

# ПРОДОЛЬНЫЙ И ПОПЕРЕЧНЫЙ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КИРАЛЬНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

С. В. Яблонский<sup>a,c\*</sup>, В. В. Боднарчук<sup>a</sup>, Э. А. Сото-Бустаманте<sup>b\*\*</sup>,

П. Н. Ромеро-Хаслер<sup>b\*\*\*</sup>, М. Озаки<sup>c\*\*\*\*</sup>, К. Йошино<sup>d†</sup>

<sup>a</sup> Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук  
119333, Москва, Россия

<sup>b</sup> Universidad de Chile 1058, Santiago, Chile

<sup>c</sup> Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-Oka, Suita  
Osaka 565-0871, Japan

<sup>d</sup> Shimane Institute for Industrial Technology, Matsue, Japan

<sup>e</sup> Институт теоретической физики им Л. Д. Ландау Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 16 сентября 2014 г.

Сравниваются результаты экспериментального исследования продольного и поперечного пироэлектрических эффектов в киральном сегнетоэлектрическом жидком кристалле. В поперечной геометрии исследовались свободно подвешенные жидкокристаллические пленки. В обеих геометриях образцы проявляли бистабильность, демонстрируя при нулевых напряжениях на электродах устойчивые пироэлектрические сигналы разной полярности. Показано, что бистабильная ячейка на основе свободно подвешенной пленки требует энергетических затрат в 40 раз меньше, чем обычная «сэндвичевая» ячейка.

DOI: 10.7868/S0044451015040175

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Пироэлектрический эффект является одним из старейших физических эффектов известных человечеству [1]. Пироэлектрический эффект наблюдается в кристаллах (или текстурах), принадлежащих к одной из десяти точечных полярных кристаллических групп симметрии или трем предельным. К предельным полярным группам симметрии относятся группы симметрии статического и вращающегося конуса (правого и левого). Симметричные условия возможности наблюдения пироэлектрического эффекта являются необходимыми условиями, но отнюдь

не достаточными. Так, пироэлектрический эффект практически невозможен в твердых телах с высокой электропроводностью, например, в веществах с металлической проводимостью, даже имеющих полярную группу симметрии. Могут возникнуть также проблемы с регистрацией пироэлектрического эффекта при  $P_s(T) \approx \text{const}$  в некотором температурном интервале, где  $P_s(T)$  — спонтанная поляризация как функция температуры. Известно, что пироэлектрический эффект по чувствительности и обнаружительной способности значительно уступает эффектам, основанным на рождении электронно-дырочных пар. Например, токовая чувствительность фотоприемника на основе кремния в видимом диапазоне обычно порядка 1 А/Вт, а обнаружительная способность —  $D^* = 1 \cdot 10^{13}$  см · Гц<sup>1/2</sup> · Вт<sup>-1</sup> ( $\lambda = 1$  мкм,  $T = 300$  К). В то же время, для одного из лучших пироэлектриков, титаната свинца, модифицированного лантаном (PZT), максимальная то-

\*E-mail: yablonskii2005@yandex.ru

\*\*E. A. Soto-Bustamante

\*\*\*P. N. Romero-Hasler

\*\*\*\*M. Ozaki

†K. Yoshino

ковая чувствительность не превышает 50 мкА/Вт, а максимальная обнаружительная способность —  $6.4 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$  [1]. Однако пироэлектрические приемники обладают важным преимуществом в сравнении с фотонными приемниками. Главное достоинство пироэлектрических приемников — это широкий спектральный интервал чувствительности. Для пироэлектрических приемников спектральная чувствительность на единицу падающей мощности зависит лишь от излучательной способности приемной поверхности, которая на практике может быть близка к излучательной способности абсолютно черного тела, т. е. близка к единице в широком спектральном интервале от видимой до далекой инфракрасной областей [2, 3]. Кроме того, пироэлектрический сигнал пропорционален скорости изменения температуры, которая может быть больше, чем скорость релаксации пространственного заряда. Таким образом, приемники на основе пироэлектрического эффекта, не требуя специального охлаждения, способны регистрировать оптические сигналы в спектральной области, недоступной для современных фотонных приемников. Следует отметить также скоростные характеристики пироэлектрических приемников, позволяющие регистрировать быстрые процессы длительностью порядка сотен пикосекунд [4].

Чаще всего пироэлектрические детекторы используются в так называемой продольной геометрии, когда вектор Пойтинга регистрируемой электромагнитной энергии параллелен спонтанной поляризации и перпендикулярен электродам детектора. В этой геометрии пироэлектрический эффект обладает максимальной вольт-ваттной чувствительностью в сравнении с поперечной геометрией, когда поток регистрируемой мощности перпендикулярен спонтанной поляризации [4]. Интересны применения пироэлектриков для регистрации импульсного гамма-излучения [5]. Как правило, для регистрации короткого импульса необходима малая емкость чувствительного элемента, что затруднительно в случае использования тонких пленок. Именно для регистрации импульсного излучения предпочтительна поперечная геометрия, в которой можно получить датчик, обладающий достаточно малой емкостью и большой апертурой.

Следует также сказать, что хотя пироэлектрический эффект изучен довольно подробно, тем не менее появились работы, учитывающие новые особенности его проявления, такие как пассивное усиление эффекта в условиях, когда пироэлектрическая пленка сформирована на толстой подложке [2, 3], а также нелинейный пироэлектрический эффект [6].

