

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

На правах рукописи

Ткаченко Тимофей Павлович

**Диэлектрические и электрооптические свойства
ферриэлектриков в смесях неполярного жидкого
кристалла и хиральных соединений**

Специальность 1.3.8 —

Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Пожидаев Евгений Павлович

Москва — 2026

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	14
1.1 Классификация жидкокристаллических мезофаз	14
1.2 Электрооптические эффекты в смектических С* жидких кристаллах	18
1.2.1 Эффект деформированного геликоида	18
1.2.2 Эффект стабилизированного поверхностью сегнетоэлектрического жидкого кристалла	25
1.3 Практическое применение смектических С* жидких кристаллов .	28
1.4 Исследования ферриэлектрических жидких кристаллов	34
1.4.1 Теоретические подходы к описанию ферриэлектрических упаковок	35
1.4.2 Экспериментальные методы идентификации жидкокристаллических ферриэлектриков	36
1.4.3 Смесевые жидкокристаллические ферриэлектрики	39
Глава 2. Методики экспериментальной работы	41
2.1 Изготовление жидкокристаллических ячеек	41
2.2 Приготовление многокомпонентных жидкокристаллических смесей	43
2.3 Методика электрооптических и диэлектрических измерений . . .	43
2.4 Определение величины шага геликоида смектических жидких кристаллов	48
Глава 3. Сравнение сегнетоэлектрических и ферриэлектрических фаз смектических С* жидких кристаллов	50
3.1 Подходы физического материаловедения к разработке смесевых геликоидальных полярных смектических С* жидких кристаллов	50

3.2	Широкотемпературные ферриэлектрические фазы в жидкокристаллической смеси неполярного жидкого кристалла ВРР-65 и немезофазного хирального соединения FODTA-6. . . .	54
3.3	Выбор хиральных добавок для использования в трехкомпонентных жидкокристаллических смесях	58
3.3.1	Определение концентраций хиральных соединений в смесях и обоснование выбора рассматриваемых соединений	59
3.3.2	Сравнение характеристик смектической С* фазы в двухкомпонентных смесях	61
3.3.3	Анализ влияния молекулярного строения хиральных соединений на свойства смектических С* жидких кристаллов	67
3.4	Оптимизированные характеристики ферриэлектрических фаз в трехкомпонентных жидкокристаллических смесях	69
3.5	Результаты главы 3	75
Глава 4. Электрооптические свойства широкотемпературных ферриэлектрических фаз жидких кристаллов		76
4.1	Эффект ангармоничной деформации геликоида и квадратичный электрооптический эффект в ферриэлектрических жидких кристаллах	76
4.2	Влияние формы сигнала и частоты электрического поля на свойства ферриэлектрического жидкого кристалла	82
4.3	Влияние толщины слоя ферриэлектрического жидкого кристалла на электрооптические свойства	85
4.4	Температурные фазовые переходы в ферриэлектрических жидких кристаллах	88
4.5	Результаты главы 4	93
Глава 5. Сравнение ферриэлектрических и сегнетоэлектрических жидких кристаллов в режиме ангармоничной деформации геликоидальной структуры		94
5.1	Характеристики сегнетоэлектрических и ферриэлектрических жидких кристаллов	95

5.2	Критерии существования эффекта деформированного геликоида сегнетоэлектрических и ферриэлектрических жидких кристаллов	96
5.3	Температурные зависимости максимально достижимого электроуправляемого двулучепреломления в DHF-эффекте. . . .	101
5.4	Оптимальные толщины слоя полярных жидких кристаллов и частоты управляющих напряжений для обеспечения наибольшей величины электроуправляемого эффективного двулучепреломления	106
5.5	Результаты главы 5	112
Заключение		113
Список сокращений и условных обозначений		115
Словарь терминов		119
Список литературы		122

Введение

Термотропные жидкие кристаллы (ЖК), или мезофазы, являются агрегатным состоянием вещества, возникающем в некотором интервале температур между твердым телом и жидкостью. Это отдельное фазовое состояние, сочетающее в себе свойства жидкости (текучесть) и твердых кристаллов (двулучепреломление), которое обычно наблюдается в молекулах с ярко выраженным анизотропным строением. С момента открытия Фридрихом Рейнитцером и Отто Лемоном на рубеже 20-го века, жидкие кристаллы прошли огромный путь от научных дискуссий на тему природы их существования, классификаций, исследований физических свойств [1; 2] до промышленного применения в различных устройствах, в том числе и массового использования (в дисплеях, телевизорах и т.д.).

Существует множество типов жидкокристаллических мезофаз, различающихся по молекулярной структуре и физическим свойствам: нематики (НЖК), смектики А (SmA), смектики С (SmC), голубые фазы (характеризуются отсутствием двулучепреломления без воздействия электрического поля) и т.д. [3]. С точки зрения диэлектрической классификации, они могут быть как параэлектриками, так и сегнетоэлектриками, антисегнетоэлектриками и ферриэлектриками [4–7].

Данная работа посвящена индуцированию ферриэлектрических фаз жидких кристаллов в смесях смектика С и хиральных соединений, а также исследованию их диэлектрических и электрооптических свойств.

Самым распространенным типом жидких кристаллов являются нематические жидкие кристаллы, обладающие ориентационным упорядочиванием длинных молекулярных осей вдоль одного направления. Преимущественное направление ориентации молекул ЖК задается единичным вектором, который называется директором \vec{n} . При приложении внешнего электрического или магнитного поля НЖК могут изменять ориентацию молекул, при этом поле должно быть больше некоторой величины, называемой порогом Фредерикса, а переориентация директора под действием электрического поля E называется эффектом Фредерикса [8]. При переориентации директора изменяется величина фазового сдвига $\Delta\Phi$ света, прошедшего через электрооптическую ячейку с жидким кристаллом. На этом принципе работают как устройства отображе-

ния информации, так и различные оптические компоненты: светозатворы [9], вращатели плоскости поляризации света [10], различные электроуправляемые волновые пластинки [11], фазовые матрицы [12] и т.д. Основным недостатком НЖК является больше время электрооптического отклика (время переориентации директора), которая зависит от толщины слоя нематика и типично составляет 1-10 миллисекунд для устройств, обеспечивающих фазовый сдвиг до π для длин волн $\lambda=400-700$ нм. При увеличении фазового сдвига до $\sim 16 \pi$ время отклика может составлять секунды при температуре $T=25$ °C [11].

В нематических жидких кристаллах нет упорядоченного дипольного момента молекул (суммарный дипольный момент равен нулю), а направления директора \vec{n} и $-\vec{n}$ эквивалентны. Таким образом НЖК являются неполярными жидкими кристаллами, несмотря на то, что их молекулы обладают дипольным моментом. Также неполярными ЖК являются смектики А, смектики С и т.д.

В 1975 году Р. Мейером с соавторами [13] было открыто сегнетоэлектричество в смектиках С, которые обладают слоистой структурой с наклоненным директором относительно нормали к смектическому слою. Им было теоретически предсказано, что, если в молекулах, образующих смектическую С фазу, присутствует хиральный центр (наличие хиральных соединений в составе жидкого кристалла обозначается символом *), то возникнет полярная ось второго порядка и, соответственно, спонтанная поляризация P_s . Сегнетоэлектрическая фаза смектика С* (SmC^*) является полярной фазой жидких кристаллов, в которой присутствует дипольное упорядочивание, а направления директора \vec{n} и $-\vec{n}$ не эквивалентны.

Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы (СЖК) могут обладать на один - два порядка меньшим временем электрооптического отклика по сравнению с НЖК [14], не требуют сложных форм управляющих сигналов, необходимых для устройств с НЖК [15], а также характеризуются отсутствием порога Фредерикса. Таким образом, полярные ЖК востребованы для использования в модуляторах света, способных работать на частотах управляющего электрического поля f до сотен килогерц [16; 17], в чем заключаются их основное преимущество перед неполярными ЖК.

На данный момент в смектиках С* открыты все типы полярных фаз: сегнетоэлектрическая [13], антисегнетоэлектрическая [18; 19] и ферриэлектрическая [20; 21]. Жидкокристаллические ферриэлектрики, являющиеся предметом исследования в этой работе, обычно называют промежуточными фазами, так

как ранее они наблюдались в узком температурном диапазоне между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами. Их молекулярная структура также является промежуточной между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической упаковками. В сегнетоэлектриках диполи в каждом смектическом слое сонаправлены, в антисегнетоэлектриках диполи в соседних смектических слоях противоположно направлены. В ферриэлектриках упаковка (в значении минимального количества смектических слоев, необходимых для образования конкретного типа полярной фазы) состоит из трех или более смектических слоев с неэквивалентно направленными диполями.

Ввиду многообразия возможных упаковок ферриэлектриков [22], они представляли интерес в основном для теоретических работ и экспериментов по установлению вида их упорядоченных молекулярных структур. С точки зрения практического применения или исследования их электрооптических свойств жидкокристаллические ферриэлектрики практически не рассматривались, так как известные до начала этой работы ферриэлектрики обычно существуют при температурах существенно выше комнатной и в узком температурном диапазоне ~ 6 °С.

Разработка ферриэлектрических фаз смектических S^* жидких кристаллов, существующих в широком диапазоне температур, включая комнатные, является актуальной темой исследования, так как позволит описать их электрооптические свойства, определить сферу возможного практического использования и исследовать преимущества (или недостатки) относительно остальных полярных фаз.

Целью работы является индуцирование в смесях неполярного смектического S жидкого кристалла и немезофазных хиральных соединений ферриэлектрических фаз, существующих в том числе при комнатных температурах, а также исследование их диэлектрических и электрооптических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Охарактеризовать двухкомпонентную жидкокристаллическую смесь, обладающую ферриэлектрическими фазами при комнатных температурах;
2. Методами физического материаловедения разработать трехкомпонентные жидкокристаллические ферриэлектрики с модифицированными

- свойствами и расширенным температурным диапазоном существования;
3. Исследовать диэлектрические и электрооптические характеристики разработанных широкотемпературных ферриэлектрических жидких кристаллов;
 4. Сравнить сегнетоэлектрические и ферриэлектрические жидкие кристаллы с точки зрения их практического использования для задач фазовой модуляции света.

Научная новизна:

1. Экспериментально доказано существование жидкокристаллических ферриэлектриков, не являющихся промежуточными между сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими фазами;
2. Обоснован принцип управления типом молекулярной упаковки ферриэлектрических фаз из-за изменения шага геликоидальной структуры в жидкокристаллических смесях, содержащих хиральные соединения, индуцирующие противоположные знаки волнового вектора;
3. Показано существование дисперсии критического электрического поля разрушения геликоидальной структуры в области частот приложенного электрического поля 1 Гц - 1000 Гц, при которых диэлектрическая восприимчивость смектических С* жидких кристаллов постоянна;
4. Обнаружены качественные различия в температурных зависимостях электроуправляемого двулучепреломления между ферриэлектрическими и сегнетоэлектрическими фазами жидких кристаллов.

Практическая значимость:

1. Разработан новый класс смесевых широкотемпературных ферриэлектрических жидких кристаллов, существующих в том числе при комнатной температуре, что позволит использовать их в различных электрооптических устройствах;
2. Достигнута модуляция фазы света в видимом диапазоне с глубиной не менее 6π с субмиллисекундным времени электрооптического отклика при уменьшенных управляющих напряжениях более чем в два раза по сравнению с известными смектическими С* жидкими кристаллами. Модуляторы фазы с приведенными характеристиками могут быть использованы при решении задач гипер- и мультиспектрального анализа;

3. Получено уменьшение времени электрооптического отклика при возрастании величины электроуправляемого двулучепреломления с увеличением температуры, что позволит повысить быстродействие и глубину фазовой модуляции света.
4. Продемонстрирована возможность, сохраняя заданный фазовый сдвиг света, минимизировать управляющие напряжения и расход материала при разработке электрооптических модуляторов на основе режима деформированного электрическим полем геликоида смектических C* жидких кристаллов.

Методология и методы исследования.

Для проведения диэлектрических измерений использовался метод интегрирования токов переполаризации на конденсаторе, а для электрооптических - стандартные методики поляризационной микроскопии и спектрометрии в видимой области спектра.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработан новый класс смесевых жидких кристаллов, основанный на смешивании компонентов, не образующих полярные фазы в индивидуальном состоянии, и обладающий ферриэлектрическими фазами в широком диапазоне температур, включающем комнатные.
2. В ферриэлектрических жидких кристаллах обнаружен эффект деформированного электрическим полем геликоида и ориентационный эффект Керра.
3. В жидкокристаллических ферриэлектриках температура слияния критических электрических полей, при которых происходит разрушение геликоидальной структуры или переупаковка молекул в смектических слоях, не является критерием наличия фазового перехода ферриэлектрик-сегнетоэлектрик в отсутствие электрического поля.
4. В ферриэлектрических жидких кристаллах при нагреве растет величина электроуправляемого эффективного двулучепреломления геликоидальной структуры из-за увеличения коэффициента ориентационного эффекта Керра при температурной независимости первого критического электрического поля.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных экспериментальных методик, воспроизводимостью данных, полученных в ходе диэлектрических и электрооптических измерений, непро-

тиворечивостью с результатами, полученными другими научными группами, а также широкой апробацией результатов на профильных конференциях и их публикациями в рецензируемых научных изданиях.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 3 все-российских и 5 международных конференциях:

1. International Conference “Advanced Element Base of Micro- and Nano-Electronics with Using of To-Date Achievements of Theoretical Physics” 20-23 April 2021, Moscow, Russia.

2. XXXII Всероссийской школа-семинар «Волновые явления: физика и применения» имени профессора А.П. Сухорукова, Москва, 2021.

3. XIX Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, Самара, 2021.

4. XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2023», Москва, 2023.

5. I Самарцевские Чтения (ФЭКС/IWQO-2023), Светлогорск, 2023.

6. 31st international conference on advanced laser technologies, Vladivostok, Russia, 2024.

7. XXII Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы, Самара, 2024.

8. XXXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2025», Москва, 2025.

На XXX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2023», XXII Всероссийской молодежной Самарской конкурс-конференции по оптике, лазерной физике и физике плазмы и на XXXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2025» результаты работы доложены лично.

Результаты работы получены в рамках проектов РФФИ №20-02-00746 А, №19-52-06005МНТИ_a и в рамках гранта РФФИ №23-72-01063.

Личный вклад. Представленные в работе основные результаты получены лично Т.П. Ткаченко или при его ключевом участии, за исключением химического синтеза соединений, используемых в качестве основы для разработки жидкокристаллических смесей. Т.П. Ткаченко самостоятельно разрабатывал составы исследуемых жидкокристаллических смесей (за исключением жидкого кристалла FerriLCM-1-B, разработанного Е.П. Пожидаевым), изготавливал

смеси и электрооптические ячейки, проводил диэлектрические и электрооптические измерения, обработку и анализ экспериментальных данных. Т.П. Ткаченко принимал непосредственное участие в написании научных статей, подготовке и представлении докладов на конференциях.

Публикации. Основные результаты изложены в 14 печатных работах, 5 из которых изданы в периодических научных журналах, индексируемых в Белом списке, Web of Science и Scopus, одна — в журнале, рекомендуемом ВАК, 8 — в тезисах докладов.

Научные журналы, входящие в Белый список и международные базы данных Web of Science и Scopus:

1. Pozhidaev E.P., Minchenko M.V., Kuznetsov A.V., **Ткаченко Т.П.**, Barbashov V.A. Broad temperature range ferroelectric liquid crystal as a highly sensitive quadratic electro-optical material // *Optics Letters*. - 2022. - Vol. 2056. - № 7. - P. 1598-1601.

2. Барбашов В.А., **Ткаченко Т.П.**, Пожидаев Е.П. Влияние толщины ячейки и формы сигнала на частотные дисперсии диэлектрических характеристик ферриэлектрического жидкого кристалла // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. - 2024. - Т. 24. - № 3. - С. 42-51.

3. **Ткаченко Т.П.**, Barbashov V.A., Minchenko M.V., Pozhidaev E.P. Broad temperature range ferroelectric liquid crystal: Temperature dependencies of dielectric and electro-optical properties // *Optical Materials*. - 2024. - Vol. 156. - P. 115966.

4. **Ткаченко Т.П.**, Барбашов В.А., Пожидаев Е.П. Влияние молекулярного строения ферриэлектрических жидкокристаллических смесей на их электрооптические свойства // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. - 2025. - Т. 25. - № 7. - С. 37-46.

5. Barbashov V.A., **Ткаченко Т.П.**, Pozhidaev, E.P. Temperature dependencies of electrically controlled birefringence in the deformed helix ferroelectric mode of ferroelectric and ferroelectric liquid crystals // *Optical Materials*. - 2025. - Vol. 168. - P. 117408.

Научные журналы из списка ВАК:

1. **Ткаченко Т.П.**, Минченко М.В., Барбашов В.А., Торгова С.И., Пожидаев Е.П. Широкотемпературный ферриэлектрический жидкий кристалл как квадратичная электрооптическая среда нового поколения // *Ученые записки физического факультета московского университета*. - 2022. - № 7. - С. 2341108.

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

1. Kuznetsov A.V., Minchenko M.V., **Ткаченко Т.П.**, Pozhidaev E.P. Broad temperature range ferrielectric liquid crystal with subwavelength helix pitch // *Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Advanced Element Base of Micro- and Nano-Electronics with Using of To-Date Achievements of Theoretical Physics» 20-23 April 2021, Moscow, Russia - 2021. - Vol. 2056. - P. 012041.*

2. Кузнецов А.В., **Ткаченко Т.П.**, Пожидаев Е.П., Минченко М.В. Квадратичный ориентационный электрооптический эффект в ферриэлектрическом жидком кристалле с субволновым шагом спиральной структуры // *Сборник трудов XXXII Всероссийской школы-семинара «Волновые явления: физика и применения» имени профессора А.П. Сухорукова 6-11 июня 2021 года/ - Москва, 2021. - С. 68.*

3. Кузнецов А.В., Минченко М.В., **Ткаченко Т.П.**, Пожидаев Е.П. Квадратичный электрооптический эффект в ферриэлектрическом жидком кристалле // *XIX Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике: сборник трудов конференции - Самара, 2021. - С. 61.*

4. **Ткаченко Т.П.**, Кузнецов А.В., Жукович-Гордеева А.А. Широкотемпературный ферриэлектрический жидкий кристалл как квадратичная электрооптическая среда нового поколения // *XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2023». Секция «Физика». Сборник тезисов. - Москва, 2023. - С. 526.*

5. Котова С.П., Пожидаев Е.П., Самагин С.А., **Ткаченко Т.П.** Генерация вихревых световых полей с помощью секторной спиральной пластины на основе сегнетоэлектрических и ферриэлектрических жидких кристаллов // *I Самарцевские Чтения (ФЭКС/IWQO-2023): Сборник тезисов. - Москва, 2023. - С. 41.*

6. Kotova S., Pozhidaev E., Samagin S., **Ткаченко Т.** The generation of vortex light fields using a sector spiral plate based on ferroelectric and ferrielectric liquid crystals // *Book of abstracts the 31st international conference on advanced laser technologies. - Vladivostok, 2024. - P. 311.*

7. **Ткаченко Т.П.**, Барбашов В.А., Минченко М.В., Пожидаев Е.П. Электрооптические свойства широкотемпературного ферриэлектрического жидкого кристалла // *XXII Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференция*

ция по оптике, лазерной физике и физике плазмы: сборник тезисов. - Самара, 2024. - С. 105.

8. **Ткаченко Т.П.**, Барбашов В.А., Пожидаев Е.П. Температурные зависимости электроиндуцируемого эффективного двулучепреломления геликоидальных структур в сегнетоэлектрических и ферриэлектрических жидких кристаллах // *XXXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2025». Секция «Физика». Сборник тезисов.* - Москва, 2025. - С. 454.

Научные достижения (премии и награды).

1. Диплом за важнейший результат 2022 г. в области оптики и фотоники «Жидкокристаллический ферриэлектрик как электрооптическая среда пространственно-временных фазовых модуляторов света» в составе авторского коллектива: Пожидаев Е.П., Минченко М.В., Кузнецов А.В., **Ткаченко Т.П.**, Барбашов В.А.. Экспертный научный совет по оптике и фотонике Отделения физических наук РАН;

2. Грамота за доклад «Широкотемпературный ферриэлектрический жидкий кристалл как квадратичная электрооптическая среда нового поколения» на секции Физика Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023» в составе авторского коллектива: **Ткаченко Т.П.**, Кузнецов А.В., Жукович-Гордеева А.А.;

3. Лауреат конкурса научных работ имени Н.Г. Басова Отделения квантовой радиофизики Физического института академии наук в 2024 году за цикл работ «Жидкокристаллические ферриэлектрики как среда для электрооптической модуляции» в составе авторского коллектива: Барбашов В.А., **Ткаченко Т.П.**, Кузнецов А.В., Минченко М.В., Пожидаев Е.П.;

4. Диплом 2 степени XXII Всероссийской молодежной Самарской конкурс-конференции научных работ по оптике, лазерной физике и физике плазмы за доклад на тему «Электрооптические свойства широкотемпературного ферриэлектрического жидкого кристалла» в составе авторского коллектива: **Ткаченко Т.П.**, Барбашов В.А., Минченко М.В., Пожидаев Е.П..

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 143 страницы, включая 74 рисунка и 6 таблиц. Список литературы содержит 188 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Классификация жидкокристаллических мезофаз

Жидкокристаллическое состояние вещества, также называемое мезофазой, сочетает в себе текучесть как у жидкости и двулучепреломление как у кристаллов (одним из исключений являются голубые фазы жидких кристаллов и некоторые другие мезофазы). Жидкие кристаллы (ЖК) способны образовывать как органические молекулы [23; 24] (включая полимеры [25]), так и неорганические [26].

По природе своего существования жидкие кристаллы можно разделить на две большие группы [27]: лиотропные (существуют в растворах в некотором диапазоне концентраций растворителя) и термотропные (существуют в диапазоне температур между кристаллической и жидкой фазами веществ). Термотропные жидкие кристаллы обычно разделяют на три класса: нематические жидкие кристаллы (N, НЖК), холестерические жидкие кристаллы (Ch, ХЖК), смектические жидкие кристаллы. НЖК характеризуются упорядочением направления длинных осей молекул (или директора, \vec{n}), т.е. обладают ориентационным параметром порядка $S_{ор}$. В ХЖК дополнительно существует геликоидальная закрутка структуры с шагом геликоида p_0 из-за наличия в молекулах хирального центра (присутствует ассиметричный атом углерода в молекулярном строении). Эти типы ЖК нашли свое применение в промышленности: НЖК в качестве электрооптических материалов в светозатворах [28], различных волновых пластинках [29; 30], фазовых матрицах [31; 32] и т.д. ХЖК применяются для изготовления термометров [33], перестраиваемых лазеров [34], светоотражателей [35] и дифракционной оптики [36].

В смектических жидких кристаллах, кроме ориентационного упорядочивания, наблюдается упорядочивание центров масс молекул (образуется слоистая структура, трансляционный параметр порядка τ_{tr}). Существует множество типов смектических жидких кристаллов, но наиболее часто встречающимися являются смектики А (SmA) и смектики С (SmC). Если в смектиках А направление директора перпендикулярно плоскости смектических слоев, то в смектиках С директор наклонен на угол θ относительно нормали к смек-

тическим слоям и дополнительно описывается соответствующим параметром порядка. На рисунке 1.1 представлены структуры перечисленных неполярных жидких кристаллов.

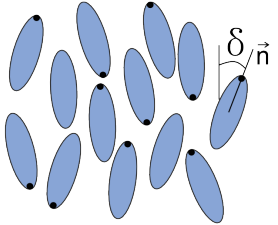
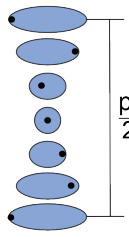
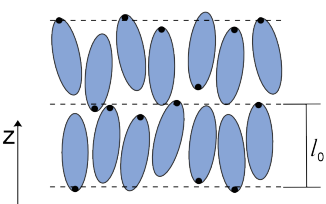
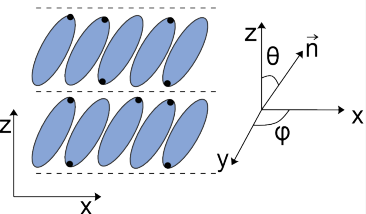
Фаза	Тип упаковки	Симметрия	Параметр порядка
N		$D_{\infty h}$	$S_{or} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \delta - 1 \rangle$ $S_{or} \sim 0.5 - 0.8$
Ch		$D_{\infty h}$	$S_{or} \sim 0.5 - 0.8$
SmA		$D_{\infty h}$	$S_{or} \sim 0.8 - 0.9$ $\tau_{tr} = \left\langle \cos \frac{2\pi z}{l_0} \right\rangle$ $\tau_{tr} \sim 0.5$
SmC		C_{2h}	$S_{or} \sim 0.9 - 0.95$ $\tau_{tr} \sim 0.9 - 0.95$ $\theta = \theta_0 e^{i\varphi}$

Рисунок 1.1 — Классификация структур неполярных жидких кристаллов.

Если соединения, образующие смектическую С фазу, имеют хиральный центр (обозначается символом *), то возможно получение полярных фаз жидких кристаллов. Роберт Мейер в 1975 году [13] показал, что при наличии такого центра возможно возникновение спонтанной поляризации и соответственно, существование сегнетоэлектрической фазы с геликоидальной закруткой из-за хиральности молекул. На данный момент в жидких кристаллах обнаружены все полярные фазы: сегнетоэлектрическая (СЖК, SmC^*) [37], антисегнетоэлектрическая (АСЖК, SmC_A^*) [18; 19] и ферриэлектрическая (ФЖК, SmC_{Fi}^*) [20; 21]. Если в СЖК "элементарная ячейка" состоит из одного смектического слоя, то в АСЖК уже из двух смектических слоев с противоположно направленными дипольными моментами (рисунок 1.2).

На сегодняшний день есть некоторая неопределенность в терминологии ферриэлектрических фаз жидких кристаллов. Исторически эти фазы были обнаружены в соединении 4 - (1-метилгептилоксикарбонилфенил) 4 - октилбифенил - 4 - карбоксилате (МНРОВС) [38] между антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрическими фазами и были обозначены как SmC_γ^* . В работе [20] установлено что эти фазы существуют только в чистом энантиомере R-МНРОВС, а в рацемических смесях ферри- фазы исчезают. Также было отмечено, что они обладают не одним критическим полем E_c , при котором обычно происходит разрушение геликоидальной структуры СЖК и АСЖК, а двумя критическими полями [39]. Для SmC_γ^* фазы была предложена структура, "элементарная ячейка" которой состоит из трех смектических слоев [21] (фаза SmC_{F11}^* на рисунке 1.2). Также сначала теоретически была предложена возможная четырехслойная "элементарная ячейка" [40] (рисунок 1.2). В работе [41] фаза с такой упаковкой обнаружена, а подобная упаковка подтверждена [42]. Исторически первая открытая фаза SmC_γ^* с трехслойной упаковкой обладала тройной петлей гистерезиса [43], поэтому, по аналогии с твердыми кристаллами [44; 45], названа ферриэлектрической. Но четырехслойная упаковка является по своей сути является антисегнетоэлектрической. Множество упаковок для фаз между СЖК и АСЖК [46], которые могут неоднократно меняться в электрическом поле и обладают разными свойствами (сегнето-, анти- или ферриэлектрическими), вызвало неопределенность в терминологии. Их называют либо ферриэлектрическими, либо промежуточными фазами (по причине узкого температурного диапазона существования в районе $\sim 7^\circ$) в промежутке между широкотемпературными SmC^* и SmC_A^* фазами. В этой работе все фазы, у которых наблюдается более одного критического поля, будут называться ферриэлектрическими.

По современной классификации [47; 48] трехслойная ферриэлектрическая упаковка обозначаются SmC_{F11}^* и называется "листом клевера". Четырехслойная антисегнетоэлектрическая упаковка ферриэлектриков обозначается как SmC_{F12}^*). Отличие от классической SmC_A^* фазы заключается в том, что дипольные моменты молекул в смектических слоях чередуются попарно. Таким образом, для ФЖК характерно наличие как минимум трех смектических слоев в "элементарной ячейке" с неэквивалентным направлением дипольных моментов. Для описания молекулярной упаковки ФЖК со сложной упаковкой используют азимутальный угол искажения α , который характеризует откло-

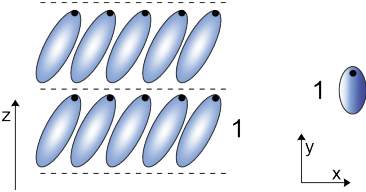
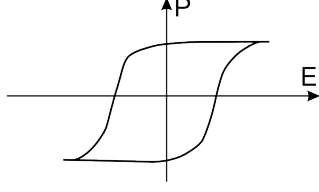
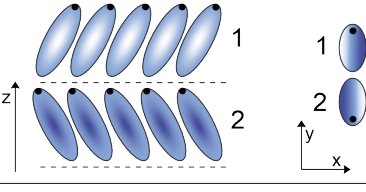
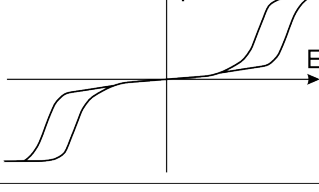
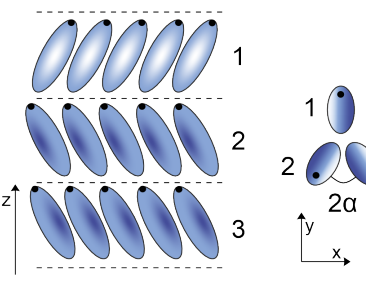
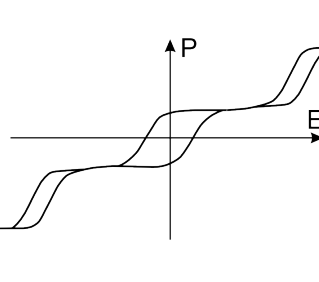
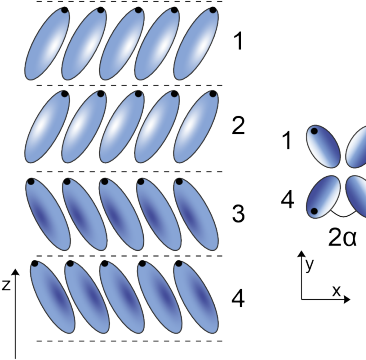
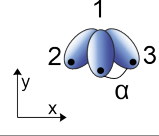
Фаза	Упаковка	Петли гистерезиса	
SmC^*			
SmC_A^*			
Ферриэлектрические упаковки жидких кристаллов SmC_{Fi}^*			
SmC_{F11}^*			
SmC_{F12}^*		Промежуточная упаковка	
		SmC_{F11-2}^*	
		Шестислойная упаковка	SmC_{F16}^*

Рисунок 1.2 — Классификация упаковок смектических слоев и петли гистерезиса полярных смектиков C^* .

нения молекул ФЖК от их расположения в классических SmC^* или SmC_A^* фазах. В фазе SmC_{F11}^* он достигает 50° , а SmC_{F12}^* характеризуется гораздо более меньшим углом, около $10^\circ - 15^\circ$ [47]. Отдельно стоит отметить, что угол α практически не зависит от температуры. В электрических полях между SmC_{F11}^* и SmC^* может возникнуть промежуточная фаза SmC_{F11-2}^* , которая является сегнетоэлектрической. Структура наиболее распространенных полярных фаз смектиков C^* , а также характерные для них диэлектрические петли гистерезиса показаны на рисунке 1.2.

1.2 Электрооптические эффекты в смектических C^* жидких кристаллах

В предыдущем разделе было показано многообразие структур, присущее смектикам C^* . Но можно выделить два основных электрооптических режима, существующих только в смектиках C^* : эффект ангармонической деформации геликоида в электрическом поле (deformed helix ferroelectric или DHF-эффект) [49] и эффект стабилизированного сегнетоэлектрического жидкого кристалла поверхностью (surface stabilized ferroelectric liquid crystals или SSFLC, ПС СЖК) [50; 51]. Очевидно, что геликоидальная структура может быть разрушена не только поверхностью, но и электрическим полем. В этом случае речь будет вестись о ESH-эффекте (electric suppressed helix или ESH) [52; 53]. Однако в данном случае поведение ЖК будет описываться как в случае SSFLC-эффекта, поэтому имеет смысл рассмотреть только первые два режима.

1.2.1 Эффект деформированного геликоида

Каждый смектический слой в геликоиде повернут относительно соседнего на некоторый угол в целях компенсации электростатической энергии. Ось геликоида смектиков C^* направлена вдоль нормали к смектическим слоям. Соответственно, угол между осью геликоида и директором будет θ , что отличает геликоидальную структуру смектиков C^* от холестериков, у которых ось геликоида и директор перпендикулярны (рисунок 1.1). Для работы с ЖК используют электрооптические ячейки [54–56], состоящие из двух стеклянных подложек с нанесенным прозрачным электропроводящим слоем оксида индия-олова (indium tin oxide, ИТО). На слой ИТО наносится слой полимера, который натирается для создания выделенного направления. Такой анизотропный полимерный слой называется ориентантом. Далее подложки собираются в плоский конденсатор, а в зазор между ними капиллярными силами заправляется жидкий кристалл. Если ось геликоида направлена вдоль подложек, ориентация называется планарной. В этом случае электрическое поле и свет будут направ-

лены перпендикулярно оси геликоида. Схематично геликоидальная структура SmC^* в электрооптической ячейке показана на рисунке 1.3

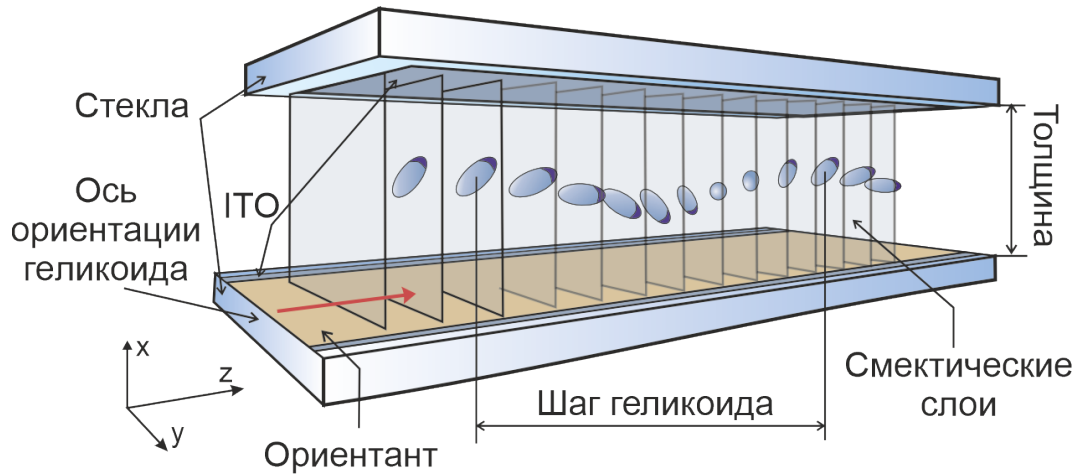


Рисунок 1.3 — Электрооптическая жидкокристаллическая ячейка с планарно-ориентированным геликоидальным SmC^* .

Существование геликоидальной структуры ограничивается критическим электрическим полем E_c . При $E < E_c$ наблюдается линейное увеличение $P(E)$. С оптической точки зрения будет происходить отклонение оси геликоида в плоскости подложек от первоначального положения на угол ψ_d . Такое поведение объясняется тем, что в электрическом поле происходит перераспределение молекул по углу φ , а шаг геликоида практически не изменяется (рисунок 1.4).

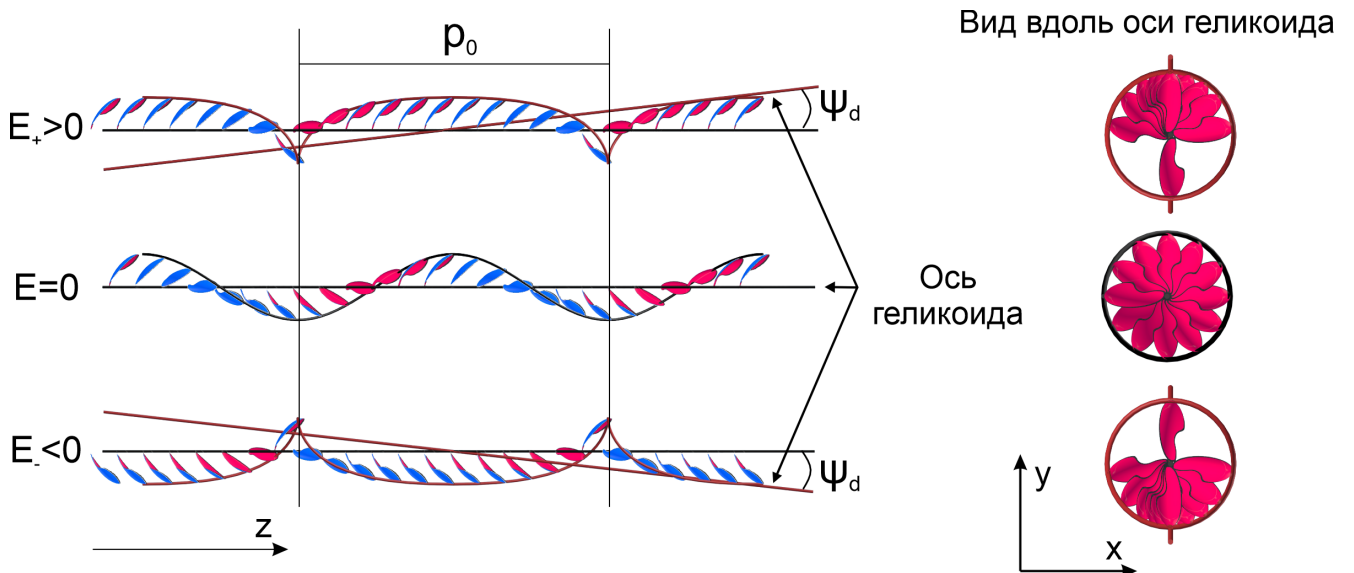


Рисунок 1.4 — Ангармоническая деформация геликоидальной структуры SmC^* в электрическом поле в режиме DHF.

Распределение молекул по углу φ будет описываться формулой 1.1:

$$\varphi(z) = q_0 z + \frac{\pi^2 E}{16 E_c} \sin q_0 z \quad (1.1)$$

где $q_0 = 2\pi/p_0$ - волновой вектор.

Зависимость поляризации P от электрического поля будет равна интегралу поляризации всех смектических слоев (уравнение 1.2). Интеграл берется по одному шагу геликоида [57]:

$$P = \frac{P_s}{z} \int_0^z \cos \varphi(z) dz \quad (1.2)$$

где P_s - спонтанная поляризация.

Также в работе [57] впервые исследовалось в каких пределах наблюдается линейная зависимость поляризации от электрического поля. Был введен параметр $\epsilon = E/E_c$, относительно которого рассчитывались изменение шага геликоида, φ и диэлектрическая восприимчивость $\chi_G = dP/dE - \chi_\infty$ [58], где χ_∞ - высокочастотная часть диэлектрической восприимчивости ~ 5 . Результаты показаны на рисунке 1.5.

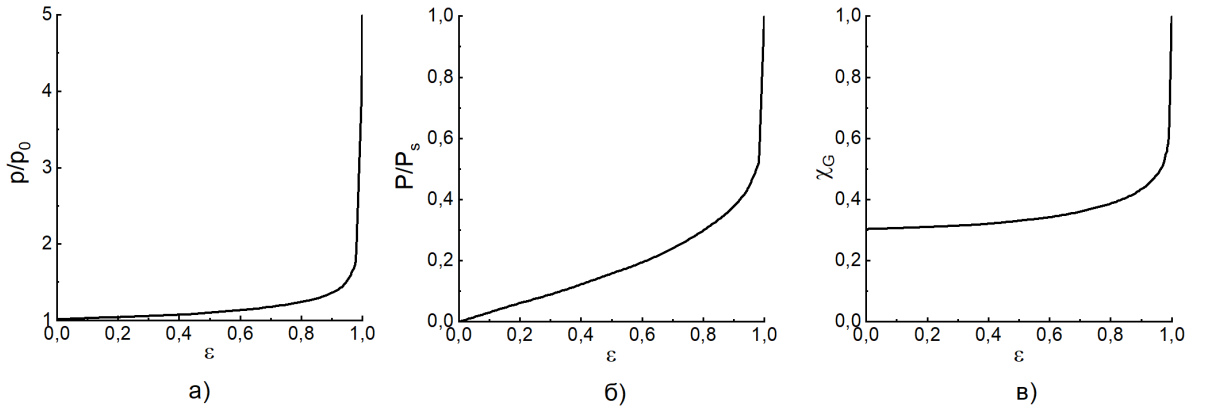


Рисунок 1.5 — Зависимости, нормированные на величину критического поля:

- а) нормированного шага геликоида; б) нормированной поляризации;
- в) диэлектрической восприимчивости. Адаптировано из работы [57].

Видно, что в малых электрических полях шаг геликоида изменяется слабо по квадратичному закону, поляризация линейна, а диэлектрическая восприимчивость почти постоянна. Описанные закономерности соблюдаются с точностью $\sim 10\%$ до значения параметра $\epsilon \sim 0.7$.

Для описания оптики в ДНФ-эффекте используется подход кристаллооптики. Вся геликоидальную структуру можно описать в терминах эллипсоида

эффективных показателей преломления, показанных на рисунке 1.6. В отсутствие электрического поля геликоидальная структура является положительным одноосным кристаллом: показатель преломления вдоль оси геликоида n_h больше, чем показатель преломления перпендикулярный оси геликоида n_p . При подаче электрического поля эллипсоид изменяется и становится двуосным с показателями преломления n_+ , n_- и n_x . Однако величина двуосности весьма мала $n_x - n_- \approx 0.005$ по сравнению с $n_+ - n_- \approx 0.1$ [59; 60]. По этой причине двуосностью можно пренебречь и поведение в электрическом поле описывать как одноосный кристалл. Величина $\Delta n_{\text{eff}}^0 = n_h - n_p$ называется эффективным двулучепреломлением геликоидальной структуры, а величина $\Delta n_{\text{eff}}^E = n_+(E) - n_-(E)$ называется электроуправляемым двулучепреломлением геликоидальной структуры.

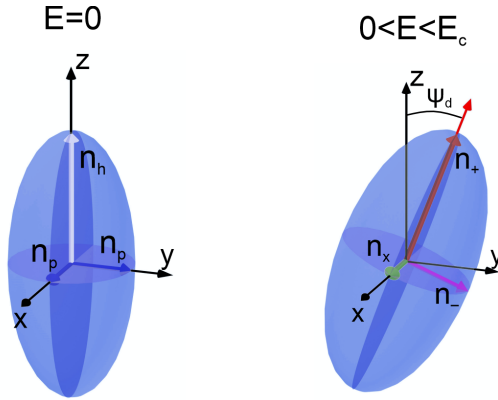


Рисунок 1.6 — Эллипсоиды эффективных показателей преломления геликоидальной структуры: n_h и n_p - показатели преломления при $E = 0$; n_+ , n_- и n_x - показатели преломления в электрических полях $0 < E < E_c$.

Распространение света вдоль оси x .

После разрушения геликоидальной структуры (при $E > E_c$) показатель преломления n_+ становится равной n_e , а n_- - n_o . Эффективное двулучепреломление геликоидальной структуры Δn_{eff}^0 связано с двулучепреломлением $\Delta n = n_e - n_o$ следующим соотношением [61]:

$$\Delta n_{\text{eff}}^0 = \Delta n \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right) \quad (1.3)$$

Зависимость эффективного двулучепреломления геликоидальной структуры от электрического поля имеет вид [61]:

$$\Delta n_{\text{eff}}^E = \Delta n \frac{\sin^2 2\theta}{1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta} J_{-1}^2 \quad (1.4)$$

В уравнении 1.4 стоит функция Бесселя J_{-1}^2 , которая в работе [62] была разложена в ряд и получена связь электроуправляемого двулучепреломления с диэлектрическим материальным параметром G , приведенным в уравнении 1.5:

$$G = \frac{\varepsilon_0 \chi_G}{P_s} \quad (1.5)$$

где χ_G - диэлектрическая восприимчивость Голдстоуновской моды, ε_0 - электрическая постоянная.

Итоговая связь эффективного двулучепреломления геликоидальной структуры $\Delta n_{\text{eff}} = \Delta n_{\text{eff}}^0 + \Delta n_{\text{eff}}^E$, с учетом поправки к величине Δn_{eff}^E , введенной в работе [63], принимает следующий вид:

$$\Delta n_{\text{eff}} = \Delta n \left[1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta + \frac{2 + \text{tg}^2 \theta}{8} \frac{\sin^2 2\theta}{1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta} \left(\frac{\varepsilon_0 \chi_G}{P_s} \right)^2 E^2 \right] \quad (1.6)$$

Аналогичным образом выражается отклонение главной оптической оси ψ_d от электрического поля [61; 62]:

$$\text{tg } 2\psi_d = \frac{\sin 2\theta}{1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta} \left(\frac{\varepsilon_0 \chi_G}{P_s} \right) E \quad (1.7)$$

Таким образом, в DHF-эффекте в малых электрических полях с увеличением электрического поля зависимости $P(E)$ и $\psi_d(E)$ линейны, а величина $\Delta n_{\text{eff}}(E^2)$ квадратична. На рисунке 1.7 показаны измерения $\psi_d(E)$, $\Delta n_{\text{eff}}(E)$ и $P(E)$, $\chi(E)$ из работ [64] и [65] соответственно.

Квадратичное изменение показателя двулучепреломления под действием электрического поля называется эффектом Керра. Несмотря на то, что в СЖК такое поведение отмечалось еще в работе [62], свое название, а именно "Ориентационный эффект Керра" он получил в статье [66]. Связано это было с тем, что в классическом эффекте Керра индуцирование двулучепреломления происходит из-за смещения электронных оболочек под действием электрического поля, а E направлено перпендикулярно распространению света. В работах [61; 62] рассматривались случаи, когда направления света и электрического поля коллинеарны и среда является изначально двулучепреломляющей из-за геликоидальной структуры Δn_{eff}^0 . Именно в работе [66] был рассмотрен случай, когда выполняются условия для классического эффекта Керра.

При распространении света вдоль главной оптической оси геликоида двулучепреломление не возникает. Чтобы реализовать такое поведение в

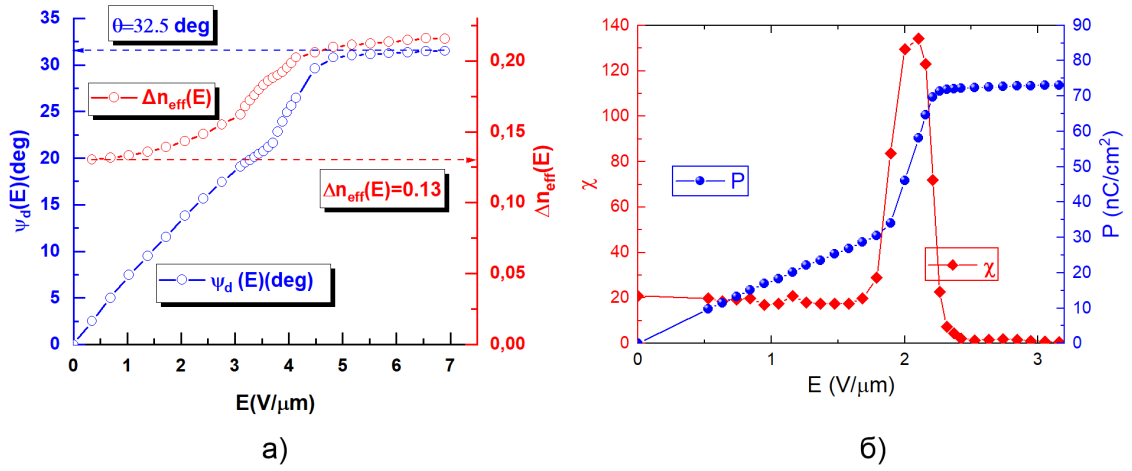


Рисунок 1.7 — Полевые зависимости: а) угла отклонения главной оптической оси ψ_d и эффективного двулучепреломления геликоидальной структуры Δn_{eff} [64]; б) поляризации P и диэлектрической восприимчивости χ [65].

электрооптической ячейке, необходимо, чтобы геликоид располагался перпендикулярно подложкам, а не параллельно, как на рисунке 1.3. Такая ориентация будет называться гомеотропной. Она получается при использовании в качестве ориентанта изотропного слоя с низкой поверхностной энергией, например, слоя хромстеарилхлорида (хромолана) [66]. Эффект назван ориентационным, потому что двулучепреломление возникает из-за переориентации молекул под действием электрического поля. Таким образом, для СЖК можно выразить связь двулучепреломления с электрическим полем используя закон Керра:

$$\Delta n_{\text{eff}}^E = K_{\text{kerr}} E^2 \quad (1.8)$$

где K_{kerr} - коэффициент ориентационного эффекта Керра.

