frac{2U_{th}^2 (C_{//} - C_{\perp})^2}{\pi^2 S C_{\perp}} \frac{B}{1 - C_{//} / C_{inf}} \quad (5.14)$$

где  $C_{\perp}$  и  $C_{//}$  являются емкостями ячеек с однородной планарной и гомеотропной ориентацией ЖК, соответственно. Толщина ячеек должна быть одинаковой. Эта формула является базовой для определения полярной энергии емкостным методом. Величина  $C_{\perp}$  может быть получена для планарной ЖК ячейки при напряжении  $U < U_{th}$ . Величина  $C_{inf}$  измеряется для предельно высоких напряжений. Величину  $C_{//}$  можно определить путем приложения очень высокого напряжения, при котором переориентируются молекулы не только в объеме жидкого кристалла, но и молекулы вблизи поверхности ориентирующего слоя. Основной проблемой емкостного метода является оценка  $C_{//} / C_{inf}$ .

При высоком напряжении, используемом в емкостном методе, может наблюдаться увеличение параметра порядка благодаря упорядочению слоя жидкого кристалла в гомеотропной ЖК ячейке. Вариация параметра порядка в результате измерения емкости составляет около 2 %, в то время как для точного определения полярной энергии сцепления необходима

точность измерения емкости до 0,1 %. В результате вариации параметра порядка насыщение емкости для планарной ЖК ячейки может не наблюдаться в сильном электрическом поле. Тогда отношение  $C_i/C_{inf}$  не может быть получено, как следует из эксперимента. Еще одной проблемой емкостного метода определения энергии сцепления является влияние толщины ориентирующего диэлектрического слоя на изменение величины емкости. Если толщина ориентирующего слоя не точно фиксируется, ошибка увеличивается и результаты становятся невоспроизводимыми. Для расчетов емкости можно использовать простую формулу

$$C = \frac{\varepsilon_0 S}{\frac{d_{LC}}{\varepsilon_{LC}} + \frac{d_{al}}{\varepsilon_{al}}} \quad (5.15)$$

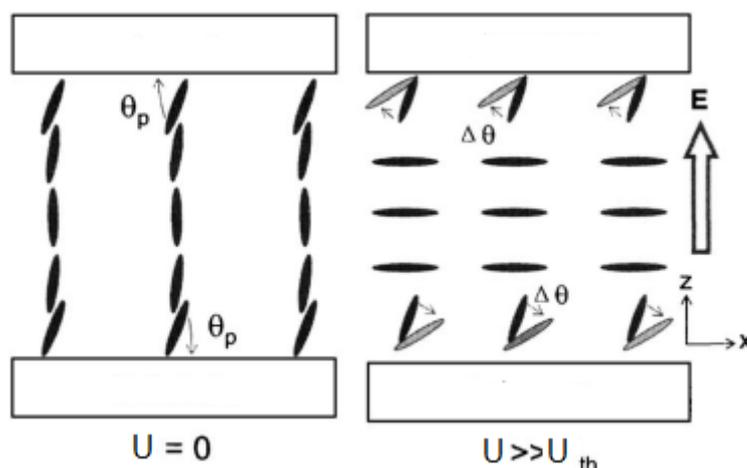
где  $d_{LC}$ ,  $d_{al}$  и  $\varepsilon_{LC}$  и  $\varepsilon_{al}$  толщина и диэлектрическая проницаемость жидкого кристалла и ориентирующего слоя, соответственно, и  $S$  – площадь поверхности ЖК ячейки. Вариация толщины ориентирующего слоя от 50 до 100 нм приводит к изменению емкости на  $\pm 4-8$  %. Это может приводить к неточной оценке полярной энергии жидкого кристалла при использовании емкостного метода. Чтобы повысить его точность необходимо ввести коррекцию, которая обеспечит величину насыщения  $U_1/U_2$  равную 1.

Следует помнить, что как емкостной, так НЕФ способы оценки поверхностной энергии в равной мере чувствительны к неоднородности тестируемых ячеек. Заметим, что в обоих случаях рассмотрены теоретические модели, основанные на изменении положения директора в плоскости (одномерные модели). Неоднородность направления ориентации в плоскости и связанный с ней потенциал приводит к значительному отклонению от идеального теоретического отклика реальной ячейки. Это требует проведения дополнительных исследований и анализа этих отклонений.

## **§ 5.2 Определение полярной энергии сцепления для гомеотропной ориентации жидкого кристалла**

Дисторсия *директора* между двумя одинаковыми поверхностями, расположенными у  $z = 0$  и  $z = d$  в ЖК ячейке с вертикальной ориентацией молекул нематического жидкого кристалла при  $U = 0$  и  $U > U_{th}$  показана на рисунке 48. Угол наклона *директора* на подложке близок к  $\pi/2$  в отсутствие электрического поля, что соответствует минимальной энергии сцепления. Когда приложенное напряжение превышает пороговое, молекулы переориентируются в  $x$ - $z$  плоскости. В теории обычно

рассматривается жесткое сцепление молекул жидкого кристалла вблизи подложки. Однако в действительности молекулы этих граничных слоёв будут вращаться и вносить небольшой вклад в максимальную фазовую задержку, если внешнее поле достаточно сильное. В определенной области напряжений энергия сцепления может быть получена путем простых измерений фазовой задержки.



**Рисунок 48** - Схема дисторсии ЖК директора в ячейке с вертикальной ориентацией молекул при  $U=0$  и  $U>U_{th}$ .

При условии, что электрическое поле, вызвавшее поверхностную переориентацию ЖК, дает малое отклонение от начального угла наклона, т. е.  $\Delta\theta = \theta - \theta_p$  мала, где  $\theta = \phi(0) = \phi(d)$  в состоянии «включено» и  $\theta_p$  – начальный угол. Когда  $\Delta\theta$  меньше 0,3 рад.  $\sin\Delta\theta \sim \Delta\theta$ , уравнение (5.2) можно упростить

$$F_s = \frac{1}{2}W(\theta)^2 \quad (5.16)$$

При малом значении  $\Delta\theta$  и  $U \leq U_{max}$  максимальное напряжение должно быть пропорционально произведению  $\Delta\theta Wd$ . При слабой энергии сцепления для повышения точности измерения нужно использовать ячейки с толстым зазором. В этом случае ЖК ячейка при математическом дифференцировании может рассматриваться как полубесконечная плоскость. Предположение о том, что  $\Delta\phi_{max} \sim \pi/2$ , когда  $U > 4U_{th}$  подтверждает рисунок 49. Он иллюстрирует численное моделирование зависимости  $\Delta\phi_{max}$  от напряжения. Расчет проводился с использованием данных для смеси MLC-6608 (фирмы Merck):  $K_{11} = 16,7 \cdot 10^{-12}$ Н,  $K_{33} = 18,1 \cdot 10^{-12}$ Н,  $\epsilon_{//} = 3,6$ ,  $\epsilon_{\perp} = 7,8$ ,  $\gamma_1 = 0,186$  Па с,  $n_o = 1,475$  и  $n_e = 1,558$  [56].

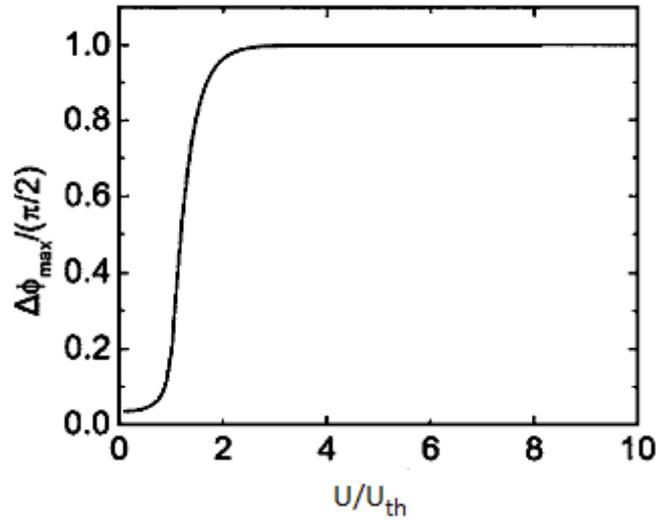


Рисунок 49 - Численное моделирование зависимости  $\Delta\phi_{max}$  от напряжения [56].

Проведенный анализ показал, что энергия сцепления может быть получена только в области напряжений  $4U_{th} \leq U \leq U_{max}$ . Это означает, что при экспериментальном определении энергии сцепления приложенное напряжение должно превышать минимальное напряжение  $U_{min}$  и соответствовать четырем пороговым напряжениям.

Уравнения (5.1) баланса сил на границе раздела ЖК – поверхность для ячейки с вертикальной ориентацией можно записать, используя вариационные исчисления уравнения Эйлера–Лагранжа,

$$\frac{d}{dz} \left[ (K_{11} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi) \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 - \frac{D^2}{\varepsilon_0 (\varepsilon_{//} \sin^2 \phi + \varepsilon_{\perp} \cos^2 \phi)} \right] = 0, \quad (5.17)$$

при  $z=0$

$$\frac{df_s(\theta)}{d\theta} = (K_{11} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi) \left( \frac{d\phi}{dz} \right)_{z=0} \quad (5.18)$$

Для нормально падающего пучка с длиной волны  $\lambda$ , фазовая задержка света в ЖК ячейке рассчитывается как

$$\Phi = \frac{2\pi d}{\lambda} \int_0^d (n_{eff} - n_o) dz, \quad (5.19)$$

где  $n_{\text{eff}} = n_o / (1 - \nu \cos^2 \phi)^{1/2}$  и  $\nu = (n_e^2 - n_o^2) / n_e^2$ . Линейное выражение для ЖК ячейки с углом наклона  $\theta_p \approx \pi/2$ , используя приближения  $\Delta\theta$  и  $\Delta\phi_{\text{max}} \sim \pi/2$ , следующее

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = -\frac{1}{CU} \frac{\xi}{\Delta n} I\left(b, \gamma, \nu, \frac{\pi}{2}\right) + \left(1 + \frac{2K_{33}}{Wd}\right), \quad (5.20)$$

где  $\xi = (\varepsilon_o \varepsilon_{\perp} S/d) \pi \sqrt{K_{33}/\Delta\varepsilon}$  и

$$I\left(b, \gamma, \nu, \frac{\pi}{2}\right) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\theta} \frac{1 - \nu + (1 - \nu)^{1/2}}{1 - \nu \cos^2 \phi + (1 - \nu \cos^2 \phi)^{1/2}} \frac{(1 + k \cos^2 \phi)^2 (1 + b \sin^2 \phi)^{1/2}}{\sin \phi} d\phi$$

В уравнении (5.20)  $\Phi/\Phi_0$  – нормализованная фазовая задержка,  $k = (K_{11} - K_{33})/K_{33}$  и  $b = \Delta\varepsilon/\varepsilon_o \varepsilon_{\perp} < 0$ . Составляющая  $\frac{\xi}{\Delta n} I\left(b, k, \nu, \frac{\pi}{2}\right)$  может рассматриваться, как постоянная, пока все относительные параметры не зависят от напряжения. При  $1/CU \rightarrow 0$  энергия сцепления соответствует отрезку, отсеченному на оси координат при экстраполяции линейной зависимости  $\Phi/\Phi_0$  от  $1/CU$  в ограниченной области. Умножением обеих частей уравнения (5.20) на  $CU$ , мы получим

$$\left(\frac{\Phi}{\Phi_0} - 1\right)(CU) = \frac{2K_{33}}{Wd}(CU) - \frac{\xi}{\Delta n} I\left(b, k, \nu, \frac{\pi}{2}\right) \quad (5.21)$$

Если построить  $\left(\Phi/\Phi_0 - 1\right)(CU)$  как функцию от  $CU$ , величину  $W$  можно определить по наклону кривой, если известны значения  $K_{33}$  и  $d$ . Уравнение (5.21) легче подгонять, чем (5.20), т.к. область напряжения  $U_{\text{min}} \leq U \leq U_{\text{max}}$  для линейной подгонки является более наглядной [56].

### § 5.3 Определение азимутальной энергии сцепления

Для определения азимутальной энергии сцепления используется способ, основанный на точном определении угла  $\phi_t$  закручивания молекул жидкого кристалла при твист-эффекте. Оценить реальную величину угла  $\phi_t$  можно путем вращения ЖК ячейки в плоскости, перпендикулярной падающему излучению. Если энергия сцепления невелика, то в отсутствие внешнего электрического поля, *директор* может отклоняться от легкой оси благодаря закрученной структуре жидкого кристалла. Энергию сцепления можно рассчитать по величине этого отклонения. В нематическом жидком

кристалле свободная энергия на единицу объема при твист-эффекте складывается из упругой энергии  $F_{elast}$  и поверхностной энергии сцепления  $F_s$ :

$$F = F_{elast} + 2F_s, \quad (5.22)$$

$$F_{elast} = \frac{K_{22}}{2d} \left( \varphi_t - \frac{2\pi d}{\gamma} \right), \quad (5.23)$$

$$F_s = \frac{1}{2} W_\varphi \sin^2 \theta, \quad (5.24)$$

где  $K_{22}$  – коэффициент упругости для деформации кручения ЖК;  $\gamma$  – вязкость жидкого кристалла;  $W_\varphi$  – азимутальная энергия сцепления;  $\theta$  – угол отклонения *директора*. Выражение для вычисления поверхностной энергии сцепления можно получить, исходя из минимума свободной энергии  $F$ :

$$\varphi_t - \frac{2\pi d}{\gamma} = \frac{W_\varphi d}{K_{22}} \sin \theta \cos \theta \quad (5.25)$$

Таким образом, азимутальная энергия сцепления  $W_\varphi$  может быть рассчитана с помощью выражения (5.25), если измерен реальный угол закручивания молекул ЖК. Оптическое пропускание  $I$  при нормальном падении света на ЖК ячейку с твист-структурой описывается следующим выражением:

$$I = [\cos \delta \cos(\varphi_t - \Theta) + \frac{\varphi_t}{\delta} \sin \delta \sin(\varphi_t - \Theta)]^2 + \left( 1 - \frac{\varphi_t^2}{\delta^2} \right) \sin^2 \delta \cos^2(\varphi_t + 2\beta - \Theta), \quad (5.26)$$

где  $\Theta$  – угол между поляризатором и анализатором;  $\beta$  – угол между вектором поляризации падающего луча и исходным направлением *директора* ЖК.

$$\delta = \left( \varphi_t^2 + \left( \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \right)^2 \right)^{1/2}$$

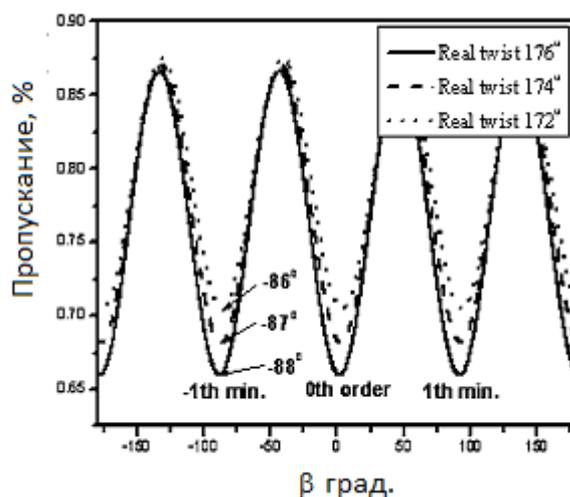
Схематическая диаграмма, на которой обозначены углы, необходимые для расчета  $\varphi_t$ , показана на рисунке 50. Из выражения (5.26) видно, что если

установить поляризатор и анализатор под любым фиксированным углом первое слагаемое в сумме будет постоянным. Таким образом, можно рассматривать только второе слагаемое, содержащее угол  $\beta$ .



**Рисунок 50** - Схематическое изображение расположения директора и легкой оси ЖК между направлениями поляризации света [57].

Если поворачивать ЖК ячейку в плоскости, перпендикулярной падающему излучению, то оптическое пропускание будет изменяться по косинусоиду от максимума к минимуму (рис. 51).



**Рисунок 51** - Кривые пропускания твист ячейки для разных углов закручивания в зависимости от угла между вектором поляризации падающего луча и исходным направлением директора ЖК [57].

Очевидно, что в экстремумах кривой пропускания производная  $dI/d\beta$  будет равна нулю.

$$\frac{dI}{d\beta} = -2 \left( 1 - \frac{\varphi_t^2}{\delta^2} \right) \sin^2 \delta \sin 2(\varphi_t + 2\beta - \Theta) = 0, \quad (5.27)$$

Этому соотношению удовлетворяет условие:

$$2(\varphi_t + 2\beta - \Theta) = m\pi, \quad (5.28)$$

где  $m$  – целое число. Отсюда реальный угол закручивания твиста в ячейках будет равен:

$$\varphi_t = \frac{m}{2} \pi - 2\beta + \Theta. \quad (5.29)$$

Вычислив с помощью выражения (5.29) угол  $\varphi_t$  и подставив его в формулу (5.25), можно оценить значение азимутальной энергии сцепления молекул жидкого кристалла с подложкой [57].

