

## СМЕКТИЧЕСКИЕ ОСТРОВА В НАНОПЛЕНКАХ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

П. В. Долганов<sup>a\*</sup>, Н. С. Шуравин<sup>a</sup>, В. К. Долганов<sup>a</sup>, А. Фукуда<sup>b\*\*</sup>

<sup>a</sup> *Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>b</sup> *Department of Electronic and Electrical Engineering, University of Dublin  
Dublin 2, Ireland*

Поступила в редакцию 3 мая 2017 г.

В антисегнетоэлектрических ( $\text{SmC}_A^*$ ) свободно подвешенных пленках обнаружено образование гетерокиральных островов, в которых топологические диполи ориентированы в противоположных направлениях. В пленках с поперечной электрической поляризацией и планарной ориентацией молекул на границе островов топологические диполи ориентируются копланарно с электрическим полем. В пленках с продольной поляризацией и планарной ориентацией на границе топологические диполи перпендикулярны электрическому полю. При радиальной ориентации директора на границе островов в пленках с продольной поляризацией топологические диполи копланарны полю. Изменение ориентации электрического поля позволяет манипулировать положением топологического дефекта на границе острова и ориентацией топологического диполя. Гетерокиральные острова могут образовывать димеры с аномально малым расстоянием между островами.

DOI: 10.7868/S0044451017100182

Изучение жидких кристаллов в электрическом поле — одно из важнейших направлений как фундаментальных, так и прикладных исследований жидких кристаллов [1, 2]. В последние годы повышенный интерес вызывают жидкокристаллические материалы с включениями различного типа [3–10]. В качестве включений используются частицы из органических материалов, в том числе из материала матрицы, находящейся в другой жидкокристаллической или изотропной фазе, включения из неорганических, в том числе полярных материалов. Размер включений также варьируется в широких пределах от нескольких нанометров до сотен микрон. Наиболее интересные результаты были получены в случае, когда существуют жесткие граничные условия для ориентации молекул жидкого кристалла на поверхности частиц, что приводит к взаимному влиянию частиц и жидкого кристалла при воздействии на них внешнего поля. Можно выделить два механизма переориентации структур при изменении направления электрического поля. В од-

ном из них взаимодействие электрического поля с включениями превышает взаимодействие с жидким кристаллом, например, при использовании сегнетоэлектрических включений с большой величиной поляризации. В этом случае движущей силой переориентации жидкого кристалла является переориентация включений. Другой механизм реализуется, когда электрическое поле переориентирует молекулы жидкого кристалла, что приводит при жестком сцеплении молекул жидкого кристалла с поверхностью включений к переориентации включений. Этот механизм переориентации был, в частности, реализован в свободно подвешенных пленках сегнетоэлектрического ( $\text{SmC}^*$ ) жидкого кристалла. В качестве включений использовались смектические острова большей толщины, чем пленка.  $\text{SmC}^*$  образует слоевую структуру, в которой длинные оси молекул наклонены по отношению к нормали смектических слоев [1]. Проекция длинных осей молекул на плоскость смектического слоя образует так называемое поле *c*-директора. Электрическая поляризация в  $\text{SmC}^*$  перпендикулярна плоскости наклона молекул. Остров с жесткой планарной ориентацией молекул (*c*-директор в пленке параллелен границе острова) эквивалентен топологическому дефек-