С ростом температуры K_{kerr} в СЖК возрастает [59; 66], в то время как при классическом эффекте Керра он уменьшается. Далее в работах [67–69] этот эффект был подробно описан и показана правомерность использования этого термина и для планарной ориентации СЖК. Экспериментальному наблюдению квадратичного поведения Δn_{eff}^E могут помешать Брегговские отражения от шага геликоида [70; 71] или дифракция [72; 73]. Чтобы этого не наблюдалось и было справедливо кристаллооптическое описание, необходимо чтобы выполнялось условие $p_0 < \lambda/5$. Это условие было получено теоретически [74] и неоднократно подтверждалось экспериментально [16; 64].

Ключевым свойством и преимуществом DHF-эффекта для практического использования является независимость времени электрооптического отклика τ от электрического поля, что отмечено еще в первой работе по этому эффекту [49]:

$$\tau = \frac{\gamma_{\varphi}}{K \sin^2 \theta q_0^2} \quad (1.9)$$

где K - модуль упругости в одноконстантном приближении [61], γ_{φ} - вращательная вязкость [75].

При использовании формы сигнала с промежутком между импульсами разной полярности можно измерить время включения τ^{on} и время выключения (свободной релаксации) τ^{off} . Область вблизи критического поля характеризуется возрастанием времен на несколько порядков. При дальнейшем увеличении электрического поля от него начинает зависеть τ^{on} , а τ^{off} , как и положено времени релаксации, выходит на постоянный уровень, но на ~ 2 порядка больше, чем при DHF-эффекте [76] (рисунок 1.8).

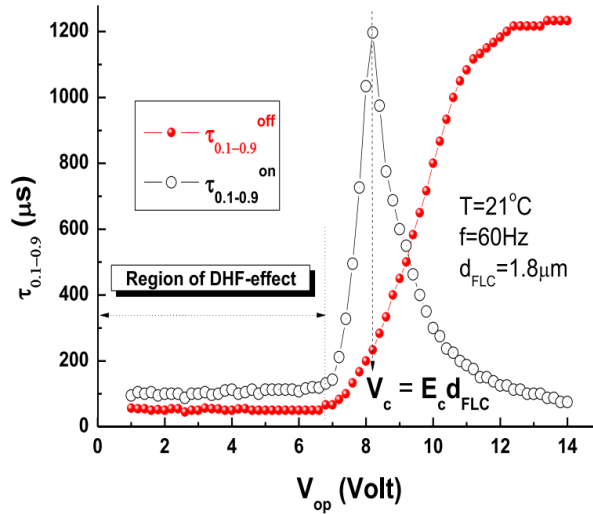


Рисунок 1.8 — Полевая зависимость времени включения τ^{on} и времени выключения τ^{off} для сегнетоэлектрического жидкого кристалла FLC-587-F7 [76].

DHF-эффект также наблюдается в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах [77]. Однако на рисунке 1.9 а) можно видеть, что двулучепреломление изменяется гораздо слабее, чем в СЖК. Угол отклонения главной оптической оси также достигает меньших значений. На рисунке 1.9 б) показана зависимость времен отклика от электрического поля для АСЖК. Время выключения ведет себя аналогично СЖК, но время включения не постоянно, а

уменьшается почти в два раза с ростом электрического поля. Однако подобное отклонение от $\tau \sim \text{const}$ в режиме DHF может наблюдаться и у СЖК [65].

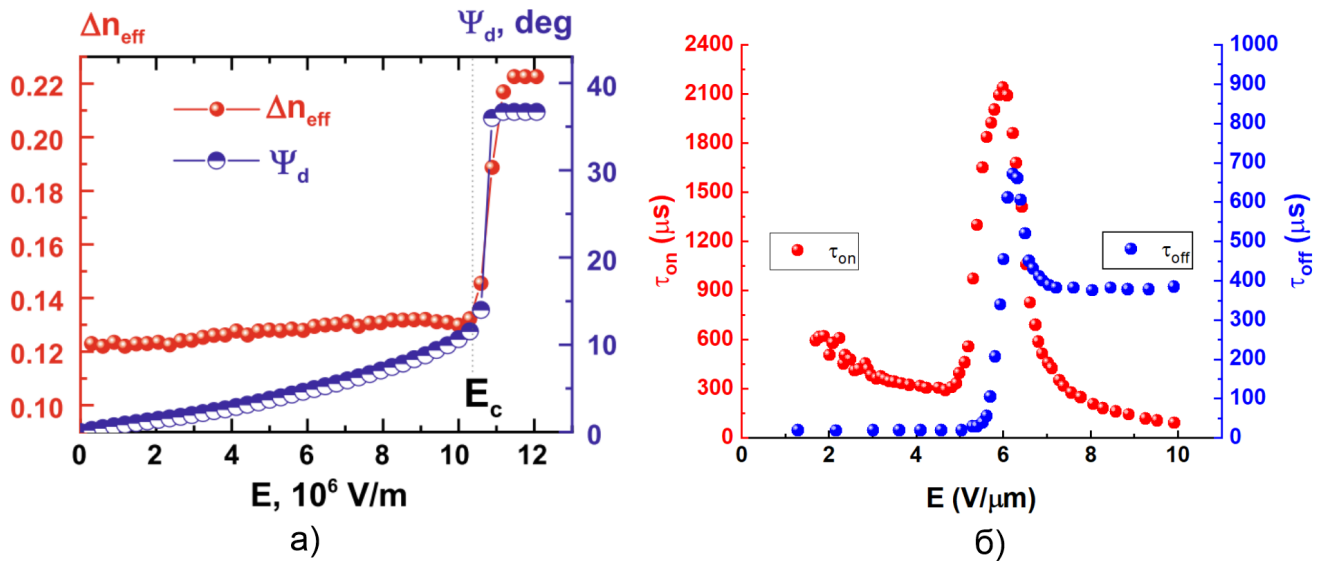


Рисунок 1.9 — Полевые зависимости: а) двулучепреломления геликоидальной структуры Δn_{eff} и угла отклонения главной оптической оси Ψ_d ; б) зависимость времени включения τ^{on} и времени выключения τ^{off} для антисегнетоэлектрического жидкого кристалла AFLC-036 [77].

Таким образом, DHF-эффект сочетает в себе низкие управляющие напряжения, независимость времени отклика от величины электрического поля и квадратичное изменение эффективного двулучепреломления геликоидальной структуры. При этом время отклика может быть ~ 50 мкс при управляющих напряжениях всего 6 Вольт (рисунок 1.8).

1.2.2 Эффект стабилизированного поверхностью сегнетоэлектрического жидкого кристалла

Эффект стабилизированного поверхностью сегнетоэлектрического жидкого кристалла (SSFLC) был открыт в работе [50]. Суть эффекта заключается в том, что из-за воздействия двух ограничивающих жидкий кристалл поверхностей, геликоидальная структура, присущая сегнетоэлектрическому жидкому кристаллу, разрушается. В данном случае будет наблюдаться некоторый порог в электрическом поле, после которого поляризация достигает величины спонтанной поляризации $P = P_s$, а угол отклонения главной оптической оси становится

равным углом наклона молекул в смектических слоях $\psi_d = \theta$. Двухлучепреломления в данном случае будет равняться $\Delta n = n_e - n_o$. Абсолютно идентичное поведение будет наблюдаться и в ESH-режиме [52], но в случае SSFLC электрическое поле будет меньше, так как геликоидальная структура изначально разрушена поверхностью.

В работе [78] раскрутка геликоидальной структуры поверхностью была подробно исследована. Показано, что влияние поверхности практически аналогично электрическому полю [57]. Распределение $\varphi(z)$ описывается формулой 1.10:

$$\varphi(z) = q_0 z + \frac{\pi^2 d_c}{32 d} \sin 2q_0 z \quad (1.10)$$

где d - толщина слоя жидкого кристалла, d_c - критическая толщина разрушения геликоидальной структуры, определяемая по формуле 1.11:

$$d_c = \frac{2W p_0^2}{\pi^4 K \sin^2 \theta} \quad (1.11)$$

где W - энергия сцепления жидкого кристалла с поверхностью [79].

Для переключения СЖК в данном режиме корректнее разрабатывать специальные жидкие кристаллы, обладающие спонтанной поляризацией, но без геликоидальной структуры. Такие кристаллы возможно сделать путем смешивания как минимум двух хиральных соединений [80]. Используя тот факт, что хиральные соединения могут обладать -R и -S стереоизомерами (вращают плоскость поляризации влево или вправо), возможно управлять шагом геликоидальной структуры или полностью его компенсировать. Аналогичным свойством (возможность компенсации ее величины разными стереоизомерами) обладает и спонтанная поляризация. Подробнее эти явления описаны в работе [81].

Ключевой особенностью SSFLC является то, что при описании реакции на электрическое поле рассматривается не геликоидальная структура целиком, а смектический слой. Переключение в данном случае будет осуществляться по смектическому конусу, показанному на рисунке 1.10.

Оси рисунка 1.10 совпадают с рисунком 1.3 для планарной ориентации ЖК. Плоскостями (xu) обозначены границы смектического слоя СЖК, которые располагаются перпендикулярно плоскости подложки (xz). Направление

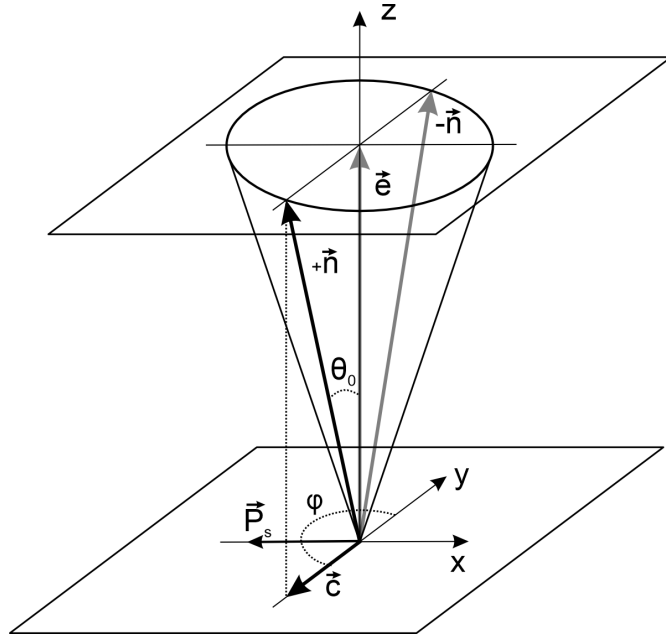


Рисунок 1.10 — Взаимное расположение векторов спонтанной поляризации \vec{P}_s , директора \vec{n} , проекции \vec{n} на нормаль к смектическим слоям \vec{e} и на смектический слой \vec{c} .

электрического поля или распространения света вдоль оси y . При подаче электрического поля все молекулы выстроятся вектором \vec{P}_s по направлению поля, причем директор \vec{n} будет отклонен на угол θ к нормали смектического слоя. Проекция \vec{n} на плоскость смектического слоя называется \vec{c} -директор, а проекция на нормаль к смектическим слоям \vec{e} -директор. При смене полярности электрического поля произойдет переориентация директора с \vec{n}_+ на \vec{n}_- на 180° в плоскости смектического слоя по траектории, обозначенной углом φ .

Эта переориентация характеризуется вращательной вязкостью γ_φ [75], а время переориентации директора по смектическому конусу τ_φ определяется формулой 1.12:

$$\tau_\varphi = \frac{\gamma_\varphi \cdot 1.76}{P_s E} \quad (1.12)$$

Таким образом, время переключения в данном режиме будет обратно пропорционально полю E (как показано на правой части рисунка 1.8), которое ограничивается только величиной электрического пробоя. Коэффициент 1.76 в формуле 1.12 связан с методикой, согласно которой измеряется время τ_φ в эксперименте. При измерении времени как $\tau_{0.5-0.9}$ используется приведенный коэффициент, а при измеренном времени $\tau_{0.1-0.9}$ следует использовать коэффициент 2.2 [75; 82].

Уравнением 1.9 будет описываться $\tau^{\text{он}}$ при $E < E_c$ на графике 1.8, а уравнением 1.12 - правая часть графика при $E > E_c$.

1.3 Практическое применение смектических С* жидких кристаллов

Основное применение жидких кристаллов находится в области оптических и электрооптических устройств. Промышленность обычно предлагает различные модуляторы и оптические элементы, эксплуатирующиеся в диапазоне длин волн от 420 нм до 1700 нм. Связано это с тем, что жидкокристаллическая ячейка (показана на рисунке 1.3) состоит нескольких материалов, непрозрачных для разных длин волн. Выводя за рассмотрение материал подложки, электропроводящий слой полупроводника ИТО в диапазоне длин волн от ~ 400 нм до ~ 1000 нм имеет светопропускание примерно 80 процентов [83]. На рисунке 1.11 спектр светопропускания ИТО показан синим цветом. При длинах волн, не входящих в приведенный диапазон, начинает наблюдаться поглощение света. Необходимо отметить, что спектры ИТО крайне сильно зависят как от толщины слоя (типично 150 нм), способа его нанесения на подложку [83], так и от различных физических параметров в пределах одной технологии нанесения [84; 85]. В лабораторных условиях можно получать ИТО, прозрачный на длинах волн вплоть до 2.5 мкм [85].

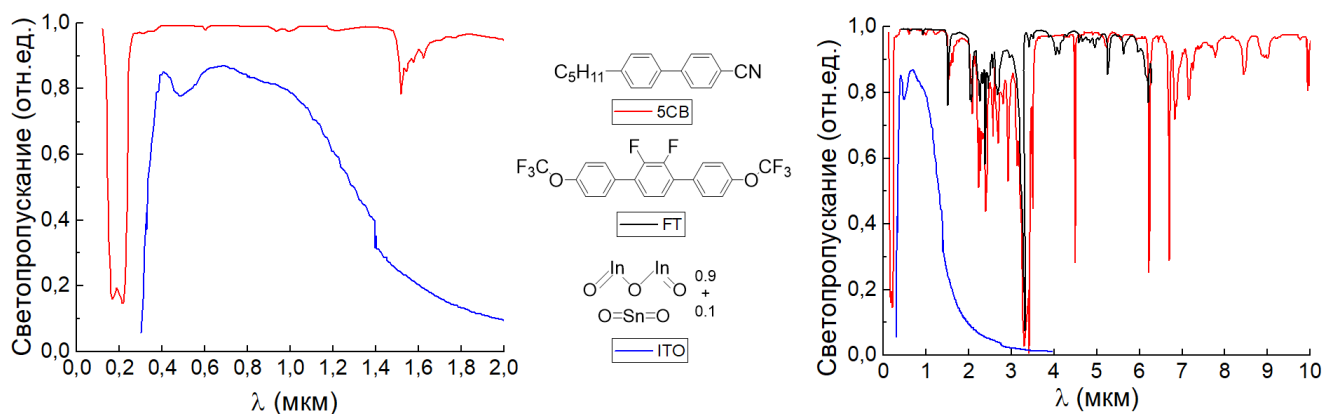


Рисунок 1.11 — Спектры светопропускания и химические формулы токопроводящего слоя оксида индия-олова (ИТО), жидких кристаллов 4-пентил-4цианобифенила (5CB) и 4,4-бис(трифторметокси)-1,1',4,1'-терфенила (FT). Адаптировано из работ [83; 86; 87].

Светопропускание жидкого кристалла зависит от химического строения компонентов в его составе. На рисунке 1.11 показаны спектры светопропускания [86; 87] двух однокомпонентных жидких кристаллов: 4-пентил-4цианобифенила (5СВ) и 4,4-бис(трифторметокси)-1,1:4,1-терфенила (FT). В коротковолновой части спектра наблюдается электронная полоса поглощения, которая зависит от длины цепи сопряжения в молекуле. Для 5СВ поглощение наблюдается на длинах волн 220-320 нм [86] (красная линия на рисунке 1.11). При увеличении длины цепи сопряжения поглощение будет смещаться в более длинноволновую область спектра.

На длинах волн более 1,5 мкм наблюдаются полосы поглощения разной интенсивности, связанные с различными колебательными и вращательными модами, которые возникают из-за различных атомов, химических групп, их положений и типов связей в молекулярном строении веществ. На рисунке 1.11 можно видеть различие спектров жидких кристаллов 5СВ и FT, молекулярное строение которых сильно отличается. Таким образом, диапазон длин волн, на которых возможно использовать жидкие кристаллы, весьма широк. Но спектр светопропускания жидкокристаллической ячейки ограничивается в основном спектром коммерчески доступного ИТО.

Смектические C^* жидкие кристаллы являются электрооптическими средами для фазовой модуляции поляризованного света. Они способны обеспечить на 1-2 порядка большее быстродействие, чем НЖК. Светопропускание слоя ЖК в электрооптической ячейке T_{cell} описывается кристаллооптическим уравнением 1.13:

$$T_{\text{cell}}(E) = \sin^2 2(\beta + \psi_d(E)) \sin^2 \frac{\Delta\Phi(E)}{2} \quad (1.13)$$

где β - угол между плоскостью поляризации падающего света длиной λ и главной оптической осью геликоидальной структуры, $\Delta\Phi(E)$ - фазовый сдвиг, определяемый формулой 1.14:

$$\Delta\Phi(E) = \frac{2\pi\Delta n_{\text{eff}}(E)d}{\lambda} \quad (1.14)$$

Рассмотрим только правую часть уравнения 1.13. При величине фазового сдвига $\Delta\Phi = \pi$, разность хода $\Delta n_{\text{eff}}(E)d$, согласно уравнению 1.14, будет равна $\lambda/2$. Пластика, выполняющая данное условие, вращает плоскость поляризации света на 90° и называется полуволновой. Если $\Delta\Phi = \pi/2$, то разность хода

$\lambda/4$, пластинка будет превращать линейно-поляризованный свет в циркулярный и называться четвертьволновой. Как уже было сказано выше, в DHF-режиме возможно непрерывно изменять двулучепреломление $\Delta\Phi(E)$, тем самым изготавливая перестраиваемые фазовые пластинки с временем отклика от сотен до десятков микросекунд.

Левый множитель в уравнении 1.13 описывает отклонение главной оптической оси в электрическом поле. При изначальном расположении оси жидкого кристалла параллельно плоскости поляризации падающего света ($\beta = 0$), при подаче знакопеременной формы сигнала на жидкокристаллическую ячейку угол между осью поляризации падающего света и главной оптической осью будет $+\psi_d$ и $-\psi_d$ в зависимости от знака электрического поля. В таком случае выгодно повернуть ячейку так, чтобы на один из знаков электрического поля выполнялось условие $\beta = 0$. Тогда отклонение главной оптической оси на другой знак будет $2\psi_d$.

В таком режиме обычно используют ПС СЖК, так как если сделать кристалл с $\theta = 22.5^\circ$, то будет обеспечиваться максимум светопропускания от множителя $\sin^2 2(\beta + \psi_d(E))$ в уравнении 1.13. Зная величину Δn , можно изготовить ячейку такой толщины d , чтобы получилась полуволновая пластинка. Таким образом получится светозатвор, пропускающий свет при одном знаке поля и не пропускающий при другом [88].

При использовании SmC^* при $E < E_c$ в СЖК наблюдается переключение в режиме V-shape [89] (рисунок 1.12 а)), а в АСЖК - переключение в режиме U-shape [77] (рисунок 1.12 б)).

Суть режимов заключается в том, что происходит беспороговое безгистерезисное переключение с непрерывной перестройкой уровня серого. В данном случае выгодно использовать знакопеременную форму сигнала с промежутками между импульсами (либо как на рисунке 1.12 б)). Электрооптическая ячейка устанавливается так, чтобы при отсутствии напряжения $\beta = 0$. Модуляция фазы происходит за счет электроуправляемого двулучепреломления геликоидальной структуры $\Delta n_{\text{eff}}(E)$, а угол отклонения главной оптической оси будет $+\psi_d$ и $-\psi_d$.

Особое преимущество над нематическими жидкими кристаллами модуляция в DHF-режиме проявляется когда требуется обеспечить большой фазовый сдвиг (на несколько порядков π), что необходимо при гипер- и мультиспектральном анализе [91]. Такое требование можно выполнить, увеличив толщину слоя

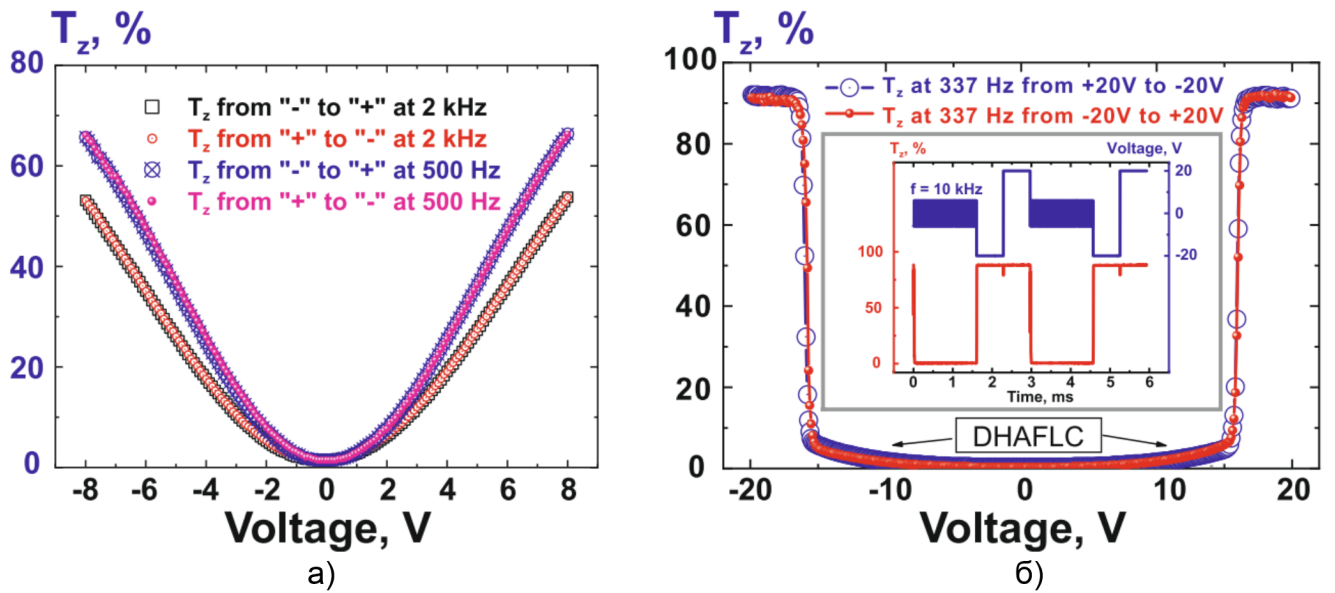


Рисунок 1.12 — Электрооптическое переключение в режимах: а) V-shape в сегнетоэлектрических жидких кристаллах [89]; б) U-shape в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах [77].

ЖК с нескольких микрометров до ~ 100 микрометров (рисунок 1.13). Ранее уже было отмечено, что быстродействие SmC^* в DHF-режиме не зависит от толщины слоя или напряжения (уравнение 1.9), а время отклика НЖК определяется следующими уравнениями 1.15 и 1.16 [92].

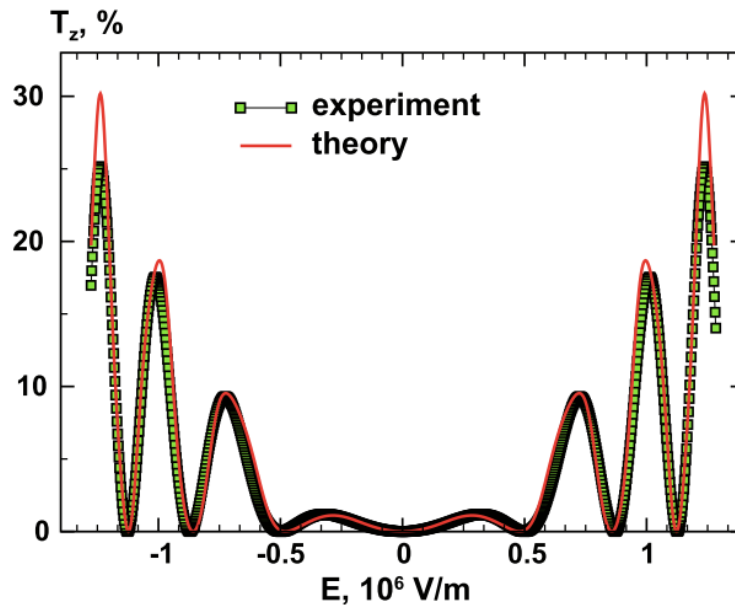


Рисунок 1.13 — Многоволновая (более 5λ) непрерывная фазовая модуляция с временем отклика менее 100 мкс [90].

$$\tau^{\text{off}} = \frac{\gamma_1}{K} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \quad (1.15)$$

$$\tau^{\text{on}} = \frac{\tau^{\text{off}}}{\left(\frac{V}{V_c} \right)^2 - 1} \quad (1.16)$$

где γ_1 - вращательная вязкость нематических жидких кристаллов, V - величина управляющего напряжения, V_c - пороговое поле переключения НЖК.

Из уравнений 1.15 и 1.16 следует, что время выключения НЖК будет увеличиваться по квадратичному закону относительно толщины, а время включения - квадратично зависит от величины управляющего напряжения. На практике это означает, что если типичное время переключения НЖК при $d \sim 1 - 10$ мкм составляет $\sim 1 - 10$ миллисекунд, то при $d \sim 100$ микрометров τ^{off} может составлять несколько секунд.

Ориентационный эффект Керра позволяет получить чистую фазовую модуляцию света при гомеотропной ориентации СЖК и встречно-штыревых электродах. Чисто-фазовая модуляция требуется, например, для создания вихревых оптических полей. Однако авторы работы [16] показали, что можно формировать и изменять вихревые световые поля с помощью электрически управляемой спиральной фазовой пластины, основанной на планарно-ориентированном СЖК и DHF-эффекте. Эта пластинка показана на рисунке 1.14 а). В каждой секции пластинки величина фазового сдвига зависит от приложенного электрического поля. Такой пространственный модулятор света (экспериментальная схема на рисунке 1.14 б)), может формировать и реконфигурировать аксиально-симметричные вихревые световые поля с топологическими зарядами от 1 до 4 на частотах выше 1 кГц. Для сравнения, фазовые матрицы на НЖК обладают максимальными частотами переключения не более 60 Гц. На рисунке 1.14 в) представлены световые поля, рассчитанные и зарегистрированные экспериментально, соответственно, в фокальной плоскости объектива. Общие потери энергии из-за дополнительной амплитудной модуляции света, вызванной отклонением ψ_d , не превышали 10-12 %.

Используя зависимость Δn_{eff}^E возможно создавать устройства отображения информации, основанные на электроуправляемых цветах двулучепреломления. В данном случае используется белый (полихроматический) источник света, а уравнение 1.13 переписывается в следующем виде:

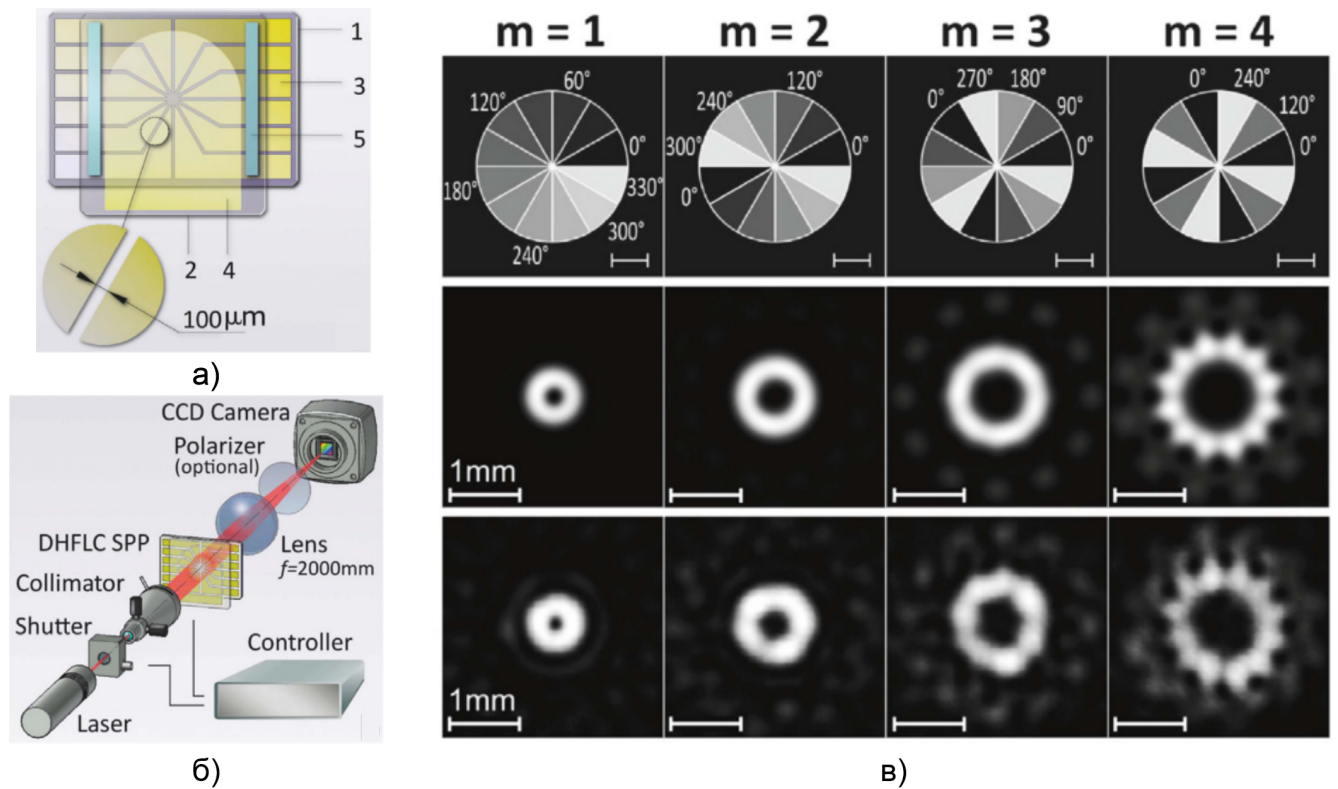


Рисунок 1.14 — Фазовая модуляция аксиально-симметричных вихревых полей: а) Структура секторальной спиральной фазовой пластины: 1 и 2 - стеклянные подложки, покрытые ИТО: 12 разрезов в ИТО на одной подложке (2) и сплошной ИТО на противоположной подложке (4), 5 - спейсеры; б) Схема для формирования вихревых световых полей; в) сверху показано распределение фазового сдвига в градусах 12-секционной пластинки (а) для формирования аксиально-симметричных световых полей с топологическими зарядами $m=1, 2, 3, 4$. В среднем ряде показаны теоретически-рассчитанные поля, а на нижнем ряде - экспериментально зарегистрированные при частоте управляющего напряжения 1 кГц. Адаптировано из работы [16].

$$T_{\text{cell}}(E) = \sin^2(4\psi_d(E)) S(\lambda) G(\lambda) \sin^2 \frac{\Delta\Phi(\lambda E)}{2} \quad (1.17)$$

где $S(\lambda)$ - спектр падающего света, $G(\lambda)$ - спектральная чувствительность фотоприемника.

При прохождении света через кристалл луч разбивается на два ортогонально поляризованных луча, которые интерферируют на анализаторе. Изменяя двулучепреломление материала и, соответственно, фазовый сдвиг, можно изменять спектр источника света. При изменении сочетания минимумов и максимумов на спектре, из ширины и интенсивности, будут формироваться разные цвета.

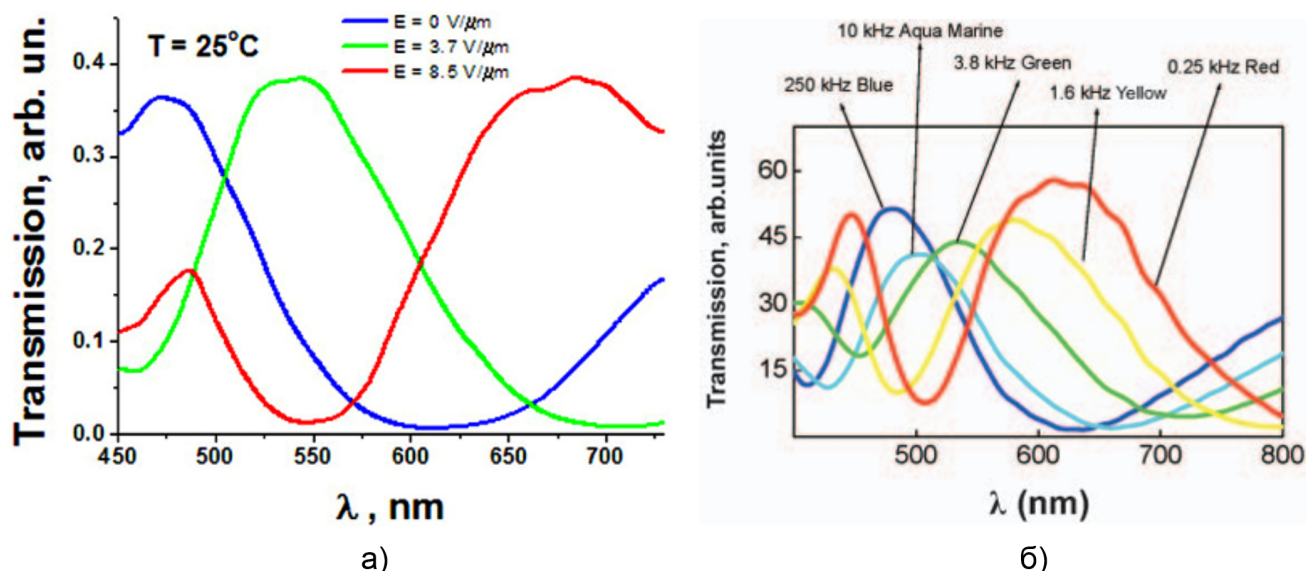


Рисунок 1.15 — Спектры, отражающие принцип формирования электроуправляемых цветов двулучепреломления: а) изменение цветов двулучепреломления при изменении величин управляющих напряжений при неизменной частоте электрического поля [93]; б) изменение цветов двулучепреломления при изменении частоты электрического поля при неизменной амплитуде управляющего напряжения [94].

На рисунке 1.15 показаны спектры после прохождения через жидкокристаллическую ячейку. Спектры окрашены в наблюдаемые глазом цвета. Если на рисунке 1.15 а) цвета изменяются при разных управляющих напряжениях и постоянной частоте электрического поля, то на рисунке 1.15 б) представлен противоположный случай.

Более подробно об использовании жидких кристаллов в режиме DHF можно ознакомиться в обзоре [95]. SSFLC режиму посвящена книга [96]. Нерассмотренные в этом литературном обзоре режимы, такие как моностабильность [97], би- и мультистабильность [98; 99] и бегистерезистное переключение SSFLC [100—102] описаны в приведенных ссылках.

1.4 Исследования ферриэлектрических жидких кристаллов

Несмотря на весьма большое количество работ, посвященных ферриэлектрическим жидким кристаллам (более сотни), существует лишь несколько работ, посвященных их применению в электрооптике: описание тетрастабильно-

го переключения [46], получение электроуправляемых цветов двулучепреломления [93] и возможность низкочастотного переключения в режиме V-shape [103—105]. Основным интересом исследователей был направлен на теоретическое описание ферриэлектрических упаковок, экспериментальное определение фазовых переходов, поиск новых фаз и их диэлектрическая характеристика.

1.4.1 Теоретические подходы к описанию ферриэлектрических упаковок

Все ферриэлектрические фазы жидких кристаллов состоят из чередующейся "элементарной ячейки", состоящей из 3-х или более смектических слоев. Исследования различных смесевых жидких кристаллов позволили систематизировать экспериментальные данные [106—108]. Исозаки было предложено для описания ферриэлектрических фаз использовать параметр $q_T = m/n$ [108], который является последовательностью Фари и является рациональным числом. Когда m или n четное - фаза является антисегнетоэлектрической ($q_T = 1/2$), а когда $q_T = 1$ - фаза сегнетоэлектрическая. В остальных случаях будут наблюдаться ферриэлектрические фазы с поляризацией $P = P_s/n$. Эти последовательности приведены на рисунке 1.16 а) и были названы "Лестницей дьявола" [109]. На практике для определения параметра q_T у фазы необходимо использовать не отношение m/n , а определять тип упаковки на границе каждого смектического слоя: синклинный (как у СЖК) или антиклинный (как у АСЖК). Тогда параметр q_T будет считаться по формуле 1.18.

$$q_T = \frac{|F|}{|F| + |A|} \quad (1.18)$$

где $|F|$ - количество синклинных упаковок, $|A|$ - количество антиклинных упаковок.

На рисунке 1.16 б) показаны ферриэлектрические упаковки с различным q_T , а именно вид на смектические слои и поворот молекул в плоскости смектического слоя. В работах [22; 110—116] теория о фазовых переходах в жидкокристаллических ферриэлектриках была существенно развита.

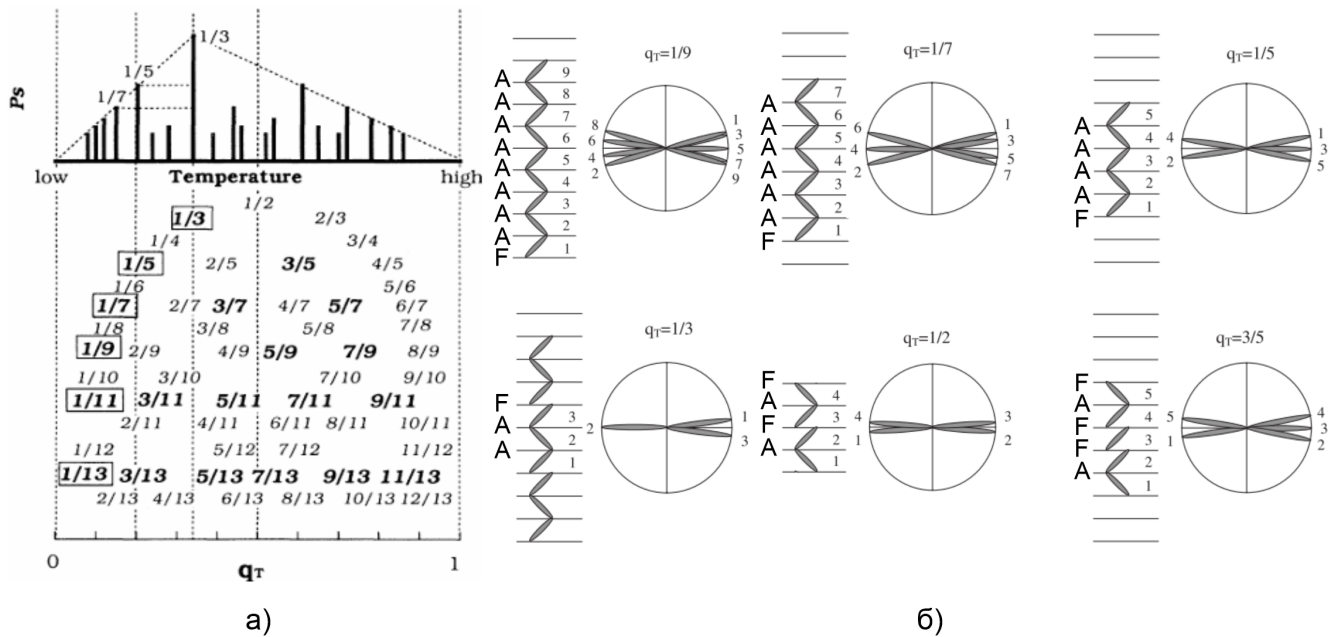


Рисунок 1.16 — Представления о структуре упаковок ферриэлектрических фаз: а) Неприводимые дробные числа q_T , образующие последовательность Фари. Числа, обозначающие ферриэлектрические структуры, выделены жирным шрифтом и курсивом. Числа, обозначающие антисегнетоэлектрические структуры, выделены обычным курсивом. Соответствующие спонтанные поляризации P_s обозначены столбиками в точках q_T на оси абсцисс единичной длины. Адаптировано из работы [108]. б) Классификация упаковок промежуточных фаз с различным параметром q_T : $1/9, 1/7, 1/5, 1/3, 1/2, 3/5$. Адаптировано из работы [22].

1.4.2 Экспериментальные методы идентификации жидкокристаллических ферриэлектриков

В ферриэлектрических жидких кристаллах существуют фазовые переходы в электрическом поле. В отличие от СЖК и АСЖК, в которых при достижении E_c происходит разрушение геликоидальной структуры, в ФЖК может наблюдаться 2 и более критических поля, при которых происходит или разрушение геликоидальной структуры, или переупаковка из одной ферриэлектрической фазы в другую. Такие диаграммы строятся в координатах $E - T$ [39], а E имеет смысл E_c . На них может наблюдаться весьма большое разнообразие индуцируемых в электрическом поле фаз, как показано на рисунке 1.17 а). При этом величина критических полей с ростом температуры может как убывать, что типично для классических СЖК [117], так и возрастать.

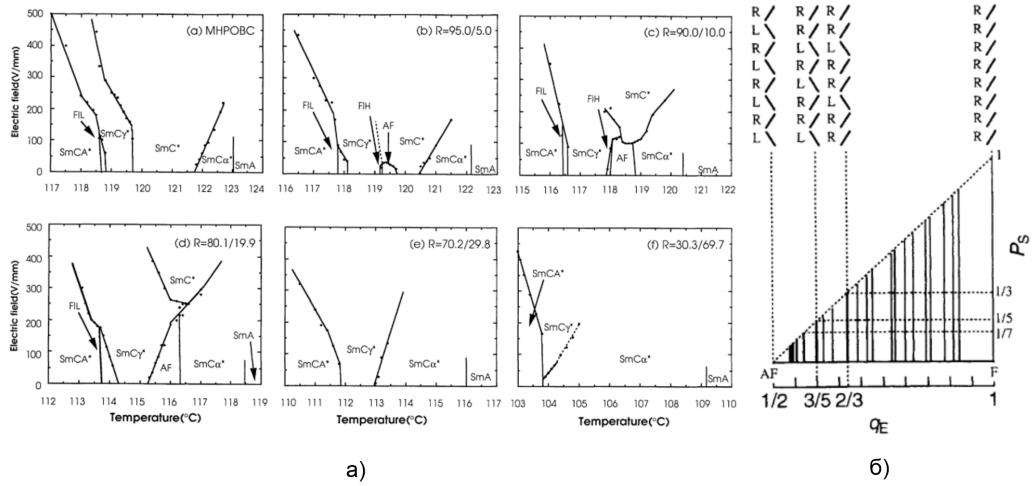


Рисунок 1.17 — Фазовые переходы в электрическом поле: а) Диаграммы $E - T$ жидкого кристалла МНРОВС и смесей МНРОВС/МНРОСВС в различных концентрациях [107]; б) Параметр q_E , учитывающий левое (L) и правое (R) направление поляризации в электрическом поле [46].

В случае фаз, индуцируемых электрическим полем, необходимо говорить не о параметре q_T , а о параметре q_E [46; 118]. Параметр q_E учитывает разницу в левом (L) и правом (R) направлении поляризации (речь идет о модуляции по φ в плоскости xu из рисунка 1.1). На диаграмме $P_s(q_T)$ значение поляризации имеет максимум при $q_T = 1/3$ (рисунок 1.16 а)), в то время как на диаграмме $P_s(q_E)$ значение поляризации линейно возрастает (рисунок 1.17 б)).

Фазовые переходы между ферриэлектрическими фазами можно определять как по $E - T$ диаграммам, так и по измерениям диэлектрической проницаемости ϵ (или $\chi = \epsilon - 1$). Но, пользуясь данной методикой, необходимо учитывать величину электрического поля и частоту (рисунок 1.18).

По диаграмм $E - T$ видно, что зависимости $E_c(T)$ имеют разный наклон в разных фазах полярного смектика S^* . Поэтому, увеличивая электрическое поле во время эксперимента, можно ошибиться при определении температуры фазового перехода или вообще его не пронаблюдать. На рисунке 1.18 а) показаны зависимости диэлектрической проницаемости МНРОВС при 4-х различных величинах электрического поля. Если при $E \rightarrow 0$ и $E = 0.69$ В/мкм между SmC_A^* и SmA наблюдаются три фазы, то при $E = 1.04$ В/мкм - две, а при $E = 1.38$ В/мкм виден только переход $SmC_A^* - SmA$. Кроме того, с увеличением частоты E , из-за дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon(f)$ ферриэлектрические фазы могут переставать фиксироваться (рисунок 1.18 б)) [120; 121]. Подобное поведение наблюдается и при регистрации оптических и

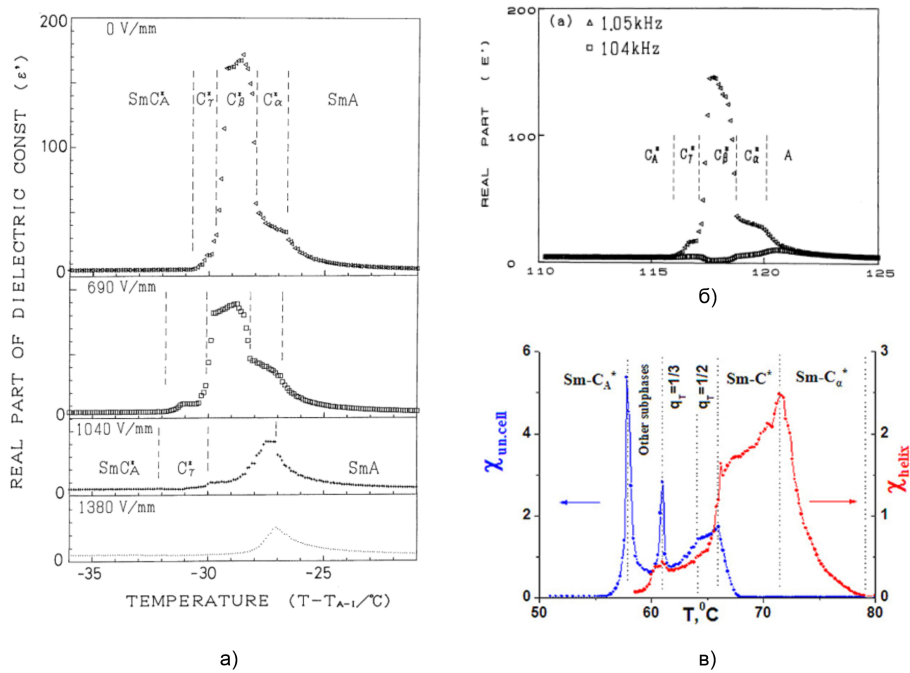


Рисунок 1.18 — Температурные зависимости диэлектрической проницаемости: а) при различных электрических полях [39]; б) при различных частотах [119]; в) построенные методом измерения $P(E)$ и дифференцирования по электрическому полю. χ_{helix} - при $E \rightarrow 0$, $\chi_{\text{un,cell}}$ - при $E_{\text{cp1}} < E < E_{\text{cp2}}$ [93].

диэлектрических петель гистерезиса [43; 122; 123]. Поэтому физически корректную температуру фазовых переходов между ферри- фазами можно определить только в приближениях $E \rightarrow 0$ и $f \rightarrow 0$ или дифференциально-сканирующей калориметрией [20; 124].

В работе [93] авторы измеряли зависимости $P(E, T)$, которые в дальнейшем дифференцировали по E , вычисляя значение χ . Определялись два значения: $\chi_{\text{helix}} = \chi_G$ при $E \rightarrow 0$, $\chi_{\text{un,cell}}$ - диэлектрическая восприимчивость ФЖК, определяемая при $E_{\text{cp1}} < E < E_{\text{cp2}}$, где E_{cp1} и E_{cp2} - величины первого и второго критического поля в ферриэлектрической фазе, (рисунок 1.18 б)). Этот подход позволяет определить диэлектрическую восприимчивость ферриэлектрических упаковок и с хорошей точностью наблюдать критические электрические поля при переупаковке и разрушении геликоидальной структуры.

Существуют и другие методы определения и идентификации ферриэлектрических фаз - коноскопия [106; 125; 126], измерения оптической активности [127—129]. Но единственным методом, позволяющим напрямую определить структуру, является резонансное рентгеновское рассеяние [130; 131]. Однако, данный метод требует специального синтеза по внедрению в молекулу ЖК ато-

ма селена (для получения резонансного отклика) с сохранением наблюдаемых мезофаз в исходном соединении.

1.4.3 Смесевые жидкокристаллические ферриэлектрики

Несмотря на множество синтезируемых соединений, в которых наблюдаются ферриэлектрические фазы [46; 124; 132–136], все эти фазы не имеют практической значимости. В большинстве своем они существуют в узком диапазоне температур ($\sim 7^\circ\text{C}$) и при температурах, существенно выше комнатных. Расширить температурный диапазон существования ферри- фаз можно, создавая жидкокристаллические смеси. На рисунке 1.19 показаны примеры двухкомпонентных фазовых диаграмм, содержащих ферриэлектрические фазы. Во всех известных смесях хотя бы одно из соединений изначально является ферриэлектриком.

