

УДК 532.783

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ИОННО-СУРФАКТАНТНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ

© 2017 г. В. Я. Зырянов<sup>1, \*</sup>, В. С. Сутормин<sup>1</sup>, М. Н. Крахалев<sup>1, 2</sup>,  
А. П. Гардымова<sup>2</sup>, О. О. Прищепа<sup>1, 2</sup>, А. В. Шабанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук” Институт физики имени Л.В. Киренского, Красноярск Академгородок

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск

\*E-mail: zyr@iph.krasn.ru

Обсуждается концептуально новый подход к разработке методов управления жидкими кристаллами, основанный на эффектах модификации поверхностного сцепления. Представлен краткий обзор работ авторского коллектива по развитию ионно-сурфактантного способа управления жидкокристаллическими материалами, базирующийся на эффекте электрически индуцированной модификации граничных условий ионами поверхностно-активных веществ.

DOI: 10.7868/S0367676517050313

### ВВЕДЕНИЕ

Все известные на сегодняшний день жидкокристаллические устройства [1], получившие широкое распространение в различных областях оптоэлектроники, особенно в дисплейной технике, основаны на классическом эффекте Фредерикса [2]. Данный эффект представляет собой переориентацию практически всего объема жидкого кристалла (ЖК) под действием внешних сил (электрического или магнитного полей). Следует особо отметить, что при этом приповерхностный слой ЖК сохраняет свою изначальную ориентацию. После выключения поля воздействие поверхности восстанавливает исходную конфигурацию директора в объеме ЖК.

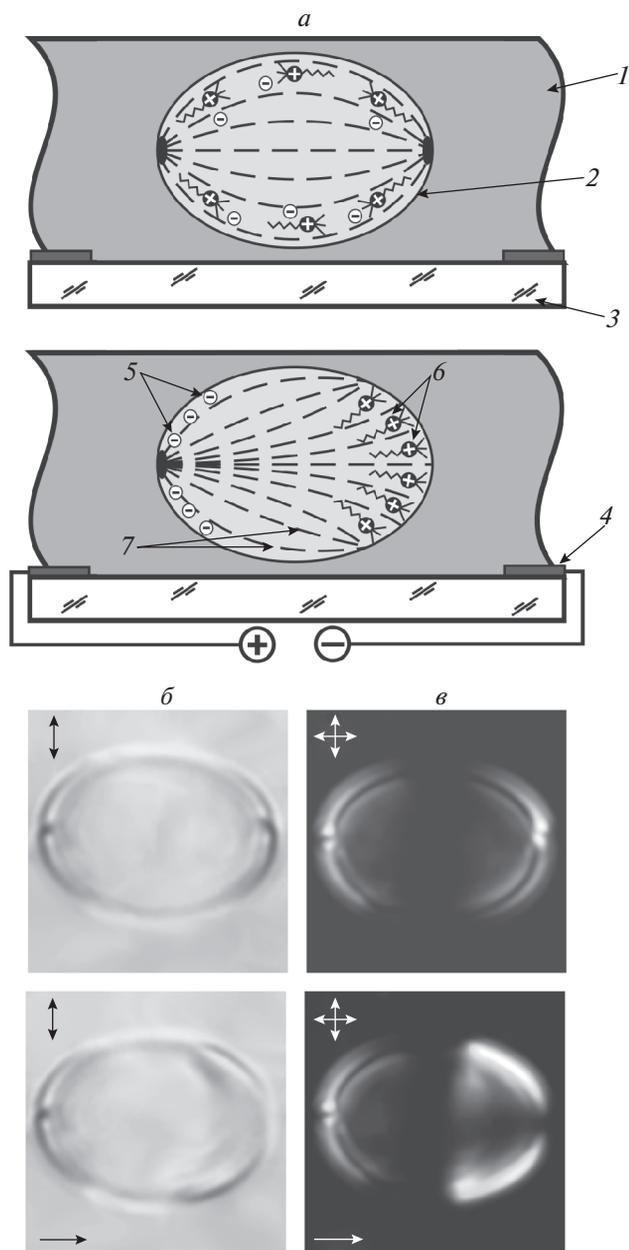
Концептуально иной подход к управлению жидкокристаллическими материалами развивается на основе переходов поверхностного сцепления (*anchoring transition*) [3, 4], обусловленных изменением суммарного ориентирующего воздействия различных поверхностных сил, что, в свою очередь, приводит к переориентации всего объема ЖК. Примером является переориентация слоя нематика, отделенного аморфной пленкой толщиной около 10 нм от кристаллической подложки [4]. При этом ориентирующее действие пленки и подложки было различным, в данном случае планарным и гомеотропным соответственно. Варьируя температуру либо воздействия оптическим излучением, магнитным или электрическим полем, можно изменить баланс ориентирующих сил, и в результате этого могут реализоваться пе-

реходы поверхностного сцепления. Для создания оптоэлектронных материалов и устройств на их основе более всего востребованы способы 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.