Приведенные здесь подходы и методы определения полярной и азимутальной составляющих энергии сцепления жидкого кристалла с ограничивающей его поверхностью твердого тела являются лишь частью известных в настоящее время. Их дальнейшее развитие важно для понимания взаимодействия молекул жидкого кристалла с наночастицами в сложных жидкокристаллических системах.

#### **§ 5.4 Ориентация жидкого кристалла на поверхности твердого тела**

Формирования слоя одноосного нематического жидкого монокристалла в результате получения однородной ориентации молекул является одним из основных технологических процессов в изготовлении всевозможных ЖК устройств. Поэтому исследование свойств поверхности и влияние их на ориентацию молекул и электрооптику жидких кристаллов представляет интерес как для фундаментальной науки, так и для развития технологии получения ЖК устройств различного назначения.

Способы ориентации жидких кристаллов на поверхности твердого тела можно разделить на две основные группы. К одной из них относятся способы, основанные на анизотропно-упругом взаимодействии молекул жидкого кристалла с поверхностью неорганических и органических материалов с искусственно созданной анизотропией рельефа. К другой группе относятся способы, основанные на физико-химическом межмолекулярном взаимодействии между молекулами ЖК и концевыми группами органических полимерных материалов и молекулярных слоев в

результате образования химических или водородных связей, а также диполь – дипольного взаимодействия.

Топология рельефа поверхности играет ключевую роль в механизме анизотропно-упругого взаимодействия на границе раздела фаз. Одним из простых способов получения гомогенной однонаправленной ориентации молекул жидкого кристалла является полировка поверхности в одном направлении посредством хлопчатобумажной ткани. Параллельную ориентацию можно получить, нанеся предварительно изолирующий мягкий слой, на котором затем создают систему бороздок путем механического рифления. Анизотропия рельефа характерна для тонких термостойких пленок, полученных в вакууме, когда испаритель находится под углом к плоскости пластин. Равномерную ориентацию можно получить обработкой поверхности или слоя ориентирующего материала ионным пучком, направленным под углом к ней или при воздействии оптического излучения.

Исключить стадию натирки поверхности для создания анизотропии её свойств позволяет осаждение паров мономера, направленных под малым углом падения к поверхности пластин. Для этого могут быть использованы жидкие мономеры из группы метилакрилатов, метилметакрилатов, виниловых мономеров, силанов, хлорсиланов и силоксанов. Длинноцепочечные молекулы полимера, образующиеся после нагрева в печи до температуры полимеризации, обеспечивают параллельную ориентацию ЖК. Полимерную ориентирующую пленку можно также получить испарением исходного полимера в вакууме [58]. Недостатком способов, основанных на осаждении мономера, является необходимость проведения последующей полимеризации слоев путем процесса термообработки или фотополимеризации.

Традиционным способом получения гомеотропной ориентации молекул ЖК является введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) непосредственно в объем нематического ЖК или обработкой ПАВ поверхности подложек. Молекулы ПАВ при контакте с подложкой адсорбируются на поверхности и изменяют энергию межфазного взаимодействия. Известно много способов ориентации жидких кристаллов, основанных на использовании ПАВ [59]. Недостатком их является возможность понижения концентрации адсорбированных молекул ПАВ в направлении от заливочного отверстия к его периферии, что ведет к неравномерной ориентации жидкого кристалла.

Большинство ПАВ может быть нанесено непосредственно на подложку при адсорбции из растворов или по методу Лэнгмюра-Блоджетт [58]. Структура монослоев ПАВ и ориентация жидкого кристалла на их

поверхности зависят от плотности адсорбированных молекул. ПАВ наносят обычно на подложку осаждением из органических или водных растворов. Монослои ПАВ на поверхности, полученные в результате физической адсорбции, нестабильны во времени. Взаимодействие полярных молекул нематических жидких кристаллов или примесей с молекулами ПАВ может приводить к изменению структуры ориентирующего слоя и нарушению ориентации.

Гомеотропную ориентацию нематических жидких кристаллов можно получить с помощью полимерных пленок на основе полисилоксанов и металорганических соединений кремния и титана [58]. Способ включает несколько основных стадий: приготовление пленкообразующего раствора, нанесение покрытия, сушка и отверждение. Используемые полимеры должны быть склонны к гидролизу и поликонденсации.

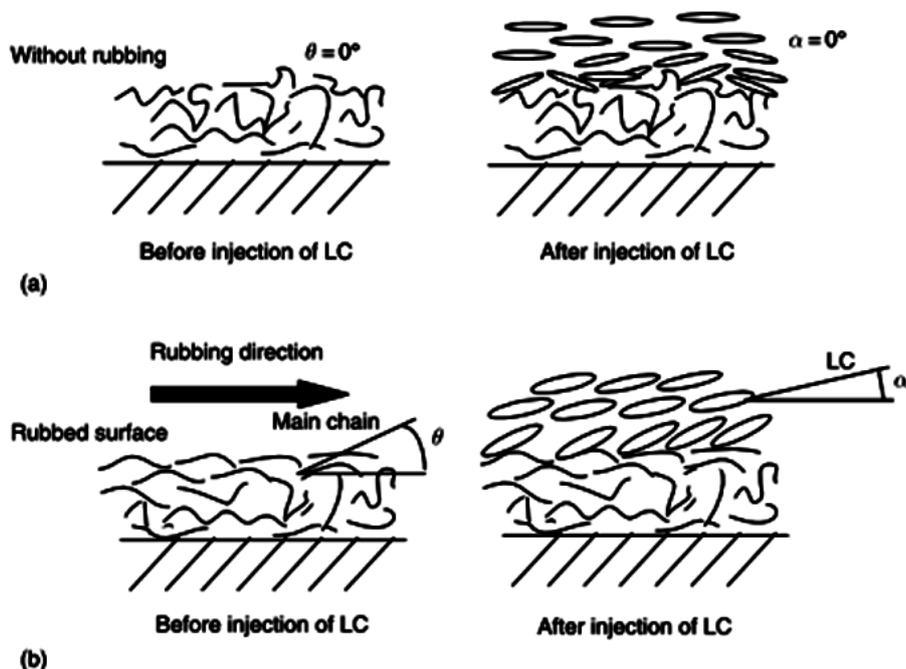
С расширением применения жидкокристаллических устройств и повышением требований к их качеству развиваются и совершенствуются способы получения ориентации молекул жидких кристаллов. Основным направлением развития этих методов является расширения возможности вариации начального угла наклона *директора*, т.к. от величины этого угла зависят оптические и динамические характеристики ЖК устройств.

#### **§ 5.4.1 Ориентации жидких кристаллов с помощью полиимидных слоев**

Метод натирания поверхности полимера остается доминирующим процессом выравнивания жидких кристаллов в производстве ЖК-дисплеев. Различные полимеры, такие как акриловые и виниловые полимеры, а также на основе поливинилового спирта были протестированы для изготовления ЖК-дисплеев. Благодаря стабильности электрических характеристик наиболее подходящим материалом был признан полиимид, который широко используется в мировой практике. Для создания однонаправленной ориентации поверхность полимера натирают в одном направлении. Процесс формирования ориентирующей поверхности в этом случае включает в себя три основных стадии: нанесение на поверхность пластин (или экранов) тонкого слоя полиимидной смолы из раствора, термическую обработку слоя для удаления растворителя и сшивания структуры полимера с последующей натиркой поверхности для создания анизотропии ее свойств.

Полимерные слои наносят из раствора мономера методом центрифугирования или окунания. После термической обработки, которая увеличивает энергоемкость процесса, поверхность полиимида натирают

для придания ей анизотропных свойств. Механизм получения анизотропии поверхности полимера и ориентации на ней молекул нематического жидкого кристалла иллюстрирует рисунок 52.

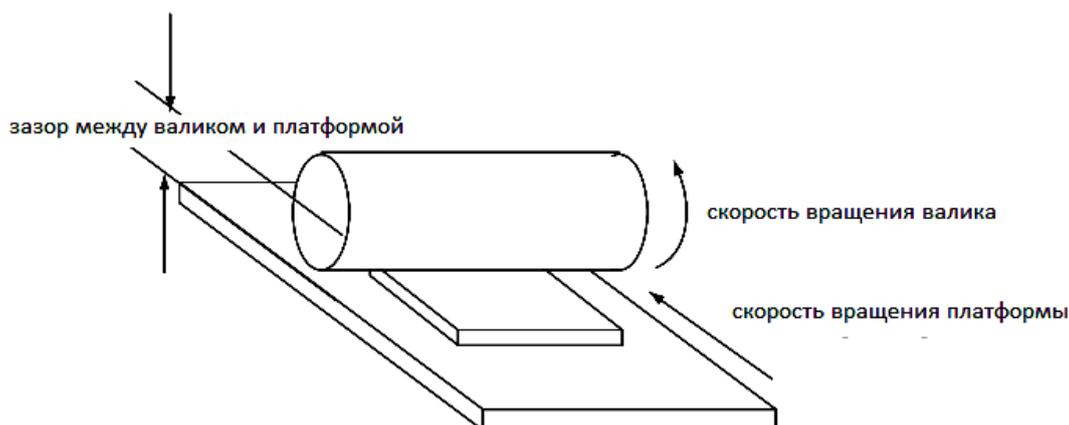


**Рисунок 52** - Иллюстрация поверхности полимера и ориентации на ней молекул жидкого кристалла до и после её натирания [60].

На начальный угол наклона директора влияют боковые цепи полимера и сила трения при натирании его поверхности [60]. Для получения гомеотропной ориентации используют полимеры с боковыми цепями, т.к. присутствие боковых цепей существенно влияет на угол наклона. В этом случае молекулы жидкого кристалла стремятся выровняться почти параллельно боковой цепи полимера, и директор занимает перпендикулярное относительно подложки положение. Флуктуации начального угла наклона могут быть вызваны вариацией состава и скорости нанесения раствора полиимида или неравномерностью силы натирания.

В производстве ЖК-дисплеев [60] подложки, покрытые полимером, натирают с помощью вращающегося барабана, покрытого тканью с короткими волокнами путем перемещения подложки. Типичная машина, используемая для натирания, состоит из вращающегося барабана и перемещающейся платформы с подложкой. Принцип действия этого устройства иллюстрирует рисунок 53. Барабан или подложка движутся с постоянной скоростью, но при этом скорость вращения барабана несколько сотен оборотов в минуту. Усилие при трении регулируется путем изменения зазора между барабаном и платформой. Несмотря на

недостатки этого метода, он позволяет осуществлять выравнивание молекул ЖК на большой площади. Качество ориентации жидких кристаллов влияет на качество изображения и надежность ЖК-дисплеев, и зависит от равномерности процесса натирания поверхности и усилия при трении. Сила и плотность натирания полиимидного слоя влияют на ориентацию жидкого кристалла.



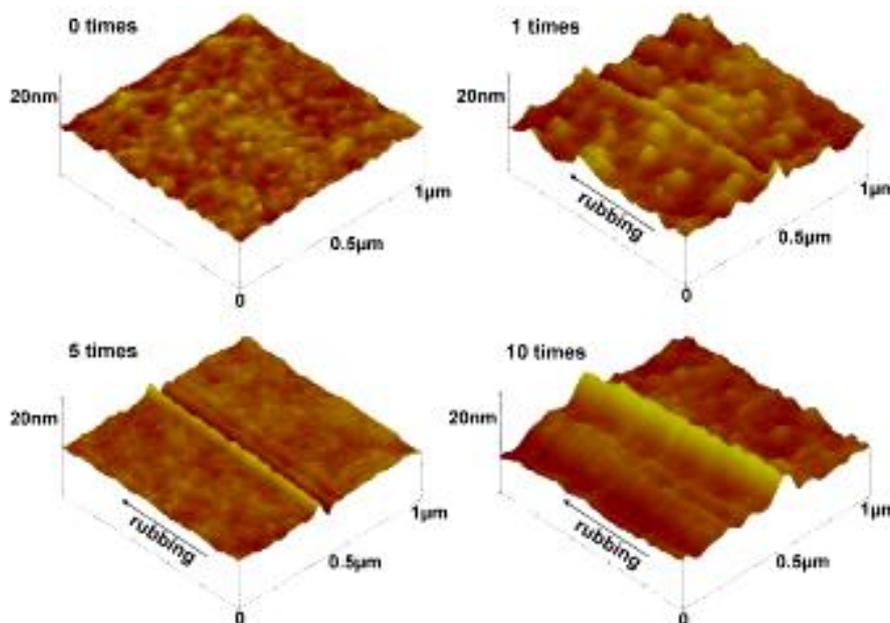
**Рисунок 53** - Схематическое изображение натирющего устройства [60].

Слабое усилие при натирании создает негетогенную, частично модифицированную поверхность ПИ и неоднородную ориентацию вдоль направления натирания. В режиме сильного натирания можно получить бездефектную ориентацию [61]. Дальнейшее увеличение усилия может вызвать усиление энергии сцепления и уменьшение угла наклона директора ЖК, а также способствует его термостабильности.

Для вариации начального угла наклона директора жидкого кристалла можно использовать смесь растворов вертикально и планарно ориентирующих полиимидных продуктов. Ориентирующий слой, полученный таким образом, затем отжигался для имидизации и натирался в соответствии с технологией получения анизотропии поверхности.

Толщина слоев изменялась путем вариации концентрации раствора, что позволяло контролировать угол наклона в интервале  $5,5^\circ \leq \theta_p \leq 87^\circ$ . При этом поверхностная энергия как смешанных, так и вертикально-ориентирующих слоев в отличие от планарно-ориентированных слоев зависела от их толщины [62]. Используя двойной ориентирующий слой можно получить промежуточный угол наклона от  $90^\circ$  до  $20^\circ$  в результате контроля натирания [63]. Создание промежуточного угла наклона играет важную роль в снижении энергии активации и потребляемой мощности и позволяет ускорить оптический отклик ЖК-дисплеев. В результате натирания двойного ориентирующего слоя возникает конкуренция между

областями гребня в пользу вертикального выравнивания и областями канавок в пользу плоского выравнивания, что приводит к вариации углов наклона (рис. 54). Двойной ориентирующий слой позволяет получить промежуточный угол наклона путем обычного процесса натирания без модификации полиимида или изменения процесса ориентации. В двойном ориентирующем слое оба верхний и нижний слой влияют на выравнивание молекул, тем самым, определяя угол наклона директора жидкого кристалла.



**Рисунок 54** - АСМ изображение натертой поверхности полиимида в двойном ориентирующем слое для различного числа натираний [63].

Трение поверхности диэлектрика вызывает электростатический эффект, который может приводить к загрязнению ее посторонними примесями и снижать качество ориентации. Даже слабое механическое натирание может вызывать локальные дефекты, которые обнаруживаются на конечной стадии изготовления ЖК-дисплеев. Поэтому в настоящее время уделяется большое внимание альтернативным методам создания анизотропии поверхности ориентирующих жидкие кристаллы слоев с помощью УФ излучения и ионных пучков, без контакта с поверхностью.

Для генерации угла наклона директора был использован метод глубокой ультрафиолетовой фотополимеризации двойного горизонтально и вертикально ориентирующего слоя полиимида. Метод позволил повысить энергию сцепления. Подложку со слоем помещали на горячую платформу с температурой 220°C для имидизации в вакууме. Во время этого процесса полиимид экспонировали поляризованным УФ излучением, индуцируя анизотропию азимутального направления на ориентирующем

слое. Затем следовала экспозиция неполяризованным излучением, направленным под углом, чтобы вызвать анизотропию полярного угла наклона директора [64].