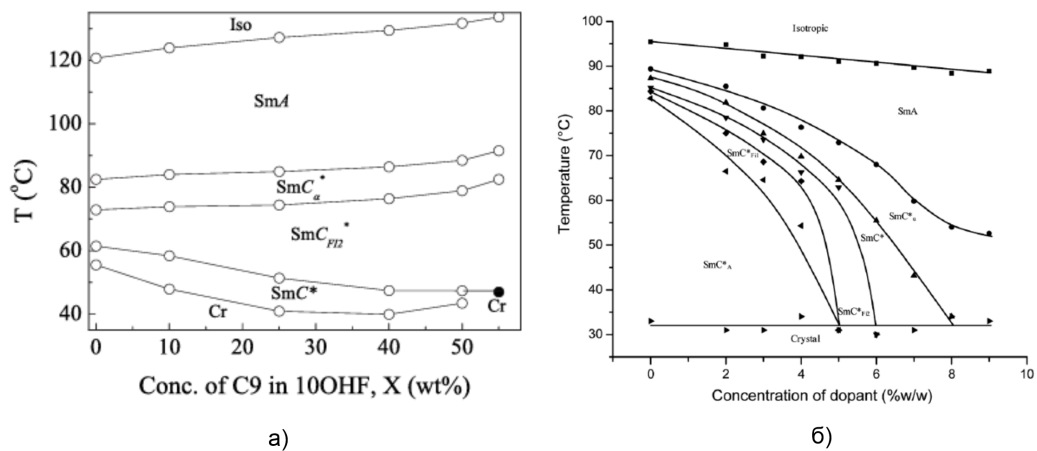


Рисунок 1.19 — Концентрационные фазовые диаграммы жидких кристаллов с ферриэлектрическими фазами: а) Соединений C9 и 10OHF [137]; б) Соединений KC-983 и хиральной добавки S1011 [48].

В работе [137] изготовление смеси позволило расширить диапазон существования $\text{SmC}_{\text{F}12}^*$ фазы с диапазона 11°C (от 61°C до 72°C) до $\sim 32^\circ\text{C}$ (от 48°C до 80°C). В работе [48] удалось получить $\text{SmC}_{\text{F}12}^*$ фазу в диапазоне $\sim 33^\circ\text{C}$ (от 32°C до 65°C) и $\text{SmC}_{\text{F}11}^*$ фазу примерно в $\sim 10^\circ\text{C}$ (от 56°C до 66°C), в то время как в исходном соединении фазы были шириной в несколько градусов. Однако при комнатной температуре все приведенные соединения и их смеси находятся в кристаллическом состоянии.

Заключение к главе 1 и общая постановка задач исследования

Анализ литературных данных показывает, что на данный момент в смектических C^* жидких кристаллах были открыты все полярные фазы. Сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы обладают потенциалом для практического использования, так как могут существовать в широком диапазоне температур, включая температуры ниже комнатных. В них известно несколько электрооптических режимов, подходящих для решения различных практических задач электрооптики.

В физике ферриэлектрических жидких кристаллов на момент начала этой диссертационной работы существовало несколько ключевых нерешенных проблем, препятствующих их практическому использованию:

- Жидкокристаллические ферриэлектрики не существовали при комнатных температурах;
- Не применялся подход к изготовлению смесевых жидкокристаллических ферриэлектриков, основанный на смешивании соединений, не обладающих полярными фазами;
- Нет исследований, посвященных описанию электрооптических эффектов для фазовой модуляции света в жидкокристаллических ферриэлектриках.

Физические исследования ферриэлектрических жидких кристаллов посвящены в основном вопросам температурных и полевых фазовых переходов, теоретическому описанию возможных упаковок в ферриэлектриках, а также развитию экспериментальных методов по их идентификации. Другие темы не являются проработанными из-за узости температурного диапазона существования, невозможности проводить эксперименты при комнатных температурах и отсутствия обнаруженных преимуществ ферри-фаз над остальными полярными фазами смектиков C^* .

Разработка смесового ферриэлектрического жидкого кристалла, существующего в широком температурном диапазоне, включающим комнатные температуры, позволит провести электрооптические исследования данных фаз и сильно упростит экспериментальную работу с ними. Широкий температурный диапазон также позволит обнаружить в ФЖК электрооптические эффекты, которые ранее не наблюдались из-за близости температур фазовых переходов.

Глава 2. Методики экспериментальной работы

2.1 Изготовление жидкокристаллических ячеек

Для изготовления жидкокристаллических ячеек использовалось коммерчески - доступное дисплейное стекло с нанесенным прозрачным токопроводящим полупроводниковым слоем ИТО с поверхностным сопротивлением $\sim 50 \text{ Ом}/\square$. В качестве ориентанта использовался полиимид на основе пиромеллитового диангида - 4,4'-оксидаанилина (ПМДА-ОДА) [54]. Для этого раствор полиамидкислоты разбавлялся в диметилформамиде (ДМФА) в концентрации 0.6 масс. % и наносился на подложку с ИТО, после чего центрифугировался на спин-коатере сначала 10 секунд со скоростью 800 об./мин., затем 50 секунд со скоростью 3000 об./мин. Таким образом получается слой полимера толщиной примерно 20 нм [56]. Затем следовала двухстадийная термообработка: сушка при 180 °С в течении часа для удаления ДМФА и имидизация полиамидкислоты при 270 °С в течении часа [138].

Получившийся слой ПМДА-ОДА на подложке с ИТО помещался в конструкцию, показанную на рисунке 2.1 а) и натирался батистом вдоль одного направления 150 раз. Две полученные таким образом подложки помещались в специальную струбцину, между подложками помещались пленочные спейсеры Майлара требуемой толщины, как это показано на рисунке 2.1 б). После выравнивания в струбцине подложек друг относительно друга для создания равномерного зазора d проводилась фиксация клеем, отверждаемым ультрафиолетовым (УФ) светом и получалась электрооптическая ячейка типа "сэндвич".

В получившуюся ячейку из изотропной фазы капиллярными силами заправлялся жидкий кристалл, после чего к краям ячейки припаивались провода. Для получения контакта между припоем и полупроводниковым слоем ИТО наносился разведенный в спирте клей БФ-2.

Для создания гомеотропной ориентации вместо ПМДА-ОДА наносился слой хромолана [66], разведенный в изопропанол в концентрации 0.6 масс. % при аналогичном центрифугировании. Сушка проводилась при 180 °С в течении часа, после чего собирались ячейки.

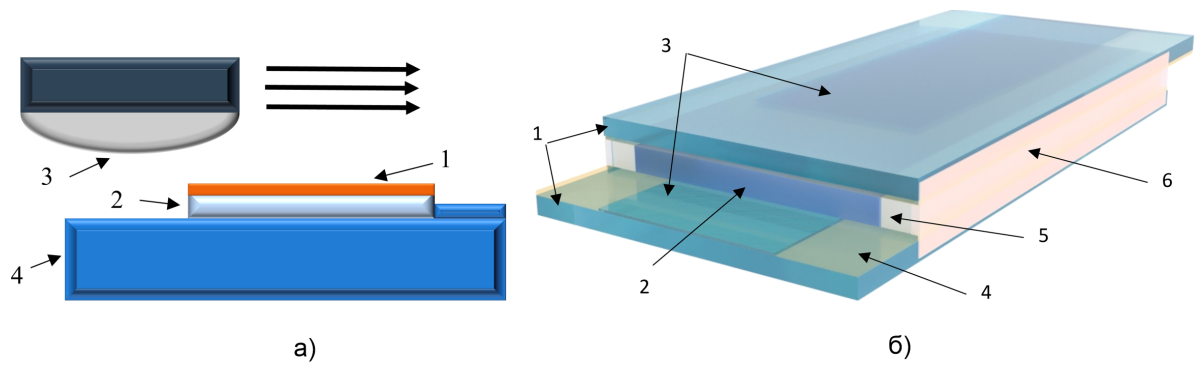


Рисунок 2.1 — а) Схема натирочной установки: 1 - пленка ПМДА-ОДА, 2 - стекло с ITO, 3 - натирочная колодка с поверхностью из батиста, 4 - основание с упором; б) Схематическое изображение ЖК-ячейки типа "сэндвич": 1 - стекло, 2 - слой жидкого кристалла, 3 - ITO, 4 - ориентант ПМДА-ОДА, 5 - спейсеры Майлара различной толщины и 6 - УФ-отверждаемый клей. Адаптировано из работы [55].

Зазор в ячейке (толщина слоя жидкого кристалла) контролировался двумя методами - диэлектрическим и спектральным. Ячейка представляет из себя плоский конденсатор, поэтому справедливо использовать формулу 2.1. Емкость пустой ячейки $C_{emp.cell}$ измерялась LCR-метром НВ14 на частоте 1кГц.

$$d = \frac{\epsilon_0 S}{C_{emp.cell}} \quad (2.1)$$

где S - площадь перекрытия ITO в ячейке.

Измерение зазора ячейки диэлектрическим методом дает информацию о средней толщине по площади перекрытия ITO в ячейке, а спектральный метод дает более точное значение толщины, но в пределах площади светового пучка. Для использования этого метода ячейка помещалась между спектрометром OceanOptics USB2000 VIS-NIR и источником света в виде галогеновой лампы. С помощью спектрометра фиксировался интерференция луча, дважды отразившегося от границ стекол. По положению соседних максимумов (λ_1) и минимумов (λ_2) интерференционной картины по формуле 2.2 определялся зазор ячейки [139].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (2.2)$$

2.2 Приготовление многокомпонентных жидкокристаллических смесей

Все химические соединения используемые в работе проверялись химиками - синтетиками методами хроматографии и ядерно - магнитного резонанса, а температуры фазовых переходов определялись дифференциально - сканирующей калориметрией.

Используемые в диссертации индивидуальные соединения при комнатной температуре являются твердыми кристаллами, поэтому для приготовления смесей использовался лабораторный шпатель, которым соединения взвешивались на аналитических весах CAS CAUW-120D с точностью 0.02 мг. После взвешивания компоненты помещались в стеклянную бюксу, в которую заливался ацетон для растворения и полного перемешивания компонентов смеси. Далее ацетон испарялся при температуре 120 °С на печи и в бюксе оставалась жидкокристаллическая смесь.

Для проверки воспроизводимости результатов измерялась поляризация заправленного в ячейку жидкого кристалла. Через неделю проводились повторные измерения и, если отличие поляризации было менее 10%, ячейка использовалась в экспериментальных исследованиях.

2.3 Методика электрооптических и диэлектрических измерений

Общая схема электрооптических измерений приведена на рисунке 2.2. Обязательными элементами схемы являются программируемый генератор сигналов специальной формы (Juntek PSG9080), осциллограф (Rigol DS1054z), источник света (лазер или галогеновая лампа), поляризатор и анализатор. В качестве фотодетектора использовался ФЭУ-68, для спектральных измерений вместо фотодетектора в схему помещался спектрометр Ocean Optics USB2000 VIS-NIR. Линейный усилитель напряжения (x40) использовался, когда напряжения 10 В с генератора сигналов не хватало для достижения требуемой величины электрического поля.

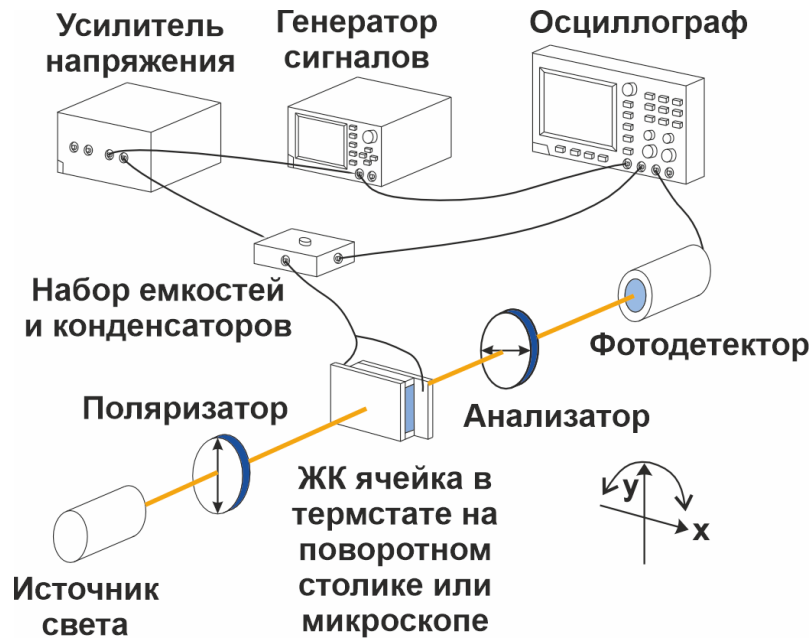


Рисунок 2.2 — Схема электрооптической установки, используемая в эксперименте.

Жидкокристаллическая ячейка помещалась в термостат, позволяющий использовать температуры до $\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ с точностью $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. При необходимости проводить измерения при температурах ниже комнатной использовался элемент Пельтье.

Угол отклонения главной оптической оси ψ_d , в насыщении достигающий угла наклона молекул в смектических слоях θ , измерялся следующим образом: ЖК-ячейка помещалась на поворотный столик поляризационного микроскопа ПОЛАМ Р-111 таким образом, чтобы обеспечивалось минимальное светопропускание при скрещенных поляризаторах ($\beta = 0$ в уравнении 1.13). При подаче электрического поля происходит отклонение главной оптической оси, поэтому фиксировалось значение α_+ на шкале и нониусе поворотного столика поляризационного микроскопа при положительной полярности сигнала (по минимальному уровню светопропускания), а затем таким же образом фиксировалось значение α_- при отрицательной полярности сигнала. Поворот от α_+ к α_- производится через положение главной оптической оси при $E = 0$. Точность измерения углов α_+ и α_- составляла 0.1° . Величина ψ_d рассчитывалась по формуле:

$$\psi_d = \frac{|\alpha_+ - \alpha_-|}{2} \quad (2.3)$$

Под временем электрооптического отклика понимается время, за которое происходит изменение одного постоянного уровня светопропускания на другой, как это показано на рисунке 2.3 а). Время снимается с экрана осциллографа как $\tau_{0.1-0.9}$, т.е. время изменения с 10% до 90% [140]. Существует альтернативный способ измерения времени [105] (показан на рисунке 2.3 б)). Для этого метода ячейка поворачивается таким образом, чтобы в отклике на + и - сигнала обеспечивался одинаковый постоянный уровень светопропускания.

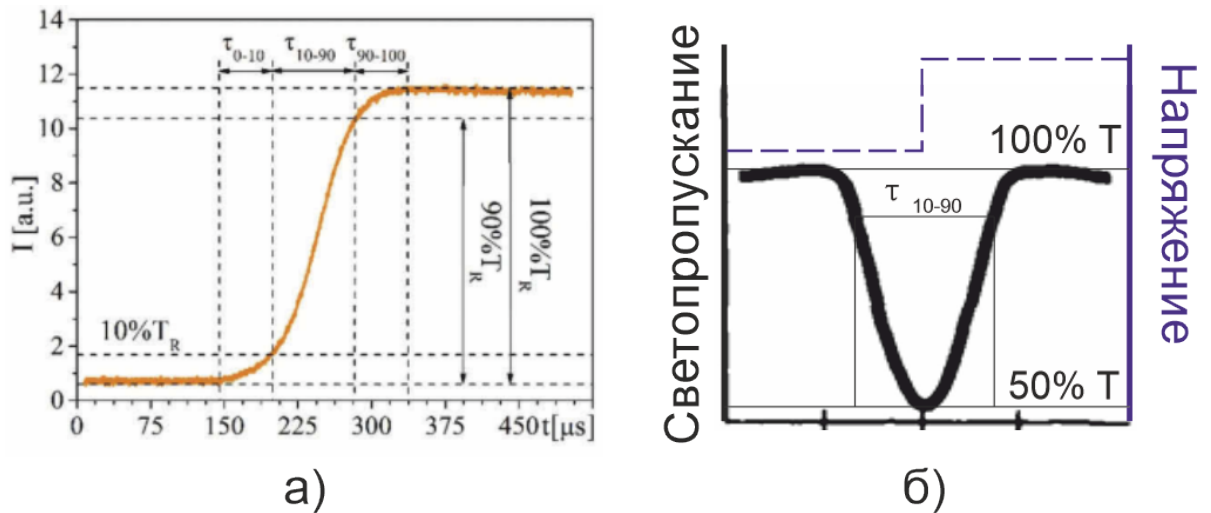


Рисунок 2.3 — Измерение времен электрооптического отклика: а) методом определения времени $\tau_{0.1-0.9}$ на осциллографе [140]; б) методом определения времени между двумя максимальными уровнями светопропускания [105].

Метод [105] удобен, когда величина фазового сдвига превышает π (показан на рисунке 2.3 в) и начинают наблюдаться осцилляции светопропускания в динамике электрооптического отклика [141], приведенные на рисунке 2.4. Наличие этих осцилляций в динамике отклика не позволяют корректно измерить $\tau_{0.1-0.9}$ автоматически.

При диэлектрических измерениях используется схема, показанная на рисунке 2.5 а). Если в разрыв заземляющего провода помещается резистор, номиналом много меньше сопротивления ячейки, то возможно измерять токи переполаризации путем измерения падения напряжения на резисторе. Для получения значения поляризации их требуется в дальнейшем проинтегрировать по времени. При помещении в разрыв земли конденсатора C , получается схема интегрирования токов переполаризации конденсатором [82].

При переориентации директора (и вектора спонтанной поляризации соответственно) под действием электрического поля через жидкокристаллическую ячейку течет ток. Этот ток I_Σ состоит из трех компонент [142]:

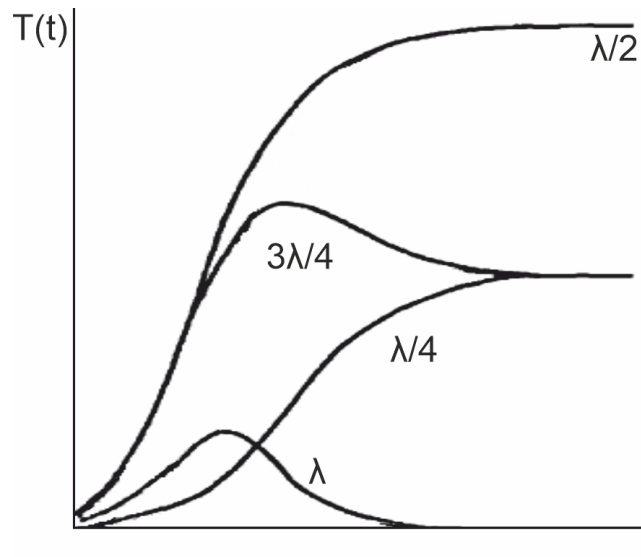


Рисунок 2.4 — Динамика электрооптического отклика при различном фазовом сдвиге. Адаптировано из работы [141].

$$I_{\Sigma} = I_D + I_{\Omega} + I_P = C_{\text{cell}} \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R_{\text{cell}}} + S \frac{dP}{dt} \quad (2.4)$$

где I_D - емкостной ток, I_{Ω} - омический ток или ток проводимости, вызванный свободными носителями заряда, I_P - ток переполяризации, C_{cell} - емкость ЖК-ячейки, R_{cell} - сопротивление ячейки.

На рисунке 2.5 б) показаны форма суммарного тока через ячейку и его составляющие. Треугольная форма сигнала обычно используется для измерения петель гистерезиса. Если использовать прямоугольную форму знакопеременного сигнала, ток примет вид, показанный на рисунке 2.5 в). Измерив полуширину на полувысоте I_P , можно получить время τ_{φ} , которое, как показано в работе [143], является более медленным, чем время измеренное оптическими методами. Объясняется это тем, что оптическое время проявляется из-за изменения двулучепреломления, определяемого в основном количеством терфенильных колец в сердечнике молекулы жидкого кристалла. Алифатические хвосты вносят гораздо меньший вклад в двулучепреломление, чем сердечники, поэтому их более медленная переориентация может не вносить существенного вклада в оптический отклик [142]. Однако диэлектрические методы более чувствительны к поведению всей молекулы целиком и время отклика оказывается несколько больше.

Если в разрыв заземляющего провода подключить не резистор, а конденсатор, то он будет интегрировать ток I_{Σ} . Фактически это означает, что можно не выполнять эту операцию вручную при обработке экспериментальных данных. Форма отклика при этом будет как на рисунке 2.5 г).

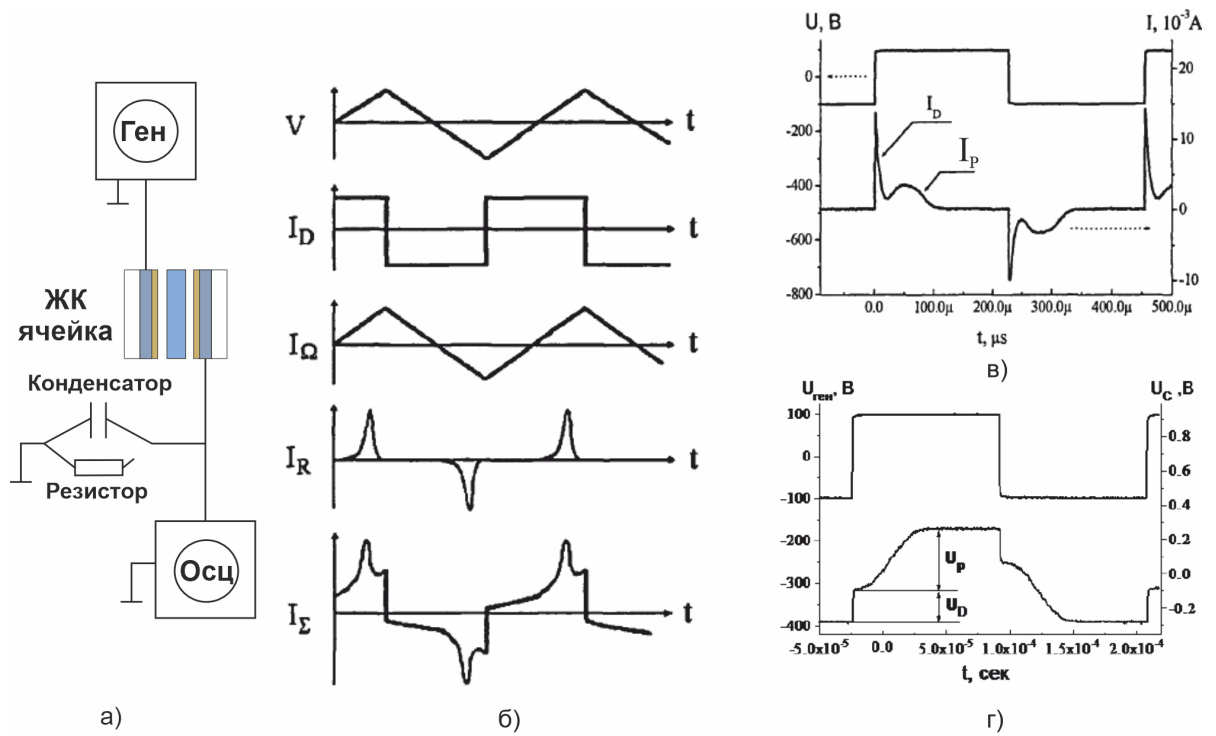


Рисунок 2.5 — а) Электрическая схема, используемая в работе; б) Составляющие токового отклика, текущего через жидкокристаллическую ячейку [142]; в) Диэлектрический отклик на резисторе [142]; г) Диэлектрический отклик на конденсаторе. Адаптировано из работы [82].

Измеряемый на конденсатора сигнал будет суммой двух составляющих: быстрой U_D и медленной U_P . U_D связана с высокочастотной диэлектрической восприимчивостью χ_∞ и поляризуемостью молекул, а U_P - с поляризуемостью надмолекулярных структур.

Поляризация будет определяться по формуле 2.5, а диэлектрическая восприимчивость геликоидальной структуры χ_G (или Голдстоуновской моды) по формуле 2.6. Вблизи критических полей E_c обычно наблюдается резкий рост величины χ_G , а E_c определяется по максимальному значению χ_G .

$$P(E) = \frac{U_P(E) \cdot C}{2S} \quad (2.5)$$

где C - емкость внешнего конденсатора.

$$\chi_G = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{dP(E)}{dE} \quad (2.6)$$

Полная диэлектрическая восприимчивость χ будет определяться формулой 2.7 и будет суммой χ_G и высокочастотной диэлектрической восприимчивостью χ_∞ . Величина χ_∞ определяется по уравнению 2.5, только вместо U_P

подставляется быстрая составляющая поляризационного отклика U_D , согласно рисунку 2.5 г).

$$\chi = \chi_G + \chi_\infty \quad (2.7)$$

2.4 Определение величины шага геликоида смектических жидких кристаллов

Чтобы определить величину шага геликоида p_0 , измерялся спектр гомеотропно-ориентированного жидкого кристалла без поляризаторов. В SmC^* при нормальном падении наблюдается хорошо различимый минимум пропускания (рисунок 2.6), вызванный селективными отражениями света длиной волны λ_1 от полушага геликоида [70]:

$$p_0 = \frac{\lambda_1}{\langle n \rangle} \quad (2.8)$$

где $\langle n \rangle$ - средний показатель преломления геликоидальной структуры в отсутствии электрического поля.

При наклонном падении света на ячейку сегнетоэлектрического жидкого кристалла наблюдается второй минимум светопропускания на длине волны λ_2 , связанный с отражением от полного шага геликоида (уравнение 2.9). У антисегнетоэлектрических жидких кристаллов этого отражения не наблюдается [19], что является одним из методов их идентификации.

$$p_0 = \frac{\lambda_2}{2\langle n \rangle} \quad (2.9)$$

При наклонном падении света на ячейку необходимо учитывать смещение пиков селективного отражения в коротковолновую область спектра [70; 144]:

$$p_0 = \frac{\lambda_2}{2\langle n \rangle \cos \delta} \quad (2.10)$$

где δ - угол падения света в слое жидкого кристалла, связанный с углом наклона ячейки α_{cell} законом Снеллиуса:

$$\langle n \rangle \sin \delta = \sin \alpha_{\text{cell}} \quad (2.11)$$

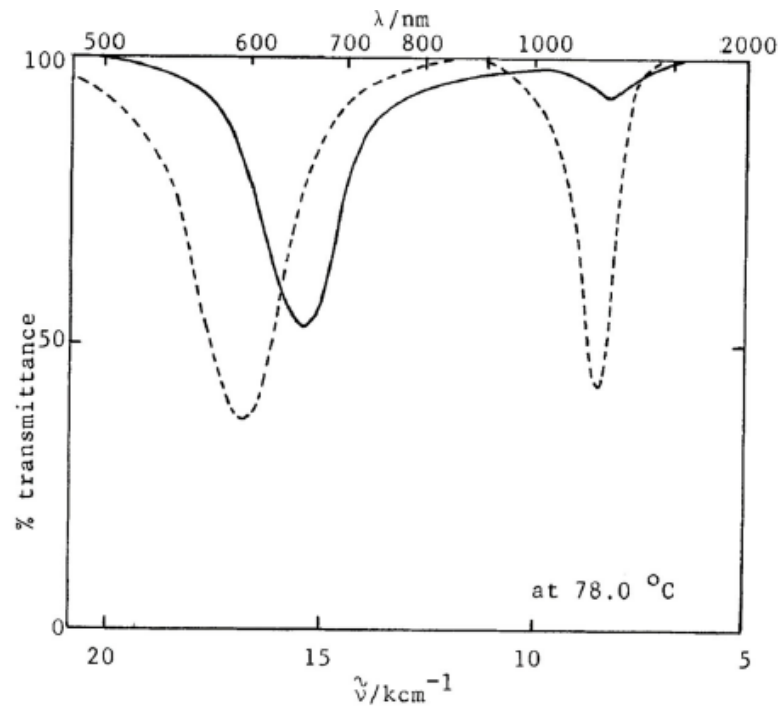


Рисунок 2.6 — Спектр светопропускания гомеотропно-ориентированного хирального смектика C^* . Сплошная кривая – нормальное падение, пунктирная – падение под углом в 40° [71].

Пики селективного отражения обладают циркулярным дихроизмом, т.е. отражают циркулярно-поляризованный свет того же знака, что и геликоид. Поэтому введением в схему одного поляризатора и четвертьволновой пластинки возможно увеличить амплитуду отражения в 2 раза.

Заключение к главе 2

- Описана технология изготовления электрооптических жидкокристаллических ячеек и процедура изготовления жидкокристаллических смесей;
- Приведена схема установки для проведения экспериментов. Описаны оптические, электрооптические и диэлектрические методики экспериментов, стандартные для исследования жидких кристаллов.

Глава 3. Сравнение сегнетоэлектрических и ферриэлектрических фаз смектических S^* жидких кристаллов

В данной главе описана разработка смесевых жидкокристаллических ферриэлектриков, индуцированных при смешивании неполярного смектика S и различных немезофазных хиральных соединений. Впервые разработаны ферриэлектрические фазы, существующие в широком диапазоне температур, в т.ч. при комнатных. Для всех ЖК, описанных в этой главе, изготавливались электрооптические ячейки толщиной ~ 10 мкм или более, чтобы избежать раскрутки геликоида поверхностными силами [78]. Измерения проводились на форме сигнала $+$ - (как на рисунке 2.5 г)), частота электрического поля – 9 Гц.

3.1 Подходы физического материаловедения к разработке смесевых геликоидальных полярных смектических S^* жидких кристаллов

В работе в качестве матрицы для разработки смесей использовалось ахиральное соединение 5-гексил-2-(4'-пентил-[1,1'-бифенил]-4-ил)пиримидин (BPP-65) [145], которое обладает следующими фазовыми переходами: $Sr \rightarrow 44^\circ C \rightarrow SmC \rightarrow 89^\circ C \rightarrow N \rightarrow 114^\circ C \rightarrow Is$. Согласно результатам, полученным в работе [146], это соединение обладает минимальной вращательной вязкостью среди однокомпонентных смектиков S , что показано на рисунке 3.1.

В качестве хиральных добавок используются (S,S)-бис-(1,1,1-трифторокт-2-ил)-4,4''-терфенилдикарбоксилат (FODTA-6) [147], 4-((S)-октан-2-ил)4''-((S)-октан-2-ил)1,1':4',1''-терфенил-4,4''-дикарбоксилат (LUCH-6) [81; 148], 4-((S)-1-бутокси-1-оксопропан-2-ил)4''-((S)-1-бутокси-1-оксопропан-2-ил)-1,1':4',1''-терфенил-4,4''-дикарбоксилат (LACT-4) [148], 4-((S)-1-(гексилокси)-1-оксопропан-2-ил)4''-((S)-1-(гексилокси)-1-оксопропан-2-ил)1,1':4',1''-терфенил-4,4''-дикарбоксилат (LACT-6) [148], 4-((S)-1-(((S)-гексан-2-ил)окси)-1-оксопропан-2-ил)4''-((S)-1-(((S)-гексан-2-ил)окси)-1-оксопропан-2-ил)1,1':4',1''-терфенил-4,4''-дикарбоксилат (BiLACT-4) [65], 4-((S)-1-(((S)-октан-2-ил)окси)-1-оксопропан-2-ил)4''-((S)-1-(((S)-октан-2-ил)окси)-1-оксопропан-2-ил)1,1':4',1''-терфенил-

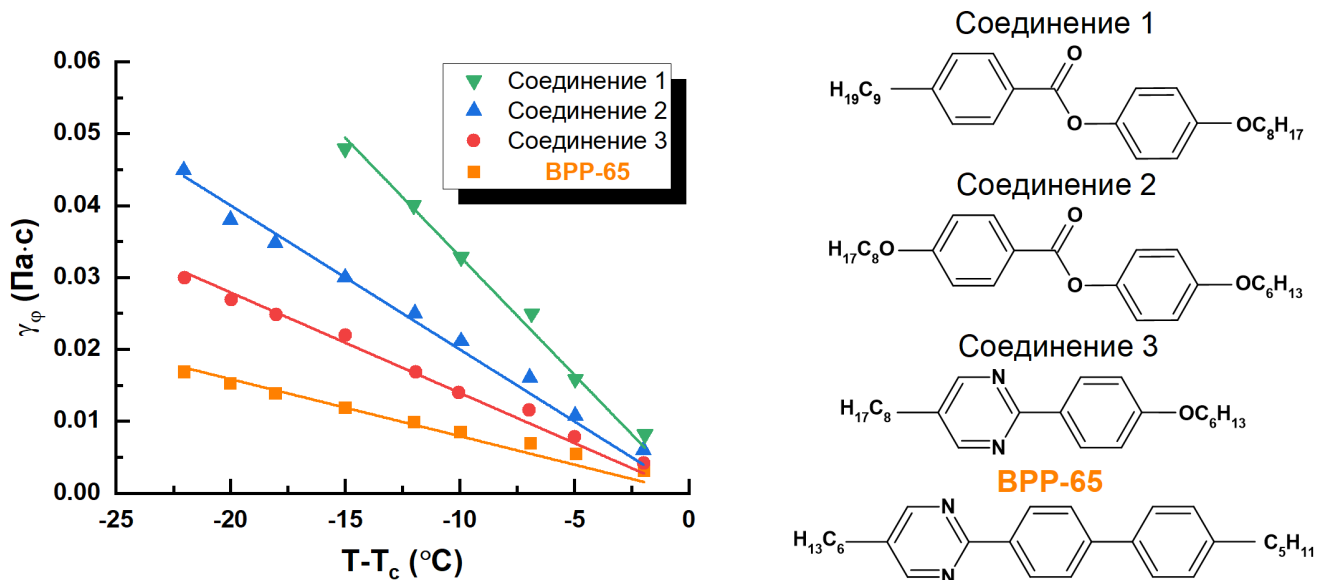


Рисунок 3.1 — Вращательная вязкость ахиральных смектиков С как функция $T - T_c$ между температурой T_c фазового перехода из фазы С в менее упорядоченную фазу (SmA или N) и текущей температурой. Справа на рисунке указаны химические формулы исследованных соединений.

Адаптировано из работы [146].

-4,4'-дикарбоксилат (BiLACT-6) [149]. Химические формулы используемых соединений, а также знаки индуцируемой в смесях волнового вектора q_0 и спонтанной поляризации P_s [81] показаны на рисунке 3.2.

Эти соединения являются немезофазными (не образуют жидкокристаллических фаз) производными терфинилдикарбоновой кислоты и обладают жестким молекулярным сердечником, что обеспечивает минимизацию времен отклика в жидкокристаллических смесях. Также эти хиральные добавки индуцируют в смесях разные знаки спонтанной поляризации и волнового вектора. Используя концепцию, впервые описанную в работе [80], возможно управлять шагом геликоида и величиной спонтанной поляризации, используя аддитивность вектора поляризации и волнового вектора. На рисунке 3.3 приведены зависимости $q_0(C)$ и $P_s(C)$ для смесей двух однокомпонентных хиральных смектиков C^* - L-ДОБАМБЦ и D-ГОБАХПЦ. L-ДОБАМБЦ обладает положительным знаком поляризации и отрицательным знаком волнового вектора, а D-ГОБАХПЦ – противоположными значениями перечисленных величин. Таким образом, при определенных соотношениях этих соединений в смеси, возможно наблюдать либо наличие спонтанной поляризации при отсутствии

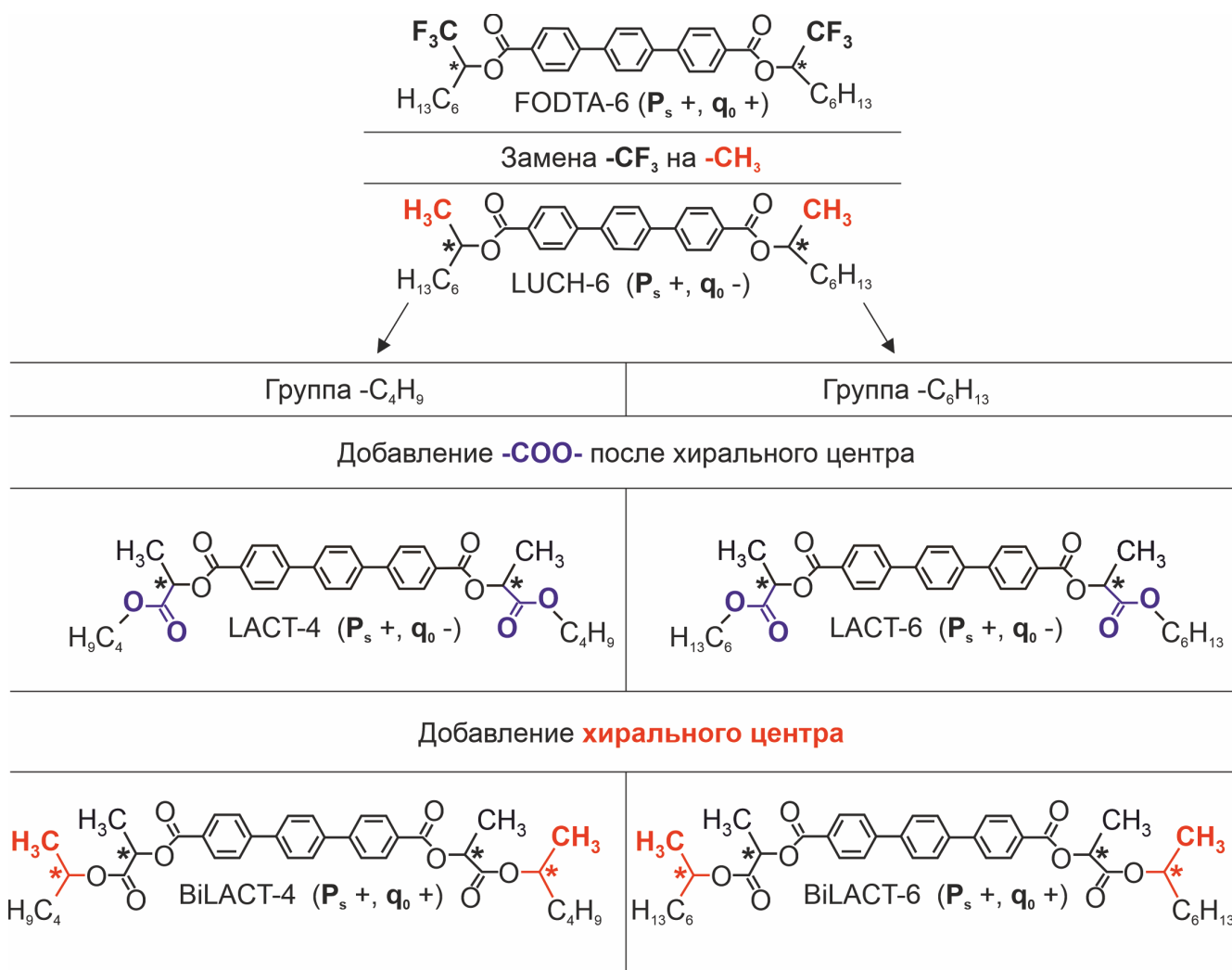


Рисунок 3.2 — Структурные формулы используемых хиральных добавок.

геликоидальной закрутки, либо отсутствие поляризации при наличии геликоидальной структуры.

Например, при наличии в смеси одновременно добавок FODTA-6 и LACT-4, спонтанная поляризация увеличится, а волновой вектор уменьшится. А при добавках FODTA-6 и BiLACT-4 должно наблюдаться одновременное увеличение и спонтанной поляризации, и волнового вектора. Перечисленные взаимодействия нелинейны по концентрациям хиральных добавок [80; 150], поэтому на данный момент отсутствует возможность количественно предсказать свойства смесей ввиду отсутствия теоретических представлений о взаимодействии двух и более хиральных добавок одновременно между собой и с матрицей.

Если в смеси, индуцирующей SmC^* фазу, присутствует только одна хиральная добавка, то согласно формуле 3.1, впервые полученной в работе [147], наблюдается обратная пропорциональность в зависимости шага геликоида от концентрации:

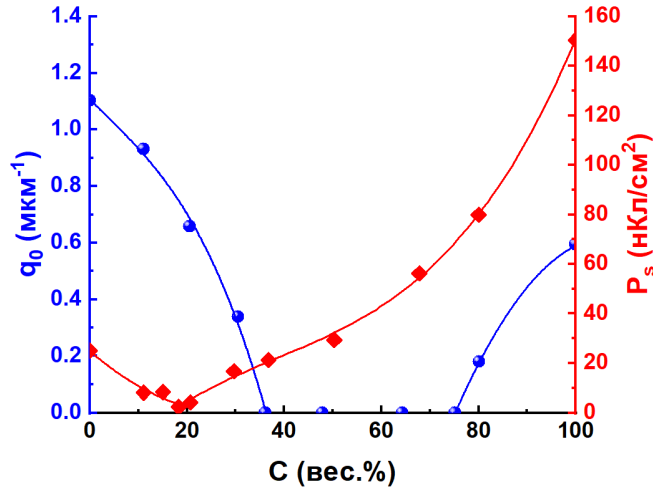


Рисунок 3.3 — Зависимость волнового вектора q_0 и спонтанной поляризации P_s от концентрации D-ГОБАХПЦ (q_0+ , P_s-) в L-ДОБАМБЦ (q_0- , P_s+). Зависимость $q_0(C)$ получена при $d = 20$ мкм, $T - T_c = -4$ °С. Зависимость $P_s(C)$ получена при $T - T_c = -20$ °С. Адаптировано из работы [80].

$$q_0 = \frac{2\pi}{p_0} = \frac{\text{НТР}}{2} [(C_{\text{ch}} - C_{\text{ch}}^{\text{th}}) + \|C_{\text{ch}} - C_{\text{ch}}^{\text{th}}\|] \quad (3.1)$$

где НТР – закручивающая способность, C_{ch} – концентрация хиральной добавки, $C_{\text{ch}}^{\text{th}}$ – пороговая концентрация возникновения геликоидальной структуры.

Из эксперимента следует, что в SmC* закрутка начинается после некоторого порога, в то время как у N закрутка беспороговая [151] и холестерическая фаза появляется сразу при добавлении хиральной добавки. Однако, величины НТР и $C_{\text{ch}}^{\text{th}}$ индивидуальны для каждой матрицы и определяются только экспериментально.

Для описания поведения $P_s(C_{\text{ch}})$ отсутствуют теоретические представления, но известно, что в зависимости от концентрации хиральной добавки может наблюдаться максимум [148; 152; 153].

3.2 Широкотемпературные ферриэлектрические фазы в жидкокристаллической смеси неполярного жидкого кристалла ВРР-65 и немезофазного хирального соединения FODТА-6.

В качестве базовой смеси в работе использовалась FerriLCM-1-B, состоящая из ВРР-65 (68.3 мол.%) и FODТА-6 (31.7 мол.%), которая была разработана в Лаборатории оптоэлектронных процессоров Физического института академии наук им. П.Н. Лебедева. До начала диссертационной работы было известно, что эта смесь проявляет ферриэлектрические свойства (определено по наличию двух критических электрических полей в электрооптическом отклике), но не проводились детальные исследования свойств.

Основными характеристиками полярных SmC^* фаз являются величина спонтанной поляризации P_s , угол наклона молекул в смектических слоях θ и вращательная вязкость γ_φ . Их величина напрямую влияет на электрооптические свойства, а температурные зависимости позволяют определить диапазон существования полярных фаз (но не различить их). На рисунке 3.4 а) показаны зависимости $P_s(T)$ и $\theta(T)$ для FerriLCM-1-B. На рисунке 3.4 б) показаны зависимости $\gamma_\varphi(T)$ и $\tau_\varphi(T)$. Толщина слоя FerriLCM-1-B в электрооптической ячейке 14 мкм.

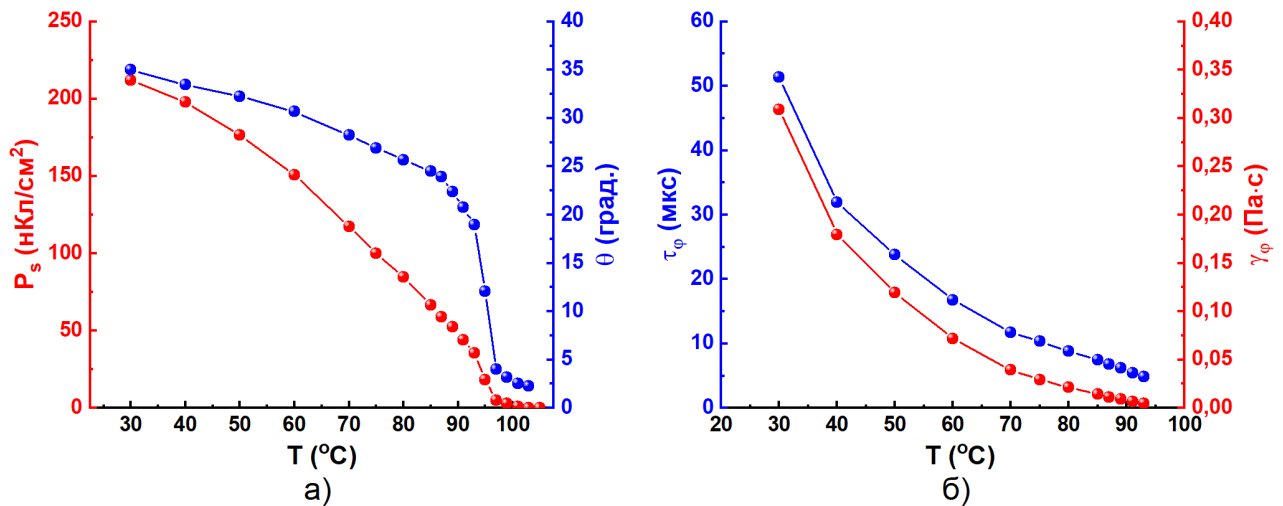


Рисунок 3.4 — Температурные зависимости FerriLCM-1-B: а) спонтанной поляризации P_s и угла наклона молекул в смектических слоях θ ; б) вращательной вязкости γ_φ и времени отклика τ_φ .

Согласно зависимостям $P_s(T)$ и $\theta(T)$ измеренным при нагревании, минимум пироккоэффициента dP_s/dT наблюдается при $T=95$ °С, что свидетельствует о фазовом переходе в параэлектрическую фазу.

Чтобы определить диапазон существования ферриэлектрических фаз, согласно рисункам 1.17 а) и 1.18, были измерены зависимости $\chi(E)$ и $E_c(T)$. Для построения температурной зависимости критических полей измерялись $P(E,T)$ и для каждой температуры и по формуле 2.6 вычислялись зависимости $\chi(E)$, по которым определялись величины критических полей. В случае сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических жидких кристаллов обычно наблюдается один максимум диэлектрической восприимчивости. По положению этого максимума определяется величина критического поля E_c . Для ферриэлектрических жидких кристаллов наблюдаются как минимум два максимума χ , и соответственно два критических поля: E_{cp1} и E_{cp2} . Также о наличии нескольких видов полярных фаз при изменении температуры свидетельствует немонотонное поведение $\chi(E)$. На рисунке 3.5 а) приведены зависимости $\chi(T)$ измеренные при $E = 0.1$ В/мкм в случае нагрева из кристаллической фазы и охлаждения из изотропной фазы. На рисунке 3.5 б) приведены температурные зависимости критических полей E_c , измеренные при нагреве.

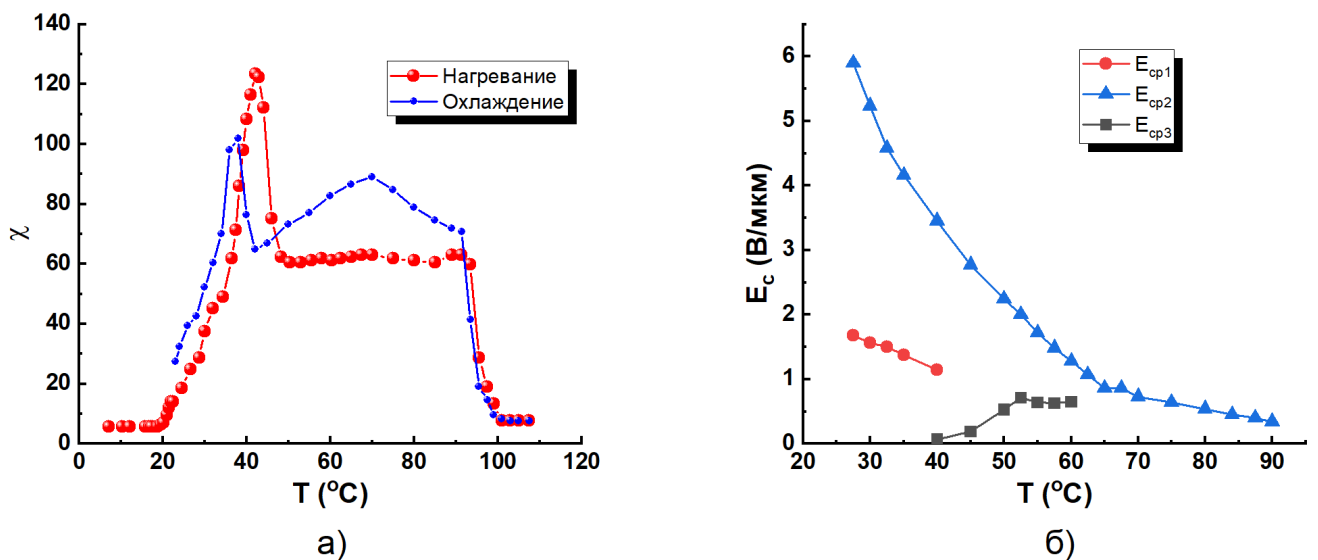


Рисунок 3.5 — Температурная зависимость: а) диэлектрической восприимчивости χ ; б) критических полей E_c для FerriLCM-1-B.

