

УДК 532.783

*А. П. Гардымова*¹, *В. Я. Зырянов*¹⁻³

ЭФФЕКТ БИСТАБИЛЬНОСТИ В КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ С КАПЛЯМИ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА, ДОПИРОВАННОГО ИОННЫМ СУРФАКТАНТОМ

EFFECT OF BISTABILITY IN COMPOSITE POLYMER FILMS COMPRISING CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL DROPS DOPED BY IONIC SURFACTANT

¹Сибирский федеральный университет,
Институт инженерной физики и радиоэлектроники,
660041 Красноярск, пр. Свободный, 79. E-mail: gard@iph.krasn.ru

²Институт физики им. Л. В. Киренского, КНЦ СО РАН,
660036 Красноярск, Академгородок, 50. E-mail: zyr@iph.krasn.ru

³Сибирский государственный аэрокосмический университет,
660014 Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 31

Исследован эффект структурной бистабильности в каплях холестерического жидкого кристалла, допированного ионообразующим сурфактантом, при управлении электрическим полем. Показано, что при воздействии двух следующих один за другим импульсов постоянного электрического поля с противоположной полярностью вдоль плоскости композитной пленки в капле формируется практически однородное распределение директора, ориентированного перпендикулярно плоскости пленки. Вернуть капли холестерика в исходное состояние возможно, прикладывая переменное электрическое поле. Обе ориентационные структуры капель, как исходная (радиальная конфигурация), так и реализованная под действием постоянного электрического поля (аксиальная структура) являются стабильными и воспроизводимыми.

Ключевые слова: холестерический жидкий кристалл, полимерная пленка, ионный сурфактант, граница раздела, капельная дисперсия, конфигурация директора, электрооптика, бистабильность.

The effect of structural bistability within the cholesteric liquid crystal drops doped by ionic surfactant at the electric field influence is investigated. It is shown at the influence of two successive impulses of steady electric field with the opposite polarity along the composite film plane in a drop, practically homogeneous director distribution, oriented perpendicular to the film plane is formed. To get the cholesteric drops back into the unconfigured state is possible only applying alternating electric field. Both orientational drop structures, as unconfigured one (radial configuration) as the realized under the steady electric field influence one (axial structure), are stable and reproducible.

Key words: cholesteric liquid crystal, polymer film, ionic surfactant, interface, drop dispersion, director configuration, electrooptics, bistability.

Введение

Развитие нанотехнологий повлекло за собой разработку новых материалов и развитие физических методов их использования в прикладных целях. В области оптоэлектроники одной из актуальных задач на сегодняшний день является создание электрооптических материалов, сочетающих в себе механическую гибкость с низким управляющим напряжением, малым энергопотреблением, а также простой и недорогой технологией изготовления. Успешное решение данной задачи открывает путь к производству компактных и высокоэффективных устройств отображения информации. В качестве таких материалов можно использовать капсулированные полимером холестерические жидкие кристаллы (КПХЖК), представляющие собой композитные полимерные пленки с диспергированными в них каплями холестерика [1, 2]. Энергопотребление в КПХЖК пленках может быть существенно снижено за счет присущей холестерикам способности формировать бистабильные структуры.

При использовании классического эффекта Фредерикса [3] для управления оптическими свойствами ЖК-материалов приложенное электрическое поле изменяет ориентацию жидкого кристалла в объеме, но не изменяет структуру межфазной границы. После выключения поля поверхностные силы восстанавливают исходную ориентацию ЖК. В этом случае напряженность порогового поля обратно пропорциональна размеру ЖК-полости [3], поэтому данный подход безусловно применим лишь к ЖК-объектам величиной более 1 микрона. Для объектов субмикронных и наноразмеров пороговое поле может превысить напряжение электрического пробоя, что ограничивает применение данного эффекта к управлению тонкими ЖК-слоями или дисперсиями соответствующей размерности.

