

УДК 53.08; 532.783

В.Я. ЗЫРЯНОВ*, **, В.С. СУТОРМИН*, М.Н. КРАХАЛЕВ*, А.П. ГАРДЫМОВА***,
О.О. ПРИЩЕПА*, **, А.В. ШАБАНОВ*

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ С ИОННО-СУРФАКТАНТНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ¹

Обсуждаются возможности построения электрооптических устройств на основе жидкокристаллических материалов с управляемым поверхностным сцеплением. В качестве инструмента для модификации граничных условий предлагается использовать наноразмерные слои ионных сурфактантов, растворенных в жидком кристалле. Образование или разрушение поверхностно-активных слоев под действием приложенного электрического поля позволяет существенно изменять поверхностное сцепление жидких кристаллов с подложкой, что в свою очередь обуславливает переориентацию всего объема жидкого кристалла и изменение заданным образом его макроскопических оптических свойств. Данный эффект может стать основой для создания нового поколения оптоэлектронной техники.

Ключевые слова: жидкий кристалл, полимер, межфазная граница, поверхностное сцепление, сурфактант, электрооптика.

Введение

Явление люминесценции наиболее широко используется в различных приборах осветительной техники, позволяя максимально эффективно преобразовать электрическую энергию в световое излучение. Особое место занимают устройства отображения информации (дисплеи), где излучающие люминесцентные элементы (светодиоды, газоразрядные или электролюминесцентные ячейки), собранные в плоскостную матрицу, могут не только излучать свет, но и заданным образом модулировать его интенсивность, формируя высококачественное цветное изображение. Однако лидирующие позиции на рынке дисплейной техники (около 90 % объема продаж, что превышает сто миллиардов долларов США в год) занимают устройства отображения информации на основе жидких кристаллов (ЖК). Такие дисплеи конструктивно разделены на две части, одна из которых состоит из люминесцентного источника излучения (газоразрядной трубки или светодиодов) и специальных светорассеивателей, выполняющих функцию задней подсветки для высокоинформативной матрицы цветофильтров и ЖК-элементов с электроуправляемым светопропусканием. В данной работе обсуждаются физические механизмы, положенные в основу функционирования известных дисплейных ЖК-устройств, а также приводится краткий обзор оригинальных результатов, полученных авторами при разработке концептуально нового способа управления жидкокристаллическими материалами и светомодулирующими устройствами на их основе.

Электрооптические жидкокристаллические устройства на основе эффекта Фредерикса

Все известные на сегодняшний день жидкокристаллические устройства, получившие широкое распространение не только в дисплейной технике, но и в других областях оптоэлектроники, основаны на классическом эффекте Фредерикса [1], пионерские исследования которого были проведены советскими учеными еще в 30-х годах прошлого столетия. Данный эффект, по сути, представляет собой переориентацию жидкого кристалла под действием внешних сил (электрического поля, магнитного поля и др.). Основными элементами электрооптической ЖК-ячейки являются две стеклянные подложки с прозрачными ИТО электродами на внутренних сторонах и тонкий (порядка 5–30 мкм) слой жидкого кристалла между ними (рис. 1). В исходном состоянии необходимая ориентация жидкого кристалла задается специальной обработкой поверхности подложек. В промышленных технологиях для этого обычно используют слой поверхностно-активного вещества (ориетанта, сурфактанта), который предварительно наносят на ИТО электроды. Комплекс физико-химических взаимодействий молекул ЖК с сурфактантом определяет жесткое поверхностное сцепление жидкого кристалла с заданным углом ориентации директора ЖК относительно подложки. На рис. 1 слева показана гомеотропная (нормальная, перпендикулярная) ориентация

¹ Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ № 12-03-00816, 24.29 и 24.32 Президиума РАН; № 30 СО РАН; ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