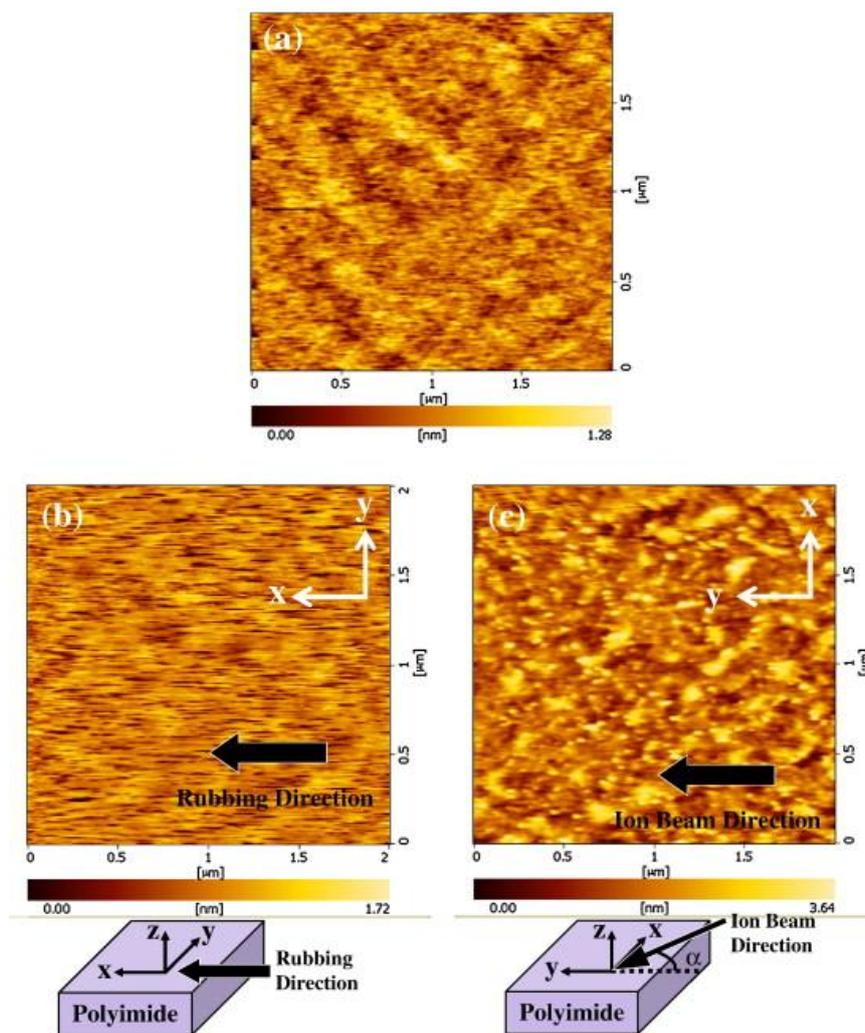


**Рисунок 55** - Схема двухступенчатого процесса имидизации с помощью УФ излучения [64].

Параллельная ориентация в слое жидкого кристалла была получена обработкой слоев ПИ линейно поляризованным УФ излучением с длиной волны 266 нм и плотностью мощности 8 Дж/см<sup>2</sup>. Средний угол наклона ЖК молекул относительно нормали к поверхности уменьшался с увеличением времени экспозиции в УФ поверхности ПИ [65]. Анизотропия поверхности ПИ пленки, определяемая по спектрам поглощения поляризованного ИК излучения, увеличивалась в результате разложения полиимидных цепей во время облучения линейно поляризованным УФ и достигала максимальной величины при плотности мощности 10<sup>5</sup> Дж/см<sup>2</sup>. Однако полученные значения были существенно меньше анизотропии, генерируемой натиранием ПИ. Причиной этого является незначительная разница между скоростями разложения полиимидных цепей, ориентированных параллельно и перпендикулярно направлению поляризации УФ света [66]. Исследование ИК спектров ПИ тонких пленок толщиной 10 нм в зависимости от времени экспозиции линейно-поляризованным УФ светом показали, что наибольшая анизотропия при разложении наблюдается на начальной стадии процесса облучения [67].

Исследования поверхности полиимида, облученного ионным пучком, с помощью атомно-силового микроскопа (рис. 56), КР спектроскопии и спектральной эллипсометрии показали, что ЖК ячейки с гомогенной ориентацией демонстрировали электрооптическое поведение подобное ориентации натертой поверхностью полиимида. Вместе с тем морфология поверхности и молекулярные связи после облучения

поверхности ионным пучком отличались от механически натертой поверхности. На облученной поверхности формировалась гидрогенизированная аморфная углеродоподобная структура с короткими главными цепями, в то время как механическое натирание мало влияло на структуру и изменение состава полиимидных слоев. В результате обработки поверхности полиимида ионами толщина слоя уменьшалась от 120 нм до 18 нм, в то время как процесс натирания не влиял на толщину полиимидного слоя [68].



**Рисунок 56** - Морфология поверхности полиимидных слоев: (а) не обработанная, (b) натертая вдоль оси натирания  $x$ , (с) обработанная ионным пучком под углом  $\alpha = 30^\circ$  к  $y-z$  [56].

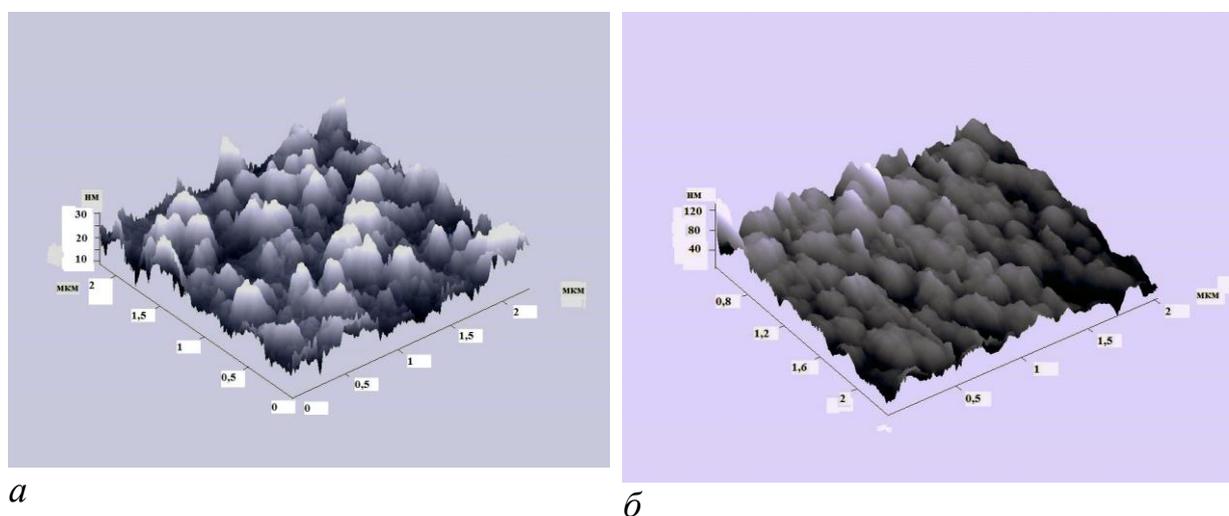
Угол наклона молекул жидких кристаллов можно контролировать, используя обычные полиимидные материалы, допированные наночастицами POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) в разной концентрации, которые спонтанно вызывают вертикальную ориентацию [69]. Добавление этих наночастиц в ПИ, обеспечивающий гомогенную

ориентацию, изменяет поверхностную энергию ориентирующего слоя и вызывает вариацию угла наклона в интервале  $0^\circ < \theta_p < 90^\circ$  в зависимости от изменения концентрации от 0 до 0,16 вес. %.

### § 5.4.2 Ориентация жидкого кристалла на текстурированной поверхности

Жидкий кристалл можно ориентировать на текстурированной поверхности неорганических материалов с анизотропией рельефа. Такую поверхность получают методом наклонного осаждения слоев в вакууме. Способы осаждения материалов зависят от температуры испарения вещества. Например, для осаждения монооксида германия использовалось резистивное испарение вещества из лодочки [16]. Тугоплавкие окислы испаряют, используя электронно-лучевое или лазерное испарение. Изменяя угол наклона подложек относительно вертикали, можно варьировать начальный угол наклона *директора* в широких пределах, обеспечивая изменение ориентации жидкого кристалла от наклонной до гомеотропной.

Изучение структуры поверхности слоев  $\text{CeO}_2$ , наклонно напыленных с помощью  $\text{CO}_2$  лазера, показало, что изменение расположения подложек в вакуумной камере приводит к модификации рельефа поверхности. На рисунке 36 приведены изображения поверхностей слоев  $\text{CeO}_2$ , полученных на подложках, расположенных под углами  $35^\circ$  и  $0^\circ$  (рис. 57 *a* и *b*).



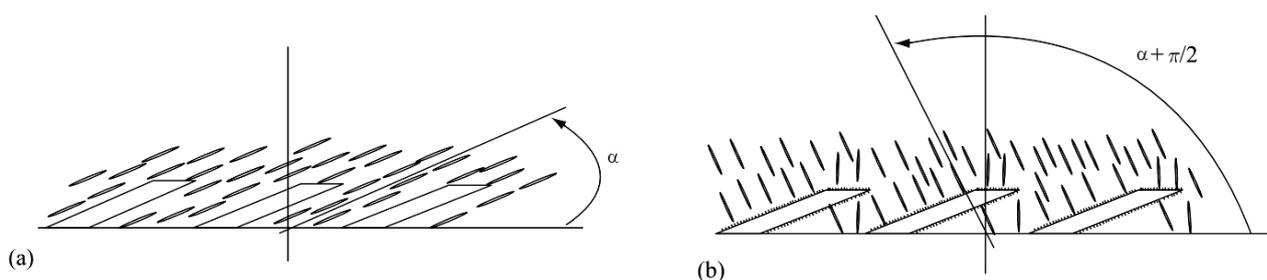
**Рисунок 57** - Изображения поверхности слоев  $\text{CeO}_2$  у образцов «*a*» и «*б*», площадью  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>, полученные с помощью атомно-силового микроскопа на основе сканирующей головки «SMENA» фирмы NT-MDT.

У образца «*a*» не наблюдается анизотропии рельефа поверхности в отличие от образца «*b*» (рис. 57, *b*), на поверхности которого можно выделить направление чередования выступов и канавок рельефа. Эти особенности текстуры поверхности сравниваемых образцов слоев  $\text{CeO}_2$

привели к существенному отличию начального угла наклона *директора* в собранных на их основе ЖК ячейках. На поверхности слоя  $\text{CeO}_2$  с выраженной анизотропной структурой (рис. 57, б) формировалась наклонная ориентация жидкого кристалла, а на слоях  $\text{CeO}_2$ , (рис. 57, а), квазигомеотропная структура с углом  $\theta_p \geq 60^\circ$  [42].

Слои оксидов кремния  $\text{SiO}_x$  можно получать наклонным осаждением с помощью ионного распыления и термического испарения этого материала. Эксплуатационные характеристики и морфология поверхности слоя, полученного ионным распылением, показали слабую зависимость от угла падения в интервале от  $71,4$  до  $53,5$  градусов, но при этом резкое их изменение в диапазоне углов ниже  $39,0$  градусов. При термическом испарении происходит непрерывное и постепенное изменение этих характеристик в зависимости от угла осаждения [70].

Нематический жидкий кристалл может быть ориентирован вертикально путем наклонного испарения аморфных пленок  $\alpha\text{-SiO}_x$  при вращении подложек. Однако поведение жидкого кристалла при электрооптическом переключении вдоль не упорядоченных направлений приводит к дисклинационным линиям. Одновременное использование ионной обработки поверхности позволило получить однородную ориентацию без дисклинационных линий. С помощью рентгеновской дифракции и фотоэмиссионной спектроскопии было установлено, что вертикальная ориентация может быть достигнута при значении  $x$ , приближающемся к  $1,5$  у поверхности  $\alpha\text{-SiO}_x$  пленок. Начальный угол наклона может контролироваться изменением параметров ионного пучка, таких как энергия, угол падения и время обработки [71].

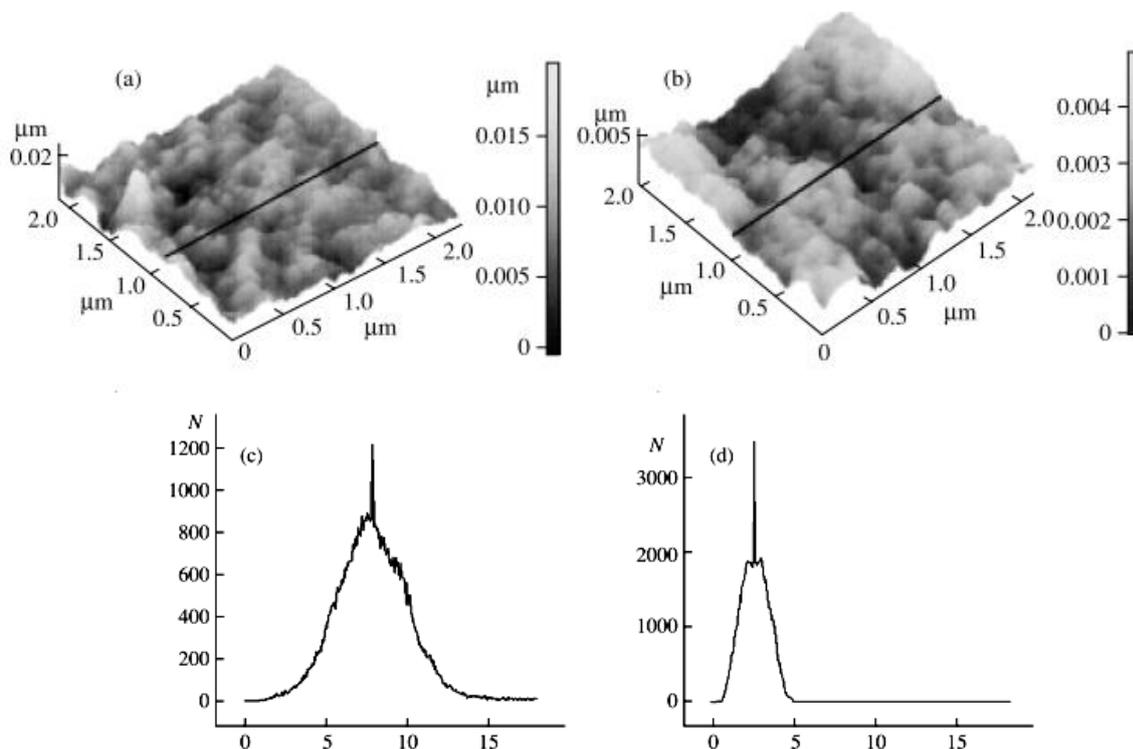


**Рисунок 58** - Ориентация молекул жидкого кристалла на поверхности слоя  $\text{SiO}_x$ , напыленного наклонно (а) без обработки поверхности активным агентом, с обработкой поверхности активным агентом (б) [72].

При обработке поверхности наклонно напыленных слоев поверхностно-активным веществом, можно получить гомеотропную ориентацию [72]. Обработка слоя  $\text{SiO}_x$ , напыленного наклонно, поверхностно-активным веществом или последующее осаждение плазменно-полимеризованного тетрафторэтилена существенно изменяла

направление директора. Необработанные поверхности оксида кремния производили наклонную ориентацию жидкого кристалла, а обработанные поверхности вызывали вертикальную ориентацию молекул. Изменения, происходящие при этом, схематически иллюстрирует рисунок 58 [72]. Если угол наклона, производимый слоем SiO равен  $\alpha$  (рис. 58, а), то после обработки можно получить угол  $\alpha + \pi/2$  (рис. 58, b).

В последнее десятилетие получили развитие и другие способы ориентации жидких кристаллов. К ним относятся способы ориентации с помощью слоев на основе аморфного гидрогенизированного углерода. Такие слои получают, используя ионно-плазменные методы. Для формирования анизотропии свойств и получения однородной ориентации на ней молекул жидкого кристалла используют бесконтактные методы путем обработки ионными пучками или воздействуя УФ излучением. Подробно анализ свойств ориентирующих слоев на основе аморфного углерода дан в [73,74].



**Рисунок 59** - Изображения поверхностей слоя GeO (а) и комбинированного слоя GeO / а-С:Н (b), полученные в атомно-силовом микроскопе на основе сканирующей головки «SMENA» фирмы NT-MDT. Площадь сканирования  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Профиль рельефа сканировали вдоль линии, показанной на изображениях поверхностей.

Если на текстурированную поверхность нанести тонкий слой аморфного углерода, то угол наклона можно уменьшить. Модификация поверхности GeO в результате осаждения тонкого слоя а-С:Н приводила к значительному уменьшению высоты неровностей рельефа и среднего их отклонения без существенного изменения топологии структуры слоя (рис.

38). Кривые распределения высоты неровностей рельефа получены статистической обработкой параметров профилограмм нанорельефа исследуемых поверхностей, путем сканирования 256 строк по 256 точек [28].

Приведенные в этой главе способы модификации ориентирующей поверхности не исчерпывают всего их многообразия. В соответствии с изменением требований к вновь разрабатываемым устройствам на основе жидких кристаллов и развитием техники и технологии они постоянно совершенствуются.