Принципиально иной подход к управлению структурными и оптическими свойствами жидкокристаллических материалов основан на локальных переходах Фредерикса [4, 5]. Такие переходы представляют собой переориентацию жидкого кристалла вследствие изменения поверхностного сцепления на межфазной границе. При этом, граничные условия могут модифицироваться за счет различных внешних факторов: температуры [4, 6], изменения структуры межфазной границы [7], облучения светом [8 – 11] и пр. Так, например, в работах [8 – 11] в качестве фотоуправляемых сурфактантов для переориентации слоя ЖК использованы азокрасители, в молекулах которых под действием света происходит транс-цис конформационный переход, приводящий к изменению ориентации ЖК на межфазной границе, а затем в объеме слоя.

Для практических приложений наиболее востребованы способы модификации граничных условий с применением электрического поля. В работах [12 – 15] для этого использованы подложки, покрытые сегнетоэлектрическим ЖК-полимером. Азимутальная переориентация директора в слое ЖК-полимера при изменении полярности приложенного напряжения вызывает соответствующее ориентационное превращение в объеме низкомолекулярного нематика, граничащего с такой подложкой.

Нами недавно был разработан ионно-сурфактантный метод управления композитными ЖК материалами [16 – 20]. В данном случае модификация поверхностного сцепления обеспечивалась электроуправляемым формированием наноразмерных слоев ионообразующих сурфактантов на участке границы капель нематических ЖК. При этом эффект переключения граничных условий может проявляться как в прямом [16, 17], так и в инверсном режимах [18 – 20].

Целью данной работы является изучение возможности реализации структурной бистабильности в каплях холестерического жидкого кристалла, допированного ионным

сурфактантом, способным при воздействии электрического поля изменить поверхностное сцепление ЖК с полимерной матрицей.

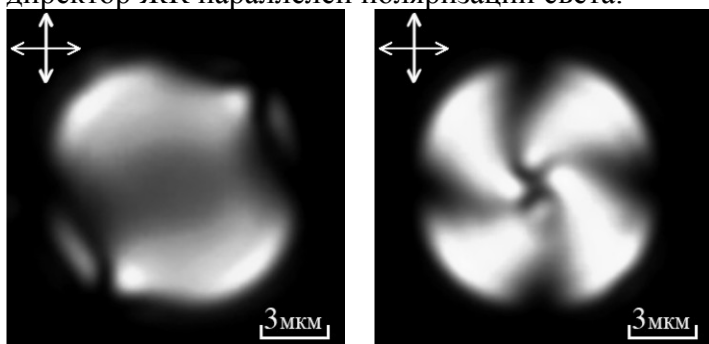
Эксперимент

Образцы КПХЖК пленок изготавливались методом эмульгирования жидкого кристалла в водном растворе полимера с последующим испарением растворителя [1, 21]. В качестве холестерика использовалась смесь нематического ЖК с хиральной добавкой. Для этого в нематический жидкий кристалл 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ) был добавлен холестерилацетат (ХЗ) с содержанием 1,5 % по весу. Для оценки величины шага спирали в полученном холестерике применялся известный метод [22] анализа оптических картин текстуры «отпечатков пальцев» в толстом слое холестерика, расположенном между двумя стеклянными подложками с гомеотропными граничными условиями на внутренних поверхностях. Гомеотропное сцепление обеспечивалось за счет обработки поверхностей лецитином. В нашем случае для измерений применялись ячейки с зазором между подложками толщиной 200 мкм. Для используемой смеси ЖК шаг геликоида P составил примерно 40 мкм. В холестерическую смесь до приготовления эмульсии добавлялся ионнообразующий сурфактант цетилтриметил-аммоний бромид (ЦТАБ). В качестве полимера был выбран поливиниловый спирт (ПВС) пластифицированный глицерином (Гл). Соотношение компонентов ЖК : ПВС : Гл : ЦТАБ составляло 1 : 19 : 6 : 0,1 по весу.