нематического ЖК. Если такая ячейка помещена между скрещенными поляризаторами, то свет не может пройти через эту систему, так как отсутствует двулучепреломление (свет идет вдоль оптической оси жидкого кристалла). В данной геометрии перехода Фредерикса используются нематик с отрицательной диэлектрической анизотропией $\Delta\epsilon < 0$ [2]. Это означает, что при воздействии электрического поля, приложенного к электродам (рис. 1, справа), директор (направление преимущественной ориентации молекул) переориентируется на 90° в планарное (тангенциальное) состояние, которое в результате возникающего двулучепреломления позволяет световому потоку пройти через систему скрещенных поляризаторов. Однако молекулы ЖК на межфазной границе сохраняют свою изначальную ориентацию, а вблизи поверхности реализуется резкий изгиб линий директора. После выключения поля упругие силы, нейтрализуя упругую деформацию директора, возвращают слой ЖК в гомеотропное состояние.

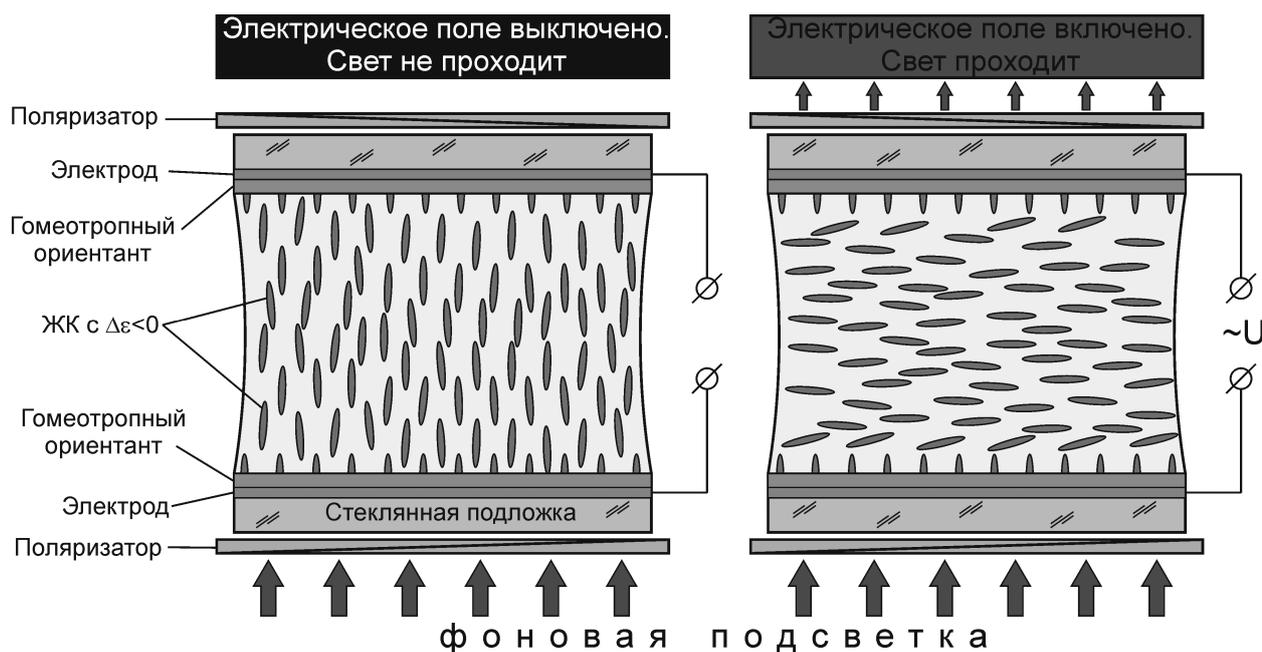


Рис. 1. Схема реализации классического ориентационного перехода Фредерикса для случая В-эффекта в электрооптической ячейке на основе нематического ЖК. Слева показано исходное состояние ЖК-слоя с гомеотропной ориентацией директора, обеспечиваемой специальным сурфактантом. Под действием электрического поля весь объем нематика (за исключением приповерхностных молекул ЖК) переориентируется в планарное состояние, что обеспечивает прохождение света через ячейку со скрещенными поляризаторами

Таким образом, отметим главные отличительные особенности классического эффекта Фредерикса. В этом случае внешнее электрическое поле воздействует на весь объем ЖК, переориентируя его в новое состояние, но не изменяет структуру межфазной границы. После выключения поля силы поверхностного взаимодействия восстанавливают исходную конфигурацию директора в объеме ЖК.