\* E-mail: pauldol@issp.ac.ru

\*\* A. Fukuda

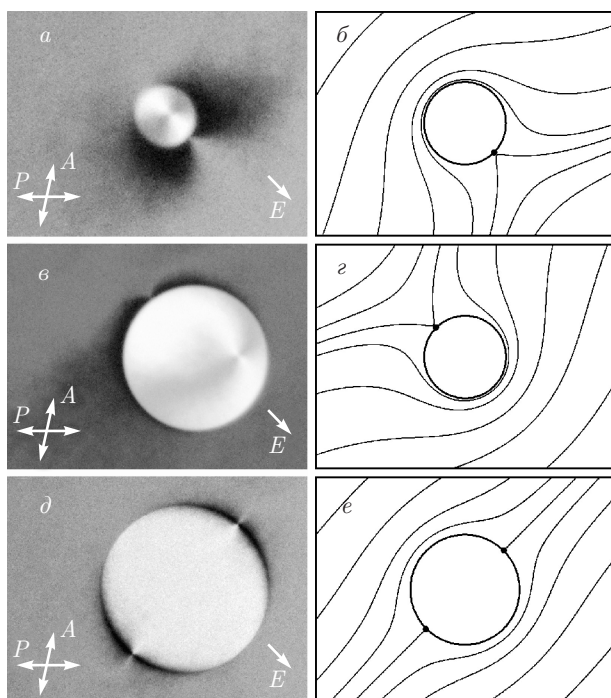
ту с топологическим зарядом  $S = +1$ . При образовании острова закон сохранения топологического заряда требует образования вместе с островом топологического дефекта с топологическим зарядом  $S = -1$  [11]. Остров ( $S = +1$ ) и топологический дефект ( $S = -1$ ) образуют топологический диполь [11]. Топологические диполи островов ориентируются в пленках  $\text{SmC}^*$  параллельно полю. Переориентация топологических диполей при изменении направления поля происходит путем поворота топологического диполя. Показано, что дипольный момент цепочки из смектических островов, образующейся в процессе самоорганизации островов, может изменять свою ориентацию при изменении направления поля путем поворота всей цепочки или переориентации топологического дипольного момента каждого из островов.

В настоящей работе исследуется поведение смектических островов в пленках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла  $\text{SmC}_A^*$  [12]. Структурные и полярные особенности антисегнетоэлектрических пленок существенно расширяют возможности манипуляции смектическими островами электрическим полем по сравнению с сегнетоэлектрическими пленками. Это связано с тем, что антисегнетоэлектрические пленки могут иметь как поперечную, так и продольную (параллельную  $c$ -директору) электрическую поляризацию, ориентация  $c$ -директора на границе островов может быть как планарной, так и радиальной (перпендикулярной границе островов) [13]. В работе экспериментально показано, что все из перечисленных возможностей реализуются в пленках  $\text{SmC}_A^*$ . Показано, что могут существовать гетерокиральные острова, в которых топологические дипольные моменты ориентируются в противоположных направлениях. Проведен расчет ориентации поля  $c$ -директора, создаваемой в пленке смектическими островами. Изменение направления электрического поля приводит к переориентации островов, при которой происходит поворот топологического дипольного момента.

Измерения проведены в пленках жидкого кристалла ТФМНРВС [12], образующего антисегнетоэлектрическую фазу:  $\text{SmC}_A^* - 74.3^\circ\text{C} - \text{SmC}_\alpha^* - 75^\circ\text{C} - \text{SmA}$ . Свободно подвешенные пленки в фазе  $\text{SmC}_A^*$  готовились в ячейках нескольких типов. В ячейках первого типа двумя сторонами служили подвижные электроды, расстояние между которыми могло быть изменено. Две другие стороны располагались на фиксированном расстоянии равном 0.5 см. Жидкокристаллическое вещество наносилось на кромки электродов, когда они находились

в сдвинутом положении. Свободно подвешенные нанопленки толщиной менее 10 молекулярных слоев получались при раздвигании электродов. При быстром уменьшении зазора между электродами вещество нанопленки не успевало уйти в мениск и в пленке образовывались острова большей толщины, чем пленка. Типичная толщина островов составляла от 12 до 20 смектических слоев. В ячейках второго типа пленка готовилась в конусообразном отверстии в стеклянной пластинке. Диаметр отверстия составлял порядка 0.3 см. Четыре металлических электрода располагались под углами  $90^\circ$  на поверхности стеклянной пластинки. Постоянное напряжение от 1 до 5 В прикладывалось к металлическим электродам. Конструкция ячейки позволяла изменять направление поля на  $90^\circ$ . Ячейки помещались в термостатирующее устройство. Исследования проводились при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Для наблюдения за пленками и островами использовался микроскоп Olympus BX51, оборудованный цифровой видеокамерой и ПЗС-приемником для измерения интенсивности отраженного от пленки света. Толщина пленок определялась из интенсивности отраженного от пленки неполяризованного света [14]. Ориентация плоскостей наклона молекул (ориентация  $c$ -директора в смектических слоях) определялась с использованием деполяризованной микроскопии в отраженном свете (ДМОС [15]). Подробное описание метода ДМОС и определение с его использованием ориентации плоскостей наклона молекул дано в недавней публикации [13].

