

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ЭЛЕКТРО-ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

*В.П.Ворфлусев<sup>1)</sup>, М.А.Косыгина, В.Г.Чигринов*

*Государственный научный центр РФ "НИОПИК"*

*103787 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 августа 1995 г.

Взаимодействие поверхностных зарядов спонтанной поляризации сегнетоэлектрического жидкого кристалла (С\*ЖК) и подвижных ионов поверхностно-активного вещества (ПАВ) в слое ориентанта приводит к возникновению моностабильного отклика С\*ЖК. Источником моностабильности является внутреннее поле в объеме С\*ЖК от ионов ПАВ в объеме слоя ориентанта.

Для сегнетоэлектрического жидкого кристалла [1] (С\*ЖК) в геометрии с раскрученным геликоидом [2] характерны два вида электрооптического отклика. Первый характеризуется различными и устойчивыми во времени ориентациями молекул С\*ЖК (различными направлениями директора С\*ЖК), которые устанавливаются после выключения противоположных полярностей внешнего электрического поля  $E$ . Такой отклик обусловлен дисперсионным взаимодействием молекул С\*ЖК и слоя ориентанта и является бистабильным откликом [2]. Наличие в С\*ЖК спонтанной поляризации  $P_s$  [1] приводит к образованию поверхностного заряда на границе раздела С\*ЖК – слой ориентанта и, следовательно, к образованию внутреннего поля  $E_p$  в С\*ЖК и слоях ориентанта [3]. Известно [4], что в объеме жидкого кристалла всегда присутствуют ионы различного происхождения. Под действием внутреннего поля  $E_p$  эти объемные ионы движутся к ограничивающим С\*ЖК поверхностям [5]. Если теперь импульсом внешнего поля поменять направление  $P_s$  на противоположное, то из-за взаимодействия с объемными ионами, скопившимися у поверхностей, новое направление  $P_s$  и соответствующее направление директора С\*ЖК становятся неустойчивыми и переключаются в исходное состояние. Такой отклик является моностабильным [5], причем время переключения изменяется при приложении знакопеременных импульсов по мере ухода ионов от поверхности в объем С\*ЖК.

Избежать моностабильности можно либо уменьшая величину спонтанной поляризации  $P_s$  до  $20 \text{ нКл/см}^2$  и меньше [3], что делает величину  $E_p$  меньшей некоторой критической, либо вводя в состав ориентанта проводящие добавки, например, комплексы с переносом заряда [6]. Введением добавок преследуется цель практически безынерционной компенсации внутреннего поля  $E_p$  любого направления.

В данной работе мы показываем, что при использовании поверхностно-активного вещества (ПАВ) ионного типа в качестве добавок в ориентант наблюдается отклик С\*ЖК-ячеек, противоположный ожидаемому. Так, при  $P_s = 5 \text{ нКл/см}^2$  наблюдается моностабильный отклик с временем переключения, достигающим десятков миллисекунд.

<sup>1)</sup>e-mail: vorfi@glas.apc.org

В качестве С\*ЖК использовались разработанные в НИОПИКе материалы ZhKSM-1008 и ZhKSM-1011, имеющие  $P_s = 5 \text{ нКл/см}^2$  и  $10 \text{ нКл/см}^2$ , соответственно, и температуру перехода  $\text{SmC}^* \leftarrow \text{SmA}$   $T_{\text{CA}} = 51^\circ\text{C}$ . Используемое ПАВ относится к ионному типу [7,8] и имеет химическую формулу  $[\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOC}_2\text{OH}]^{+4} \cdot 4\text{Cl}^-$ .

Указанное ПАВ в различных соотношениях смешивалось с полимером в диметилформамиде. Затем для создания слоев ориентанта полученный раствор наносился на подложки на центрифуге при скорости 3700 об/мин. После сушки при  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч слои натирались для создания преимущественного направления для молекул С\*ЖК. Исследуемые ячейки заполнялись С\*ЖК-материалами, находящимися в изотропной фазе. Исследования электрооптических свойств ячеек сделаны в скрещенных поляроидах при комнатной температуре. В исследуемых ячейках реализуется шевронная структура смектических слоев и ориентационные состояния директора С\*ЖК (зависимости направления директора в  $\text{SmC}^*$ -фазе от координаты вдоль нормали к подложкам) являются однородными [9]. Твист-состояния [9] в текстуре отсутствуют.