В первом случае в определенном частотном интервале существует возможность пассивного усиления синусоидального сигнала по сравнению с ситуацией в свободно подвешенном образце. Второй случай относится к реальной возможности использования пироэлектрического эффекта для прямой конверсии рассеянной тепловой энергии в электрическую энергию [7].

В настоящей работе исследуются продольный и поперечный пироэлектрические эффекты в киральном сегнетоэлектрическом жидком кристалле CS-1029. В поперечной геометрии или в геометрии свободно подвешенных пленок пироэлектрический эффект практически не исследовался [8]. Важной мотивацией изучения пироэлектрического эффекта в такой геометрии является тот факт, что свободно подвешенные пленки не имеют контакта с твердыми подложками. Как известно, массивные подложки значительно ухудшают пороговую чувствительность и отношение сигнал/шум пироэлектрических датчиков [9]. Здесь мы покажем принципиальную возможность детектирования пироэлектрического сигнала в свободно подвешенной сегнетоэлектрической жидкокристаллической пленке. Будут приведены сравнительные характеристики пироэлектрического эффекта в двух геометриях.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Приготовление образцов и жидкокристаллических ячеек

В качестве сегнетоэлектрического жидкого кристалла использовался оптически активный смектический жидкий кристалл CS-1029 (Chisso corporation). Эта жидкокристаллическая смесь содержит киральные молекулы, которые в наклонной смектической фазе  $C^*$  обладают спонтанной поляризацией, направленной перпендикулярно директору жидкого кристалла, вдоль смектического слоя, как это следует из соображений симметрии [10]. Жидкокристаллическая смесь CS-1029 имеет следующую последовательность фаз: Cr ( $-18^\circ\text{C}$ ) Sm $C^*$  ( $73^\circ\text{C}$ ) Sm $A^*$  ( $85^\circ\text{C}$ )  $N^*$  ( $95^\circ\text{C}$ )  $I^*$ , с шагом спирали  $\rho(25^\circ\text{C}) = 2$  мкм, углом наклона молекул к смектическим слоям  $\theta(25^\circ\text{C}) = 25^\circ$  и спонтанной поляризацией  $P_s(25^\circ\text{C}) = -41.6$  нКул/см<sup>2</sup>. Знак «минус» перед спонтанной поляризацией указан согласно принятой конвенции [11]. В этом случае вектор нормали к смектической плоскости  $\mathbf{h}_z$ , директор жидкого кристалла  $\mathbf{n}$  и спонтанная поляризация  $\mathbf{P}$  составляют левую тройку векторов. Диэлектрическая прони-

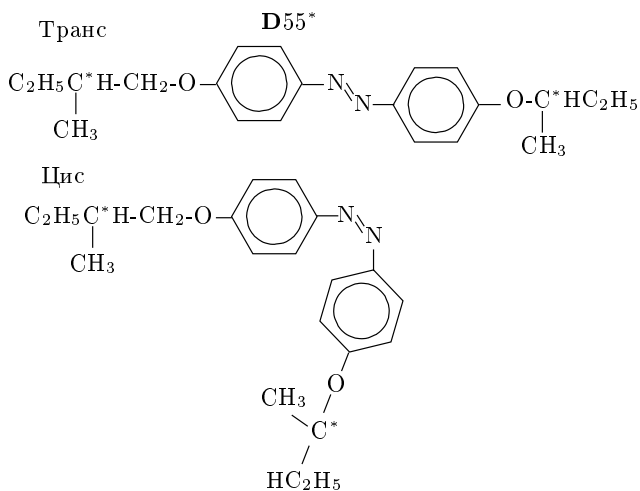


Рис. 1. Химическая формула мезогенного кирального азо-красителя D55\*. Показаны геометрические транс- и цис-изомеры азо-красителя

