

АНОМАЛЬНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ ПЛЕНОК ФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

П.О.Андреева, В.К.Долганов¹⁾, К.П.Мелетов

*Институт физики твердого тела
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 5 августа 1997 г.

Обнаружена аномальная ориентация ферроэлектрических жидких кристаллов в электрическом поле. Плоскости наклона молекул ориентируются в направлении, параллельном направлению электрического поля. Аномальная ориентация наблюдается в свободно подвешенных пленках выше температуры объемного фазового перехода смектик-С* – смектик-А. Эффект объясняется возникновением в пленке гигантской флексоэлектрической поляризации, превосходящей в 10^4 раз флексоэлектрическую поляризацию в объемных жидкокристаллических образцах.

PACS: 60.30.-v, 64.70.Md, 68.15.+e

Ферроэлектрические жидкие кристаллы ($Sm-C^*$) имеют слоистую структуру, каждый слой представляет из себя двумерную жидкость с длинными осями хиральных молекул, наклоненных к нормали смектических слоев [1,2]. Спонтанная поляризация P_0 в смектическом слое перпендикулярна плоскости наклона молекул (P_0 параллелен вектору $[z \times n]$, z – нормаль к смектической плоскости, n – директор, то есть направление преимущественной ориентации длинных осей молекул). Хиральность молекул вызывает поворот плоскости наклона молекул (и, соответственно, поворот спонтанной поляризации) в соседних смектических слоях, что приводит к отсутствию макроскопической поляризации в образцах, больших по сравнению с шагом геликоидальной спирали. Если размер образца в направлении нормали к смектической плоскости меньше шага спирали или к кристаллу приложено электрическое поле, достаточное для раскрутки спирали, ферроэлектрический жидкий кристалл имеет макроскопическую спонтанную поляризацию P_0 . Наличие спонтанной поляризации P_0 , возможность ориентирования ферроэлектрических жидких кристаллов в слабых электрических полях и, в связи с этим, многочисленные технические приложения вызывают повышенный интерес к исследованию ферроэлектрических жидкокристаллических структур. Подчеркнем еще раз, что в электрическом поле полярная ось ферроэлектрического жидкого кристалла должна ориентироваться вдоль поля, плоскость наклона молекул в смектических слоях – перпендикулярно направлению поля. Это следует из симметрии ферроэлектрического жидкого кристалла и подтверждено в многочисленных экспериментах.

В настоящей работе обнаружено, что в свободно подвешенных пленках выше температуры объемного фазового перехода $Sm-C^* - Sm-A$ происходит скачкообразное изменение направления ориентации молекул. Если при низких температурах электрическое поле ориентирует ферроэлектрическую пленку так

¹⁾ e-mail: dolganov@issp.ac.ru

же, как и объемный образец, то при высокой температуре ориентация изменяется на 90° : плоскости наклона молекул ориентируются вдоль поля. Переориентация структуры связывается нами с возникновением в пленке anomalно большой флексоэлектрической поляризации P_f , направленной перпендикулярно спонтанной ферроэлектрической поляризации P_0 .

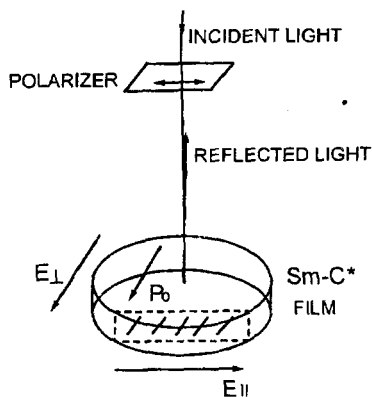


Рис.1. Взаимное расположение ферроэлектрической пленки и оптической части установки. Ориентация молекул в пленке показана для случая, когда пленка находится в низкотемпературной области Sm-C* фазы и к ней приложено электрическое поле E_{\perp} . P_0 – вектор ферроэлектрической поляризации

Измерения проведены в ферроэлектрическом жидком кристалле *n*-нонилоксибензилиден-*n*'-амино-2-метилбутилциннамате (НОБАМБЦ), имеющем в объемном образце следующую последовательность фазовых переходов: Sm-N* (76°C) – Sm-C* (91°C) – Sm-A (116°C) – I (изотропная жидкость). Переход Sm-C* – Sm-A – фазовый переход второго рода. Часть измерений проведена на ферроэлектрическом жидком кристалле *n*-децилоксибензилиден-*n*'-амино-2-метилбутилциннамате (ДОБАМБЦ), образующем те же жидкокристаллические фазы, что и НОБАМБЦ. Пленки располагались в 6-миллиметровом отверстии стеклянной пластины. В свободно подвешенных пленках плоскости смектических слоев параллельны поверхности пленки. Оптическое отражение от пленок измерялось в геометрии "назад" (рис.1). Электрическое поле (3В/см) могло быть приложено к пленке в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Толщина пленок (при числе смектических слоев $N > 12$) определялась из спектральной зависимости оптического отражения в фазе Sm-A [3]:

$$I(\lambda) = \frac{(n^2 - 1)^2 \sin^2(2\pi n N d / \lambda)}{4n^2 + (n^2 - 1)^2 \sin^2(2\pi n N d / \lambda)}, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние ($d \approx 3.2$ нм в фазе Sm-A НОБАМБЦ), $n = 1.48$ ($\lambda = 630$ нм) – показатель преломления. Для тонких пленок спектральная зависимость отражения практически не зависит от толщины:

$$I(\lambda) \approx N^2 d^2 \pi^2 (n^2 - 1)^2 / \lambda^2. \quad (2)$$

В этом случае количество смектических слоев определялось из относительной интенсивности отражений у пленок с различным числом слоев $I(N) \sim N^2$. Для приготовления пленок нужной толщины использовался эффект послойного утоньшения при нагреве выше температуры объемного фазового перехода жидкий кристалл – изотропная жидкость [4–6].

В свободно подвешенных пленках переход в фазу Sm-A сдвинут в область более высоких температур по отношению к переходу в объемном образце

[7-9]. В настоящей работе в области температур Sm-C* и при переходе в фазу Sm-A измерялось оптическое отражение (I_{\parallel} , I_{\perp}) для направлений электрического поля, параллельного (E_{\parallel}) и перпендикулярного (E_{\perp}) плоскости поляризации света. Этот метод позволял регистрировать различие интенсивностей при переключении направления электрического поля $\sim 10^{-3}$. Оптическая анизотропия в плоскости пленки связана с наклоном длинных осей молекул в Sm-C*. Показатель преломления $n_o = n_{\perp}$ в направлении, перпендикулярном плоскости наклона молекул, практически не зависит от температуры (n_o - обыкновенный показатель преломления). Показатель преломления для необыкновенного луча, $n_e > n_o$, изменяется с изменением угла наклона молекул θ . Измерение отражения для двух поляризаций является простым и прямым методом, определения как ориентации пленки, так и температурной зависимости в ферроэлектрической фазе n_e и полярного угла θ (θ - параметр порядка для фазового перехода Sm-C* - Sm-A). Если угол θ не постоянен в пленке, интенсивность оптического отражения для тонких пленок определяется среднеквадратичным углом наклона молекул $\bar{\theta}^2/N$ (усреднение по смектическим слоям пленки).

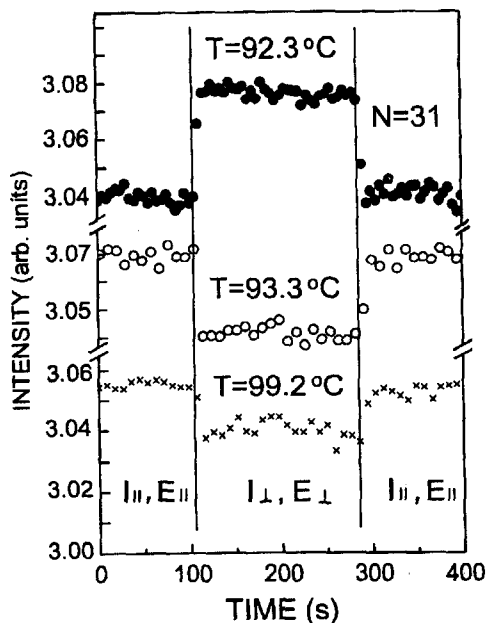


Рис.2. Интенсивности оптического отражения (I_{\perp} , I_{\parallel}) ферроэлектрической пленки ($N = 31$) при приложении электрического поля параллельного (E_{\parallel}) и перпендикулярного (E_{\perp}) направлению поляризации света ($\lambda = 630$ нм)