Образование жидкокристаллической фазы наблюдается при $T=21.5$ °С при нагревании из кристалла. Далее можно выделить два участка: сильный рост $\chi(T)$ от 21.5 °С до 42 °С и слабая температурная зависимость от 42 °С

до 91 °С. Между этими участками наблюдается экстремум. Температуры фазового перехода в парэлектрическую фазу при нагреве и охлаждении практически совпадают ($T_c=91.4$ °С и $T_c=93.5$ °С соответственно). Температура экстремума между двумя участками $\chi(T)$ различается сильнее: $T=42$ °С и $T=37$ °С при нагреве и охлаждении соответственно. Также при охлаждении наблюдается второй максимум $\chi(T)$ при $T=70$ °С. Его наличие объясняется тем, что по данным поляризационной оптической микроскопии в диапазоне температур выше 70 °С начинает появляться двухфазная область смектика С* с изотропной жидкостью.

Во всем температурном диапазоне при охлаждении наблюдается большая величина χ , чем при нагреве. Такое поведение связано с тем, что при плавлении кристаллической фазы и образовании геликоидального SmC* не образуется однородной ориентации ЖК в ячейках, толщиной более нескольких микрометров. Однако в случае охлаждения из менее упорядоченной фазы поля $E = 0.1$ В/мкм достаточно для обеспечения монодоменной ориентации. Согласно работе [154], величина спонтанной поляризации в случае монодоменной и конфокальной [27] ориентации SmC* может различаться, что может привести к занижению значения χ вплоть до двух раз.

На рисунке 3.5 б) наблюдается зависимость величин критических полей от температуры. По данным приведенного графика можно выделить три области: до 40 °С, от 40 °С до 65 °С и от 65 °С до температуры фазового перехода. В первых двух областях наблюдаются два критических поля (E_{cp1} и E_{cp2} , E_{cp3} и E_{cp2} соответственно) с различной температурной зависимостью. В третьей области наблюдается одно критическое поле E_{cp2} . При температуре 40 °С существуют одновременно три критических поля. Существование трех критических полей при одной температуре наблюдалось ранее в работах [48; 155]. Далее с ростом температуры E_{cp1} исчезает, а остается только E_{cp3} . В связи с этим, максимум зависимости $\chi(T)$ при $T=42$ °С связан с фазовым переходом между разными упаковками ферри-фаз.

Критическое поле E_{cp2} , при котором жидкий кристалл переходит в пространственно-однородное состояние, является весьма высоким (~ 6 В/мкм при $T=27.5$ °С) и быстро уменьшается с ростом температуры. По этой причине не представляется возможным измерить величину P_s при раскристаллизации смеси, избежав электрического пробоя жидкокристаллической ячейки.

Зависимости $P(E)$ и $\chi(E)$ в различных ферриэлектрических фазах при температурах $T=27.5$ °C и $T=55$ °C показаны на рисунках 3.6 а) и б) соответственно. Также на рисунках отмечена методика определения критических полей, описанная ранее.

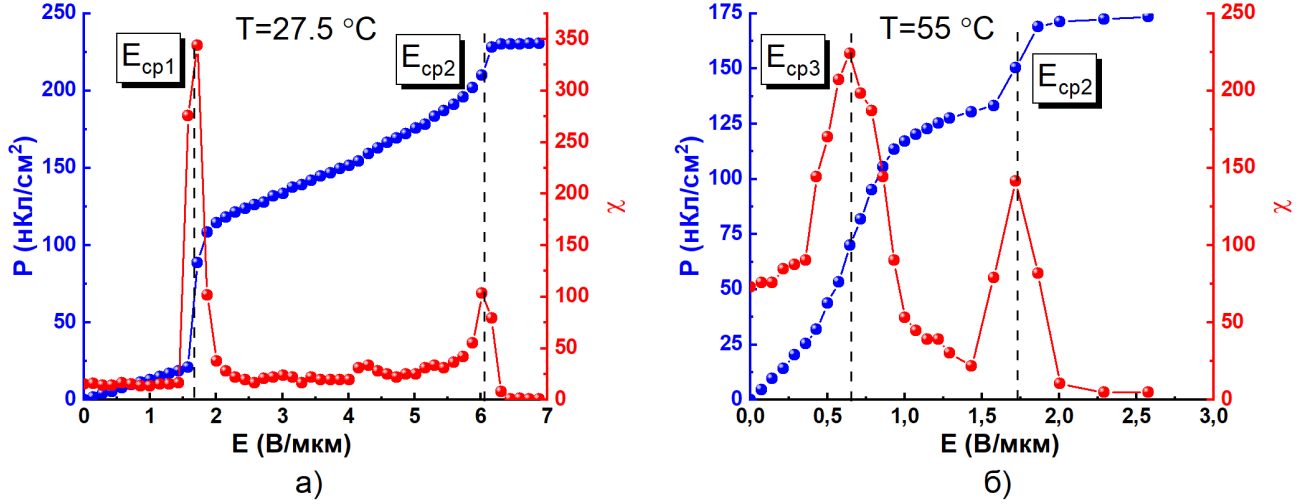


Рисунок 3.6 — Полевые зависимости FerriLCM-1-B спонтанной поляризации P_s и диэлектрической восприимчивости χ : а) при $T=27.5$ °C; б) при $T=55$ °C.

Фаза, которой соответствует рисунок 3.6 а), при электрических полях $E < E_{cp1}$, может быть ферриэлектрической фазой с 4-х слойной антисегнетоэлектрической упаковкой SmC_{F12}^* , в то время как при $T=55$ °C может наблюдаться трехслойная упаковка ферриэлектрика SmC_{F11}^* . Классическая антисегнетоэлектрическая фаза обычно возникает при большой величине спонтанной поляризации ($P_s > 150$ нКл/см²) [77; 156], а также характеризуется на порядок меньшим значением параметра G (формула 1.5), чем сегнетоэлектрическая фаза. Значения G для разных полярных фаз жидких кристаллов приведены в таблице 1. Жидкие кристаллы NFLC-4-eut [65] и AFLC-036 [77] являются сегнетоэлектрическим и антисегнетоэлектрическим смектиком C^* соответственно.

Таблица 1: Параметр G для полярных фаз смектиков C^* .

Жидкий кристалл	G , м/В	T , °C
NFLC-4-eut	$3.0 \cdot 10^{-7}$	25
FerriLCM-1-B	$4.0 \cdot 10^{-7}$	55
AFLC-036	$2.0 \cdot 10^{-8}$	25
FerriLCM-1-B	$5.8 \cdot 10^{-8}$	27.5

Определить структуру и тип фаз косвенными экспериментальными методами при электрических полях $E_{cp1} < E < E_{cp2}$ не представляется возможным ввиду многообразия возможных упаковок ферриэлектрических фаз, возникающих в электрическом поле [46; 48], а использование метода резонансного рассеивания [130] требует специального синтеза по внедрению в молекулу атомов селена или серы [157; 158]. Согласно работам [46; 48; 155], диаграмма фазовых переходов $E - T$ может выглядеть весьма сложным образом (рисунок 1.17 а)).

Исходя из данных, представленных на рисунках 3.5, 3.6 и таблице 1, жидкокристаллическая смесь FerriLCM-1-B обладает следующей последовательностью фазовых переходов при $E = 0$: Cr \rightarrow 21.5°C \rightarrow SmC_{F12}* \rightarrow 40°C \rightarrow SmC_{F11}* \rightarrow 65°C \rightarrow SmC* \rightarrow 70°C \rightarrow SmC*+Iso \rightarrow 95°C \rightarrow Iso. Диапазон существования энантиотропной ферриэлектрической фазы с четырехслойной антисегнетоэлектрической упаковкой SmC_{F12}* - 18.5 °C, а ферриэлектрической фазы с трёхслойной упаковкой SmC_{F11}* - 15 °C. Суммарно, ферриэлектрические фазы существуют в температурном интервале 33.5 °C, включая комнатные температуры. Таким образом, впервые была получена жидкокристаллическая смесь, обладающая двумя широкотемпературными ферриэлектрическими фазами, одна из которых существует при комнатных температурах.

3.3 Выбор хиральных добавок для использования в трехкомпонентных жидкокристаллических смесях

Жидкокристаллическая смесь FerriLCM-1-B является двухкомпонентной. Используя подход, описанный в разделе 3.1, можно оптимизировать её характеристики. Для этого необходимо выбрать хиральные добавки, показанные на рисунке 3.2, которые в смеси с ВРР-65 индуцируют SmC* фазы с улучшенными свойствами (минимизация времен отклика и температур перехода в сегнетоэлектрическую фазу).

3.3.1 Определение концентраций хиральных соединений в смесях и обоснование выбора рассматриваемых соединений

Добавление хиральных соединений в ахиральные матрицы в концентрациях меньших, чем 20 мол. % позволяет сохранить практически неизменной вращательную вязкость [65; 142], величина которой определяется матрицей. Однако спонтанная поляризация, угол наклона молекул в смектических слоях, шаг геликоида (при наличии) и вращательная вязкость будут различны в зависимости от концентрации и молекулярного строения хиральной добавки. Например, спонтанная поляризация в зависимости от концентрации линейно возрастает (Рисунок 3.7 а)), а параметр $\gamma_\varphi/(\theta \cdot P_s)$ демонстрирует минимум в районе 20 масс. % (Рисунок 3.7 б) [142]. Концентрация хиральной добавки 5%, стандартно принятая для сравнения ее свойств, весьма сильно увеличивает данное соотношение из-за малости индуцируемой спонтанной поляризации.

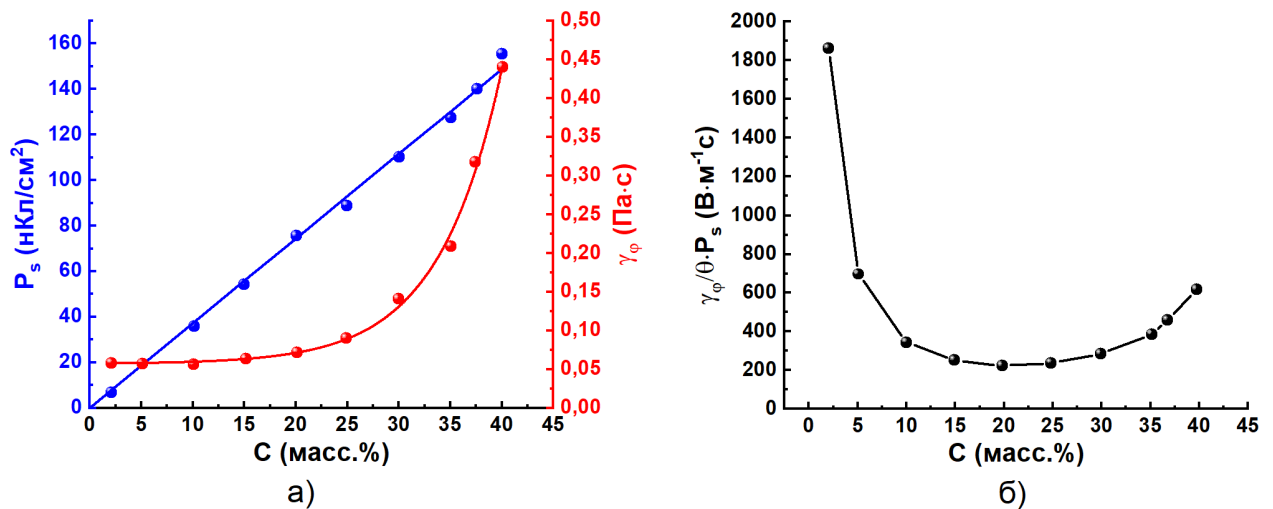


Рисунок 3.7 — Зависимости: а) спонтанной поляризации P_s и вращательной вязкости γ_φ ; б) параметра $\gamma_\varphi/(\theta \cdot P_s)$; от концентрации хиральной добавки при удалении от температуры фазового перехода в параэлектрическую фазу в 25 °С. Адаптировано из работы [146].

Хиральные соединения, перечисленные в начале главы (рисунок 3.2), являются симметричными производными терфенилдикарбоновой кислоты (алифатические хвосты слева и справа от терфенильного сердечника идентичны). Различие в их молекулярной структуре в следующем:

1. В смеси FerriLCM-1-B присутствует хиральная добавка FODTA-6, которая содержит у хирального центра группу $-\text{CF}_3$ и алифатическую группу $-\text{C}_6\text{H}_{13}$.
2. Добавка LUCH-6 отличается от FODTA-6 только заменой группы $-\text{CF}_3$ у хирального центра на группу $-\text{CH}_3$.
3. Добавка LACT-4 содержит вторую сложноэфирную группу $-\text{COO}-$ после хирального центра. Алифатическая группа $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ после сложноэфирной группы заменена на $-\text{C}_4\text{H}_9$ с целью сохранения количества атомов после терфенильного сердечника.
4. У добавки LACT-6 после второй сложноэфирной группы сохраняется алифатическая группа $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ (как у FODTA-6 и LUCH-6).
5. ViLACT-4 после второй сложноэфирной группы содержит второй хиральный центр $-\text{*CH}$ с группой CH_3 и алифатической группой $-\text{C}_4\text{H}_9$ (как у LACT-4).
6. ViLACT-6 после второй сложноэфирной группы содержит второй хиральный центр $-\text{*CH}$ с группой $-\text{CH}_3$ и алифатической группой $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ (как у FODTA-6, LUCH-6 и LACT-6).

Таким образом, сначала рассматривается замена трех атомов фтора у хирального центра на три атома водорода. Затем увеличивается длина алифатического хвоста молекулы из-за добавления второй сложноэфирной группы и второго хирального центра. Алифатическая группа у крайнего хирального центра либо $-\text{C}_4\text{H}_9$, либо $-\text{C}_6\text{H}_{13}$.

Были изготовлены 6 смесей, состав которых приведен в таблице 2. Все приведенные смеси являются бинарными, т.е. содержат ВРР-65 в качестве матрицы (86.7 мол.%) и по одному хиральному соединению (13.3 мол.%) в составе. Концентрация 13.3 мол.% все еще не увеличивает вращательную вязкость смеси, но существенно ближе к минимуму параметра $\gamma_\varphi/(\theta \cdot P_s)$, чем стандартная концентрация в 5 мол.%, используемая в ЖК смесях для сравнения хиральных соединений между собой [148]. В таблице 2 приведены составы разработанных смесей. Так как мольное соотношение во всех смесях одинаковое, в таблице указаны массовые проценты.

Таблица 2: Составы исследуемых смесей.

Добавка	Смесь FerriLCM-1-Dn, масс.%					
	-D0	-D1	-D2	-D3	-D4	-D5
ВРР-65	79.43	82.25	81.40	79.95	79.95	78.55
FODTA-6	20.57	-	-	-	-	-
ЛУСН-6	-	17.75	-	-	-	-
ЛАСТ-4	-	-	18.60	-	-	-
ЛАСТ-6	-	-	-	20.05	-	-
BiЛАСТ-4	-	-	-	-	20.05	-
BiЛАСТ-6	-	-	-	-	-	21.45

3.3.2 Сравнение характеристик смектической C^* фазы в двухкомпонентных смесях

Для всех шести смесей от FerriLCM-1-D0 до FerriLCM-1-D5 были измерены зависимости $P_s(T)$, $\theta(T)$ и $\gamma_\varphi(T)$. Чтобы установить тип полярной фазы и определить, возникла ли геликоидальная структура, измерялись зависимости $P(E)$, $\psi_d(E)$, $\tau_{0.1-0.9}(E)$. При наличии линейности поляризации и угла отклонения главной оптической оси в малых электрических полях, а также независимости времени переключения от поля, делался вывод об типе фазы наличия в смеси DHF-режима. Температуры фазовый переходов в смесях приведены ниже:

- FerriLCM-1-D0: Cr \rightarrow 20.1°C \rightarrow Cr + SmC*+ \rightarrow 42°C \rightarrow SmC* \rightarrow 115.4°C \rightarrow Параэлектрик. Режим DHF присутствует.
- FerriLCM-1-D1: Cr \rightarrow 9°C \rightarrow Cr + SmC*+ \rightarrow 45°C \rightarrow SmC* \rightarrow 115°C \rightarrow Параэлектрик. Режим DHF присутствует.
- FerriLCM-1-D2: Cr \rightarrow 20°C \rightarrow Cr + SmC*+ \rightarrow 48°C \rightarrow SmC* \rightarrow 116°C \rightarrow Параэлектрик. Режим DHF не наблюдается.
- FerriLCM-1-D3: Cr \rightarrow 17°C \rightarrow Cr + SmC*+ \rightarrow 45°C \rightarrow SmC* \rightarrow 120°C \rightarrow Параэлектрик. Режим DHF не наблюдается.
- FerriLCM-1-D4: Cr \rightarrow 20°C \rightarrow Cr + SmC*+ \rightarrow 46°C \rightarrow SmC* \rightarrow 119°C \rightarrow Параэлектрик. Режим DHF присутствует.
- FerriLCM-1-D5: Cr \rightarrow 32°C \rightarrow Cr + SmC*+ \rightarrow 66°C \rightarrow SmC* \rightarrow 118°C \rightarrow Параэлектрик. Режим DHF присутствует.

Все исследуемые смеси обладают широким диапазоном существования сегнетоэлектрической фазы, также во всех смесях наблюдается сильное переохлаждение (отсутствие фазового перехода в кристаллическую фазу при температурах ниже плавления). При учете переохлажденного состояния, диапазон составляет более 80 °С. Чтобы провести сравнение свойств смесей, а также оценить влияние молекулярного строения хиральных добавок, измеренные зависимости спонтанной поляризации и угла наклона молекул в смектических слоях были аппроксимированы уравнениями 3.2 и 3.3.

$$P_s = P_0(T_c - T)^{\beta_1} \quad (3.2)$$

$$\theta = \theta_0(T_c - T)^{\alpha_1} \quad (3.3)$$

где P_0 , θ_0 , β_1 и α_1 – параметры.

На рисунке 3.8 показаны измеренные и вычисленные по уравнениям 3.2 и 3.3 значения $P_s(T - T_c)$ и $\theta(T - T_c)$ для всех измеренных смесей. В таблице приведены параметры аппроксимаций и значения среднеквадратичных отклонений R^2 при аппроксимации.

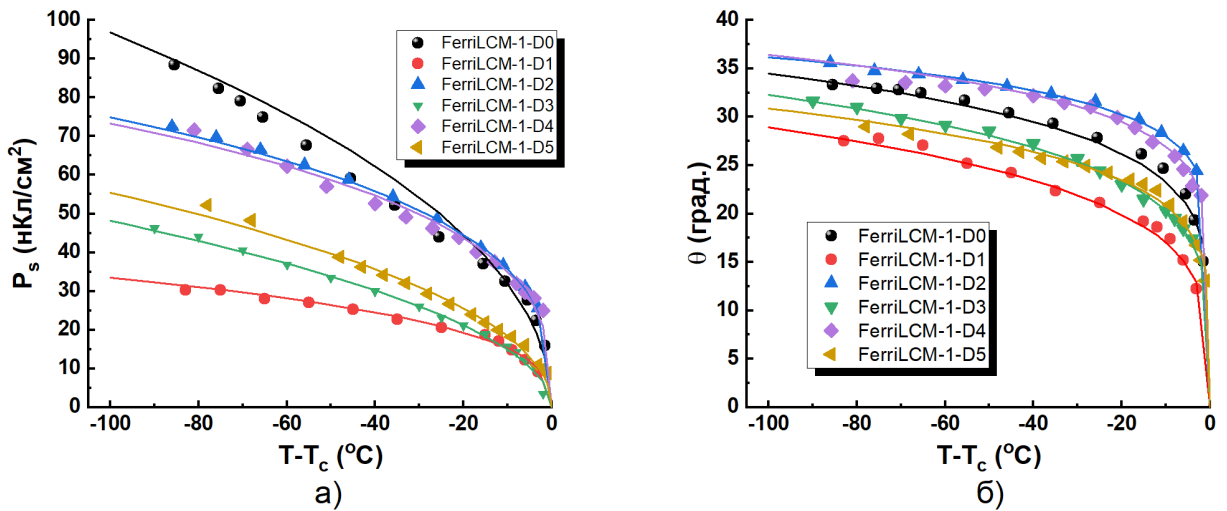


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости: а) спонтанной поляризации $P_s(T - T_c)$ и угла наклона молекул в смектических слоях $\theta(T - T_c)$.

Из приведенных значений видно, что смеси FerriLCM-1-D2 и FerriLCM-1-D4 имеют схожую по величине поляризацию (параметр P_0 равен 17.16 и 16.8 соответственно) и схожую температурную зависимость (параметр β_1 равен 0.32). Наибольшая величина спонтанной поляризации индуцируется в смеси FerriLCM-1-D0.

Таблица 3: Параметры аппроксимации $P_s(T - T_c)$ и $\theta(T - T_c)$ согласно уравнениям 3.2 и 3.3.

Смесь	P_0	β_1	$R_{P_s}^2$	θ_0	α_1	R_θ^2
FerriLCM-1-D0	10.61	0.48	0.98	15.77	0.17	0.98
FerriLCM-1-D1	6.99	0.34	0.99	10.03	0.23	0.99
FerriLCM-1-D2	17.16	0.32	0.99	21.8	0.11	0.99
FerriLCM-1-D3	4.6	0.51	0.99	12.84	0.20	0.99
FerriLCM-1-D4	16.8	0.32	0.98	19.99	0.13	0.98
FerriLCM-1-D5	6.08	0.48	0.99	14.10	0.17	0.99

Наибольшим углом θ и наименьшей температурной зависимостью также обладают смеси FerriLCM-1-D2 и FerriLCM-1-D4 (параметр θ_0 равен 21.8 и 19.99 соответственно, параметр β_1 равен 0.11 и 0.13 соответственно). Также по величине θ близка смесь FerriLCM-1-D0. Смеси FerriLCM-1-D1, FerriLCM-1-D3 и FerriLCM-1-D5 существенно уступают и по величине спонтанной поляризации, и по величине угла наклона молекул в смектических слоях.

Необходимо отметить, что уравнения 3.2 и 3.3 в данном случае используются только для удобства сравнения полученных свойств. Параметры α_1 и β_1 не будут иметь смысл критических индексов, которые в приближении среднего молекулярного поля должны быть равны 0.5 для описания фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик. В работе [159] показано, что применение данных уравнений с индексом 0.5 справедливо только в узком диапазоне температур (~ 2 °C) на удалении от T_c в 1.5 °C. Аппроксимация в диапазоне нескольких десятков градусов некорректна, так как уравнение 3.2 получено при разложении в ряд свободной энергии по параметру порядка в рамках теории Ландау. Разложение ограничивалось первыми двумя членами, чего недостаточно для аппроксимации значений в более широкий температурный интервал. В книге [160] получено уравнение 3.4, основанное на трех членах разложения, но оно становится громоздким и неудобным для анализа. В работе [161] предложен другой подход, а именно использование линейной аппроксимации критических индексов, вместо температурно-независимого приближения.

$$P_s = \alpha \sqrt{\frac{\alpha'_0(T - T_c)}{b}} \left(1 + \frac{\alpha'_0 c}{b^2} \right) (T - T_c) \quad (3.4)$$

Таким образом, в диссертации [159] были установлены рамки применимости уравнений 3.2 и 3.3 с критическими индексами 0.5, что соответствует приближению среднего поля. Параметры α_1 и β_1 в этой главе не являются критическими индексами и не свидетельствуют о неправильности описания фазового перехода сегнетоэлектрический жидкий кристалл-параэлектрическая фаза в рамках феноменологической теории Ландау и приближения среднего поля, а являются лишь удобными для сравнения величинами.

Для аппроксимации величины вращательной вязкости использовалось уравнение 3.5, полученное в работе [75]. Первая часть $a_\varphi \sin^2 \theta$ этого уравнения описывает линейную зависимость вращательной вязкости от температуры, что соответствует утверждению Де Жена об скольжении молекул по смектическому конусу без потенциального барьера [162]. Данное утверждение справедливо на удалении от температуры фазового перехода в 10-20 градусов. При большем удалении от температуры фазового перехода T_c начинает играть роль экспоненциальный член уравнения 3.5, так как молекулам не хватает энергии для преодоления потенциального барьера U_φ для движения по смектическому конусу без трения, что приводит к экспоненциальному росту вращательной вязкости на больших удалениях от температуры фазового перехода.

$$\gamma_\varphi = a_\varphi \sin^2 \theta \cdot e^{\frac{U_\varphi}{kT}} \quad (3.5)$$

где a_φ - постоянная, U_φ - потенциальный барьер, k - постоянная Больцмана.

На рисунке 3.9 а) показаны зависимости вращательной вязкости исследуемых смесей на одинаковом удалении от температуры фазового перехода. Параметры аппроксимации по уравнению 3.5 приведены в таблице 5. На рисунке 3.9 б) показаны зависимости времен отклика τ_φ , вычисленные при электрическом поле 5 В/мкм, согласно уравнению 1.9.

Наименьшей величиной потенциального барьера обладает смесь FerriLCM-1-D0, наибольшей - FerriLCM-1-D2 и FerriLCM-1-D4. В целом, наблюдается корреляция в пределах удлинения алифатической группы: $a_\varphi \uparrow$ при $U_\varphi \uparrow$. Наименьшим временем отклика τ_φ обладают FerriLCM-1-D0, FerriLCM-1-D5 и FerriLCM-1-D3.

В таблице 5 приведены все полученные данные, экстраполированные на комнатную температуру. Также в таблицу дополнительно внесен сравнительный эмпирический параметр $\gamma_\varphi T_{\text{SmC}^*} / (P_s \theta)^2$, где T_{SmC^*} - температура перехода

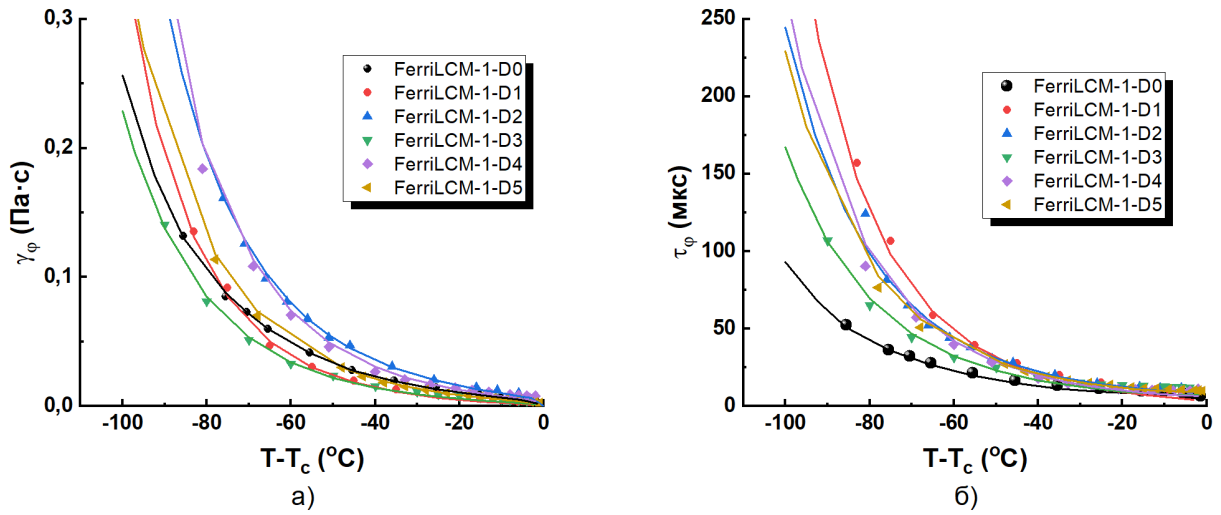


Рисунок 3.9 — Температурные зависимости: а) вращательной вязкости $\gamma_\phi(T - T_c)$; б) времени отклика $\tau_\phi(T - T_c)$, нормированной на $E = 5$ В/мкм.

Таблица 4: Параметры аппроксимации $\gamma_\phi(T - T_c)$, согласно уравнению 3.5.

Смесь	a_ϕ , Па·с	$U_\phi \cdot 10^{-20}$, Дж	$R_{\gamma_\phi}^2$
FerriLCM-1-D0	$1.1 \cdot 10^{-2}$	4.9	0.99
FerriLCM-1-D1	$4.5 \cdot 10^{-4}$	6.4	0.98
FerriLCM-1-D2	$2.2 \cdot 10^{-3}$	5.8	0.98
FerriLCM-1-D3	$1.7 \cdot 10^{-3}$	5.7	0.99
FerriLCM-1-D4	$7.1 \cdot 10^{-4}$	6.3	0.99
FerriLCM-1-D5	$1.6 \cdot 10^{-3}$	5.9	0.99

в сегнетоэлектрическую фазу при плавлении из кристалла. Чем меньше величина данного параметра - тем лучше смесь подходит для цели этой главы (выбора хирального компонента для улучшения свойств смеси FerriLCM-1-B).

Отчетливо видны уникальные свойства базовой смеси FerriLCM-1-D0, сочетающие в себе наилучшие значения по величинам спонтанной поляризации и времени отклика, а также один из наибольших углов наклона молекул в смектических слоях. Среди остальных смесей по величине спонтанной поляризации и углу наклона молекул в смектических слоях выделяются смеси FerriLCM-1-D2 и FerriLCM-1-D4. Наиболее перспективными для решения задач данной главы являются смеси FerriLCM-1-D3 и FerriLCM-1-D5. По сравнительному параметру $\gamma_\phi T_{SmC^*} / (P_s \theta)^2$, содержащему в себе все важные с практической точки зрения характеристики, отличаются смеси FerriLCM-1-D2 и FerriLCM-1-D4, содержащие хиральные добавки LACT-4 и BiLACT-4. Соответственно, эти хиральные добавки будут выбраны для изготовления трехкомпонентной смеси

Таблица 5: Сравнение экстраполированных свойств исследуемых смесей при $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Характеристика	FerriLCM -1-					
	-D0	-D1	-D2	-D3	-D4	-D5
P_s , нКл/см ²	93.2	32.5	73.2	47.4	72.4	54.1
θ , °	34.0	28.4	35.9	32.1	36.2	30.6
γ_ϕ , Па·с	0.18	0.22	0.36	0.20	0.45	0.28
T_{SmC^*} , °C	42	45	48	45	46	66
$\frac{\gamma_\phi \cdot T_{SmC^*}}{(P_s \theta)^2}$,	$7.49 \cdot 10^{-7}$	$1.15 \cdot 10^{-5}$	$2.53 \cdot 10^{-6}$	$3.80 \cdot 10^{-6}$	$3.00 \cdot 10^{-6}$	$6.66 \cdot 10^{-6}$
p_0	+	+	-	-	+	+

на основе FerriLCM-1-B. Для наглядности величины сравнительного параметра $\gamma_\phi T_{SmC^*} / (P_s \theta)^2$ приведены на рисунке 3.10.

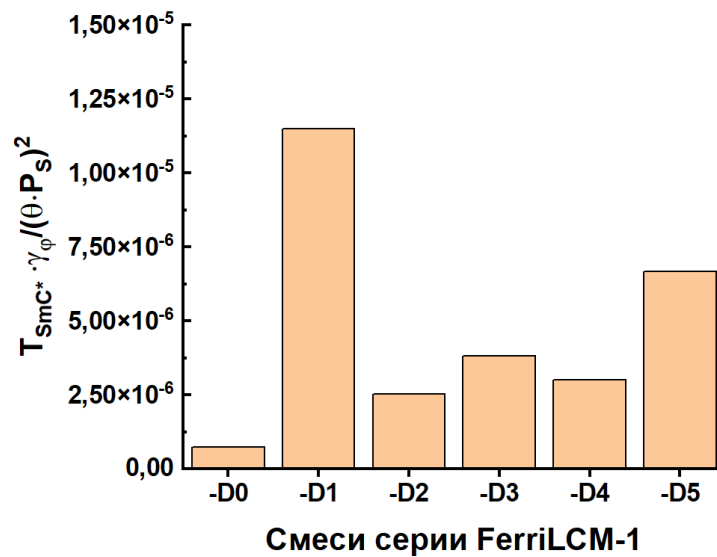


Рисунок 3.10 — Сравнение характеристик смесей FerriLCM-1-D0, FerriLCM-1-D1, FerriLCM-1-D2, FerriLCM-1-D3, FerriLCM-1-D4, FerriLCM-1-D5 при $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Хиральные добавки LACT-4 и BiLACT-4 индуцируют разные знаки волнового вектора в смесях (таблица 1). Можно ожидать, что трехкомпонентная смесь BPP-65 - FODTA-6 - LACT-4 будет обладать большим шагом геликоида, чем FerriLCM-1-B, а BPP-65 - FODTA-6 - BiLACT-4 – еще меньшим. Влияние на шаг геликоида в случае BiLACT-4 может быть сильнее, так как в бинарных смесях с ней преодолевается порог закручивания и наблюдался шаг геликоида, что свидетельствует о более сильной закручивающей способности, чем у LACT-4.

3.3.3 Анализ влияния молекулярного строения хиральных соединений на свойства смектических C^* жидких кристаллов

Использование фиксированной мольной концентрации хиральных добавок в одной и той же матрице позволяет сравнить молекулярное строение алифатического хвоста хиральных добавок между собой. Дополнительно предполагается, что имеет смысл сравнивать не алифатический хвост целиком, а разделив на участок с разными химическими группами непосредственно у молекулярного сердечника и алифатической группы после наиболее удаленного от молекулярного сердечника хирального центра. На рисунке 3.11 приведена иллюстрация этого деления. Сравнение будет осуществляться на основании данных, приведенных в таблицах 3, 4, 5.

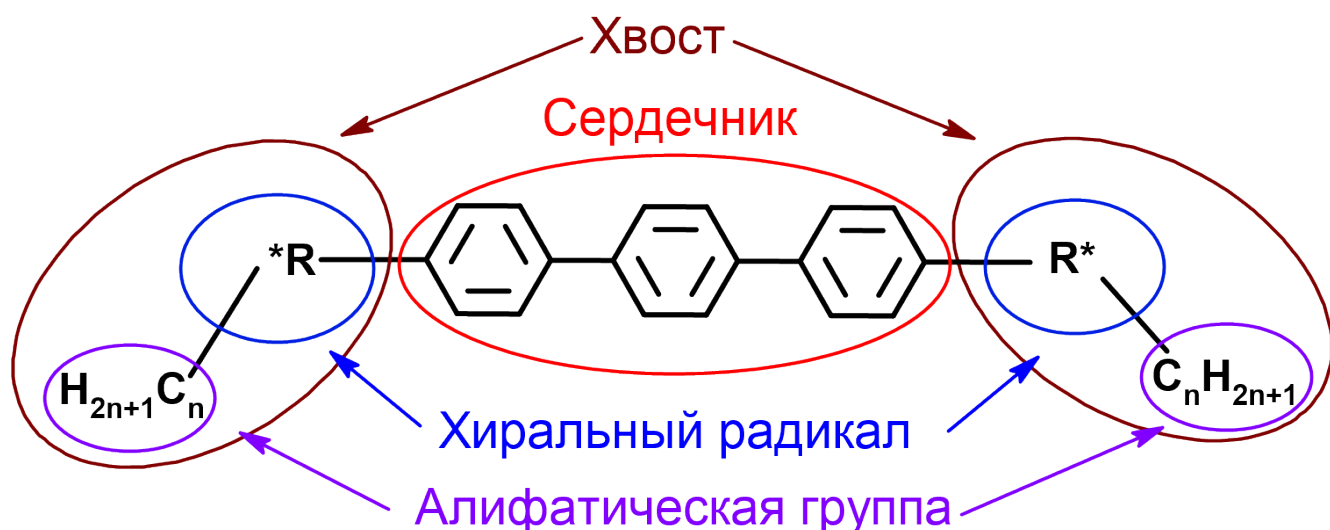


Рисунок 3.11 — Иллюстрация схематического деления хиральных молекул, используемых в диссертационной работе.

Можно выделить следующие пункты сравнения свойств:

1. Влияние замены группы $-CF_3$ на $-CH_3$ (FODTA-6 и LUCH-6);
2. Влияние увеличения длины алифатического хвоста молекулы при неизменной группе $-C_6H_{13}$ у хирального центра (LUCH-6, LACT-6, BiLACT-6);
3. Сравнение хиральных добавок одного строения, но с разной длиной алифатических групп $-C_4H_9$ и $-C_6H_{13}$ (LACT-4 и LACT-6, BiLACT-4 и BiLACT-6);

4. Сравнение молекул одинаковой молекулярной массы с разным количеством хиральных центров в алифатическом хвосте (ЛАСТ-6 и BiЛАСТ-4).

В целом наблюдаются следующие тенденции:

1. Замена группы $-\text{CF}_3$ на $-\text{CH}_3$ без дальнейших модификаций молекулы приводит к сильному снижению поляризации (на 65%) и уменьшению угла наклона молекул в смектических слоях (на 16%). Также сильно увеличивается пороговая концентрация $C_{\text{ch}}^{\text{th}}$ (уравнение 3.1) и уменьшается сама закручивающая способность [147], возрастает величина потенциального барьера U_{ϕ} . Таким образом, подтверждаются выводы, сделанные в работе [163]. Никаких преимуществ у добавки LUCH-6 перед FODTA-6 не наблюдается.

2. Добавление сложноэфирной группы $-\text{COO}-$ после первого хирального центра и последующее добавление второго хирального центра ведет к увеличению спонтанной поляризации (на 46% и 66% соответственно) относительно LUCH-6. Также можно сделать вывод о том, что влияние группы $-\text{COO}-$ на спонтанную поляризацию больше, так как второй хиральный центр приводит к увеличению поляризации только на 14% (при сравнении смесей ЛАСТ-6 и BiЛАСТ-6 между собой).

Для угла наклона молекул в смектических слоях тенденции похожи: рост на 13% и 8% относительно LUCH-6. Но добавление второго хирального центра приводит к уменьшению угла θ на 5%.

Для величины потенциального барьера U_{ϕ} наблюдается полная аналогия с углом наклона молекул: снижение U_{ϕ} на 11% и 8% относительно LUCH-6 и рост потенциального барьера у BiЛАСТ-6 на 3% относительно ЛАСТ-6.

3. Удлинение алифатической группы хвоста у хирального центра приводит к уменьшению спонтанной поляризации и угла наклона молекул в смектических слоях (на 35% и 11% для соединений ЛАСТ, на 25% и 15% для соединений BiЛАСТ). Такое поведение в гомологических рядах хиральных добавок уже наблюдалось ранее, например, для гомологов серии LUCH при длине алифатической группы более, чем бутиловой (рисунок 3.12).
4. В случае соединений ЛАСТ-6 и BiЛАСТ-4 в максимально одинаковых условиях сравнивается влияние дополнительного хирального центра,

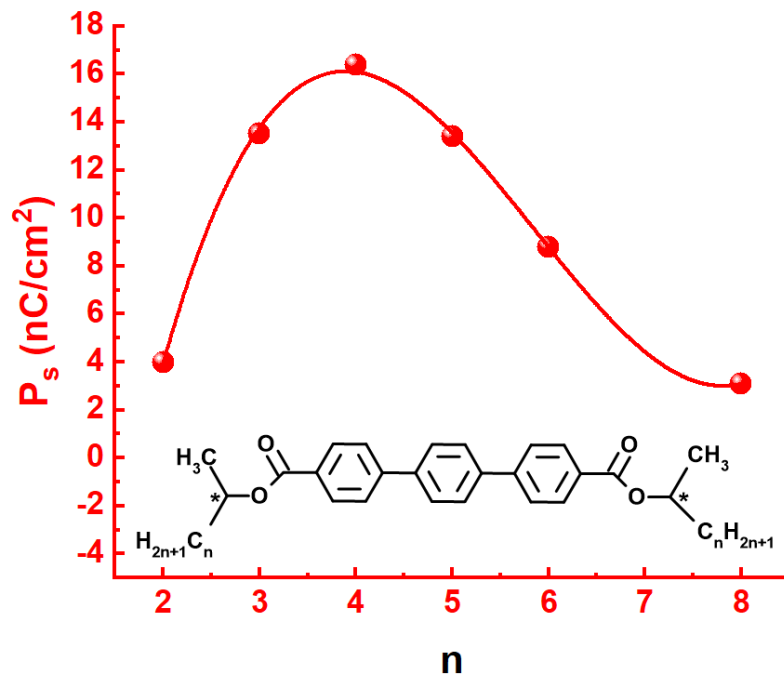


Рисунок 3.12 — Зависимость величины спонтанной поляризации от номера гомолога соединений LUCH при $T - T_c = 25$ °C. Адаптировано из работы [153].

полученного путем «расщепления» алифатической группы $-C_6H_{13}$. В работе [142] показано, что при расщеплении алифатической группы в хвосте нехирального соединения резко увеличивается вращательная вязкость. В рассматриваемом случае соединение было изначально хиральным, а добавление второго хирального центра приводит к увеличению вязкости более чем в два раза, при этом потенциальный барьер увеличивается на 10%. Поляризация увеличивается на 53%, а угол наклона молекул в смектических слоях – на 13%. Если использовать параметр $\gamma_\phi \cdot T_{SmC^*} / (P_s \theta)^2$ – то получается, что расщепление алифатической группы на дополнительный хиральный центр положительно влияет на свойства смеси (уменьшение параметра на 29%).

3.4 Оптимизированные характеристики ферриэлектрических фаз в трехкомпонентных жидкокристаллических смесях

По результатам раздела 3.3 для изготовления трехкомпонентной смеси на основе FerriLCM-1-B были выбраны две хиральные добавки: LACT-4 и BiLACT-4. Были сделаны две смеси: FerriLCM-1 и FerriLCM-1-V2, содержащие

в составе BPP-65/FODTA-6/LACT-4 и BPP-65/FODTA-6/BiLACT-4 соответственно. В смеси FerriLCM-1-B соотношение BPP-65/FODTA-6 равно 2.15, а соотношение BPP-65 к хиральным добавкам в смесях FerriLCM-1-D2 и FerriLCM-1-D4 составило 6.5. Таким образом, в трех разработанных трехкомпонентных смесях FerriLCM-1 и FerriLCM-1-V2 одинаковое мольное соотношение компонентов, а мольный состав смесей - 61.8 мол.% (BPP-65), 28.7 мол.% (FODTA-6), 9.5 мол.% (LACT-4 или BiLACT-4).

На рисунках 3.13 а) и б) показаны зависимости $P_s(T)$ и $\theta(T)$ для базового жидкого кристалла FerriLCM-1-B и модифицированных жидких кристаллов FerriLCM-1 и FerriLCM-1-V2.

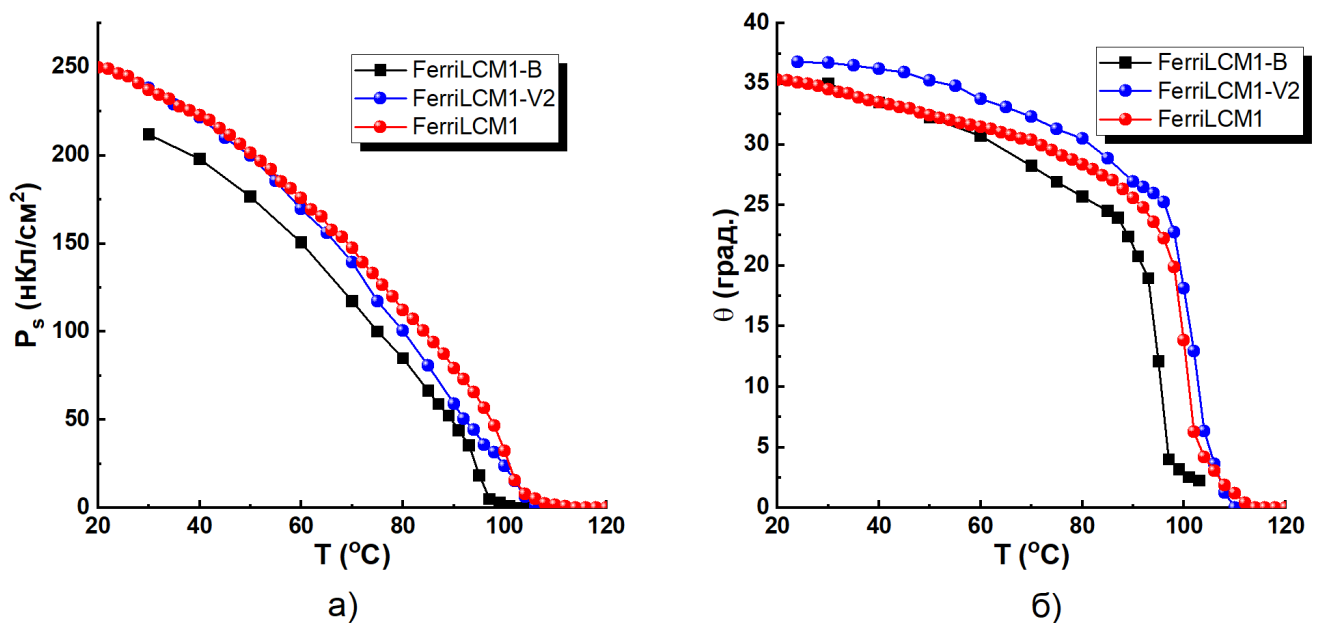


Рисунок 3.13 — Температурные зависимости: а) спонтанной поляризации P_s ; б) угла наклона молекул в смектических слоях θ .

Видно, что удалось увеличить спонтанную поляризацию на одинаковую величину в районе комнатных температур, основываясь на данных, приведенных в таблице 5. Величина угла наклона в смектических слоях в случае FerriLCM-1 не изменилась, а в FerriLCM-1-V2 возросла на $\sim 1.5^\circ$. Вполне возможно, поведение θ может быть не аддитивным и определяться более сложными процессами в многокомпонентных смесях, например конформационными.

На рисунке 3.14 показаны температурные зависимости вращательной вязкости γ_ϕ . Вращательная вязкость в смеси FerriLCM-1-V2 практически не изменилась относительно FerriLCM-1-B, а у смеси FerriLCM-1 снизилась. Такое поведение невозможно объяснить ввиду отсутствия теории, описывающей

поведение γ_φ в зависимости от концентрации даже одной хиральной добавки в смеси.

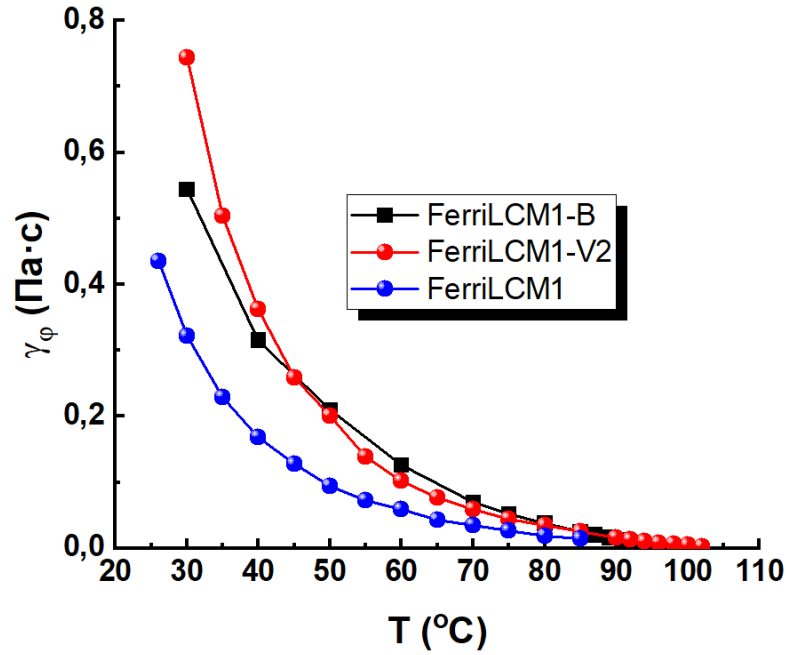


Рисунок 3.14 — Температурные зависимости вращательной вязкости γ_φ .

На рисунке 3.15 показаны зависимости критических полей от температуры. Видно, что FerriLCM-1-B и FerriLCM-1-V2 имеют большее сходство между собой, чем FerriLCM-1: наблюдаются два критических поля E_{cp1} и E_{cp3} при электрических полях меньших, чем с E_{cp2} . У FerriLCM-1 наблюдаются гораздо меньшие критические поля, и меньшая температура слияния пиков T_{merg} . Таким образом в этих смесях явно наблюдается температурный фазовый переход между двумя различными ферриэлектрическими фазами. Если для идентификации типа полярной фазы использовать параметр G (уравнение 1.5) и способ, описанный в разделе 3.2, можно предположить, что при $E < E_{cp1}$ наблюдается антисегнетоэлектрическая упаковка SmC_{Fi2}^* , а при $E < E_{cp3}$ наблюдается ферриэлектрическая упаковка SmC_{Fi1}^* .

