

# ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ И ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПРУГОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

А. В. Казначеев<sup>a\*</sup>, Е. П. Пожидает<sup>b\*\*</sup>

<sup>a</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>b</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 июля 2011 г.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование диэлектрической восприимчивости в зависимости от толщины слоя негеликоидального сегнетоэлектрического жидкого кристалла. Исследования проводились на внутренней ветви петли гистерезиса в области линейной зависимости поляризации от поля. Для объяснения экспериментальных результатов введено представление об эффективной толщине слоя, которая содержит характерный размер  $\xi$ , на который распространяется ориентирующее действие граничных поверхностей. Сопоставление результатов эксперимента и теории позволило определить величину  $\xi = 41$  мкм, энергию сцепления  $W = 2.8 \cdot 10^{-3} - 1.1 \cdot 10^{-2}$  Дж/м<sup>2</sup> и внутрислоевую константу упругости  $K'' \approx 1 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-7}$  Н.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время хорошо известны различные фазы жидких кристаллов (ЖК): нематическая, холестерическая и смектические фазы [1]. Все они состоят из молекул, имеющих форму палочек. За счет взаимодействия между такими молекулами возникает дальний ориентационный порядок, который приводит к анизотропии различных физических параметров.

Среди смектических фаз, в которых центры масс молекул расположены в плоскопараллельных слоях, в 1975 г. была обнаружена сегнетоэлектрическая  $C^*$ -фаза [2]. В этой фазе в каждом смектическом слое директор  $\mathbf{n}$  — направление преимущественной ориентации длинных осей молекул — наклонен на угол  $\theta$  относительно нормали к слою. Смектические слои  $C^*$ -фазы имеют точечную группу симметрии  $C_2$ . Ось второго порядка лежит в плоскости смектического слоя перпендикулярно плоскости наклона директора. Отсутствие плоскостей симметрии связано с хиральностью молекул  $C^*$ -фазы. Поэтому при

наличии у молекул дипольного момента возникает спонтанная поляризация  $\mathbf{P}_s$ , направленная вдоль полярной оси  $e_2$ . При переходе от слоя к слою полярный угол  $\theta$  остается постоянным, а азимутальный угол  $\varphi$ , задающий ориентацию директора в плоскости слоя, изменяется. В результате возникает геликоидальная структура поля директора и спонтанной поляризации. Такие сегнетоэлектрические  $C^*$ -фазы, открытые Мейером [2], называют геликоидальными.

Геликоидальная закрутка, возникающая вследствие хиральности молекул, может быть левой или правой. В 1981 г. Бересневым с соавторами была создана негеликоидальная сегнетоэлектрическая  $C^*$ -фаза [3], имеющая бесконечный шаг геликоида. Было показано, что в смесях смектиков  $C^*$ , у одного из которых спираль геликоида левая, а у второго — правая, в некотором интервале концентраций компонентов геликоидальная закрутка смеси компенсируется (шаг спирали расходится), в то время как спонтанная поляризация остается отличной от нуля. В настоящей работе рассматриваются только негеликоидальные сегнетоэлектрические ЖК ( $C^*$ ЖК).

В последние десятилетия интенсивно ведутся исследования физических свойств  $C^*$ ЖК. К этим свойствам относятся коэффициенты вязкости, кон-

\*E-mail: kazna@ineos.ac.ru

\*\*E-mail: epozhidev@mail.ru

станты упругости, энергия взаимодействия  $C^*$ ЖК с граничными поверхностями и др. [4, 5]. Кроме фундаментального значения физические характеристики  $C^*$ ЖК имеют важное практическое значение. Например, они необходимы при расчете работы электрооптических элементов [6].

К настоящему времени наиболее полно изученными физическими свойствами  $C^*$ ЖК являются спонтанная поляризация [7, 8], полярный угол  $\theta$  наклона директора [9], энергия сцепления директора с границами [10–12], коэффициенты вращательной вязкости  $\gamma_\theta$  и  $\gamma_\varphi$  [13], константы упругости  $K_\theta$  [14] и  $K_\varphi$  [15]. Однако в  $C^*$ ЖК существует гораздо больше коэффициентов вязкости [5] и констант упругости [5, 16]. В частности, в  $C^*$ ЖК должны существовать внутрислоевые константы упругости, связанные с искажением поля директора внутри отдельных слоев. В настоящее время данные об этих константах упругости отсутствуют.

В связи с этим в данной работе предпринята экспериментальная попытка оценки эффективной внутрислоевой константы упругости и энергии сцепления директора с границами для негеликоидального  $C^*$ ЖК. В основе нашего подхода лежит экспериментальное исследование толщинной зависимости диэлектрической восприимчивости плоских ячеек, заполненных  $C^*$ ЖК с планарной ориентацией (директор ориентирован в плоскости ячейки), в слабых электрических полях на внутренней ветви петли гистерезиса. В дальнейшем для краткости данную систему будем называть  $C^*$ ЖК-ячейкой.

В разд. 2 представлено теоретическое описание диэлектрической восприимчивости  $C^*$ ЖК-ячейки в слабых электрических полях на внутренней ветви петли гистерезиса. Для расчета поля директора  $C^*$ ЖК-ячейки использован принцип минимума свободной энергии, в которой учитываются упругая энергия  $C^*$ ЖК, поверхностная энергия и энергия взаимодействия спонтанной поляризации с электрическим полем. Минимизация свободной энергии позволяет определить распределение поля директора и спонтанной поляризации по толщине  $C^*$ ЖК-ячейки. На основе этой зависимости рассчитывается поляризация  $C^*$ ЖК-ячейки и ее восприимчивость. В разд. 3 представлены методики приготовления  $C^*$ ЖК-ячеек и диэлектрических измерений. В разд. 4 приведены результаты эксперимента, которые сопоставляются с теоретической зависимостью восприимчивости от толщины слоя  $C^*$ ЖК-ячеек. В разд. 5 суммированы основные результаты работы.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ $C^*$ ЖК-ЯЧЕЕК В СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

### 2.1. Постановка задачи

На рис. 1 представлена модель  $C^*$ ЖК-ячейки. После затекания ЖК в ячейку и до приложения электрического поля плоскости смектических слоев наклонены на угол  $\theta$  относительно нормали к ячейке. При этом директор ориентирован в направлении натирания граничных поверхностей (см. разд. 3.1). На это указывают текстуры  $C^*$ ЖК-ячеек, наблюдаемые в поляризационном микроскопе. Спонтанная поляризация  $\mathbf{P}_s$  распределена однородно по толщине ячейки и направлена перпендикулярно плоскости рисунка. Такое расположение поля директора и спонтанной поляризации согласуется с экспериментальными результатами. При приложении к ячейке электрического напряжения наблюдается возникновение поляризации  $\mathbf{P}_z$  ячейки. В области слабых полей  $\mathbf{P}_z \propto \mathbf{E}$ , где  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля (см. разд. 3.2).

