

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук

На правах рукописи

Барбашов Вадим Александрович

**ПОЛЯРНЫЕ ФАЗЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ
ПРИ СМЕШИВАНИИ НЕСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
КОМПОНЕНТОВ**

Специальность 1.3.8 — Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН)

- Научный руководитель:** доктор физико-математических наук
Пожидаев Евгений Павлович
- Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор
Беляев Виктор Васильевич,
главный научный сотрудник отдела организации научных исследований и международных связей управления развития науки Государственного образовательного учреждения высшего образования Московской области Московского государственного областного университета (МГОУ)
- кандидат физико-математических наук
Дубцов Александр Владимирович,
доцент кафедры биокибернетических систем и технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет" (РТУ МИРЭА)
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН)

Защита состоится 18 октября 2021 года в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 на базе Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИАН (www.lebedev.ru).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.262.01

доктор физико-математических наук

А.С. Золотько

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Концепция сегнетоэлектричества в жидких кристаллах была выдвинута в 1975 году Р. Мейером [1], что положило начало интенсивному физическому материаловедению и экспериментальному исследованию сегнетоэлектрических жидких кристаллов, пригодных для практических приложений в дисплейных и фотонных устройствах.

Тем не менее к моменту начала данного диссертационного исследования не был решён ряд актуальных проблем физического материаловедения сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических жидких кристаллов:

а) не решена проблема создания устойчивых к механическим воздействиям электрооптических модуляторов на основе жидкокристаллических сегнетоэлектриков («shock-problem» [2]), оптическое качество которых восстанавливалось бы после механической деформации;

б) не найдены способы осуществления безгистерезисного переключения антисегнетоэлектрических жидких кристаллов при воздействии прямоугольных импульсов управляющего напряжения;

в) не решена проблема создания жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким показателем двулучепреломления, позволяющих уменьшить хроматизм электрооптических модуляторов, а также упростить их изготовление за счет увеличения толщины слоя жидкого кристалла в ячейке.

Решение указанных проблем позволило бы создавать амплитудно-фазовые модуляторы света килогерцового диапазона, а также энергосберегающие дисплеи без матрицы цветных фильтров, работающие по принципу последовательного чередования цветов (Field Sequential Color) [3], которым необходимы субмиллисекундные времена переключения.

Цели и задачи работы

Целью работы является создание полярных жидких кристаллов с заданными физическими свойствами путем смешения несегнетоэлектрических компонентов. В рамках этой цели были поставлены следующие задачи:

а) создание «текучего» («shock-free») жидкокристаллического сегнетоэлектрика, восстанавливающего свою структуру после механического воздействия;

б) создание антисегнетоэлектрического жидкого кристалла с субволновым шагом геликоидальной структуры;

в) создание смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким показателем двулучепреломления и его слабой дисперсией для уменьшения хроматизма электрооптических устройств на их основе, а также для упрощения технологии изготовления таких устройств.

Научная новизна

а) Предложены принципы и методы создания «текучих» (устойчивых к механическому воздействию) сегнетоэлектрических смектических C^* жидких кристаллов;

б) обнаружено U-образное безгистерезисное электрооптическое переключение в жидкокристаллических антисегнетоэлектриках;

в) обнаружен электрооптический эффект деформированного электрическим полем геликоида в жидкокристаллических антисегнетоэлектриках;

г) предложены и реализованы принципы уменьшения показателя двулучепреломления жидкокристаллических сегнетоэлектриков.

Практическая значимость

а) Создан жидкокристаллический сегнетоэлектрик, способный восстанавливать оптическое качество после механического воздействия менее, чем за 1 секунду, что означает решение «шок-проблемы»;

б) созданы антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы с субволновым шагом геликоида, с безгистерезисным переключением состояния светопропускания, которое не зависит от температуры в интервале от 20°C до 45°C, как и время электрооптического отклика;

в) разработан жидкокристаллический сегнетоэлектрик с показателем двулучепреломления 0.074 (на длине волны стандартной D-линии натрия 589.3 нм) и дисперсией 0.011 (в диапазоне стандартных F- и C-линий водорода 486.1 и 656.3 нм), что упрощает изготовление электроуправляемых полуволновых пластинок.

Положения, выносимые на защиту

1. Существует возможность индуцирования сегнетоэлектрической смектической С* фазы путём смешивания нематических жидких кристаллов и немезогенных хиральных соединений.

2. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы, полученные путём смешивания нематических жидких кристаллов и немезогенных хиральных соединений, сочетают в себе устойчивость к механическому воздействию, присущую нематическим жидким кристаллам, и субмиллисекундные времена электрооптического переключения, характерные для жидкокристаллических сегнетоэлектриков.

3. Существует возможность индуцирования антисегнетоэлектрической фазы в жидких кристаллах путём смешивания несегнетоэлектрических компонентов.

4. В антисегнетоэлектрических жидких кристаллах с субволновым шагом геликоидальной структуры, полученных путём смешивания несегнетоэлектрических компонентов, наблюдаются эффекты, одновременно присущие как нематическим жидким кристаллам: U-образный безгистерезисный отклик; так и жидкокристаллическим сегнетоэлектрикам: эффект деформированного электрическим полем геликоида.

5. Существует возможность понижения показателя двулучепреломления жидкокристаллических сегнетоэлектриков ниже значения 0.1 (на длине волны 589.3 нм).

Личный вклад автора

Представленные в работе оригинальные результаты, за исключением химического синтеза, данных дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа, получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы

Результаты работы представлены в 7 докладах на шести российских и международных конференциях, причём на четырёх их докладывал лично автор:

а) Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам РКЖК-2012 (Иваново, 2012);

б) XI Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, (Самара, 2013);

в) 14th European Conference on Liquid Crystals (Moscow, 2017);

г) XV Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, (Самара, 2017).

Ещё на двух конференциях совместные результаты были доложены соавторами:

а) 21-ый международный симпозиум «Передовые дисплейные и световые технологии» (ADLT-13, Мытищи, 2013);

б) 25-th International Liquid Crystal Conference (ILCC-2014, Dublin, 2014).

Результаты работы получены в рамках проектов РФФИ 13-02-90487 Укр_ф_а, 15-59-32410 РТ-оми, 16-02-00441 А, 16-29-14012 офи_м, 19-52-06005 МНТИ_а, 20-02-00746 А.

Публикации

Результаты работы опубликованы в пяти статьях в научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, в одном научном журнале из списка ВАК, а также в трудах конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Объем диссертационной работы составляет 143 страниц, включая 79 иллюстраций, 1 таблицу и список литературы из 139 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** представлено обоснование выбора темы диссертации и её актуальность; описаны научные и практические проблемы физического материаловедения сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических жидких кристаллов и указано место, которое занимает в них диссертационная работа; на этом основании изложены цели и задачи исследования. Определены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, обоснована достоверность результатов, указан личный вклад автора и представлены выносимые на защиту положения.