Нами был предложен и реализован метод переориентации жидких кристаллов с использованием эффекта модификации поверхностного сцепления ЖК за счет изменения концентрации ионных сурфактантов в приповерхностном слое под действием электрического поля.

### ОРИЕНТАЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КАПЛЯХ ЖК

Исследованы пленки капсулированного полимером жидкого кристалла (КПЖК пленки) изготовленные на основе нематика 4-н-пентил-4-цианобифенил (5ЦБ), допированного катионным сурфактантом цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), задающим при определенных концентрациях гомеотропные граничные условия. Ориентирующая способность сурфактанта зави-



**Рис. 1.** *a* – схема эффекта электроуправляемой ионной модификации граничных условий и соответствующие текстурные изменения в капле нематика; 1 – полимерная матрица, 2 – капля ЖК, 3 – стеклянная подложка, 4 – электрод, 5 – ионы  $B\Gamma^-$ , 6 – ионы  $\text{ЦТА}^+$ , 7 – линии поля директора. Микрофотографии капли ЖК: *б* – сделанные с выключенным анализатором и *в* – в скрещенных поляризаторах. Верхний ряд – электрическое поле выключено, нижний ряд – поле включено. Направления поляризаторов показаны двойными стрелками, направление поля – одинарной стрелкой.

сит от плотности упаковки поверхностно-активных ионов  $\text{ЦТА}^+$ , определяемой, в том числе, концентрацией ЦТАБ в ЖК. Граничные условия определяются преимущественно полимерной матрицей

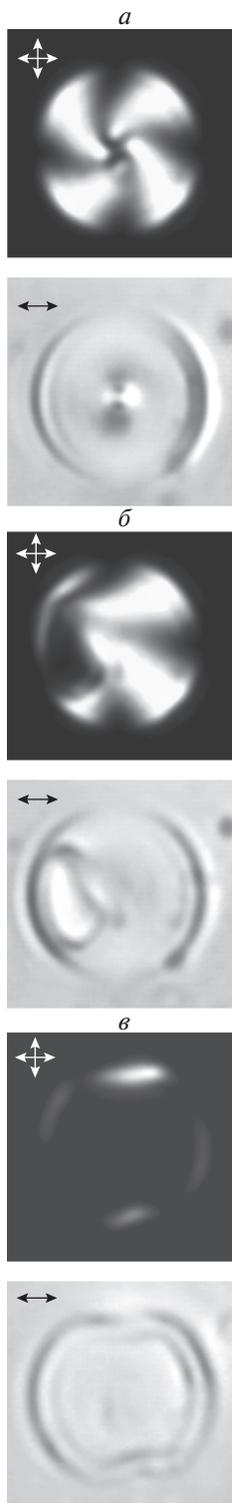
(тангенциальные граничные условия) при низкой концентрации сурфактанта и задаются сурфактантом (гомеотропные условия) при его более высокой концентрации. Для исследуемых образцов на основе поливинилового спирта (ПВС) тангенциальные граничные условия сохраняются вплоть до концентрации сурфактанта в 5ЦБ 0.8%, гомеотропные граничные условия формируются при концентрации более 1.2%, а в диапазоне между этими концентрациями реализуются промежуточные состояния. Воздействием постоянного электрического поля можно пространственно перераспределить ионы в капле ЖК, что приводит к локальному изменению концентрации поверхностно-активных катионов  $\text{ЦТА}^+$  и, как следствие, изменению граничных условий на части поверхности капли [6, 7] (рис. 1).