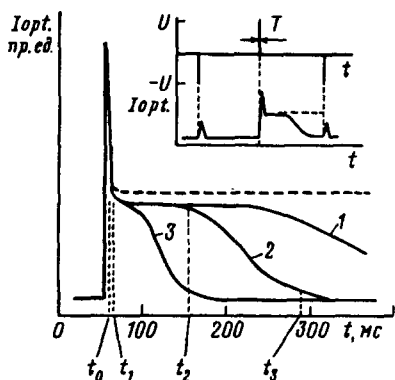


Рис.1

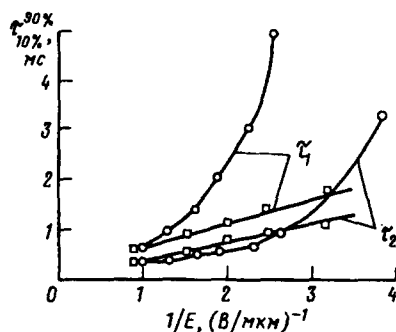


Рис.2

Рис.1. Осциллограммы оптического отклика  $I_{\text{opt}}$  на импульсы внешнего напряжения (показаны на вставке). Обозначения моментов времени  $t_2$  и  $t_3$  относятся только к кривой 2. Условия наблюдения отклика:  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $U = 20\text{В}$ , длительность импульсов 100 мкс. Кривая 1 -  $P_s = 5 \text{ нКл/см}^2$ , 15 весовых процентов ПАВ в растворе с полимером; 2 -  $P_s = 5 \text{ нКл/см}^2$ , 22% ПАВ; 3 -  $P_s = 10 \text{ нКл/см}^2$ , 15% ПАВ. Пунктирная линия показывает форму бистабильного отклика;  $P_s = 10 \text{ нКл/см}^2$ , ПАВ отсутствует в составе ориентирующего слоя

Рис.2. Зависимости времен оптического отклика  $\tau_{10\%}^{90\%}$  от величины внешнего электрического поля  $E$ .  $\tau_1$  соответствует противоположным направлениям  $E$  и  $E_{\text{int}}$  (см. текст),  $\tau_2$  - одинаковым направлениям.  $o$  -  $P_s = 10 \text{ нКл/см}^2$ , 15% ПАВ;  $\square$  -  $P_s = 10 \text{ нКл/см}^2$ , ПАВ отсутствует в составе ориентирующего слоя

Осциллограммы электрооптических откликов исследуемых С\*ЖК-ячеек представлены на рис.1. Пики отклика во время приложения импульсов напряжения (см. рис.1) связаны с возмущением электрическим полем этих импульсов устойчивого ориентационного состояния директора, которое реализовалось в процессе охлаждения ячейки после ее заполнения. После выключения в момент времени  $t_0$  положительного импульса под действием упругих сил возмущенное состояние релаксирует сначала к некоторому неустойчивому со-

стоянию, которое существует в интервале времени  $t_2 - t_1$ , а затем к исходному устойчивому. Переключение между неустойчивым и устойчивым состояниями происходит за время  $t_3 - t_2$  через доменную стенку [10].

В исследуемых ячейках наблюдается несимметричность углов экстинкции устойчивого и неустойчивого состояний относительно направления натирания и зависимость времени переключения  $t_3 - t_2$  от величины  $P_s$  (осциллограммы 1 и 3 на рис.1) и количества ПАВ в растворе (осциллограммы 1 и 2 на рис.1). Это позволяет нам сделать предположение о существовании в объеме С\*ЖК внутреннего электрического поля  $E_{int}$ , под действием которого происходит переключение, причем источником этого поля являются ионы ПАВ. Отметим также следующие экспериментальные факты: 1) не наблюдается увеличения проводимости С\*ЖК при использовании ПАВ в составе ориентанта; 2) величина  $t_3 - t_2$  при комнатных температурах не меняется со временем, следовательно,  $E_{int}$  также стабильно во времени; 3) направление  $E_{int}$  совпадает с тем направлением  $P_s$ , которое реализовалось при фазовом переходе  $SmA \rightarrow SmC^*$ .