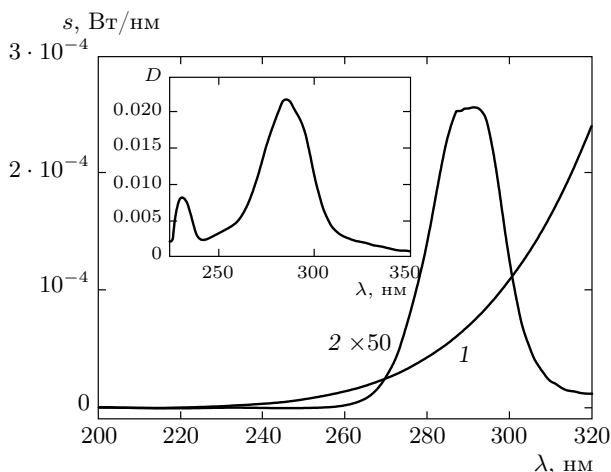


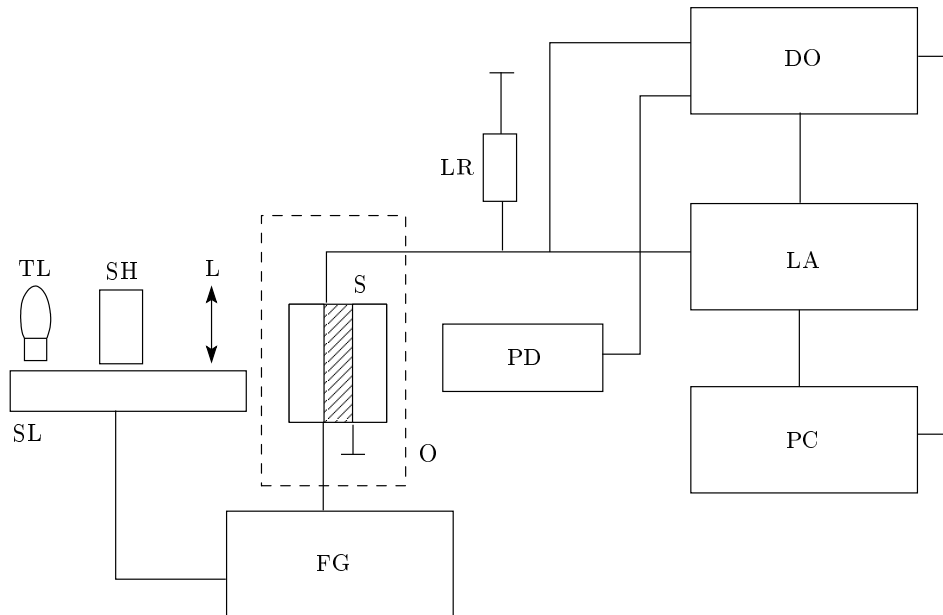
Рис. 2. Спектральная плотность мощности излучения  $s$  вольфрамовой лампы ( $T = 2700^\circ\text{C}$ ,  $P = 100\text{ Вт}$ ) — кривая 1. Спектральная плотность мощности поглощенного излучения свободно подвешенной пленки, содержащей 1% (по весу) красителя D55\* — кривая 2. На вставке: оптическая плотность  $D$  свободно подвешенной пленки CS-1029+1%D55\*

цаемость  $\epsilon_{\parallel} = 2.9$  и  $\epsilon_{\perp} = 22.2$  на частоте 1 кГц и при температуре  $40^\circ\text{C}$  измерялась в работе [12] с использованием ячеек ЕНС. Для увеличения объемного поглощения излучения в жидкий кристалл добавлялось небольшое количество азо-красителя D55\*, химическая формула которого показана на рис. 1. Азо-краситель D55\* является мезотропным киральным нематическим жидким кристаллом с последо-

вательностью фаз Сг ( $105^\circ\text{C}$ )  $I^*$  ( $104^\circ\text{C}$ )  $N^*$  ( $64^\circ\text{C}$ ) Сг. Данные были получены по наблюдению текстур в поляризационный микроскоп и с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Следует отметить, что температура перехода в монотропную нематическую фазу для D55\* не имела определенного значения, а зависела от предыстории и скорости охлаждения образца. Оптическая активность красителя D55\* оказалась невелика. Так, например, не удалось индуцировать какую-либо характерную, холестерическую текстуру в нематическом жидком кристалле 5СВ, даже используя достаточно большие концентрации киральной примеси ( $c = 3.1\%$ ,  $d = 10\text{ мкм}$ ) [13]. Одной из особенностей данного типа соединений является возможность их существования в двух изомерных состояниях — транс и цис. Более стабильными являются транс-изомеры. Спектр поглощения именно этого геометрического изомера показан на вставке к рис. 2. В эксперименте использовались две различные геометрии: продольная и поперечная. В продольной геометрии в качестве жидкокристаллической ячейки использовались коммерческие «сэндвичевые» ячейки (ЕНС) толщиной 10 мкм. Внутренние поверхности ячеек были обработаны полиимидом, индуцирующим планарную ориентацию жидкого кристалла. Жидкий кристалл CS-1029 в изотропной фазе втягивался внутрь ячейки за счет капиллярных сил. Далее жидкий кристалл охлаждали до сегнетоэлектрической фазы и монодоменизировали с помощью переменного высокочастотного электрического поля. В исследовании пироэлектрического эффекта в поперечной геометрии использовались свободно подвешенные жидкокристаллические пленки. Пленки получали методом «размазывания» с помощью шпателя небольшой порции сегнетоэлектрического жидкого кристалла поверх щелевидного отверстия ( $1 \times 10\text{ мм}$ ). В пленку для увеличения объемного поглощения добавлялся краситель D55\* (1%). Края прямоугольного щелевидного отверстия одновременно являлись электродами. К электродам (лезвиям бритв) прикладывалось электрическое поле. С этих же электродов снимался пироэлектрический ток или напряжение.

### 2.2. Пироэлектрические измерения на переменном токе

Блок-схема пироэлектрической установки для исследования пироэлектрического эффекта показана на рис. 3. Для измерения пироэлектрического коэффициента применялся динамический метод Че-



**Рис. 3.** Блок-схема экспериментальной установки для исследования пьезоэлектрического эффекта: TL — лампа накаливания, SH — obtюратор, SL — полупроводниковый лазер, S — коммерческая жидкокристаллическая ячейка с CS-1029 или свободно подвешенная пленка, O — нагреватель с термостабилизатором, FG — генератор переменного напряжения (с возможностью подключения постоянного смещения), PH — фотоумножитель, LR — нагрузка, DO — цифровой осциллограф, LA — синхронный детектор E&G7260, PC — компьютер

новца [14]. Ячейки помещались в термостабилизированную камеру ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Температура измерялась медь-константановой термопарой с точностью не превышающей  $1^\circ\text{C}$ . В используемой модуляционной методике для периодического нагрева пьезоэлектрического материала использовался полупроводниковый лазер,  $\lambda = 850\text{ нм}$  и  $P = 40\text{ мВт}$ . Частота модуляции лазера  $f$  менялась от  $0.001\text{ Гц}$  до  $250\text{ кГц}$ . Для исследования пьезоэлектрического эффекта в свободно подвешенной пленке использовалась вольфрамовая лампа накаливания,  $P = 100\text{ Вт}$ , причем на видимый диапазон приходилось порядка  $2\%$  от электрической мощности. Лазерное излучение модулировалось с помощью TTL-микросхемы. Для модуляции сфокусированного линзой излучения лампы накаливания применялся механический прерыватель, как показано на рис. 4.