Абсолютные значения критических полей тоже различны. Критическое поле (для СЖК) определяется формулой 3.6 [49]. Согласно этой формуле уменьшение шага геликоида p_0 ведет к увеличению критического поля.

$$E_c = \frac{\pi^2 K \sin^2 \theta q_0^2}{16 P_s} = \frac{\pi^4 K \sin^2 \theta}{4 P_s p_0^2} \quad (3.6)$$

Учитывая, что в FerriLCM-1-V2 две хиральные добавки с одинаковым знаком q_0 , а в FerriLCM-1 - с противоположным, можно утверждать, что от-

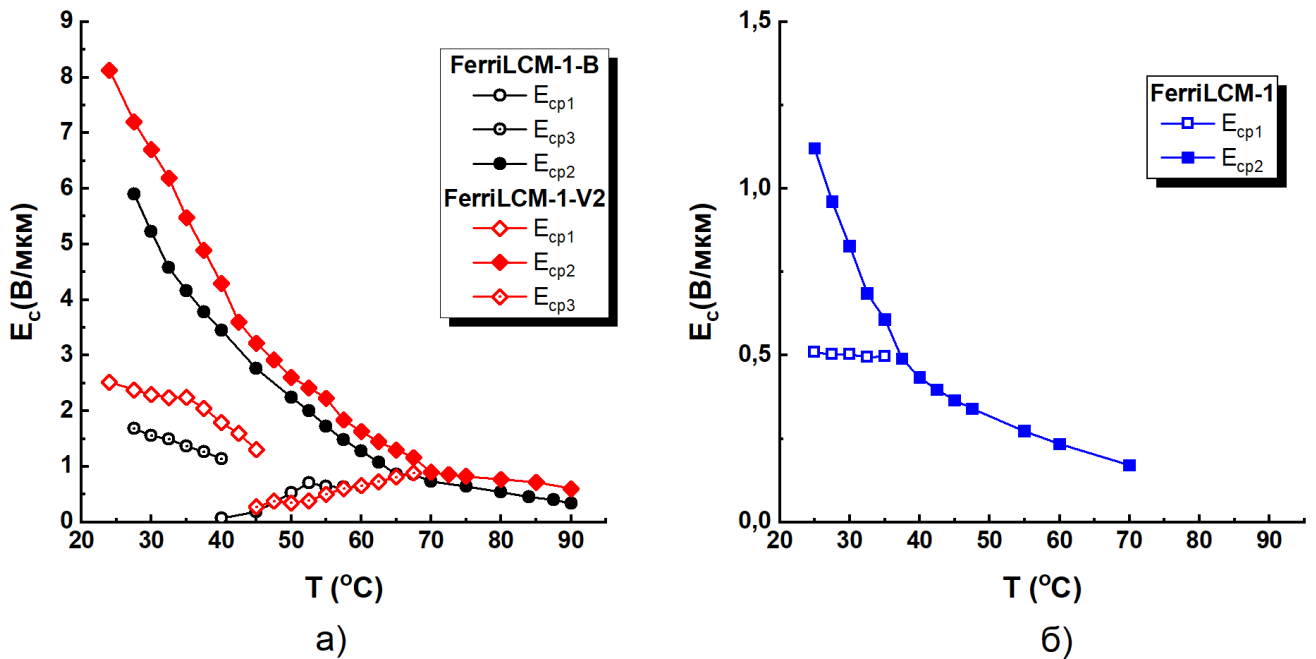


Рисунок 3.15 — Температурные зависимости критических электрических полей: а) для FerriLCM-1-B и FerriLCM-1-V2; б) для FerriLCM-1.

носительно базовой смеси FerriLCM-1-B увеличение всех E_c в FerriLCM-1-V2 может происходить из-за меньшего шага геликоида. Для FerriLCM-1 поведение E_c противоположное.

На рисунке 3.16 а) показана зависимость диэлектрической восприимчивости от температуры, измененная при $E = 0.1$ В/мкм. Видно, что как и в случае с E_c , сильно выделяется смесь FerriLCM-1. Величина χ для этой смеси при $T = 60$ °C почти в 3.5 раза выше, чем для остальных смесей. При этом, судя по величине и монотонному поведению χ в диапазоне температур от 20 °C до 60 °C, в этой смеси наблюдается только одна ферриэлектрическая фаза $\text{SmC}_{\text{F11}}^*$. Низкотемпературный экстремум $\chi(T)$ для FerriLCM-1-B и FerriLCM-1-V2 в диапазоне температур 40 °C - 60 °C подтверждает предположение о фазовом переходе между ферриэлектрическими упаковками по поведению $E_c(T)$. Ниже этого экстремума наблюдается фаза с гораздо меньшей величиной параметра G, Выше - с большей величиной. Сам экстремум связан с недостаточно низкой величиной электрического поля. Обычно при диэлектрической спектроскопии используются специальные диэлектрические мосты, которые позволяют измерять диэлектрическую проницаемость при напряженности электрического поля $\sim 10^{-3}$ В/мкм. Однако эти мосты не работают на частотах электрического поля менее 100 Гц и электрических полях более $\sim 10^{-1}$ В/мкм. В этой диссертации χ определялось методом интегрирования токов пе-

реполяризации, соответственно экстремум может быть связан с тем, что при напряженности поля 0.1 В/мкм измерение проводилось во время появления критического поля $E_{\text{срз}}$, что завысило значение χ в данном диапазоне температур.

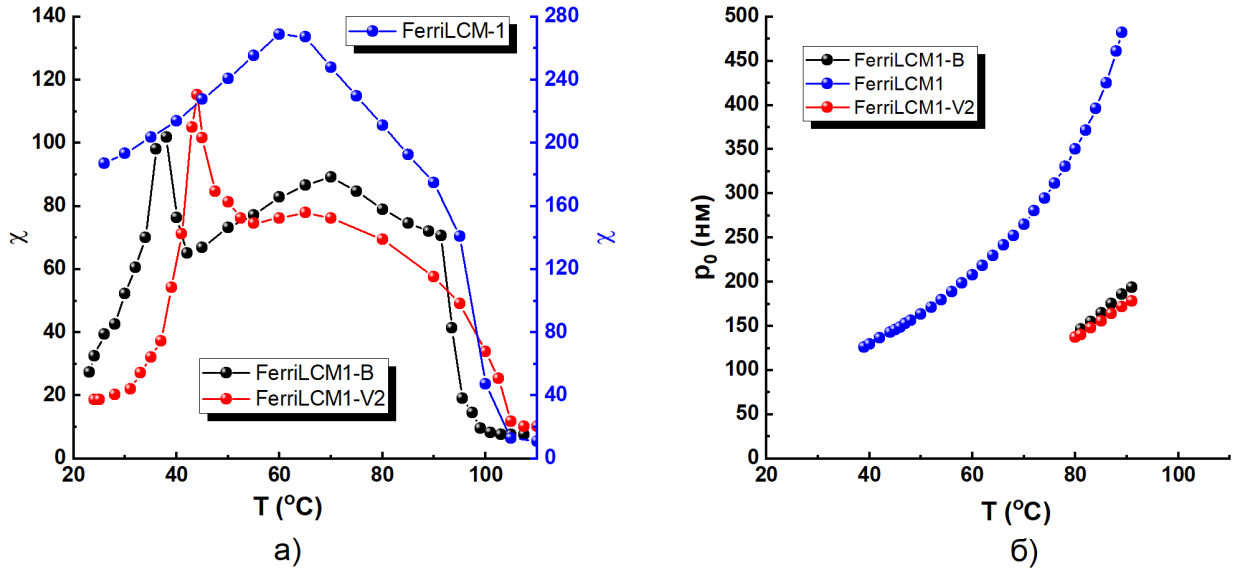


Рисунок 3.16 — Температурные зависимости: а) диэлектрической восприимчивости χ при $E = 0.1 \text{ В/мкм}$; б) шага геликоидальной структуры p_0 .

На рисунке 3.16 б) показаны зависимости шага геликоида от температуры для смесей FerriLCM-1-B, FerriLCM-1 и FerriLCM-1-V2. Видно, что все исследуемые жидкие кристаллы обладают субволновым шагом геликоида при комнатных температурах. В FerriLCM-1 шаг геликоида больше чем других рассматриваемых смесях из-за несовпадения знаков волновых векторов у FODTA-6 и LACT-4. В диапазоне, наблюдаемом экспериментально, добавление к FODTA-6 добавки BiLACT-4 не привело к существенному снижению p_0 у FerriLCM-1-V2, но вид температурных зависимостей $p_0(T)$ у FerriLCM-1-B и FerriLCM-1-V2 может существенно различаться, что приведет к тому, что при комнатных температурах p_0 у FerriLCM-1-V2 будет существенно меньше, чем у FerriLCM-1-B. Это косвенно подтверждается по видам зависимостей $E_c(T)$ и $\chi(T)$. Значение χ описывается формулой 3.7 [164]. В этом уравнении, как и в случае E_c (уравнение 3.6), присутствует q_0^2 . Однако в отличие от E_c , уменьшение шага геликоида ведет к снижению величины χ .

$$\chi = \frac{P_s^2}{2\varepsilon_0 K \sin^2 \theta q_0^2} + \chi_\infty \quad (3.7)$$

Таким образом, использование двух хиральных добавок с одним знаком q_0 в случае FerriLCM-1-V2 привело к уменьшению шага геликоида относительно FerriLCM-1-B, а наличие в составе FerriLCM-1 хиральной добавки ЛАСТ-4 привело к существенной раскрутке геликоида. В целом, различие в величинах $\chi(T)$ и $E_c(T)$ исследуемых смесей хорошо объясняется различием именно шага геликоида. Такое сравнение напрямую стало возможно благодаря тому, что удалось изготовить смеси, у которых $P_s(T)$ и $\theta(T)$ практически совпадают.

Стоит отметить, что в смеси FerriLCM-1-V2 переход между фазами $\text{SmC}_{\text{Fi2}}^* \rightarrow \text{SmC}_{\text{Fi1}}^*$ наблюдается при больших температурах, чем у FerriLCM-1-B согласно зависимостям и $\chi(T)$, и $E_c(T)$. Это может происходить только из-за поведения $p_0(T)$. Согласно работе [48], толщина смектического слоя l_0 составляет ~ 3.5 нм. Если угол φ между соседними смектическими слоями будет 22.5 градуса (что весьма много), в одном шаге геликоида обычного СЖК будет содержаться 16 смектических слоев, а p_0 будет равен 56 нм. Упаковка обычной антисегнетоэлектрической фазы (именно упаковка без учета геликоидальной структуры) будет 7 нм, фазы $\text{SmC}_{\text{Fi1}}^*$ - 10.5 нм, а $\text{SmC}_{\text{Fi2}}^*$ - 14 нм. Таким образом, при экстраполяции $p_0(T)$ смесей FerriLCM-1-B и FerriLCM-1-V2 на более низкие температуры шаг геликоида становится соизмерим по величине с размером смектических слоев или упаковкой различных фаз. Чтобы трехслойная упаковка фазы $\text{SmC}_{\text{Fi1}}^*$ образовала 1 шаг геликоида, требуется минимум 12 смектических слоев, а шаг будет 42 нм. В зависимости от вида экстраполяции (теорий, описывающих поведение $p_0(T)$ не существует), ограничение в 42 нм наступит как раз в диапазоне температур 40-50 °С, что может быть причиной переупаковки смектических слоев. Так как p_0 у FerriLCM-1-V2 меньше, чем у FerriLCM-1-B, то и фазовый переход $\text{SmC}_{\text{Fi2}}^* \rightarrow \text{SmC}_{\text{Fi1}}^*$ будет происходить при более высоких температурах.

Слабо исследованной в смектических C^* жидких кристаллах областью является поведение модуля упругости K . Теории, согласно которым получены уравнения 3.6 и 3.7, используют одноконстантное приближение для геликоидальной структуры СЖК $K = K_t \sin^2 \theta + K_b \cos^2 \theta$ при $K_t \simeq K_b$, где K_t - модуль упругости кручения, K_b - модуль упругости изгиба. По этой причине не совсем ясно, насколько справедливо определение K по приведенным формулам для ферриэлектрических фаз ввиду отсутствия учета "элементарной ячейки", образующей ферриэлектрическую фазу.

Подводя итог, в главе разработаны два трехкомпонентных смесевых жидких кристалла, сохранивших ферриэлектрическую фазу исходной смеси, но с целенаправленно модифицированными свойствами, а именно с измененным шагом геликоида и вращательной вязкостью.

3.5 Результаты главы 3

- Разработан новый класс смесевых ферриэлектрических жидкие кристаллов, основанный на смешивании компонентов, не обладающих полярными фазами.
- Впервые получены широкотемпературные жидкокристаллические ферриэлектрики, существующие при комнатных температурах (20 °С), с диапазоном существования более 80 °С.
- Разработаны ферриэлектрические жидкие кристаллы, в которых величина первого критического поля не зависит от температуры.
- Показано, что при удалении более чем на 20 °С от температуры фазового перехода в параэлектрическую мезофазу при концентрации хиральной добавки менее 15 мол.% величина вращательной вязкости определяется молекулярным строением хиральной добавки.

Глава 4. Электрооптические свойства широкотемпературных ферриэлектрических фаз жидких кристаллов

В предыдущей главе было показано, что в малых электрических полях $E < E_{\text{ср1}}$ и $E < E_{\text{ср3}}$ в жидкокристаллическом ферриэлектрике FerriLCM-1-B наблюдается линейная зависимость поляризации от электрического поля и существует субволновой шаг геликоидальной структуры. Чтобы проверить, какие электрооптические эффекты существуют в ферриэлектриках, необходимо определить, как ведут себя в электрическом поле $P(E)$, $\psi_d(E)$, $\tau_{0.1-0.9}(E)$. В этой главе проведено исследование двух разработанных смесей: FerriLCM-1-V2 и FerriLCM-1. FerriLCM-1-V2 обладает более широким температурным диапазоном существования четырехслойной антисегнетоэлектрической фазы $\text{SmC}_{\text{Fi2}}^*$, чем исходная смесь FerriLCM-1-B, а FerriLCM-1 - более широким температурным диапазоном существования трехслойной ферриэлектрической фазы $\text{SmC}_{\text{Fi1}}^*$.

4.1 Эффект ангармоничной деформации геликоида и квадратичный электрооптический эффект в ферриэлектрических жидких кристаллах

На рисунке 4.1 а) показана зависимость поляризации $P_s(E)$ и угла отклонения главной оптической оси $\psi_d(E)$ жидкого кристалла FerriLCM-1-V2 при $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$ и $55\text{ }^\circ\text{C}$. На рисунках 4.1 б) и 4.1 в) показаны зависимости диэлектрической восприимчивости $\chi_G(E)$ и времени электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$ при температурах $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$ и $55\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Видно, что при увеличении температуры с $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$ до $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$ очень сильно снижаются величины критических полей, что полностью соответствует рисунку 3.15 а). Угол отклонения главной оптической оси, так же как и поляризация, в малых электрических полях при обеих температурах линейен. Времена отклика демонстрируют независимость от величины электрического поля. Таким образом, можно утверждать, что в четырехслойной антисегнетоэлектрической фазе $\text{SmC}_{\text{Fi2}}^*$ и трехслойной ферриэлектрической фазе $\text{SmC}_{\text{Fi1}}^*$ обнаружен эффект ангармоничной деформации геликоида (DNF-эффект). Так-

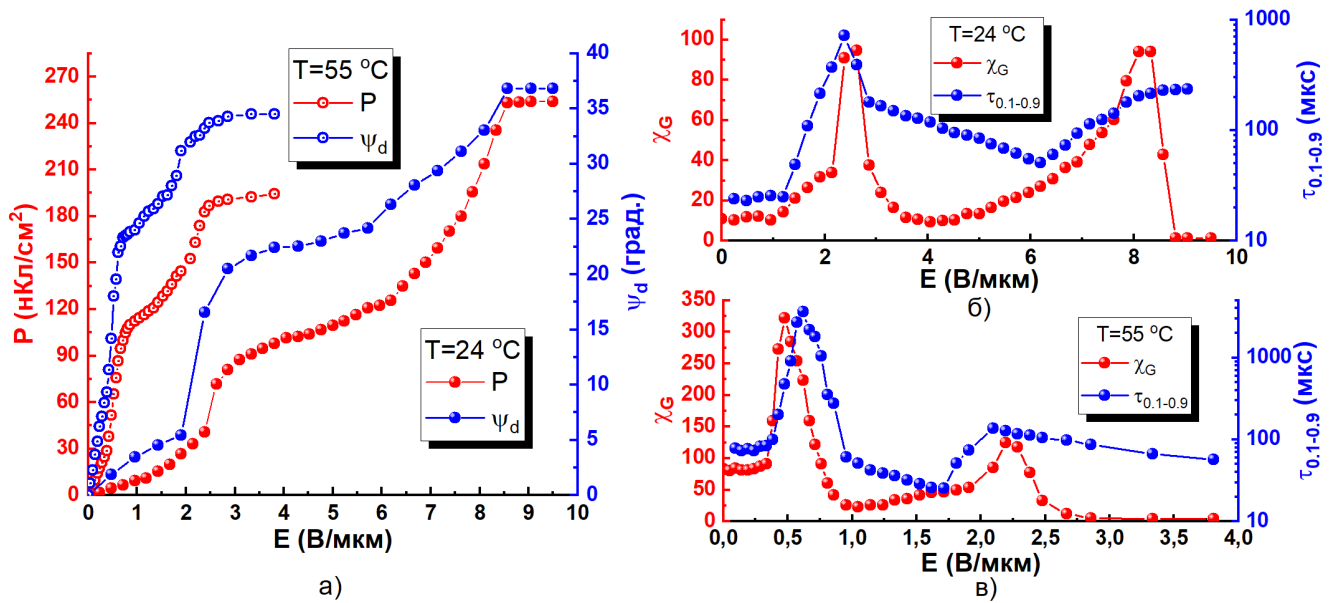


Рисунок 4.1 — Полевые зависимости FerricLCM-1-V2: а) поляризации P и угла отклонения главной оптической оси ψ_d , а также зависимости диэлектрической восприимчивости χ_G и времени электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$ при: б) $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$; в) $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$.

же в $\text{SmC}_{\text{F}12}^*$ время электрооптического отклика составляет 25 мкс, в то время как в $\text{SmC}_{\text{F}11}^*$ - 77 мкс. Увеличение времени отклика с ростом температуры не типично для DHF- эффекта в пределах одной полярной фазы, так как оно должно снижаться. Это следует из уравнения 1.9: с ростом температуры вращательная вязкость снижается сильнее, чем растет шаг геликоида (рисунки 3.14 и 3.16 б)). Экспериментально это показано, например, в работах [165; 166]. Таким образом, наличие фазового перехода между $\text{SmC}_{\text{F}12}^*$ и $\text{SmC}_{\text{F}11}^*$, зафиксированного по зависимостям $E_c(T)$ и $\chi(T)$, подтверждается по электрооптическим измерениям.

Между пороговыми полями $E_{\text{ср}1}$ и $E_{\text{ср}2}$ время отклика линейно снижается при увеличении напряженности приложенного поля, что не соответствует движению молекул по смектическому конусу (рисунок 1.10), так как текущее значение поляризации не достигает величины P_s , как видно из рисунка 4.1. В работе [93] утверждается, что первый порог может соответствовать разрушению геликоидальной упаковки, а второй порог - переупаковке молекул из многослойных "элементарных ячеек" ферриэлектрика в классический пространственно-однородный смектик SmC^* .

На рисунке 4.2 а) показана зависимость поляризации $P(E)$ и угла отклонения главной оптической оси $\psi_d(E)$ жидкого кристалла FerricLCM-1 при $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, а на рисунке 4.2 б) - зависимости диэлектрической восприимчи-

ности $\chi_G(E)$ и времени электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}(E)$. Видно, что у FerriLCM-1 при $E < E_{cp1}$, как и у ФЖК FerriLCM-1-V2, обнаруживается DHF-эффект, так как $\tau_{0.1-0.9}$ постоянно в диапазоне полей < 0.3 В/мкм.

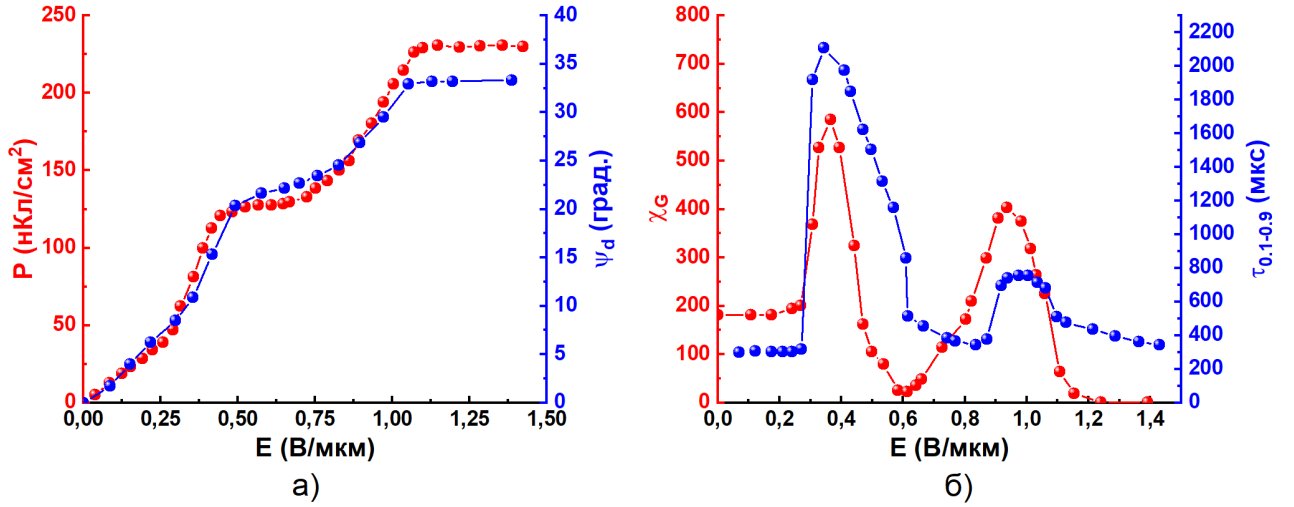


Рисунок 4.2 — Полевые зависимости FerriLCM-1 при $T = 30$ °C:

- а) поляризации P и угла отклонения главной оптической оси ψ_d ;
 б) диэлектрической восприимчивости χ_G и времени электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$.

Для дальнейших исследований был выбран жидкий кристалл FerriLCM-1. Для практического применения в области фазовой модуляции света в DHF-эффекте необходимы следующие качества: низкие управляющие напряжения и большая величина электроуправляемого двулучепреломления Δn_{eff}^E . Последняя величина, согласно уравнениям 1.4 - 1.6 зависит от параметра G , содержащего соотношение χ_G/P_s . Чем больше эта величина, тем чувствительней материал к электрическому полю. Величина χ_G у FerriLCM-1 примерно в 10 раз выше, чем у FerriLCM-1-V2, а величины критических полей, ограничивающих область существования DHF-эффекта, в 5 раз меньше, благодаря чему этот ЖК перспективен для практического использования в низковольтных электрооптических модуляторах.

На рисунке 4.3 приведены формы управляющего напряжения, применяемые в этой главе. Сигнал +- использовался в предыдущей главе как наиболее удобный для описания основных характеристик полярных фаз смектиков S^* . Сигнал +0-0 удобен для использования в электрооптических устройствах, так как обеспечивает режим безгистерезисного переключения в режиме V-shape. Сигнал в форме треугольника используется для измерения петель гистерезиса, а синус - стандартный сигнал для диэлектрической спектроскопии.

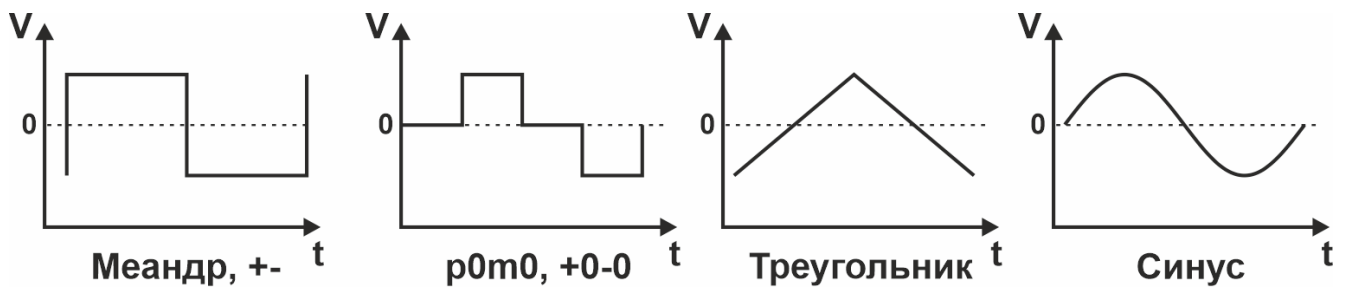


Рисунок 4.3 — Формы управляющего напряжения, используемые для исследований полярных смектических S^* жидких кристаллов.

В работах [43; 123; 167] были показаны петли диэлектрического гистерезиса, соответствующие ферриэлектрической фазе. Однако, в отличие от модельного представления, показанного на рисунке 1.2, петли не "смыкаются" при переходе от петли при малых электрических полях к петле при больших электрических полях. Это связано с тем, что авторы использовали слишком высокую частоту электрического поля, при которой моменты сил вязкого трения начинают искажать форму петли гистерезиса [168]. В работе [97] показано, что статическая частота для верного определения формы петли гистерезиса достигается при $f \ll 0.1$ Гц. Критерий статической зоны - величина коэрцитивной силы E_{cor} должна перестать зависеть от частоты электрического поля. На рисунке 4.4 а) показаны петли гистерезиса, измеренные при разных частотах и температурах.

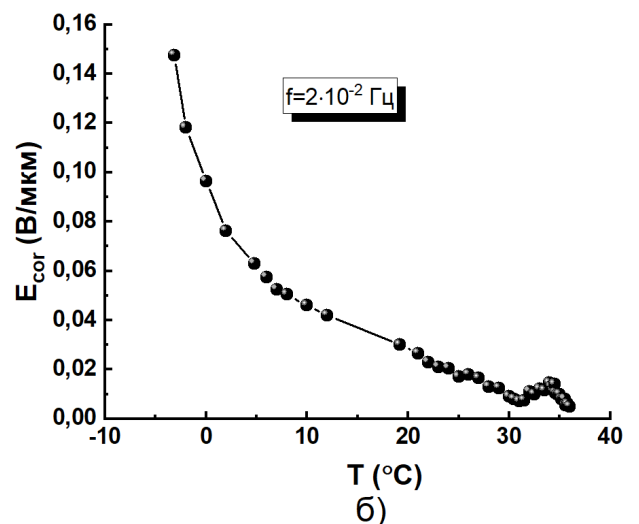
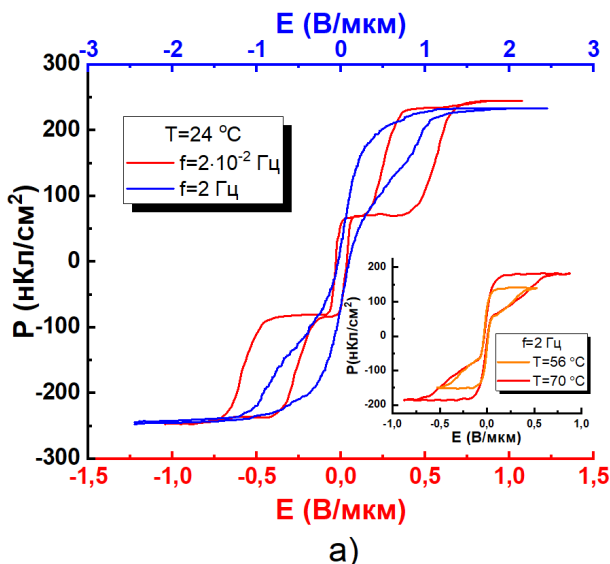


Рисунок 4.4 — Диэлектрические характеристики FerriLCM-1: а) петли гистерезиса при $T = 24$ °C на частоте треугольного сигнала 20 мГц и 2 Гц. На вставке к рисунку показаны петли гистерезиса при температурах 56 °C и 70 °C; б) Температурная зависимость коэрцитивной силы E_{cor} центральной петли.

На рисунке 4.4 а) видно, что при $f = 2 \cdot 10^{-2}$ Гц петля гистерезиса FerriLCM-1 соответствует модельной, а при частоте $f = 2$ Гц петля похожа на показанные в работах [43; 167]. При этом величина E_{cor} становится больше в 2 раза. При частоте в 2 Герца форма петли не изменяется ни при температуре 56 °С, ни при 70 °С. На рисунке 4.4 б) показана температурная зависимость E_{cor} . Согласно этому измерению, ферриэлектрическая фаза существует даже при $T = -3$ °С.

В ферриэлектрическом ЖК FerriLCM-1 обнаружена безгистерезисная непрерывная модуляция светопропускания в режиме V-shape (рисунок 4.5), как и в сегнетоэлектрической C^* фазе [89]. Измерение выполнено при использовании формы сигнала $+0-0$, $d = 2.3$ мкм, $T = 24$ °С. В отличие от материалов, описанных в работах [103–105; 169], FerriLCM-1 способен обеспечивать безгистерезисное переключение на частотах не менее 360 Гц при напряжении до ± 3.5 В, а не только на частотах в диапазоне 1-10 Герц [103–105; 169].

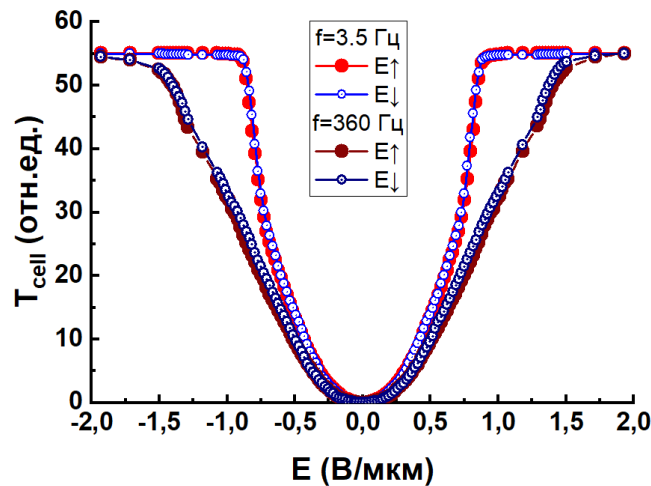


Рисунок 4.5 — Электрооптическое переключение FerriLCM-1 в безгистерезисном режиме V-shape. Толщина слоя $d = 2.3$ мкм, галогеновая лампа, $T = 24$ °С.

В литературном обзоре отмечалось, что одно из основных свойств ДНФ-эффекта - независимость времени отклика от толщины слоя. Это позволяет обеспечивать многоволновый фазовый сдвиг ($\Delta\Phi > 2\pi$), сохраняя типичные для СЖК времена переключения. Такая модуляция может использоваться при решении задач гипер- и мультиспектрального анализа[91]. На рисунке 4.6 а) показано измерение светопропускания T_{cell} слоя FerriLCM-1 толщиной $d=107$ мкм. Видно, что при электрических полях $E < 0.7$ В/мкм обеспечивается фазовый

сдвиг в 8π . В СЖК NFLC-4-eut [65] такой же фазовый сдвиг обеспечивается при электрических полях $E \sim 3$ В/мкм, а при $E \sim 0.7$ В/мкм фазовый сдвиг не достигает даже π . В СЖК FLC-576A [90] фазовый сдвиг в 6π достигается при электрическом поле 1.125 В/мкм. Если посчитать управляющие напряжения, необходимые для достижения фазового сдвига в 6π для трех упомянутых жидких кристаллов, то FerriLCM-1 окажется самым низковольтным материалом (53,5 В), против 120 В у NFLC-4-eut и 146 В у FLC-576A.

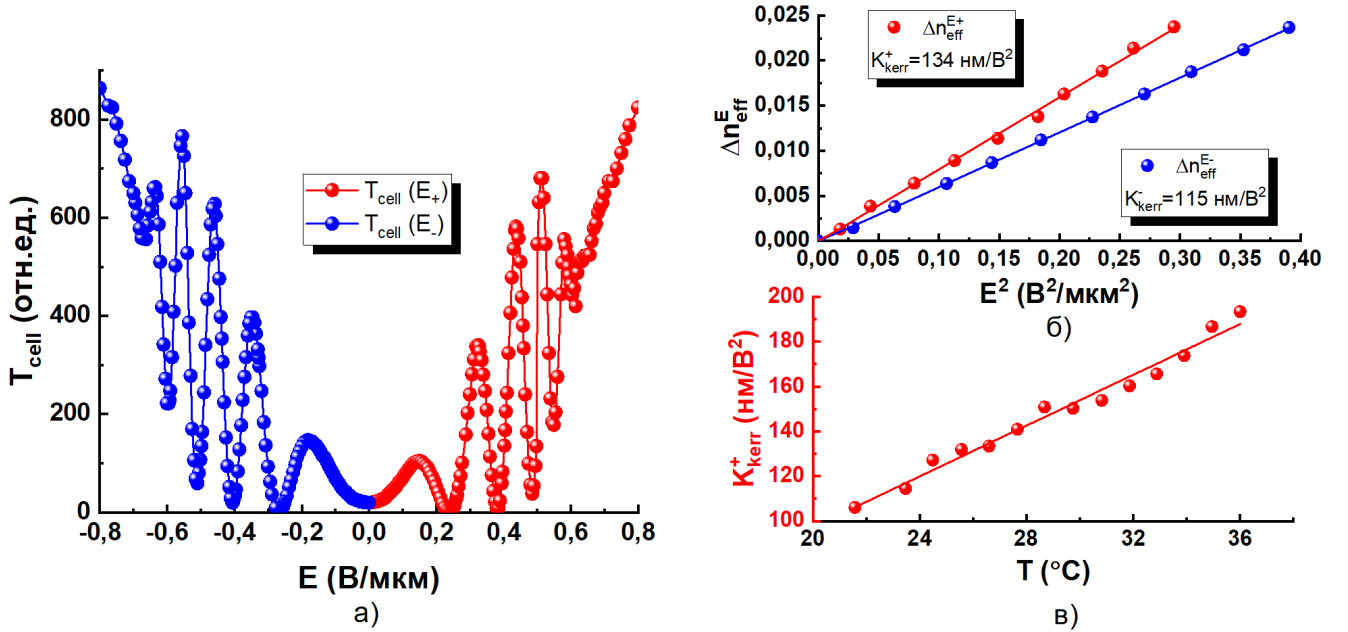


Рисунок 4.6 — Электрооптические характеристики FerriLCM-1:

а) светопропускание $T_{\text{cell}}(E)$ на разные полярности сигнала управляющего напряжения, $\beta = 0^\circ$ между скрещенными поляризатором и анализатором.

Частота управляющего сигнала $f = 3.6$ Гц, $\lambda = 532$ нм, $d = 107$ мкм, $T = 24$ °С; б) вычисленные значения Δn_{eff}^E . Экспериментальные точки соответствуют экстремумам зависимости $T_{\text{cell}}(E)$; в) температурная зависимость коэффициента Керра K_{kerr}^+ в режиме DHF при $E < E_{\text{cp1}}$.

По положениям экстремумов светопропускания была определена величина электроуправляемого двулучепреломления Δn_{eff}^E на рисунке 4.6 б) и, так как зависимость Δn_{eff}^E оказалась квадратичной по электрическому полю, была определена величина коэффициента ориентационного эффекта Керра K_{kerr} . Коэффициент K_{kerr} различен при реакции на разные знаки электрического поля. При реакции ФЖК на положительную полярность сигнала $K_{\text{kerr}} = 134$ нм/В², а на отрицательную полярность - $K_{\text{kerr}} = 115$ нм/В². Такое асимметрич-

ное переключение ранее фиксировалось в ферриэлектрических фазах жидких кристаллах [170].

На рисунке 4.6 в) показана величина K_{kerr} в зависимости от температуры. Коэффициент ориентационного эффекта Керра растет с увеличением температуры, что типично для полярных фаз СЖК [59] и подчеркивает отличие ориентационного эффекта Керра в SmC^* и классического электронного эффекта Керра. Однако уже при комнатной температуре FerriLCM-1 обладает величиной K_{kerr} такой же, как у СЖК FLC-618 при $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ [59].

4.2 Влияние формы сигнала и частоты электрического поля на свойства ферриэлектрического жидкого кристалла

В работе [68] показано, что электрооптические и диэлектрические характеристики СЖК различаются в зависимости от формы управляющего напряжения. Для ферриэлектрических жидких кристаллов таких исследований не проводилось. Основные характеристики, такие как $P_s(T)$, $\theta(T)$, $\gamma_\phi(T)$, измеряются на форме сигнала $+-$, а время свободной релаксации $\tau_{0.1-0.9}^{\text{off}}$ измеряется при сигнале $+0-0$.

На рисунке 4.7 а) показаны зависимости $P(E)$ и $\psi_d(E)$, измеренные при $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 57 \text{ мкм}$. Частота сигнала $+-$ составила 2 Гц, а $+0-0$ - 1 Гц. Выбор частоты обусловлен тем, что при таких частотах для выбранных форм сигнала время действия электрического поля на жидкий кристалл будет одинаковым, что видно на рисунке 4.3.

В малых электрических полях $P(E)$ и $\psi_d(E)$ линейны, а величины E_{cp1} практически одинаковы. Основное различие - в величинах вторых критических полей E_{cp2} . Использование сигнала $+0-0$ приводит к большей величине E_{cp2} , чем при сигнале $+-$. Скачок поляризации, сопровождающий критическое поле при сигнале $+-$ гораздо более выражен, в то время как при сигнале $+0-0$ он сильнее "размазан" по электрическому полю. Также существенно различается величина $\psi_d(E)$ в диапазоне полей $E_{\text{cp1}} < E < E_{\text{cp2}}$.

Время электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}^{\text{on}}$ при критических полях существенно больше, чем у $\tau_{0.1-0.9}$. Такое поведение может объясняться тем, что при использовании сигнала $+-$ переключение происходит из состояния $-\psi_d(E)$

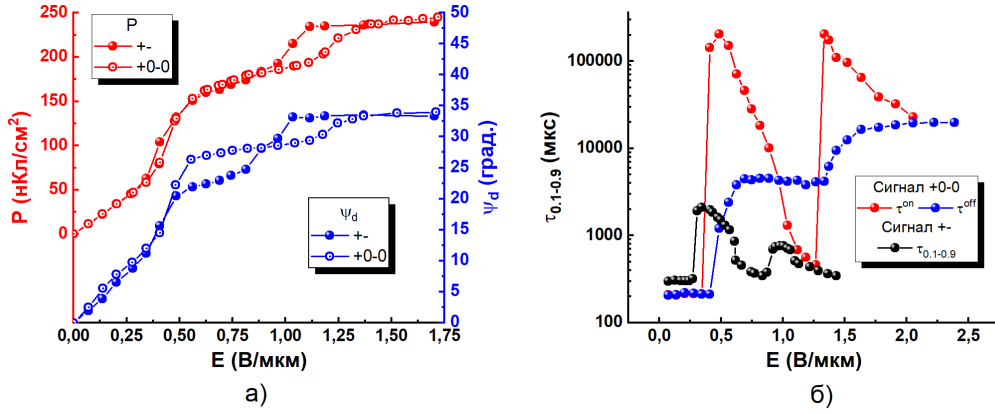


Рисунок 4.7 — Сравнение зависимостей параметров FerriLCM-1 от электрического поля при одинаковой длительности электрического импульса сигналов +- (2 Гц) и +0-0 (1 Гц) при $T = 30$ °С, $d = 57$ мкм: а) поляризации P и угла отклонения главной оптической оси ψ_d ; б) Времени включения $\tau_{0.1-0.9}^{on}$ и выключения $\tau_{0.1-0.9}^{off}$ при сигнале +0-0 и времени $\tau_{0.1-0.9}$ при сигнале +-.

в состояние $+\psi_d(E)$, в то время при сигнале +0-0 переключение либо от $+\psi_d(E)$, либо от $-\psi_d(E)$ происходит в виде свободной релаксации деформированной геликоидальной структуры в исходную при $E=0$ (рисунок 1.4). В этом случае могут активироваться медленные процессы, не наблюдаемые при постоянном воздействии электрического поля. Времена отклика $\tau_{0.1-0.9}^{off}$ показывают, что у ферриэлектрических фазах наблюдаются не два времени релаксации, как показано на рисунке 1.8, а три: релаксации геликоидальной структуры ферриэлектрика ($E < E_{cp1}$), релаксации промежуточной ферриэлектрической упаковки ($E_{cp1} < E < E_{cp2}$) и релаксации однородной структуры смектика C^* ($E_{cp2} < E$).

На рисунке 4.8 а) показана частотная дисперсия критических полей для форм сигнала +- и +0-0. В целом, кроме различия в величинах критических полей, поведение весьма схожее. Однако в отличие от дисперсии E_c в СЖК [165; 171], у ФЖК наблюдается гораздо более сильная низкочастотная дисперсия и E_{cp1} , и E_{cp2} . Сильная дисперсия E_{cp1} начинается как и у СЖК, при частотах более 1 кГц. Стоит отметить, что, дисперсия критического поля в частотном диапазоне до килогерца, где $\chi \sim \text{const}$, не следует ни из каких теоретических представлений, хотя наблюдается в эксперименте.

На рисунке 4.8 б) показана дисперсия диэлектрической восприимчивости $\chi(f)$ для разных форм управляющего сигнала. Для прямоугольной формы сигнала +- величина диэлектрической восприимчивости в области Голдстоунов-

ской моды χ_G несколько больше ($\chi_G \sim 110$), чем для других форм напряжения, где $\chi_G \sim 100-105$. Это может быть связано с тем, что при форме сигнала $+-$ отсутствует свободная релаксация и ЖК переключается исключительно вынуждено. Характеристическая частота дисперсии $f_c = 5$ кГц для формы сигнала $+-$ в 2 раза больше, чем для сигнала $+0-0$. Это согласуется с разницей в длительности воздействия электрического поля на жидкий кристалл для этих сигналов.

Кроме дисперсий критических полей и диэлектрической восприимчивости, в SmC^* наблюдается дисперсия времен электрооптического отклика [165; 171]. Благодаря наличию зависимости $\tau_{0.1-0.9}(f)$ можно использовать SmC^* при частотах, вплоть до субмегагерцового диапазона [17]. На рисунке 4.9 а) показана дисперсия времени включения $\tau_{0.1-0.9}^{\text{on}}(f)$ и выключения $\tau_{0.1-0.9}^{\text{off}}(f)$ при сигнале $+0-0$ и времени $\tau_{0.1-0.9}$ при сигнале $+-$. Времена $\tau_{0.1-0.9}^{\text{on}}$ и $\tau_{0.1-0.9}^{\text{off}}$ характеризуются весьма сильной дисперсией: они снижаются почти в 3 раза при увеличении частоты с 0.3 Гц до 500 Гц, тогда как на сигнале $+-$ при увеличении частоты от 0.1 до 1000 Гц времена снижаются лишь на 30%. Получается, что при увеличении частоты управляющего напряжения все медленные процессы перестают наблюдаться, поэтому кристалл, начинает переключаться быстрее. Таким образом, просто увеличивая частоту приложенного к ЖКФ поля в периодическом режиме, можно существенно сократить времена электрооптического отклика.

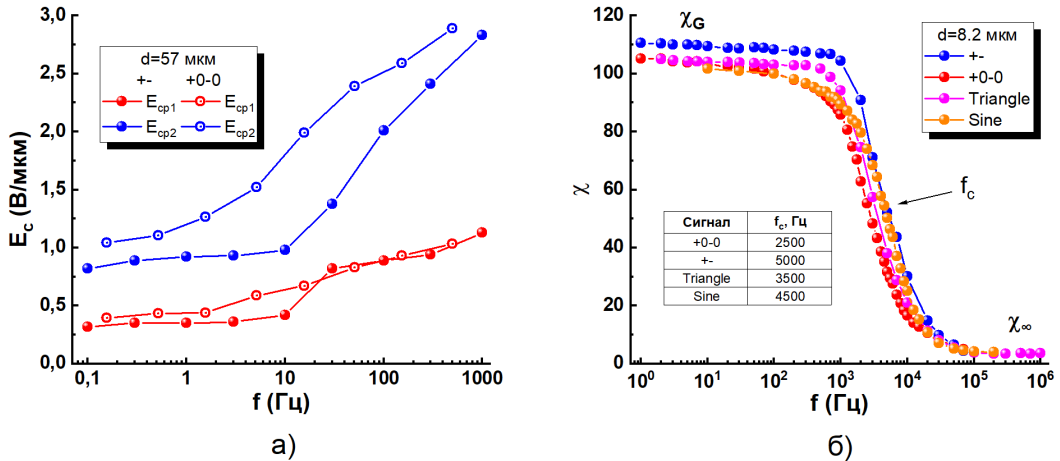


Рисунок 4.8 — Частотные дисперсии параметров FerriLCM-1: а) критических полей E_{cp1} и E_{cp2} для сигналов $+-$ и $+0-0$ при $T = 30$ °С; б) диэлектрической восприимчивости $\chi(f)$ от частоты электрического поля f для разных форм управляющих сигналов. $T = 23$ °С, $d = 8.2$ мкм.

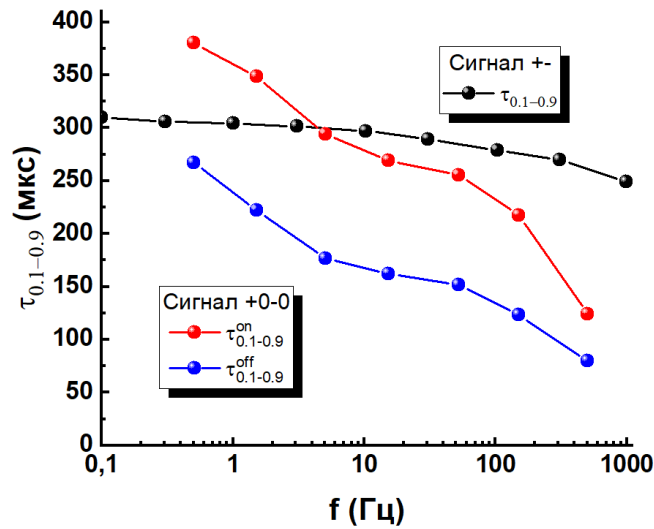


Рисунок 4.9 — Частотная дисперсия времен электрооптического отклика FerricLCM-1, измеренных для сигналов +/- и +0-0 при $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $d = 57\text{ }\mu\text{m}$.

4.3 Влияние толщины слоя ферриэлектрического жидкого кристалла на электрооптические свойства

В работах [69; 172–174] показано, что характеристики сегнетоэлектрических жидких кристаллов весьма сильно зависят от толщины слоя d из-за влияния поверхности. Для ФЖК FerricLCM-1 были изготовлены ячейки следующих толщин d : 1.85 мкм, 8.2 мкм, 11.4 мкм и 57 мкм. На рисунке 4.10 показаны зависимости $P(E)$ и $\chi(E)$ для ячеек с толщиной 1.85 мкм и 57 мкм.

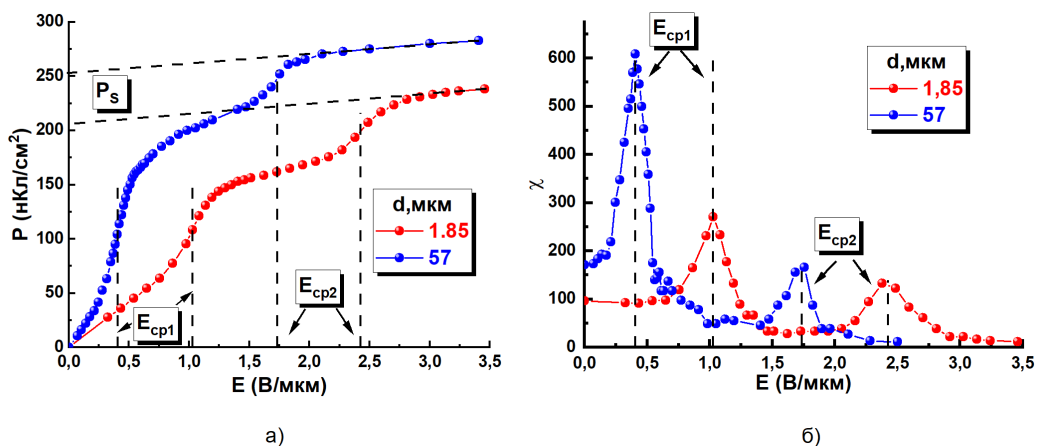


Рисунок 4.10 — Полевые зависимости: а) поляризации $P(E)$; б) диэлектрической восприимчивости $\chi(E)$ для ячеек с FerricLCM-1 толщиной 1.85 мкм и 57 мкм. $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$, +0-0, $f = 1\text{ Гц}$.

Отчетливо видно, что с ростом толщины слоя увеличиваются P_s и χ , а величина критических полей уменьшается. Отдельно стоит отметить, что в более тонких слоях ЖК критическое поле E_{cp2} гораздо более выражено, чем в толстых слоях. Отношение максимальных значений диэлектрической восприимчивости при критических полях E_{cp1} и E_{cp2} для $d = 57$ мкм составляет $608/168 \approx 3.6$, а для $d = 1.85$ мкм - $266/132 \approx 2$.

Для ячеек толщиной 1.85 мкм, 11.4 мкм и 57 мкм измерены зависимости $P(E)$ в диапазоне частот от 1 Гц до 500 Гц и рассчитаны диаграммы $\chi(f, E)$ (рисунки 4.11 а)-в)). Для удобства визуального восприятия на рисунках 4.11 г)-е) показаны срезы $\chi(E)$ при частотах 1 Гц, 250 Гц и 500 Гц.