В первой главе изложено текущее состояние исследований по тематике диссертационной работы. В **разделе 1.1** приведена современная классификация жидких кристаллов. В **разделе 1.2** кратко рассмотрены основные типы дисплейных ячеек на основе нематических жидких кристаллов и сформулирован запрос на увеличение быстродействия жидких кристаллов. В **разделе 1.3** изложена классификация жидких кристаллов по диэлектрическим свойствам и пояснено понятие «полярные жидкие кристаллы». В **разделах 1.4 и 1.5** описаны геликоидальные сегнетоэлектрические смектические жидкие кристаллы, их структура, свойства, обоснована необходимость уменьшения шага геликоида; описан используемый подход к созданию жидкокристаллических смесей. В **разделе 1.6** изложены основы оптики и электрооптики геликоидальных

сегнетоэлектрических жидких кристаллов. Отдельно стоит отметить **подраздел 1.6.3**, в котором обоснован запрос на уменьшение показателя двулучепреломления геликоидальных жидкокристаллических сегнетоэлектриков для использования в качестве среды электроуправляемых полуволновых пластинок. В **разделе 1.7** описаны антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы, их структура; перечислены ещё не решенные задачи, связанные с ними. В **разделе 1.8** описана "шок-проблема", заключающаяся в необратимом разрушении мономерных слоёв смектических жидких кристаллов при механических воздействиях.

Во **второй главе** описаны технологические аспекты работы с жидкокристаллическими сегнетоэлектриками и методы исследования, использованные в работе. В **разделе 2.1** приведены технологии приготовления жидкокристаллических смесей и сборки ячеек. В **разделе 2.2** представлена общая блок-схема экспериментальной установки. В **разделах 2.3 и 2.4** приведены электрооптические и диэлектрические методы исследования геликоидальных жидкокристаллических сегнетоэлектриков. В **разделе 2.5** описаны методики оптических и рефрактометрических измерений геликоидальных жидкокристаллических сегнетоэлектриков.

Третья глава посвящена жидкокристаллическим сегнетоэлектрикам, индуцированным в смесях нематических жидких кристаллов и немезогенных хиральных соединений. В **разделе 3.1** описана оригинальная бинарная жидкокристаллическая смесь, разработанная в рамках данной работы для решения «шок-проблемы». Для достижения этой цели была впервые индуцирована сегнетоэлектрическая смектическая S^* фаза при смешивании нематического жидкого кристалла (производное фенилперимидина) и немезогенного хирального соединения (производное терфенилдикарбоновой кислоты). Выбранный нематик был из гомологического ряда, в котором при удлинении алифатических хвостов возникают ахиральные смектики S , а немезогенное хиральное соединение обеспечивало большую спонтанную поляризацию в смеси с ахиральными смектиками S , одновременно расширяя

температурный интервал смектической S^* фазы смеси. Была построена фазовая диаграмма этой бинарной смеси, рисунок 1; при концентрации хиральной добавки около 18 мольных процентов наблюдалась эвтектика с температурным интервалом смектической S^* фазы от 12°C до 38°C . В этом же разделе приведены рентгеноструктурные исследования, которые не показали никаких отличий по структуре разработанных бинарных смесей от классических смектиков А и С.

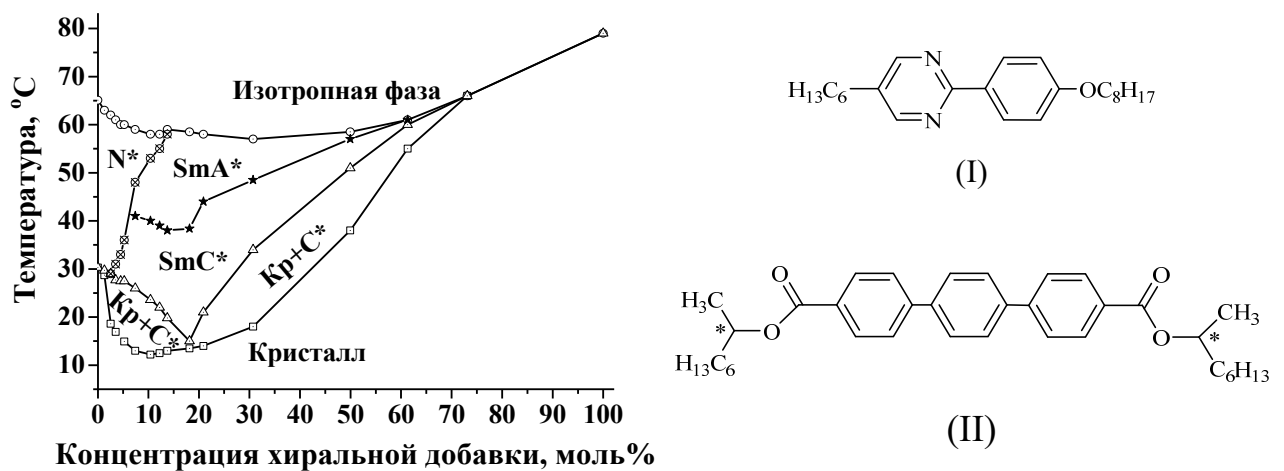


Рисунок 1. Фазовая диаграмма бинарной смеси нематического жидкого кристалла (I) и немезогенного хирального соединения (II). По горизонтальной оси отложены мольные проценты, по вертикальной – температура в градусах Цельсия. Температуры фазовых переходов указаны при нагревании.

В разделах 3.2 и 3.3 приведены характеристики разработанной эвтектической бинарной смеси: спонтанная поляризация P_s и угол наклона θ молекул в смектических слоях, рисунок 2а. Было показано, что к эвтектической смеси применима модель «зигзага» для угла наклона θ . При этом экспериментальные температурные зависимости спонтанной поляризации P_s и угла наклона θ отклонялись от теории Ландау, что говорит о том, что поверхность вносит существенный энергетический вклад в формирование сегнетоэлектрической фазы. Также были измерены шаги геликоида бинарных смесей и была построена зависимость обратного шага от мольной концентрации хиральной добавки. Полученная зависимость $1/p_0(C_{ch})$ в сегнетоэлектрической фазе является пороговой и линейной, и в этом полученный результат согласуется

с результатом работы [4]. Закручивающая способность хиральной добавки для выбранного нематического жидкого кристалла была равна 42.1 мкм^{-1} , а порог геликоидальной закрутки был 19.6 мольных процентов. По этой причине эвтектическая смесь представляет собой негеликоидальный жидкокристаллический сегнетоэлектрик [5].

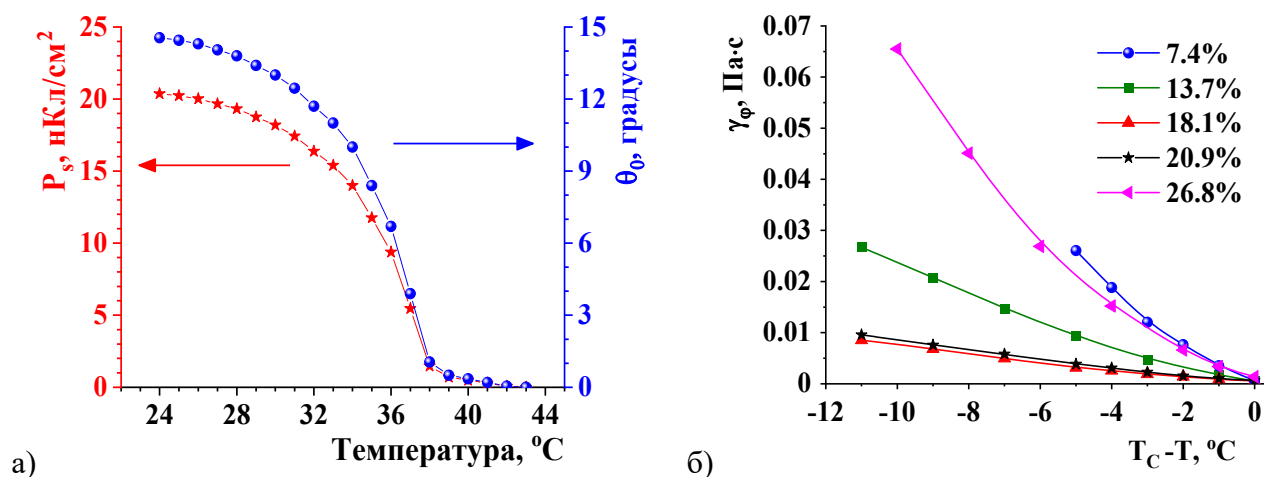


Рисунок 2. Температурные зависимости для эвтектической смеси: а) спонтанной поляризации P_s (красные звёздочки) и спонтанного угла наклона θ_0 молекул в смектических слоях (синие шары); б) коэффициентов вращательной вязкости γ_ϕ для пяти смесей: 7.4% – синяя кривая (шары), 13.7% – зелёная кривая (квадраты), 18.1% – красная кривая (треугольники), 20.9% – чёрная кривая (звёздочки), 26.8% – фиолетовая кривая (наклонные треугольники). Для удобства сравнения по горизонтальной оси отложено удаление $T_c - T$ от фазового перехода смектик S^* – смектик A^* .

