

Широкотемпературный ферриэлектрический жидкий кристалл как квадратичная электрооптическая среда нового поколения

Т. П. Ткаченко,* М. В. Минченко,† В. А. Барбашов,‡ С. И. Торгова, Е. П. Пожидаев
 Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
 отделение квантовой радиофизики, лаборатория оптоэлектронных процессоров
 Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53
 (Поступила в редакцию 31.05.2023; подписана в печать 29.07.2023)

Полярные жидкокристаллические мезофазы вызывают большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Ферриэлектрические жидкие кристаллы включают в себя разнообразные полярные мезофазы, общим недостатком которых является узкий температурный интервал их существования (в пределах 10°C) и высокие температуры плавления (свыше 60°C). В работе представлена ферриэлектрическая жидкокристаллическая смесь с диапазоном существования мезофазы от -3°C до $+47^\circ\text{C}$. Показано, что эта смесь является в настоящее время самой низковольтной квадратичной жидкокристаллической электрооптической средой, коэффициент ориентационного эффекта Керра которой достигает 1500 нм/V^2 . Таким образом, на основе представленной смеси возможно создание электроуправляемых полуволновых пластинок с управляющим напряжением около 1.3 В и временами электрооптического отклика 150 мкс .

PACS: 77.84.Nh Liquids

УДК: 538.9, 535.5

Ключевые слова: ферриэлектрический жидкий кристалл, электрооптика, ориентационный эффект Керра.

ВВЕДЕНИЕ

Ферриэлектричество было открыто в 1960 г. как переходное явление между антисегнетоэлектрическим и сегнетоэлектрическим состоянием [1]. Четырьмя годами позже было установлено, что ферриэлектрическое состояние является стабильным и присуще множеству твердых кристаллов [2]. На данный момент доказано, что ферриэлектрические фазы проявляются при неэквивалентности подсистем противоположно направленных диполей [3].

После открытия антисегнетоэлектрических жидких кристаллов [4] стало ясно, что возможно существование фаз с более сложной упаковкой смектических слоев. При наблюдении коноскопических картин жидкого кристалла МНРОВС [5] было установлено, что между сегнето и антисегнетоэлектрическими фазами образуются промежуточные фазы, которые, как выяснилось, оказались ферриэлектрическими [6]. В жидкокристаллических ферриэлектриках существуют два критических электрических поля $E_{\text{ср1}}$ и $E_{\text{ср2}}$, при которых скачкообразно возрастают угол отклонения главной оптической оси и поляризация. Причем при $E_{\text{ср1}}$ происходит переупаковка между ферриэлектрическими фазами, а при напряженностях поля больше $E_{\text{ср2}}$ — из ферриэлектрической упаковки в классический SmC^* [7, 8].

Ввиду высоких температур существования ферриэлектрических фаз [9–11], основной интерес представляли исследования видов упаковок ферриэлектрических фаз как для теоретических исследований [12–15], так и для экспериментальных работ. В частности,

благодаря разработке метода резонансного рентгеновского рассеяния [16, 17] удалось исследовать изменения ферриэлектрических упаковок в электрическом поле [8, 11, 18].

Ранее нами была разработана жидкокристаллическая смесь FerriLCM-1 [19], обладающая ферриэлектрической фазой в диапазоне температур от -3°C до, по крайней мере, 36°C . Шаг геликоида смеси p_0 составил менее 125 нм , времена переключения менее 300 мкс в режиме DHF [20], который позволяет управлять жидким кристаллом используя малые электрические поля. Большое значение коэффициента ориентационного эффекта Керра [21, 22], достигающее величины $\approx 200 \text{ нм/V}^2$, и низкое критическое поле $E_{\text{ср1}} < 0.5 \text{ В/мкм}$ делают данный материал перспективным для практических применений при комнатных температурах. В данной работе проведено исследование ферриэлектрической смеси FerriLCM-1 во всем температурном диапазоне существования мезофаз.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовалась трехкомпонентная жидкокристаллическая смесь FerriLCM-1 [19], состоящая из (2-(4'-пентилбифенил-4-ил)-5-гексил-пиримидин) (рис. 1, а), образующего нехиральную смектическую С матрицу, и двух хиральных немезогенных добавок: ((S,S)бис-(1,1,1-трифторокт-2-ил)-4,4"-терфенилдикарбоксилат) (рис. 1, б) и (бис(1-бутокси-1-оксопропан-2-ил)[1,1':4'1"-терфенил]-4,4"-дикарбоксилат) (рис. 1, в). Содержание компонентов в смеси в массовых процентах 52%, 39% и 9% соответственно. После изготовления смесь заправлялась в ячейку типа сэндвич [19].