Под действием электрического поля возникает искажение поля директора, которое описывается азимутальным углом  $\varphi(z)$  (рис. 2). Это приводит к возникновению проекции спонтанной поляризации на нормаль к слою ячейки и тем самым возникновению поляризации  $\mathbf{P}_z$ .

Для расчета зависимости  $\varphi(z)$  используем принцип минимума свободной энергии  $\Phi$ , которая складывается из упругой энергии, энергии взаимодействия спонтанной поляризации с электрическим полем и поверхностной энергии. Выражение для плотности упругой энергии  $F_{el}$  имеет вид [16]

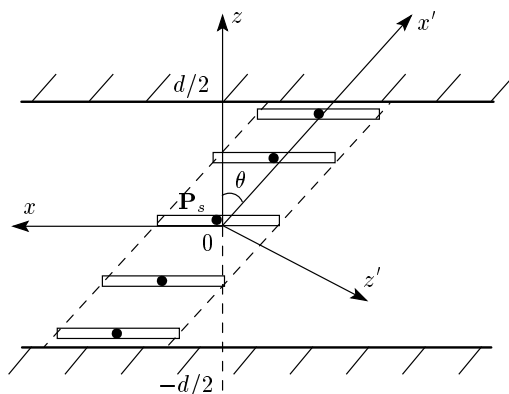


Рис. 1. Модель  $C^*$ ЖК-ячейки толщиной  $d$

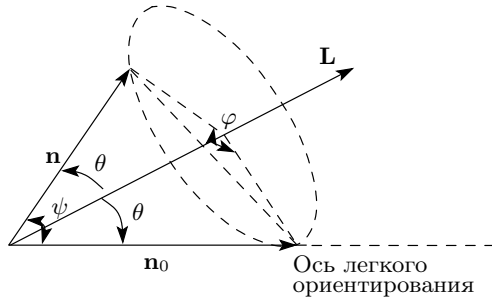


Рис. 2. Геометрия расположения директора относительно оси легкого ориентирования:  $\mathbf{n}_0$  — исходная ориентация директора;  $\mathbf{n}$  — возмущенная ориентация директора;  $\mathbf{L}$  — нормаль к плоскости смектического слоя

$$F_{el} = \frac{K_\varphi}{2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z'} \right)^2 + \frac{K'}{2} \left( \frac{\partial \xi_1}{\partial x'} + \frac{\partial \xi_2}{\partial y'} \right)^2 + \frac{K''}{2} \left( \frac{\partial \xi_1}{\partial y'} - \frac{\partial \xi_2}{\partial x'} \right)^2 + \frac{K'''}{2} \left( \xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z'} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z'} \right) \left( \frac{\partial \xi_1}{\partial y'} - \frac{\partial \xi_2}{\partial x'} \right), \quad (1)$$

где

$$\xi_1 = n_{x'} n_{z'} = \sin \theta \cos \theta \cos \varphi, \\ \xi_2 = n_{y'} n_{z'} = \sin \theta \cos \theta \sin \varphi,$$

$n_{x'}$ ,  $n_{y'}$ ,  $n_{z'}$  — компоненты директора  $\mathbf{n}$  вдоль осей координат  $x'$ ,  $y'$  и  $z'$ ,  $K_\varphi$ ,  $K'$ ,  $K''$  и  $K'''$  — константы упругости. Константа  $K_\varphi$  связана с кручением директора относительно нормали к смектическим слоям. Константы  $K'$  и  $K''$  связаны с деформациями соответственно поперечного и продольного изгибов  $\mathbf{c}$ -директора в плоскости смектического слоя ( $\mathbf{c}$ -директор — составляющая вектора  $\mathbf{n}$ , расположенная в плоскости смектического слоя). Константа  $K'''$  связана с комбинацией деформаций кручения и продольного изгиба  $\mathbf{c}$ -директора.

В выражении для плотности энергии упругости (1) учтены все квадратичные инварианты по градиентным членам двухкомпонентного параметра порядка  $\xi_1$  и  $\xi_2$ . В (1) не выписаны члены, содержащие степени параметра порядка, поскольку они не связаны с искажением поля директора и в процессе деформации не изменяются. Не учитываются также градиентные члены, связанные с изменением модуля параметра порядка  $\theta_0$ , поскольку в рассматриваемом нами случае влиянием электрического поля на его величину можно пренебречь (исследования проводятся вдали от точки фазового перехода из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу).

В области слабых электрических полей, которые будут определены ниже,  $\theta = \text{const}$  и  $\varphi \ll 1$ . В этом случае выражение (1), записанное с точностью до второго порядка малости по  $\varphi$  в системе координат  $xz$  (см. рис. 1), принимает простой вид:

$$F_{el} = \frac{K}{2} \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2, \quad (2)$$

где

$$K = K_\varphi \sin^2 \theta + K'' \sin^2 \theta \cos^4 \theta + K''' \sin^4 \theta \cos^4 \theta.$$

Выражение для плотности электрической энергии  $F_e$ , связанной с влиянием электрического поля  $\mathbf{E}$  на спонтанную поляризацию  $\mathbf{P}_s$  имеет вид

$$F_e = -\mathbf{P}_s \cdot \mathbf{E} = P_s E_z \cos \theta \sin \varphi, \quad (3)$$

где  $E_z$  — проекция вектора  $\mathbf{E}$  на ось  $z$ , угол  $\varphi$  отсчитывается от оси  $x'$ .