В разделе 3.4 описано влияние поверхности на сегнетоэлектрическую фазу S^* . Показано, что поверхность (сравнивались 2 ячейки, толщинами 1.5 и 50 мкм) может сместить фазовый переход смектик S^* – смектик A^* по температуре на 2 градуса. Рассчитаны свободные энергии F_θ формирования смектической S^* фазы и показано, что для разработанных смесей они на порядок меньше, чем для хорошо известного жидкокристаллического сегнетоэлектрика ДОБАМБЦ. Показано, что свободная поверхностная энергия ориентанта ПМДА-ОДА, нормированная на толщину ячейки, больше, чем F_θ , что также говорит о существенном вкладе поверхности в формирование смектической S^* фазы.

В разделе 3.5 рассмотрены реологические аспекты разработанных бинарных смесей. В подразделе 3.5.1 приведена вращательная вязкость γ_ϕ

смесей разных концентраций (рисунок 2б), которая описывается соотношением [6]:

$$\gamma_{\varphi} = a_{\varphi} \theta^2 \cdot \exp(J_0 \theta^2 / kT) . \quad (1)$$

Показано, что для эвтектической смеси γ_{φ} минимальна за счёт наименьшего коэффициента a_{φ} , тогда как активационные барьеры J_0 смесей разных концентраций одного порядка: $18 \pm 4kT$. В подразделе 3.5.2 описана анизотропная текучесть эвтектической смеси при механическом давлении. На рисунке 3а приведён релаксационный процесс после импульса давления: жидкий кристалл двигался в направлении, параллельном плоскостям смектических слоев, дефектов монодоменной ориентации не наблюдалось даже в процессе течения. Процесс хорошо аппроксимировался экспонентой с постоянной времени 0.23 секунды, рисунок 3б. Для сравнения: подобный процесс в известном нематическом жидком кристалле 5СВ аппроксимируется экспонентой с постоянной времени 0.45 секунды, что даже медленнее, чем для разработанного жидкокристаллического сегнетоэлектрика.

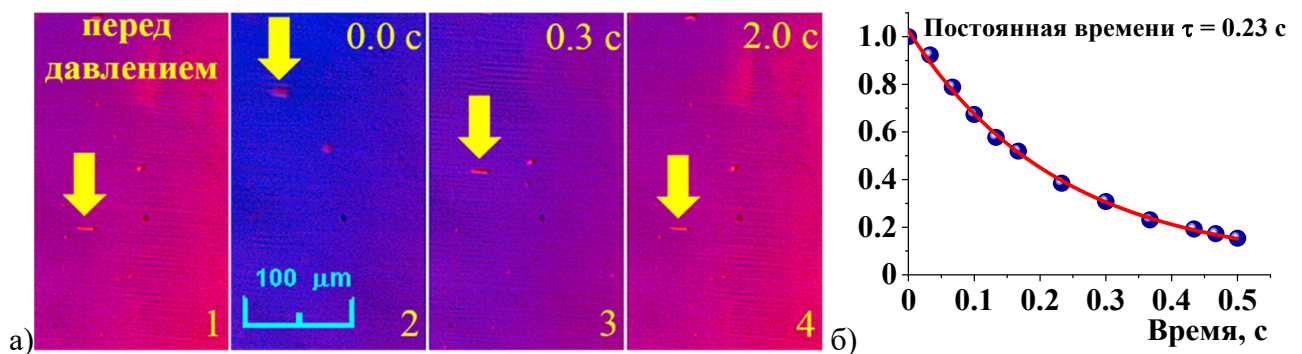


Рисунок 3. а) Иллюстрация релаксационного процесса после механического давления на ячейку, заполненную эвтектической смесью. Стрелка, указывающая положение специально вставленного маркера, направлена вдоль смектических слоёв, плоскости которых составляют угол 45° с осью поляризатора. б) Кинетика обратного затекания эвтектической смеси при $T = 25^\circ\text{C}$. По оси ординат отложена доля жидкого кристалла, вытекшая из поля наблюдения из-за деформации.

В разделе 3.6 описано получение «текучего» смектика S^* с субволновым шагом геликоидальной структуры. Для этого вначале была разработана эвтектическая нематическая смесь структуры (I) (рисунок 1) и структуры (III) (рисунок 4, слева), расширяющая температурный интервал нематической фазы

до 24.5 – 74°C по сравнению с интервалом у вещества (I): 30 – 65°C. Затем в полученную двухкомпонентную ахиральную матрицу были добавлены немезогенные соединения из класса хиральных лактатов. Было показано, что наиболее перспективная смесь (тройная эвтектика) получилась при добавлении четвёртого гомолога лактата (соединение (IV), рисунок 4): $p_0 \cong 125$ нм, $P_s \cong 82$ нКл/см², $\theta > 30$ градусов, $\gamma_\varphi \cong 0.2$ Па·с; интервал смектической С* фазы: от 20°C до 64°C, рисунок 5. Такие характеристики дают возможность использовать эту смесь как электрооптическую среду для модуляторов на основе DHF-эффекта (deformed helix ferroelectric – эффект деформированного электрическим полем геликоида [7]) с частотой до 10 кГц, рисунок 6а.

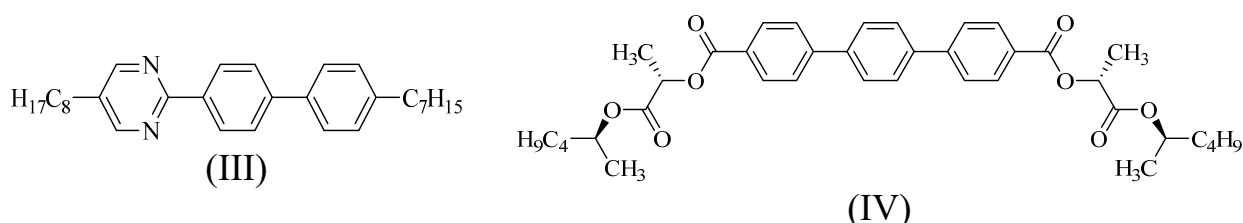


Рисунок 4. Структурные формулы бифенилпиридина (III) – слева; и хиральной немезогенной добавки из класса лактатов (IV) – справа.