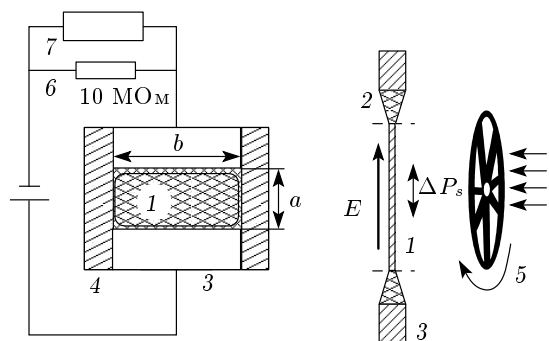
Максимальная частота модуляции obtюратора не превышала  $500\text{ Гц}$ . Мощность прошедшего и отраженного излучений измерялась с помощью кремниевых фотодетекторов с большой апертурой, ФД-7К. В эксперименте модулированное излучение нагревало сегнетоэлектрический жидкий кристалл либо вследствие теплопередачи от поглощающего излучения электрода ИГО (в ЕНС-ячейке), либо вслед-

ствие объемного поглощения красителем, растворенным в смектическом жидком кристалле (в свободно подвешенной пленке). Пьезоэлектрическое напряжение  $U_p$ , пропорциональное пьезоэлектрическому коэффициенту, снималось с нагрузочных сопротивлений  $R_{load} = 1\text{ МОм}$ ,  $10\text{ МОм}$ . В этом случае использовался синхронный детектор EG&G7260 в режиме измерения напряжения. В режиме измерения тока измерялся непосредственно пьезоэлектрический ток  $i_p$ , но в существенно более узком частотном диапазоне,  $0.001\text{ Гц}$ – $50\text{ кГц}$  ( $3\text{ дБ}$  при  $50\text{ кГц}$ )

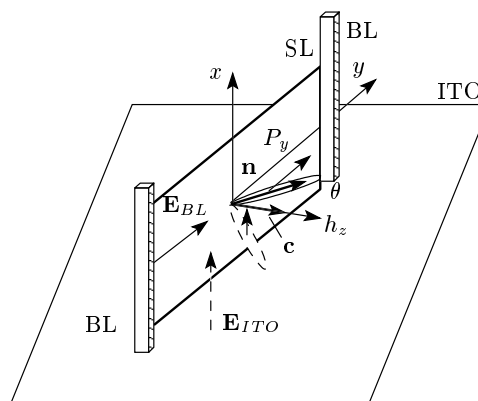
$$i_p = \frac{U_p}{R_e} = \frac{dP_s}{dt} = \gamma \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

где  $\gamma = dP_s/dT$  — пьезоэлектрический коэффициент,  $R_e = R_{load}R_i/(R_{load} + R_i)$ ,  $R_i$  — входное сопротивление синхронного усилителя,  $R_{load}$  — сопротивление нагрузки,  $U_p$  — пьезоэлектрическое напряжение,  $T$  — температура. Существенным моментом в модуляционном методе является независимость скорости нагрева от температуры, что, как правило, выполняется с достаточно хорошей точностью.

Для измерения спектра поглощения использовался спектрофотометр HP-8452A на основе кремниевой фотодиодной матрицы, состоящей из  $512$  фотодетекторов.



**Рис. 4.** Установка для исследования поперечного пьезоэлектрического эффекта в геометрии свободно подвешенных пленок: 1 — CS-1029+1% D55\*, 2 — мениск свободно подвешенной пленки, 3 — металлические электроды (лезвия бритв), 4 — подвижные барьеры из майлара, 5 — обтюратор, 6 — нагрузочное сопротивление 10 МОм, 7 — синхронный детектор;  $E$  — постоянное электрическое поле,  $\Delta P_s$  — приращение спонтанной поляризации при изменении температуры на  $\Delta T$ ,  $a = 1$  мм,  $b = 10$  мм



**Рис. 5.** Схема, поясняющая ориентацию с-директора в свободно подвешенной пленке в электрическом поле  $E_{BL}$  в зазоре между двумя планарными электродами (лезвия бритв). В ЕНС-ячейке с-директор ориентируется полем  $E_{ITO}$  (показано штриховой стрелкой),  $h_z$  — направление оси спирали, BL — планарные электроды (лезвия бритв), ИТО — электроды ЕНС-ячейки

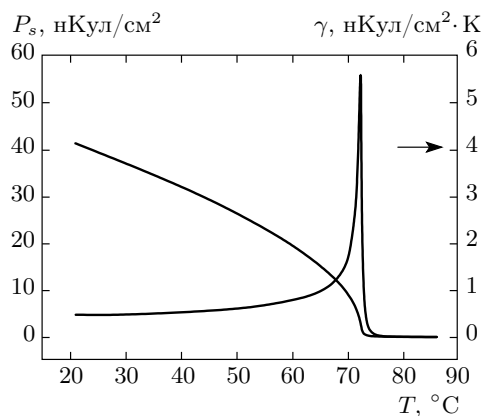
### 3. ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. ЕНС-ячейка

На рис. 5 схематически показаны равновесные ориентации с-директора под действием постоянного электрического поля  $E_{BL}$  и  $E_{ITO}$  ( $c \perp E_{BL}$  и  $c \perp E_{ITO}$ ), как это имеет место соответственно в свободно подвешенной пленке и ЕНС-ячейке. Для ЕНС-ячейки направление поля показано штриховой стрелкой.