Выражение для поверхностной энергии  $\Phi_s$  записываем в виде потенциала Рапини [17]:

$$\Phi_s = \frac{W}{2} \sin^2 \psi,$$

где  $W$  — энергия сцепления,  $\psi$  — угол между осью легкого ориентирования, которая совпадает с осью  $x$ , и директором (рис. 2). Выражая угол  $\psi$  через углы  $\theta$  и  $\varphi$ , получаем

$$\Phi_s = 2W \left( \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\varphi}{2} - \sin^4 \theta \sin^4 \frac{\varphi}{2} \right). \quad (4)$$

Используя соотношения (2)–(4), выражение для свободной энергии  $\Phi$ , записанное с точностью до второго порядка малости по  $\varphi$ , принимает вид

$$\Phi = \int_{-d/2}^{d/2} \left[ \frac{K}{2} \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + P_s E_z \varphi \cos \theta \right] dz + \frac{W'}{2} \varphi^2 \Big|_{z=\pm d/2}, \quad (5)$$

где  $d$  — толщина  $C^*$  ЖК-ячейки,  $W' = W \sin^2 \theta$ .

## 2.2. Расчет поля директора

Для дальнейшего рассмотрения задачи удобно перейти к безразмерной форме свободной энергии  $\tilde{\Phi} = \Phi d/K$ :

$$\tilde{\Phi} = \int_{-1/2}^{1/2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{d\varphi}{d\tilde{z}} \right)^2 + \tilde{E} \varphi \right] d\tilde{z} + \frac{\tilde{W}}{2} \varphi^2 \Big|_{\tilde{z}=\pm 1/2}, \quad (6)$$

где  $\tilde{z} = z/d$  — безразмерная координата,  $\tilde{W} = dW'/K$  — безразмерная энергия сцепления,  $\tilde{E} = E/E_c$  — безразмерное поле,  $E_c = K/P_s d^2 \cos \theta$  — характерное поле задачи.

Исследование на экстремум функционала энергии (6) позволяет записать уравнение равновесия

$$\frac{d^2 \varphi}{d\tilde{z}^2} - \tilde{E} = 0 \tag{7}$$

и граничные условия

$$\pm \frac{d\varphi}{d\tilde{z}} + \tilde{W}\varphi = 0 \quad \text{при} \quad \tilde{z} = \pm 1/2. \tag{8}$$

Решение задачи (7), (8) имеет вид

$$\varphi = \frac{\tilde{E}}{2} \left( \tilde{z}^2 - \frac{4 + \tilde{W}}{4\tilde{W}} \right). \tag{9}$$

Из формулы (9) следует, что наибольшее значение угла  $\varphi_m$  поворота директора достигается в центре слоя. В области слабых полей  $\varphi_m \ll 1$ , т. е.

$$\varphi_m = |\varphi(0)| = \frac{\tilde{E}}{2\tilde{W}} \left( 1 + \frac{\tilde{W}}{4} \right) \ll 1. \tag{10}$$

Тогда формула (10) позволяет определить слабые поля  $E \ll E_{cr}$ , где

$$E_{cr} = \frac{2W'}{P_s d \cos \theta} \frac{1}{1 + W'd/4K}.$$

### 2.3. Расчет диэлектрической восприимчивости

Найденная функция  $\varphi(\tilde{z})$  распределения поля директора позволяет рассчитать поляризацию  $P_z$   $C^*$ ЖК-ячейки в области слабых электрических полей:

$$P_z = -P_s \cos \theta \int_{-1/2}^{1/2} d\tilde{z} \sin \varphi \approx -P_s \cos \theta \int_{-1/2}^{1/2} d\tilde{z} \varphi. \tag{11}$$

Подставляя функцию (9) во второе равенство формулы (11) и проводя интегрирование, получаем

$$P_z = \frac{P_s \tilde{E} \cos \theta}{12} \frac{6 + \tilde{W}}{\tilde{W}}, \tag{12}$$

откуда следует, что  $P_z \propto E$ . Используя (12), получаем выражение для диэлектрической восприимчивости  $\chi_{\varphi 0}$ :

$$\chi_{\varphi 0} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{dP_z}{dE} = \frac{P_s \cos \theta}{12\varepsilon_0 E_c} \frac{6 + \tilde{W}}{\tilde{W}}, \tag{13}$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума. Раскрывая в выражении (13) безразмерные переменные, окончательно получаем

$$\chi_{\varphi 0} = ad + bd^2, \tag{14}$$

где

$$a = \frac{P_s^2 \cos^2 \theta}{2\varepsilon_0 W'}, \quad b = \frac{P_s^2 \cos^2 \theta}{12\varepsilon_0 K}.$$

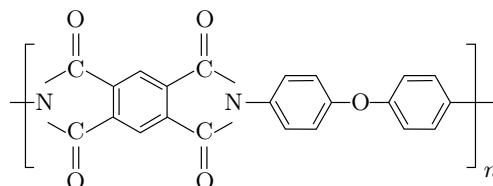
Выражение (14) для восприимчивости  $\chi_{\varphi 0}$  состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое, пропорциональное толщине слоя  $d$ , связано с энергией  $W$  сцепления, второе слагаемое, пропорциональное квадрату толщины слоя, связано с константой упругости  $K$ . В данной модели восприимчивость  $C^*$ ЖК-ячейки неограниченно увеличивается при увеличении ее толщины.

## 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 3.1. Сборка $C^*$ ЖК-ячеек

В качестве прозрачных подложек ячеек использовались оптические пластины с плоскостностью поверхности  $0.5\lambda$ , изготовленные из стекла К-8. На поверхность пластин напылялось прозрачное проводящее покрытие ИТО, на которое наносилось ориентирующее полимерное покрытие, чтобы обеспечить планарную ориентацию ЖК, как это описано в работе [18]. Перед нанесением ориентирующих покрытий (ориентантов) поверхности ИТО тщательно очищались от загрязнений. С этой целью пластины промывались в хромпике в течение 20–30 с при  $75^\circ\text{C}$  или в течение 5–7 мин при  $23^\circ\text{C}$ .