Способы модификации поверхностного сцепления для управления жидкими кристаллами

Концептуально иной подход к управлению жидкокристаллическими материалами развивается на основе локальных переходов Фредерикса [3], представляющих собой трансформацию объемной ориентации ЖК вследствие изменения баланса ориентирующего воздействия различных поверхностных сил. Типичным примером является переориентация слоя нематика, отделенного аморфной пленкой толщиной около 10 нм от кристаллической подложки [4]. При этом ориентирующее действие пленки и подложки должно быть различным, например, планарным и гомеотропным. Варьируя температуру, можно изменить баланс ориентирующих сил, и в результате этого переориентируется весь слой жидкого кристалла.

В принципе, управляющим фактором может служить не только температура, но и другие внешние воздействия различной физической природы: оптическое излучение, магнитное поле и т.д. Однако для создания оптоэлектронных элементов и устройств более всего востребованы спо-

собы модификации граничных условий с применением электрического поля. Для этого, например, было предложено использовать подложки, покрытые сегнетоэлектрическим жидкокристаллическим полимером в качестве электроуправляемого ориентирующего слоя [5]. Азимутальная (в плоскости подложки) переориентация директора в жидкокристаллическом полимере при изменении полярности приложенного напряжения вызывает соответствующее ориентационное превращение в объеме нематика, граничащего с такой подложкой.

Модулятор света на основе жидких кристаллов с ионно-сурфактантным управлением

В развитие концепции управляемой перестройки граничных условий был предложен метод переориентации жидких кристаллов с использованием эффекта модификации поверхностного сцепления ЖК за счет формирования и разрушения наноразмерных слоев ионных сурфактантов под действием электрического поля [6–9]. Впервые данный метод был реализован для композитных пленок, структура которых представляет собой ансамбль капель нематических ЖК, капсулированных в полимерной матрице. В настоящей работе ионно-сурфактантный метод развит для электрооптических ячеек с использованием монослоя нематика. На рис. 2 схематически показаны конструкция ячейки и принцип ее работы. Основные элементы конструкции аналогичны устройству, представленному на рис. 1, а это означает, что сборка новых устройств может осуществляться на уже имеющихся производственных линиях, потребовав лишь небольшого изменения технологических регламентов.