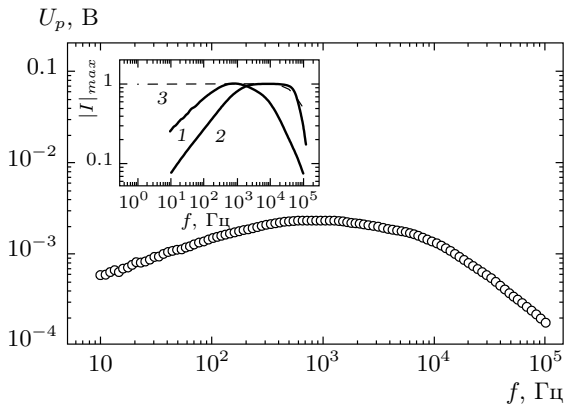
В эксперименте к ЕНС-ячейке с CS-1029 прикладывалось постоянное смещение  $U_b = 5$  В с одновременным периодическим нагревом. Таким образом, была получена температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma$  и спонтанной поляризации  $P_s$ , рис. 6. Спонтанную поляризацию вычисляли интегрированием пьезоэлектрического коэффициента по температуре. Калибровка пьезоэлектрического коэффициента получалась приравниванием площади под кривой  $\gamma(T)$  спонтанной поляризации, измеренной при фиксированной температуре. Спонтанная поляризация  $P_s$  определялась с помощью измерения токов переключения, с помощью двух альтернативных методов приложения внешнего электрического поля  $E$  в виде биполярных импульсов: 1) прямоугольной формы (методика Мерца), или 2) треугольной формы [15, 16].

В случае фазового перехода второго рода из SmA



**Рис. 6.** Пьезоэлектрический коэффициент  $\gamma$  и спонтанная поляризация  $P_s$  сегнетоэлектрического жидкого кристалла CS-1029 в зависимости от температуры. Напряжение смещения  $U_b = 5$  В. Частота модуляции полупроводникового лазера, создающего инкремент температуры в жидком кристалле,  $f = 1320$  Гц. Скорость изменения температуры нагревателя  $1^\circ\text{C}/\text{с}$

в SmC\* в точке  $T = 73^\circ\text{C}$  спонтанная поляризация равнялась нулю, а  $P_s(25^\circ\text{C}) = -41.6$  нКул/см<sup>2</sup>. Температура перехода SmA–SmC\* была получена из исследования пьезоэлектрического отклика. Калибровочный коэффициент  $k$ , позволяющий получить численные значения пьезоэлектрического коэффициента CS-1029, в этом случае равен

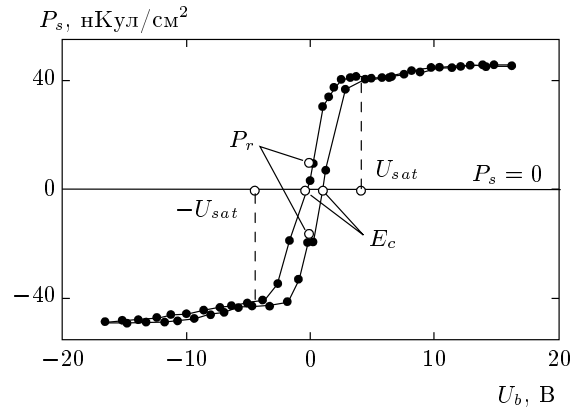


**Рис. 7.** Пироэлектрическое напряжение  $U_p$  в зависимости от частоты CS-1029 в ЕНС-ячейке. На вставке: нормированный на максимальное значение модуль пироэлектрического сигнала в зависимости от частоты для CS-1029 в ЕНС-ячейке ( $d = 10$  мкм,  $U_b = 9$  В,  $T = 25$  °С) — кривая 1; для нитрата гуанидина — кривая 2. Кривая пропускания фильтра нижних частот синхронного детектора EG&G7260 (3 дБ на 50 кГц) — кривая 3

$$k = P_s|_{T=25\text{ }^\circ\text{C}} \bigg/ \int_{25\text{ }^\circ\text{C}}^{73\text{ }^\circ\text{C}} i_p dT. \quad (2)$$

где  $i_p$  — экспериментально измеренный пироэлектрический ток в зависимости от температуры. При более строгом рассмотрении следует учесть также температурную зависимость  $c_p$  и  $\rho$ , где  $c_p$  и  $\rho$  — соответственно теплоемкость при постоянном давлении и плотность жидкого кристалла. В некоторых случаях делается поправка на вклады от болометрического и флексоэлектрического эффектов [14, 17]. Заметим, что температурные зависимости  $c_p$ ,  $\rho$  и  $\epsilon$  могут быть существенны, но лишь в непосредственной близости к фазовому переходу. Согласно работе [17] флексоэлектрический вклад становится заметным лишь при малых шагах спирали,  $h < 1$  мкм, и в нашем случае им можно пренебречь.