## ГЛАВА 6

### ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ

Создание и использование наноматериалов, свойства которых определяются их структурными особенностями и размером элементов структуры, ограниченными пределами от 1 до 100 нм, представляют интерес для фундаментальных и прикладных исследований. Жидкие кристаллы сочетают в себе упорядоченность и подвижность молекул наноразмерного уровня, поэтому они могут служить подходящей матрицей для создания систем с наноразмерными объектами [7]. В этой главе мы рассмотрим жидкокристаллические системы, к которым относятся конденсированные среды на основе жидких кристаллов, содержащие наноразмерные компоненты. Нематические жидкие кристаллы, допированные металлическими, диэлектрическими и полупроводниковыми наночастицами, представляют собой суспензии. Добавление наночастиц в жидкий кристалл может приводить к изменению ориентации молекул [75], диэлектрической анизотропии и проводимости жидкого кристалла [76]. В то же время наночастицы могут генерировать дефекты в ЖК матрице, вызывающие нарушение вращательной симметрии молекул, что приводит к изменению как оптических, так и динамических характеристик ЖК ячеек при приложении к ним электрического поля [77]. Одной из фундаментальных проблем в исследовании жидкокристаллических систем с наночастицами является объяснение влияния наночастиц на динамику переориентации молекул жидкого кристалла в электрическом поле [78]. Изменение свойств жидких кристаллов несинтетическим способом – путем добавления в них наночастиц расширяет возможности их использования в фотонных устройствах.

#### **§ 6.1 Жидкокристаллические системы с полупроводниковыми квантовыми точками**

Полупроводниковые квантовые точки являются одним из хорошо изученных типов наночастиц. Характеристики ЖК устройств с капсулированными наночастицами CdS, средним размером 3-5 нм и концентрацией 0,1 и 0,2 % в 5СВ, оставались стабильными, и не ухудшались в течение нескольких месяцев. В то же время уменьшался параметр ориентационного порядка, который определяет количественно степень упорядоченности жидкого кристалла и анизотропию электрических и оптических свойств. Положительным фактором было уменьшение времени оптического отклика ЖК (времени включения твист ячеек) по сравнению с «чистым» ЖК. Однако при этом наблюдалось увеличение времени релаксации наносистемы в исходное состояние

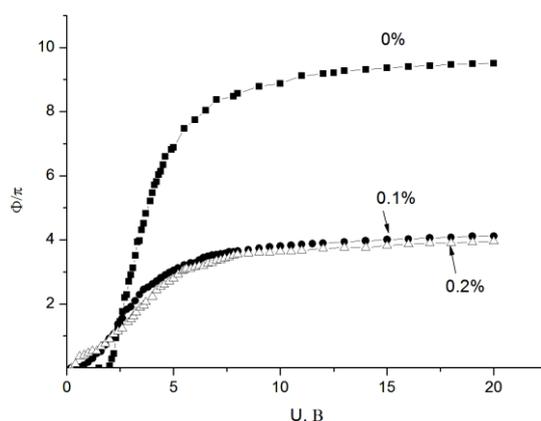
(времени выключения) после снятия напряжения [77]. Если допустить, что вязкость жидкого кристалла остается без изменения после добавления в жидкий кристалл наночастиц при низких их концентрациях, то наблюдаемое изменение временных характеристик связано с уменьшением диэлектрической анизотропии и коэффициента упругости в результате добавления КТ. На это указывает понижение порогового напряжения при добавлении наночастиц CdSe или CdTe в жидкий кристалл [77].

Снижение порогового напряжения электрооптического эффекта Фредерикса является положительным фактором, наблюдаемым при добавлении наночастиц в жидкий кристалл, т.к. от его величины зависит не только динамика оптического отклика, но также диапазон рабочих напряжений ЖК устройств и их энергопотребление. С увеличением размера от 3 нм до 5 нм и концентрации от 0,1 % до 0,2 % наночастиц CdS наблюдалось не только снижение порога, но и понижение температуры перехода нематика в изотропное состояние, диэлектрической анизотропии и параметра порядка. Это можно объяснить большей эксцентричностью вращения молекул 5CB в жидкокристаллической системе из-за присутствия наночастиц CdS. Наночастицы, введенные в жидкий кристалл, заставляют его молекулы изгибаться, и в стабильной жидкокристаллической системе вращение молекул будет более активным чем, в чистом 5CB жидком кристалле. Проводимость наночастиц CdS меньше чем, металлических, тем не менее, допирование ими жидких кристаллов позволяет получить частотную модуляцию оптического отклика в твист ячейках [76]. Подобный эффект наблюдался в твист ячейке с наночастицами палладия, размером около 2,5 нм [78]. Таким образом, добавление наночастиц в жидкий кристалл открывает дополнительные возможности для изменения характеристик ЖК устройств путем вариации их размеров и концентрации, а также выбора оптимальных режимов управления ими с помощью электрического поля.

В зависимости от концентрации и природы наночастиц можно изменять угол наклона *директора* и ориентацию молекул ЖК. Так, например, увеличение концентрации наночастиц CdSe от 1 до 2 % способствовало вертикальному выравниванию молекул жидкого кристалла (гомеотропной ориентации), а при более высокой их концентрации в этой наносистеме преобладала гомогенная ориентация. Напротив, добавление наночастиц CdTe приводило к параллельному выравниванию молекул нематического жидкого кристалла, но при концентрациях более 2 % наблюдалось их вертикальное выравнивание [77].

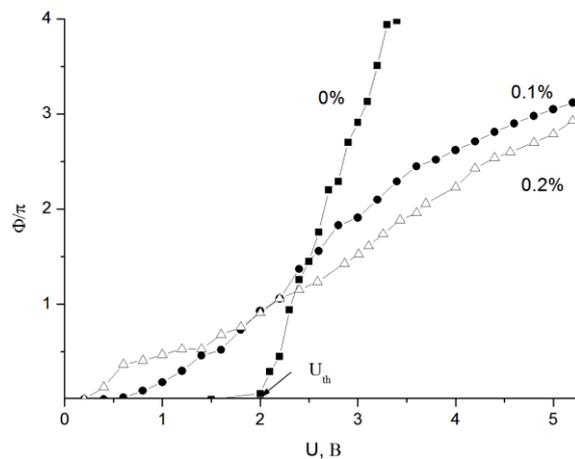
Электрооптический эффект Фредерикса исследовали в системах, состоящих из ЖК-1282 (НИОПИК) с положительной диэлектрической

анизотропией и полупроводниковых КТ CdSe/ZnS типа ядро/оболочка (с диаметром CdSe ядра  $\sim 3,5$  нм). Изменение концентрации наночастиц от 0,1 до 0,2 вес. % приводило не только к понижению порогового напряжения эффекта, но также увеличению начального угла наклона *директора*, фазовой задержки и эффективной диэлектрической проницаемости [79]. В качестве ориентирующего слоя в ячейках использовались слои а-С:Н, полученные осаждением паров ацетона в плазме тлеющего разряда. В эталонной ячейке в отсутствие КТ начальный угол наклона *директора* был равен нулю. В исследованных ячейках с КТ при толщине слоя ЖК, равном 16-17 мкм, была получена однородная наклонная ориентация молекул. Максимальное значение фазовой задержки света в ячейках с КТ, было в 2,5 раза меньше (рис. 60) по сравнению с эталонным образцом ЖК ячейки. Наиболее вероятным объяснением наблюдаемых изменений фазовой задержки является уменьшение начального угла наклона *директора* в жидкокристаллической системе с КТ до  $\sim 45^\circ$ .



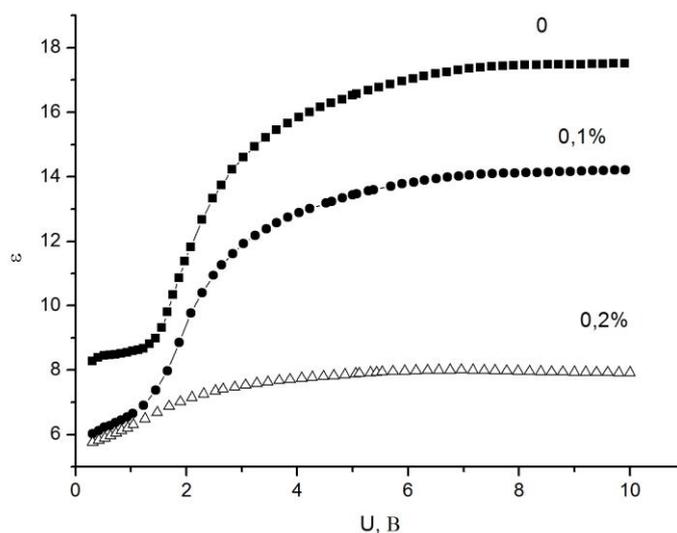
**Рисунок 60** - Изменение фазовой задержки на длине волны 0,65 мкм в зависимости от приложенного напряжения переменного электрического поля у эталонной ЖК ячейки и ячеек с концентрациями КТ  $\sim 0,1$  и  $\sim 0,2$  вес. %. Кривые рассчитаны по данным измерения пропускания ячеек непосредственно после их заполнения.

Добавление в жидкий кристалл КТ приводило к понижению порога электрооптического эффекта для *splay*-деформации по сравнению с эталонной ЖК ячейкой, у которой порог был явно выражен и равен 2 В, как видно на рисунке 61. Переориентация *директора* в ЖК ячейках с КТ начиналась при напряжениях значительно ниже порога для эталонной ячейки. Это свидетельствует о влиянии присутствия КТ в объеме жидкого кристалла на эффект экранирования приложенного напряжения.



**Рисунок 61** - Изменение фазовой задержки в области напряжений электрического поля ниже порога электрооптического эффекта.

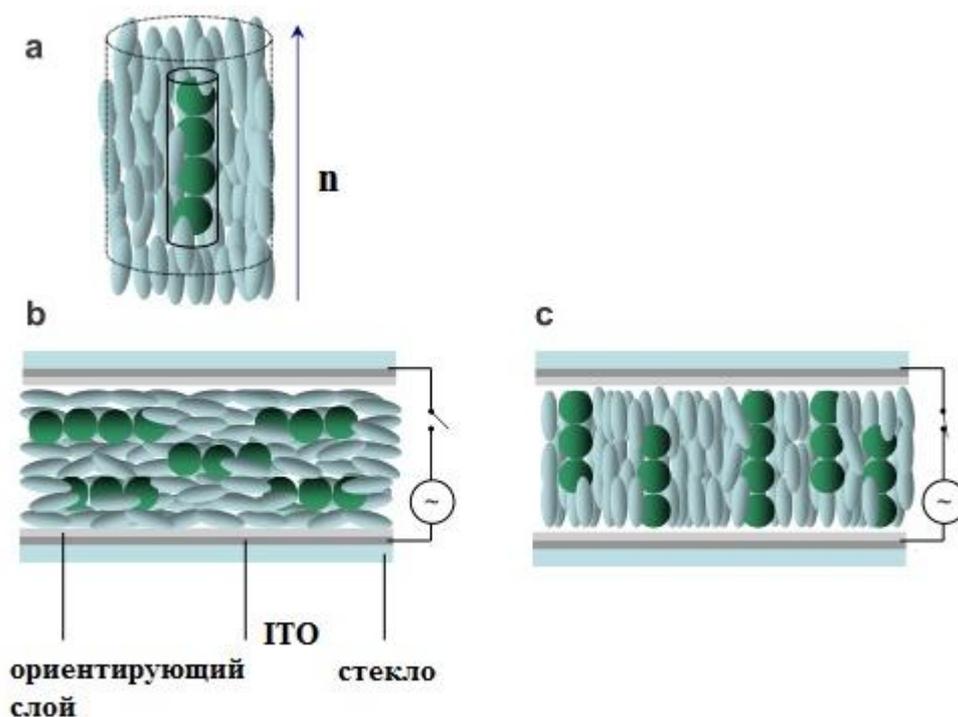
Наночастицы CdSe/ZnS типа ядро/оболочка могут нейтрализовать ионные заряды, присутствующие в жидком кристалле, снижая тем самым объемный заряд, формирующийся вблизи границы раздела фаз с ориентирующей поверхностью и влияющий на величину порогового напряжения. Это подтверждает уменьшение емкости ЖК ячеек с КТ, по сравнению с эталонным образцом. При увеличении концентрации КТ от 0,1 % до 0,2 % эффективная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  уменьшалась в два раза (рис.62).



**Рисунок 62** - Изменение эффективной диэлектрической проницаемости в зависимости от переменного напряжения, приложенного с частотой 1 кГц, для эталонного образца и ЖК ячеек с КТ после их хранения в течение 2 месяцев.

Характеристики ЖК ячеек оставались неизменными при концентрации КТ около 0,1 вес. %. В ЖК ячейках с концентрацией КТ около 0,2 % наблюдалась нестабильность свойств жидкокристаллической системы, которая приводила к изменению характеристик со временем [79]. Это может быть вызвано агрегацией КТ CdSe/ZnS в объеме жидкого кристалла и диффузией их к границе раздела фаз – стенкам ячейки. Объяснение механизмов изменения электрооптических свойств жидкокристаллических систем с КТ требует проведения дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

В случае агрегации КТ и образования одномерных структур, упорядоченных в направлении *директора* жидкого кристалла, они могут управляться внешним электрическим полем. Детальное изучение диэлектрических свойств и процесса релаксации жидкокристаллических систем (5СВ с КТ CdS) в зависимости от приложенного переменного электрического поля, показало возможность выстраивания КТ почти в одномерные цепеподобные структуры вдоль *директора* нематика (рис. 63) и управления ими внешним электрическим полем [80].



**Рисунок 63** - Схематические диаграммы: (а) цилиндрическая симметрия одноосной нематической фазы с КТ (цилиндр ограничивает самоорганизующееся скопление частиц); (b) гомогенно ориентированный НЖК; (с) гомеотропно ориентированный НЖК [80].

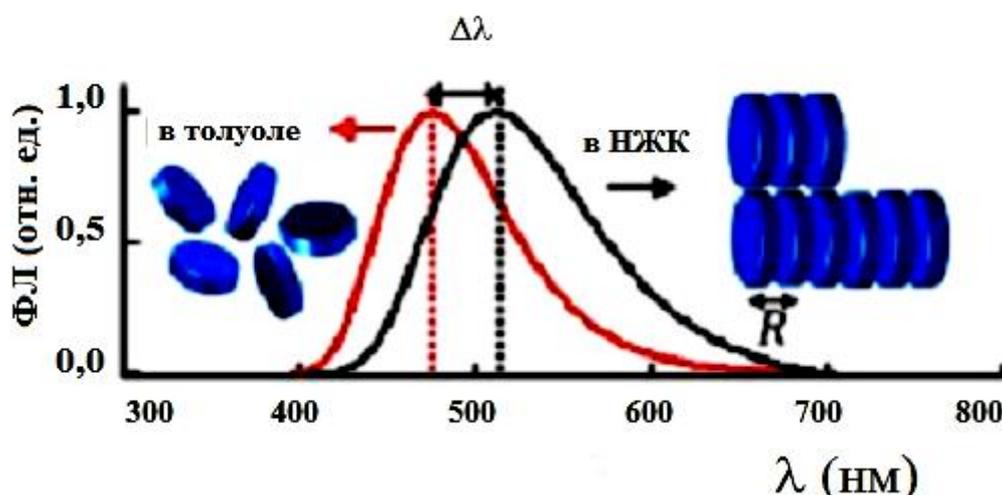
Исследование эффекта Фредерикса в однородной планарно-ориентированной ячейке с наночастицами показало, что процесс переориентации молекул происходил в две ступени при той же самой напряженности электрического поля, что и в исходном жидком кристалле, но заканчивался при более высокой напряженности поля. Релаксация такой жидкокристаллической системы протекала медленнее после снятия поля, но ускорялась с увеличением напряжения, при котором достигалось насыщение. Эти результаты свидетельствуют о влиянии распределения КТ в жидком кристалле на оптический отклик, управляемый электрическим полем, связанный с переориентацией *директора*. Агрегация квантовых точек и объединение в наноразмерные конфигурации влияет на макроскопические свойства жидких кристаллов [80]. Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия наночастиц с жидким кристаллом и процессов, регулирующих их агрегацию, позволят объяснить особенности процессов их агрегации.

Изотропные наночастицы не могут влиять на анизотропию свойств жидких кристаллов, но их свойства могут также модулироваться, используя оптическую анизотропию жидких кристаллов. ЖК материалы являются двулучепреломляющими и в некоторых случаях дихроичными, что изменяет спектральные свойства излучения флуоресцирующих материалов внедренных в них. Анизотропные частицы, которыми являются нанодиски GaSe, обладают уникальной возможностью формирования упорядоченной прочно связанной наносистемы. Взаимодействие этих частиц с жидким кристаллом может способствовать использованию таких систем в фотоэлектрических гибридных устройствах четвертого поколения, требующих направленного превращения энергии. В настоящее время достигаемая световая интенсивность в системах на основе КТ является низкой, часто ограниченной энергетическим беспорядком в их ансамбле.