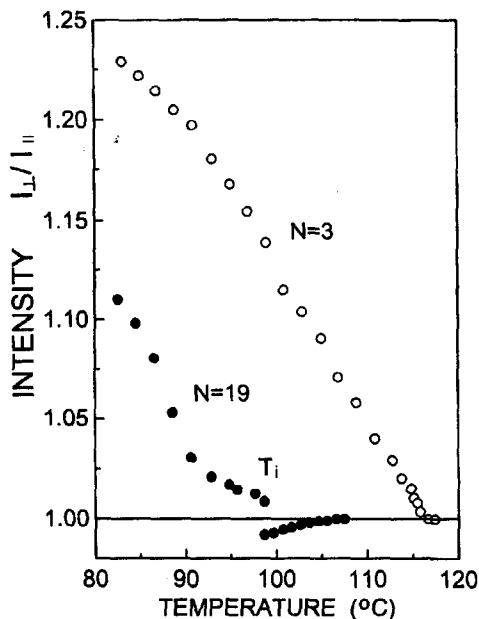


Рис.3. Температурные зависимости относительных интенсивностей оптического отражения I_{\perp}/I_{\parallel} для пленок толщиной 3 и 19 смектических слоев ($\lambda = 630$ нм)

Изменение интенсивности отражения от пленки при переключении направления электрического поля качественно отличаются при низкой и высокой температурах (рис.2, $N = 31$). При $T < 92.8^{\circ}\text{C}$ $I_{\perp} > I_{\parallel}$, что соответствует общепринятым представлениям о направлении спонтанной поляризации в Sm-C*: при ориентации P_0 вдоль направления электрического поля направлению,

перпендикулярному полю (плоскость наклона молекул в Sm-C*), соответствует больший показатель преломления n_e и, соответственно, больший коэффициент отражения I_{\perp} . При $T_i \approx 92.8^{\circ}\text{C}$ для обеих поляризаций происходит скачкообразное изменение интенсивностей отражения: интенсивность I_{\parallel} становится равной I_{\perp} , которую она имела при $T < T_i$, в то же время I_{\perp} уменьшается до величины I_{\parallel} при $T < T_i$. Выше этой температуры вплоть до перехода в Sm-A переключение поля $E_{\parallel} \rightarrow E_{\perp}$ приводит к уменьшению интенсивности отражения. Последнее означает, что плоскость наклона молекул ориентируется вдоль направления поля. На рис.3 приведена температурная зависимость относительной интенсивности отражения I_{\perp}/I_{\parallel} для пленок $N = 19$ и $N = 3$. Температура T_i , выше которой наблюдалась аномальная ориентация пленок, зависит от ее толщины и тем выше, чем тоньше пленка: для пленки 12 смектических слоев $T_i \approx 104^{\circ}\text{C}$, для толстых пленок T_i находится в непосредственной близости от температуры объемного фазового перехода ($T_i - T_c \approx 0.3^{\circ}\text{C}$ для $N = 50$). В сверхтонких пленках ($N = 3$, рис.3) мы не наблюдали аномальной ориентации.

Следует подчеркнуть, что обнаруженный эффект качественно отличается от ранее известной в ферроэлектрических жидких кристаллах переориентации на 180° направления спонтанной поляризации [10,11]. Такая переориентация не специфична для тонких пленок и наблюдается как в пленках, так и в объемных образцах, причем плоскость наклона молекул остается перпендикулярной направлениям спонтанной поляризации и электрического поля. В нашем же случае происходит разворот структуры на 90° по отношению к направлению внешнего поля.

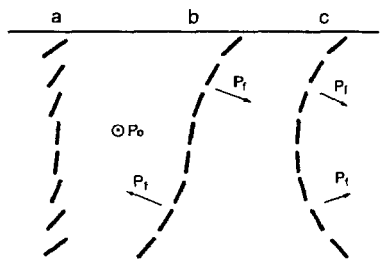


Рис.4. Ориентация молекул в смектической пленке ферроэлектрического жидкого кристалла: S – образная ориентация директора (а,б), С-образная ориентация директора (с). P_0 – спонтанная ферроэлектрическая поляризация, P_f – флексоэлектрическая поляризация

Уменьшение абсолютной величины $|I_{\perp}/I_{\parallel} - 1|$ при повышении температуры (рис.3) характеризует температурное изменение угла наклона молекул. При $T = 82^{\circ}\text{C}$ угол θ , определенный из наших данных, составляет величину 28° для пленки с $N = 3$ и 21° для $N = 19$. Скачок интенсивности отражения ($N = 19$) происходит при угле наклона молекул $\theta \approx 6^{\circ}$. Зависимость θ от толщины пленки связана с поверхностным упорядочением смектических слоев [7-9,12]. Поверхностное упорядочение наиболее сильно проявляется выше температуры объемного фазового перехода. В этой области температур угол θ существенно зависит от расстояния смектического слоя до поверхности [7-9]. По нашему мнению, изменение угла θ в смектических слоях может служить причиной аномальной ориентации пленки. На рис.4а,б схематически показана ориентация молекул в смектических слоях пленки ферроэлектрического жидкого кристалла. Изгиб директора должен привести к возникновению в плоскости наклона молекул флексоэлектрической поляризации P_f [1]:

$$P_f = e_1 n(\text{div}n) + e_3 [\text{rot}n] \times n. \quad (3)$$

Сопоставим величины спонтанной поляризации P_0 и индуцированной изгибом директора n флексоэлектрической поляризации P_f в области температур, где происходит переход к аномальной ориентации ($N = 19$, $\theta \approx 6^\circ$). Ферроэлектрическая поляризация P_0 при $\theta = 6^\circ$ составляет для веществ типа НОБАМБЦ величину порядка $1 \cdot 10^{-5}$ Кл/м² [13]. Типичная величина флексокоэффициентов ϵ_1, ϵ_3 в жидких кристаллах $10^{-10} - 10^{-12}$ Кл/м [2,14]. Для оценки величины P_f воспользуемся значением $\epsilon_3 = 10^{-11}$ Кл/м. При разности углов наклона молекул в поверхностном слое и в центре пленки $\Delta\theta = 0.2$ рад получим $P_f \approx 7 \cdot 10^{-5}$ Кл/м².

Проведенные оценки показывают, что в плоскости, перпендикулярной P_0 , может возникать флексоэлектрическая поляризация P_f , заметно превосходящая по величине спонтанную ферроэлектрическую поляризацию P_0 . Величина P_f в 10^4 раз превосходит флексоэлектрическую поляризацию в объемных жидкокристаллических образцах, что связано с существенно большим изгибом директора в пленке.

При S -образном изгибе директора (рис.4б) P_f в верхней и в нижней частях пленки направлены в разные стороны. Для не слишком тонкой пленки угол наклона молекул в центре пленки может стать достаточно малым (или нулевым) выше температуры объемного фазового перехода. В этом случае верхняя и нижняя части пленки могут ориентироваться независимо и станет возможен переход к C -образной ориентации директора (рис.4с) с флексоэлектрическими поляризациями, направленными в одну сторону. При $P_f > P_0$ более выгодна в электрическом поле C -образная ориентация, и $S \rightarrow C$ -переход приведет к 90-градусной переориентации плоскости угла наклона молекул.

Аномальная ориентация наблюдалась нами также в ферроэлектрическом жидком кристалле ДОБАМБЦ. Неоднородная ориентационная структура пленок, связанная со стабилизацией поверхностью наклона молекул и близостью фазового перехода в $Sm-A$, нематик или в изотропную фазу, типична для жидкокристаллических пленок. В связи с этим можно ожидать аномальной переориентации структур (вызванной переходами типа $S \rightarrow C$) в широком классе жидкокристаллических веществ.

Авторы выражают благодарность Е.И.Кацу, В.И.Марченко за полезные обсуждения. Работа была выполнена при поддержке РФФИ (грант 95-02-05343), ГНТП "Статистическая физика" и INTAS (94-4078).

1. П.Де Жен, *Физика жидких кристаллов*, М.: Мир, 1977 (P.G.de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1974).
2. С.А.Ликин, *Структурные превращения в жидких кристаллах*, М.: Наука, 1981.
3. М.Борн, Э.Вольф, *Основы оптики*, М.: Наука, 1970 (M.Born and E.Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, New York, 1964).
4. T.Stoebe, P.Mach and C.C.Huang, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1384 (1994).
5. E.I.Demikhov, V.K.Dolganov and K.P.Meletov, *Phys. Rev. E***52**, R1285 (1995).
6. V.K.Dolganov, E.I.Demikhov, R.Fouret and C.Gors, *Phys. Lett. A***220**, 242 (1996).
7. S.Heinekamp, R.A.Pelcovits, E.Fontes et al., *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1017 (1984).
8. S.M.Amador and P.S.Pershan, *Phys. Rev. A***41**, 4226 (1990).
9. Ch.Bahr, C.Booth, D.Fliegner and J.W.Goodby, *Phys. Rev. E***52**, 4612 (1995).
10. N.Mikami, R.Higuchi, T.Sakurai et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 833 (1986).
11. Ch.Bahr, C.Booth, D.Fliegner and J.W.Goodby, *Europhys. Lett.* **34**, 507 (1996).
12. V.K.Dolganov, E.I.Demikhov, R.Fouret and C.Gors, *ЖЭТФ* **111**, 949 (1997).
13. Б.И.Остревский, А.З.Рабинович, А.С.Сонин и др., *Письма в ЖЭТФ* **25**, 80 (1977).
14. Л.М.Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*, М.: Наука, 1978.