В качестве материала ориентирующего покрытия был использован полиимидный слой, состоящий из пиромелитинового диангидрида (ПМДА) и 4,4'-оксидианилина (ОДА). Химическая структура повторяющихся звеньев этого полиимида после имидизации имеет вид



Нанесение полиимидного покрытия на поверхность ИТО проводилось методом центрифугирования раствора ПМДА-ОДА в диметилформамиде. Концентрация ПМДА-ОДА в растворе составляла 0.7 вес.%. Процесс центрифугирования продолжался 35–40 с при скорости вращения ротора центрифуги  $3000 \pm 50$  об/мин. Имидизация полиимидной пленки на поверхности ИТО проводилась при температуре  $290^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, а перед этим полиимидная пленка просушивалась 30–40 мин при температуре  $180^\circ\text{C}$ . Поверхности имидизованных полиимидных пленок натиралась батистом для создания анизотропии поверхности, необходимой для ориентации любого ЖК.

Принципиально важной задачей являлось формирование разрывной, «островковой» пленки ориентанта на поверхности ИТО с размерами островков полиимида 200–1000 нм и расстоянием между островками 100–500 нм при средней толщине островков около 10 нм. Такая островковая структура ориентирующей поверхности обладает проводимостью электронного типа [19–21], что обеспечивает отсутствие связанных зарядов на границе раздела двух диэлектриков:  $C^*$ ЖК и слоя ориентанта, если последний является сплошным. Этот тип ориентанта с проводимостью электронного типа, возникающей вследствие наличия разрывной полимерной пленки на поверхности полупроводника ИТО, обеспечивает очень хорошую ориентацию слоя  $C^*$ ЖК [20, 21].

Формирование разрывной пленки ориентанта происходит при течении раствора полимера по шероховатой поверхности ИТО, а размеры островков задаются концентрацией полимера в растворе и скоростью вращения ротора центрифуги [19, 20]. Контроль параметров разрывной пленки ориентанта осуществлялся с помощью атомно-силового микроскопа Solver NT-MDT, эллипсометра IR-VASE и растрового электронного микроскопа Quanta 600 F [20].

Зазор между стеклянными пластинами, покрытиями проводящими покрытиями и слоями ориентанта, задавался спейсерами — калиброванными стеклянными шариками или палочками диаметром от 0.85 до 50 мкм. Для создания зазора от 50 мкм до 1 мм использовались тефлоновые пластинки, специально приготовленные нами для этой цели. Стеклянные спейсеры наносились на всю поверхность пластины на центрифуге из их взвеси в диметилформамиде, а тефлоновые пластинки раскладывались кусочками размером  $1 \times 1$  мм<sup>2</sup> по краям стеклянных пластин. При сборке ячеек пластины накладывались одна на другую через слой спейсеров. По-

лучившийся сэндвич зажимался в медную струбцину, стягивавшую сэндвич с помощью микрометрических винтов. В струбцине делалось сквозное отверстие площадью, составляющей от 2/3 до 9/10 от площади стеклянных пластин. Это позволяло контролировать однородность зазора между пластинами путем визуального наблюдения интерференционных полос равного наклона. Однородность зазора достигалась с помощью вращения микрометрических винтов струбцины при одновременном наблюдении за интерференционными полосами. В дальнейшем ячейка либо оставалась в струбцине до окончания эксперимента, либо склеивалась эпоксидным или УФ-отверждаемым клеем по ее длинным сторонам. Величина получившегося зазора определялась из измерений емкости пустой ячейки.  $C^*$ ЖК вводился в зазор между подложками за счет капиллярных сил, действующих на ЖК, когда он разогревался до изотропной фазы.

### 3.2. Диэлектрические измерения

Измерения зависимостей токов переполаризации  $C^*$ ЖК-ячейки от электрического поля позволяют построить полевые зависимости диэлектрической восприимчивости  $\chi_\varphi(E)$  [22]. Ток, протекающий через  $C^*$ ЖК-ячейку, можно регистрировать, измеряя падение напряжения, которое он создает на резисторе с сопротивлением, много меньшим сопротивления ячейки. Этот ток  $I_\Sigma$  в общем случае состоит из трех компонент:

$$I_\Sigma = I_D + I_\Omega + I_R = C \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} + S \frac{dP}{dt}, \quad (15)$$

где  $I_\Omega$  — омический ток, вызываемый свободными носителями заряда,  $I_D$  — емкостной ток, связанный с высокочастотной частью восприимчивости  $\chi_\infty$ ,  $I_R$  — ток переполаризации, обусловленный переориентацией вектора спонтанной поляризации после смены знака управляющего напряжения  $V$ ,  $R$  — сопротивление,  $C$ ,  $P$  и  $S$  — емкость, поляризация и площадь ячейки. На рис. 3 показаны форма общего тока через  $C^*$ ЖК-ячейку и форма трех его составляющих.

Связь тока переполаризации  $I_R$  (см. рис. 3з) и восприимчивости  $\chi_\varphi$  следует из определений:

$$I_R = S \frac{dP}{dt} = S \frac{dP}{dE} \left( \frac{dE}{dt} \right) = S \chi_\varphi \left( \frac{dE}{dt} \right). \quad (16)$$

В наших экспериментах выполнялось условие

$$I_R \gg I_D, I_\Omega. \quad (17)$$

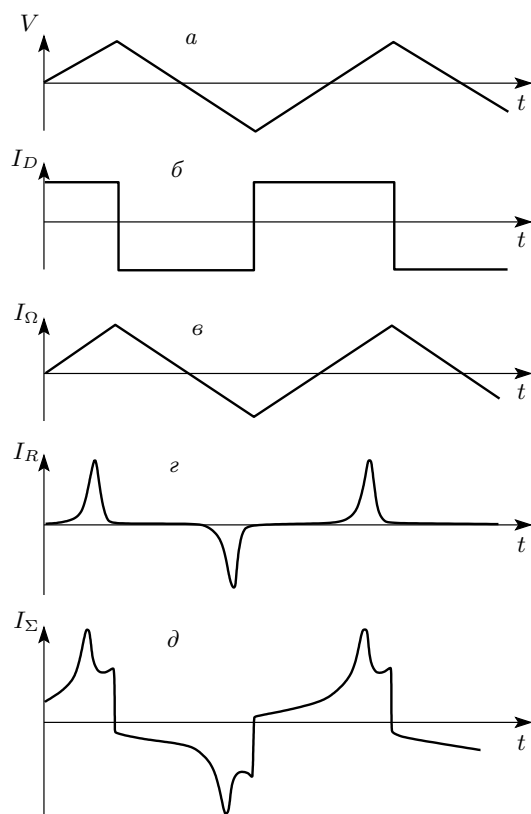


Рис. 3. Типичная форма составляющих тока (*б, в, з*), протекающего через *C\**ЖК-ячейку под действием приложенного напряжения (*а*), и суммарный ток через ячейку (*д*)