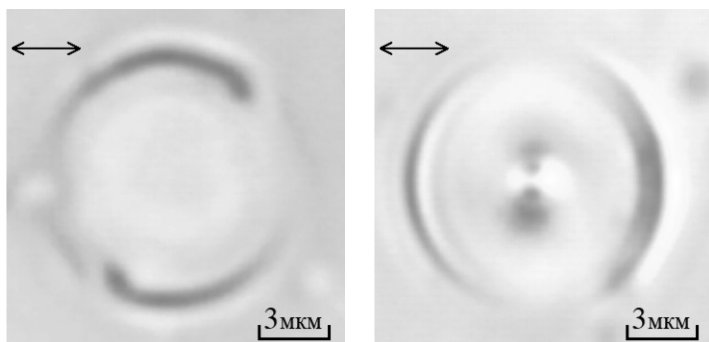
В дисперсной системе структурное упорядочение в каплях жидкого кристалла зависит от особенностей взаимодействия между молекулами ЖК и полимера в приповерхностных слоях. В зависимости от состава и структуры полимерной матрицы, а также профиля поверхности на межфазной границе «полимер – ЖК» может быть реализовано различное поверхностное сцепление: тангенциальное (планарное), гомеотропное (перпендикулярное), наклонное. Как известно [21], на чистой поверхности поливинилового спирта, в том числе, и пластифицированного глицерином, жидкий кристалл ориентируется тангенциально. Выбранный сурфактант, растворяясь в жидком кристалле, распадается на анионы брома Br^- и катионы цетилтриметил-аммония ЦТА^+ . Ионы ЦТА^+ , адсорбируясь на межфазной границе, при достаточной концентрации формируют наноразмерный слой, задающий гомеотропную ориентацию молекул жидкого кристалла [23]. В свою очередь ионы Br^- не оказывают существенного влияния на граничные условия [16 – 20].

Образцы КПХЖК пленок формировались на стеклянных подложках с прозрачными электродами в виде полосок. Такая топология электродов позволяла приложить электрическое поле между полосками вдоль плоскости пленки. Размер исследуемых капель ЖК в плоскости пленки составлял в среднем около 10 мкм. Ориентационные структуры капель исследовались методом поляризационно-оптической микроскопии с использованием микроскопа POLAM P-113. Текстурные картины капель холестерика регистрировались цифровой фотокамерой в геометрии скрещенных поляризаторов, а также при выключенном анализаторе. Для использованных материалов обыкновенная компонента показателя преломления ЖК $n_{\perp lc}$ примерно равна показателю преломления полимера n_p . Это удобно для анализа ориентации директора жидкого кристалла на границе раздела с полимером. При наблюдении с выключенным анализатором граница капли почти не видна там, где свет поляризован перпендикулярно директору (рис. 1). И наоборот, межфазная граница за

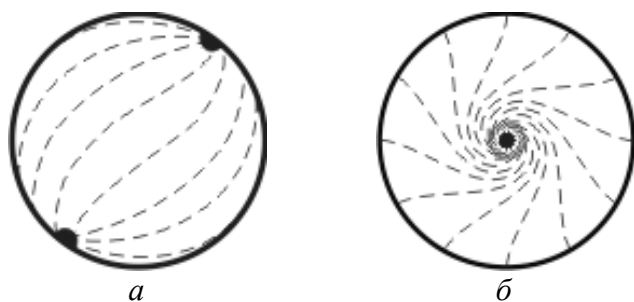
счет сильного светорассеяния отчетливо проявляется в виде темной линии там, где директор ЖК параллелен поляризации света.