Шаг геликоида измерялся с помощью спектрометра Ocean Optics USB2000 UV-VIS методом измерения

* tptkachenko@lebedev.ru

† mminchenko@mail.ru

‡ vadbar13@lebedev.ru

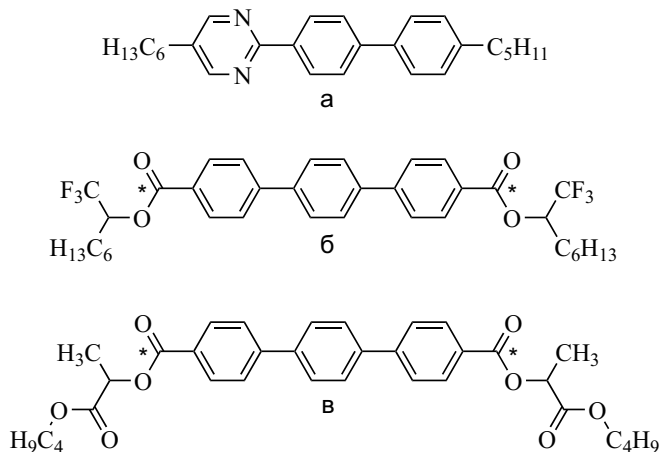


Рис. 1. Химический состав смеси FerriLCM-1

длины волны полосы брегговского отражения геликоида, согласно [23]. Времена включения и выключения определялись как $\tau_{0.1-0.9}$ и измерялись на схеме, приведенной на рис. 2, согласно методу [24], используя форму сигнала +0-0. Поляризация измерялась методом интегрирования токов переполаризации на конденсаторе и рассчитывалась по формуле [27]:

$$P = \frac{U_p C}{2S}, \quad (1)$$

где U_p — поляризационный отклик ЖК, C — емкость конденсатора, S — площадь ЖК ячейки.

Схема электрооптических измерений приведена на рис. 2. Для поддержания заданной температуры с точностью 0.1°C жидкокристаллическая ячейка помещалась в термокамеру.

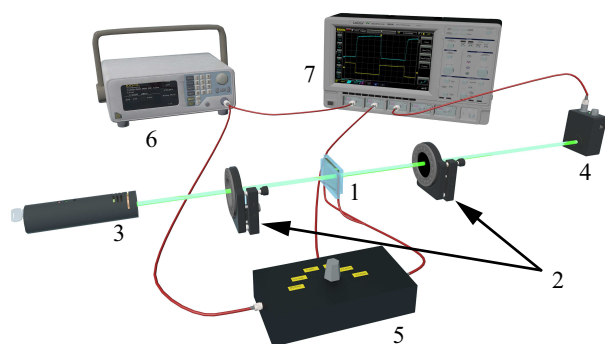


Рис. 2. Схема электрооптических измерений: 1 — жидкокристаллическая ячейка, 2 — скрещенные поляризатор и анализатор, 3 — лазер, 4 — фотодетектор, 5 — набор емкостей, 6 — программируемый генератор сигналов, 7 — осциллограф

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерена зависимость спонтанной поляризации P_s и угла наклона молекул θ в смектических слоях от

температуры (рис. 3). Данные зависимости типичны для хиральных полярных смектических S^* жидких кристаллов, так как P_s относится к смектическому слою, и ее величина зависит только от молекулярного строения ЖК и температуры [26]. Диапазон существования полярных фаз в смеси составляет 109°C (от -3°C до 106°C). При этом FerriLCM-1 кристаллизуется при -10°C в течение месяца, а с 86°C наблюдается двухфазная область SmC^*+Iso . Угол наклона молекул в смектических слоях составляет 36° при комнатной температуре и плавно снижается до 27° при температуре 90°C. На рис. 4 приведены зависимости шага геликоида при нагревании и охлаждении, а также времен включения и выключения FerriLCM-1 от температуры при напряженности поля 0.1 В/мкм, что меньше первого критического поля E_{cp1} во всем диапазоне существования полярных фаз.