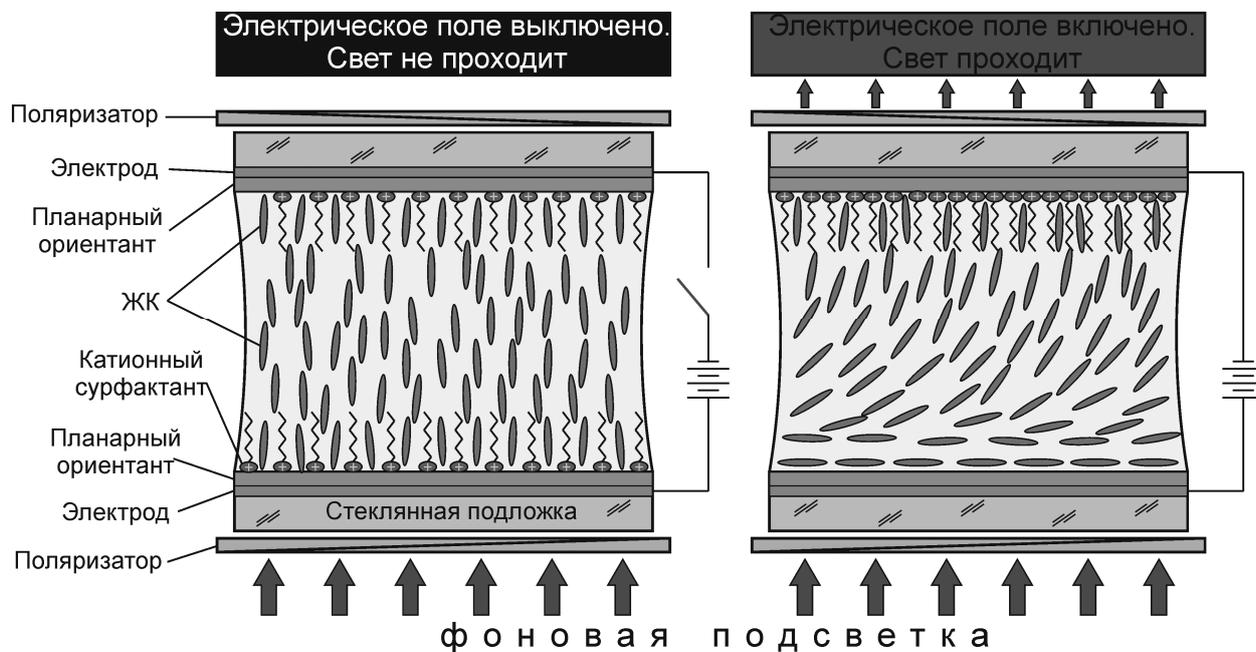


Рис. 2. Схема эффекта электроуправляемой ионной модификации поверхностного сцепления в инверсной моде для монослоя нематического ЖК и переключения оптического состояния ячейки

Принципиальное отличие нового подхода заключается в использовании комбинации двух ориентантов: планарного, в виде полимерной пленки поливинилового спирта (ПВС), предварительно нанесенной на ITO-электрод и обработанной однонаправленным натиранием, и гомеотропного катионного сурфактанта цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). Структура молекулы ЦТАБ показана на рис. 3. Растворяясь в жидком кристалле, молекулы сурфактанта распадаются на анионы брома, не проявляющие поверхностно-активных свойств, и катионы ЦТА⁺, которые адсорбируются на поверхности ПВС-пленки. В силу своей структуры катионы ЦТА⁺ ориентируются так, что их ионный фрагмент с атомом азота максимально приближен к границе раздела, а длинная алкильная цепочка направлена перпендикулярно поверхности, углубляясь в объем жидкого кристалла (рис. 2, слева). Вследствие этого мономолекулярная пленка ионного сурфактанта способна блокировать ориентирующее действие со стороны планарного ориентанта и задать гомеотропное упорядочение всему слою жидкого кристалла в исходном состоянии. Такое структурное упорядо-

чение нематического ЖК, как указывалось выше, препятствует прохождению света через систему скрещенных поляризаторов.

Под действием постоянного электрического поля катионы ЦТА⁺ перемещаются от анода к катоду, освобождая приэлектродный слой планарного ориентанта (рис. 2, справа) на одной из подложек. В результате этого жидкий кристалл здесь переориентируется планарно, под азимутальным углом 45° к скрещенным поляризаторам и в слое нематика образуется гибридная, гомеопланарная конфигурация директора, позволяющая свету пройти через ячейку.

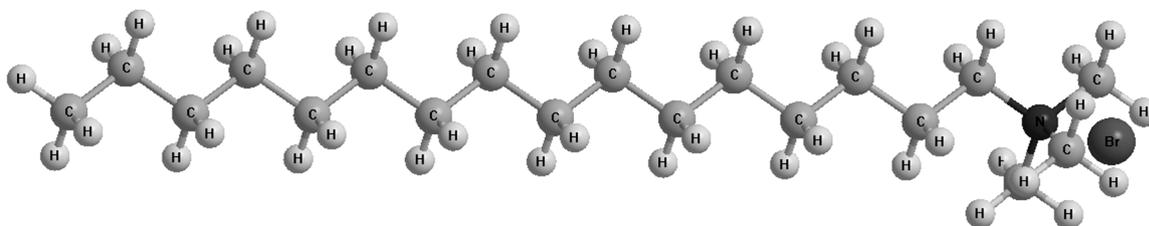


Рис. 3. Структура молекулы катионного сурфактанта цетилтриметиламмоний бромида $C_{19}H_{42}NB_{r}$