На рис. 1 приведены фотографии смектических островов в пленках с нечетным числом смектических слоев. В отличие от сегнетоэлектрика  $\text{SmC}^*$ , в пленках которого электрическая поляризация перпендикулярна плоскости наклона молекул (поперечная поляризация), в антисегнетоэлектрике  $\text{SmC}_A^*$  ситуация более сложная. В объемном образце  $\text{SmC}_A^*$  поляризация отсутствует, что связано с противоположным направлением слоевой поляризации в соседних слоях. Пленки с малым числом слоев обладают ненулевой поляризацией. В пленках с нечетным числом слоев поперечная поляризация одного слоя некомпенсирована, и общая поляризация пленки поперечная  $P_\perp \neq 0$ . В пленке с четным числом слоев поперечные слоевые поляризации скомпенсированы  $P_\perp = 0$ , однако существует ненулевая продольная поляризация, параллельная плоскости наклона молекул  $P_\parallel \neq 0$ , которая связана с поверхностной поляризацией, направленной на двух поверхностях в одну сторону [16–18]. Наличие поперечной или продольной поляризации позволяет ори-



**Рис. 1.** Острова в пленках  $\text{SmC}_A^*$  с поперечной электрической поляризацией (пленки с нечетным числом слоев  $N$ ).  $N = 7$  (а, д),  $N = 5$  (в). Ориентация  $\mathbf{c}$ -директора на границе островов планарная. У островов с одним топологическим дефектом на границе (а, в) поле  $\mathbf{c}$ -директора в пленке имеет дипольную симметрию. В пленках  $\text{SmC}_A^*$  могут образовываться гетерокиральные острова (а, д) с противоположным направлением топологического дипольного момента. У острова с двумя топологическими дефектами (д) ориентация  $\mathbf{c}$ -директора в пленке квадрупольная. Фотографии сделаны с использованием деполаризованной микроскопии в отраженном свете (ДМОС). Направления поляризатора и анализатора указаны в левой части фотографий, направление электрического поля — в правой части фото. В правой части рисунка (б, з, е) показаны результаты расчета силовых линий поля  $\mathbf{c}$ -директора. Горизонтальный размер фотографий 157 мкм (а), 210 мкм (в) и 419 мкм (д)

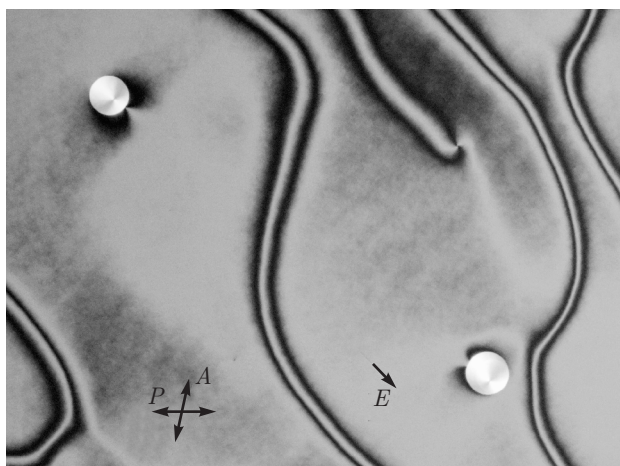
ентировать и переориентировать острова электрическим полем.

В пленках  $\text{SmC}_A^*$  на рис. 1а, в преимущественная ориентация  $\mathbf{c}$ -директора вблизи островов имеет дипольную симметрию с топологическим дефектом  $S = -1$  на внешней границе островов. Ориентация  $\mathbf{c}$ -директора в пленке на границе с островами планарная. Расчет силовых линий поля  $\mathbf{c}$ -директора в пленке в одноконстантном приближении ( $K_S = K_B$ , где  $K_S$  и  $K_B$  — ориентационные упругие константы поперечного и продольного изгиба  $\mathbf{c}$ -директора [1]) может быть проведен с использованием электромагнитной аналогии [19]. Поле  $\mathbf{c}$ -директора в

пленке, удовлетворяющее условиям ориентации  $\mathbf{c}$ -директора на границе острова, является суперпозицией полей, создаваемых реальными  $S_r$  и виртуальными  $S_v$  топологическими дефектами. В электромагнитной аналогии остров характеризуется суммарным топологическим зарядом  $S = S_r + S_v = +2$ , расположенным в центре острова. Дефект на границе имеет топологический заряд  $S = S_r + S_v = -2$ . Результат расчета силовых линий поля  $\mathbf{c}$ -директора показан на рис. 1б, з.