Если к ячейке приложено напряжение треугольной формы (рис. 3*а*), то выражение (16) преобразуется к виду

$$\chi_\varphi(E) = \frac{1}{4} \frac{I_R(E)}{SfE_0}, \quad (18)$$

где *f* — частота изменения поля, *E*<sub>0</sub> — амплитуда поля.

Полевые зависимости токов переполаризации измерялись с помощью установки, блок-схема которой приведена на рис. 4. Ток переполаризации создает падение напряжения на входном сопротивлении предварительного усилителя, которое после усиления подается на вход *Y* регистрирующего устройства. На вход *X* подается напряжение с генератора.

Регистрирующее устройство (осциллограф или компьютер) при таком способе подключения позволяет вместо развертки по времени получать развертку по полю, т. е. зависимость *I*<sub>*R*</sub>(*E*), а из нее, по формуле (18), вычислить полевую зависимость диэлектрической восприимчивости  $\chi_\varphi(E)$ , показанную на рис. 5*б*. Предлагаемый метод можно применять

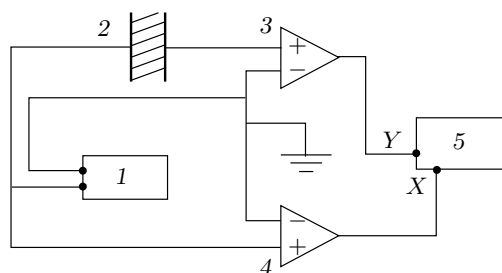


Рис. 4. Блок-схема экспериментальной установки для измерения токов переполаризации: 1 — генератор треугольных импульсов; 2 — *C\**ЖК-ячейка; 3 — предусилитель тока переполаризации; 4 — усилитель треугольного напряжения; 5 — регистрирующее устройство

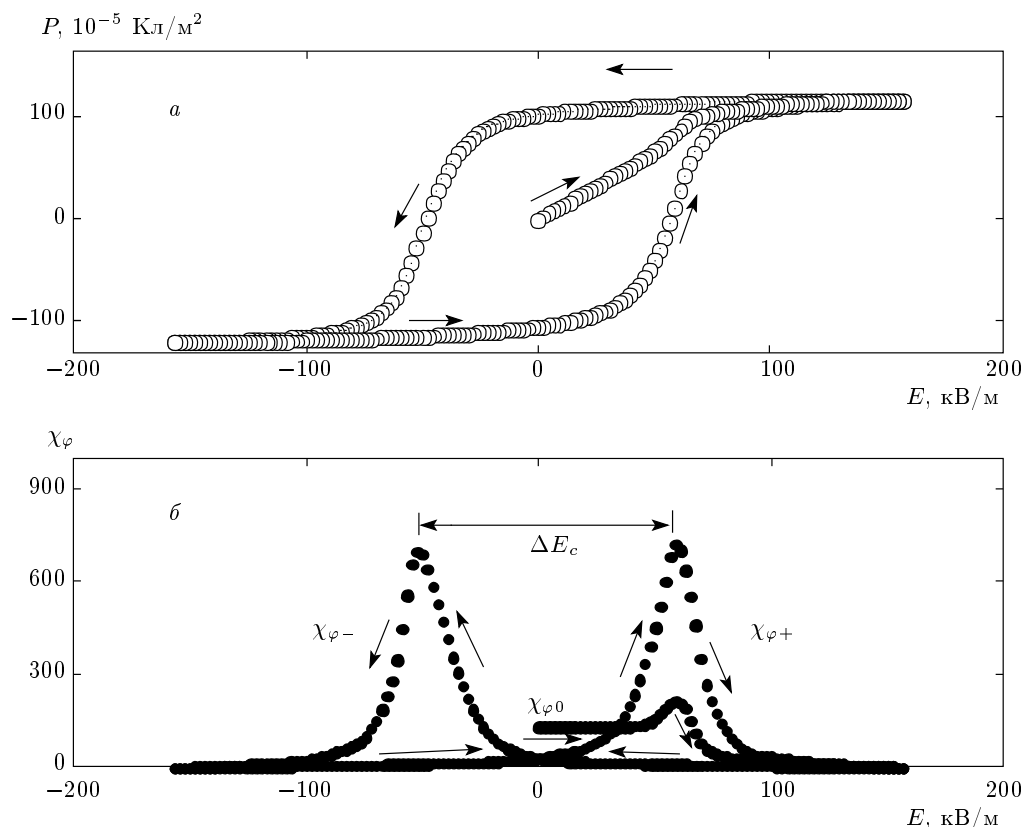
только для очень чистых *C\**ЖК и при низких частотах измерительного напряжения, чтобы выполнялись соотношения (17), обеспечивающие малость составляющих *I*<sub>*Ω*</sub> и *I*<sub>*D*</sub> тока через ячейку по сравнению с составляющей *I*<sub>*R*</sub>. В эксперименте омическая проводимость  $\sigma_R$  исследованных *C\**ЖК по постоянному току, измеренная с помощью тераомметра, была  $10^{-13}$ – $10^{-11}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Диэлектрическая проводимость  $\sigma_D \propto \chi_0\omega$  (здесь  $\omega$  — частота измерительного поля) уменьшается при понижении частоты, и в диапазоне частот  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  Гц составляет  $10^{-17}$ – $10^{-14}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

В наших экспериментах соблюдалось условие

$$\sigma_R \gg \sigma_\Omega \gg \sigma_D, \quad (19)$$

при котором проводимость образца *C\**ЖК практически совпадает с проводимостью  $\sigma_R$ , а *I*<sub>*Σ*</sub> ≈ *I*<sub>*R*</sub>.