Модификация поверхностного сцепления вызывает трансформацию ориентационной структуры в объеме ЖК каплей (рис. 1, нижний ряд) и, следовательно, изменение оптических свойств композита. Обнаружена и исследована инверсная мода эффекта электроуправляемой модификации межфазных границ нанослоем ионного сурфактанта [8, 9], реализуемая при более высокой концентрации ЦТАБ. В этом случае под действием электрического поля часть межфазной границы освобождается от  $\text{ЦТА}^+$ , что приводит к восстановлению на данном участке поверхности капли тангенциальных граничных условий, задаваемых полимерной матрицей. Получены динамические характеристики отклика КПЖК пленок с ионно-сурфактантным управлением, работающим в инверсном режиме [10]. Данный метод управления обеспечивает малую величину управляющего поля, примерно на порядок меньшую, чем требуется для переориентации каплей ЖК классическим методом.

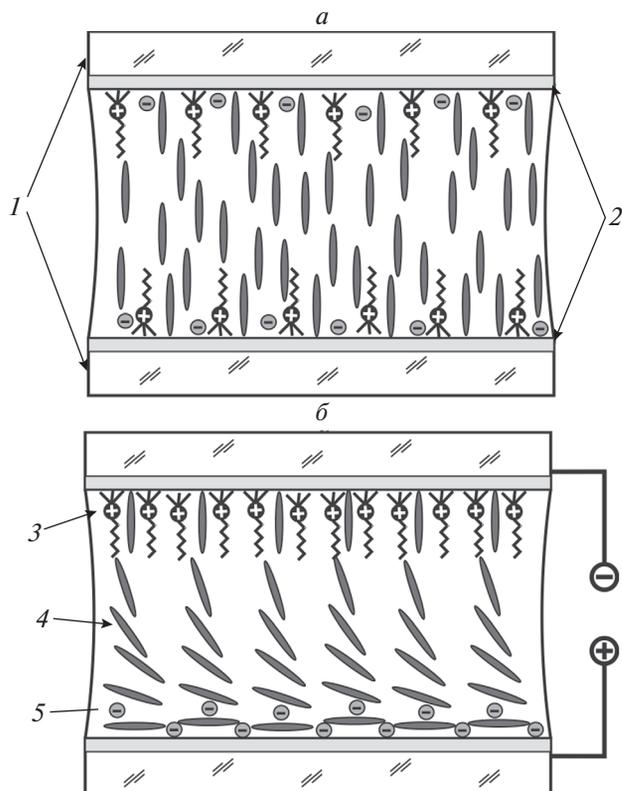
Ионно-сурфактантный способ управления ориентационной структурой в приложении к каплям слабо закрученного нематика (холестерика), показал возможность реализации эффекта структурной и оптической бистабильности, обусловленный модификацией граничных условий [11]. В этом случае, варьируя величину и форму электрического сигнала, можно переключать ориентационную структуру каплей холестерика между стабильными радиальной (рис. 2*a*) и аксиальной (рис. 2*в*) конфигурациями, через промежуточные метастабильные состояния (рис. 2*б*).

## ОРИЕНТАЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОЕ ЖК

Электрически индуцированная ионная модификация поверхностного сцепления для управления ориентационной структурой может быть реализована для слоя нематика. В этом случае используется ЖК-ячейка с нематиком, допиро-



**Рис. 2.** Микрофотографии капли закрученного нематика (холестерика), допированного ЦТАБ: *a* – сделанные до воздействия электрического поля, *б* – после воздействия поля, направленного слева направо, и *в* – после следующего воздействия поля, направленного справа налево. Направления поляризаторов показаны двойными стрелками. Скрещенные стрелки показаны на фотографиях, сделанных в скрещенных поляризаторах указанной направленности. Одиночная стрелка показана на фотографиях, сделанных при выключенном анализаторе.



**Рис. 3.** Схема эффекта электроуправляемой ионной модификации поверхностного сцепления для слоя ЖК: *a* – электрическое поле выключено, катионы ЦТАБ<sup>+</sup>, адсорбированные на подложках, задают гомеотропную ориентацию ЖК; *б* – электрическое поле включено, на нижней подложке полимерная пленка формирует планарное сцепление. 1 – Стеклоподложки с ITO электродами, 2 – ориентирующие пленки, 3 – ионы ЦТАБ<sup>+</sup>, 4 – молекулы ЖК, 5 – ионы Br<sup>-</sup>.