По отношению к пленке острова с дефектами можно характеризовать топологическим дипольным моментом  $\mathbf{d} = \sum \mathbf{r}_i S_i$ , где  $S_i$  — реальные и виртуальные топологические дефекты,  $\mathbf{r}_i$  — их положения. Острова на рис. 1а, в представляют собой топологические диполи с топологическим дипольным моментом  $d = 2R$  [11], где  $R$  — радиус острова. В пленках  $\text{SmC}_A^*$  мы наблюдали острова с противоположным направлением топологического дипольного момента: по направлению электрического поля (рис. 1в) и против направления поля (рис. 1а). Поскольку на границе пленки ориентация поляризации связана с киральностью, острова с противоположным направлением топологического дипольного момента названы гетерокиральными. Гетерокиральные включения ранее наблюдались в пленках  $\text{SmC}^*$  в особых ситуациях: капли холестерика в узком температурном интервале при переориентации директора на границе капель [19–21], острова  $\text{SmC}^*$ , образованного рацемической смесью изомеров, допированной небольшим количеством кирального материала [22]. В нашем случае мы использовали киральный изомер, характеризующийся большой киральностью. Полоса селективного отражения в фазе  $\text{SmC}_A^*$  находится в диапазоне 400–500 нм. При высокой температуре образуется короткошаговая фаза  $\text{SmC}_\alpha^*$ . Образование гетерокиральных островов в нашем случае может быть связано не только с киральностью, но и со спецификой межслоевого упорядочения в фазе  $\text{SmC}_A^*$ .

Как правило, в полярных пленках  $\text{SmC}^*$  и  $\text{SmC}_A^*$  образуются капли [23] и острова ([10], рис. 1а, в) дипольного типа. При использованном нами методе получения островов (изменении площади пленки) могут быть получены также острова квадрупольного типа (рис. 1д) с двумя топологическими дефектами с полуцелыми  $S = -1/2$  топологическими зарядами в пленке на границе с островом. Капли и острова квадрупольного типа образуются, как правило, в пленках  $\text{SmC}$  [24, 25]. В отличие от неполярного  $\text{SmC}$ , квадрупольные острова в  $\text{SmC}_A^*$  можно ориентировать электрическим полем. Острова ори-



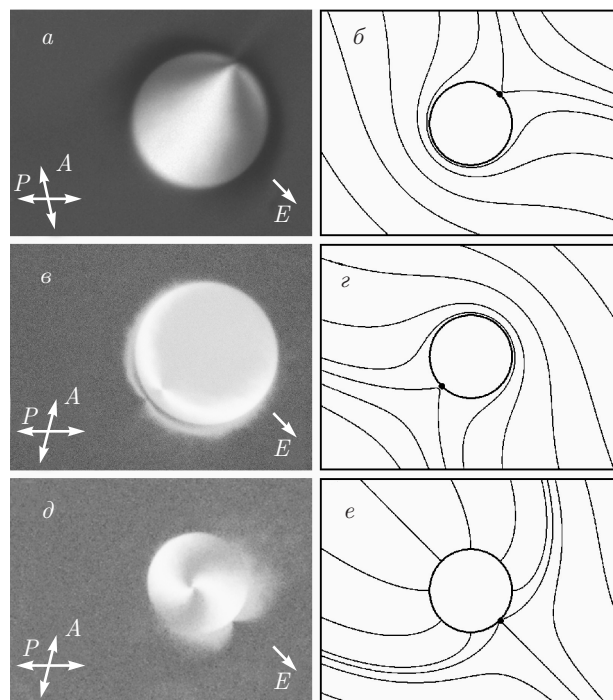
**Рис. 2.** Гетерокиральные острова в пленке  $\text{SmC}_A^*$  с противоположной ориентацией топологического диполя. Пленка с нечетным числом молекулярных слоев  $N = 7$ , ДМОС. Светлые и темные полосы в пленке —  $2\pi$ -стенки. Направления поляризатора, анализатора и электрического поля указаны в нижней части рисунка. Горизонтальный размер фотографии 524 мкм

ентируются так, что линия, соединяющая топологические дефекты, перпендикулярна направлению электрического поля (рис. 1*d,e*).