Динамика оптического отклика, характерная для разработанного электрооптического устройства, показана на рис. 4. В исходном состоянии светопропускание было на нулевом уровне. К электродам ячейки прикладывался монополярный электрический импульс прямоугольной формы с варьируемой амплитудой. Как видно, процесс переориентации является пороговым с величиной критического поля около 2,55 В, а для $U = 3,2$ В уже наблюдается насыщение светопропускания. Наблюдаемые осцилляции интенсивности объясняются изменением разности фаз поляризованных компонент света в оптически одноосной среде, помещенной между скрещенными поляризаторами [10]. Показано, что разработанный метод может быть эффективно использован для нематиков, как с $\Delta\epsilon > 0$ (ЖК 5ЦБ), так и с $\Delta\epsilon < 0$ (ЖК МББА). Следует отметить, что процессы переключения не отличаются высоким быстродействием – времена включения и выключения составляют примерно одну-две секунды, что является следствием диффузного механизма перемещения иононосителей, в основном определяющего времена задержки оптического отклика. С другой стороны, несомненным преимуществом разработанных устройств является низкое управляющее напряжение, что

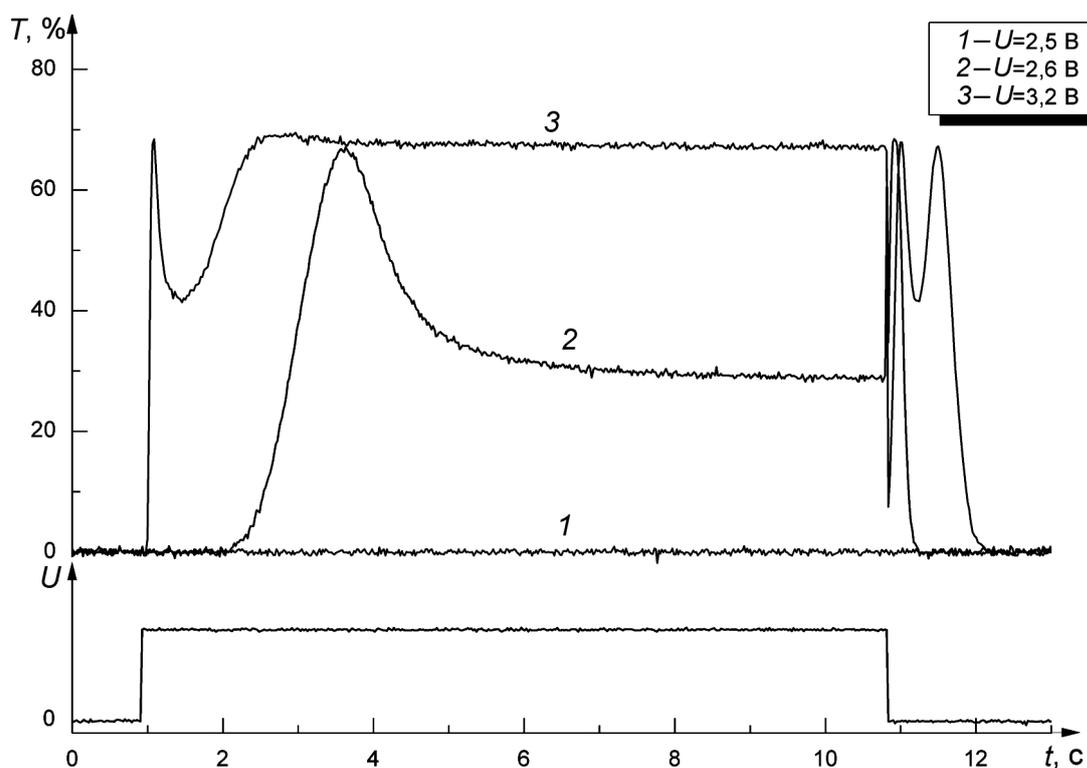


Рис. 4. Осциллограммы оптического отклика (вверху) ячейки с использованием ЖК 5ЦБ, допированного ЦТАБ, на прямоугольные импульсы (внизу) электрического поля различной амплитуды U