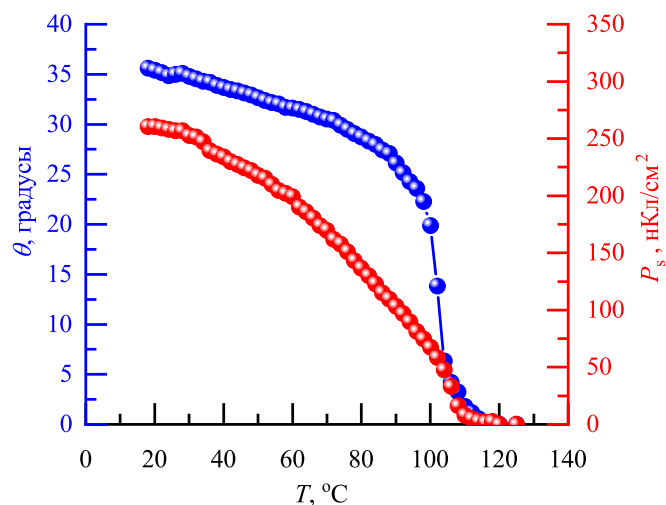


Рис. 3. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s и угла наклона молекул в смектических слоях θ для смеси FerriLCM-1

Как уже было сказано ранее, ферриэлектрические фазы характеризуются двумя критическими полями, при которых происходит переупаковка ферриэлектрических фаз и раскрутка геликоида [7, 8]. На рис. 5 приведена зависимость поляризации P и диэлектрической восприимчивости χ смеси FerriLCM-1 от электрического поля при температуре 30°C. Диэлектрическая восприимчивость вычислялась согласно уравнению (2). На рис. 5 отчетливо видны два участка со скачкообразным ростом P и χ , которые соответствуют E_{cp1} и E_{cp2} . На рис. 6 приведена диаграмма зависимости диэлектрической восприимчивости χ от электрического поля и температуры.

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial P}{\partial E}, \quad (2)$$

где ε_0 — электрическая постоянная.

На диаграмме видно, что два критических поля, при которых наблюдаются максимумы диэлектрической восприимчивости, плавно сближаются с ростом

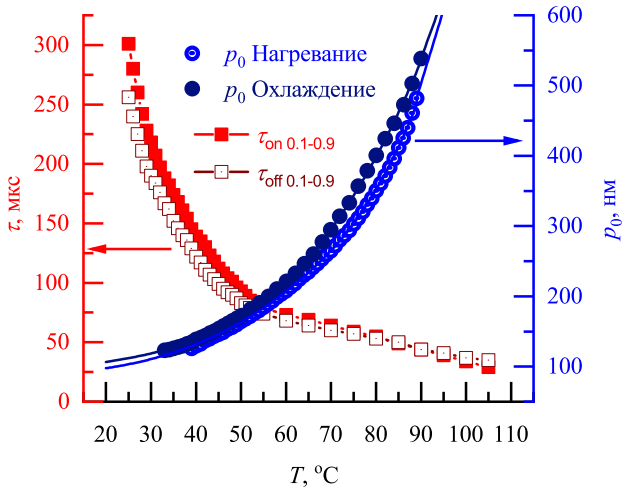


Рис. 4. Температурные зависимости времен электрооптического отклика и шага геликоида от температуры для смеси FerriLCM-1

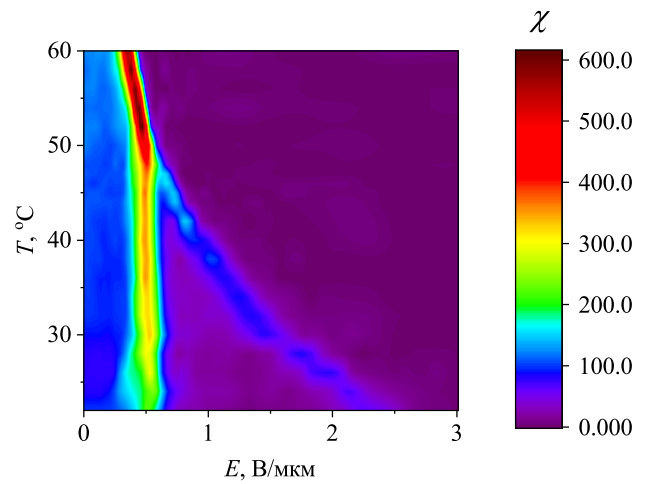


Рис. 6. Зависимость диэлектрической восприимчивости смеси FerriLCM-1 от электрического поля и температуры