Для объяснения описанных выше наблюдений мы предлагаем следующую модель. Поскольку ионный ПАВ диссоциирует в растворе на ионы, то предполагаем, что слой ориентанта содержит в своем объеме ионы различных знаков, оставаясь в целом нейтральным. При  $T < T_{CA}$  на поверхностях ориентирующих слоев появляются заряды спонтанной поляризации, которые создают в них и в объеме С\*ЖК электрическое поле. Под действием этого поля в объеме слоев ориентанта происходит движение ионов ПАВ, а в объеме С\*ЖК - описанных выше объемных ионов. В силу малой [3] величины  $E_p$  в объеме С\*ЖК движением соответствующих объемных ионов пренебрегаем. При комнатных температурах, где температурная зависимость  $P_s$  насыщается [10], вследствие предполагаемого активационного характера движения ионов ПАВ получившееся объемное распределение этих ионов в пленке ориентанта "замораживается", приводя к образованию достаточно стабильного во времени внутреннего поля  $E_{int}$ .

При существовании стабильного во времени поля  $E_{int}$  и приложении к исследуемым ячейкам знакопеременных импульсов в форме меандр должно существовать различие во временах электрооптического отклика ячеек на противоположные полярности внешнего поля  $E$ . Соответствующие зависимости показаны на рис.2. Используя формулы [10]

$$\tau_1 = k/(E - E_{int}), \quad \tau_2 = k/(E + E_{int}), \quad (1)$$

где  $k$  - коэффициент, и данные рис.2, получаем  $E_{int} \approx 0.24 \pm 0.04$  В/мкм. Некоторое различие  $\tau_1$  и  $\tau_2$  при отсутствии ПАВ в слое ориентанта объясняется растеканием ионов из объема С\*ЖК, однако ячейка в этом случае проявляет бистабильный отклик (пунктирная линия на рис.1).

Полагаем в соответствии с описанной выше моделью, что поле ионов ПАВ  $E_{int}$  полностью компенсирует поле зарядов спонтанной поляризации  $E_p$ . Последнее в объеме С\*ЖК найдем по формуле [3]

$$E_p = 2P_s d_{or} / (\epsilon_0 (d\epsilon_{or} + 2d_{or}\epsilon)), \quad (2)$$

где  $d_{or}$  и  $d$  - толщины ориентанта и С\*ЖК, соответственно;  $\epsilon_{or}$  и  $\epsilon$  - относительные диэлектрические проницаемости ориентанта и С\*ЖК соответственно,

$\epsilon_0$  – электрическая постоянная. Подставляя в формулу (2) реально используемые параметры  $d_{or} = 500\text{\AA}$ ,  $d = 1.5\text{ мкм}$ ,  $\epsilon_{or} = 2.5$ ,  $\epsilon = 5$ ,  $P_s = 10\text{ нКл/см}^2$  находим  $E_p = 0.24\text{ В/мкм}$ . Рассчитанная величина  $E_p$  хорошо согласуется с экспериментально найденной величиной  $E_{int}$ , что подтверждает справедливость предложенной модели.

В заключение отметим, что обнаруженный и описанный в данной работе способ создания в объеме С\*ЖК стабильного во времени внутреннего поля открывает новые возможности применения этого класса материалов.

Авторы выражают благодарность М.И.Барнику за обсуждение результатов работы. Работа была поддержана Международным научным фондом (грант N6T300) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант 93-02-14921).

- 
1. R.B.Meyer, L.Liebert, L.Strzelecki, and P.Keller, *J.Phys. (Paris) Lett.* **36**, L69 (1975).
  2. N.Clark and S.Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 899 (1980).
  3. K.H.Yang, T.C.Chieu, and S.Osofsky, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 125 (1989).
  4. L.M.Blinov and V.G.Chigrinov, *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*, 1994, Springer-Verlag, New York, Chap.2, p.57.
  5. Y.Inaba, K.Katagiri, H.Inoue et al., *Ferroelectrics* **85**, 255 (1988).
  6. K.Nakaya, B.Zhang, M.Yoshida et al., *Jap. J. Appl. Phys.* **28**, L-116 (1989).
  7. J.Cognard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Suppl. Ser.* **1**, 1 (1982).
  8. S.Matsumoto, M.Kawamoto, and N.Kaneko, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 268 (1975).
  9. J.Kanbe, H.Inoue, A.Mizutome et al., *Ferroelectrics* **114**, 3 (1991).
  10. N.Clark and S.Lagerwall, In: *Ferroelectric liquid crystals; principles, properties and applications*, Ed. J.Goodby, 1991, Gordon and Breach, New York, chap.1, p.1.