весьма востребовано для современных информационных технологий, нацеленных на миниатюризацию и энергоэффективность электронной техники.

Эффекты бистабильности в электрооптических устройствах на основе жидких кристаллов с ионно-сурфактантным управлением

Еще один путь для снижения энергопотребления – создание бистабильных электрооптических материалов. В этом направлении проведены специальные исследования эффектов бистабильности в композитных пленках, представляющих собой ансамбли капель нематиков или холестерических жидких кристаллов (ХЖК), капсулированных в полимерной матрице. Обнаружено, что в каплях нематиков, а еще более эффективно в каплях слабозакрученных холестериков реализуются мультистабильные структурные состояния при воздействии биполярных электрических сигналов (рис. 5). Объяснить стабильность новых состояний можно перераспределением плотности ионов на поверхности капель при воздействии управляющего поля определенной формы и амплитуды с последующей фиксацией неоднородных граничных условий за счет адсорбции молекул сурфактанта.

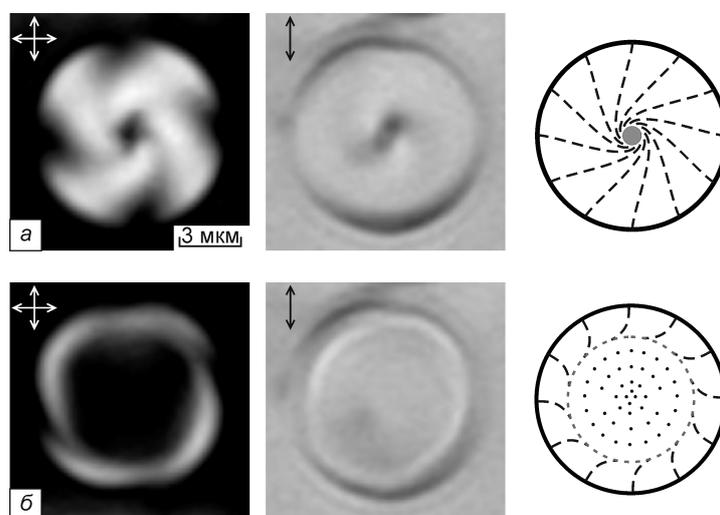


Рис. 5. Микрофотографии капли холестерика в исходном состоянии (а) и после воздействия биполярного импульса электрического поля (б), направленного перпендикулярно плоскости рисунка. Слева – фотография в скрещенных поляризаторах, в центре – при выключенном анализаторе, справа – ориентационные структуры в центральном сечении капель: а – закрученная радиальная конфигурация, б – практически однородная структура за исключением небольшого участка в области экватора