Гетерокиральные острова могут быть получены в одной и той же пленке (рис. 2). Топологические диполи островов направлены в противоположные стороны. Темные и светлые полосы на фотографии — доменные  $2\pi$ -стенки, в которых  $\mathbf{c}$ -директор поворачивается на  $2\pi$ .

На рис. 3 показаны острова дипольного типа в нанопленках с четным числом слоев и с продольной электрической поляризацией. Ориентация директора на границе островов на рис. 3*a,v* планарная, как и на границе островов на рис. 1*a,v*. Топологический диполь, в отличие от пленок с нечетным числом смектических слоев (рис. 1*a,v*), ориентируется перпендикулярно электрическому полю. Как и в случае нанопленок с поперечной поляризацией, в пленках с продольной поляризацией мы наблюдали гетерокиральные острова с противоположным направлением топологического дипольного момента (рис. 3*a,v*).

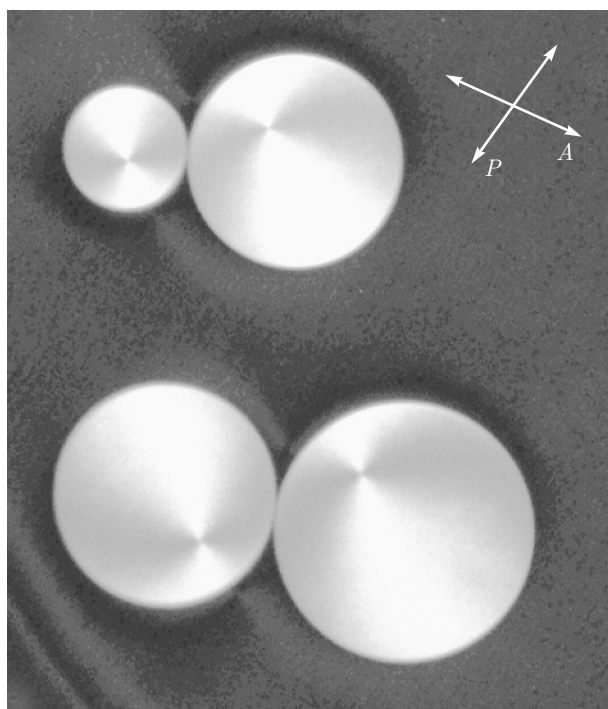
Необычная ориентация топологического дипольного момента наблюдается у острова на рис. 3*d*. Топологический дипольный момент коллинеарен направлению электрического поля. Необычная ориентация топологического дипольного момента связана с радиальной ориентацией директора в пленке на границе с островом. Радиальная ориентация наблюдалась ранее на границе пленок двух толщин с



**Рис. 3.** Острова в пленках  $\text{SmC}_A^*$  с продольной электрической поляризацией (пленки с четным числом слоев).  $N = 8$  (*a*),  $N = 6$  (*в,д*). Поле  $\mathbf{c}$ -директора в пленке имеет дипольную симметрию. На фото (*a,в*) ориентация  $\mathbf{c}$ -директора на границе островов планарная, на фото (*д*) радиальная. В гетерокиральных островах (*a,в*) направление топологического дипольного момента противоположно. Фотографии сделаны с использованием ДМОС. Направления поляризатора и анализатора указаны в левой части фотографий, направление электрического поля — в правой части фото. Горизонтальный размер фотографий 126 мкм (*a*), 314 мкм (*в*) и 210 мкм (*д*)

четным и нечетным числом смектических слоев [13]. Ориентация  $\mathbf{c}$ -директора на границе остров–пленка (рис. 3*d*) гибридная: планарная в острове и радиальная в пленке. Последнее приводит к ориентации топологического дипольного момента копланарно электрическому полю (рис. 3*d,e*).