Измерения проводились после заполнения ячейки жидким кристаллом и ее охлаждения до комнатной температуры, до начала измерений напряжение на ячейку не подавалось. При начале измерений напряжение треугольной формы, приложенное к ячейке, возрастало от нуля до амплитудного значения напряженности  $+E_0$ , затем изменялось до  $-E_0$  и обратно до  $+E_0$ . Указанная процедура воздействия напряжения на ячейку в данном случае имеет принципиальное значение, так как при изменении поля от нуля до  $+E_0$  макроскопическая поляризация возрастает от нуля до значения насыщения, равного *P*<sub>*s*</sub>, что соответствует внутренней ветви петли гистерезиса (рис. 5*а*) или ветви диэлектрической восприимчивости  $\chi_{\varphi 0}$  (рис. 5*б*). После того как макроскопическая поляризация достигает значения *P*<sub>*s*</sub>, ветвь восприимчивости  $\chi_{\varphi 0}$  исчезает. Изменению поля от  $+E_0$  до  $-E_0$  соответствует ветвь восприимчивости



**Рис. 5.** Зависимости макроскопической поляризации (а) и диэлектрической восприимчивости (б) негеликоидального смектика  $C^*$ ЖК-224 от электрического поля. Толщина слоя планарно ориентированного ЖК 16 мкм, ЖК ограничен слоями ИТО, на один из которых нанесено натертое ориентирующее покрытие ПМДА-ОДА толщиной 10 нм. Измерения проводились при действии на ячейку напряжения треугольной формы частотой  $5 \cdot 10^{-3}$  Гц при  $T = 21^\circ\text{C}$

$\chi_{\varphi-}$ , а изменению поля от  $-E_0$  до  $+E_0$  — ветвь восприимчивости  $\chi_{\varphi+}$  (рис. 5б). Наблюдается гистерезис в зависимостях  $\chi_{\varphi+}(E)$  и  $\chi_{\varphi-}(E)$ , а сами зависимости нелинейны во всей области существования. Таким образом, ситуация полностью аналогична поведению твердого сегнетоэлектрического кристалла во внешнем поле.

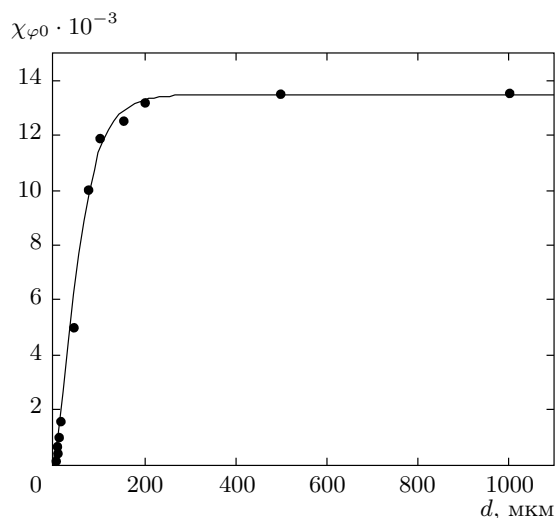
#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 6 представлены результаты измерения восприимчивости  $\chi_{\varphi 0}$  в зависимости от толщины  $d$  слоя  $C^*$ ЖК-ячейки. В области толщин от 0 до 150 мкм наблюдается увеличение восприимчивости, при  $d > 150$  мкм значение восприимчивости выходит на насыщение.

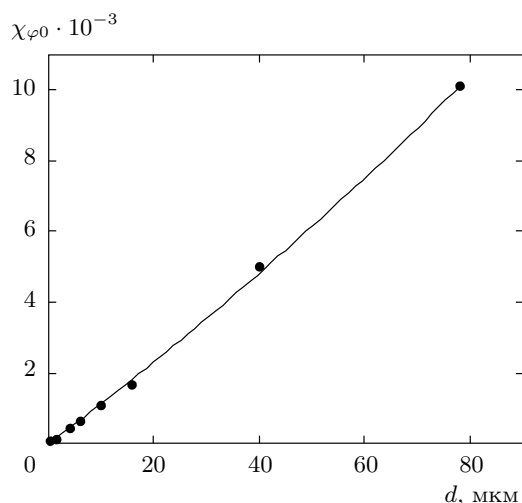
Сопоставление экспериментальных результатов с теоретической зависимостью  $\chi_{\varphi 0}(d)$  (14) показыва-

ет, что эта зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными в области малых толщин. На рис. 7 представлены экспериментальные результаты измерения  $\chi_{\varphi 0}$  в интервале толщин 0–80 мкм и их сопоставление с формулой (14). Сплошной кривой на этом рисунке представлена функция (14) при значениях  $a = 1.1 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$  и  $b = 2.3 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$ , которые получены методом наименьших квадратов. Используя найденные значения  $a$  и  $b$  и величины  $P_s = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ Кл/м}^2$  и  $\theta_0 = 28^\circ$  (угол наклона молекул в смектических слоях) для исследуемого вещества  $C^*$ ЖК-224 (ФИАН) [10] были рассчитаны величина энергии сцепления  $W \approx 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$  и константа упругости  $K \approx 4.8 \cdot 10^{-8} \text{ Н}$ .