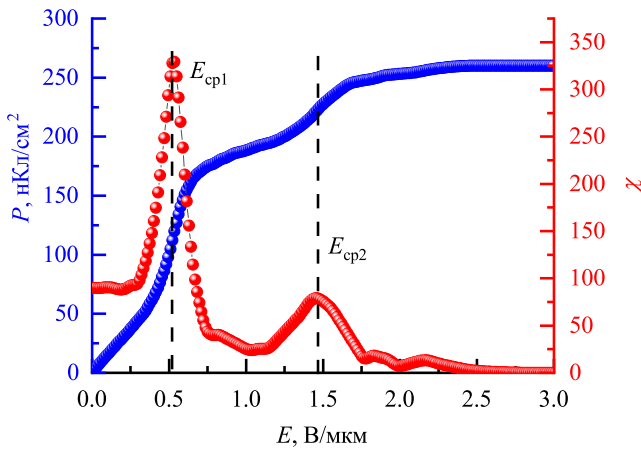


Рис. 5. Диэлектрические измерения смеси FerriLCM-1

температуры до 47°C. Далее возможен переход из ферриэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу. Отдельно стоит отметить, что E_{cp1} практически не зависит от температуры.

В работе [19] нами сообщалось, что в смеси FerriLCM-1 наблюдался высокий коэффициент ориентационного эффекта Керра ($K_{Керр}$). В качестве критерия существования фазы использовалось обнуление коэрцитивной силы внутренней ветви ферриэлектрической петли гистерезиса при $T = 36^\circ\text{C}$. Измерения токов переполаризации проводились на треугольных электрических импульсах с частотой 20 мГц. Однако, измерения, выполненные методом интегрирования токов переполаризации на конденсаторе с использованием формы управляющего напряжения в виде знакопеременных импульсов вида $+0 - 0$ с эффективной частотой 2 Гц, показывают, что температура перехода

увеличилась на 11°C (рис. 6). Это может быть связано с различием характеристик жидкого кристалла при различных формах управляющего напряжения [27].

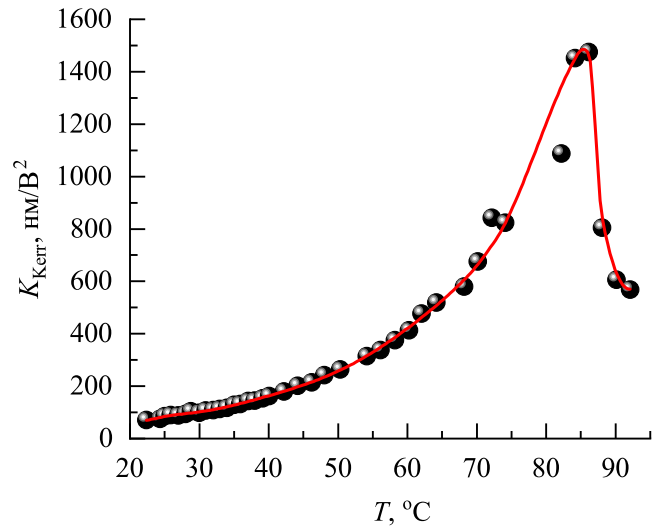


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента ориентационного эффекта Керра смеси FerriLCM-1, $\lambda = 632 \text{ нм}$

Нами был измерен $K_{Керр}$ во всем температурном диапазоне существования мезофаз, по методике, описанной в работе [19]. Согласно измерениям, результат которых приведен на рис. 7, величина $K_{Керр}$ достигла $\approx 1500 \text{ нм}^2/\text{В}^2$, что является рекордным значением для всех известных жидких кристаллов. Крайне высокое значение коэффициента ориентационного эффекта Керра и широкий диапазон существования ферриэлектрической фазы с низким критическим полем позволяют использовать FerriLCM-1 в качестве низковольтного материала для фазовых модуляторов света. Например, при температуре 46°C, длине волны $\lambda = 532 \text{ нм}$,