Различные эффекты обратимые и контролируемые приложением внешнего электрического поля или изменением температуры в таких жидкокристаллических системах исследовались в [81]. Химически синтезированные квантовые точки селенида галлия GaSe отличаются от большинства полупроводниковых наночастиц их уникальной дископодобной формой. Она возникает из-за присущей им слоистой кристаллической структуры в объеме, где каждый слой состоит из четырех листов Se-Ga-Ga-Se. Толщина этих КТ около 0,8 нм, а диаметр от 2,5 до 12 нм. Наночастицы GaSe в нематической жидкокристаллической среде строго выровнены, что способствует формированию их одномерных агрегаций, ориентированных вдоль *директора* жидкого кристалла. Оценка размеров агрегатов или ансамблей КТ путем измерения динамического

рассеяния света показала, что этот размер порядка сотен нанометров. Гидродинамические радиусы агрегатов наночастиц GaSe в жидkokристаллической среде были значительно больше по сравнению с раствором толуола. Из оценки отношения гидродинамических радиусов следует, что их агрегаты в нематике включают в себя от 15 до 60 КТ.

Ориентации наночастиц, добавленных в жидкий кристалл, способствует уменьшение энергии, необходимой для его деформации. Изменение ориентации молекул нематика путем приложения электрического поля должно способствовать и ориентации квантовых точек, уменьшая их беспорядочную агрегацию. Фотофизику и пространственные характеристики этих агрегатов при приложении электрического поля исследовали с помощью пространственной поляризационной фотолюминесцентной спектроскопии. Исследование ЖК ячеек с зазором 4 мкм, имеющих структурированные ITO электроды, к которым электрическое поле прикладывалось вдоль оси  $x$ , показало, что излучение КТ, добавленных в жидкий кристалл, находилось в диапазоне 500-515 нм. Это свидетельствует о слабой связи между КТ в жидком кристалле. Красный сдвиг (сдвиг в сторону увеличения частоты) излучения к 520-530 нм наблюдался в подобном образце в отсутствие поля, когда жидкий кристалл был хорошо ориентирован вдоль оси  $x$  с помощью тонкого слоя натертого полиимида.

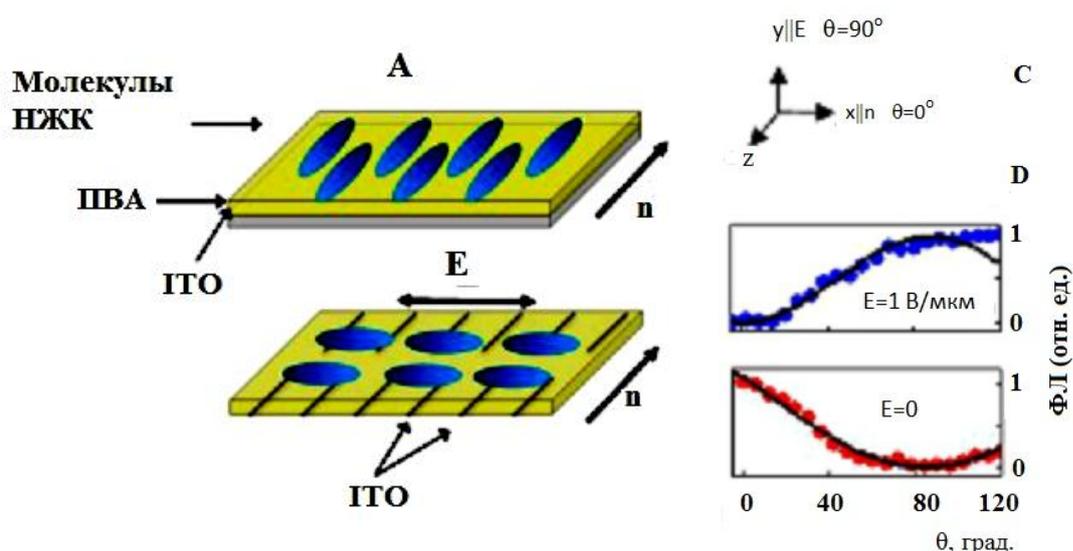


**Рисунок 64** - Сравнение нормализованного спектра фотолюминесценции КТ GaSe в толуоле и в ЖК матрице. Схематически представлено расположение КТ в обоих случаях [82].

Дальнейший красный сдвиг максимума излучения к 540 нм наблюдался, при ориентации *директора* параллельно приложенному электрическому полю напряженностью 0,8 В/мкм [82]. Этот сдвиг

составил почти 60 нм по сравнению с излучением изолированных КТ. Если в толуоле КТ изотропны, то в ЖК матрице поглощение и излучение сильно поляризованы вдоль оси  $x$ . Поляризация излучения свидетельствует о том, что ЖК матрица формирует стопы наночастиц с оптическим пропусканием (поглощением и излучением) благодаря коллективной поляризации вдоль направления их соединения, как показано на рисунке 64.

На рисунке 65 (А) приведена схема ЖК ячейки. При приложении электрического поля молекулы жидкого кристалла переориентируются вдоль поля. Угол поляризации линейно поляризованного излучения варьировали от  $0^\circ$  (излучение падает вдоль оси  $x \perp E$ ) до  $90^\circ$  (излучение падает вдоль оси  $y \parallel E$ ). Чтобы продемонстрировать управление поляризацией агрегатов, изменяли направление, прикладывая электрическое поле к одной плоскости перпендикулярно начальному положению *директора*. Угловая зависимость интенсивности изменяется с увеличением напряженности электрического поля, как показано на рисунке 65 (D).

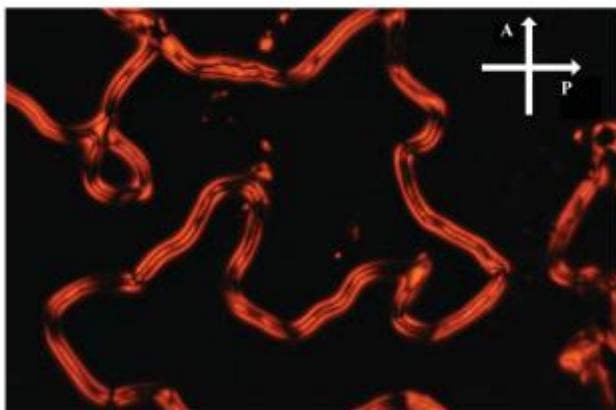


**Рисунок 65** - (А) Схема ориентации молекул в ЖК ячейке, изготовленной из стеклянных пластин, покрытых ITO электродом. Для придания направления ориентации на электрод нанесен слой натертого поливинилового спирта. (С) Обозначение осей. (D) Угловая зависимость излучения при  $E = 0$  и  $E = 1$  В/мкм [82].

При  $E = 0$  молекулы жидкого кристалла ориентированы в ЖК ячейке параллельно направлению натирания. При приложении поля они переориентируются параллельно вектору электрического поля вдоль оси  $y$ . Порог электрооптического эффекта находился в области 0,69–0,72 В/мкм, как показали теоретические расчеты и эксперимент. Следовательно при  $E = 1$  В/мкм большая часть молекул жидкого кристалла переориентирована

вдоль вектора поля. Угловую зависимость поляризации излучения можно объяснить только, тем, что структуры соединенных КТ являются изоморфными с переориентированными ЖК молекулами и следуют их пространственной ориентации. Приведенные примеры контроля над электронной стыковкой ансамблей наночастиц с помощью электрического поля, приложенного к жидкокристаллической системе, свидетельствует о возможности задания направления их пространственной ориентации, обеспечивающей быстрый и направленный перенос энергии и усиление их оптических свойств.

Негативным явлением, связанным с добавлением наночастиц в жидкий кристалл, является локальное нарушение ориентации молекул и появление дисклинационных линий, которые можно наблюдать с помощью поляризационного микроскопа. На рисунке 66 приведено изображение дисклинаций, образовавшихся в жидком кристалле при добавлении 3 вес.% наночастиц золота диаметром 5,4 нм, при температуре на 3°С ниже перехода в нематическую фазу [83]. Плоскости поляризации поляризатора и анализатора соответствуют горизонтальному и вертикальному направлению на этом изображении, соответственно.

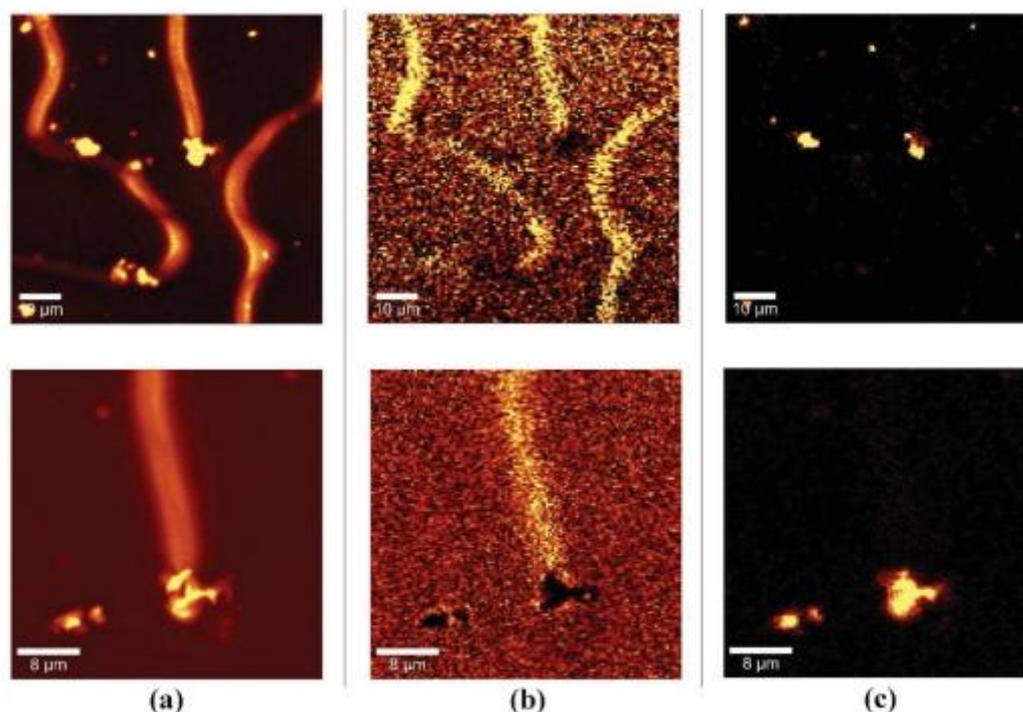


**Рисунок 66** - Изображение жидкокристаллической системы, состоящей из 3 вес. % наночастиц золота и жидкого кристалла (Felix-2900-03), полученное с помощью поляризационного оптического микроскопа [82].

В этих условия, на фоне темных участков видны яркие полосы (дисклинации). При вращении образца между скрещенными поляризаторами темные участки оставались темными, что соответствует гомеотропной ориентации жидкого кристалла. Интенсивность полос изменялась в зависимости от угла между осями полосы и плоскостью поляризации падающего света.

Полосы становись темными, если угол изменялся от 0° до 90° и максимально яркими при угле, равном 45° (рис. 66), что типично для двулучепреломления при параллельной ориентации жидкого кристалла. После перехода в нематическую фазу и формирования двулучепреломляющий полос, многие из них исчезали через несколько минут, особенно те, которые не образовывали замкнутые петли. Но некоторые из таких цепей были даже более стабильны, чем замкнутые

петли. Стабильность дисклинационных цепей была исследована с помощью конфокального флуоресцентного поляризационного микроскопа путем добавления в жидкий кристалл 0,001 вес.% дихроичных красителей и 1 вес.% наночастиц CdSe. Сигналы флуоресценции от наночастиц CdSe и красителей можно разделить с помощью спектрометра, т.к. их максимальная интенсивность отвечает 610 нм и 540 нм, соответственно. Сравнение интенсивностей флуоресценции: общей (а), полученной от дихроичных красителей (b) и наночастиц CdSe (c) на рисунке 67 [83] показывает, что открытые полосы стабилизированы на скоплениях наночастиц. Можно сделать вывод, что концы открытых дисклинационных линий прижаты к скоплениям наночастиц и тем самым стабилизированы. Вдали от агрегаций наночастиц флуоресценция вдоль поперечного сечения линии дисклинации довольно равномерная. Двух- и трехмерные изображения двулучепреломляющих полос, наблюдаемых в жидкокристаллических системах, индуцированные присутствием наночастиц, соответствуют дисклинациям кручения.



**Рисунок 67** - Изображение, полученное с помощью флуоресцентного конфокального поляризационного микроскопа, ЖК системы, состоящей из 1 вес.% CdSe наночастиц, 0,001 вес.% дихроичных флуоресцентных красителей ВТВР и жидкого кристалла Felix-2900-3. (а) Общая интенсивность флуоресценции, (b) интенсивность флуоресценции, происходящая только от дихроичных красителей и (c) интенсивность флуоресценции, происходящей только от наночастиц CdSe [83].

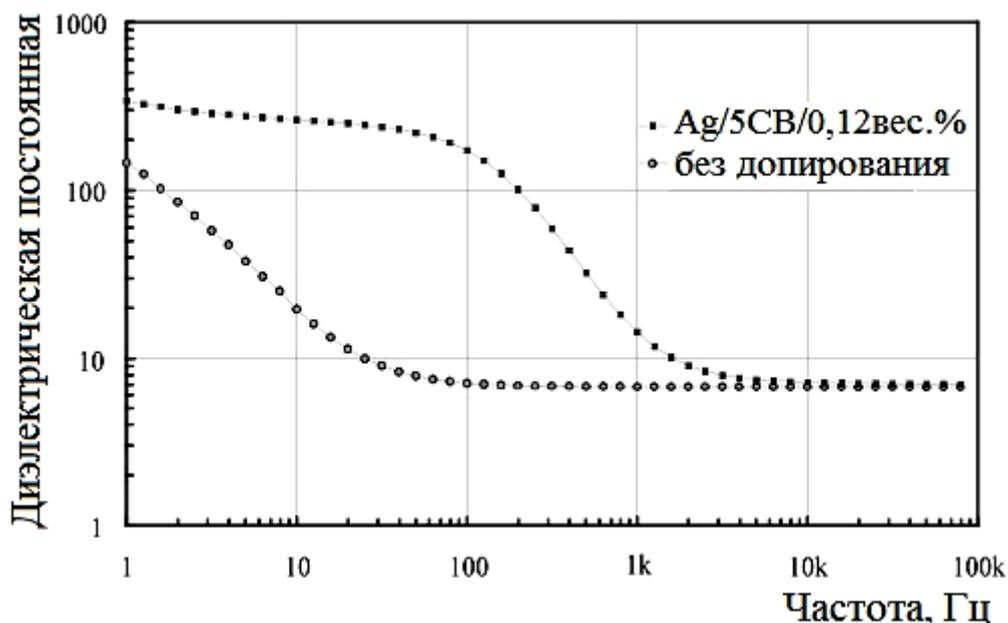
Сканирование вдоль слоя жидкого кристалла показало, что эти дефекты являются линиями, которые локализованы у поверхности подложки. Люминесценция дисперсных полупроводниковых квантовых точек показала, что концы дисклинационных нитей прикреплены к конгломератам наночастиц, которые стабилизируют эти полосы дефектов.

## **§ 6.2 Жидкокристаллические системы с металлическими и диэлектрическими наночастицами**

Изменения электрооптических свойств наблюдались при внедрении небольших концентраций наночастиц золота диаметром 10 нм в жидкий кристалл. Исследования проводили, используя оптическую интерферометрию и измерение емкости. За счет внутреннего локального электрического поля, создаваемого в связи с относительной разницей диэлектрической проницаемости наночастиц и жидкого кристалла, напряжение, необходимое для переключения ячеек понижалось. Для релаксации такой жидкокристаллической системы использовали напряжение переменного электрического поля более низкой частоты по сравнению с чистым жидким кристаллом. Это свидетельствует, о снижении относительной диэлектрической проницаемости. ЖК ячейку с наночастицами золота можно представить как конденсатор, который теряет свои заряды, сохраняя емкость на более низкой частоте. Жидкокристаллическую систему с наночастицами золота можно использовать для понижения напряжения, но нельзя использовать в качестве конденсатора (устройства сохраняющие заряд) на более высоких частотах [84].

Свойства металлических частиц зависят не только от их размера и структуры, но и от материала оболочки, покрывающей их, который играет роль стабилизатора. Коллоидная дисперсия наночастиц палладия Pd в полимерной оболочке является коричневато-черной при высокой концентрации и цветной при её разбавлении. Металлические частицы могут стабилизировать молекулами нематического жидкого кристалла. Например, частицы Pd, покрытые молекулами нематического жидкого кристалла с отрицательной диэлектрической анизотропией (CCN-47 ~Merck, Japan) были добавлены в жидкий кристалл с положительной диэлектрической анизотропией (K-15 ~Merck, Japan). Размер частиц Pd составлял 2,5 нм, а концентрация варьировалась (1, 5, and 10 вес. %). Электрооптический отклик твист ячейки, заполненной такой суспензией, при приложении напряжения постоянного тока не наблюдался, но в переменном поле с увеличением частоты от 50 до 100 Гц характеристики ячейки начинали сдвигаться в направлении более низких напряжений [78].