Так же как смектические острова [22] и капли холестерика [21] в пленках  $\text{SmC}^*$ , гетерокиральные острова в  $\text{SmC}_A^*$  могут образовывать стабильные димеры, скрепленные полем  $\mathbf{c}$ -директора двух топологических дефектов, с аномально малым расстоянием между островами (рис. 4). В димере два топологических дефекта располагаются по обе стороны от области контакта. В отличие от цепочечных структур в пленках  $\text{SmC}^*$ , в которых топологические диполи включений, образующих цепочку, складываются, топологический диполь димера (рис. 4) мень-

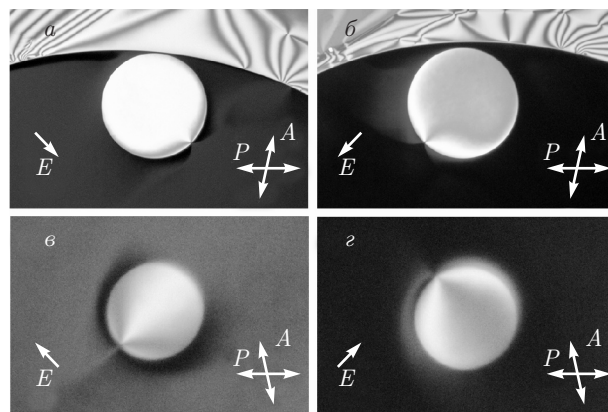


**Рис. 4.** Пары, образованные гетерокиральными островами в пленке толщиной  $N = 4$ . Топологические дефекты  $S = -1$  находятся вблизи островов. Ориентация  $c$ -директора на границе островов планарная. Топологические дипольные моменты островов, образующих пары, направлены в противоположные стороны. Фотография сделана с использованием ДМОС, ориентации поляризатора и анализатора указаны в правой части рисунка. Горизонтальный размер фотографии 196 мкм

ше топологического диполя большего из островов. При равенстве размера островов топологический дипольный момент димера нулевой.

Изменение направления электрического поля приводит к переориентации островов. На рис. 5 приведены примеры переориентации в пленках с нечетным ( $a, б$ ) и четным ( $в, з$ ) числом смектических слоев, когда направление поля изменяется на  $90^\circ$ . Большой размер островов приводит к большому времени (несколько секунд) переориентации. Переориентация происходит путем поворота острова вместе с закрепленным на его границе топологическим дефектом.

Силловые линии поля  $c$ -директора внутри островов с дефектом  $S = +1$  на границе острова — окружности, касающиеся границы острова в одной точке — дефекте [26]. Электрическое поле деформирует силловые линии. Ориентация  $c$ -директора внутри островов определяется конкуренцией ориентирующего действия границы острова и электрического поля.



**Рис. 5.** Переориентация островов при изменении направления электрического поля на  $90^\circ$ . Пленка с нечетным числом слоев  $N = 3$  и поперечной электрической поляризацией ( $a, б$ ). Пленка с четным числом слоев  $N = 4$  и продольной электрической поляризацией ( $в, з$ ). Ориентация поля  $c$ -директора в пленках на границе с островами планарная. ДМОС. Направления поляризатора, анализатора и электрического поля указаны в нижней части фотографий. В верхней части фотографий ( $a, б$ ) видны участки пленки большей толщины. Горизонтальный размер фотографий 643 мкм ( $a, б$ ) и 161 мкм ( $в, з$ )

В островах больших размеров (рис. 3в, 5а, б) значительная часть островов имеет однородную ориентацию. В островах меньшего размера только в части острова поляризация и  $c$ -директор ориентированы электрическим полем (рис. 5в, з). В случае дефекта  $S = +1$  внутри острова электрическое поле приводит к перемещению топологического дефекта к границе острова (рис. 3в). В острове квадрупольного типа (рис. 1б) топологический дипольный момент равен нулю. Электрический дипольный момент — ненулевой. Силловые линии поля  $c$ -директора — дуги окружностей, проходящие через топологические дефекты [26]. Электрическое поле деформирует силловые линии, так что в большей части острова ориентация  $c$ -директора может быть практически однородной (рис. 1в).