Микрофотографии капель холестерического жидкого кристалла в геометрии скрещенных поляризаторов



Микрофотографии капель холестерического жидкого кристалла при выключенном анализаторе



Схематические изображения конфигураций директора в каплях ХЖК

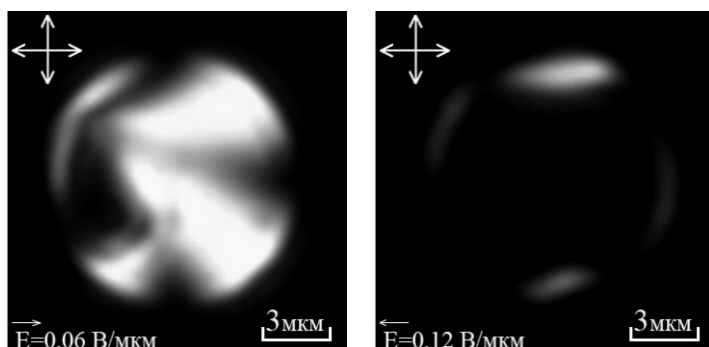
Рис. 1. Фотографии капель холестерика без сурфактанта (а) и с добавкой 10 % сурфактанта ЦТАБ (б) в скрещенных поляризаторах и с выключенным анализатором, а также схематические изображения конфигураций директора закрученной биполярной структуры (а) и закрученной радиальной структуры (б)

Ориентационная структура капель холестерического жидкого кристалла, диспергированного в полимерной матрице, существенно зависит от соотношения размера капли и шага геликоида [24, 25]. В исследуемых КПХЖК пленках с концентрацией хирального компонента ХЗ 1,5 % (по весу) и размером капель около 10 мкм без добавки сурфактанта реализуется закрученная биполярная структура с двумя поверхностными дефектами (буджумами) [26]. На рис. 1 представлены текстурные картины капель холестерика и соответствующие конфигурации директора, типичные для исследуемого композитного материала. Исследования показали, что при добавке более 2 % сурфактанта ЦТАБ в жидкокристаллическую смесь в каплях формируется закрученная радиальная структура с одним точечным объемным дефектом-ежом в центре капли. Это означает, что используемой концентрации гомеотропного сурфактанта достаточно для образования за счет эффекта адсорбции на

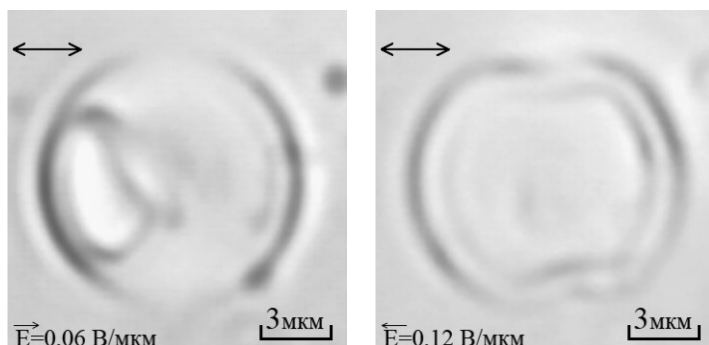
всей поверхности капли наноразмерного слоя ионов ЦТА⁺, который блокирует тангенциальное ориентирующее воздействие полимерной матрицы.

Результаты и обсуждение

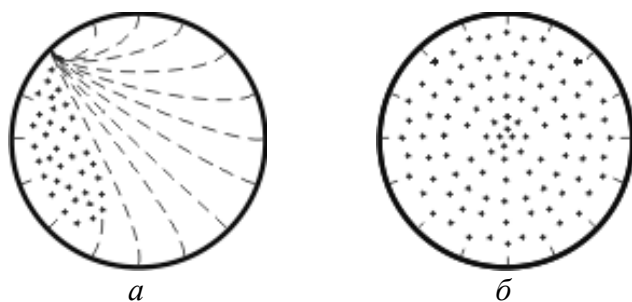
После воздействия на КПХЖК пленку с добавкой сурфактанта постоянного электрического поля напряженностью 0,06 В/мкм в течение примерно 6 сек в капле холестерика формируется область с однородной ориентацией директора, направленного перпендикулярно плоскости пленки (см. на рис. 2, а в левой части капли). При наблюдении в скрещенных поляризаторах эта область выглядит, как темное пятно независимо от угла поворота образца относительно поляризаторов. Если анализатор выключить, то четко просматривается граница данной области.