Частотно зависимый электрооптический отклик был получен в твист ячейках с 5СВ жидким кристаллом (К-15 Merck), допированным наночастицами серебра. Времена подъема и спада оптического отклика при приложении к ячейке, содержащей частицами серебра, переменного напряжения с прямоугольной формой импульса были существенно меньше, чем в ЖК ячейках без этих частиц.

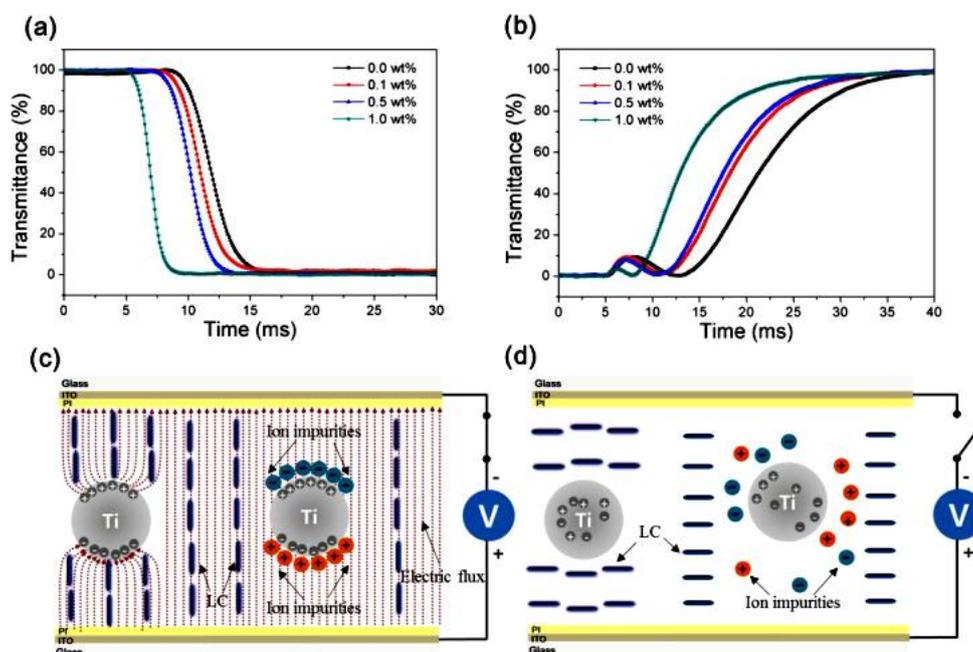


**Рисунок 68** - Дисперсия диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты в твист ячейке с 5СВ и 0,12 вес. % наночастиц Ag [85].

Исследование диэлектрических свойств такой жидкокристаллической системы позволило объяснить особенности наблюдаемых электрооптических характеристик. Область частот, в которой наблюдалась частотная зависимость, совпадала с областью дисперсии диэлектрической постоянной жидкого кристалла, допированного наночастицами серебра (рис. 68). Выше частоты, равной 2 кГц,  $\epsilon$  оставалась постоянной, а с уменьшением частоты она увеличивалась, что соответствует дисперсии диэлектрической проницаемости Дебая. Наблюдаемый эффект может быть объяснен на основании теории гетерогенных диэлектрических сред [85].

Исследование нематического жидкого кристалла, допированного наночастицами титана Ti размером  $\sim 100$  нм в разной концентрации показало, что эти частицы могут усиливать действие электрического поля. Кроме того, наночастицы Ti в НЖК могут служить ловушками ионов примесей и снижать эффект экранирования, приводящий к усилению действия электрического поля и дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса на взаимодействие молекул НЖК с ориентирующим слоем. Действие

наночастиц на электрооптические свойства жидкого кристалла может быть объяснено двумя механизмами. Рисунок 69 (с) наглядно иллюстрирует роль наночастиц в НЖК при приложении к нему напряжения, а рис. 69 (d) показывает изменения, происходящие с жидким кристаллом и наночастицами после снятия напряжения.



**Рисунок 69** - Временные характеристики изменения пропускания гомогенно ориентированного нематика с различными концентрациями частиц Ti: (а) при включении, (b) при выключении напряжения; (с) схема, иллюстрирующая работу ячейки при приложении постоянного поля, (d) схема, иллюстрирующая переориентацию молекул в состоянии «выключено» [86].

В случае металлической наночастицы в электрическом поле, тангенциальная его составляющая на проводнике равна нулю, а нормальная составляющая электрического поля равна плотности поверхностного заряда на поверхности проводника, деленной на диэлектрическую проницаемость пространства его окружающего. При этом никакого электрического поля в проводнике не существует.

Плотность поверхностного заряда наночастиц Ti, таким образом, изменяет напряженность электрического поля в НЖК. Металлические наночастицы влияют на протекание электрического тока между верхней и нижней подложками ячейки, замыкая его на поверхность частиц, как показано на рисунке 69 (с). Благодаря этому плотность электрического тока увеличивается, а напряженность электрического поля вблизи частиц Ti возрастает. Явление усиление электрического поля в результате этого делает подвижными молекулы, ускоряя их переориентацию, а также

приводит к понижению порогового напряжения. Экранирующий эффект, вызванный адсорбированными на поверхности подложек ионными зарядами, создает внутреннее поле постоянного тока, понижая эффективное напряжение на ЖК слое. Наночастицы металла в жидком кристалле могут стать ловушками ионов, как показано на рис. 69 (с), которые способствуют эффективному уменьшению ионов примесей на ориентирующем слое, таким образом снижая эффект экранирования [86].

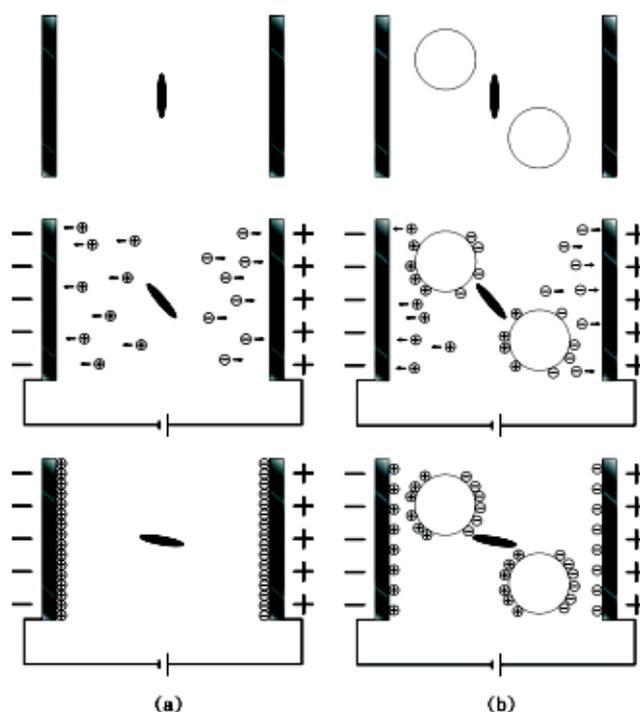
В гибридно-ориентированной ячейке, заполненной суспензией нематического жидкого кристалла с твердыми наночастицами, наблюдался ориентационный эффект, управляемый, оптически «скрытым», электрофоретическим эффектом. Добавление наночастиц приводило к бистабильному или многостабильному переключению, управляемому полярностью в результате взаимодействия наночастиц с ЖК молекулами. В обычной HAN ячейке, заполненной нематиком (E7 Merck) с положительной диэлектрической анизотропией, в который было добавлено 2 % наночастиц диоксида кремния, размером 7 нм, была обнаружена зависимость электрооптического отклика от полярности импульса, приложенного к ячейке. Когда к подложке, покрытой натертым полиимидом и обеспечивающей планарную ориентацию, прикладывался импульс напряжения со знаком плюс, возникало гомеотропное (вертикальное) состояние, которое затем сохранялось. При приложении импульса противоположной полярности (минус) к той же подложке происходило переключение ячейки в первоначальное планарное состояние. Следующий импульс с той же самой полярностью вызывал электрооптический отклик, подобный отклику в чистом нематике без эффекта памяти. Поведение электрооптического отклика было типичным для нематика и определялось взаимодействием молекул с электрическим полем.

Наблюдаемое влияние полярности коррелирует с природой наночастиц и их тенденцией приобретать трибоэлектрический положительный или отрицательный заряд. Это было установлено путем сравнения HAN ячейки с наночастицами двуокиси кремния, имеющими тенденцию приобретать отрицательный заряд, с подобной ячейкой, которая была заполнена нематиком, допированным частицами оксида алюминия, размером 13 нм, имеющими тенденцию удерживать положительные заряды. Ячейки показали противоположное поведение переключения, зависящее от полярности [87].

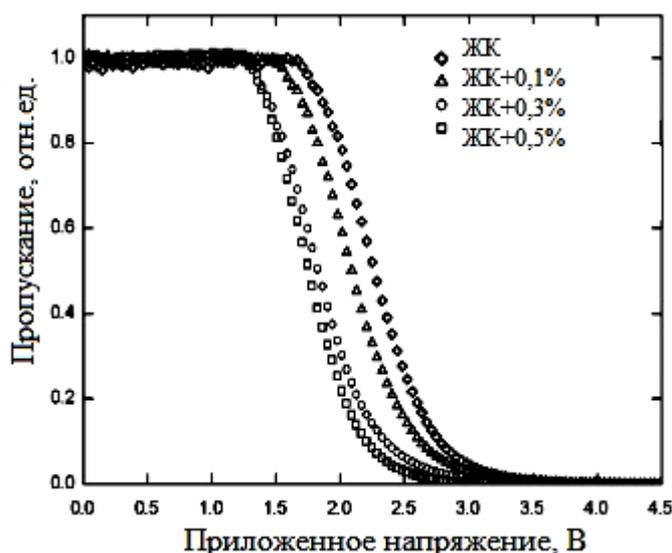
Электрофоретический эффект, имеющий место в нематических ячейках с наночастицами отвечает за управляемый обратимый эффект памяти. После приложения электрического поля ЖК молекулы ориентируются гомеотропно, но так как параметров импульса (напряжения

и длительности) не достаточно для сильного электрофоретического эффекта, распределение частиц вдоль ячейки будет постоянным. Молекулы вблизи планарно-ориентирующей поверхности ячейки сохраняют свою ориентацию, благодаря сильной энергии сцепления, и после переключения импульса первоначальное состояние ориентации восстанавливается. С увеличением электрического поля будет иметь место сильный электрофоретический эффект и полная переориентация молекул в вертикальное состояние будет сопровождаться притяжением частиц в направлении планарно-ориентирующей поверхности, что приводит к созданию сильной плотноупакованной структуры наночастиц с вертикальной ориентацией молекул жидкого кристалла. Другими словами планарная поверхность будет покрыта сеткой плотноупакованных частиц, которые экранируют её влияние и поддерживают гомеотропную ориентацию. Это состояние являлось стабильным после выключения электрического импульса и сохранялось более года. Полярность другого знака (минус) вызывает переориентацию и отталкивание сетки наночастиц в направлении противоположном планарно-ориентирующей поверхности, и она будет в основном освобождена от наночастиц. В результате молекулы ЖК получают свободу для переориентации и под влиянием сильных сил сцепления планарной ориентации релаксирует обратно в гомогенное состояние. Соответственно, переключение между двумя состояниями будет повторяться каждый раз при переключении полярности электрического импульса. Этот механизм дает возможность переключать шкалу серости, управляя параметрами импульса и, соответственно, плотностью сетки наночастиц в объеме и на поверхности [87].

Уменьшение кратковременных токов, наведенных в ЖК системе с наночастицами, обладающими диэлектрическими свойствами, например, алмазным порошком, и порогового напряжения при приложении напряжения постоянного тока к ЖК ячейкам вызвано уменьшением содержания в них ионов. Эффект экранирования, связанный с ростом совокупности ионных зарядов на межфазной границе, в соответствии с приложенным постоянным напряжением, приводит к уменьшению эффективного напряжения на слое жидкого кристалла, также как и увеличению порогового напряжения электрооптического эффекта. Концептуальное описание разделения ионных зарядов в чистом жидком кристалле и допированном алмазным порошком показано на рисунке 70, а и б. Изолирующие частицы могут быть ловушками ионов в жидком кристалле, что уменьшает потоки ионов к подложкам ячейки и таким образом снижает экранирующий эффект. Добавление алмазного порошка понижает нежелательный экранирующий эффект, что способствует уменьшению напряжения переключения, как видно на рисунке 71 [88].



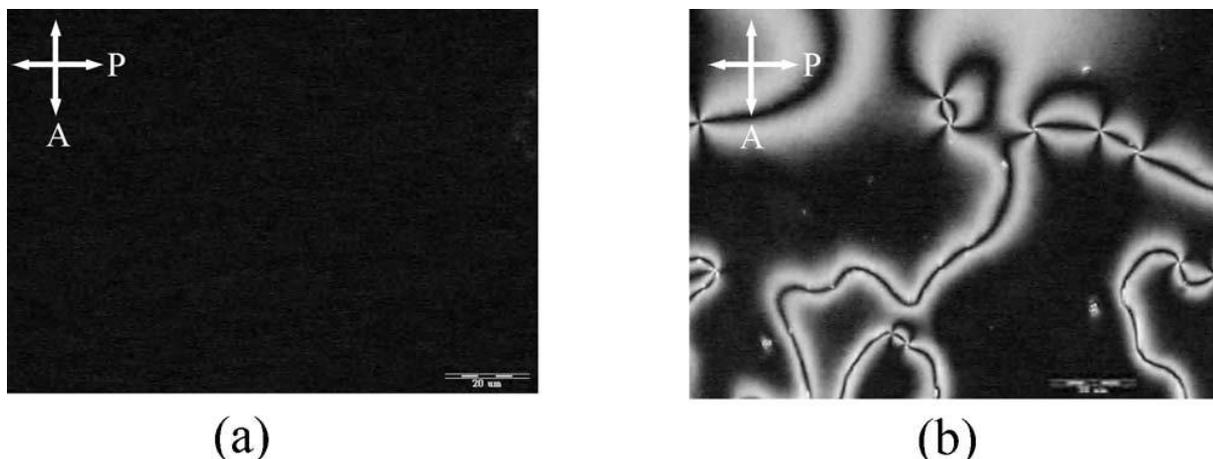
**Рисунок 70** - Концептуальное описание разделения ионных зарядов в жидком кристалле без добавления (а) и с добавлением (б) алмазного порошка [88].



**Рисунок 71** - Пропускание твист ячеек с нематиком MJ9915 с концентрациями алмазного порошка 0,1, 0,3 и 0,5 % при приложении напряжения постоянного тока [88].

Добавление наночастиц phenethyl-POSS, Aldrich (polyhedral oligomeric Silsesquioxanes) вызвало спонтанную вертикальную ориентацию *директора* жидкокристаллической системы. Гибридно-ориентированные структуры на основе нематика с положительной диэлектрической анизотропией E7 ( $\Delta\epsilon = 14.5$ , Merck) создавались на

поверхности ИТО без использования ориентирующих слоев. Изображения на рисунке 72, полученные с помощью поляризационного оптического микроскопа, иллюстрируют ориентацию молекул в жидкокристаллической системе, содержащей 20 вес. % POSS (а) и в жидком кристалле (б).



**Рисунок 72** - Изображения ориентации жидкокристаллической системы, содержащей 20 вес. % POSS (а) и жидкого кристалла E7 (б) в ячейках без использования ориентирующих слоев [89].

Темное поле в ячейке (а) свидетельствует об однородной вертикальной ориентации, в то время как картина светящихся дисклинаций в ячейке (б) указывает на беспорядочную ориентацию молекул в отсутствие ориентирующего слоя. Исследования начального угла наклона при вариации толщины слоя ЖК с 20 вес. % POSS показали, что он составлял  $89,6^\circ$  независимо от толщины ячеек. Время включения и выключения HAN ячейки с POSS толщиной 5 мкм составили 0,8 и 30 мс, соответственно. Более медленный отклик жидкого кристалла объясняется слабой энергией сцепления, вызванной добавлением POSS наночастиц [89].

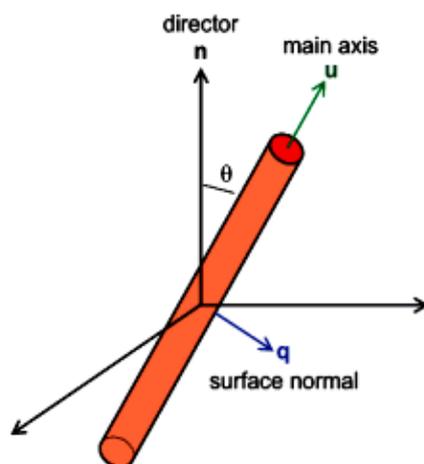
### § 6.3 Жидкокристаллические системы с наностержнями и углеродными нанотрубками

Добавление наностержней ZnO длиной около 700 нм и средним радиусом примерно 150 нм в твист-нематик ZLI-1636 приводило к повышению энергии активации переориентации молекул в хорошо ориентированной жидкокристаллической системе. Энергию активации оценивали путем аппроксимации зависимости частоты релаксации и проводимости постоянного тока от электрического смещения. Её оценка ясно показала сильное взаимодействие молекул жидкого кристалла с наностержнями ZnO, причем оно было выше, чем межмолекулярное взаимодействие между молекулами жидкокристаллической матрицы. Если

пороговое напряжение жидкого кристалла (ZLI-1636) было около 1,5 В, то после допирования наностержнями ZnO, оно уменьшалось до 0,5-0,6 В.