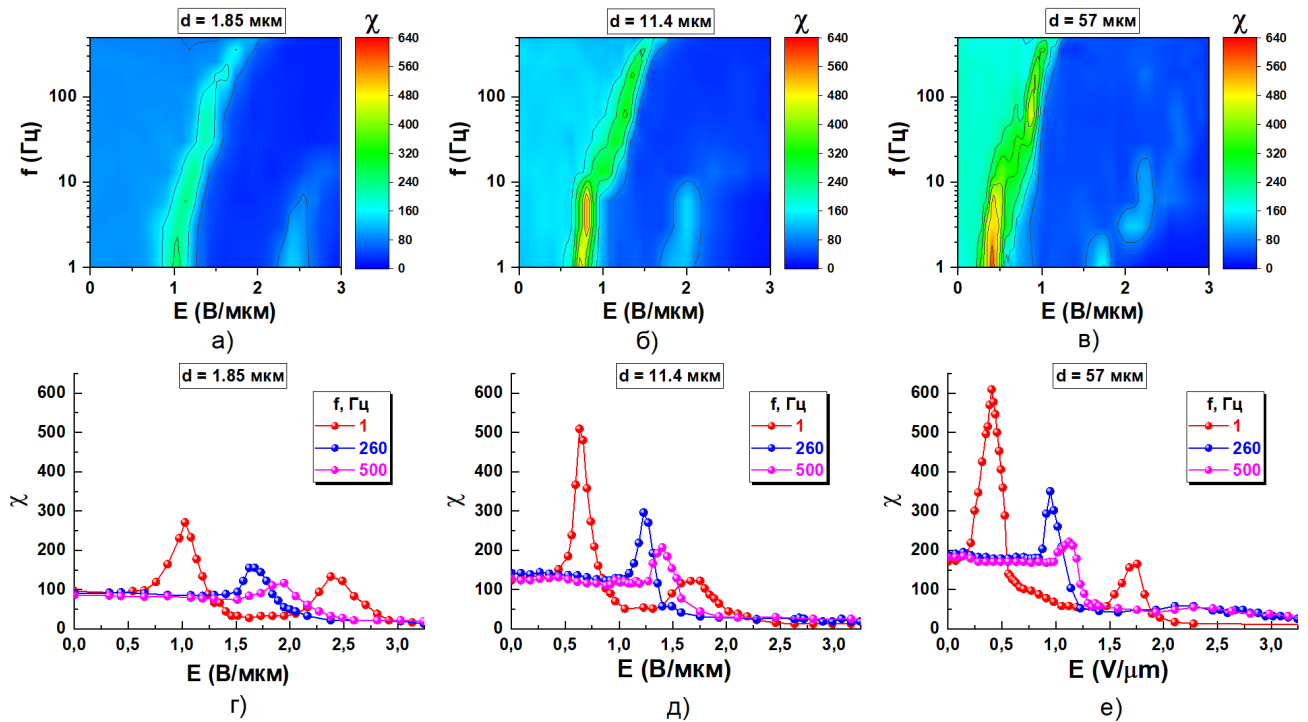


Рисунок 4.11 — Дисперсии значений критических электрических полей E_{cp1} и E_{cp2} ФЖК FerriLCM-1 для разных толщин ячеек: а) 1.85 мкм; б) 11.4 мкм; в) 57 мкм. На графиках г), д), е) приведены срезы диаграмм $\chi(E, f)$ для трёх разных частот: 1 Гц, 260 Гц и 500 Гц. $T = 23^\circ\text{C}$, форма сигнала +0-0.

При увеличении толщины слоя FerriLCM-1 растёт значение диэлектрической восприимчивости χ при E_{cp1} , в то время как χ при E_{cp2} уменьшается. Причем для ячейки толщиной 57 мкм E_{cp2} сильно "размыто" по величине электрических полей и при увеличении частоты сильно расширяется, что делает невозможным определение его положения. Для ячеек 1.85 мкм и 11.4 мкм E_{cp2} также становится плохо различимым при частотах свыше 100 Гц. Возрастание

диэлектрической восприимчивости полярных фаз ЖК с ростом толщины слоя ЖК хорошо известно [173; 175; 176].

По данным рисунка 4.11 построены зависимости $E_{cp1}(f)$ и $E_{cp2}(f)$ для разных толщин, рисунок 4.12 а). Наблюдается увеличение величины критического электрического поля: как E_{cp1} , так и E_{cp2} вместе с уменьшением толщины слоя FerriLCM-1. На рисунке 4.12 б) показаны χ и E_{cp1} в зависимости от толщины слоя жидкого кристалла. Величина χ сильно возрастает при увеличении толщины слоя ФЖК: от 70 при $d = 1.85$ мкм до 173 при $d = 57$ мкм, а E_{cp1} уменьшается: от 0.98 В/мкм при $d = 1.85$ мкм до 0.48 В/мкм при $d = 57$ мкм.

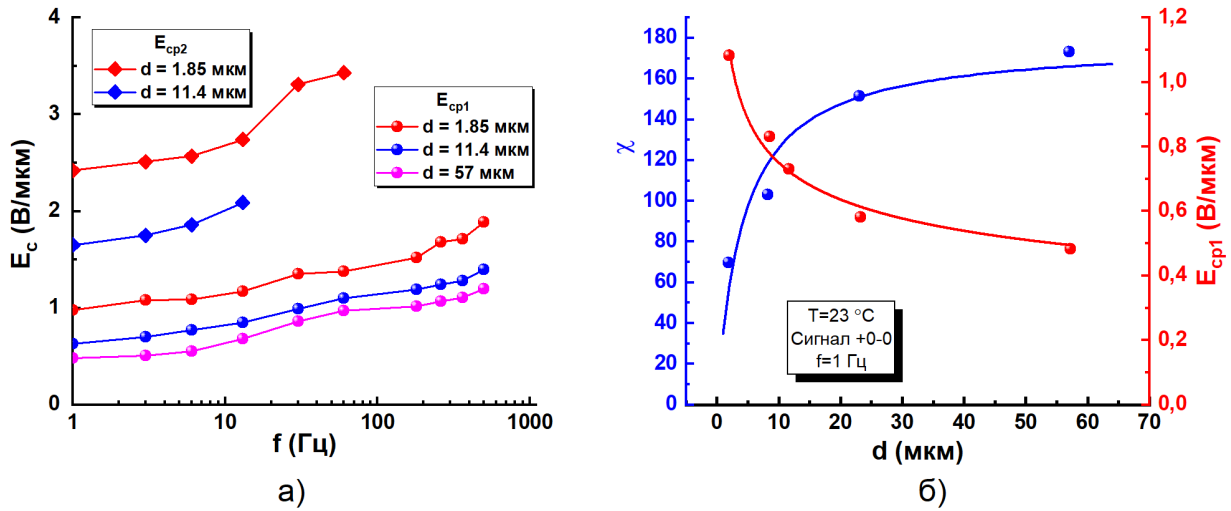


Рисунок 4.12 — Частотно-толщинные характеристики FerriLCM-1 при форме сигнала +0-0: а) $E_{cp1}(f)$ и $E_{cp2}(f)$; б) $\chi(d)$ и $E_{cp1}(d)$, $f = 1$ Гц.

По данным измерений, показанных на рисунке 4.13, практически отсутствует зависимость $f_c(d)$, что хорошо согласуется с независимостью времени отклика геликоидальной структуры от толщины слоя ЖК. Однако видно, что на тонкой ячейке при частотах менее 10 Гц начинается рост величины χ . Низкочастотная дисперсия диэлектрической восприимчивости в СЖК в области частот до 0.1 мГц ранее была обнаружена в работе [177], однако ее природа на данный момент мало исследована.

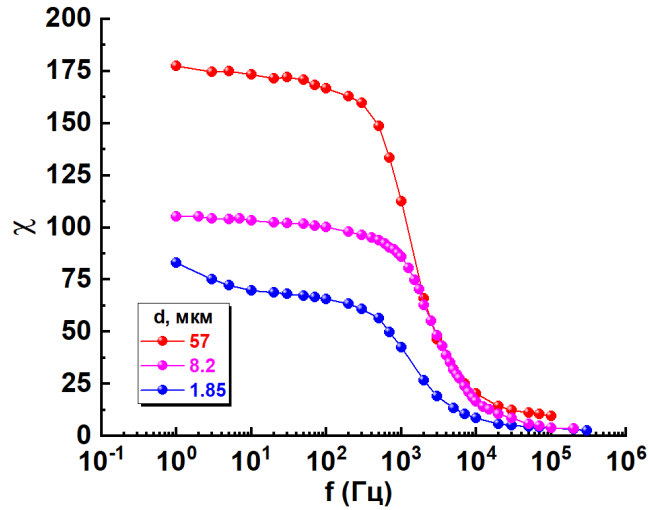


Рисунок 4.13 — Зависимость диэлектрической восприимчивости $\chi(f)$ ФЖК FerriLCM-1 от частоты электрического поля f для разных толщин ячеек: 1.85 мкм, 8.2 мкм и 57 мкм. $T = 23$ °С, форма сигнала +0-0.

4.4 Температурные фазовые переходы в ферриэлектрических жидких кристаллах

В литературном обзоре были приведены методы определения и идентификации различных полярных фаз смектиков S^* . Один из самых распространенных методов - измерение $\chi(T)$. Между различными полярными фазами обычно наблюдается скачки или перегибы на этих зависимостях. При этом для идентификации ферриэлектрических фаз дополнительно необходимо зафиксировать как минимум два порога E_c на диаграмме $E_c(E, T)$. Таким же методом были зафиксированы фазовые переходы между фазами SmC_{Fi2}^* и SmC_{Fi1}^* в смесях FerriLCM-1-B и FerriLCM-1-V2.

В ФЖК FerriLCM-1 температура слияния T_{merg} критических полей E_{cp1} и E_{cp2} составляет 39 °С (рисунок 3.15 б)), однако на зависимости $\chi(T)$ (рисунок 3.16 а)) при этой температуре продолжается плавный рост, перегибы или скачки отсутствуют. Форма петли гистерезиса при температурах выше T_{merg} не отличается от формы при $T = 24$ °С. На рисунке 4.14 показаны температурные зависимости коэффициента ориентационного эффекта Керра K_{kerr} и времен электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}^{\text{on}}$, $\tau_{0.1-0.9}^{\text{off}}$ при $E < E_{\text{cp1}}$. Все эти зависимости также являются плавными, без перегибов. Такое поведение обычно соответствует характеристикам жидкого кристалла в пределах одной полярной фазы.

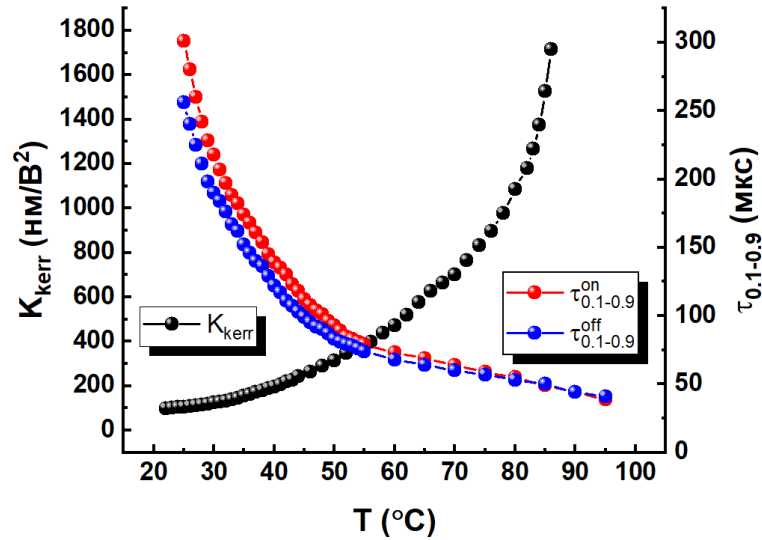


Рисунок 4.14 — Температурные зависимости коэффициента ориентационного эффекта Керра K_{kerr} , электрооптического времени включения $\tau_{0.1-0.9}^{\text{on}}$ и времени выключения $\tau_{0.1-0.9}^{\text{off}}$ при $E < E_{\text{cp1}}$ для FerricLCM-1. Сигнал +0-0, $d = 57$ мкм.

Можно рассмотреть оптические структуры ФЖК FerricLCM-1 в поляризационном микроскопе и их трансформацию в электрическом поле при температурах 24 °C и 55 °C, которые ниже и выше T_{merg} соответственно.

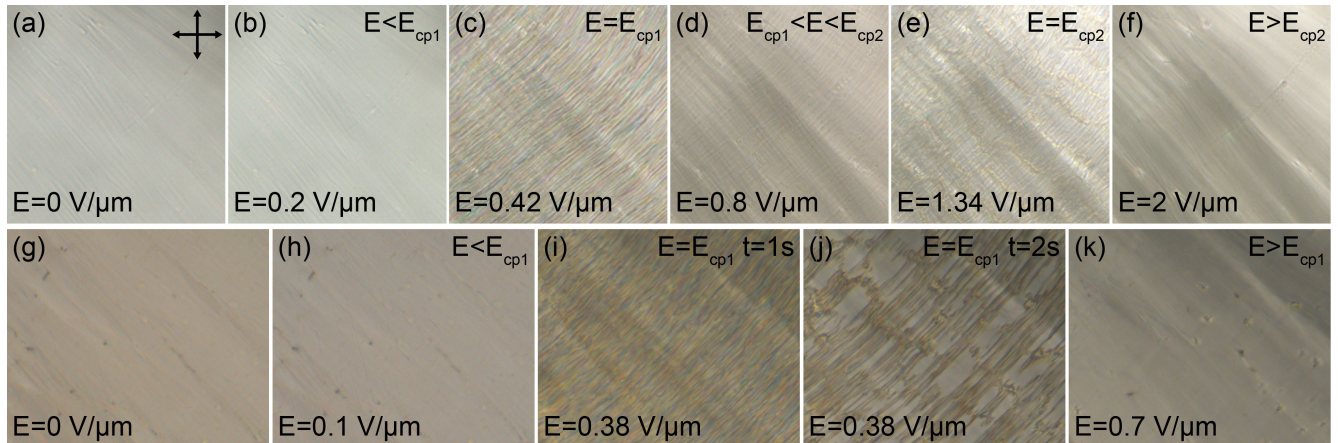


Рисунок 4.15 — Текстуры планарно-ориентированного слоя ЖКФ FerricLCM-1 толщиной 57 мкм в поляризационном микроскопе при разных приложенных электрических полях: а)-f) $T = 24$ °C; г)-к) $T = 55$ °C. Поляризаторы скрещены. Направление оси геликоида в отсутствие электрического поля составляет угол 45 градусов с плоскостью поляризации падающего на ячейку света. Размер изображений 200×200 мкм для верхнего ряда и 240×200 мкм для нижнего.

Период управляющего сигнала в этом эксперименте составил 12 секунд. Наблюдается хорошо ориентированная текстура при $E = 0$ и $E < E_{cp1}$ (рисунок 4.15(a,b,g,h)). При $E = E_{cp1}$ вдоль смектических слоев начинают появляться периодические линии (рисунок 4.15 c)). Эти линии можно интерпретировать как линии дехирализации [167]. При $T = 24$ °С в полях $E_{cp1} < E < E_{cp2}$ линии дехирализации остаются видимыми (рисунок 4.15 d)), но светорассеяние на них значительно падает. По мере увеличения электрического поля до $E = E_{cp2}$ линии дехирализации постепенно исчезают внутри доменов, границы которых видны перпендикулярно смектическим слоям, рисунок 4.15 e). При больших электрических полях ($E > E_{cp2}$) текстура снова возвращается к хорошо ориентированной, рисунок 4.15 f,k). При температуре 55 °С хорошее качество текстуры сохраняется при $E = 0$ и $E < E_{cp1}$. При $E = E_c$ наблюдается другой механизм изменения текстуры: она претерпевает трансформацию в течение времени действия электрического импульса. После приложения электрического поля в течение 1 секунды текстура, наблюдаемая на рисунке 4.15 i), напоминает текстуру, наблюдаемую при E_{cp1} при $T = 24$ °С (рисунок 4.15 c)), в то время как через две секунды текстура преобразуется в конфигурацию, показанную на рисунке 4.15 j). Эта текстура похожа на рисунок 4.15 e) (домены расположены перпендикулярно смектическим слоям). При $E > E_c$ наблюдается текстура, подобная рисунку 4.15 f).

Таким образом, в соответствии с вышеизложенным, можно предположить, что ферриэлектрическая фаза в смеси FerriLCM-1 существует в диапазоне температур от -3 °С до почти 100 °С. Объяснение наблюдения только одного пика заключается в следующем: при $T = 50$ °С два критических электрических поля сливаются, а затем при критическом электрическом поле E_c оба процесса (раскручивание геликоида и разрушение ферриэлектрических упаковок) протекают в одном и том же электрическом поле, но последовательно разделены во времени. Таким образом, критическое электрическое поле E_{cp2} плавно уменьшается при повышении температуры и "тянет" за собой критическое электрическое поле E_{cp1} .

В нематических жидких кристаллах величина электрического поля может изменять температуру фазового перехода в изотропную фазу [178]. Однако температура фазового перехода повышается всего на 0.5 °С при $E = 18$ В/мкм, при этом частота приложенного поля никак не влияет на температуру фазового перехода. Так как в случае полевых фазовых переходов невозможно сместить

температуру фазового перехода таким способом, был сделан следующий эксперимент: измерились зависимости $P(E, T)$ в диапазоне частот от 1 Гц до 50 Гц. Затем эти зависимости были продифференцированы по электрическому полю и были определены величины E_{cp1} и E_{cp2} от температуры для каждой частоты. На рисунке 4.16 а) показана зависимость $E_c(T)$ для ячейки с толщиной FerriCLM-1 8.2 мкм, сигнал +0-0. Показаны критические поля при реакции жидкого кристалла на положительную и отрицательную полярности сигналов, которые несколько различны, как и величины светопропускания, показанные ранее на рисунке 4.6.

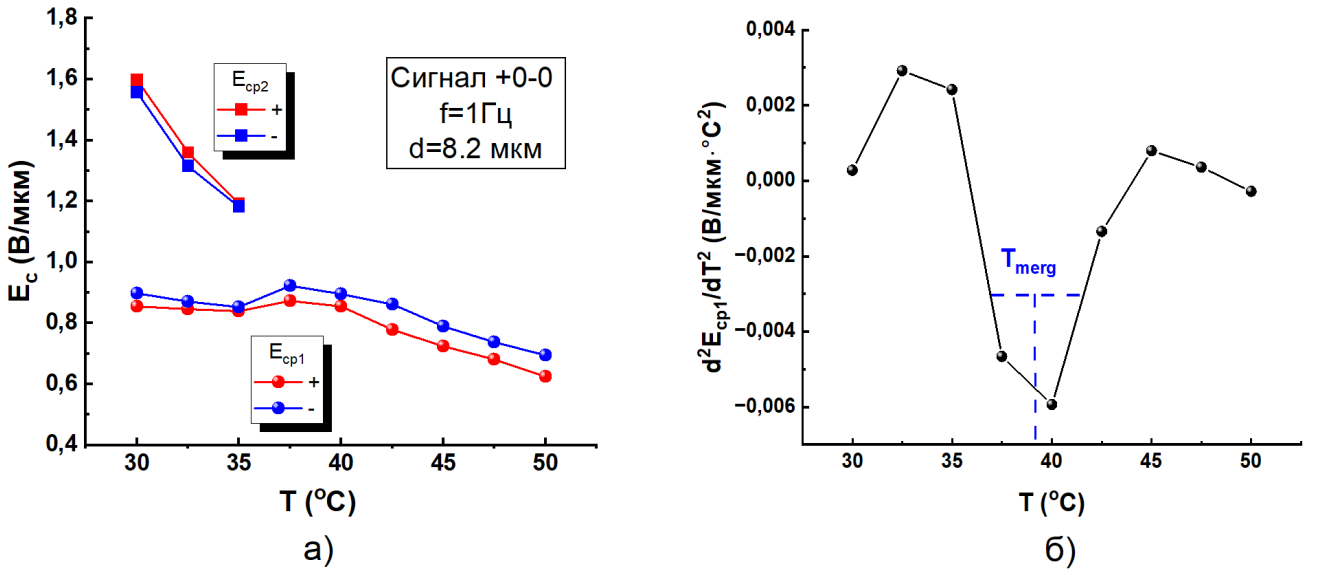


Рисунок 4.16 — Температурные зависимости характеристик FerriLCM-1 при форме управляющего напряжения +0-0, $f = 1$ Гц, $d = 8.2$ мкм: а) E_{cp1} и E_{cp2} ; б) $d^2 E_{cp1} / dT^2$.

Весьма сложно определить температуру слияния пиков T_{merg} , так как $E_{cp1}(T)$ и $E_{cp2}(T)$ с ростом температуры становятся плохо различимы при исследовании описанным в разделе 2.3 методом. Кроме того, второе критическое поле с ростом толщины и частоты становится все более размытым (можно видеть на рисунке 4.11), что дополнительно усложняет определение температуры слияния. Однако можно заметить, что критическое поле E_{cp1} до слияния с E_{cp2} практически не зависит от температуры, в то время как после слияния пиков появляется весьма сильная температурная зависимость (рисунки 3.15 б) и 4.16 а)). Можно взять вторую производную $d^2 E_{cp1} / dT^2$, фактически построив зависимость ускорения изменения критического поля от температуры. До области слияния $E_{cp1}(T)$ практически не зависит от температуры, при пересечении

$E_{cp1}(T)$ и $E_{cp2}(T)$ происходит следующий процесс: $E_{cp2}(T)$ перестает фиксироваться по критерию наличия экстремума диэлектрической восприимчивости, но $E_{cp1}(T)$ начинает возрастать до некоторой температуры, при которой начинает наблюдаться уменьшение $E_{cp1}(T)$. Таким образом, построив график зависимости d^2E_{cp1}/dT^2 , возможно определить T_{merg} . На рисунке 4.16 б) показана предложенная методика определения T_{merg} по d^2E_{cp1}/dT^2 . Для построения этих графиков значения E_{cp1} на разные знаки электрического поля усреднялись.

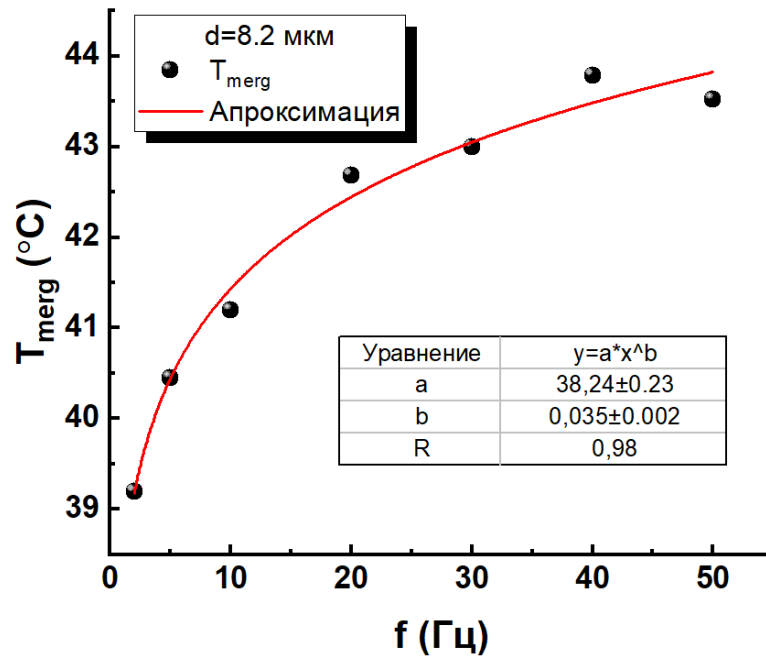


Рисунок 4.17 — Зависимость температуры «слияния» двух пиков диэлектрической восприимчивости T_{merg} для 8.2 мкм слоя ЖКФ FerriLCM-1 от частоты электрического поля для формы сигнала +0-0.

Проведя экспериментальное исследование поведения критических полей от температуры и частоты электрического поля в ЖКФ FerriLCM-1, была обнаружена сильная зависимость T_{merg} от частоты электрического поля. На рисунке 4.17 показано, как изменяется температура слияния пиков T_{merg} при увеличении частоты электрического поля. Эта зависимость хорошо аппроксимируется степенной функцией.

Такое сильное изменение (почти на 5 °С) при увеличении частоты электрического поля всего на 50 Гц при электрических полях в районе 1 В/мкм может говорить о том, что в FerriLCM-1 температура T_{merg} не свидетельствует о фазовом переходе ФЖК-СЖК, а ферриэлектрическая фаза сохраняется по крайней мере от -3 °С до $T_c=100$ °С.

4.5 Результаты главы 4

- Впервые обнаружен эффект деформированного электрическим полем геликоида в ферриэлектрических жидких кристаллах.
- Впервые обнаружен ориентационный эффект Керра в ферриэлектрических жидких кристаллах.
- Показано, что в области существования эффекта деформированного электрическим полем геликоида жидкокристаллические ферриэлектрики ведут себя аналогично жидкокристаллическим сегнетоэлектрикам.
- Показано, что температура слияния критических полей в жидкокристаллических ферриэлектриках не является критерием наличия фазового перехода ферриэлектрик-сегнетоэлектрик в отсутствие электрического поля.

Глава 5. Сравнение ферриэлектрических и сегнетоэлектрических жидких кристаллов в режиме ангармоничной деформации геликоидальной структуры

В предыдущей главе показано, что ферриэлектрические жидкие кристаллы обладают электрооптической модуляцией в режиме DHF, а также ориентационным эффектом Керра. В этой главе проведено сравнение электрооптической модуляции СЖК и ФЖК. В качестве СЖК выбраны FLC-576 [17; 179] и FLC-587-F7 [16; 76]. Исследуемыми ФЖК являлись FerriLCM-1 и FerriLCM-2. Составы исследуемых смесей приведены в таблице 6. Для исследования в этой главе используется форма сигнала $+-$, $f = 2$ Гц.

Таблица 6: Составы исследуемых сегнетоэлектрических и ферриэлектрических смесей.

Соединение	Химические формулы	Мольная концентрация в смеси, %			
		Сегнетоэлектрики		Ферриэлектрики	
		FLC 576	FLC 587-F7	Ferri LCM-1	Ferri LCM-2
PP-8o6		32.8	-	-	-
BPP-65		42.7	50.0	61.8	69.2
BPP-87		-	16.8	-	-
FODTA-6		24.5	-	28.7	30.8
FODTA-7		-	33.2	-	-
LACT-4		-	-	9.5	-

Толщины слоя ЖК в электрооптических ячейках составили 63 мкм, 62 мкм, 57 мкм и 52 мкм для FLC-576, FLC-587-F7, FerriLCM-1 и FerriLCM-2, соответственно. Температуры перехода в параэлектрическую фазу T_c , определяемые минимальными значениями пирокоэффициента dP_s/dT , составляют

71 °С, 79 °С, 100 °С и 90 °С соответственно. Отличие двухкомпонентного ФЖК FerriLCM-2 от FerriLCM-1-B в том, что концентрация хиральной добавки FODTA-6 в его составе на 0.9 мол.% меньше. Это изменение привело к тому, что шаг геликоида p_0 в смеси FerriLCM-2 увеличился, в следствии чего последовательностью фазовых переходов стала аналогична FerriLCM-1, а не FerriLCM-1-V2 или FerriLCM-1-B (наблюдается только $\text{SmC}_{\text{F11}}^*$ фаза).

5.1 Характеристики сегнетоэлектрических и ферриэлектрических жидких кристаллов

На рисунке 5.1 показаны зависимости $P_s(T)$ и $\theta(T)$. В главе 3 обсуждалось, что ферриэлектрические фазы обычно существуют в смесях со спонтанной поляризацией большей 150 нКл/см^2 , что подтверждается данными рисунка 5.1 а). Все смеси обладают весьма большим углом наклона молекул в смектических слоях при комнатной температуре ($\theta > 30^\circ$), рисунок 5.1 б).

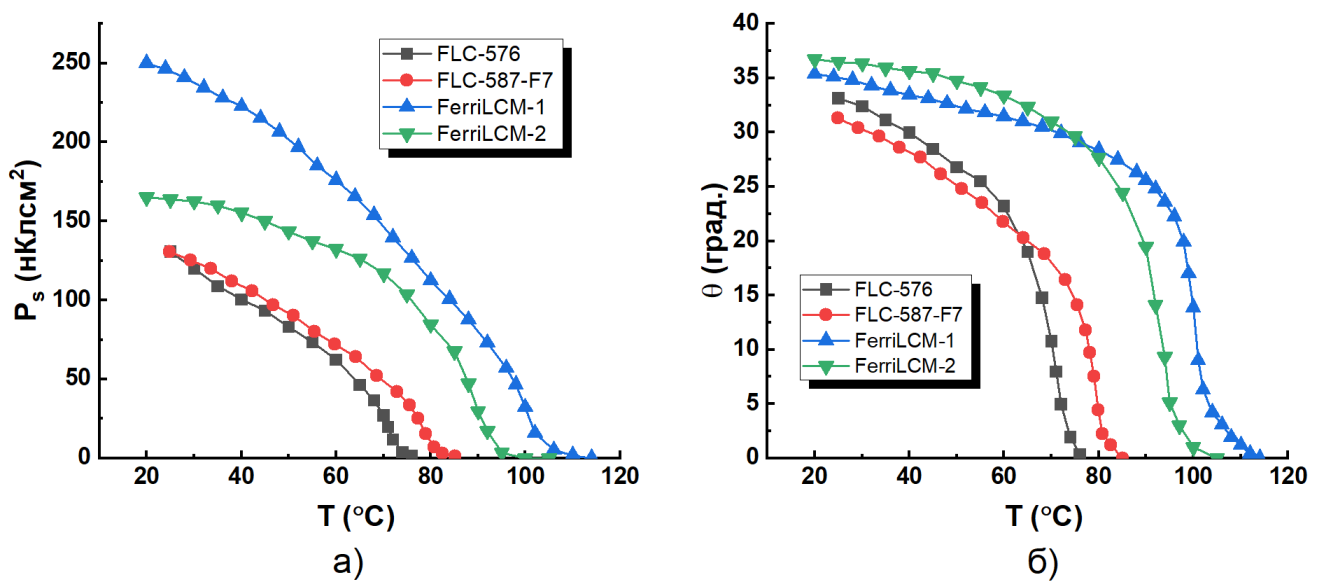


Рисунок 5.1 — Температурные зависимости: а) спонтанной поляризации P_s ; б) угла наклона молекул в смектических слоях θ ; для FLC-576, FLC-587-F7, FerriLCM-1, FerriLCM-2.

На рисунке 5.2 а) показаны температурные зависимости диэлектрической восприимчивости χ . По диэлектрическая восприимчивость выделяется у ФЖК FerriLCM-1, в то время как у FerriLCM-2 значения χ того же порядка, что

у рассматриваемых СЖК. Все смеси обладают субволновым шагом геликоида при комнатной температуре (рисунок 5.2 б)). По значению шага геликоида ФЖК FerriLCM-1 близок к СЖК FLC-576, а ФЖК FerriLCM-2 близок к СЖК FLC-587-F7. В целом, по совокупности перечисленных на рисунках 5.1 и 5.2 данных, ФЖК отличаются от СЖК только по величине спонтанной поляризации.

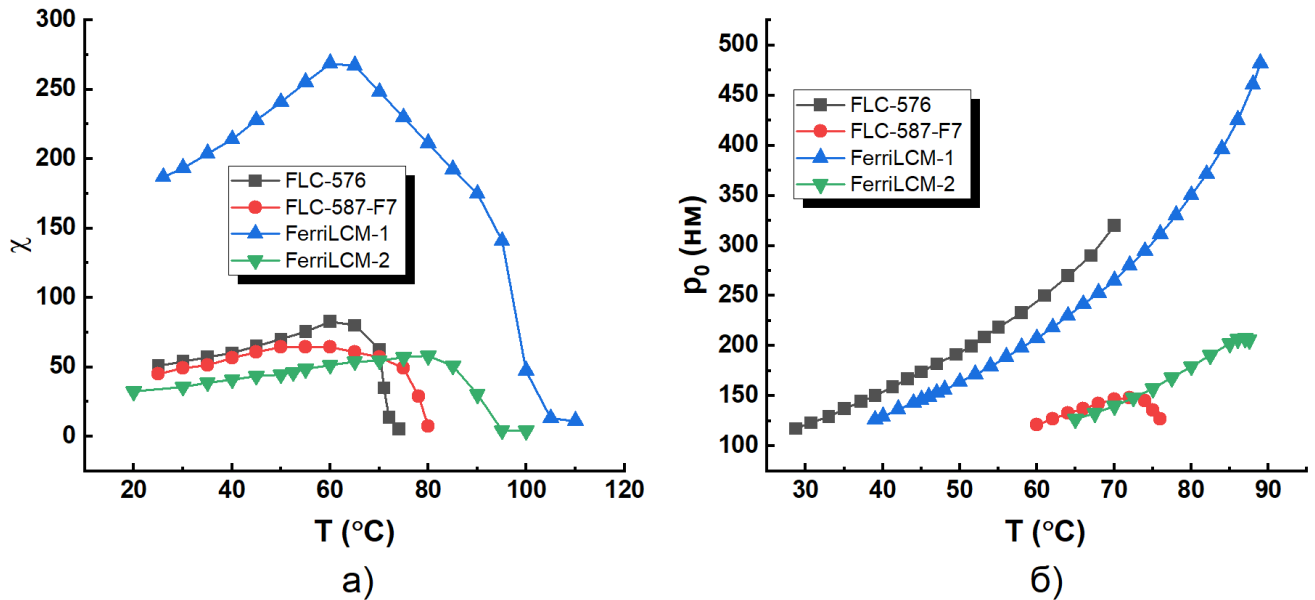


Рисунок 5.2 — Температурные зависимости: а) диэлектрической восприимчивости χ ; б) шага геликоида p_0 ; для FLC-576, FLC-587-F7, FerriLCM-1, FerriLCM-2.

5.2 Критерии существования эффекта деформированного геликоида сегнетоэлектрических и ферриэлектрических жидких кристаллов

В нематических жидких кристаллах фазовая модуляция света происходит за счет переориентации оптической оси под действием электрического поля. Величина двулучепреломления равна $\Delta n = |n_e - n_o|$ и убывает с ростом температуры (рисунок 5.3 а)). Геликоидальной структура, свойственная СЖК и ФЖК, характеризуются эффективным показателем двулучепреломления Δn_{eff}^0 (уравнение 1.3). При разрушении геликоидальной структуры (в случае СЖК) или окончательной переупаковки в SmC^* (в случае ФЖК) двулучепреломление становится равным Δn . Однако, в отличие от НЖК, максимально

возможное электроуправляемое двулучепреломление $\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}}$ будет описываться уравнением 5.1, а температурные зависимости $\Delta n_{\text{eff}}^0(T)$ и $\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}}(T)$ показаны на рисунке 5.3 б). На практике в СЖК использовать диапазон $\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}}$ в режиме DHF невозможно, что будет показано далее.

$$\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}} = \Delta n - \Delta n_{\text{eff}}^0 \quad (5.1)$$

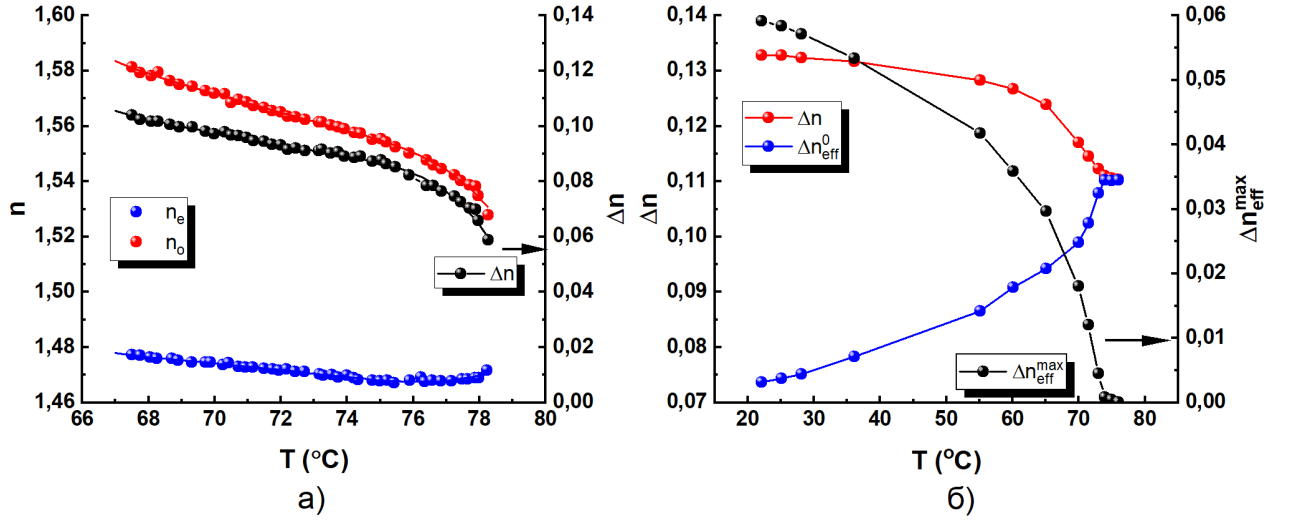


Рисунок 5.3 — Температурные зависимости: а) показателей преломления n_e , n_o и показателя двулучепреломления Δn для НЖК. Адаптировано из работы [180]; б) эффективного показателя двулучепреломления геликоидальной структуры Δn_{eff}^0 , показателя двулучепреломления Δn и максимально возможного электроуправляемого эффективного показателя двулучепреломления геликоидальной структуры $\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}}$ для СЖК. Адаптировано из работы [88].

Температурные зависимости показателей двулучепреломления Δn_{eff}^0 , Δn и $\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}}$ для исследуемых ЖК показаны на рисунке 5.4.

В DHF-эффекте наблюдается квадратичная зависимость изменения эффективного показателя двулучепреломления геликоидальной структуры от величины электрического поля, что соответствует ориентационному эффекту Керра (уравнение 1.8). Однако существование DHF-эффекта ограничено критическим полем E_c . Поэтому можно переписать уравнение 1.8 в следующем виде:

$$\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T) = K_{\text{kerr}}(T)\lambda E_{\text{DHF}}^2(T) \quad (5.2)$$

где E_{DHF} - максимально достижимое в режиме DHF электрическое поле, причем $E_{\text{DHF}} < E_c$.

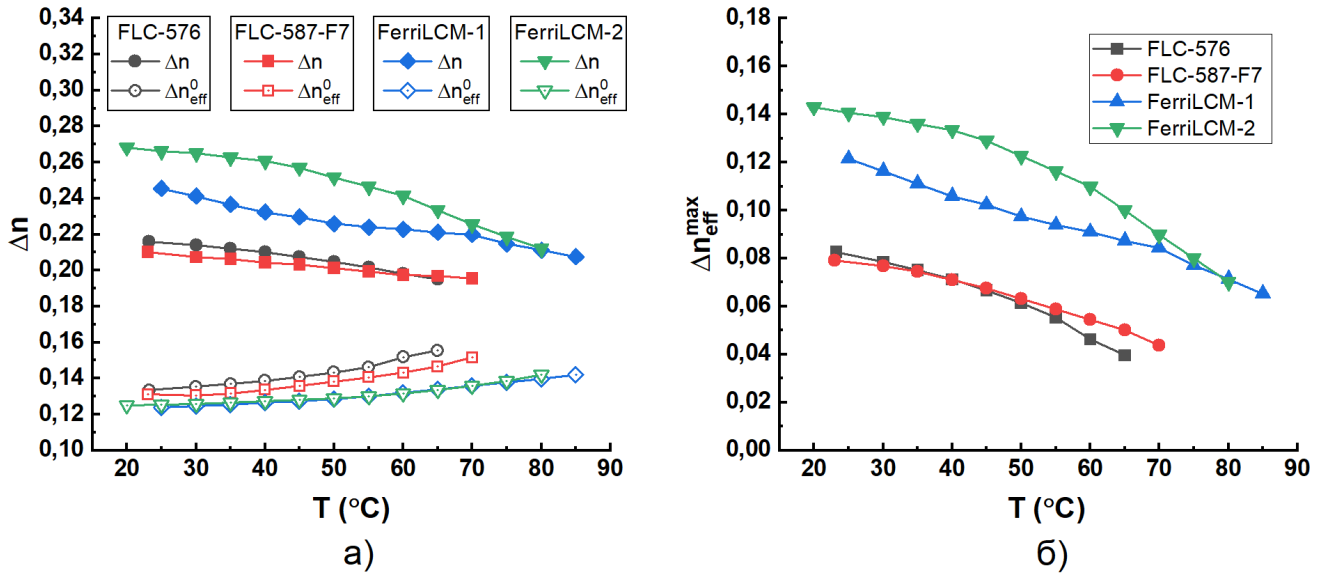


Рисунок 5.4 — Температурные зависимости: а) эффективного показателя двулучепреломления геликоидальной структуры Δn_{eff}^0 и двулучепреломления Δn ; б) максимально возможного электроуправляемого эффективного показателя двулучепреломления геликоидальной структуры $\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}}$; для FLC-576, FLC-587-F7, FerriLCM-1, FerriLCM-2.

В настоящее время существует некоторая неопределенность относительно определения E_{DNF} . Например, в статье [181] критериями ограничения диапазона существования DNF-эффекта являются линейная зависимость $P(E)$ (которые по сути являются критерием $\chi_G \approx \text{const}$) и линейная зависимость $\psi_d(E)$. В статье [49], в которой DNF-эффект был открыт, критерием окончания выступают электрические поля, при которых время отклика $\tau_{0.1-0.9}(E)$ перестает быть постоянной величиной. Однако электрические поля, соответствующие этим критериям, различаются. Несовпадение этих критериев показано на рисунке 5.5.

Отклонение от $\chi_G \approx \text{const}$ происходит раньше, чем $\tau_{0.1-0.9} \approx \text{const}$ (рисунок 5.5 а)). Но при этом, используя критерий $\chi_G \approx \text{const}$, можно сохранить высокий уровень контрастного отношения, которое при критерии $\tau_{0.1-0.9} \approx \text{const}$ уже сильно уменьшается (рисунок 5.5 б)) из-за эффектов светорассеяния вблизи E_c [179]. Однако квадратичная зависимость двулучепреломления наблюдается даже дольше, чем по критерию $\tau_{0.1-0.9} \approx \text{const}$. Рассмотрим эти критерии, а также $\psi_d(E) \sim E$ подробнее.

Согласно работе [61], теоретическое описание оптических свойств СЖК в DNF-режиме справедливо только в том случае, если соблюдается линейная зависимость $\psi_d(E)$, которая ограничена значениями $\theta/3$. Тогда теоретические

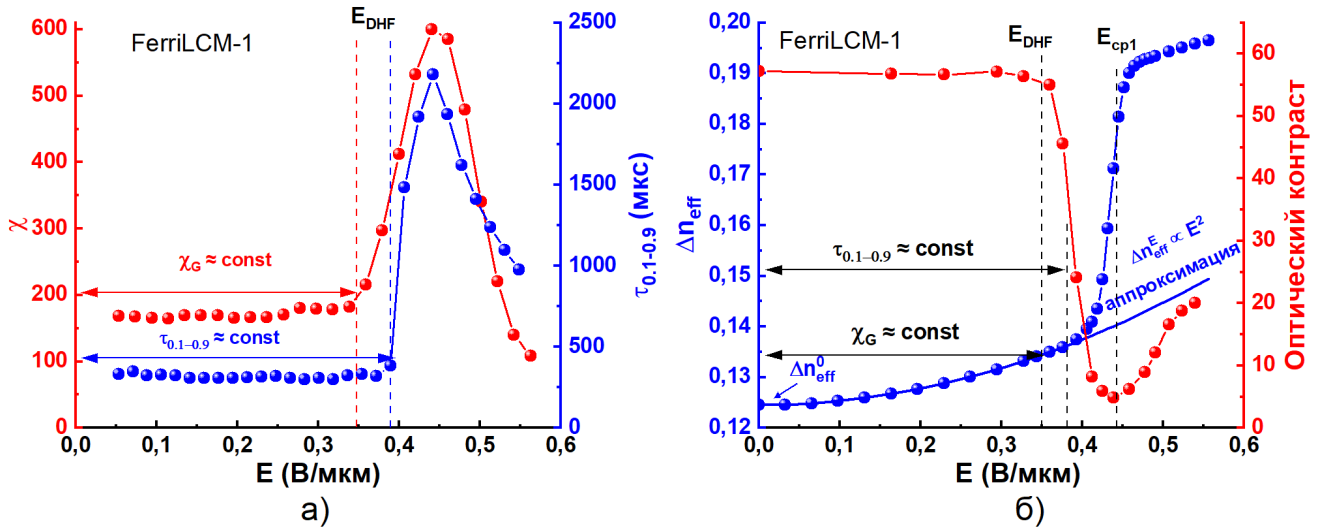


Рисунок 5.5 — Полевые зависимости для FerriLCM-1: а) диэлектрической восприимчивости χ и времени электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$; б) электроуправляемого двулучепреломления Δn_{eff} и контрастного отношения для FerriLCM-1. Пунктирными линиями показаны предельные электрические поля существования DHF-эффекта E_{DHF} , определенные по критерию $\chi_G \approx \text{const}$ и $\tau_{0.1-0.9} \approx \text{const}$. Контрастное отношение измерялось как отношение T_{cell} в светлом состоянии $T_{\text{cell}}(\beta + \psi_d \neq 0^\circ)$ относительно значения в темном состоянии $T_{\text{cell}}(\beta + \psi_d = 0^\circ)$ (когда оптическая ось выровнена с осью поляризатора).

и экспериментальные результаты согласуются с точностью до 10%. Но теория, описанная в этой работе, была основана на численном решении уравнений в малых электрических полях.

Работа [57] посвящена нелинейным диэлектрическим эффектам в геликоидальных SmC^* , т.е. дается ответ на вопрос: "когда электрические поля перестают быть малыми и начинают проявляться нелинейные эффекты?". В этой статье было отмечено, что во время эксперимента невозможно выполнить условие $E \rightarrow 0$, введенное для χ_G в статье [58]. Тем не менее, при соотношении $E/E_c = 0.5$ отклонение диэлектрической восприимчивости от $\chi_G \approx \text{const}$ составляет 6%, а при $E/E_c = 0.6$ отклонение от $\chi_G \approx \text{const}$ составляет 10%. Но эта зависимость плавная и четкого критерия, ограничивающего малые поля, не существует.

В статье [62] для SmC^* была установлена связь между оптическими характеристиками $\Delta n_{\text{eff}}^E(E)$, $\psi_d(E)$, основанными на результатах работы [61], и

диэлектрическими характеристиками P_s , χ_G , основанными на работе [57]. Эти уравнения (1.6, 1.7) приведены в литературном обзоре.

Из уравнения 1.6 видно, что эффективное электроуправляемое двулучепреломление $\Delta n_{\text{eff}}^E(E)$ имеет квадратичную зависимость от электрического поля (что соответствует ориентационному эффекту Керра [66]), а угол отклонения главной оптической оси ψ_d геликоидальной структуры изменяется линейно (уравнение 1.7). Это справедливо для малых углов: когда $\psi_d < 15^\circ$, отклонение от линейности составляет менее 10%). Оба упомянутых выше параметра вычисляются через значение диэлектрической восприимчивости χ_G , предполагая, что она остается независимой от величины электрического поля. Таким образом, критерии $\psi_d(E) \sim \text{linear}$ и $\chi_G \approx \text{const}$ связаны.

Альтернативно, критерием для DHF-режима может быть $\tau \approx \text{const}$, как это было показано в основополагающей работе по DHF-эффекту [49] и было продемонстрировано позже [76; 179; 182]. Стоит отметить, что в статье [61] линейная зависимость $\psi_d(E)$ основана на предположении, что время переключения не зависит от величины электрического поля. Следовательно, все эти критерии неразрывно связаны и из одного критерия можно вывести другой.

Независимо от того, какой критерий выбрать, максимально достижимое электрически управляемое эффективное двулучепреломление в DHF-режиме $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T)$ будет меньше, чем максимально возможное электрически управляемое эффективное двулучепреломление $\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}}$ (уравнение 5.1). В эксперименте удобнее использовать критерий $\chi_G \approx \text{const}$. Этот критерий занижает значение параметра $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T)$ по сравнению с $\tau \approx \text{const}$ (рисунок 5.5 б), но гарантирует высокий уровень контрастного отношения и удобен при экспериментальной работе.

Время переключения вблизи E_c всегда намного больше, чем в DHF-режиме [65; 182]. Измерение времени $\tau_{0.1-0.9}$ двух одновременно протекающих процессов (деформации геликоида и его разрушения), которые отличаются и амплитудой оптического сигнала, и временем переключения (определяются при разных развертках на осциллографе), представляет собой весьма сложную экспериментальную задачу. А при измерении $P(E)$ определяется только амплитуда сигнала. Таким образом, критерий $\chi_G \approx \text{const}$ удобнее и далее для определения величины $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T)$ будет использован именно он. Согласно результатам, представленным на графике 5.5, $E_{\text{DHF}} \approx 0.8E_c$. В итоге для рас-

чета максимально достижимого электроуправляемого двулучепреломления в режиме деформированного геликоида можно записать следующую формулу:

$$\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DNF}}) = \Delta n \frac{2 + \text{tg}^2 \theta}{8} \frac{\sin^2 2\theta}{1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta} \left(\frac{\epsilon_0 \chi_G(f)}{P_s} \right)^2 (0.8 E_c)^2 \quad (5.3)$$

5.3 Температурные зависимости максимально достижимого электроуправляемого двулучепреломления в DNF-эффekte.