Микрофотографии капли холестерического жидкого кристалла в геометрии скрещенных поляризаторов



Микрофотографии капли холестерического жидкого кристалла при выключенном анализаторе



Схематические изображения конфигураций директора в капле ХЖК

Рис. 2. Фотографии капли холестерика и схематические изображения конфигураций директора после воздействия постоянного электрического поля, направленного слева направо (а), а также после последующего импульса поля, направленного справа налево (б)

Такую трансформацию можно объяснить следующим образом. При высокой концентрации сурфактанта поверхностно-активные ионы ЦТА⁺ достаточно плотно адсорбируются на полимерной стенке, меняя при этом граничные условия с тангенциаль-

ных на гомеотропные. Под действием постоянного электрического поля соответствующая боковая часть поверхности освобождается от ионов ЦТА⁺ и на этом участке формируется тангенциальное сцепление, характерное для используемой полимерной матрицы. По мере удаления от этой боковой границы на примыкающей части нижней и верхней поверхности капли (относительно горизонтальной плоскости пленки) сцепление ЖК-молекул постепенно все больше отклоняется от тангенциального, плавно переходя в гомеотропное в правой части капли. При этом в соответствии с измененными границами в левой половине капли может сформироваться область однородной ориентации директора, направленного перпендикулярно плоскости пленки.

После выключения поля катионы сурфактанта возвращаются на боковой участок поверхности капли, восстанавливая на всей границе гомеотропное поверхностное сцепление. В локальной области левой части капли директор сохраняет ориентацию преимущественно перпендикулярно плоскости пленки, а вдоль боковой границы формируется сегмент экваториальной поверхностной дисклинации. В остальной части капли радиальная структура с центральным расположением дефекта-ежа трансформируется в вытекшую радиальную конфигурацию с локализацией точечного дефекта вблизи границы (см. на рис. 2, а в левой верхней части капли).

При последующем воздействии импульса постоянного электрического поля напряженностью 0,12 В/мкм, но направленного уже в противоположную сторону, освобождается от ионов сурфактанта правая половина поверхности капли. Здесь также формируется однородная ориентация директора, перпендикулярно плоскости пленки. Две области с такой ориентацией соединяются вместе, заполняя весь объем капли, за исключением боковой границы. Здесь после выключения второго импульса по всей окружности формируется экваториальная линейная дисклинация, завершая образование классической аксиальной конфигурации директора [27 – 29] с осью симметрии, направленной перпендикулярно плоскости пленки (рис. 2, б). При такой топологии директора почти вся капля остается затемненной в скрещенных поляризаторах независимо от поворота столика микроскопа. Свет проходит лишь через небольшие участки капли вблизи боковой границы за счет наличия здесь существенного искривления поля директора, обусловленного экваториальной линейной дисклинацией.

Сравнительный анализ исходной текстуры (рис. 1, б) капель и результирующей (рис. 2, б) показывает, что такое переключение способно обеспечить высокий оптический контраст двух структурных состояний композитной пленки. Следует особо подчеркнуть, что аксиальная конфигурация, формирующаяся в результате воздействия двух электрических импульсов разной полярности, стабильна – за время наблюдения не менее ста часов она сохраняла свои свойства. В то же время эксперименты показали, что капли холестерического ЖК можно вернуть в исходное состояние с радиальной конфигурацией директора, приложив к тем же электродам переменное электрическое поле напряженностью 0,88 В/мкм и частотой 50 Гц.