Проводимость наностержней ZnO вдоль оси стержня значительно превышает проводимость в поперечном его сечении. Жидкий кристалл имел малую проводимость как с наностержнями, так и без них при низком напряжении. Это указывает на то, что наностержни ZnO проявляют изоляционные свойства, когда жидкий кристалл ориентирован гомогенно. Далее с увеличением напряжения смещения проводимость переменного и постоянного тока в этой ЖК системе увеличиваются в отличие от чистого кристалла. Это объясняется тем, что при увеличении напряжения происходит переориентация молекул жидкого кристалла в гомеотропное состояние и проводимость постоянного тока растет, т.к. этот процесс сопровождается переориентацией наностержней ZnO. Зависимости проводимости жидкокристаллической системы с наностержнями ZnO имеют две области: в одной области, ниже 20 В, наностержни ZnO располагаются в ограниченном пространстве, а в другой, выше 20 В молекулы становятся подвижными и степень свободы наностержней и молекул увеличивается [75]. Повышение проводимости жидкокристаллической системы предполагает понижение плотности центров захвата (ловушек) носителей зарядов как в жидком кристалле, так и полиимидном слое вблизи поверхности электрода.

Самоорганизации и ориентации углеродных нанотрубок (carbon nanotubes - CNTs) может способствовать их анизотропно-упругое взаимодействие с нематическим жидким кристаллом, т.к. их размер много меньше толщины ЖК слоя [90]. Было установлено, что на степень свободы упорядоченных нанотрубок влияют свойства жидкости, в соответствии с повышением или понижением температуры или их концентрации. На рисунке 73 показана ориентация нанотрубок, добавленных в жидкий кристалл. Экспериментальные наблюдения показывают, что ориентация углеродных нанотрубок в НЖК была более однородной, чем при приложении внешних полей в изотропном жидком диспергенте. Захватываемые на границе между ориентирующим слоем и слоем жидкого кристалла ионные заряды формируют компоненту, называемую остаточным постоянным током. Это будет приводить к снижению напряжения, приложенного к слою жидкого кристалла, что вызывает залипание изображения в ЖК-дисплеях. Соотношение низкого остаточного тока и высокого отношения поддерживающего напряжения являются ключевыми требованиями для получения изображения высокого качества.



**Рисунок 73** - Схематическое изображение нанотрубки в объеме нематика, ориентированной относительно директора  $n$  и нормали к поверхности  $q$ ,  $u$  – главная ось нанотрубки [90].

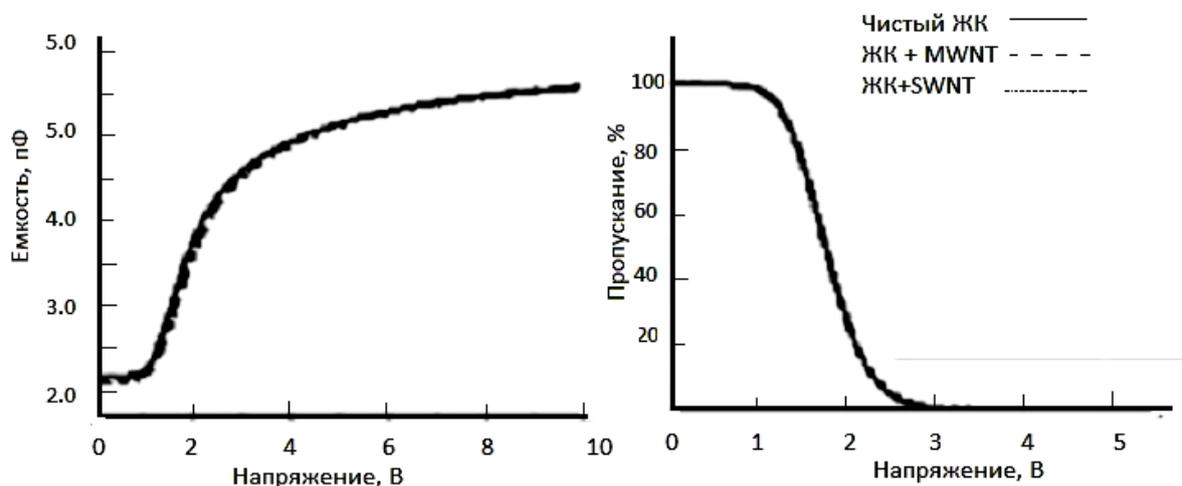
ЖК ячейка должна иметь высокое сопротивление, чтобы приложенный электрический сигнал мог поддерживаться без утечки тока. Постоянный ток, значительно понижался благодаря ионным ловушкам, создаваемым с помощью небольшого количества CNTs, добавленных в нематический жидкий кристалл [90]. Это способствует переносу заряда от соседних молекул к углеродным нанотрубкам, соответственно, ионным ловушкам.

Добавление углеродных нанотрубок не нарушает ориентацию жидкого кристалла в состояниях «включено» и «выключено». Эксперимент проводили с супер-фторированной ЖК смесью с высоким удельным сопротивлением. Для ориентации использовали натертый полиимид. Были исследованы электрооптические характеристики твист ячеек с толщиной слоя 4,5-4,6 мкм, заполненные жидким кристаллом, допированным одностенными углеродными трубками (single walled – SWNT) и многостенными углеродными трубками (MWNTs) с концентрациями  $5 \times 10^{-4}$  вес. % и  $10^{-3}$  вес. %, соответственно [91]. Как видно на рисунке 74, б при низкой напряженности поля MWNTs не нарушают ориентацию жидкого кристалла и могут следовать за направлением ориентации молекул при приложении напряжения. Однако с увеличением напряженности до 26 В/мкм (рис. 74, с) наблюдалось изменение двулучепреломления, вызванное неоднородностью ЖК директора. Наблюдаемая текстура связана с движением MWNTs, вызванным взаимодействием сетки их зарядов и переменного электрического поля, в которой они однородно распределены по всей ячейке.



**Рисунок 74** - Микрофотографии ячейки, допированной MWNT, в исходном состоянии и при приложении электрического поля напряженностью 1 В/мкм и 26 В/мкм. Пятна, наблюдаемые при 0 В, соответствуют спейсерам [91].

Исследование зависимостей пропускания и емкости ячеек от переменного напряжения с частотой 1 кГц показало, что допирование углеродными трубками в малых концентрациях слабо влияет на эффект Фредерикса, как видно на рис. 75. Присутствие нанотрубок не вызывает изменения свойств жидкого кристалла в твист ячейках. При этом не наблюдалось изменения и порогового напряжения. Емкость ячейки с нанотрубками была немного меньше, чем у обычной ячейки, вплоть до величины прикладываемого напряжения 5 В. Присутствие углеродных нанотрубок в ЖК не так ощутимо влияет на физические параметры ЖК слоя [91] в отличие от полупроводниковых и металлических наночастиц.



**Рисунок 75** - Зависимости емкости и пропускания ячеек от переменного напряжения с частотой 1 кГц [91].

Добавление в нематический жидкий кристалл на основе 5СВ фотопроводящих наностержней CdSe диаметром 7 нм и длиной 30–50 нм привело к интересным электрооптическим свойствам. При приложении

переменного напряжения с частотой 1 кГц и амплитудой 0,8 В пропускание гомогенно ориентированной ячейки толщиной 25 мкм существенно падало до 10 % первоначальной величины в результате переориентации *директора* перпендикулярно подложке. Переключение из состояния «включено» в состояние «выключено» при этом напряжении происходило за 1 с. Более быстрый оптический отклик ЖК может быть получен при повышении напряжения или при использовании двухчастотного жидкого кристалла. Механизм понижения порога эффекта Фредерикса остается до конца пока невыясненным. Наиболее правдоподобным объяснением является изменение диэлектрической проницаемости, проводимости и диэлектрической анизотропии. Низкое напряжение переключения и фоторефракция жидкокристаллических систем может быть использована в устройствах для оптической обработки и переключения сигнала. Хотя ориентационная фоторефрактивность нематика, допированного CdSe, сравнима с ранее исследованными системами, допированными C<sub>60</sub> (фуллереном) и красителями, но в отличие от них она кратковременна и, таким образом, делает возможным применение этой системы для обработки изображения в реальном масштабе времени. Кроме того было продемонстрировано направленное получение 3-D фотонного кристалла в полимердиспергированной жидкокристаллической смеси [92].

Приведенный в этой главе материал не исчерпывает всей информации о жидкокристаллических системах с наночастицами. Количество публикаций по этой тематике неустанно растет, что свидетельствует об интересе к ней со стороны научного сообщества. Автор ставил своей целью дать общее представление о таких жидкокристаллических системах и влиянии допирования наночастицами на изменение свойств и электрооптику жидких кристаллов, а также показать возможные направления практического использования этих систем в фотонных устройствах. Безусловно, сегодня перед учеными, работающими в этом новом направлении исследований, стоит множество вопросов, требующих объяснения и задач, которые следует решить. Вместе с тем анализ полученных результатов дает основание заключить, что создание жидкокристаллических систем, допированных наночастицами, открывает перед исследователями новые возможности для создания новых оптических сред и фотонных устройств на их основе. Обобщая изложенный в этой главе материал, можно заключить, что допирование наночастицами может приводить к уменьшению порогового напряжения электрооптического эффекта Фредерикса, увеличению начального угла наклона *директора* и, соответственно, изменению ориентации молекул, диэлектрической проницаемости и проводимости среды по сравнению с чистым жидким кристаллом. Эти изменения зависят

от природы, размеров, концентрации наночастиц и материала их оболочки. Переориентация молекул жидкого кристалла в электрическом поле влияет на изменение ориентации наночастиц относительно директора жидкого кристалла и их агрегацию внутри ЖК матрицы. Результаты исследования жидкокристаллических систем с наночастицами свидетельствуют о возможности направленной вариации их физических свойств и электрооптических характеристик фотонных устройств на их основе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сонин А. С. История открытия жидких кристаллов: драматические страницы. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. –2002. –Т. 43. –№ 2. –С.130-134.
2. Reinizer, F. Liquid Crystal. –1889. –V. 5. –P. 421–444.
3. Lehmann O. Z. Phys. Chem. –1889. –V. 4. –P. 462-472.
4. Vorlender D. Kristallinisch-fluëssige Substanzen. Stuttgart. 1908. с. 75
5. Kawamoto H. History of liquid-crystal displays. // Proc. of the IEEE. –2002.–V. 90, –No. 4. –P. 460-.500.
6. Блинов Л.М. Жидкие кристаллы: структура и свойства. М. Книжный дом « ЛИБРОКОМ», –2013 – 480 с.
7. Hegmann T., Qi H., Marx V. M. Nanoparticles in Liquid Crystals: Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications. // J. of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. –2007. –V. 17. –No. 3.–P. 483-508.
8. De Bougrenet De La Tournaye J. L. Engineering liquid crystals for optimal uses in optical communication systems. // Liquid crystals. –2004. –V. 31.– No. 2.–P. 241–269.
9. Блинов Л.М. Электрооптические эффекты в жидких кристаллах. // УФН. –1974. –Т. 114. –Вып. 1. –С. 67-96.
10. Oseen C. W. Beiträge zur Theorie anisotroper Flüssigkeiten. Ark. Mat. Astron. Fys. –1925. –19A. –P. 1-19.
11. Frank F. C. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals. Discuss. Faraday Soc. –1958. –25. –P. 19-28.
12. Hwang S. J., Lin S.-T., Lai C.-H. A novel method to measure the cell gap and pretilt angle of a reflective liquid crystal display. // Opt. Comm. –2006. –V. 260. –P. 614-620.
13. Коншина Е.А., Федоров М.А., Иванова Н.Л., Амосова Л.П.. Аномальное пропускание света нематическими жидкокристаллическими ячейками. // Письма в ЖТФ. –2008. –Т.34. – № 2. –С.39-45.
14. Turnbull R. J. Theory of electrohydrodynamic behaviour of nematic liquid crystals in a constant field. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1973. –V. 6. –P. 1745-1754.
15. Meizi Jiao, Zhibing Ge, Qiong Song, Shin-Tson Wu. Alignment layer effects on thin liquid crystal cells. // Appl. Phys. Lett. –2008. –V. 92. –P. 061102 (1-3).
16. Mizusaki M., Miyashita T., Uchida T., Yamada Y., Ishii Y., Mizushima S. J. Generation mechanism of residual direct current voltage in a liquid crystal display and its evaluation parameters related to liquid crystal and alignment layer materials. // J. Appl. Phys. –2007. –V. 102. –P. 014904-6.

17. Васильев В.Н., Коншина Е.А., Костомаров Д.С., М.А. Федоров М.А., Амосова Л.П., Гавриш Е.О. Влияние ориентирующей поверхности и толщины слоя жидкого кристалла на характеристики электроуправляемых оптических модуляторов. // Письма в ЖТФ. –2009. – Т. 79. –В. 11. –С.111-116.
18. Коншина Е.А., Гавриш Е.О. Экранирующий эффект ориентирующего жидкие кристаллы слоя а-С:Н. // Письма ЖТФ. – 2011. –№10. –С.21-26.
19. Kubono A., Kyokane Y., Akiyama R., Tanaka K. Effects of cell parameters on the properties of hybrid twisted nematic displays. // Appl. Phys. –2001. –V. 90. –No 12. –P. 5859-5865.
20. Wang H., Wu T. X., Zhu X., Wu S.-T. Correlations between liquid crystal director reorientation and optical response time of a homeotropic cell. // J. of Appl. Phys. –2004. –V. 95. –No 10. –P. 5502-5508.
21. Erickson J. L. Conservation laws for liquid crystals // Trans. Soc. Rheol. – 1961. –5. –P. 23-34.
22. Leslie F. M. Some constitutive equations for liquid crystals // Arch. Ration. Mech. Anal. –1968. –28. –P. 265-283.
23. Nie X., Xianyu H., Lu R., Wu T.X. Pretilt Angle Effects on Liquid Crystal Response Time. // J. of Display Technology. –2007. –V. 3. –No. 3.–P. 280-283.
24. Baur G., Wittwer V., Berreman D.W. Determination of the tilt angles at surfaces of substrates in liquid crystal cells. // Phys. Lett. –1976. –V. 56A. –No. 2 –P. 142-143.
25. Nakano F., Isogai M., Sato M. Simple method of determining liquid crystal tilt-bias angle. // Jpn. J. Appl. Phys. –1980. –V. 19. –No. 10. –P. 2013-2014.
26. Cuminal M.-P., Brunet M. A technique for measurement of pretilt angles arising from alignment layers. // Liquid Crystals. –1997. –V. 22. –No. 2. –P. 185-192.
27. Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П. Определение характеристик жидкокристаллических ячеек оптическими методами. // Опт. журн. 2006. т. 76, Вып. 12. С. 10-14.
28. Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П., Воронин Ю.М. Влияние поверхности на фазовую модуляцию света в слое нематического жидкого кристалла. // ЖТФ. –2008. –Т.78. –№.2. –С.71-76.
29. Коншина Е.А., Федоров М.А., Рыбникова А.Е., Амосова Л.П., Иванова Н.Л., Исаев М.В., Костомаров Д.С. Динамика твист-эффекта в двухчастотном нематическом жидком кристалле. // ЖТФ. –2009. –Т. 79. –Вып. 4. –С. 111-116.
30. Wu S.-T., Efron U., Hess L.D. Optical rotatory power of 90o twisted nematic liquid crystals. // Appl. Phys. Lett. –1984. –V. 44 (9).–P. 842-844.