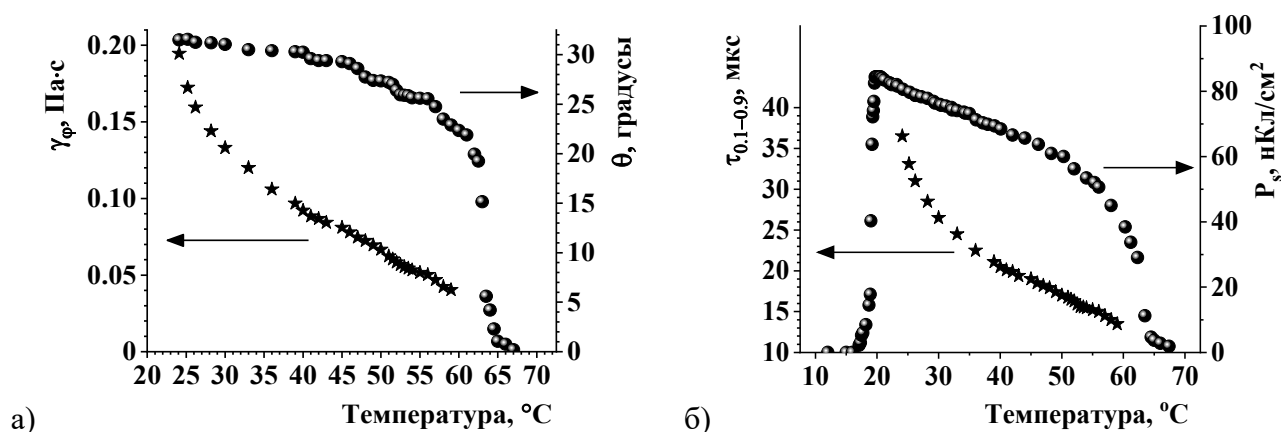


Рисунок 5. Температурные зависимости для тройной эвтектики: а) угла наклона молекул θ в слоях и вращательной вязкости γ_φ ; б) спонтанной поляризации P_s и времени электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$. Измерения проведены при $f = 20$ Гц и $E = 11.64$ В/мкм.

Помимо высокого быстродействия, рассматриваемая эвтектическая смесь демонстрировала и улучшенную способность к восстановлению ориентации после механического воздействия. Она уступала в «текучести» бинарной смеси, описанной в предыдущих разделах главы 3: при 50°C постоянная времени в

релаксационном процессе обратного затекания 0.94 секунды, а при 35°C – 1.97 секунды, причем экспонентой процесс описывался только на начальном этапе, рисунок 6б. Полное восстановление ориентации происходило за 10-12 секунд, рисунок 7.

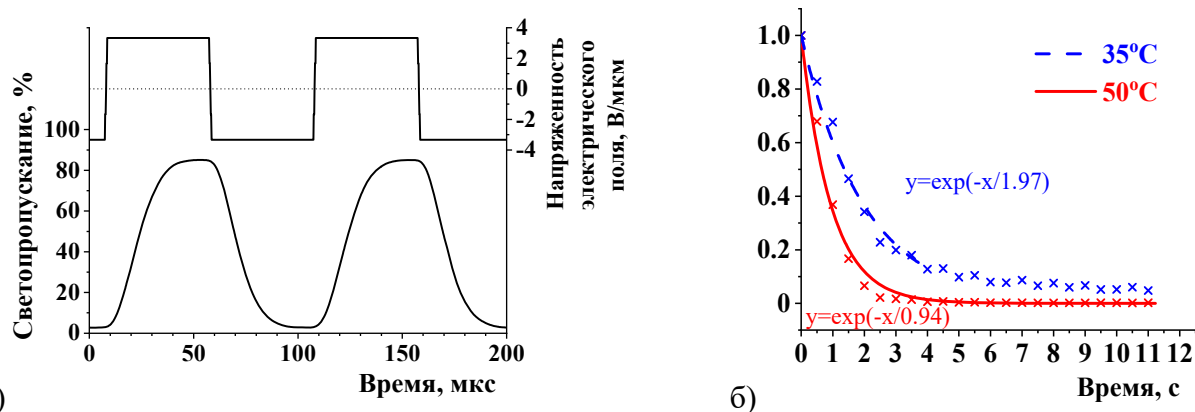


Рисунок 6. а) Осциллограммы управляющего напряжения (сверху) и электрооптического отклика на это напряжение тройной эвтектики в режиме DHF-эффекта (снизу); напряженность поля $E = 3.33$ В/мкм, частота управляющего напряжения $f = 10$ кГц. б) Кинетики обратного затекания тройной эвтектики и их аппроксимация экспоненциальной функцией при двух температурах 50°C (красная сплошная кривая) и 35°C (синяя пунктирная кривая). По оси ординат отложена доля жидкого кристалла, вытекшая из поля наблюдения из-за деформации.

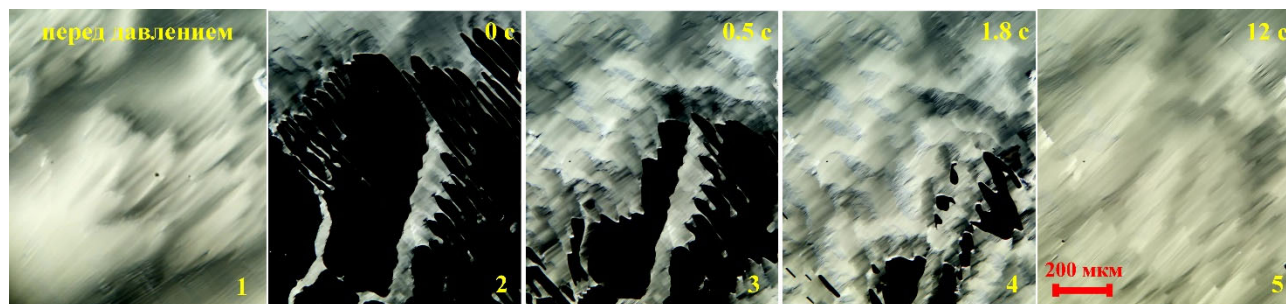


Рисунок 7. Иллюстрация релаксационного процесса (при температуре 50°C) после механического давления на ячейку, заполненную тройной эвтектической смесью. Ячейка помещена на нагревательный столик между скрещенными поляризаторами. Плоскости смектических слоёв составляют угол 45° с осью поляризатора. Фотография 1 соответствует исходному состоянию, до приложения импульса давления. Начальное и конечное состояния (фотографии 1 и 5, соответственно) близки по текстуре.

В четвертой главе описано создание и исследование антисегнетоэлектрических жидких кристаллов с субволновым шагом геликоида (менее 100 нм), полученных в смесях ахиральных смектических С жидких кристаллов из класса бифенилпиримидинов с немезогенными хиральными добавками из класса производных терфенилдикарбоновой кислоты.

В разделе 4.1 обоснован выбор хиральных веществ, которые способствуют образованию антисегнетоэлектрической упаковки жидких кристаллов: сердечник молекулы состоит из трёх бензольных колец, а алифатические группы содержат сильно полярные группы, отделенные от сердечника несколькими метиленовыми звеньями. В качестве таких соединений были выбраны производные терфенилдикарбоновой кислоты: S-FOTDA-6, содержащий трифторметильную группу, и S,R-LACTAF-6, содержащий помимо трифторметильной группы ещё и хиральную S-лактатную группу, рисунок 8 (справа).

В разделе 4.2 описаны смеси ахиральной матрицы M1 (рисунок 8, слева) и хиральной добавки C1 (рисунок 8, справа). Предложенная бинарная хиральная добавка легко растворялась в матрице без какого-либо существенного подавления смектической фазы при концентрациях до 36 мольных процентов хиральной добавки C1 (смесь АСЖК-036).