Следует подчеркнуть, что функция (14) не позволяет описать экспериментальные результаты в области больших толщин, где восприимчивость выходит на насыщение. Для решения данной проблемы нами сделано следующее предположение: в тонких



**Рис. 6.** Зависимость диэлектрической восприимчивости  $\chi_{\varphi 0}$  от толщины  $d$  слоя. Сплошной кривой представлена функция (21) при значениях  $a = 2.8 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ ,  $b = 7.3 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$  и  $\xi = 41 \text{ мкм}$



**Рис. 7.** Зависимость диэлектрической восприимчивости  $\chi_{\varphi 0}$  от толщины  $d$  слоя. Сплошной кривой представлена функция (14) при значениях  $a = 1.1 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$  и  $b = 2.3 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$

ячейках жидкий кристалл за счет границ хорошо ориентирован, т. е. плоскости смектических слоев наклонены на угол  $\theta$  по всей толщине  $C^*$ ЖК-ячейки, что соответствует нашей модели, представленной на рис. 1, т. е.  $\theta = \theta_0$ . В толстых ячейках, начиная с толщин порядка 50 мкм, ориентация смектических слоев может нарушаться, например, за счет тепловых флуктуаций, что может приводить к возник-

новению изломов слоев и образованию конфокальных доменов в центральной части  $C^*$ ЖК-ячейки. В таких доменах угол  $\theta$  между плоскостью смектического слоя и нормалью к ячейке может резко изменяться и, кроме того, размеры доменов заведомо меньше толщины ячейки. Поэтому можно ожидать, что центральная часть  $C^*$ ЖК-ячейки не будет вносить существенного вклада в восприимчивость. Тогда восприимчивость будет определяться только ориентированными приповерхностными слоями  $C^*$ ЖК-ячейки с характерным размером  $\xi$ . Здесь следует отметить, что достаточно хорошая однородная ориентация  $C^*$ ЖК-ячеек наблюдается при толщинах до 50 мкм.

Для количественного описания рассмотренного процесса мы вводим эффективную толщину  $d_{eff}$  ячейки,

$$d_{eff} = \xi [1 - \exp(-d/\xi)]. \tag{20}$$

При  $d \ll \xi$  получаем  $d_{eff} \approx d$ . При  $d \gg \xi$  значение  $d_{eff} \rightarrow \xi$ . Если в формуле (14) провести замену  $d$  на  $d_{eff}$ , то полученная зависимость

$$\chi_{\varphi 0} = a d_{eff}(d, \xi) + b d_{eff}^2(d, \xi) \tag{21}$$

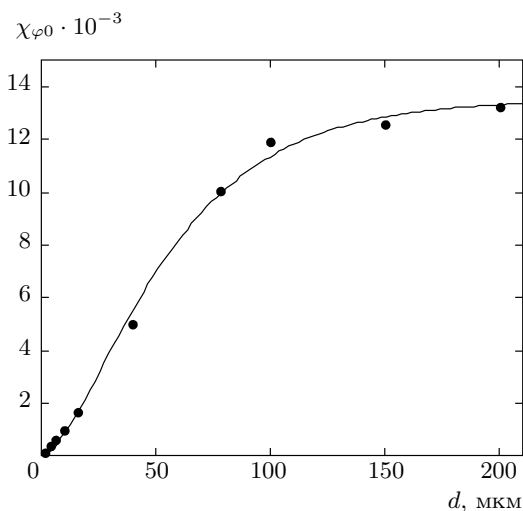
позволяет описать экспериментально измеренные значения восприимчивости во всем интервале толщин. При этом возникновение насыщения восприимчивости связано с насыщением  $d_{eff}$ , т. е. в толстых ячейках вклад в восприимчивость вносят только ориентированные приповерхностные слои с характерным размером  $\xi$ .

Сопоставление экспериментальных результатов, представленных на рис. 6 и 8, и зависимости (21) позволяет определить значения  $a$ ,  $b$  и  $\xi$ . На рис. 6 и 8 сплошные кривые соответствуют функции (21) при значениях  $a = 2.8 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ ,  $b = 7.3 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$  и  $\xi = 41 \text{ мкм}$ , которые определены методом наименьших квадратов. Используя найденные значения  $a$ ,  $b$  и указанные ранее величины  $P_s$  и  $\theta_0$ , рассчитаны величина энергии сцепления  $W \approx 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$  и константа упругости  $K \approx 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$ .

Полученные значения  $W$  и  $K$  несколько отличаются от сделанных выше оценок этих же величин в области малых толщин. Это связано с уточнением функции (14) путем введения характерного размера  $\xi$ , который позволяет согласовать аналитическую зависимость (21) с экспериментальными результатами измерения восприимчивости во всем исследованном интервале толщин.

По порядку величины экспериментальные значения  $W$  для нематических ЖК лежат в диапазоне  $10^{-8} - 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$  [23]. Сравнение этих значе-





**Рис. 8.** Зависимость диэлектрической восприимчивости  $\chi_{\varphi 0}$  от толщины  $d$  слоя. Сплошной кривой представлена функция (21) при значениях  $a = 2.8 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ ,  $b = 7.3 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$  и  $\xi = 41 \text{ мкм}$

ний с полученными в настоящей работе величинами  $W = 2.8 \cdot 10^{-3} - 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$  показывает, что энергия сцепления в  $C^*$ ЖК на порядок больше. Следует отметить, что впервые полученное значение  $W \sim 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$  согласуется с оценками энергии сцепления, представленными в работах [10–12, 23].

Эффективная константа упругости  $K = 1.6 \cdot 10^{-9} - 4.8 \cdot 10^{-8} \text{ Н}$  является линейной комбинацией констант упругости  $K_{\varphi}$ ,  $K''$  и  $K'''$ . Для геликоидального  $C^*$ ЖК  $K_{\varphi} = (2-3) \cdot 10^{-11} \text{ Н}$  [15]. Можно предположить, по аналогии с нематическими и холестерическими ЖК, что и в негеликоидальных  $C^*$ ЖК порядок  $K_{\varphi}$  не изменится. Известно, что для нематических и холестерических ЖК константы упругости кручения (аналогом которых в фазе  $C^*$  является  $K_{\varphi}$ ) — величины одного порядка [1]. Кроме того, в работах [15, 24] экспериментально установлено, что при изменении шага спирали в фазе  $C^*$  от 0.2 до 1.0 мкм, значение  $K_{\varphi}$  практически не изменяется. Сравнение  $K_{\varphi}$  и  $K$  показывает, что вкладом  $K_{\varphi}$  в  $K$  можно пренебречь. Если использовать одноконстантное приближение  $K'' = K'''$ , то можно сделать оценку  $K'' \approx 1 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-7} \text{ Н}$ . По порядку величины экспериментальные значения констант упругости для нематических ЖК лежат в диапазоне  $10^{-12} - 10^{-11} \text{ Н}$  [1]. Полученная в настоящей работе оценка  $K''$  для  $C^*$ ЖК на три-четыре порядка больше. Такое большое значение внутрислойной константы упругости  $K''$  является причиной того, что в области малых толщин  $C^*$ ЖК-ячеек ис-