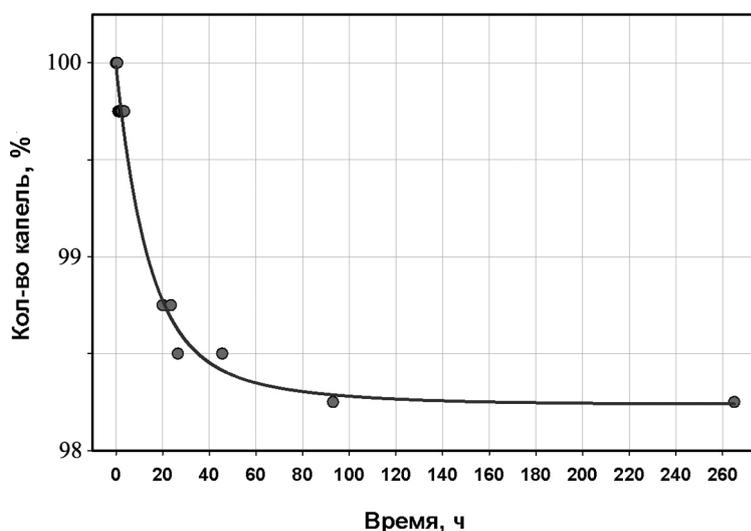


Рис. 6. Динамика спонтанной релаксации капель ХЖК с ЦТАБ из квазиоднородной структуры в радиальную

Сформированные под действием поля новые состояния отличаются хорошей стабильностью. Как видно на рис. 6, из 100 % капель, перешедших в затемненное состояние с квазиоднородным полем директора, лишь менее 2 % самопроизвольно релаксируют в исходную структуру в течение первых 90 ч наблюдения, после этого структура капель остается практически неизменной.

Заключение

В данной работе обсуждается новый метод управления жидкокристаллическими материалами, основанный на изменении граничных условий за счет электрически

контролируемого формирования или разрушения наноразмерных слоев поверхностно-активных ионов. Метод применим как для композитных микроструктурированных материалов, представляющих собой капельные дисперсии ЖК в полимерной пленке, так и для монослоев жидких кристаллов. Следует отметить, что предложенный метод по параметру быстродействия уступает известным способам управления. Однако достоинствами метода являются низкое управляющее напряжение, малое энергопотребление (в случае использования мультстабильных структур), а также отсутствие ограничений при выборе жидких кристаллов, связанных с величиной и знаком диэлектрической анизотропии. По совокупности этих характеристик ионно-сурфактантный метод управления имеет высокий потенциал для практического использования. Развитие данного подхода приведет к созданию принципиально новых ЖК-материалов и устройств, способных существенно расширить функциональные возможности современной оптоэлектронной техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freedericksz V.K. and Zolina V. // *Trans. Far. Soc.* – 1933. – V. 29. – P. 919–930.
2. Blinov L.M. and Chigrinov V.G. *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials.* – New York: Springer Verlag, 1993. – 464 p.
3. Dubois-Violette E. and De Gennes P.G. // *J. Phys. Lett.* – 1975. – V. 36. – P. L-255–L-258.
4. Ryschenkow G. and Kleman M. // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 64. – P. 404–412.
5. Komitov L., Helgee B., Felix J., and Matharu A. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 023502.
6. Зырянов В.Я., Крахалев М.Н., Прищепа О.О., Шабанов А.В. // *Письма в ЖЭТФ.* – 2007. – Т. 86. – № 6. – С. 440–445.
7. Zyryanov V.Ya., Krakhalev M.N., and Prishchepa O.O. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – V. 489. – P. 273/[599]–279[605].
8. Зырянов В.Я., Крахалев М.Н., Прищепа О.О., Шабанов А.В. // *Письма в ЖЭТФ.* – 2008. – Т. 88. – № 9. – С. 688–692.
9. Krakhalev M.N., Prishchepa O.O., and Zyryanov V.Ya. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2009. – V. 512. – P. 152/[1998]–157/[2003].
10. Борн М., Вольф Э. *Основы оптики.* – М.: Наука, 1973. – 721 с.

*Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярский научный центр, СО РАН, Поступила в редакцию 17.07.13.
г. Красноярск, Россия

**Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева,
г. Красноярск, Россия

***Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
E-mail: zyr@iph.krasn.ru; gard@iph.krasn.ru

Зырянов Виктор Яковлевич, д.ф.-м.н., профессор, зам. директора;
Сутормин Виталий Сергеевич, аспирант;
Крахалев Михаил Николаевич, к.ф.-м.н., науч. сотр.;
Гардымова Анна Петровна, к.т.н., ассистент;
Прищепа Оксана Олеговна, к.ф.-м.н., науч. сотр.;
Шабанов Александр Васильевич, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.