Отметим, что максимальное значение пироэлектрического коэффициента CS-1029, порядка 6 нКул/см<sup>2</sup>·К, было сопоставимо с таковым для известных органических пироэлектриков, таких как тетрааминодифенил, ПВДФ и сополимер ПВДФ-ТФЭ [18]. На рис. 7 изображена частотная зависимость пироэлектрического напряжения на ЕНС-ячейке. Там же на вставке показана частотная зависимость нормированного на максимальное значение модуля пироэлектрического сигнала CS-1029 в ЕНС-ячейке (кривая 1). Пироэлектрическое



**Рис. 8.** Сегнетоэлектрическая петля гистерезиса CS-1029 в ЕНС-ячейке в координатах  $U_b$ - $P_s$ ;  $T = 25$  °С,  $d = 10$  мкм,  $f = 6030$  Гц

напряжение в этом случае снималось с нагрузочного сопротивления  $R_{load} = 1$  МОм,  $R_{load} > R_{in}$ , где  $R_{in}$  — входное сопротивление синхронного детектора. Для сравнения показана аналогичная зависимость для известного органического пироэлектрика нитрата гуанидина [19] (кривая 2). В случае гуанидина измерялся модуль пироэлектрического тока, т. е. синхронный детектор использовался в режиме измерения тока. Кривая 3 воспроизводит характеристику фильтра нижних частот синхронного детектора EG&G7260. Низкочастотные ветви пироэлектрического отклика кривых 1 и 2 имеют универсальный вид  $f^{1/2}$ , получаемый из решения уравнения теплопроводности с соответствующими краевыми условиями [19, 20]. В высокочастотной области пироэлектрический ток не зависит от частоты [2–4, 20], что и подтверждает плато на кривой 2. Для кривой 1 плато не выражено из-за большой постоянной времени электрической цепи:  $R_{load} = 1$  МОм,  $C = 0.3$  нФ,  $\gamma = 0.3$  мс. Высокочастотный спад всех трех кривых определялся входными цепями измерительной электроники.

В классической работе Ченовца [14] на примере титаната бария показана эквивалентность гистерезисных кривых  $\gamma(E)$  и  $P_s(E)$ . Для сегнетоэлектрического жидкого кристалла при определенных допущениях оба описания также эквивалентны [21]. Для сегнетоэлектрической свободно подвешенной пленки имеем

$$P_s = \frac{N}{V} \mu \langle \cos \varphi \rangle, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{N}{V} \frac{d\mu}{dT} \langle \cos \varphi \rangle, \quad (4)$$

где  $N$  — число молекул в кристалле,  $V$  — объ-

ем кристалла,  $\varphi$  — азимутальный угол ориентации  $\mathbf{c}$ -директора,  $\mu$  — средний дипольный момент, приходящийся на одну молекулу, причем  $\mu \sim \theta$ , где  $\theta$  — зенитальный угол директора. Отсюда следует, что отношение спонтанной поляризации к пьезоэлектрическому коэффициенту при данной температуре — величина постоянная. При этом производной  $d(\cos \varphi)/dT$ , вследствие слабой температурной зависимости коэффициентов упругости, энергии связи с подложкой и диэлектрических постоянных вдали от температуры фазового перехода, можно пренебречь. Нельзя исключить, что искомая производная может быть немала на периферии пленки, в окрестностях мениска, занимающего площадь значительно меньшую, чем площадь однородно ориентированного участка пленки. Именно из-за геометрической малости переходного участка пленки его влияние на измеряемый пьезоэлектрический ток можно не учитывать. В этом случае температурная зависимость спонтанной поляризации определяется лишь зенитальным углом  $\theta(T)$ . В таком приближении петля гистерезиса  $\gamma(E)$  ( $E \sim U_b$ ). Рисунок 8 качественно и количественно описывает зависимость  $P_s(E)$  для CS-1029. Характерные точки гистерезисной кривой  $P_s(U_b) - E_{sat}, E_c, P_r$  и плотности энергии  $s$ , выделяемой при обходе петли гистерезиса, приведены в таблице.

### 3.2. Свободно подвешенная пленка

Поперечный пьезоэлектрический эффект в свободно подвешенной пленке CS-1029 с красителем D55\* изучался на установке, показанной на рис. 4. Свободно подвешенные пленки формировались в фазе SmA ( $T = 80^\circ\text{C}$ ) с последующим охлаждением до комнатной температуры. Для приготовления пленок использовали минимальное количество ЖК, чтобы уменьшить влияние мениска на измеряемый пьезоэлектрический сигнал. Однородность пленки контролировалась визуально. Толщина пленки  $d \approx 0.2$  мкм определялась по методу Сироты [22], т. е. по интерференционным цветам. Для формирования монодоменной структуры к сегнетоэлектрическому ЖК прикладывалось постоянное электрическое поле порядка  $5 \cdot 10^2$  В/см, ориентирующее спонтанную поляризацию в направлении поля. Опорное напряжение настраивалось на частоту прерывания светового пучка. Пьезоэлектрическое напряжение или пьезоэлектрический ток измерялся с помощью синхронного детектора на первой гармонике опорного сигнала. Приемлемое отношение сигнал/шум получалось при постоянной интегрирова-

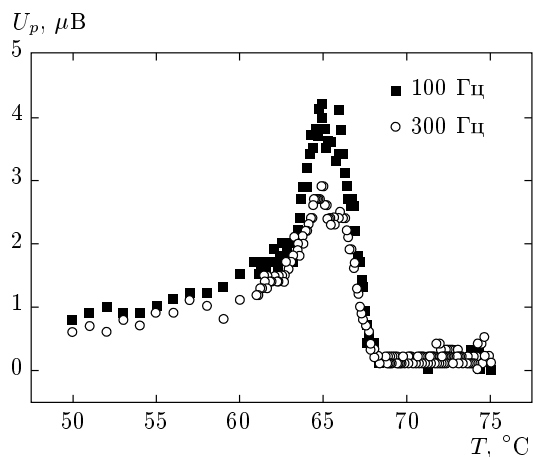


Рис. 9. Пьезоэлектрическое напряжение  $U_p$  в поперечном пьезоэлектрическом эффекте в зависимости от температуры для частот  $f_1 = 100$  Гц и  $f_2 = 300$  Гц для смеси CS-1029+1%D55\*. Температура перехода SmC\*-SmA для этой смеси равна  $67.5^\circ\text{C}$