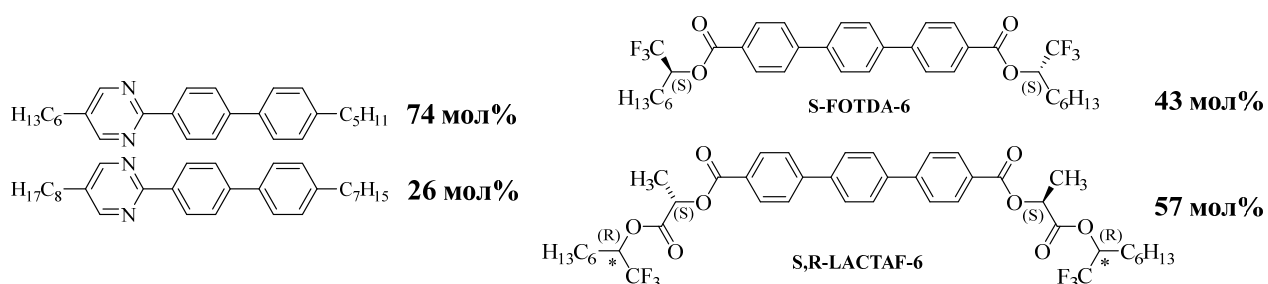


Рисунок 8. Структурные формулы и мольные соотношения компонентов в ахиральной матрице M1 (слева) и в хиральной добавке C1 (справа).

Антиклинная упаковка АСЖК-036 в температурном интервале $0 - 77^\circ\text{C}$ надежно подтверждалась характерными для антисегнетоэлектрика петлями гистерезиса. Спонтанная поляризация АСЖК-036 монотонно уменьшалась при увеличении температуры в интервале $0^\circ\text{C} \leq T \leq 95^\circ\text{C}$, см. рисунок 9а, где резкий скачок значения P_s в пределах от минус 10°C до 0°C соответствовал плавлению АСЖК-036. Величина шага геликоида для АСЖК-036 была оценена величиной около 36 нм при 40°C .

АСЖК-036 характеризовался типичной температурной зависимостью вращательной вязкости (рисунок 9б, шары), но при этом слабой температурной зависимостью угла наклона $\theta(T)$ (рисунок 9б, ромбы), что удобно для практического применения.

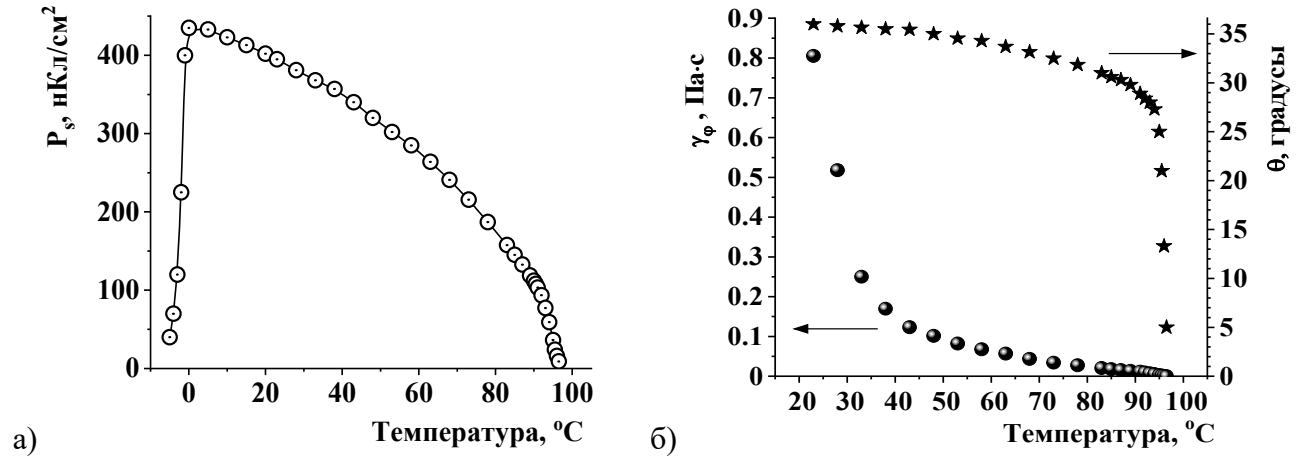


Рисунок 9. Температурные зависимости для смеси АСЖК-036: а) спонтанной поляризации P_s ; б) угла наклона θ молекул в смектических слоях (звёздочки) и вращательной вязкости γ_ϕ (шары).

В разделе 4.3 описан впервые обнаруженный эффект деформированного электрическим полем геликоида в жидкокристаллических антисегнетоэлектриках (DНАFLC эффект), аналогичный DНF эффекту в жидкокристаллических сегнетоэлектриках. Его сущность заключается в отклонении главной оптической оси на угол $\Psi(E)$ в электрическом поле за счёт деформации геликоидальной структуры. В смеси АСЖК-036 угол $\Psi(E)$ непрерывно и почти линейно возрастает до 11° при напряженности электрического поля чуть выше 10 В/мкм, а показатель двулучепреломления Δn_{eff} при этом практически не изменяется (изменение менее 0.01), рисунок 10а.

Время электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$ и значение светопропускания T в смеси АСЖК-036 практически не зависят от температуры в диапазоне $20 - 45^\circ\text{C}$ в режиме DНАFLC, при этом светопропускание $T \cong 40\%$, а $\tau_{0.1-0.9} \cong 65 - 70$ мкс (рисунок 10б). Эта особенность не характерна для жидких кристаллов, но весьма полезна и удобна в практических применениях.

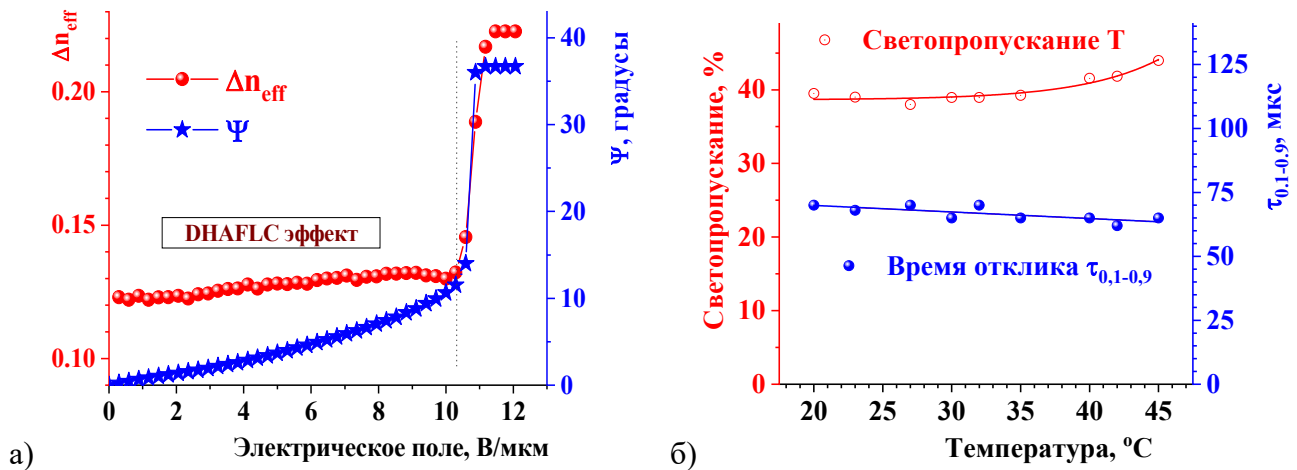


Рисунок 10. Характеристики DHAFLC эффекта в смеси АСЖК-036: а) угол отклонения $\Psi(E)$ главной оптической оси (красные шары) и эффективный показатель двулучепреломления $\Delta n_{\text{eff}}(E)$ (синие звёздочки) на длине волны $\lambda = 632.8$ нм в зависимости от приложенного электрического поля; б) температурные зависимости времени электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$ и светопропускания T (по сравнению с пропусканием пустой ячейки, помещенной между параллельными поляризаторами).