Экспериментально измеренные температурные зависимости коэффициента ориентационного эффекта Керра K_{kerr} для смесей FLC-576, FLC-587-F7, FerriLCM-1 и FerriLCM-2 показаны на рисунке 5.6. Важно отметить, что качественно зависимости $K_{\text{kerr}}(T)$ одинаковы для всех четырех смесей (рисунок 5.6 а)), хотя количественные значения различаются на порядок (рисунок 5.6 б)). Отдельно стоит отметить величину K_{kerr} у FerriLCM-1, которая достигает значения почти в 1600 нм/В².

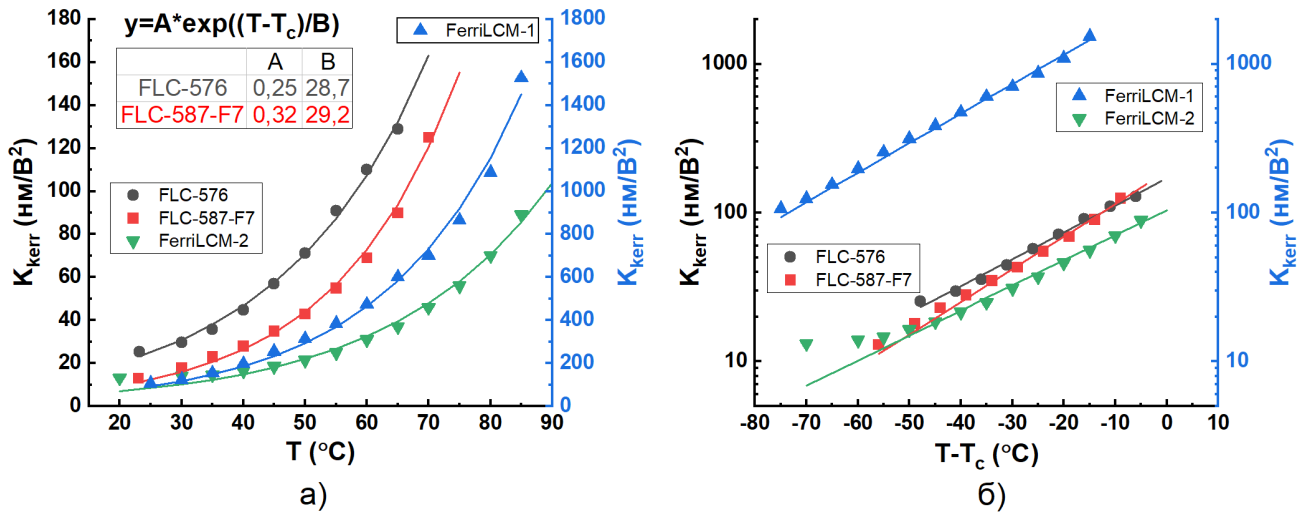


Рисунок 5.6 — Температурные зависимости коэффициента ориентационного эффекта Керра K_{kerr} исследуемых сегнетоэлектрических и ферриэлектрических жидких кристаллов: а) в линейном масштабе; б) в логарифмическом масштабе K_{kerr} , температурная шкала нормирована на температуру фазового перехода в параэлектрическую фазу T_c , $\lambda=532$ нм.

Для FerriLCM-1 были дополнительно измерены дисперсии $K_{\text{kerr}}(\lambda)$, показанные на рисунке 5.7. Измерения сделаны при температурах 24 °С, 50 °С и 85 °С.

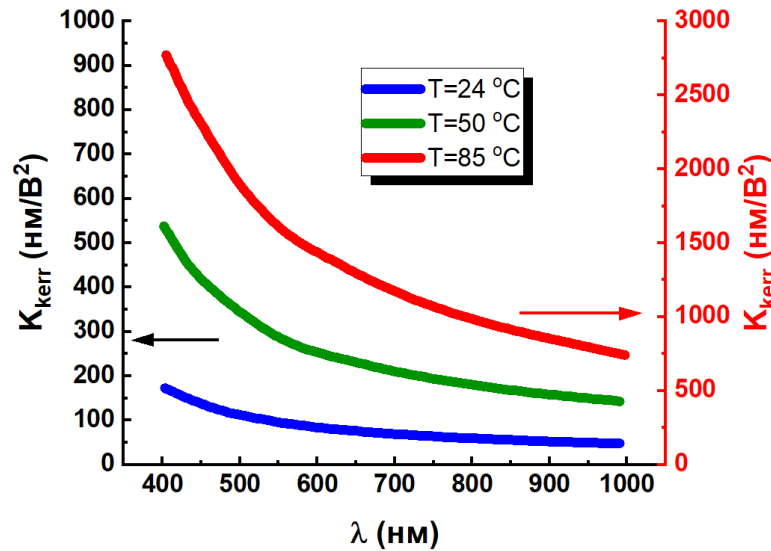


Рисунок 5.7 — Зависимости коэффициента ориентационного эффекта Керра K_{kerr} от длины волны света при разных температурах.

Ферриэлектрический жидкокристаллический FerriLCM-1 обладает коэффициентом ориентационного эффекта Керра 80 нм/В² при $\lambda = 632$ нм и $T=23$ °С. Время отклика составляет приблизительно 300 мкс. У гомеотропно-ориентированных сегнетоэлектрических жидких кристаллов при тех же условиях K_{kerr} около 52 нм/В² при схожем времени отклика [183]. Типичное значение K_{kerr} для СЖК находится в диапазоне от 5 до 15 нм/В² [59] при комнатных температурах. Жидкокристаллические голубые фазы демонстрируют несколько более низкий коэффициент Керра, составляющий приблизительно 27 нм/В², и обладают весьма медленными временами отклика (порядка 1000 мкс) [184]. Известно, что рекордное значение коэффициента эффекта Керра составляет 18000 нм/В² для жидкокристаллического оксида графена [185; 186], однако он представляет собой лиотропный жидкий кристалл, время переключения которого находится в секундном диапазоне [185]. Максимальное значение K_{kerr} для гомеотропно-ориентированного FLC-618 составляет приблизительно 100 нм/В² при 80 °С, в то время как у FerriLCM-1 при 85 °С K_{kerr} около 1300 нм/В² при $\lambda = 632$ нм. Также по данным рисунка 5.7 данным видно, что при уменьшении длины волны от 1000 нм до 400 нм K_{kerr} возрастает примерно в 4 раза. Таким образом, FerriLCM-1 является электрооптическим материалом

с самым высоким коэффициентом Керра, обеспечивающим времена отклика порядка сотен микросекунд.

В зависимостях критических электрических полей $E_c(T)$ наблюдаются как качественные, так и количественные различия между ФЖК и СЖК. У сегнетоэлектрических жидких кристаллов критическое поле экспоненциально уменьшается с ростом температуры. Вид уравнения для аппроксимации, а также используемые коэффициенты показаны на рисунке 5.8.

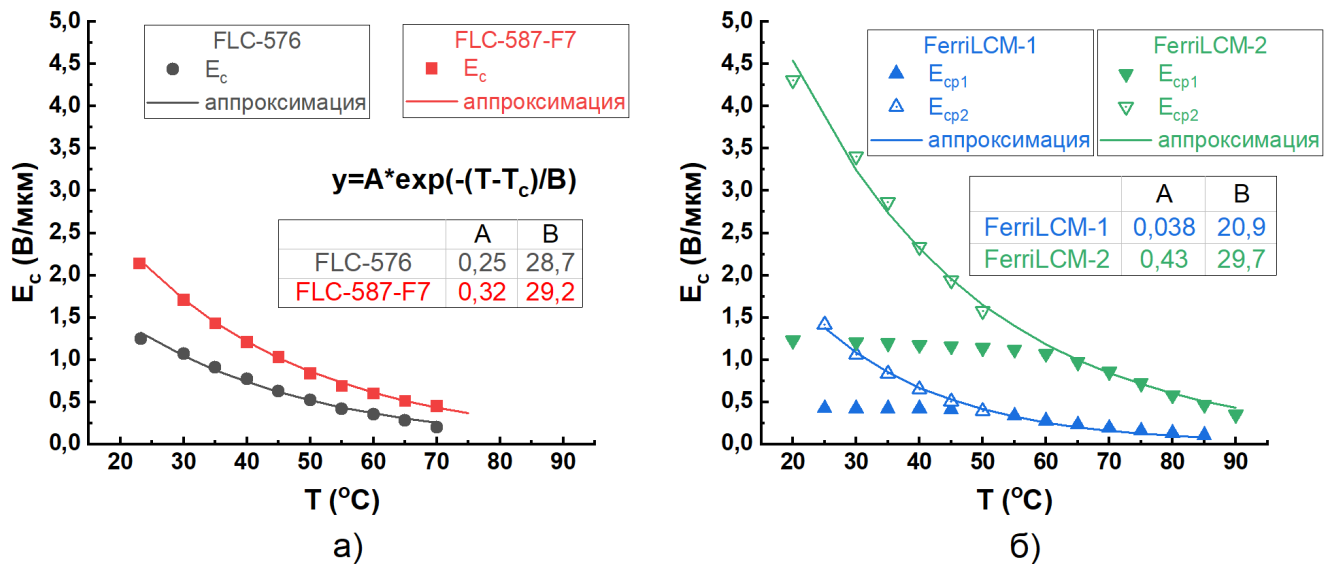


Рисунок 5.8 — Температурные зависимости: а) критического поля E_c для сегнетоэлектрических жидких кристаллов FLC-576 и FLC-587-F7; б) критических полей E_{cp1} и E_{cp2} для ферриэлектрических жидких кристаллов FerriLCM-1 и FerriLCM-2.

В ферриэлектрических смесях FerriLCM-1 и FerriLCM-2 значение критического поля E_{cp1} практически не зависит от температуры, пока не происходит слияния с E_{cp2} при T_{merg} . При $T > T_{\text{merg}}$ зависимость критического поля от температуры хорошо аппроксимируется экспоненциальным уравнением, описывающим поведение E_{cp2} при $T < T_{\text{merg}}$ (рисунок 5.8 б)).

На рисунке 5.9 а) представлены максимально достижимые значения электроуправляемого эффективного двулучепреломления $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DNF}}, T)$ в DNF-режиме. Несмотря на то, что зависимости $\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}}(T)$, показанные на рисунке 5.4 б), качественно схожи для всех исследуемых ЖК, зависимость $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DNF}}, T)$ в DNF-режиме принципиально отличаются для СЖК и ФЖК.

Максимальное значение $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DNF}}, T)$ для ферриэлектрического жидкого кристалла FerriLCM-1 наблюдается при температуре $T = 50$ °С. Вплоть до

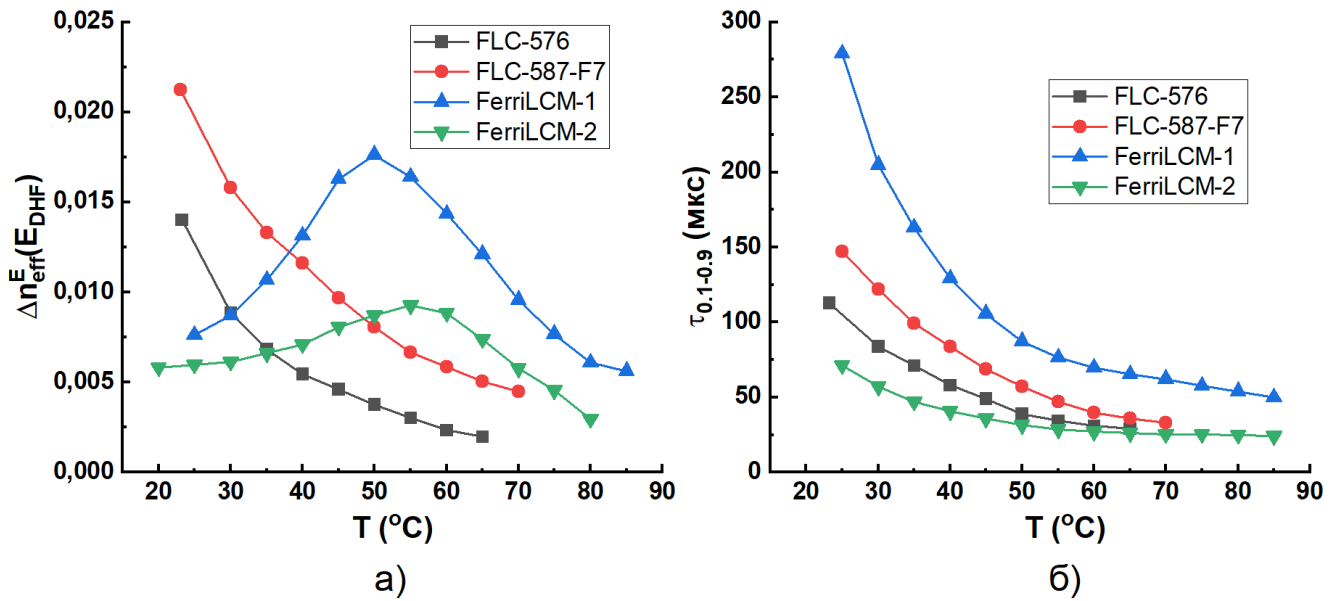


Рисунок 5.9 — Температурные зависимости: а) максимально достижимого электроуправляемого эффективного двулучепреломления в режиме DHF

$\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}})$; б) времен электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$.

этой температуры значение $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T)$, согласно уравнению 5.2, увеличивается из-за роста $K_{\text{kerr}}(T)$ и постоянства $E_c(T)$. При больших температурах величина $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T)$ убывает из-за того, что уменьшение $E_c^2(T)$ сильнее, чем рост $K_{\text{kerr}}(T)$. То же самое наблюдается и для ферриэлектрика FerriLCM-2. Для сегнетоэлектрических ЖК FLC-576 и FLC-587-F7 значение $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T)$ уменьшается почти экспоненциально с повышением температуры. Таким образом, так как типы зависимостей $K_{\text{kerr}}(T)$ для четырех исследованных смесей ЖК аналогичны, поведение $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T)$, согласно формуле 5.2, определяется видом температурной зависимости критического поля $E_c(T)$.

Подогрев СЖК и ФЖК при использовании, как в коммерчески доступных модуляторах на основе нематических жидких кристаллов [187], также значительно сокращает время отклика (рисунок 5.9 б)). Например, для смеси FerriLCM-1 при температуре $T \sim 50^{\circ}\text{C}$ не только увеличивается эффективное электроуправляемое двулучепреломление $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T)$, но и сокращается время отклика с 280 мкс при $T = 25^{\circ}\text{C}$ до 87 мкс. Для смеси FerriLCM-2 время отклика сокращается с 70 мкс при $T = 25^{\circ}\text{C}$ до 30 мкс при $T = 55^{\circ}\text{C}$ (температура максимального электроуправляемого эффективного двулучепреломления в DHF-режиме). Для сегнетоэлектрических жидких кристаллов время отклика сокращается с 105 мкс (для смеси FLC-576) и 147 мкс (для смеси FLC-587-F7) при $T = 25^{\circ}\text{C}$ до 34 мкс и 47 мкс при $T = 55^{\circ}\text{C}$ соответственно. Однако, как бы-

ло сказано выше, сокращение времени отклика сопровождается уменьшением величины $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T)$.

Вычислив величину фазового сдвига $\Delta\Phi$ (уравнение 1.14) и разделив ее на время отклика $\tau_{0.1-0.9}$ ЖК можно оценить фазовое быстродействие ЖК (сколько π модулируется в единицу времени). На рисунке 5.10 а) показана величина фазового быстродействия для исследуемых жидких кристаллов. Видно, что и с этой точки зрения ФЖК тоже имеют оптимальной температурой использования, а наиболее эффективным является FerriLCM-2. FLC-587-F7 обладает практически постоянной величиной $\Delta\Phi/\tau_{0.1-0.9}$, что говорит о линейном обмене между быстродействием и глубиной фазовой модуляции, в то время как у FLC-576 соотношение $\Delta\Phi/\tau_{0.1-0.9}$ уменьшается с ростом температуры.

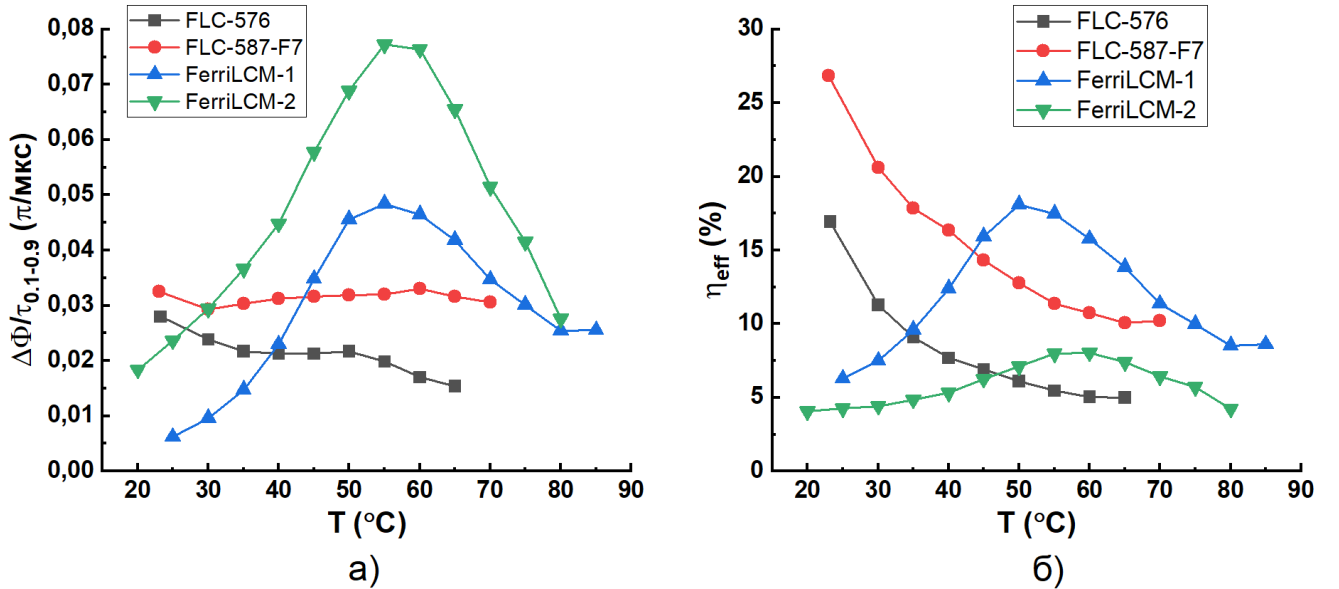


Рисунок 5.10 — Температурные зависимости исследуемых смесей: а) фазовое быстродействие $\Delta\Phi/\tau_{0.1-0.9}$ при $d = 60$ мкм; б) параметр эффективности η_{eff} использования диапазона электроуправляемого двулучепреломления в DHF-режиме.

Можно ввести параметр эффективности η_{eff} (уравнение 5.4), определяющий, какой процент от максимально возможного электроуправляемого эффективного двулучепреломления используется в DHF-режиме. Результаты расчета по уравнению 5.4 показаны на рисунке 5.10 б).

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}})}{\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}}} \cdot 100\% \quad (5.4)$$

Величина η_{eff} в исследуемых смесях не превышает 30%, а вид зависимостей совпадает с $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, T)$ на рисунке 5.10 а). Наибольшая эффективность

наблюдается у FLC-587-F7 ($\sim 27\%$) при $T = 23$ °C и затем убывает. Для FerriLCM-1 и FerriLCM-2 наблюдается рост η_{eff} с увеличением температуры. После достижения максимального значения эффективность убывает, как в случае сегнетоэлектрических жидких кристаллов.

5.4 Оптимальные толщины слоя полярных жидких кристаллов и частоты управляющих напряжений для обеспечения наибольшей величины электроуправляемого эффективного двулучепреломления

В разделе 4.2 были показаны частотные дисперсии критического поля $E_{\text{cp1}}(f)$ и диэлектрической восприимчивости $\chi(f)$ ФЖК FerriLCM-1. В работах [49; 57] получены уравнения, позволяющие рассчитать E_c (уравнение 5.5) и диэлектрическую восприимчивость χ_G (уравнение 5.6):

$$E_c = \frac{\pi^2 K_\phi q_0^2}{16 P_s} \quad (5.5)$$

$$\chi_G = \frac{P_s^2}{2\varepsilon_0 K_\phi q_0^2} \quad (5.6)$$

Согласно результатам главы 4, в пределах существования ДНФ-эффекта ($E < E_{\text{ДНФ}} < E_{\text{cp1}}$), можно использовать теорию, написанную для СЖК. По этой причине, вместо E_c далее будет использоваться величина E_{cp1} . Подставив уравнение 5.5 в 5.6 через $K_\phi q_0^2$, возможно получить связь E_{cp1} и χ :

$$E_{\text{cp1}} = \frac{\pi^2 P_s}{32 \varepsilon_0 \chi_G} \quad (5.7)$$

Величина спонтанной поляризации не зависит от частоты электрического поля, в отличие от диэлектрической восприимчивости. Согласно уравнению 5.7, критическое поле должно быть обратно пропорционально величине $\chi_G(f)$. Коэффициент ориентационного эффекта Керра тоже можно рассчитать, используя зависимость $\chi_G(f)$, используя уравнения 1.4, 1.5, 1.8:

$$K_{\text{kerr}}(f) = \frac{\Delta n}{\lambda} \frac{2 + \text{tg}^2 \theta}{8} \frac{\sin^2 2\theta}{1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta} \left(\frac{\varepsilon_0 \chi_G(f)}{P_s} \right)^2 \quad (5.8)$$

В эксперименте наблюдаются зависимости $K_{\text{kerr}}(f)$, $E_{\text{cp1}}(f)$ и $\chi_G(f)$, показанные на рисунке 5.11.

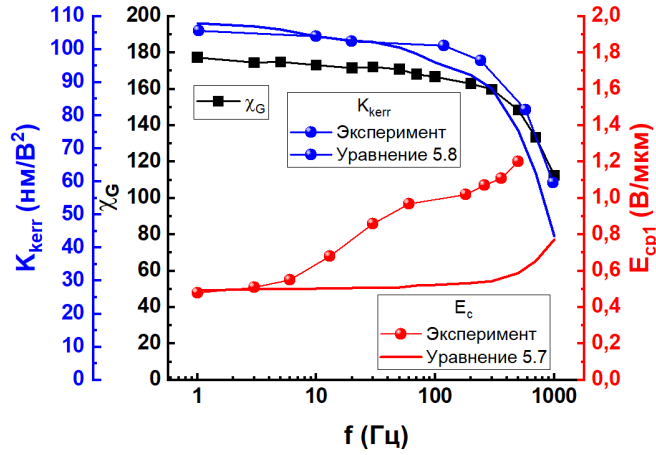


Рисунок 5.11 — Частотные зависимости характеристик FerriLCM-1: диэлектрической восприимчивости $\chi_G(f)$, коэффициента ориентационного эффекта Керра $K_{\text{кerr}}(f)$ и критического поля E_{cp1} при $T = 30$ °С, $d = 57$ мкм.

Критическое поле разрушения геликоидальной структуры проявляет низкочастотную ветвь дисперсии, не предсказанную теоретически. В области частот от 1 Гц до 100 Гц χ_G уменьшается на 6 %, в то время как E_{cp1} возрастает более чем в 2 раза. Данное несовпадение может быть связано с тем, что теория, согласно которой получено уравнение 5.7 предполагает непрерывную раскрутку геликоидальной структуры в пространственно-однородное состояние [188]. В эксперименте же, как показано на рисунке 4.15, наблюдается разрушение геликоида и образование разных типов доменов. Расчет величины $K_{\text{кerr}}$ по уравнению 5.8 дает удовлетворительное совпадение теории с экспериментом.

Частотную дисперсию $E_{\text{cp1}}(f)$ на практике возможно использовать следующим образом. Существует оптимальная f , которая позволит увеличить величину $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DNF}})$ из-за различного вида дисперсий $E_{\text{cp1}}(f)$ и $\chi_G(f)$. Эта зависимость показана на рисунке 5.12.

Максимальная величина $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DNF}})$ при $f = 500$ Гц почти в 5 раз выше, чем при $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DNF}})$ при $f = 1$ Гц. Таким образом, при повышении частоты управляющего напряжения можно не только увеличивать быстродействие (рисунок 4.9), но и существенно увеличивать глубину фазовой модуляции.

Согласно полученным в диссертации данным можно утверждать, что χ , также как и E_{cp1} , зависят и от d , и от f . Можно записать $\chi_G(d, f)$ и $E_{\text{cp1}}(d, f)$ как функции двух переменных и рассчитать зависимость $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DNF}}, d, f)$. Ранее было показано, что ФЖК при $E < E_{\text{cp1}}$ ведет себя аналогично СЖК в DNF-режиме, поэтому далее вместо E_{cp1} будет использоваться обозначение E_c

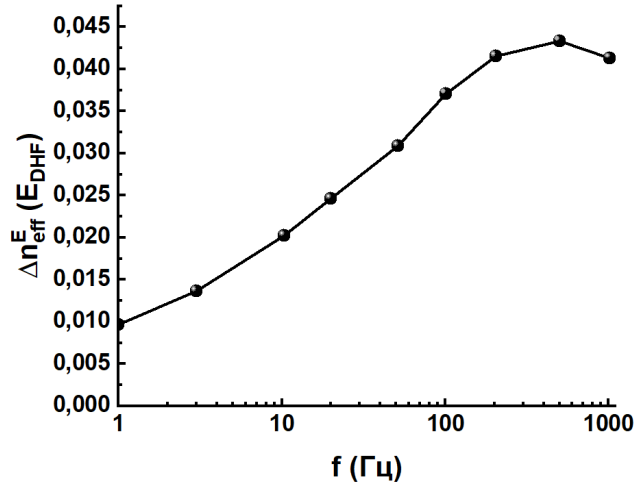


Рисунок 5.12 — Частотная зависимость максимально достижимого электроуправляемого двулучепреломления в режиме деформированного электрическим полем геликоида ФЖК FerriLCM-1 при $T = 30^\circ\text{C}$, $d = 57$ мкм.

Для упрощения, частоты ограничены диапазоном 1 Гц - 1000 Гц. Результаты аппроксимации уравнениями 5.9 - 5.12 показаны на рисунке 5.13.

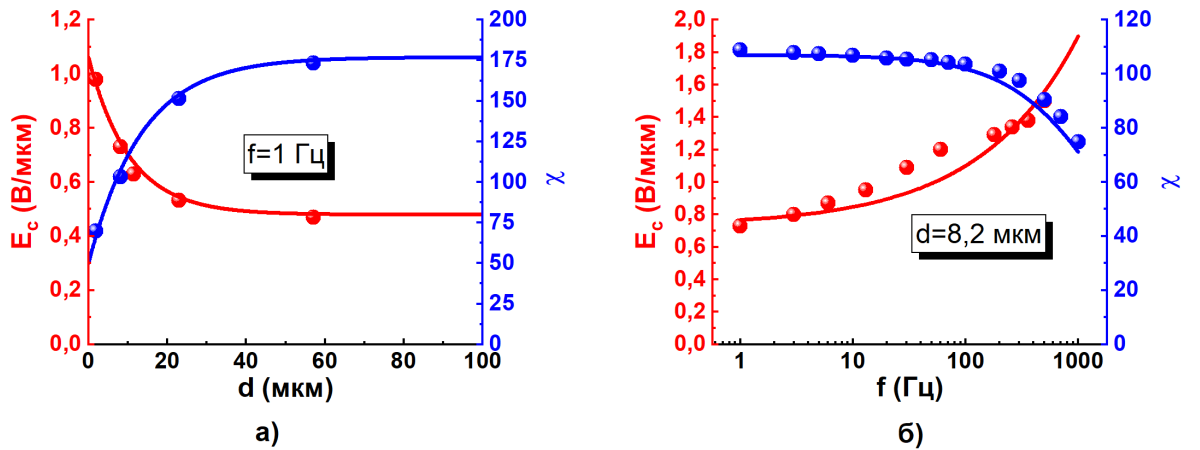


Рисунок 5.13 — Зависимости критического электрического поля E_c (красные шары) и диэлектрической восприимчивости (синие шары): а) от толщины слоя, $f = 1$ Гц; б) от частоты электрического поля, $d = 8.2$ мкм.

Значения $E_c^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0}$ и $\chi_G^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0}$ имеют смысл экстраполяции на бесконечную толщину слоя ЖК (когда влияние поверхности отсутствует) при частоте электрического поля, стремящейся к 0. Значения $E_c^{d \rightarrow d_c, f \rightarrow 0}$ и $\chi_G^{d \rightarrow d_c, f \rightarrow 0}$ имеют смысл экстраполяции на критическую толщину слоя ЖК d_c , при которой происходит разрушение геликоидальной структуры под действием поверхностных сил [78].

$$E_c^{d, f \rightarrow 0}(d) = E_c^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0} - (E_c^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0} - E_c^{d \rightarrow d_c, f \rightarrow 0}) e^{-d/d_1} \quad (5.9)$$

$$\chi_G^{d,f \rightarrow 0}(d) = \chi_G^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0} - \left(\chi_G^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0} - \chi_G^{d \rightarrow d_c, f \rightarrow 0} \right) \cdot e^{-d/d_2} \quad (5.10)$$

где $E_c^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0} = 0.48$ В/мкм, $E_c^{d \rightarrow d_c, f \rightarrow 0} = 1.06$ В/мкм, параметр $d_1 = 10.5$ мкм, параметр $d_2 = 13.5$ мкм, $\chi_G^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 1} = 172$, $\chi_G^{d \rightarrow d_c, f \rightarrow 1} = 45$.

$$E_c(f) = E_c^{d, f \rightarrow 0} + a(d) \cdot \sqrt{f} \quad (5.11)$$

$$\chi(f) = \frac{\chi_G^{d, f \rightarrow 0}}{1 + b(d) \cdot f} \quad (5.12)$$

где параметр $a(d) = 3.4 \cdot 10^{-2} + 7 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-d/d_2}$, параметр $b(d) = 4.6 \cdot 10^{-4} + 1.9 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-d/6}$.

Приняв обозначения $A = E_c^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0} - E_c^{d \rightarrow d_c, f \rightarrow 0}$, $B = \chi_G^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0} - \chi_G^{d \rightarrow d_c, f \rightarrow 0}$, можно записать следующие функции двух переменных $E_c(d, f)$ и $\chi_G(d, f)$:

$$E_c(d, f) = \left(E_c^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0} - A \cdot e^{-d/d_1} \right) + a(d) \cdot \sqrt{f} \quad (5.13)$$

$$\chi_G(d, f) = \frac{\chi_G^{d \rightarrow \infty, f \rightarrow 0} - B \cdot e^{-d/d_2}}{1 + b(d) \cdot f} \quad (5.14)$$

Зависимости E_{cp1} и χ_G , полученные из решения уравнений 5.13 и 5.14 при указанных параметрах аппроксимаций, показаны на рисунке 5.14 а) и б) соответственно.

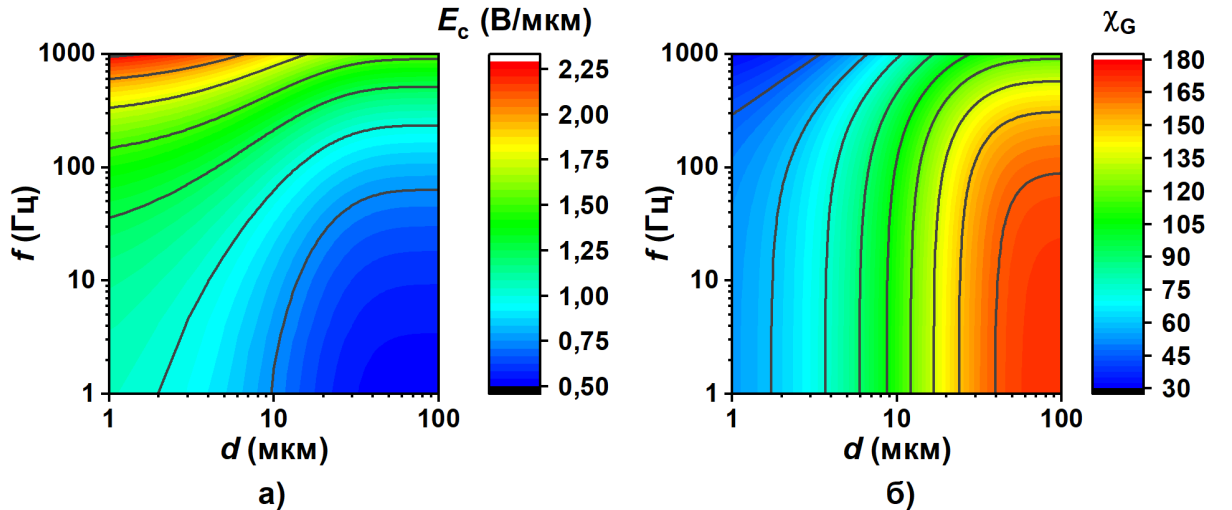


Рисунок 5.14 — Расчетные значения величин: а) первого критического электрического поля E_c ; б) диэлектрической восприимчивости χ_G при разных частотах электрического поля f и толщинах слоя d ФЖК FerriLCM-1.

Видно, что эти зависимости являются существенно нелинейными, поэтому для расчета максимально достижимого фазового сдвига в DHF-эффекте некорректно пользоваться данными, полученными на 1-й ячейке при фиксированной толщине слоя ЖК и частоте электрического поля.

Используя данные, показанные на рисунке 5.14, по уравнению 5.3 была рассчитана зависимость $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}}, d, f)$, приведенная на рисунке 5.15 а). Видно существенно нелинейное поведение максимально достижимого электроуправляемого двулучепреломления в DHF режиме.

Для задач фазовой модуляции света важно обеспечивать определенный фазовый сдвиг $\Delta\Phi$ (уравнение 1.14). На рисунке 5.15 б) приведена расчетная величина фазового сдвига $\Delta\Phi(d, f)$ для ферриэлектрического жидкого кристалла FerriLCM-1. Фазовый сдвиг $\Delta\Phi(d, f)$ рассчитан с учетом влияния толщин слоя ЖК и частоты электрического поля на величину достигаемого электроуправляемого двулучепреломления в DHF-эффекте. Величина достигаемого фазового сдвига существенно нелинейна по толщинам слоя ($\Delta\Phi \propto d$ не выполняется) и частотам электрического поля.

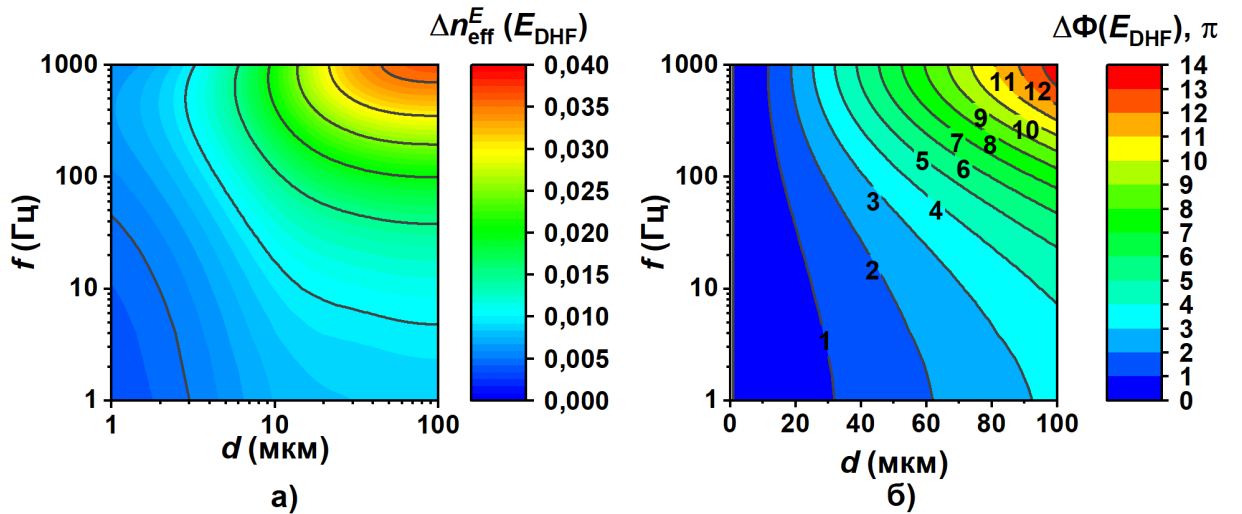


Рисунок 5.15 — Расчетные значения величин: а) достижимого электроуправляемого двулучепреломления в режиме DHF $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}})$; б) достигаемого фазового сдвига $\Delta\Phi$ для FerriLCM-1 при разных частотах электрического поля f и толщинах слоя жидкого кристалла d .

Если рассмотреть классический случай (отсутствие дисперсии $E_c(f)$ в области частот, при которых величина χ_G постоянна и строго выполняется формула 5.7 как во всем диапазоне частот электрического поля, так и толщин слоя жидкого кристалла), то величина $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DHF}})$ не будет зависеть ни от d , ни от f , так как множители $\frac{\varepsilon_0 \chi_G}{P_s}$ и $\frac{P_s}{\varepsilon_0 \chi_G}$ из уравнений 5.3 и 5.7 сократятся.

В классическом случае $\Delta\Phi$, согласно формуле 1.14, линейно бы зависел от толщины слоя и, как и $\Delta n_{\text{eff}}(E_{\text{DNF}})$, не зависел бы от f . Учет влияния f и d при определении $\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DNF}})$ показывает, что, например, фазовый сдвиг в 4π можно достичь при $d = 100$ мкм, $f = 10$ Гц, или при $d = 32$ мкм, $f = 900$ Гц, что снизит объем расходуемого жидкого кристалла на 68 %. При этом управляющее напряжение снизится примерно на 17%, с 47 В до 39 В. Результаты этого подраздела справедливы не только для ферриэлектрических жидких кристаллов, но и для сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических жидких кристаллов, переключающихся в режиме деформированного электрическим полем геликоида. Количественные значения будут зависеть от видов дисперсий $E_c(d, f)$ и $\chi_G(d, f)$ для конкретных материалов.

Рассчитать величину управляющих напряжений для достижения требуемой величины фазового сдвига можно используя формулы (1.14, 5.3, 5.7, 5.14). Обозначив за n_π число π , которое необходимо получить, получится следующее уравнение:

$$U(d, f) = \frac{2P_s}{\varepsilon_0 \chi_G(d, f)} \sqrt{\frac{\lambda n_\pi d (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta)}{\Delta n_u (\sin^2 2\theta) (2 + \text{tg}^2 \theta)}} \quad (5.15)$$

Чтобы не выйти за пределы DNF-режима, необходимо, чтобы расчет по уравнению 5.15 был меньше величины максимально достижимых напряжений: $U_c(d, f) = 0.8 \cdot E_c(d, f)d$. Результаты расчета для $\Delta\Phi = \pi$ ($n_\pi=1$) и $\Delta\Phi = 2\pi$ ($n_\pi=2$) показаны на рисунке 5.16 а) и б) соответственно.

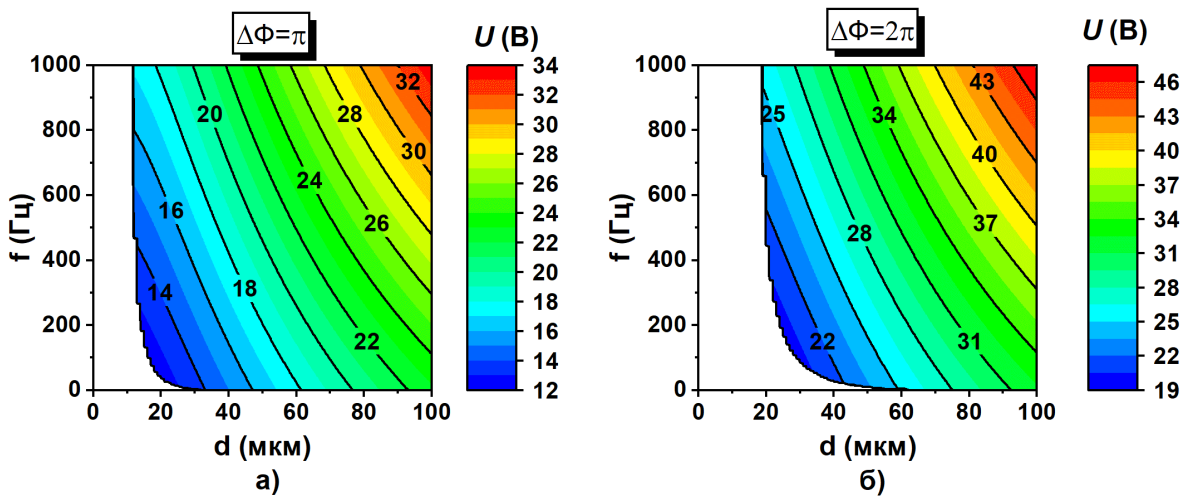


Рисунок 5.16 — Расчетные управляющие напряжения для достижения в режиме деформированного геликоида величины фазового сдвига $\Delta\Phi$: а) π ; б) 2π при $\lambda=532$ нм для FerriLCM-1.

Результаты, показанные на рисунках 5.16 а) и б) позволяют существенно упростить разработку электрооптических модуляторов на основе полярных фаз смектических C^* жидких кристаллов, так как показывают величину управляющих напряжений для обеспечения требуемого фазового сдвига для каждой толщины слоя и частоты электрического поля, а также демонстрируют возможность получить требуемый фазовый сдвиг с повышением частоты электрического поля при толщинах, на которых в классическом случае фазовый сдвиг не может быть достигнут.

Таким образом, используя зависимость критического поля и диэлектрической восприимчивости ФЖК и СЖК от толщины слоя и частоты управляющего напряжения, возможно оптимизировать характеристики разрабатываемых модуляторов на их основе.

5.5 Результаты главы 5

- Показано, что ферриэлектрический жидкий кристалл FerriLCM-1 обладает самым высоким коэффициентом ориентационного эффекта Керра среди всех известных смектических C^* жидких кристаллов.
- Показано, что только в ферриэлектрических жидких кристаллах, из-за температурной независимости первого критического электрического поля, возможно увеличение величины максимально достижимого электроуправляемого двулучепреломления при одновременном уменьшении времени электрооптического отклика.
- Показано, что из-за частотной дисперсии критического поля и зависимости диэлектрической восприимчивости от толщины слоя, существует возможность уменьшать управляющие напряжения и толщины жидких кристаллов, достигая при этом одинаковый фазовый сдвиг.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработан новый класс смесевых ферриэлектрических жидких кристаллов, основанный на смешивании ахирального неполярного смектического С жидкого кристалла (5-гексил-2-(4'-пентил-[1,1'-бифенил]-4-ил)пиримидина) и хиральных немезофазных соединений. В таких смесях ферриэлектрические фазы существуют при комнатных температурах (20 °С) и обладают широким диапазоном существования более 80 °С.
2. В разработанном ферриэлектрическом жидком кристалле FerriLCM-1 обнаружен самый высокий коэффициент ориентационного эффекта Керра среди всех известных смектических С* жидких кристаллов, достигающий величины в 1550 нм/В² при времени отклика 50 мкс. Электрооптический отклик происходит в режиме деформированного электрическим полем геликоида, который характеризуется независимостью времени переключения от величины электрического поля и толщины слоя жидкого кристалла.
3. Продемонстрировано, что в жидкокристаллических ферриэлектриках критические электрические поля, при которых происходит разрушение геликоидальной структуры или переупаковка молекул в смектических слоях, сближаются с ростом температуры. При этом температура слияния критических электрических полей не является критерием наличия фазового перехода ферриэлектрик-сегнетоэлектрик, так как она возрастает на 5 °С при повышении частоты электрического поля с 1 Гц до 50 Гц.
4. Показано, что в разработанных ферриэлектрических жидких кристаллах первое критическое электрическое поле, при котором происходит разрушение геликоидальной структуры, не зависит от температуры, в то время как коэффициент ориентационного эффекта Керра с ростом температуры увеличивается. Для FerriLCM-1 это приводит к росту величины максимально достижимого электроуправляемого двулучепреломления (с 0.010 до 0.022) при одновременном уменьшении времени отклика (с 270 мкс до 90 мкс) при нагреве от комнатной темпе-

ратуры до 50 °С, что позволяет одновременно повысить быстродействие и глубину модуляции фазы.

В заключение выражаю особую благодарность моему научному руководителю, доктору физико-математических наук Евгению Павловичу Пожидаеву за многочисленные советы по работе и консультации по физике полярных жидких кристаллов, справедливую критику полученных в ходе исследований результатов, а также за внимание к моей диссертационной работе.

Выражаю свою искреннюю благодарность кандидату химических наук Софии Исааковне Торговой за многочисленные ценные консультации по химии жидких кристаллов и советы по организации научной работы.

Глубоко признателен кандидату физико-математических наук Вадиму Александровичу Барбашову и Максиму Владиленовичу Минченко за ценные советы, помощь в методических вопросах и крайне полезные дискуссии об интерпретации полученных результатов.

Я благодарен ведущему научному сотруднику химического факультета МГУ, кандидату химических наук Екатерине Михайловне Будыниной за синтез гомологического ряда терфенилдикарбоксилатов с хиральными алкоксиэфирными заместителями.

Список сокращений и условных обозначений

α - азимутальный угол искажения молекулярной упаковки в ферриэлектрических жидких кристаллах.

α_+ и α_- - углы на шкале и нониусе поворотного столика поляризационного микроскопа.

β - угол между плоскостью поляризации падающего света и главной оптической осью геликоидальной структуры.

γ_φ - вращательная вязкость смектических С жидких кристаллов.

γ_1 - вращательная вязкость нематических жидких кристаллов.

Δn - двулучепреломление.

Δn_{eff}^0 - эффективное двулучепреломление геликоидальной структуры.

Δn_{eff}^E - электроуправляемое двулучепреломление геликоидальной структуры.

$\Delta n_{\text{eff}}^{\text{max}}$ - максимально возможное электроуправляемое двулучепреломление геликоидальной структуры.

$\Delta n_{\text{eff}}^E(E_{\text{DNF}})$ - максимально достижимое электроуправляемое двулучепреломление в режиме деформации геликоидальной структуры.

$\Delta\Phi$ - фазовый сдвиг света.

ϵ_0 - электрическая постоянная.

ϵ - диэлектрическая проницаемость.

ϵ - величина электрического поля, нормированного на критическое электрическое поле разрушения геликоида.

χ - диэлектрическая восприимчивость.

χ_∞ - высокочастотная диэлектрическая восприимчивость.

χ_G - диэлектрическая восприимчивость Голдстоуновской моды при $E \rightarrow 0$.

λ - длина волны света.

θ - угол наклона молекул в смектических слоях.

φ - азимутальный угол.

$\varphi(z)$ - распределение молекул в геликоиде по азимутальному углу.

ψ_d - угол отклонения главной оптической оси геликоидальной структуры.

τ - время электрооптического отклика.

τ_{tr} - трансляционный параметр порядка.

τ_{φ} - время переориентации директора по смектическому конусу.

τ^{on} - время включения жидкого кристалла.

τ^{off} - время выключения (свободной релаксации) жидкого кристалла.

$\tau_{0.1-0.9}$ - время изменения светопропускания жидкокристаллической ячейки с 10% до 90%.

$\tau_{0.5-0.9}$ - время изменения светопропускания жидкокристаллической ячейки с 50% до 90%.

η_{eff} - эффективность использования максимально возможного электроуправляемого двулучепреломление геликоидальной структуры в режиме деформированного геликоида.

C - емкость внешнего конденсатора.

C_{cell} - емкость жидкокристаллической ячейки.

C_{ch} - концентрация хиральной добавки.

$C_{\text{ch}}^{\text{th}}$ - пороговая концентрация, при которой начинается закрутка в геликоидальную структуру.

d - толщина слоя жидкого кристалла.

$d_1, d_2, a(d), b(d)$ - параметры аппроксимаций.

d_c - критическая толщина разрушения геликоидальной структуры.

E - электрическое поле.

E_c - критическое электрическое поле разрушения геликоидальной структуры.

E_{cp1} - первое критическое электрическое поле в ферриэлектрических жидких кристаллах.

E_{cp2} - второе критическое электрическое поле в ферриэлектрических жидких кристаллах.

E_{cp3} - третье критическое электрическое поле в ферриэлектрических жидких кристаллах.

E_{cor} - коэрцитивная сила.

E_{DNF} - максимально достижимое электрическое поле в режиме деформации геликоидальной структуры.

f - частота электрического поля.

G - диэлектрический материальный параметр.

$G(\lambda)$ - спектральная чувствительность фотоприемника.

НТР – закручивающая способность.

I_{Σ} - суммарный ток, текущий через жидкокристаллическую ячейку.

I_D - емкостной ток.

I_Ω - омический ток или ток проводимости.

I_P - ток переполяризации.