ния  $\tau \approx 10$  мин. Пленка облучалась периодически прерываемым световым потоком от лампы накаливания, причем направление светового луча было перпендикулярно направлению электрического поля. Образец тщательно экранировался от электрических наводок. Пьезоэлектрическое напряжение снималось с сопротивления  $R_{load} = 10$  МОм. На рис. 2 показаны спектральная плотность мощности излучения планковского источника (вольфрамовой лампы) и спектральная плотность мощности поглощенного излучения, рассчитанной с учетом спектра поглощения пленки. В результате была вычислена мощность излучения, поглощаемая пленкой, с учетом апертуры линзы и размера светового пятна, сфокусированного на пленку. В этих условиях мощность поглощаемого излучения составила  $P = 2$  мкВт (200 мкВт без поправок на апертуру линзы и площадь пленки).

На рис. 9 показаны типичные температурные зависимости пьезоэлектрического напряжения для двух фиксированных частот прерывания светового пучка. Следует отметить, что особенность пьезоэлектрического отклика вблизи точки фазового перехода сопровождалась электрогидродинамической неустойчивостью в пленке, ухудшающей отношение сигнал/шум.

На рис. 10 показана зависимость  $P_s$  от приложенного напряжения. Оказалось, что в отсутствие влияния ограничивающих поверхностей форма гистерезисной кривой очень близка к форме гистерезисной кривой для идеального «хелиэлектрика» [23]. Конеч-

Таблица. Гистерезис в ЕНС-ячейке и свободно подвешенной пленке

	$E_{sat}$ , В/мкм	$E_c$ , В/мкм	$P_r$ , нКул/см <sup>2</sup>	$s$ , мкДж/см <sup>3</sup>
ЕНС-ячейка	0.4	0.1	10.4, -19 (25 °С, 6030 Гц)	160
Свободно подвешенная пленка CS-1029	$4 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	4 (66 °С, 300 Гц)	4

Примечание.  $E_{sat}$  — электрическое поле насыщения,  $E_c$  — коэрцитивное поле,  $P_r$  — остаточная поляризация,  $s$  — плотность энергии, рассеиваемой при обходе петли гистерезиса

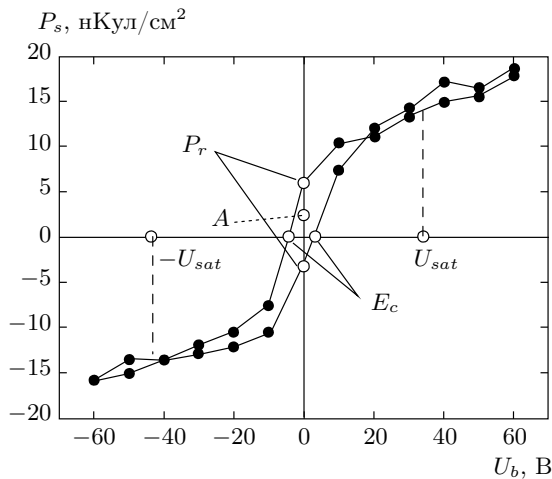


Рис. 10. Сегнетоэлектрическая петля гистерезиса в поперечном пьезоэлектрическом эффекте для свободно подвешенной пленки для смеси CS-1029+1%D55\*,  $T = 66^\circ\text{C}$ . Точка А обозначает начало обхода для свежеприготовленного образца

ные же величины площади петли гистерезиса и коэрцитивной силы, по всей видимости, определялись краевым эффектом, т. е. влиянием мениска пленки, граничащего с твердыми поверхностями. Величина пьезоэлектрического тока в максимуме сигнала была 0.42 пА на частоте 100 Гц. С учетом поглощаемой мощности ампер-ваттная чувствительность пленки равна 0.2 мкА/Вт. Заметим, что типичные значения ампер-ваттной чувствительности для органических пьезоэлектриков редко превышают 1 мкА/Вт [19]. В таблице приведены для сравнения значения характерных точек гистерезиса. Из этих данных получаем следующие соотношения:

$$\frac{E_c^{EHC}}{E_c^{film}} = 20, \quad \frac{E_{sat}^{EHC}}{E_{sat}^{film}} = 10, \quad \frac{P_r^{EHC}}{P_r^{film}} = 2.5-4, \quad \frac{S^{EHC}}{S^{film}} = 40. \quad (5)$$

Таким образом, хотя остаточная поляризация для поперечного пьезоэлектрического эффекта существенно меньше, чем для продольного эффекта, тем не менее, энергетический выигрыш при обходе по петле гистерезиса (в 40 раз) весьма существен, что может быть интересно для применения сегнетоэлектрических пленок в энергонезависимых запоминающих устройствах.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что переключение спонтанной поляризации в киральном сегнетоэлектрическом жидком кристалле, регистрируемое в поперечной геометрии с помощью пьезоэлектрического эффекта, происходит при более мягких условиях, чем в продольной геометрии. Поскольку при считывании информации в пьезоэлектрическом эффекте состояние поляризации не разрушается, а для изменения направления поляризации требуется рекордно малое количество энергии, эффект бистабильности в сегнетоэлектрическом жидком кристалле в поперечной геометрии может найти применение в устройствах энергонезависимой памяти [23].