В разделе 4.4 приведены электрооптические петли гистерезиса для смеси АСЖК-036. Показано, что коэрцитивная сила петли гистерезиса при приложении ступенчатого напряжения (типа «+0-») по мере увеличения частоты уменьшается почти до нуля. Вследствие этого стало возможным осуществить U-образное переключение без гистерезиса за счёт применения двухчастотного ступенчатого управляющего напряжения, рисунок 11.

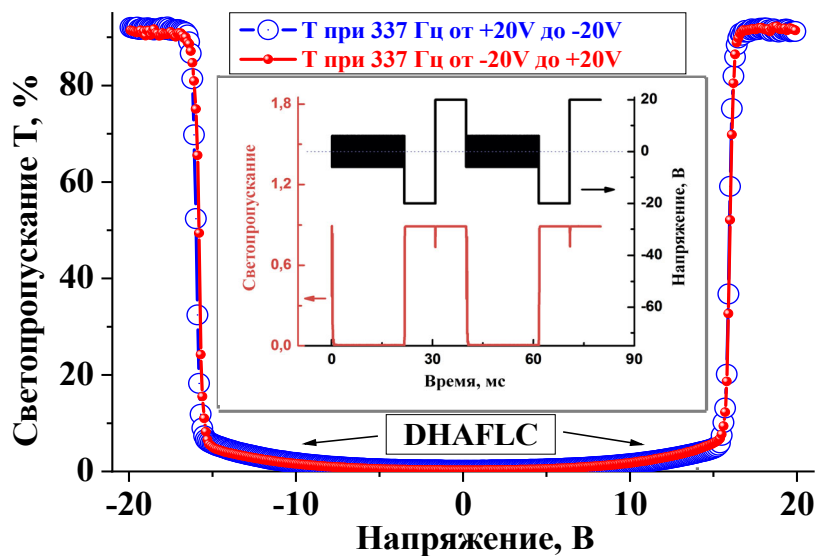


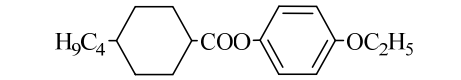
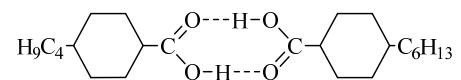
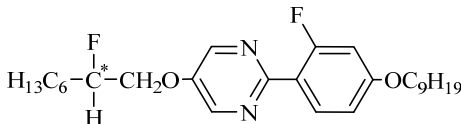
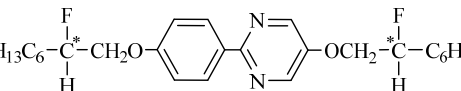


Рисунок 11. Безгистерезисное U-образное электрооптическое переключение при приложенном ступенчатом напряжении при температуре $T = 60^\circ\text{C}$, толщина слоя жидкого кристалла 1.5 мкм. На вставке показан электрооптический отклик ячейки (снизу) при приложении двухчастотного напряжения (сверху).

Такое безгистерезисное переключение с порогом впервые обнаружено в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах. Отметим, что в допороговой области ($E < 10$ В/мкм) наблюдается DHAFLC эффект, что уменьшает контрастное отношение до значения 150:1.

Пятая глава посвящена жидкокристаллическим сегнетоэлектрикам с низким показателем двулучепреломления. В **разделе 5.1** описан физико-химический подход к созданию таких материалов. Основная идея заключалась в сокращении длины электронной цепи сопряжения компонентов матрицы смеси (показаны в таблице 1) при сохранении сегнетоэлектрической фазы S^* в первую очередь за счёт уменьшения количества ароматических колец и наличия сложноэфирной группы между ними, таблица 1. В качестве хиральных добавок для получения необходимой спонтанной поляризации и шага спирали были использованы производные фенилпиримидина.

Таблица 1. Структурные формулы и показатели двулучепреломления компонентов разработанных смесей. В правом столбце указано содержание компонентов в мольных процентах в смеси НДН-41.

№	Химическая формула	Δn	мол%
I		0.080	36.4
II		0.090	18.2
III		0.078	0
IV		0.035	9.0
V		0.150	18.2
VI		0.154	18.2

В **разделе 5.2** обоснован выбор компонентов ахиральной матрицы и выбор хиральной добавки. Разработана смесь НДН-13 со смектической S^* фазой от

18°C до 53°C и со следующими параметрами при комнатной температуре: шаг геликоида $p_0 \cong 2.5$ мкм, спонтанная поляризация $P_s \cong 18$ нКл/см², угол наклона молекул в слоях $\theta \cong 22.5$ градуса, вращательная вязкость $\gamma_\varphi \cong 0.2$ Па·с, показатель двулучепреломления $\Delta n = 0.097$ (на длине волны $\lambda = 589.3$ нм). Далее, в **разделе 5.3** рассмотрена ещё одна хиральная добавка (вещество VI) с целью уменьшения шага геликоида для получения смеси, подходящей для работы в режиме DHF. С её помощью была получена смесь НДН-14 со следующими параметрами при комнатной температуре: $p_0 \cong 200$ нм, $P_s \cong 38$ нКл/см², $\theta \cong 21.4$ градуса, $\gamma_\varphi \cong 0.07$ Па·с, $\Delta n_{\text{eff}} = 0.093$; и интервалом смектической С* фазы от 18.5°C до 50°C. Значение угла наклона $\theta = 21.4^\circ$ является основным недостатком этого материала для его использования в режиме DHF, поскольку оптимальные электрооптические свойства для этого эффекта могут быть достигнуты при $\theta > 30^\circ$.

Для дальнейшего уменьшения показателя двулучепреломления одновременно с увеличением угла наклона θ эфир Демуса (вещество III) был заменён на димер из двух циклогексанкарбоновых кислот (вещество IV). Это позволило получить наиболее перспективную смесь НДН-41. Интервал её смектической С* фазы: от 20°C до 73°C (рисунок 12а); а основные параметры: $p_0 \cong 700$ нм, $P_s \cong 64$ нКл/см², $\theta \cong 31.8$ градуса, $\gamma_\varphi \cong 0.05$ Па·с, $\Delta n_{\text{eff}} = 0.074$. Благодаря таким параметрам, смесь НДН-41 работает в режиме DHF, рисунок 12б.