ваным ЦТАБ. В исходном состоянии сурфактант распределяется одинаково на обеих подложках и, при достаточной концентрации, задает гомеотропное сцепление. В результате в ячейке формируется гомеотропная ориентация ЖК (рис. 3а). Под действием электрического поля на одной из подложек уменьшается концентрация поверхностно-активных ионов ЦТАБ<sup>+</sup>, что приводит к изменению граничных условий на подложке и формированию на ней тангенциальных условий сцепления. Изменение граничных условий приводит к переориентации директора во всем объеме ячейки (рис. 3б) и формированию гибридной гомеопланарной структуры [12]. Данный ориентационный переход имеет пороговый характер и в определенном диапазоне управляющих напряжений происходит без возникновения электродинамической неустойчивости. Анализ электрооптического отклика ЖК ячейки показал, что процессы переключения имеют сложный характер, обусловленный совместным действием различных ориентиру-

ющих факторов: изменением граничных условий, ориентирующим влиянием движущихся ионов, действием некомпенсированного электрического поля на объем ЖК.

Для перехода гомеотроп–гомеопланар можно выделить три характерных времени оптического отклика ЖК-ячейки [13]: время задержки, время включения и время релаксации. Время задержки, определяемое как время между включением электрического поля и началом оптического отклика, быстро уменьшается с увеличением напряжения. Время включения – интервал между включением электрического поля и выходом светопропускания на насыщение изменяется с ростом управляющего напряжения немонотонно. Время выключения, определяемое как интервал между выключением импульса и возвращением светопропускания в исходное состояние, с ростом напряжения сначала резко увеличивается, а затем выходит на насыщение. Для данного перехода временные характеристики переключения относительно большие: порядка долей секунд. Для уменьшения времени отклика нами была предложена и реализована быстродействующая ЖК-ячейка с оригинальным ориентационным переходом между гомеопланарной и закрученной конфигурациями директора [14, 15]. Такой ориентационно-структурный переход позволил уменьшить времена оптического отклика ячейки вплоть до десятков микросекунд.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионно-сурфактантный метод применим как для композитных материалов, представляющих собой капельные дисперсии ЖК в полимерной пленке, так и для слоев жидких кристаллов. Следует отметить, что предложенный метод по параметру быстродействия уступает известным способам управления на основе эффекта Фредерикса. 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. Раз-

витие данного подхода способно привести к созданию принципиально новых ЖК материалов и устройств, способных существенно расширить функциональные возможности современной оптоэлектронной техники.

Работа выполнена частично при поддержке РФФИ и Правительства Красноярского края (грант № 16-42-240704 p\_a), РФФИ (гранты № 15-02-06924 и 16-53-00073), а также РАН (грант № 0358-2015-0010 комплексной программы П.2Р).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blinov L.M., Chigriniv V.G.* Electrooptic effects in liquid crystal materials. N. Y.: Springer, 1994. 464 p.
2. *Freedericksz V.K., Zolina V.* // Trans. Far. Soc. 1933. V. 29. P. 919.
3. *Dubois-Violette E., De Gennes P.G.* // J. de Phys. Lett. 1975. V. 36. № 10. L-255.
4. *Ryschenkow G., Kleman M.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 1. P. 404.
5. *Komitov L., Helgee B., Felix J., Matharu A.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. 023502.
6. *Зырянов В.Я., Крахалев М.Н., Прищепина О.О., Шабанов А.В.* // Письма в ЖЭТФ. Вып. 6. 2007. Т. 86. С. 440.
7. *Zyryanov V.Ya., Krakhalev M.N., Prishchepa O.O.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. V. 489. P. 273/[599].
8. *Зырянов В.Я., Крахалев М.Н., Прищепина О.О., Шабанов А.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. Вып. 9. С. 688.
9. *Krakhalev M.N., Prishchepa O.O., Zyryanov V.Ya.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2009. V. 512. P. 152/[1998].
10. *Крахалев М.Н., Лойко В.А., Зырянов В.Я.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 1. С. 72.
11. *Гардымова А.П., Зырянов В.Я., Лойко В.А.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 17. С. 35.
12. *Сутормин В.С., Крахалев М.Н., Прищепина О.О., Зырянов В.Я.* // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. Вып. 8. С. 562.
13. *Сутормин В.С., Крахалев М.Н., Зырянов В.Я.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 13. С. 1.
14. *Sutormin V.S., Krakhalev M.N., Prishchepa O.O., Lee W., Zyryanov V.Y.* // Opt. Mater. Express. 2014. V. 4. № 4. P. 810.
15. *Timofeev I.V., Gunyakov V.A., Sutormin V.S., Myslivets S.A., Arkhipkin V.G., Vetrov S.Ya., Lee W., Zyryanov V.Ya.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 92. 052504.