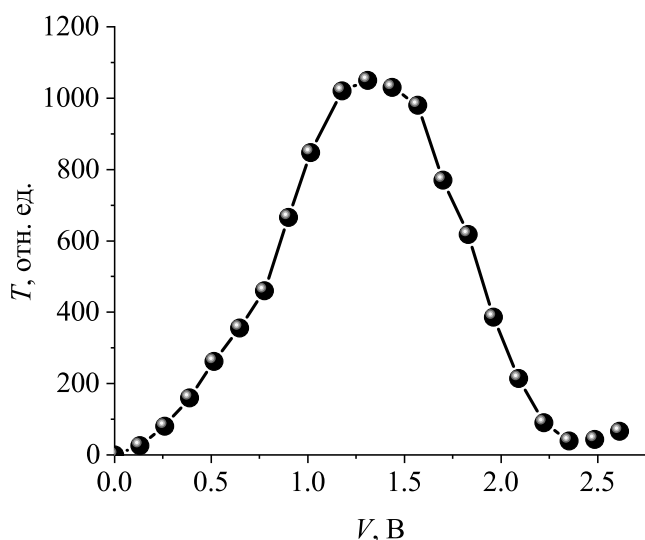


Рис. 8. Зависимость светопропускания смеси FerriLCM-1 от напряжения. $T = 46^\circ\text{C}$, $\lambda = 532\text{ нм}$, $d = 2.5\text{ мкм}$, $f = 36\text{ Гц}$

толщине ячейки $d = 2.5\text{ мкм}$ и частоте приложенного поля $f = 36\text{ Гц}$ удается получить полуволновую пластинку при управляющем напряжении всего 1.25 В (рис. 8) с временами электрооптического переключения $\tau_{\text{он}} = 120\text{ мкс}$ и $\tau_{\text{офф}} = 160\text{ мкс}$. Для сравнения, только пороговое поле включения нематического жид-

кого кристалла E7 при той же температуре составляет 1.1 В . При этом полуволнового сдвига фаз достигнуто не будет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрооптических свойств широкотемпературного ферриэлектрического жидкого кристалла FerriLCM-1 во всем температурном диапазоне существования мезофаз. Показано, что диапазон существования полярных мезофаз составляет 109°C (от -3°C до 106°C), от -3°C до 47°C наблюдается ферриэлектрическая фаза, от 47°C до 86°C — сегнетоэлектрическая фаза, а с 86°C до 106°C — двухфазная область сегнетоэлектрической фазы и изотропной жидкости.

Показана независимость первого критического поля ($E_{\text{ср1}} \approx 0.5\text{ В/мкм}$) от температуры, что, в совокупности с ростом коэффициента ориентационного эффекта Керра, позволяет использовать материал в качестве низковольтной среды для фазовой модуляции света. Например, при температуре 47°C удается получить электроуправляемую полуволновую пластинку с управляющим напряжением всего 1.25 В . Времена электрооптического отклика составляют $\tau_{\text{он}} = 120\text{ мкс}$ и $\tau_{\text{офф}} = 160\text{ мкс}$.

Установлено, что смесь FerriLCM-1 обладает крайне большим коэффициентом ориентационного эффекта Керра $K_{\text{Керр}} \approx 1500\text{ нм/В}^2$ при температуре 86°C .