В нанопленках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла  $SmC_A^*$  обнаружены различные ориентации смектических островов во внешнем поле. Многообразие ориентаций связано с существованием пленок с поперечной (перпендикулярной плоскости наклона молекул) и продольной (параллельной плоскости наклона молекул) электрической поляризации, планарной и радиальной ориентации  $c$ -директора на границе островов. Показано, что в нанопленках с поперечной и продольной поляризациями образуются гетерокиральные острова с

противоположным направлением топологического дипольного момента, которые могут образовывать димеры с аномально малым расстоянием между островами. Полученные результаты показывают, что  $\text{SmC}_A^*$  является перспективным материалом для получения пленок с многообразной ориентацией различного типа включений и манипуляцией ими внешними полями.

Исследование выполнено при частичной поддержке РФФИ (грант № 15-02-05706).

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. G. de Gennes and J. Prost, *Physics of Liquid Crystals*, 2<sup>nd</sup>, Clarendon Press, Oxford (1993).
2. Л. М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*, Наука, Москва (1978).
3. J. C. Loudet and P. Poulin, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 165503 (2001).
4. Y. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereschenko, V. Reshetnyak, A. Gluschenko, and J. West, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1917 (2003).
5. G. Liao, I. I. Smalyukh, J. R. Kelly, O. D. Lavrentovich, and A. Jakli, *Phys. Rev. E* **72**, 031704 (2005).
6. C. P. Lapointe, S. Hopkins, T. G. Mason, and I. I. Smalyukh, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 178301 (2010).
7. O. Kurochkin, H. Atkuri, O. Buchnev, A. Gluschenko, O. Grabar, R. Karapinar, V. Reshetnyak, J. West, and Yu. Reznikov, *Cond. Matt. Phys.* **13**, 337014 (2010).
8. K. Tagashira, K. Asakura, G. Nakazawa, H. Yoshida, and M. Ozaki, *AIP Advances* **2**, 042156 (2012).
9. A. Nych, U. Ognysta, M. Skarabot, M. Ravnik, S. Žumer, and I. Muševič, *Nature Comm.* **4**, 1489 (2013).
10. G. Mirri, V. S. R. Jampani, G. Cordoyiannis, P. Umek, P. H. J. Kouver, and I. Muševič, *Soft Matter* **10**, 5797 (2014).
11. D. Pettey, T. C. Lubensky, and D. R. Link, *Liq. Cryst.* **25**, 579 (1998).
12. A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **4**, 997 (1994).
13. P. V. Dolganov, N. S. Shuravin, V. K. Dolganov, and A. Fukuda, *Phys. Rev. E* **95**, 012711 (2017).
14. P. Pieranski, L. Beliard, J.-Ph. Tourellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumoulin, E. Riou, B. Jouvin, J. P. Fénerol, Ph. Palaric, J. Hueving, B. Cartier, and I. Kraus, *Physica A* **194**, 364 (1993).
15. D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Korblova, and D. M. Walba, *Science* **278**, 1924 (1997).
16. D. R. Link, J. E. MacLennan, and N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2237 (1996).
17. J. E. MacLennan, D. R. Link, J. Natale, R. Keast, and N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2508 (1999).
18. P. V. Dolganov, Y. Suzuki, and A. Fukuda, *Phys. Rev. E* **65**, 031702 (2002).
19. P. V. Dolganov, H. T. Nguyen, E. I. Kats, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, *Phys. Rev. E* **75**, 031706 (2007).
20. P. V. Dolganov, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, *Zh. Exp. Teor. Fiz.* **136**, 197 (2009).
21. P. V. Dolganov, E. I. Kats, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, *Pis'ma v Zh. Exp. Teor. Fiz.* **90**, 424 (2009).
22. N. M. Silvestre, P. Patricio, M. M. Telo da Gama, A. Pattanaporkratana, C. S. Park, J. E. MacLennan, and N. A. Clark, *Phys. Rev. E* **80**, 041708 (2009).
23. P. V. Dolganov, H. T. Nguyen, G. Joly, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, *Europhys. Lett.* **76**, 250 (2006).
24. C. Bohley and R. Stannarius, *Soft Matter* **4**, 683 (2008).
25. P. V. Dolganov and P. Cluzeau, *Phys. Rev. E* **78**, 021701 (2008).
26. S. A. Langer and J. P. Sethna, *Phys. Rev. A* **34**, 5035 (1986).