Заключение

Влияние поверхностных сил, благодаря особенностям упругих свойств мезофазы передается далеко в объем, определяя ориентационную структуру капель ЖК. Изменение граничных условий за счет формирования или разрушения наноразмерного слоя ионного сурфактанта под действием внешнего электрического поля дает возможность управлять поверхностным сцеплением, и, следовательно, структурой и оптическими свойствами ЖК-композиата. Как показано в данной работе, воздействие электрического поля на капельную дисперсию холестерического ЖК, допированного ионно-образующим

щим сурфактантом, позволяет переключать ориентационную структуру капель между двумя стабильными состояниями.

Следует отметить, что вопросы структурной бистабильности в холестерических ЖК рассматривались ранее, например, в работах [30 – 33] для случая плоских слоев холестерика, в обзоре [2] для полимерно-стабилизированных гелеобразных ХЖК структур и в [34 – 43] для капельных дисперсий холестериков в полимерной матрице. В [30] был предсказан и реализован эффект электроуправляемой структурной бистабильности в гомеотропно-ориентированном слое холестерика. При этом в эксперименте [30 – 32] бистабильность не проявлялась при выключенном электрическом поле, для ее реализации было необходимо поле поддержки определенной величины. В [33] показано, как использовать бистабильные слои ХЖК для создания дисплеев с простой схемой пассивно-матричного управления. Принципы бистабильного переключения хорошо развиты для гелеобразных структур «полимер-холестерик» [2], и эти материалы наиболее полно проработаны для практического использования. Однако по механическим свойствам гели близки к жидкостям, что существенно ограничивает область их применения по сравнению с КПЖК пленками, например для разработки гибких дисплеев. В работах [34 – 43] изучалась электрооптическая бистабильность в пленках капсулированных полимером холестериков. Отмечено, что для получения бистабильности в таких материалах также было необходимо поле поддержки.

В этом плане необходимо подчеркнуть, что в настоящей работе два различных структурных состояния капель холестерика сохраняют стабильность при выключенном напряжении. Электрическое поле здесь необходимо лишь для переключения капель в другое состояние. Такие материалы необходимы, прежде всего, для создания максимально энергонезависимых устройств современной оптоэлектроники, в частности, информационных дисплеев.

Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ № 08-03-01007; ИШ 3818.2008.3; РНП.2.1.1.3455; № 110 и 144 СО РАН; з/к 02.740.11.0220, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Список литературы

1. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с.
2. Crawford G. P., Zumer S. Liquid Crystals in Complex Geometries. London : Taylor & Francis Publ., 1996. 584 p.
3. Freedericksz V. K., Zolina V. // Trans. Far. Soc. 1933. Vol. 29. P. 919 – 930.
4. Dubois-Violette E., De Gennes P. G. // J. de Phys. Lett. 1975. Vol. 36. P. 255 – 258.
5. Блинов Л. М., Кац Е. И., Сонин А. А. // УФН. 1987. Т. 152. № 3. С. 449 – 477.
6. Ryschenkow G., Kleman M. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. P. 404 – 412.
7. Блинов Л. М., Давыдова Н. Н., Сонин А. А., Юдин С. Г. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 3. С. 537 – 541.
8. Komitov L., Ruslim C., Matsuzawa Y., Ichimura K. // Liquid Crystals. 2000. Vol. 27. № 8. P. 1011 – 1016.
9. Komitov L., Ichimura K., Strigazzi A. // Liquid Crystals. 2000. Vol. 27. № 1. P. 51 – 55.
10. Komitov L., Yamamoto J., Yokoyama H. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. № 12. P. 7730 – 7734.