- [1] Pulvari C.F. // Phys. Rev. **120**. 1670. (1960).
- [2] Pulvari C.F. // Prog. Solid State Chem. **1**. 226. (1964).
- [3] Fu Z., Chen X., Li Z. et al. // Nat. Commun. **11**. 3809. (2020).
- [4] Chandani A.D.L., Gorecka E., Ouchi Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. **28**. L1265. (1989).
- [5] Gorecka E., Chandani A.D.L., Ouchi Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. **29**. 131. (1990).
- [6] Emelyanenko A.V., Pozhidaev E., Molkin V.E., Shtykov N.M. // J. Soc. Inf. Disp. **16**. 811. (2008).
- [7] Gleeson H.F., Jaradat S., Labeeb A., Osipov M. // Ferroelectrics. **431**, N. 1. 40. (2012).
- [8] Jaradat S., Brimicombe D., Osipov M. A. et al. // Appl. Phys. Lett. **98**. 043501. (2011).
- [9] Goodby J.W., Patel J.S., Chin E. // J. Mater. Chem. **2**. 197. (1992).
- [10] Mušević I., Škarabot M. // Phys. Rev. E. **64**. 051706. (2001).
- [11] Johnson L., Jaradata S., Gleeson H.F. // J. Mater. Chem. C. **2**. 147. (2014).
- [12] Čepič M., Žekš B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. **263**. 61. (1995).
- [13] Pikin S.A., Hiller S., Haase W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. **262**. 425. (1995).
- [14] Roy A., Madhusudana N.V. // Europhys. Lett. **36**. 221. (1996).
- [15] Lorman V.L. // Liq. Cryst. **20**, N. 3. 267. (1996).
- [16] Gleeson H.F., Hirst L.S. // ChemPhysChem. **7**. N. 2. 321. (2006).
- [17] Barois, Gleeson H., Huang C.C., Pindak R. // Eur. Phys. J. Spec. Top. **208**. 333. (2012).
- [18] Jaradat S., Brimicombe D., Southern C. et al. // Phys. Rev. E. **77**. 010701. (2008).
- [19] Pozhidaev E., Minchenko M.V., Kuznetsov A.V. et al. // Opt. Lett. **47**, N. 7. 1598. (2022).
- [20] Beresnev L.A., Chigrinov V.G., Dergachev D.I. et al. // Liq. Cryst. **5**. 1171. (1989).
- [21] Pozhidaev E., Srivastava A.K., Kiselev A.D. et al. // Opt. Lett. **39**, N. 10. 2900. (2014).
- [22] Strigazzi A., Pozhidaev E., Torgova S. et al. // Liq. Cryst. **43**, N. 1. 49. (2016).
- [23] Berreman D.W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. **22**. 175. (1973).
- [24] Park K.S., Lee H.J., Kim Y.J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. **349**. 259. (2000).
- [25] Vaksman V.M., Panarin Yu. // Mol. Mats. **1**. 147. (1992).
- [26] Pozhidaev E., Vashchenko V.V., Mikhailenko V.V. et al. // J. Mater. Chem. C. **4**. 10339. (2016).
- [27] Strigazzi A., Torgova S., Pozhidaev E., Gliozzi A.S. // Liq. Cryst. **43**, N. 2. 153. (2016).

Broad temperature range ferroelectric liquid crystal as a new generation quadratic electro-optical material

T. Tkachenko^a, M. V. Minchenko^b, V. A. Barbashov^c, S. I. Torgova, E. Pozhidaev

Laboratory for Optoelectronic processors, Department of quantum radiophysics, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

E-mail: ^atptkachenko@lebedev.ru, ^bmminchenko@mail.ru, ^cvadbar13@lebedev.ru

Polar liquid crystal mesophases are of great interest from both fundamental and applied perspectives. Ferroelectric liquid crystals encompass various polar mesophases, the common drawback of which is the narrow temperature range of existence (within 10°C) and high melting temperatures (above 60°C). This paper presents a ferroelectric liquid crystal mixture with a mesophase existence range from –3°C to +47°C. It is shown that this mixture is currently the lowest-voltage quadratic liquid crystal electro-optic medium, with an orientation Kerr effect constant reaching 1500 nm/V². Thus, based on the presented mixture, it is possible to create electro-optically controllable half-wave plates with a control voltage of approximately 1.3 V and electro-optic response times of 150 μs.

PACS: 77.84.Nh

Keywords: ferroelectric liquid crystal, electro-optics, orientational Kerr-effect.

Received 31 May 2023.

Сведения об авторах

1. Ткаченко Тимофей Павлович — аспирант, мл. науч. сотрудник; тел.: (499) 132-61-16, e-mail: tptkachenko@lebedev.ru.
2. Минченко Максим Владиленович — мл. науч. сотрудник; тел.: (499) 132-61-16, e-mail: mminchenko@mail.ru.
3. Барбашов Вадим Александрович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (499) 132-61-16, e-mail: vadbar13@lebedev.ru.
4. Торгова София Исааковна — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (499) 132-64-59, e-mail: torgovasi@lebedev.ru.
5. Пожидаев Евгений Павлович — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (499) 132-61-16, e-mail: pogidaever@lebedev.ru.