Необходимо подчеркнуть, что это наименьшее значение Δn_{eff} , когда-либо достигнутое для жидкокристаллических сегнетоэлектриков с углом наклона $\theta > 30^\circ$ и спонтанной поляризацией $P_s > 50$ нКл/см², рисунок 13а (для сравнения приведены дисперсии показателя преломления двух хорошо изученных жидкокристаллических сегнетоэлектриков: СЖК-587 и СЖК-224). Отметим, что показатель двулучепреломления Δn смеси НДН-41 увеличивается при охлаждении (рисунок 13б), что является ожидаемым. В то же время

эффективный показатель двулучепреломления Δn_{eff} уменьшается при охлаждении вследствие увеличения угла наклона θ согласно формуле:

$$\Delta n_{\text{eff}} \cong \Delta n_{\text{mol}} \left[1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right]. \quad (2)$$

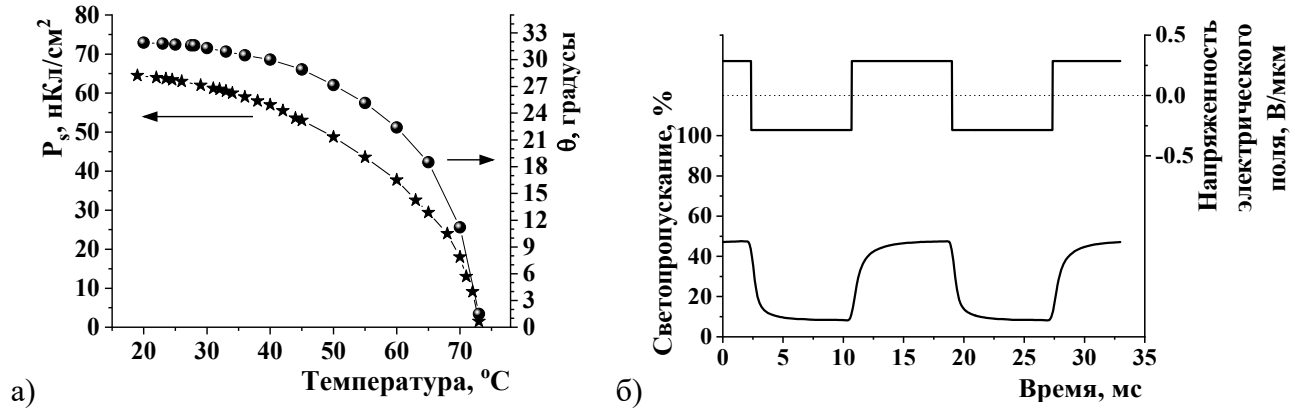


Рисунок 12. а) Температурные зависимости угла наклона θ и спонтанной поляризации P_s смеси НДН-41, измеренные при охлаждении. б) Осциллограммы управляющего напряжения (сверху) и электрооптического отклика на это напряжение смеси НДН-41 в режиме DHF-эффекта (снизу); напряженность поля $E = 0.3$ В/мкм, частота управляющего напряжения $f = 60$ Гц, толщина слоя ЖК $d = 2.8$ мкм.

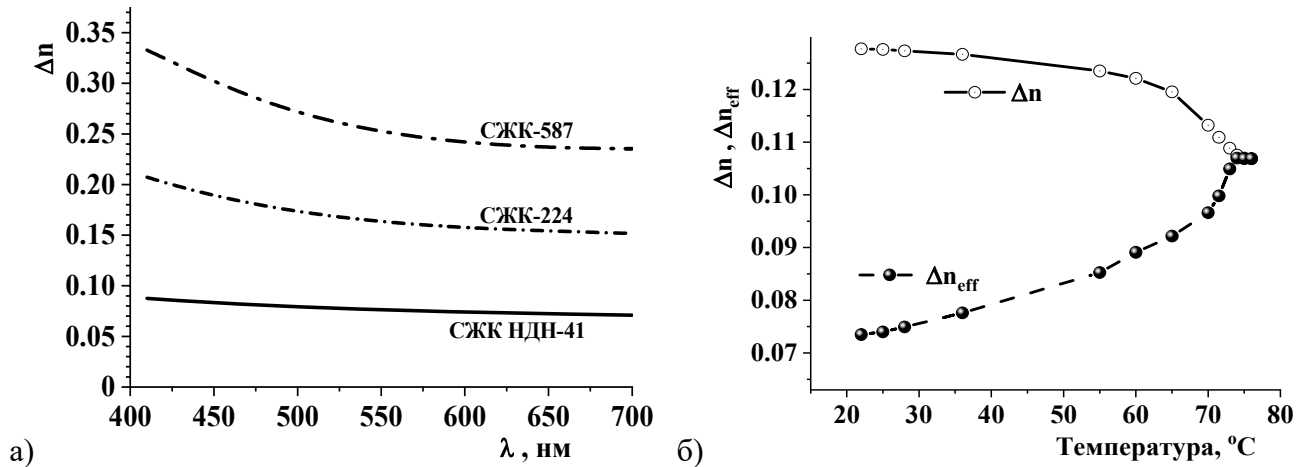


Рисунок 13. а) Дисперсии показателей двулучепреломления $\Delta n(\lambda)$ смесей НДН-41, СЖК-224 и СЖК-587, измеренные при 23°C . б) Температурная зависимость показателя двулучепреломления $\Delta n(\lambda)$ при $E > E_c$ и эффективного показателя двулучепреломления $\Delta n_{\text{eff}}(\lambda)$ при $E = 0$ для смеси НДН-41 на длине волны $\lambda = 589.3$ нм.

Из функциональных зависимостей угла поворота главной оптической оси $\Psi(E)$ и эффективного показателя двулучепреломления $\Delta n_{\text{eff}}(\lambda, E)$ однозначно вычисляются толщина полуволновой пластинки $d_{\lambda/2}$ и величина управляющего поля E такие, что выполняются условия максимума светопропускания. Для

смеси НДН-41 при температуре $T = 23^\circ\text{C}$ для длины волны $\lambda = 520$ нм получаем значения $d_{\lambda/2} \cong 2.9$ мкм и $E = 0.46$ В/мкм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые индуцирована сегнетоэлектрическая смектическая фаза C^* в смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального соединения.

2. Разработан жидкокристаллический сегнетоэлектрик, сочетающий в себе лучшие качества нематических и смектических жидких кристаллов: микросекундные времена отклика (80 мкс при комнатной температуре при напряжённости электрического поля 4 В/мкм) и устойчивость к механическим деформациям (постоянная времени обратного затекания 0.23 секунды при комнатной температуре), тем самым решена "шок-проблема" в сегнетоэлектрических жидких кристаллах.

3. Впервые разработан «текучий» жидкокристаллический сегнетоэлектрик с субволновым шагом геликоидальной структуры (менее 125 нм при комнатной температуре). Время электрооптического отклика лучшей жидкокристаллической смеси в режиме DHF составляет 20 мкс при комнатной температуре.

4. Впервые созданы антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы при смешивании компонентов, ни один из которых сам по себе не образует полярную фазу.

5. Впервые разработаны антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы с субволновым шагом геликоидальной структуры. Шаг геликоида при комнатной температуре составил ~ 40 нм для смеси АСЖК-036.

6. Впервые в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах обнаружен электрооптический эффект деформированного геликоида (DHAFLC). В разработанной смеси данный эффект характеризуется температурной

независимостью времени отклика (~ 70 мкс) и светопропускания ($\sim 40\%$) в интервале от 25°C до 50°C .

7. Впервые в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах обнаружено безгистерезисное U-образное переключение, при котором электрооптический отклик аналогичен таковому для нематических жидких кристаллов с двухчастотным управлением, но на 1-2 порядка быстрее.

8. Продемонстрированы два принципа уменьшения показателя двулучепреломления жидкокристаллических сегнетоэлектриков. Первый заключается в использовании в ахиральной матрице компонентов с короткой цепью сопряжения, что уменьшает показатель двулучепреломления смеси и, как следствие, его дисперсию за счёт сдвига электронной полосы поглощения в более коротковолновую область. Второй принцип сводится к увеличению угла наклона молекул в смектических слоях итоговой смеси, что уменьшает эффективный показатель двулучепреломления за счёт геликоидальной структуры.