11. Barbero G., Evangelista L. R., Komitov L. // Phys. Rev. E. 2002. Vol. 65. P. 041719 (1) – 041719 (6).
12. Komitov L. // J. SID. 2008. Vol. 16. № 9. P. 919 – 925.
13. Komitov L., Helgee B., Felix J., Matharu A. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 023502.
14. Škarabot M., Muševič I., Helgee B., Komitov L. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 046109.
15. Drevenšek-Olenik I., Kunstelj K., Koncilija J., Komitov L. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. P. 073514.
16. Зырянов В. Я., Крахалев М. Н., Прищепина О. О., Шабанов А. В. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. № 6. С. 440 – 445.
17. Zyryanov V. Ya., Krakhalev M. N., Prishchepa O. O. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. Vol. 489. P. 273/[599] – 279/[605].
18. Зырянов В. Я., Крахалев М. Н., Прищепина О. О., Шабанов А. В. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. Вып. 9. С. 688 – 692.
19. Крахалев М. Н., Прищепина О. О., Зырянов В. Я. и др. // Доклады БГУИР. 2008. № 5 (35). С. 138 – 140.
20. Krakhalev M. N., Prishchepa O. O., Shabanov A. V., Zyryanov V. Ya. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2009. Vol. 512. P. 152/[1998] – 157/[2003].
21. Drzaic P. S. Liquid crystal dispersions. Singapore : World Scientific, 1995. 430 p.
22. Cladis P. E., Kleman M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1972. Vol. 16. P. 1 – 20.
23. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск : Университетское, 1986. 104 с.
24. Xu F., Crooker P. P. // Phys. Rev. E. 1997. Vol. 56. № 6. P. 6853 – 6860.
25. Гардымова А. П., Прищепина О. О., Зырянов В. Я. // Материалы Всеросс. науч.-техн. конф. молодых ученых и студентов «Современные проблемы радиоэлектроники». Красноярск, 2008. С. 305 – 307.
26. Воловик Г. Е., Лаврентович О. Д. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 6 (12). С. 1997 – 2010.
27. Candau S., Le Roy P., Debeauvais F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. Vol. 23. P. 283 – 297.
28. Боднар В. Г., Лаврентович О. Д., Пергаменицин В. М. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. № 1. С. 111 – 125.
29. Ковальчук А. В., Курик М. В., Лаврентович О. Д., Серган В. В. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 5. С. 350 – 364.
30. Greubel W. // Appl. Phys. Lett. 1974. Vol. 25. P. 5 – 7.
31. Kawachi M., Kogure O. // Jpn. J. Appl. Phys. 1977. Vol. 16. P. 1673 – 1678.
32. Lin-Hendel C. // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 38. P. 615 – 618.
33. Тагер С. А., Шошин В. М. // Микроэлектроника. 1983. Т. 12. Вып. 2. С. 157 – 162.
34. Зырянов В. Я., Сморгон С. Л., Жуйков В. А., Шабанов В. Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. Вып. 8. С. 520 – 522.
35. Зырянов В. Я., Сморгон С. Л., Жуйков В. А., Шабанов В. Ф. // Автометрия. 1994. № 4. С. 27 – 33.
36. Зырянов В. Я., Сморгон С. Л., Жуйков В. А., Шабанов В. Ф. // ПТЭ. 1994. № 5. С. 214 – 215.
37. Zhuikov V. A., Smorgon S. L., Zyryanov V. Ya., Shabanov V. F. // Proceedings SPIE. 1995. Vol. 2731. P. 159 – 167.
38. Баранник А. В., Жуйков В. А., Зырянов В. Я. и др. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 5. С. 177 – 179.

-
39. *Зырянов В. Я., Жуйков В. А., Сморгон С. Л., Шабанов В. Ф. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 99 – 106.*
 40. *Зырянов В. Я., Пресняков В. В., Сморгон С. Л., Шабанов В. Ф. // Доклады РАН. 1997. Т. 354. № 2. С. 178 – 181.*
 41. *Баранник А. В., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф. // Оптический журнал. 1998. Т. 65. № 7. С. 81 – 85.*
 42. *Presnykov V. V., Smorgon S. L., Zyryanov V. Ya., Shabanov V. F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1998. Vol. 321. P. 259 – 270 .*
 43. *Barannik A. V., Zyryanov V. Ya., Shkuryaev P. G., Shabanov V. F. // Proceedings SPIE. 1998. Vol. 3347. P. 107 – 112.*

Поступила в редакцию 22.09.2009 г.