Отметим также, что в известном эффекте Кларка – Лагерволла физической причиной бистабильности в сегнетоэлектрических жидких кристаллах является изменение ориентации директора на ограничивающих поверхностях [24]. Именно из-за переориентации директора на поверхности полимерной пленки, покрывающей электроды, возникают специфические энергетические потери при обходе по петле гистерезиса. В случае сильной энергии связи петля гистерезиса в координатах  $E-\gamma$



(или  $E-P_s$ ) вырождается в линию. Подобное поведение наблюдали в работе [25] при исследовании пьезоэлектрического эффекта в полярной фазе ( $\text{SmC}_\beta^*$ ) классического антисегнетоэлектрического жидкого кристалла МНРОВС (4-(1-methylheptyloxycarbonylphenyl)4'-octylbiphenil-4-carboxylate).

Альтернативный механизм, объясняющий экспериментальные результаты, может быть также связан с переключением объемных полярных конфигураций  $c$ -директора, возможно, метастабильных. Вопрос, существует ли бистабильность в свободно подвешенных пленках в случае бесконечной энергии связи, в настоящее время остается невыясненным. С другой стороны, для киральных нематических жидких кристаллов известны бистабильные оптические эффекты и для сильной энергии связи с подложкой. В работах [26, 27], например, найдены условия, при которых время жизни переключаемых состояний вполне достаточно для наблюдения эффекта бистабильности в реальном времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-12-00475). Сото-Бустаманте и Ромеро Хаслер выражают особую благодарность Fondecyt 1130187. Авторы также благодарны М. Козловскому за синтез азо-красителя D55\*.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sidney B. Lang, *Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool*, Physics Today, 30 October (2008), p. 31.
2. С. В. Яблонский, Э. А. Сото-Бустаманте, ЖЭТФ **138**, 921 (2010).
3. S. V. Yablonskii and E. A. Soto-Bustamante, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **541**, 44/[282] (2011).
4. Л. С. Кременчугский, О. В. Ройцина, *Пьезоэлектрические приемники излучения*, Наук. думка, Киев (1979).
5. В. А. Борисёнок, Е. З. Новицкий, В. Г. Симаков, ПТЭ № 4, 81 (2009).
6. Б. А. Струков, *Физические основы пьезоэлектричества*, Соросовский образовательный журнал **12**, 94 (1998).
7. Jin Fang, H. Frederich, and L. Pilon, *J. Heat Transfer* **132**, 092701-1 (2010).
8. S. Yablonskii, T. Oue, H. Nambu, M. Ozaki, and K. Yoshino, in: *Proc. European Conf. on Liquid Crystals*, Hersonissos, Crete, Greece (ECLC 1999), p. 2.
9. П. А. Богомолов, В. И. Сидоров, И. Ф. Усольцев, *Приемные устройства ИК-систем*, Радио и связь, Москва (1987), с. 147.
10. R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. Phys.* **36**, L-69 (1975).
11. *HandBook of Liquid Crystals*, ed. by D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, and H.-W. Spiess, *High Molecular Weight Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, New York **3**, (1998).
12. S. Lee, K. Nakayama, T. Matsui, M. Ozaki, and K. Yoshino, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **9**, 31 (2002).
13. L. Blinov, M. Kozlovskii, T. Nagate, M. Ozaki, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1042 (1999).
14. A. G. Chynoweth, *J. Appl. Phys.* **27**, 78 (1956).
15. W. J. Merz, *J. Appl. Phys.* **27**, 938 (1956).
16. С. Г. Юдин, Л. М. Блинов, Н. Н. Петухова, С. П. Палто, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 625 (1999).
17. L. A. Beresnev, V. A. Baikalov, and L. M. Blinov, *Ferroelectrics* **58**, 245 (1984).
18. Е. Ф. Певцов, А. С. Сигов, М. И. Малето, А. П. Святина, *Сб. докл. 14-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике»*, Харьковская научная ассамблея (ISTFE-14) 22-27 мая 2002 г., Харьков, Украина, ННЦ ХФТИ, ИПЦ «Контраст» (2002), с. 166.
19. S. Yablonskii, E. A. Soto-Bustamante, V. H. Trujillo-Rojo, and V. Sorokin, *J. Appl. Phys.* **104**, 114102 (2008).
20. A. van der Ziel, *J. Appl. Phys.* **44**, 546 (1973).
21. S. V. Yablonskii, E. A. Soto-Bustamante, R. O. Vergara-Toloza, and W. Haase, *Adv. Mater.* **16**, 1936 (2004).
22. E. B. Sirota, P. S. Pershan, L. B. Sorensen, and J. Collet, *Phys. Rev. E* **36**, 2890 (1987).
23. K. Bourzac, *Nature News* (11 June 2013) doi:10.1038/nature.2013.13169.
24. S. T. Lagerwall, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 9143 (1996).
25. S. V. Yablonskii, K. Nakano, M. Ozaki, and K. Yoshino, *ЖЭТФ* **127**, 471 (2005).
26. D. W. Berreman and W. R. Heffner, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 109 (1980).
27. С. П. Палто, М. И. Барник, *ЖЭТФ* **127**, 220 (2005).