9. Впервые созданы широкотемпературные смесевые жидкокристаллические сегнетоэлектрики с низким показателем двулучепреломления Δn ($0.07 < \Delta n < 0.10$ на длине волны D-линии натрия $\lambda = 589.3$ нм) и малой дисперсией (0.011 в диапазоне стандартных F- и C-линий водорода 486.1 и 656.3 нм).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Научные журналы, входящие в базу данных Web of Science:

1. Pozhidaev E.P., Torgova S.I., **Barbashov V.A.**, Minchenko M.V., Silyanov S.N., Dorovatovskii P.V., Ostrovskii B.I., Strigazzi A. Ferroelectric C* phase induced in a nematic liquid crystal matrix by a chiral non-mesogenic dopant // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol. 106. – № 6. – P. 062904. – URL: <https://doi.org/10.1063/1.4908152>.

2. Pozhidaev E.P., Vashchenko V.V., Mikhailenko V.V., Krivoshey A.I., **Barbashov V.A.**, Shi L., Srivastava A.K., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Ultrashort helix pitch antiferroelectric liquid crystals based on chiral esters of terphenyldicarboxylic acid // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – № 43. – P. 10339-10346. – URL: <https://doi.org/10.1039/C6TC04087J>.

3. Pozhidaev E.P., Torgova S.I., Barbashov V.A., Kesaev V.V. Ferroelectric liquid crystal material with low birefringence // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 31-38. – URL: <https://doi.org/10.18083/lcappl.2018.2.31>.

4. Pozhidaev E., Torgova S., **Barbashov V.**, Kesaev V., Laviano F., Strigazzi A. Development of ferroelectric liquid crystals with low birefringence // *Liquid Crystals*. – 2019. – Vol. 46. – № 6. – P. 941-951. – URL: <https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1542749>.

5. Pozhidaev E.P., Torgova S.I., Budynina E.M., Tkachenko T.P., Kuznetsov A.V., **Barbashov V.A.** Ferroelectric Smectic C* Phase with Sub-Wavelength Helix Pitch Induced in a Nematic Liquid Crystal by Chiral Non-Mesogenic Dopants // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2020. – Т. 20. – № 3. – С. 26-33. – URL: <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2020.3.26>.

Научные журналы из списка ВАК:

1. **Барбашов В.А.**, Минченко М.В., Пожидаев Е.П. Электрооптика жидкокристаллических сегнетоэлектриков, индуцированных в смеси нематических жидких кристаллов и немезогенного хирального вещества // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2013. – Т. 15. – № 6, – С. 40-43. – URL: http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2013/2013_6_40_43.pdf.

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

1. Торгова С.И., Пожидаев Е.П., Минченко М.В., **Барбашов В.А.** Индуцирование хиральных смектических C* фаз в жидкокристаллических

матрицах // *Сборник тезисов докладов Первой Всероссийской конференции по жидким кристаллам «РКЖК-2012»*. – Иваново, 2012. – С. 124.

2. Пожидаев Е.П., Торгова С.И., Минченко М.В., **Барбашов В.А.**, Бобылёв Ю.П., Шошин В.М. Сметтик С*, индуцированный в смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального вещества // *Сборник тезисов докладов Первой Всероссийской конференции по жидким кристаллам «РКЖК-2012»*. – Иваново, 2012. – С. 193.

3. Торгова С.И., Пожидаев Е.П., Минченко М.В., **Барбашов В.А.** Материаловедческий аспект решения проблемы устойчивости сегнетоэлектрических смектических жидких кристаллов к механическим деформациям // *Сборник тезисов докладов Первой Всероссийской конференции по жидким кристаллам «РКЖК-2012»*. – Иваново: 2012. – С. 212.

4. Торгова С.И., Пожидаев Е.П., Минченко М.В., **Барбашов В.А.**, Островский Б.И. Текущий смектик С* для нового типа электрооптических ячеек // *Сборник тезисов 21-ого международного симпозиума «Передовые дисплейные и световые технологии» ADLT-13*. – Мытищи: 2013. – С. 36.

5. Torgova S., Pozhidaev E., Minchenko M., **Barbashov V.**, Ostrovskiy B., Strigazzi A. Fluid smectic C* for new tipe of electro-optical cells // *Digest of the 25-th International Liquid Crystal Conference «ILCC-2014»*. – Dublin: 2014. – P. PSO-04.003.

6. Pozhidaev E., Torgova S., **Barbashov V.**, Kesaev V., Lazovskiy A. Low birefringent ferroelectric liquid crystals // *Book of abstracts of 14th European Conference on Liquid Crystals*. – Moscow: 2014, P. 287.

7. Пожидаев Е.П., Торгова С.И., Кесаев В.В., **Барбашов В.А.**, Лазовский А.Е. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы с низким двулучепреломлением // *Сборник конкурсных докладов 15-й Всероссийской молодёжной Самарской конкурс-конференции научных работ по оптике и лазерной физике*. – Самара: 2017. – С. 40–46.

8. **Барбашов В.А.**, Торгова С.И., Кесаев В.В., Пожидаев Е.П. Жидкокристаллические сегнетоэлектрики с низким показателем

двулучепреломления // *Сборник тезисов открытого конкурса научных работ по химии и наукам о материалах Ломоносов 2.0.* – Москва, 2019. – С. 39.

ЦИТИРУЕМАЯ В АВТОРЕФЕРАТЕ ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer R.B., Libert L., Strzelecki L., Keller P. Ferroelectric Liquid Crystals // *Journal de Physique Lettres.* – 1975. – Vol. 36. – № 3. – P. 69-71. – URL: <https://doi.org/10.1051/jphyslet:0197500360306900>.

2. Wakita N., Uemura T., Ohnishi H., Mizuno H., Yamazoe H. Shock-problem free FLCDS and mechanism of alignment destruction by mechanical shock // *Ferroelectrics.* – 1993. – Vol. 149. – № 1. – P. 229-238. – URL: <https://doi.org/10.1080/00150199308217295>.

3. Gauza S., Zhu, X., Piecek W., Dabrowski R. Wu S.-T. Fast Switching Liquid Crystals for Color-Sequential LCDs // *Journal of Display Technology.* – 2007. – Vol. 3. – № 3. – P. 250-252. – URL: <https://doi.org/10.1109/JDT.2007.900909>

4. Pozhidaev E.P, Torgova S.I., Molkin V.E., Minchenko M.V., Vashchenko V.V., Krivoshey A.I., Strigazzi A. New Chiral Dopant Possessing High Twisting Power // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* – 2009. – Vol. 509. – № 1. – P. 1042-1050. – URL: <https://doi.org/10.1080/15421400903054667>.

5. Береснев Л.А, Байкалов В.А., Блинов Л.М, Пожидаев Е.П., Пурванецкас Г.В. Первый негеликоидальный сегнетоэлектрический жидкий кристалл // *Письма в ЖЭТФ.* – 1981. – Т. 33. – № 10. – С. 553-557. – URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/453/article_7173.pdf.

6. Пожидаев Е.П., Осипов М.А., Чигринов В.Г., Байкалов В.А., Блинов Л.М., Береснев Л.А. Вращательная вязкость смектической фазы С* сегнетоэлектрических жидких кристаллов // *ЖЭТФ.* – 1988. – Vol. 94. – № 2. – P. 125-132. – URL: http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_067_02_0283.pdf

7. Beresnev L.A., Chigrinov V.G., Dergachev D.I., Pozhidaev E.P., Funfshilling J., Shadt M. Deformed helix ferroelectric liquid crystal display – a new electrooptic mode in ferroelectric smectic C* liquid crystals // *Liquid Crystals.* – 1989. – Vol. 5. – № 4. – P. 1171-1177. – URL: <https://doi.org/10.1080/02678298908026421>.