31. Чигринов В. Г. Ориентационные эффекты в нематических жидких кристаллах в электрическом и магнитном полях. // Кристаллография. –1982. –Т. 27. –В. 2. –С. 404-430.
32. Golovin A. B., Shiyanovskii S. V., Lavrentovich O. D. Fast switching dual-frequency liquid crystal optical retarder, driven by an amplitude and frequency modulated voltage. // Appl. Phys. Lett. –2003. –V. 83. –No 19. –P. 3864-3866
33. Wu Y.-H., Lin Y.-H., Lu Y.-Q., Fan Y.-H., Wu J.-R., Wu S.-T. Submillisecond response variable optical attenuator based on sheared polymer network liquid crystal. // Optics Express. –2004. –V. 12. –No. 25. –P. 6382-6389.
34. Палто С. П., Барник М. И. Бистабильное переключение в двухчастотных жидких кристаллов. //ЖЭТФ. 2006. –Т. 129. –В. 6. – С. 1132-1144.
35. Коншина Е. А., Костомаров Д. С. Фазовая модуляция света в двухчастотном нематическом жидком кристалле. // Опт. журн. –2007. –№10. –С. 88-90.
36. Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П., Исаев М.В., Костомаров Д.С. Динамика спада оптического пропускания в ячейках с двухчастотным нематическим жидким кристаллом. // Письма в ЖТФ. –2008. –Т. 34. –№ 9. –С. 87-94.
37. Hyang Y., Wen C.-H., Wu S.-T. Polarization-independent and submillisecond response phase modulators using 90° twisted dual-frequency liquid crystal. // Appl. Phys. Lett. –2006. –V. 89 (2). –P. 021103(1-3).
38. Liang X., Lu Y. Q., Wu Y. H., Du F., Wang H. Y., Wu S. T.. Dual-frequency addressed variable optical attenuator with submillisecond response time. // Jpn. J. Appl. Phys. –2005. –V. 44. –P. 1292-1295.
39. Васильев В.Н., Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П. Особенности процесса электроуправляемой релаксации при твист-деформации двухчастотного нематического жидкого кристалла. // ЖТФ. –2010. –Т. 80. –№ 6. –С. 96-100.
40. Brimicombe P. D., Parry-Jones L. A., Elston S. J., Raynes E. P. Modeling of dual frequency liquid crystal materials and devices. // J. of App. Phys. –2005. –V. 98. –P. 104104 (1-6).
41. Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П. Исследование динамических характеристик двухчастотного нематического жидкого кристалла с квазигомеотропной твист-структурой. // Письма в ЖТФ. –2010. –Т. 36. –В. 14. –С. 1-6.

42. Коншина Е.А., Иванова Н.Л., Парфенов П.С., Федоров М.А. Динамика переориентации двухчастотного нематического жидкого кристалла с квазигомеотропной структурой. // *Опт. журн.* –2010. – Т. 77. –№ 12. –С. 45-51.
43. Галин И.Ф, Коншина Е.А. Влияние начального угла наклона директора двухчастотного жидкого кристалла на электрооптические характеристики ячеек. // *Опт. журн.* –2011. –Т. 78. –№6 –С. 71-74.
44. Zhuang Z., Kim Y., Patel J. Bistable twisted nematic liquid crystal optical switch. // *Appl. Phys. Lett.* –1999. –V. 75. – P. 3008-3011.
45. Wu S. T., Yang D. K. *Reflective Liquid Crystal Displays.* Wiley, NewYork, –2001. –335 p.
46. Lu Y.-Q., Liang X., Wu Y.-H., Du F., and Wu S.-T. Dual-frequency addressed hybrid-aligned nematic liquid crystal. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. –V. 85. –№. 16. –P. 3354–3356.
47. Коншина Е.А., Вакулин Д.А., Иванова Н.Л., Гавриш Е.О., Васильев В.Н. Особенности оптического отклика гибридно-ориентированных ячеек с двухчастотным нематическим жидким кристаллом. // *ЖТФ.* – 2012. – Т.82. – В. 5. – С. 66-70.
48. Yokoyama H., van Sprang H. A. A novel method for determining the anchoring energy function at a nematic liquid crystal wall interface from director distortions at high fields. // *J. Appl. Phys.* –1985. –V. 57. –P. 4520-4527.
49. Yokoyama H., Kobayashi S., Kamei H. Temperature dependence of the anchoring strength at a nematic liquid crystal – evaporated SiO interface. // *J. Appl. Phys.* –1987. –V. 61. –P. 4501-4519.
50. Blinov L. M., Kabayenkov A. Y., Sonin A. A. Experimental studies of the anchoring energy of nematic liquid crystals. // *Liq. Cryst.* –1989. –V. 5.–P. 645-661.
51. Nastishin Yu. A., Polak D. R., Shiyonovsky S. V. Determination of nematic polar anchoring from retardation versus voltage measurements. // *Appl. Phys. Lett.*–1999. –V. 75, –№. 2. –P. 202-204.
52. Nastishin Yu. A., Polak D. R., Shiyonovsky S. V., Bodnar V. H, Lavrentovich O. D. Nematic polar anchoring strength measured by electric field techniques // *J. Appl. Phys.* –1999. –V. 86. –P. 4199-4214.
53. Yang K. H., Rosenblatt C. Determination of the anisotropic potential at the nematic liquid crystal to wall interface. // *Appl. Phys. Lett.* –1983. – V. 43. –P.62-64.
54. Rapini A., Papoular M. Distortion dune lamelle ematique sous champ magnetique d ancrage aux parois. // *J. Phys. Paris., Colloq.* –1969. –V. 30,–С. 4-54.

55. Murauski A., Chigrinov V., Muravsky A., Fion Sze-Yan Yeung, Jacob Ho, Hoi-Sing Kwok. Determination of liquid-crystal polar anchoring energy by electrical measurements. // *Phys. Rev. E* – 2005. –V. 71. –P. 061707 (1-5).
56. Xiangyi Nie, Yi-Hsin Lin, Thomas X. Wu, Haiying Wang, Zhibing Ge, Shin-Tson Wu. Polar anchoring energy measurement of vertically aligned liquid-crystal cells. // *J. of Appl. Phys.* –2005. –V. 98.–P. 0135161(1-5).
57. Yang F. Z., Cheng H. F., Gao H. J. Technique for characterizing azimuthal anchoring of twisted nematic liquid crystals using half-leaky guided modes. // *J. Opt. Soc. Am.* –2001. –V. 18. –No. 7. –P. 994-1002.
58. Лукьянченко Е.С., Корзунов В.А., Григос В.И. Ориентации нематических жидких кристаллов. // *Успехи химии.* –1985. –Т. 54. –С. 214-238.
59. Hiltrop K., Stegemeyer H. Contact Angles and Alignment of Liquid Crystals on Lecithin Monolayers. // *Mol. Cryst. Liquid.Cryst.* – 1978. – V. 49. – P.61–65.
60. Takatoh K, Hasegawa M, Koden M, Itoh N., Hasegawa R. , Sakamoto M. Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices. Taylor&Francis Group, Londn and New York. –2005. – 269 p.
61. Sang-Hyang Paek Comparative study of effects of rubbing parameters on polyimide alignment layers and liquid crystal alignment. // *J. Ind. Eng. Chem.* –2001. –V. 7. –No. 5. –P. 316-325.
62. Jong-Ho Son and Wang-Cheol Zin. Effects of alignment layer thickness on the pretilt angle of liquid crystals. // *Appl. Phys. Lett.* –2010. –V. 97. –P. 243306 (1-3).
63. Kim, Jong Bok; Kim, Kyung Chan; Ahn, Han Jin; Hwang, Byoung Har; Kim, Jong Tae; Jo, Sung Jin; Kim, Chang Su; Baik, Hong Koo; Choi, Chu Ji; Jo, Min Kyoung; Kim, Youn Sang; Park, Jin Seol; Kang, Daeseung. No bias pi cell using a dual alignment layer with an intermediate pretilt angle // *Appl. Phys. Lett.* –2007. –V. 91. –Is.2. –P. 023507 (1-3).
64. Jacob Y. L. Ho, V. G. Chigrinov, H. S. Kwok. Variable liquid crystal pretilt angles generated by photoalignment of a mixed polyimide alignment layer. // *Appl. Phys. Lett.* –2007. –V. 90. –P. 243506 (1-3).
65. Kumagai K., Sakamoto K., Usami K., Arafune R., Nakabayashi Y., Ushioda S. Molecular orientation of liquid crystal monolayers on polyimide films exposed to linearly polarized UV light. // *Jpn. J. of Appl. Phys.* –1999. –V. 38. –№ 6A. –P. 3615-3618.

66. Sakamoto K., Usami K., Sasaki T., Uehara Y., Ushioda S. Pretilt angle of liquid crystals on polyimide films photo-aligned by single oblique angle irradiation with un-polarized light. // *Jap. J. of Appl. Phys.* –2006. –V. 45. –№ 14. –P. 2705-2707.
67. Usami, K., Sakamoto, K., Ushioda, S. Influence of molecular structure on anisotropic photoinduced decomposition of polyimide molecules. // *J. of Appl. Phys.* –2001. –V. 89. –Is. 10. –P. 5339-5342.
68. Phil Kook Son, Jeung Hun Park, Bong Kyun Jo, Sung Pil Lee, Joong Ha Lee, Jae Chang Kim, Tae-Hoon Yoon, Taek Joon Lee, Moonhor Ree Anisotropy and Raman absorption of the polyimide surface irradiated by the ion beam for liquid crystal alignment. // *Thin Solid Films.* –2009. – V. 517. –P. 1803–1806.
- 69 Shug-June Hwang, Shie-Chang Jeng, and I-Ming Hsieh. Nanoparticle-doped polyimide for controlling the pretilt angle of liquid crystals devices. // *Optics Express.* –2010. –V. 18. –Is. 16. –P. 16507-16512.
70. Motohiro T., Taga Y. Sputter-deposited SiO<sub>x</sub> films for liquid crystal alignment. // *Thin Solid Films.* –1990. –V. 185. –Is. 1. –P. 137–144.
71. Phil Kook Son, Jeung Hun Park, Sung Su Cha, Jae Chang Kim, Tae-Hoon Yoon, Soon Joon Rho, Baek Kyun Jeon, Jang Sub Kim, Soon, Kwon Lim, Kyeong Hyeon Kim. Vertical alignment of liquid crystal on a-SiO<sub>x</sub> thin film using the ion beam exposure. // *Appl. Phys. Lett.* –2006. –V. 88. –P. 263512 (1-3).
72. Heffner W. R., Berreman D.W., Sammon M., Meiboon S. Liquid crystal alignment on surfactant treated obliquely evaporated surfaces. // *Appl. Phys. Lett.* –1980. –V. 36. –P. 144-146.
73. Коншина Е.А. Методы получения и свойства ориентирующих жидкие кристаллы слоев на основе аморфного углерода. // *Опт. журн.* –2011. –Т. 78. –№2. –С. 72-83.
74. Коншина Е.А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах. СПб ГУ ИТМО. –2010. –91 с.
75. Nayek P., Ghosh S., Karan S., Majumder T.P., Roy S.K. Bias dependent dielectric relaxation dynamics of electrically tuned large-scale aligned zinc oxide nanorods in nematic liquid crystal host // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 112905 (1-3).
76. Zhang T., Zhong Ch., Xu J. CdS nanoparticle-doped liquid crystal displays showing low threshold voltage. // *Jpn. J. of Appl. Phys.* – 2009. – V. 48. – P. 055002. (1-6).
77. Kinkead B., Hegmann T. Effects of size, capping agent and concentration of CdSe and CdTe quantum dots doped into a nematic liquid crystal on

- the optical and electro-optic properties of the final colloidal liquid crystal mixture. // *J. of Material Chemistry*. – 2010. – V. 20. – P. 448-458.
78. Shiraishi Y., Toshima N., Maeda k., Yoshikawa H., Xu J., Kobayashi Sh. Frequency modulation response of a liquid-crystal electro-optic device doped with nanoparticles. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – No 15. – P. 2845-2847.
  79. Коншина Е.А., Гавриш Е.О., Орлова А.О., Артемьев М.В. Влияние полупроводниковых квантовых точек на оптические и электрические характеристики жидкокристаллических ячеек. // *ПЖТФ*. – 2011. – Т. 37. – В. 21. – С. 47-54.
  80. Basu R., Iannacchione G.S. Evidence for directed self-assembly of quantum dots in nematic liquid crystal. // *Phys. Rev.* – 2009. – V. 80. – P. 010701(1-4).
  81. Rodarte A. L., Ferri C. G. L., Gray C., Hirst L. S., Ghosh S. Directed assembly and in situ manipulation of semiconductor quantum dots in liquid crystal matrices. // *Proc. of SPIE*. –2012. –V. 8279. –P. 82790H-9
  82. Verma, Y. K., Inman, R. H., Ferri, C. G. L., Mirafzal, H., Ghosh, S. N., Kelley, D. F., Hirst, L. S., Chin, W. C., Ghosh, S. Electrical modulation of static and dynamic spectroscopic properties of coupled nanoscale GaSe quantum dot assemblies. // *Phys. Rev. B*. – 2010. –V. 82.– P. 165428 (1-5).
  83. Urbanski M., Kinkead B, Hegmann T., Kitzerow Heinz-S. Director field of birefringent stripes in liquid crystal/nanoparticle dispersions. // *Liquid Crystals*. –2012 – V. 37. – No. 9. – P. 1151–1156.
  84. Inam M., Singh G., Biradar A. M., Mehta D. S. Effect of gold nanoparticles on switch-on voltage and relaxation frequency of nematic liquid crystal cells. // *AIP Advances*. –2011. –V. 1. –P.042162(1-7).
  85. Miyama T., Kundu S., Shiraki H., Sakai Y., Shiraishi Y., Toshima N., Kobayashi S. Fast electro-optic switching of frequency modulation TN-LCDs fabricated by doping nanoparticls and their mechanism/ // *Proc. of SPIE-IS&T Electronic Imaging, SPIE*. –2004. –V. 5289. –P. 143-150.
  86. Yong-Seok Ha, Hyung-Jun Kim, Hong-Gyu Park, and Dae-Shik Seo Enhancement of electro-optic properties in liquid crystal devices via titanium nanoparticle doping. // *Optics Express*. –2012. –V. 20. –P. 6448-6455.
  87. Sikharulidze D. Nanoparticles: An approach to controlling an electro-optical behavior of nematic liquid crystals.// *Appl. Phys. Lett.* –2005. – V.86.–P. 033507(1-3).
  88. Pei-Shiang Chen, Chiu-Chung Huang, Yung-Wei Liu, and Chih-Yu Chao Effect of insulating-nanoparticles addition on ion current and voltage-holding ratio in nematic liquid crystal cells. // *Appl. Phys. Lett.* –2007.–

- V. 90. –P. 211111(1-3).
89. Chia-Wei Kuo, Shie-Chang Jeng, Hsing-Lung Wang, Chi-Chang Liao  
Application of nanoparticle-induced vertical alignment in hybrid-aligned  
nematic liquid crystal cell. // *Appl. Phys. Lett.* –2007. –V. 91.  
–P. 141103(1 -3).
90. Schoot P., Popa-Nita V., Kralj S. Alignment of carbon nanotubes in  
nematic liquid crystal. // *J. Phys. Chem.* – 2008. – Vol. 112. – P. 4512-  
4518.
91. Baik I.S., Jeon S.Y., Lee S.H., Park K.H., Jeong S.H., An K.H., Lee Y.H.  
Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid cell.  
// *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – P. 263110(1-3).
92. Khoo I. C., Williams Yana Zhang, Lewis B., Mallouk T. Photorefractive  
CdSe and gold nanowire-doped liquid crystals and polymer-dispersed-  
liquid-crystal photonic crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* –2005. –V. 446.  
–P. 233-244.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики».

---

#### **КАФЕДРА ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ**

Кафедра основана в 2002 году в составе факультета «Фотоники и оптоинформатики», готовящего специалистов для одной из самых инновационных областей современной науки и техники, в которой разрабатываются оптические технологии обработки и передачи информации, строящиеся на основе нанотехнологий и новых оптических материалов, а также информационных технологий. Кафедрой руководит доктор физ.-мат. наук, профессор А.В. Федоров. Кафедра ведет подготовку бакалавров и магистров по направлению «200700 Фотоника и оптоинформатика» по специальности «Оптика наноструктур» и «Физика наноструктур» и аспирантов по специальности «Оптика». Основные цели кафедры – подготовка высококвалифицированных исследователей, способных конкурировать на мировом рынке научных сотрудников, и проведение научных и технологических работ мирового уровня по исследованию и разработке наноматериалов, наноструктур, микро и наносистем с участием студентов и аспирантов.

В настоящее время на кафедре преподают: академик РАН Е.Б. Александров, профессора: А.В. Баранов, Т.А. Вартамян, Н.В. Каманина, Е.А. Коншина, В.Г. Маслов, Е.Ю. Перлин, А.В. Федоров, доценты: Л.П. Амосова, Г.Н. Виноградова, В.Л. Комолов, А.О. Орлова, П.С. Парфенов, А.А. Старовойтов.

Коншина Елена Анатольевна

# Основы физики жидкокристаллических систем

Учебное пособие  
В авторской редакции

Заведующая РИО  
Н.Ф. Гусарова  
Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО  
Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99  
Подписано в печать  
Заказ №  
Тираж 100 экз.  
Отпечатано на ризографе

## **Редакционно-издательский отдел**

Санкт-Петербургского национального  
исследовательского университета  
информационных технологий, механики

и оптики

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49