кажение поля директора внутри смектических слоев практически не наблюдается. Движение директора, вызванное электрическим полем, происходит однородно по толщине  $C^*$ ЖК-ячейки.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты исследования диэлектрической восприимчивости  $C^*$ ЖК-ячеек на внутренней ветви петли гистерезиса в зависимости от их толщины в области слабых электрических полей, где наблюдается линейная связь между поляризацией и полем. Предложено теоретическое описание восприимчивости. С этой целью записано выражение для свободной энергии, которая включает в себя упругую энергию, энергию дипольных моментов, находящихся в электрическом поле, и энергию сцепления ЖК с граничными поверхностями. Минимизация свободной энергии позволила определить поле директора, поляризацию  $C^*$ ЖК-ячейки и ее восприимчивость, которая зависит от толщины ячейки, эффективной константы упругости и энергии сцепления. Показано, что линейная зависимость восприимчивости от толщины связана с энергией сцепления, квадратичная зависимость восприимчивости от толщины связана с эффективной константой упругости.

Показано, что полученная теоретическая зависимость восприимчивости от толщины хорошо описывает экспериментальные результаты по ее измерению в области малых толщин (до 80 мкм). Эксперимент показывает, что при дальнейшем увеличении толщины восприимчивость выходит на насыщение. Для объяснения этого явления введена эффективная толщина  $C^*$ ЖК-ячейки, содержащая характерный размер  $\xi$ , на который распространяется ориентирующее действие граничных поверхностей. В центральной части толстых ячеек ориентация нарушена, т. е. вклад в восприимчивость вносят только ориентированные приповерхностные слои с характерным размером  $\xi$ . Такой подход позволил описать поведение восприимчивости во всем исследованном интервале толщин.

Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов позволило определить значения  $\xi = 41 \text{ мкм}$ , энергии сцепления  $W = 2.8 \cdot 10^{-3} - 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$  и внутрислойной константы упругости  $K'' \approx 1 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-7} \text{ Н}$ . Полученное значение энергии сцепления на порядок больше, чем аналогичные экспериментальные данные для нематических ЖК. Впервые полученное

значение  $W \sim 10^{-2}$  Дж/м<sup>2</sup> согласуется с размерными оценками энергии сцепления, представленными в работе [23]. Полученная в настоящей работе оценка  $K''$  для  $C^*$ ЖК на три–четыре порядка больше, чем типичные значения констант упругости нематических ЖК. Следует отметить, что в нематических ЖК отсутствуют константы упругости, аналогичные внутрислоевой константе упругости  $K''$ . В этом проявляется одна из особенностей  $C^*$ ЖК, связанная с существованием смектических слоев.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 10-02-01336-а, 10-03-13305-РТ-оми, 10-03-90016-Бел-а, 11-02-92492-МНТИ\_а), а также Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 02.740.11.5166).

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1977).
2. R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. de Phys. Lett.* **36**, L-69 (1975).
3. Л. А. Береснев, В. А. Байкалов, Л. М. Блинов и др., *Письма в ЖЭТФ* **33**, 553 (1981).
4. S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (1999).
5. S. V. Pasechnik, V. G. Chigrinov, and D. V. Shmeliova, *Liquid Crystals: Viscous and Elastic Properties*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
6. V. G. Chigrinov, *Liquid Crystal Devices: Physics and Applications*, Artech House, Boston, London UK (1999).
7. Е. П. Пожидаев, Л. М. Блинов, Л. А. Береснев, С. А. Пикин, *Письма в ЖЭТФ* **37**, 73 (1983).
8. D. J. Photinos and E. T. Samulski, *Science* **270**, 783 (1995).
9. M. V. Gorkunov, M. A. Osipov, J. P. F. Lagerwall, and F. Giesselmann, *Phys. Rev. E* **76**, 051706 (2007).
10. Е. Р. Позхидаев, V. G. Chigrinov, Yu. P. Panarin, and V. P. Vorflusev, *Mol. Materials* **2**, 225 (1993).
11. Yu. P. Panarin, S. T. Mac Lughadha, and J. K. Vij, *Phys. Rev. E* **52**, R17 (1995).
12. V. G. Chigrinov, Yu. P. Panarin, V. F. Vorflusev, and E. P. Pozhidaev, *Ferroelectrics* **178**, 145 (1996).
13. Е. П. Пожидаев, М. А. Осипов, В. Г. Чигринов и др., *ЖЭТФ* **94**, 125 (1988).
14. Е. Р. Позхидаев, Л. М. Блинов, Л. А. Береснев, and V. V. Belyaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **124**, 359 (1985).
15. Е. Позхидаев, S. Torgova, M. Minchenko et al., *Liq. Cryst.* **37**, 1067 (2010).
16. С. А. Пикин, *Структурные превращения в жидких кристаллах*, Наука, Москва (1981).
17. A. Rapini and M. J. Papoular, *J. de Phys. Colloq.* **30**, C4 (1969).
18. А. А. Жуков, Е. П. Пожидаев, А. А. Бакулин, П. Г. Бабаевский, *Кристаллография* **51**, 722 (2006).
19. Е. Р. Позхидаев, V. G. Chigrinov, Yu. P. Bobilev et al., *J. SID* **14**, 633 (2006).
20. Е. С. Кузьменко, А. А. Жуков, Е. П. Пожидаев, И. Н. Компанец, *Российские нанотехнологии* **5**, 112 (2010).
21. Е. Позхидаев, V. Chigrinov, D. Huang et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 5440 (2004).
22. Е. Р. Позхидаев, A. L. Andreev, and I. N. Kompanets, *SPIE* **2731**, 100 (1995).
23. Л. М. Блинов, Е. И. Кац, А. А. Сонин, *УФН* **152**, 449 (1987).
24. Е. П. Пожидаев, *Дисс. . . . докт. физ.-мат. наук*, ФИАН, Москва (2006).