J_{-1} - функция Бесселя.

k - постоянная Больцмана.

K - модуль упругости в одноконстантном приближении.

K_φ - модуль упругости геликоидальной структуры в одноконстантном приближении.

K_t - модуль упругости кручения.

K_b - модуль упругости изгиба.

$K_{\text{кerr}}$ - коэффициент ориентационного эффекта Керра.

n_π - число, характеризующее фазовый сдвиг в значениях π .

$\langle n \rangle$ - средний показатель преломления геликоидальной структуры в отсутствии электрического поля.

n_e - необыкновенный показатель преломления.

n_o - обыкновенный показатель преломления.

n_h - показатель преломления вдоль оси геликоида.

n_p - показатель преломления перпендикулярный оси геликоида.

$n_+(E)$ - показатель преломления вдоль оси геликоида в электрическом поле.

$n_-(E)$ - показатель преломления перпендикулярный оси геликоида в электрическом поле.

$n_x(E)$ - показатель преломления геликоида в электрическом поле, связанный с возникающей двуосностью.

p_0 - шаг геликоида.

P - поляризация.

P_s - спонтанная поляризация.

$P_0, \theta_0, \beta_1, \alpha_1$ и a_φ - параметры аппроксимации.

q_0 - волновой вектор.

q_E - параметр, характеризующий упаковку ферриэлектрических фаз в зависимости от электрического поля.

q_T - параметр, характеризующий упаковку ферриэлектрических фаз в зависимости от температуры.

R_{cell} - сопротивление жидкокристаллической ячейки.

S - площадь перекрытия ИТО в жидкокристаллической ячейке.

S_{or} - ориентационный параметр порядка.

$S(\lambda)$ - спектр источника света.

T - температура.

T_c - температура фазового перехода полярная фаза - параэлектрик (температура Кюри).

T_{cell} - светопропускание жидкого кристалла в электрооптической ячейке.

T_{merg} - температура слияния первого и второго критического поля в ферриэлектрическом жидком кристалле.

T_{SmC^*} - температура перехода в сегнетоэлектрическую фазу при плавлении из кристалла.

U_D - быстрая часть диэлектрического отклика жидкого кристалла, связанная с высокочастотной диэлектрической восприимчивостью.

U_P - медленная часть диэлектрического отклика жидкого кристалла, связанная с поляризуемостью надмолекулярных структур.

U_ϕ - потенциальный барьер для движения молекул по смектическому конусу.

V - величина управляющего напряжения.

V_c - пороговое поле переключения нематического жидкого кристалла.

W - энергия сцепления жидкого кристалла с поверхностью.

Словарь терминов

ЖК - жидкие кристаллы.

Мезофаза - агрегатное состояние вещества, возникающее между твердым телом и жидкостью.

Жидкокристаллические фазы

Ch, ХЖК - холестерические жидкие кристаллы.

N, НЖК - нематические жидкие кристаллы.

SmA - неполярные смектические А жидкие кристаллы.

SmC - неполярные смектические С жидкие кристаллы.

SmC*, СЖК - хиральные сегнетоэлектрические смектические C* жидкие кристаллы.

SmC_A*, АСЖК - хиральные антисегнетоэлектрические смектические C* жидкие кристаллы.

SmC_{F1}*, ФЖК - хиральные ферриэлектрические смектические C* жидкие кристаллы.

SmC_γ* - устаревшее обозначение хиральных ферриэлектрических смектических C* жидких кристаллов.

SmC_{F11}* - хиральная ферриэлектрическая смектическая C* фаза жидких кристаллов с трехслойной упаковкой.

SmC_{F11-2}* - хиральная ферриэлектрическая смектическая C* фаза жидких кристаллов с промежуточной трехслойной упаковкой, существующей только в электрическом поле.

SmC_{F12}* - хиральная ферриэлектрическая смектическая C* фаза жидких кристаллов с четырехслойной упаковкой.

Электрооптические эффекты и режимы

ESH (electric suppressed helix) - эффект разрушенного (подавленного) электрическим полем геликоида.

DHF (deformed helix ferroelectric) - эффект ангармонической деформации геликоида в электрическом поле в сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических жидких кристаллах.

SSFLC (surface stabilized ferroelectric liquid crystal), ПС СЖК - эффект стабилизированного поверхностью сегнетоэлектрического жидкого кристалла.

U-shape - режим безгистерезисного переключения в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах.

V-shape - режим беспорогового безгистерезисного переключения с непрерывной перестройкой уровня серого в сегнетоэлектрических жидких кристаллах.

Химические соединения

ГОБАХПЦ - жидкий кристалл 2-хлорпропил(Е)-3-(4-(((Е)-4-(гексилокси)-бензилиден)амино)фенил)акрилат.

ДОБАМБЦ - жидкий кристалл 2-метилбутил-п-[(п-н-децилоксибензилиден)амино]циннамат.

ПМДА-ОДА - полиимид на основе пиромеллитового диангидрида - 4,4'оксидианилина.

5СВ - нематический жидкий кристалл 4-пентил-4цианобифенил.

С9 - жидкий кристалл октан-2-ил4-((4-((4-(нонилокси)бензоил)тио)бензоил)окси)бензоат.

10ОНФ - жидкий кристалл 4-((4-((октан-2-илокси)карбонил)фенокси)карбонил)фенил4-(децилокси)-2-фторбензоат.

ViLACT-4 - хиральное соединение 4-((S)-1-(((S)-гексан-2-ил)окси)-1-оксопропан-2-ил)4''-((S)-1-(((S)-гексан-2-ил)окси)-1-оксопропан-2-ил)1,1':4',1''-терфенил-4,4''-дикарбоксилат.

ViLACT-6 - хиральное соединение 4-((S)-1-(((S)-октан-2-ил)окси)-1-оксопропан-2-ил)4''-((S)-1-(((S)-октан-2-ил)окси)-1-оксопропан-2-ил)1,1':4',1''-терфенил-4,4''-дикарбоксилат.

ВРР-65 - ахиральный жидкий кристалл 5-гексил-2-(4'-пентил-[1,1'-бифенил]-4-ил)пиримидин.

ВРР-87 - ахиральный жидкий кристалл 2-(4'-гептил-[1,1'-бифенил]-4-ил)-5-октилпиримидин.

FODTA-6 - хиральное соединение (S,S)-бис-(1,1,1-трифторокт-2-ил)-4,4''-терфенилдикарбоксилат.

FODTA-7 - хиральное соединение бис((S)-1,1,1-трифторнонан-2-ил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4,4''-дикарбоксилат

FT - нематический жидкий кристалл 4,4-бис(трифторметокси)-1,1:4,1-терфенил.

ITO (indium tin oxide) - оксид индия - олова.

КС-983 - жидкий кристалл 2,3-дифтор-4-((октан-2-илокси)карбонил)фенил 5-(4-(додецилокси)фенил)селенофен-2-карбоксилат.

ЛАСТ-4 - хиральное соединение 4-((S)-1-бутокси-1-оксопропан-2-ил)-4''-((S)-1-бутокси-1-оксопропан-2-ил)1,1':4',1''-терфенил-4,4''-дикарбоксилат.

ЛАСТ-6 - хиральное соединение 4-((S)-1-(гексилокси)-1-оксопропан-2-ил)-4''-((S)-1-(гексилокси)-1-оксопропан-2-ил)1,1':4',1''-терфенил-4,4''-дикарбоксилат.

ЛУСН-6 - хиральное соединение 4-((S)-октан-2-ил)4''-((S)-октан-2-ил)-1,1':4',1''-терфенил-4,4''-дикарбоксилат.

МНРОВС - жидкий кристалл 4'-(1-метилгептилоксикарбонилфенил)4'-октилбифенил-4-карбоксилат.

МНРОСВС - жидкий кристалл 4-(1-метилгептилоксикарбонил)фенил4'-октилкарбонилоксибифенил-4-карбоксилат.

РР-806 - ахиральный жидкий кристалл 2-(4-(гексилокси)фенил)-5-октилпиримидин

S1011 - хиральное соединение 2-((4-(4-бутилциклогексил)бензоил)окси)-2-фенилэтил4-(4-пентилциклогексил)бензоат.

Список литературы

1. Сонин, А. С. Жидкие кристаллы. Первые сто лет. Книга 1: От открытия до Второй мировой войны. / А. С. Сонин. — М. : ЛЕНАНД, 2015. — 304 с.
2. Сонин, А. С. Первые сто лет. Книга 2: От Второй мировой войны до конца XX века. / А. С. Сонин. — М. : ЛЕНАНД, 2015. — 408 с.
3. Dierking, I. Textures of Liquid Crystals / I. Dierking. — WILEY-VCH Verlag, 2003. — 218 с.
4. Lagerwall, S. T. Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals / S. T. Lagerwall // Ferroelectrics. — 2004. — Т. 301, № 1. — С. 15—45.
5. Mandle, R. J. A nematic to nematic transformation exhibited by a rod-like liquid crystal / R. J. Mandle, S. J. Cowling, J. W. Goodby // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2017. — Т. 19, вып. 18. — С. 11429—11435.
6. Nishikawa, H. A Fluid Liquid-Crystal Material with Highly Polar Order / H. Nishikawa, K. Shiroshita, H. Higuchi, Y. Okumura, Y. Haseba [и др.] // Advanced Materials. — 2017. — Т. 29, № 43. — С. 1702354.
7. Cruickshank, E. To Be or Not To Be Polar: The Ferroelectric and Antiferroelectric Nematic Phases / E. Cruickshank, P. Rybak, M. M. Majewska, S. Ramsay, C. Wang [и др.] // ACS Omega. — 2023. — Т. 8, № 39. — С. 36562—36568.
8. Пикин, С. А. Жидкие кристаллы / С. А. Пикин, Л. М. Блинов ; под ред. Л. Г. Аслоамазов. — М. : Наука, 1982. — 208 с.
9. Liquid Crystal Optical Beam Shutters / Официальный сайт Thorlabs, Inc. — 2025. — URL: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=8166 ; Электронный ресурс. Режим доступа: свободный. Дата обращения: 04.11.2025.
10. Liquid Crystal Polarization Rotators / Официальный сайт Thorlabs, Inc. — 2025. — URL: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=10813 ; Электронный ресурс. Режим доступа: свободный. Дата обращения: 04.11.2025.

11. Multi-Wave Liquid Crystal Variable Retarders / Официальный сайт Thorlabs, Inc. — 2025. — URL: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=8454 ; Электронный ресурс. Режим доступа: свободный. Дата обращения: 04.11.2025.
12. Spatial Light Modulators / Официальный сайт Thorlabs, Inc. — 2025. — URL: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=10378 ; Электронный ресурс. Режим доступа: свободный. Дата обращения: 04.11.2025.
13. Meyer, R. B. Ferroelectric liquid crystals / R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller // Journal de Physique Lettres. — 1975. — Т. 36, вып. 3. — С. 69—71.
14. Ferroelectric Optical Shutter / Официальный сайт Meadowlark Optics. — 2025. — URL: <https://www.meadowlark.com/shop/liquid-crystal/shutters/ferroelectric-optical-shutter/> ; Электронный ресурс. Режим доступа: свободный. Дата обращения: 04.11.2025.
15. Benchtop Controllers for Liquid Crystal Devices / Официальный сайт Thorlabs, Inc. — 2025. — URL: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=14071 ; Электронный ресурс. Режим доступа: свободный. Дата обращения: 04.11.2025.
16. Kotova, S. P. Ferroelectric liquid crystal with sub-wavelength helix pitch as an electro-optical medium for high-speed phase spatial light modulators / S. P. Kotova, E. P. Pozhidaev, S. A. Samagin, V. V. Kesaev, V. A. Barbashov [и др.] // Optics and Laser Technology. — 2021. — Т. 135. — С. 106711.
17. Pozhidaev, E. P. Liquid Crystalline Electro-Optical Modulator of Submegahertz Range / E. P. Pozhidaev, A. V. Kuznetsov, A. V. Kaznacheev, S. I. Torgova, T. P. Tkachenko // Liquid Crystals and their Application. — 2023. — Т. 23, № 4. — С. 94—102.
18. Beresnev, L. A. Ferroelectricity in Tilted Smectics Doped With Optically Active Additives. / L. A. Beresnev, L. M. Blinov, V. A. Baikalov, E. P. Pozhidayev, G. V. Purvanetskis [и др.] // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1982. — Т. 89. — С. 327—338.

19. Chandani, A. D. L. Antiferroelectric Chiral Smectic Phases Responsible for the Tristable Switching in MHPOBC / A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda // Japanese Journal of Applied Physics. — 1989. — Т. 28. — С. L1265—L1268.
20. Chandani, A. D. L. Novel Phases Exhibiting Tristable Switching / A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 1989. — Т. 28, 7A. — С. L1261—L1264.
21. Lee, J. Phase transitions among paraelectric, ferroelectric, ferrielectric and antiferroelectric phases in a chiral smectic liquid crystal / J. Lee, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, W. J. // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1990. — Т. 2. — С. 271—274.
22. Emelyanenko, A. V. Theory for the evolution of ferroelectric, antiferroelectric, and ferrielectric smectic phases in the electric field / A. V. Emelyanenko // Physical Review E. — 2010. — Т. 82, вып. 3. — С. 031710.
23. Demus, D. Handbook of Liquid Crystals: Low Molecular Weight Liquid Crystals I / D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, S. H. W., V. V. — 1998. — С. 490.
24. Demus, D. Handbook of Liquid Crystals: Low Molecular Weight Liquid Crystals II / D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, S. H. W., V. V. — 1998. — С. 491—1030.
25. Demus, D. Handbook of Liquid Crystals: High Molecular Weight Liquid Crystals / D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, S. H. W., V. V. — 1998. — С. 532.
26. Сонин, А. С. Минеральные жидкие кристаллы / А. С. Сонин, Н. А. Чу-рокина, А. В. Казначеев, А. В. Голованов. — М:Ленанд, 2021. — С. 69—71.
27. Demus, D. Handbook of Liquid Crystals: Fundamentals / D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. V. — 1998. — С. 914.
28. Rybakov, D. O. Molecular relaxation of components of LC mixture 2f-3333 (ROLIC) for dual- frequency electrooptic shutters / D. O. Rybakov, V. V. Belyaev, S. Kumar, V. G. Chigrinov, V. A. Zhachkin // Liquid Crystals. — 2019. — Т. 46, № 12. — С. 1861—1867.

29. Lavrentovich, M. D. Switchable broadband achromatic half-wave plate with nematic liquid crystals / M. D. Lavrentovich, T. A. Sergan, J. R. Kelly // Optics Letters. — 2004. — Т. 29, № 12. — С. 1411—1413.
30. She, J. Optimal design of achromatic quarter-wave plate using twisted nematic liquid crystal cells / J. She, S. Shen, Q. Wang // Optical and Quantum Electronics. — 2005. — Т. 37, № 7. — С. 625—1634.
31. Durán, V. Phase-only modulation with a twisted nematic liquid crystal display by means of equi-azimuth polarization states / V. Durán, J. Lancis, E. Tajahuerce, M. Fernández-Alonso // Optics Express. — 2006. — Т. 14, № 12. — С. 5607—5616.
32. Zeng, T. Multi-functional liquid crystal devices based on random binary matrix algorithm / T. Zeng, K. Xue, Y. Zhou, X. Jiang, F. Fan [и др.] // Liquid Crystals. — 2023. — Т. 50, № 6. — С. 1082—1089.
33. Keenan, K. E. MRI-visible liquid crystal thermometer / K. E. Keenan, K. F. Stupic, S. E. Russek, E. Mirowski // Magnetic Resonance in Medicine. — 2020. — Т. 84, № 3. — С. 1552—1563.
34. Lin, T.-H. Cholesteric liquid crystal laser with wide tuning capability / T.-H. Lin, Y.-J. Chen, C.-H. Wu, A. Y.-G. Fuh, J.-H. Liu [и др.] // Applied Physics Letters. — 2005. — Т. 86, № 16. — С. 161120.
35. Mitov, M. Cholesteric Liquid Crystals with a Broad Light Reflection Band / M. Mitov // Advanced Materials. — 2012. — Т. 24, № 47. — С. 6260—6276.
36. Ryabchun, A. Cholesteric Liquid Crystal Materials for Tunable Diffractive Optics / A. Ryabchun, A. Bobrovsky // Advanced Optical Materials. — 2018. — Т. 6, № 15. — С. 1800335.
37. Meyer, R. B. Ferroelectric liquid crystals: a review. / R. B. Meyer // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1977. — Т. 40, вып. 1. — С. 33—48.
38. Chandani, A. D. L. Relation between Spontaneous Polarization and Rotational Viscosity in Enantiomeric Mixtures of Ferroelectric Liquid Crystals / A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda // Japanese Journal of Applied Physics. — 1988. — Т. 27, вып. 3. — С. L276—L279.

39. Hiraoka, K. Electric-Field-Induced Transitions among Antiferroelectric, Ferrielectric and Ferroelectric Phases in a Chiral Smectic MHPBC / K. Hiraoka, A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 1990. — Т. 29, вып. 8. — С. L1473—L1476.
40. Takanishi, Y. Stability of Antiferroelectricity and Causes for its Appearance in SmC_{α}^* and SmCA* Phases of a Chiral Smectic Liquid Crystal, MHPBC / Y. Takanishi, K. Hiraoka, V. K. Agrawal, H. Takezoe, A. Fukuda [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 1991. — Т. 30, 9A. — С. 2023—2027.
41. Okabe, N. Reentrant Antiferroelectric Phase in 4-(1-Methylheptyloxy carbonyl) phenyl 4'-Octylbiphenyl-4-Carboxylate / N. Okabe, Y. Suzuki, I. Kawamura, T. Isozaki, H. Takezoe [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 1992. — Т. 31 Part 2, 6B. — С. L793—L796.
42. Cady, A. Orientational ordering in the chiral smectic- C_{FI2}^* liquid crystal phase determined by resonant polarized x -ray diffraction / A. Cady, J. A. Pitney, R. Pindak, L. S. Matkin, S. J. Watson [и др.] // Physical Review E. — 2001. — Т. 64, вып. 5. — С. 050702.
43. Lee, J. Frequency-Dependent Switching Behavior under Triangular Waves in Antiferroelectric and Ferrielectric Chiral Smectic Phases / J. Lee, A. D. L. Chandani, K. Itoh, Y. Ouchi, H. Takezoe [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 1990. — Т. 29, вып. 6. — С. 1122—1127.
44. Pulvari, C. Ferrielectricity / C. Pulvari // Physical Review. — 1960. — Т. 120, вып. 5. — С. 1670—1673.
45. Pulvari, C. F. Ferrielectricity in crystals / C. F. Pulvari // Progress in Solid State Chemistry. — 1964. — Т. 1. — С. 226—274.
46. Fukuda, A. Antiferroelectric chiral smectic liquid crystals / A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe // Journal of Materials Chemistry. — 1994. — Т. 4, вып. 7. — С. 997—1016.
47. Gleeson, H. F. Field-induced transitions between antiferroelectric and ferrielectric phases / H. F. Gleeson, S. Jaradat, A. Labeeb, M. Osipov // Ferroelectrics. — 2012. — Т. 431, вып. 1. — С. 40—47.

48. Johnson, L. Field induced transitions and interlayer interactions in intermediate smectic phases / L. Johnson, S. Jaradat, H. F. Gleeson // Journal of Materials Chemistry C. — 2014. — Т. 2, вып. 1. — С. 147–157.
49. Beresnev, L. A. Deformed helix ferroelectric liquid crystal display: A new electrooptic mode in ferroelectric chiral smectic C liquid crystals / L. A. Beresnev, V. G. Chigrinov, D. I. Dergachev, E. P. Pozhidaev, J. Fünfschilling [и др.] // Liquid Crystals. — 1989. — Т. 5, № 4. — С. 1171–1177.
50. Clark, N. A. Submicrosecond bistable electrooptic switching in liquid crystals / N. A. Clark, S. T. Lagerwall // Applied Physics Letters. — 1980. — Т. 36, № 11. — С. 899–901.
51. Clark, N. A. Surface-stabilized ferroelectric liquid crystal electro-optics: New multistate structures and devices / N. A. Clark, S. T. Lagerwall // Ferroelectrics. — 1984. — Т. 59, № 1. — С. 25–67.
52. Pozhidaev, E. P. High frequency low voltage shock-free ferroelectric liquid crystal: a new electro-optical mode with electrically suppressed helix / E. P. Pozhidaev, M. Minchenko, V. Molkin, S. Torgova, A. K. Srivastava [и др.] // Proc. of 31-th International Display Research Conference Euro Display. — 2011. — С. 19–22. — URL: <https://repository.hkust.edu.hk/ir/bitstream/1783.1-67308/1/612310-ConfP-3-fulltext-pre.pdf>.
53. Srivastava, A. K. Electrically suppressed helix ferroelectric liquid crystals for modern displays / A. K. Srivastava, V. G. Chigrinov, H.-S. Kwok // Journal of the Society for Information Display. — 2015. — Т. 23, № 4. — С. 176–181.
54. Zhukov, A. A. Energy criteria for orientation of smectic C* liquid crystals in electrooptic elements / A. A. Zhukov, E. P. Pozhidaev, A. A. Bakulin, P. G. Babaevskii // Crystallography Reports. — 2006. — Т. 51, № 4. — С. 680–684.
55. Tkachenko, T. P. Influence of the Surface Energy of Polymer Alignment Layers on the Optical Quality of Smectic C* Liquid Crystal Cells / T. P. Tkachenko, A. A. Zhukov, S. I. Torgova, E. P. Pozhidaev // Crystallography Reports. — 2023. — Т. 68, № 7. — С. 1222–1229.

56. Kuznetsov, A. V. Polydomain and Monodomain Structures of a Ferroelectric Liquid Crystal Bounded in Liquid Crystal Cells by Rough Anisotropic Boundary Surfaces / A. V. Kuznetsov, A. A. Zhukovich-Gordeeva, N. A. Smirnov, E. P. Pozhidaev // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. — 2023. — T. 50, № 5. — С. 159—165.
57. Urbanc, B. Nonlinear effects in the dielectric response of ferroelectric liquid crystals / B. Urbanc, B. Zeks, T. Carlsson // Ferroelectrics. — 1991. — T. 113, № 1. — С. 219—230.
58. Levstik, A. Goldstone mode and soft mode at the smectic-A – smectic-C* phase transition studied by dielectric relaxation / A. Levstik, T. Carlsson, C. Filipic, I. Levstik, B. Zeks // Physical Review A. — 1987. — T. 35, вып. 8. — С. 3527—3534.
59. Pozhidaev, E. P. Enhanced orientational Kerr effect in vertically aligned deformed helix ferroelectric liquid crystals / E. P. Pozhidaev, A. K. Srivastava, A. D. Kiselev, V. G. Chigrinov, V. V. Vashchenko [и др.] // Optics Letters. — 2014. — T. 39, № 10. — С. 2900—2903.
60. Song, J.-k. Temperature-induced sign reversal of biaxiality observed by conoscopy in some ferroelectric SmC^* liquid crystals / J.-k. Song, A. D. L. Chandani, A. Fukuda, J. K. Vij, I. Kobayashi [и др.] // Physical Review E. — 2007. — T. 76, вып. 1. — С. 011709.
61. Abdulhalim, I. Electrically and Optically Controlled Light Modulation and Color Switching Using Helix Distortion of Ferroelectric Liquid Crystals / I. Abdulhalim, G. Moddel // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1991. — T. 200, № 1. — С. 79—101.
62. Pozhidaev, E. Phase modulation and ellipticity of the light transmitted through a smectic C* layer with short helix pitch / E. Pozhidaev, S. Torgova, M. Minchenko, C. A. R. Yednak, A. Strigazzi [и др.] // Liquid Crystals. — 2010. — T. 37, № 8. — С. 1067—1081.
63. Brodzeli, Z. Reflective mode of deformed-helix ferroelectric liquid crystal cells for sensing applications / Z. Brodzeli, L. Silvestri, A. Michie, Q. Guo, E. Pozhidaev [и др.] // Liquid crystals. — 2013. — T. 40, № 10. — С. 1427—1435.

64. Pozhidaev, E. P. Crystals / E. P. Pozhidaev, T. P. Tkachenko, A. V. Kuznetsov, I. N. Kompanets. — 2019.
65. Pozhidaev, E. P. Short helix pitch ferroelectric liquid crystals induced in nematic matrix by chiral non-mesogenic dopants / E. P. Pozhidaev, E. M. Budynina, A. V. Kuznetsov, S. I. Torgova, T. P. Tkachenko [и др.] // Journal of Molecular Liquids. — 2023. — Т. 391. — С. 123351.
66. Pozhidaev, E. P. Orientational Kerr effect and phase modulation of light in deformed-helix ferroelectric liquid crystals with subwavelength pitch / E. P. Pozhidaev, A. D. Kiselev, A. K. Srivastava, V. G. Chigrinov, H.-S. Kwok [и др.] // Physical Review E. — 2013. — Т. 87, вып. 5. — С. 052502.
67. Kotova, S. P. Light modulation in planar aligned short-pitch deformed-helix ferroelectric liquid crystals / S. P. Kotova, S. A. Samagin, E. P. Pozhidaev, A. D. Kiselev // Physical Review E. — 2015. — Т. 92, вып. 6. — С. 062502.
68. Strigazzi, A. The quadratic electro-optical effect in ferroelectric liquid crystal helical nanostructures: role of the driving voltage shape / A. Strigazzi, S. Torgova, E. Pozhidaev, A. S. Gliozzi // Liquid Crystals. — 2016. — Т. 43, № 2. — С. 153—161.
69. Strigazzi, A. The quadratic electro-optical effect in ferroelectric liquid crystal helical nanostructures: role of cell thickness and voltage frequency / A. Strigazzi, E. Pozhidaev, S. Torgova, A. S. Gliozzi, C. A. R. Yednak // Liquid Crystals. — 2016. — Т. 43, № 1. — С. 49—60.
70. Berreman, D. W. Twisted Smectic C Phase: Unique Optical Properties / D. W. Berreman // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1973. — Т. 22, № 1/2. — С. 175—184.
71. Hori, K. Angular Dependence of Selective Reflection from the Chiral Smectic C Phase / K. Hori // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1982. — Т. 82, № 1. — С. 13—17.
72. Ostrovskii, B. I. Dielectric properties of a helical smectic liquid crystal / B. I. Ostrovskii, A. Z. Rabinovich, A. S. Sonin, B. A. Strukov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 1978. — Т. 74, № 5. — С. 912—917. — URL: http://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_047_05_0912.pdf.

73. Takezoe, H. Determination of Helical Pitch in Homeotropic Cell of Chiral Smectic C Liquid Crystal Using F-Center Laser / H. Takezoe, K. Kondo, A. Fukuda, E. Kuze // Japanese Journal of Applied Physics. — 1982. — Т. 21, 10A. — С. L627.
74. Hubert, P. Optic models for short-pitch cholesteric and chiral smectic liquid crystals / P. Hubert, P. Jägemalm, C. Oldano, M. Rajteri // Physical Review E. — 1998. — Т. 58, вып. 3. — С. 3264—3272.
75. Pozhidaev, E. P. Rotational viscosity of the smectic C* phase of ferroelectric liquid crystals / E. P. Pozhidaev, M. A. Osipov, V. G. Chigrinov, V. A. Baikalov, L. M. Blinov [и др.] // Journal of Experimental and Theoretical Physic. — 1988. — Т. 67, вып. 2. — С. 283—287. — URL: http://www.jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_067_02_0283.pdf.
76. Mikhailenko, V. The nano-scale pitch ferroelectric liquid crystal materials for modern display and photonic application employing highly effective chiral components: Trifluoromethylalkyl diesters of p-terphenyldicarboxylic acid / V. Mikhailenko, A. Krivoshey, E. Pozhidaev, E. Popova, A. Fedoryako [и др.] // Journal of Molecular Liquids. — 2019. — Т. 281. — С. 186—195.
77. Pozhidaev, E. P. Ultrashort helix pitch antiferroelectric liquid crystals based on chiral esters of terphenyldicarboxylic acid / E. P. Pozhidaev, V. V. Vashchenko, V. V. Mikhailenko, A. I. Krivoshey, V. A. Barbashov [и др.] // Journal of Materials Chemistry C. — 2016. — Т. 4, вып. 43. — С. 10339—10346.
78. Kaznacheev, A. V. Effect of boundary surfaces on the effective dielectric susceptibility of the helical structure of a ferroelectric liquid crystal / A. V. Kaznacheev, E. P. Pozhidaev // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2015. — Т. 121, № 2. — С. 355—361.
79. Rapini, A. Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois / A. Rapini, M. Papoular // Journal de Physique Colloques. — 1969. — Т. 30, № C4. — С. 54—56.
80. Beresnev, L. A. First nonhelical ferroelectric liquid crystal / L. A. Beresnev, V. A. Baikalov, L. M. Blinov, E. P. Pozhidaev, G. V. Purvanetskis // Journal of Experimental and Theoretical Physics

- Letters. — 1981. — Т. 33, вып. 10. — С. 536—539. — URL: http://jetpletters.ru/ps/0/article_23080.shtml.
81. Rabinovich, A. Z. Manifestation of chiral asymmetry of ferroelectric liquid crystals induced by optically active dipole dopants in a linear electrooptic effect / A. Z. Rabinovich, M. V. Loseva, N. I. Chernova, E. P. Pozhidaev, O. S. Petrashevich [и др.] // *Liquid Crystals*. — 1989. — Т. 6, № 5. — С. 533—543.
82. Vaksman, V. M. Measurement of Ferroelectric Liquid Crystal Parameters / V. M. Vaksman, Y. P. Panarin // *Molecular Materials*. — 1991. — Т. 1. — С. 147—154. — URL: https://www.researchgate.net/publication/266495699_Measurement_of_Ferroelectric_Liquid_Crystal_Parameters.
83. Taylor, R. A. Fabrication and comparison of selective, transparent optics for concentrating solar systems / R. A. Taylor, Y. Hewakuruppu, D. DeJarnette, T. P. Otanicar // *High and Low Concentrator Systems for Solar Energy Applications X*. Т. 9559 / под ред. А. Р. Plesniak, А. J. Prescod. — International Society for Optics, Photonics. SPIE, 2015. — С. 955905.
84. Амосова, Л. П. Магнетронное напыление прозрачных электродов ИТО из металлической мишени на холодную подложку / Л. П. Амосова, И. М. В. // *Журнал технической физики*. — 2014. — Т. 84, № 10. — С. 127—132. — URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/40901>.
85. Mudryi, A. V. Deposition by magnetron sputtering and characterization of indium tin oxide thin films / A. V. Mudryi, A. V. Ivaniukovich, A. G. Ulyashin // *Thin Solid Films*. — 2007. — Т. 515, № 16. — С. 6489—6492.
86. Verma, R. Single walled carbon nanotubes persuaded optimization of the display parameters of a room temperature liquid crystal 4-pentyl-4-cyanobiphenyl / R. Verma, M. Mishra, R. Dhar, R. Dabrowski // *Journal of Molecular Liquids*. — 2016. — Т. 221. — С. 190—196.
87. Chen, Y. Low absorption liquid crystals for mid-wave infrared applications / Y. Chen, H. Xianyu, J. Sun, P. Kula, R. Dabrowski [и др.] // *Optics Express*. — 2011. — Т. 19, № 11. — С. 10843—10848.
88. Pozhidaev, E. Development of ferroelectric liquid crystals with low birefringence / E. Pozhidaev, S. Torgova, V. Barbashov, V. Kesaev, F. Laviano [и др.] // *Liquid Crystals*. — 2019. — Т. 46, № 6. — С. 941—951.

89. Pozhidaev, E. V-shaped electro-optical mode based on deformed-helix ferroelectric liquid crystal with subwavelength pitch / E. Pozhidaev, V. Chigrinov, A. Murauski, V. Molkin, D. Tao [и др.] // Journal of the Society for Information Display. — 2012. — Т. 20, № 5. — С. 273—278.
90. Kiselev, A. D. Polarization-gratings approach to deformed-helix ferroelectric liquid crystals with subwavelength pitch / A. D. Kiselev, E. P. Pozhidaev, V. G. Chigrinov, H.-S. Kwok // Physical Review E. — 2011. — Т. 83, вып. 3. — С. 031703.
91. AbuLeil, M. J. Helical Nanostructures of Ferroelectric Liquid Crystals as Fast Phase Retarders for Spectral Information Extraction Devices: A Comparison with the Nematic Liquid Crystal Phase Retarders / M. J. AbuLeil, D. Pasha, I. August, E. P. Pozhidaev, V. A. Barbashov [и др.] // Materials. — 2021. — Т. 14, № 19. — С. 5540.
92. Yang, D.-K. Fundamentals of liquid crystal devices / D.-K. Yang, S.-T. Wu. — John Wiley & Sons, 2014.
93. Emelyanenko, A. V. Antiferroelectric and ferrielectric liquid-crystal display: Electrically controlled birefringence color switch as a new mode / A. V. Emelyanenko, E. P. Pozhidaev, V. E. Molkin, N. M. Shtykov // Journal of the Society for Information Display. — 2008. — Т. 16, № 8. — С. 811—818.
94. Hegde, G. Electrically controlled birefringence colours in deformed helix ferroelectric liquid crystals / G. Hegde, P. Xu, E. Pozhidaev, V. Chigrinov, H. S. Kwok // Liquid Crystals. — 2008. — Т. 35, № 9. — С. 1137—1144.
95. Pozhidaev, E. P. Electro-optics of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystal helical nanostructures / E. P. Pozhidaev, S. I. Torgova, V. A. Barbashov // Journal of Molecular Liquids. — 2022. — Т. 367 Part B. — С. 120493.
96. Lagerwall, S. T. Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals / S. T. Lagerwall. — 1999. — С. 69—71.
97. Pozhidaev, E. Photoaligned Ferroelectric Liquid Crystal Passive Matrix Display with Memorized Gray Scale / E. Pozhidaev, V. Chigrinov, X. Li // Japanese Journal of Applied Physics. — 2006. — Т. 45, 2R. — С. 875.

98. Pozhidaev, E. Bistable and multistable states in ferroelectric liquid crystals / E. Pozhidaev, V. Chigrinov // *Crystallography Reports*. — 2006. — Т. 51, № 6. — С. 1030—1040.
99. Emelyanenko, A. V. Multistability in the mixtures of smectic- C^* materials with compensated twisting power / A. V. Emelyanenko, E. P. Pozhidaev // *Physical Review E*. — 2016. — Т. 93, вып. 4. — С. 042705.
100. Clark, N. A. Electrostatics and the electro-optic behaviour of chiral smectics C: 'block' polarization screening of applied voltage and 'V-shaped' switching / N. A. Clark, D. Coleman, J. E. MacLennan // *Liquid Crystals*. — 2000. — Т. 27, № 7. — С. 985—990.
101. Blinov, L. M. "Thresholdless" hysteresis-free switching as an apparent phenomenon of surface stabilized ferroelectric liquid crystal cells / L. M. Blinov, E. P. Pozhidaev, F. V. Podgornov, S. A. Pikin, S. P. Palto [и др.] // *Physical Review E*. — 2002. — Т. 66, вып. 2. — С. 021701.
102. O'Callaghan, M. J. Switching dynamics and surface forces in thresholdless "V-shaped" switching ferroelectric liquid crystals / M. J. O'Callaghan // *Physical Review E*. — 2003. — Т. 67, вып. 1. — С. 011710.
103. Seomun, S.-S. Langevin Type Alignment in a Smectic Liquid Crystal Mixture Showing V-Shaped Switching As Studied by Optical Second-Harmonic Generation / S.-S. Seomun, B. Park, A. D. L. Chandani, D. S. Hermann, Y. Takanishi [и др.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1998. — Т. 37, 6B. — С. L691.
104. Seomun, S. Bulk optical properties in binary mixtures of antiferroelectric liquid crystal compounds showing V-shaped switching / S. Seomun // *Liquid Crystals*. — 1999. — Т. 26, вып. 2. — С. 151—161.
105. Park, K. S. Electro-optical properties and its measuring method for a ferroelectric liquid crystal / K. S. Park, H. J. Lee, Y. J. Kim // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2000. — Т. 349. — С. 259—262.
106. Isozaki, T. Conoscopic study of the S^*c alpha phase and the Devil's staircase in an antiferroelectric liquid crystal / T. Isozaki, K. Hiraoka, Y. Takanishi, H. Takezoe, A. Fukuda [и др.] // *Liquid Crystals*. — 1992. — Т. 12, № 1. — С. 59—70.

107. Isozaki, T. Competition between Ferroelectric and Antiferroelectric Interactions Stabilizing Varieties of Phases in Binary Mixtures of Smectic Liquid Crystals / T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 1992. — Т. 31, 10А. — С. L1435.
108. Isozaki, T. Devil's staircase formed by competing interactions stabilizing the ferroelectric smectic-C* phase and the antiferroelectric smectic-C*A phase in liquid crystalline binary mixtures / T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara [и др.] // Physical Review B. — 1993. — Т. 48, вып. 18. — С. 13439—13450.
109. Bak, P. One-Dimensional Ising Model and the Complete Devil's Staircase / P. Bak, R. Bruinsma // Physical Review Letters. — 1982. — Т. 49, вып. 4. — С. 249—251.
110. Emelyanenko, A. V. Theoretical model for the discrete flexoelectric effect and a description for the sequence of intermediate smectic phases with increasing periodicity / A. V. Emelyanenko, M. A. Osipov // Physical Review E. — 2003. — Т. 68, вып. 5. — С. 051703.
111. Chandani, A. D. L. Discrete flexoelectric polarizations and biaxial subphases with periodicities other than three and four layers in chiral smectic liquid crystals frustrated between ferroelectricity and antiferroelectricity / A. D. L. Chandani, N. M. Shtykov, V. P. Panov, A. V. Emelyanenko, A. Fukuda [и др.] // Physical Review E. — 2005. — Т. 72, вып. 4. — С. 041705.
112. Shtykov, N. M. Two kinds of smectic-C α^* subphases in a liquid crystal and their relative stability dependent on the enantiomeric excess as elucidated by electric-field-induced birefringence experiment / N. M. Shtykov, A. D. L. Chandani, A. V. Emelyanenko, A. Fukuda, J. K. Vij // Physical Review E. — 2005. — Т. 71, вып. 2. — С. 021711.
113. Emelyanenko, A. V. Theory of the intermediate tilted smectic phases and their helical rotation / A. V. Emelyanenko, A. Fukuda, J. K. Vij // Physical Review E. — 2006. — Т. 74, вып. 1. — С. 011705.

114. Panov, V. P. Discontinuous change in the smectic layer thickness in ferroelectric liquid crystals / V. P. Panov, J. K. Vij, Y. P. Panarin, C. Blanc, V. Lorman [и др.] // *Physical Review E*. — 2007. — Т. 75, вып. 4. — С. 042701.
115. Emelyanenko, A. V. Induction of new ferroelectric smectic phases in the electric field / A. V. Emelyanenko // *Ferroelectrics*. — 2016. — Т. 495, вып. 1. — С. 129—142.
116. Chandani, A. D. L. Effective long-range interlayer interactions and electric-field-induced subphases in ferroelectric liquid crystals / A. D. L. Chandani, A. Fukuda, J. K. Vij, Y. Takanishi, A. Iida // *Physical Review E*. — 2016. — Т. 93, вып. 4. — С. 042707.
117. Martinot-lagarde, P. Temperature Dependence of Tilt, Pitch and Polarization in Ferroelectric Liquid crystals / P. Martinot-lagarde, R. Duke, G. Durand // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 1981. — Т. 75, № 1. — С. 249—286.
118. Hiraoka, K. Electric-Field-Induced Apparent Tilt Angle and Devil's Staircase in SmC_α^* of an Antiferroelectric Chiral Smectic Liquid Crystal / K. Hiraoka, Y. Takanishi, K. Skarp, H. Takezoe, A. Fukuda // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1991. — Т. 30, 10B. — С. L1819.
119. Hiraoka, K. Observation of Three Subphases in Smectic C^* of MHPOBC by Dielectric Measurements / K. Hiraoka, A. Taguchi, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1990. — Т. 29, 1A. — С. L103—L106.
120. Panarin, Y. P. An investigation of the field-induced ferroelectric subphases in antiferroelectric liquid crystals / Y. P. Panarin, H. Xu, S. T. Maclughadhat, J. K. Vij, A. J. Seed [и др.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1995. — Т. 7. — С. 351—360.
121. Panarin, Y. P. The investigation of the relaxation processes in antiferroelectric liquid crystals by broad band dielectric and electro-optic spectroscopy / Y. P. Panarin, O. Kalinovskaya, J. K. Vij // *Liquid Crystals*. — 1998. — Т. 25, вып. 2. — С. 241—252.
122. Saito, S. Phase Sequence in a Smectic Liquid Crystal Having F-Atom in the Core / S. Saito, K. Murashiro // *Ferroelectrics*. — 1993. — Т. 147, вып. 1. — С. 217—222.

123. Hatano, J. Field-Induced Phase Transitions in Antiferroelectric Liquid Crystal / J. Hatano, M. Harazaki, M. Sato, K. Iwauchi, S. Saito // Japanese Journal of Applied Physics. — 1993. — Т. 32, 9S. — С. 4344–4347.
124. Nishiyama, I. Ferrielectric and Antiferroelectric Properties of a Fluoro-substituted Biphenyl Ester / I. Nishiyama, E. Chinb, J. W. Goodby // Journal of Materials Chemistry. — 1993. — Т. 3, вып. 2. — С. 161–168.
125. Panarin, Y. P. Observation and investigation of the ferrielectric subphase with $qT > 1/2$ / Y. P. Panarin, O. Kalinovskaya, J. K. Vij // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1997. — Т. 302. — С. 93–98.
126. Baylis, L. J. Conoscopic Observations of Multiple Ferrielectricity in a Chiral Liquid Crystal / L. J. Baylis, H. F. Gleeson, A. J. Seed, P. J. Styring, M. Hird [и др.] // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1999. — Т. 328. — С. 13–20.
127. Gisse, P. On the existence of two ferrielectric phases in antiferroelectric liquid crystals / P. Gisse, V. L. Lorman, J. Pavel, H. T. Nguyen // Ferroelectrics. — 1996. — Т. 178, вып. 1–4. — С. 297–309.
128. Gisse, P. Optical Properties and Phenomenological Theory of Ferri-Ferri phase Transitions in Antiferroelectric Liquid Crystals / P. Gisse, M. Sidir, V. L. Lorman, R. Farhi, J. Pavel [и др.] // Journal de Physique I. — 1997. — Т. 7, вып. 12. — С. 1817–1828.
129. Beaubois, F. Optical rotatory power in tilted smectic phases / F. Beaubois, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, J. C. Rouillon // European Physical Journal E. — 2000. — Т. 3. — С. 273–281.
130. Gleeson, H. F. Resonant X-ray Scattering: A Tool for Structure Elucidation in Liquid Crystals / H. F. Gleeson, L. S. Hirst // ChemPhysChem. — 2006. — Т. 7, № 2. — С. 321–328.
131. Barois, P. Application of X-ray resonant diffraction to structural studies of liquid crystals / P. Barois, H. Gleeson, C. C. Huang, R. Pindak // The European Physical Journal Special Topics. — 2012. — Т. 208, № 1. — С. 333–350.

132. Goodby, J. W. Ferroelectric, ferrielectric and antiferroelectric properties in the (R)- and (S)-1-methylalkyl 4-(4-n-alkoxybenzoyloxy)biphenyl-4-carboxylate liquid crystals / J. W. Goodby, J. S. Patelb, E. Chin // Journal of Materials Chemistry. — 1992. — Т. 2, вып. 2. — С. 197–207.
133. Ouchi, Y. Effect of the Terminal Branching Structure of Some Liquid-crystalline Biphenyl Carboxylates on the Stability of the Antiferroelectric Phase / Y. Ouchi, Y. Yoshioka, H. Ishii, K. Seki, M. Kitamura [и др.] // Journal of Materials Chemistry. — 1995. — Т. 5, вып. 12. — С. 2297–2304.
134. Booth, C. J. The ferro-, ferri- and antiferro-electric properties of a series of novel 2- or 3-substituted-alkyl 4-(4-dodecyloxybiphenyl-4-carbonyloxy)-benzoate esters / C. J. Booth, D. A. Dunmur, J. W. Goodby, K. J. Toyne // Liquid Crystals. — 1996. — Т. 20, вып. 6. — С. 815–823.
135. Nishiyama, I. Ferrielectric and antiferroelectric chiral twin liquid crystals showing a stable chiral nematic phase / I. Nishiyama, J. Yamamoto, J. W. Goodby, H. Yokoyama // Liquid Crystals. — 2002. — Т. 29, вып. 11. — С. 1409–1423.
136. Dzik, E. Ferroelectric, ferrielectric and antiferroelectric mesophases in compounds with a polybenzyloxycarbonyl mesogenic core / E. Dzik, J. Mieczkowski, E. Gorecka, D. Pocięcha // Journal of Materials Chemistry. — 2005. — Т. 15, вып. 12. — С. 1255–1262.
137. Sandhya, K. L. Experimental study of high-temperature smectic- C FI2 phase in chiral smectic liquid crystals that exhibit phase-sequence reversal / K. L. Sandhya, J. K. Song, Y. P. Panarin, J. K. Vij, S. Kumar // Physical Review E. — 2008. — Т. 77, вып. 5. — С. 051707.
138. Демина, В. А. Химия диэлектриков / В. А. Демина. — 2006. — С. 188–190. — URL: <https://portal.tpu.ru/departments/kafedra/eict/Students/Tab1/Book1.pdf>.
139. Коншина, Е. А. Оптика жидкокристаллических сред / Е. А. Коншина. — 2013. — С. 128. — URL: <https://books.ifmo.ru/file/pdf/1322.pdf>.

140. Gaładyk, K. An effect of chiral dopants on mesomorphic and electro-optical properties of ferroelectric smectic mixture / K. Gaładyk, W. Piecek, M. Czerwiński, P. Morawiak, M. Chrunik [и др.] // *Liquid Crystals*. — 2019. — Т. 46, вып. 15. — С. 2134—2148.
141. Barnik, M. I. Electrooptics of a Thin Ferroelectric Smectic C* Liquid Crystal Layer / M. I. Barnik, V. A. Baikaiov, V. G. Chigrinov, E. P. Pozhidaev // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 1987. — Т. 143, № 1. — С. 101—112.
142. Пожидаев, Е. П. Физические свойства смектической С* фазы жидких кристаллов и принципы создания жидкокристаллических сегнетоэлектриков с заданными электрооптическими свойствами : Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 01.04.07 / Пожидаев Евгений Павлович. — Москва : Физический институт им. П.Н. Лебедева, 2006. — С. 375.
143. Dahl, I. Simple model for the polarization reversal current in a ferroelectric liquid crystal / I. Dahl, S. T. Lagerwall, K. Skarp // *Physical Review A*. — 1987. — Т. 36, вып. 9. — С. 4380—4389.
144. Барбашов, В. А. Полярные фазы жидких кристаллов, индуцированные при смешивании несегнетоэлектрических компонентов : Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 1.3.8 / Барбашов Вадим Александрович. — Москва : Физический институт им. П.Н. Лебедева, 2021. — С. 143.
145. EP 0293763 A2 / K. Terashima, M. Ichihashi, F. Takeshita, M. Kikuchi, K. Furukawa. — Заявл. 01.06.1987. — URL: <https://encrypted.google.com/patents/EP0293763A2> (дата обр. 19.08.2025).
146. Haase, W. Ferroelectric Liquid Crystals For Non-Display Applications / W. Haase, D. Ganzke, E. P. Pozhidaev // *MRS Online Proceedings Library*. — 1999. — Т. 559. — С. 15—26.
147. Pozhidaev, E. P. New Chiral Dopant Possessing High Twisting Power / E. P. Pozhidaev, S. I. Torgova, V. M. Molkin, M. V. Minchenko, V. V. Vashchenko [и др.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2009. — Т. 509, № 1. — 300/[1042]—308/[1050].

148. Loseva, M. Structure of optically active compounds and ferroelectric properties of liquid crystals / M. Loseva, N. Chernova, A. Rabinovich, E. Pozhidaev, J. Narkevich [и др.] // *Ferroelectrics*. — 1991. — Т. 114, № 1. — С. 357—377.
149. Pozhidaev, E. P. Ferroelectric Smectic C* Phase with Sub-Wavelength Helix Pitch Induced in a Nematic Liquid Crystal by Chiral Non-Mesogenic Dopants / E. P. Pozhidaev, S. I. Torgova, E. M. Budynina, T. P. Tkachenko, A. V. Kuznetsov [и др.] // *Liquid Crystals and their Application*. — 2020. — Т. 20, № 3. — С. 26—33.
150. Kaznacheev, A. Biaxial potential of surface-stabilized ferroelectric liquid crystals / A. Kaznacheev, E. Pozhidaev, V. Rudyak, A. V. Emelyanenko, A. Khokhlov // *Physical Review E*. — 2018. — Т. 97, № 4. — С. 042703.
151. Kuczyński, W. Ferroelectric properties of smectic C liquid crystals with induced helical structure / W. Kuczyński, H. Stegemeyer // *Chemical Physics Letters*. — 1993. — Т. 70, № 1. — С. 123—126.
152. Beresnev, L. A. Liquid-crystal ferroelectric with a record high spontaneous polarization / L. A. Beresnev, E. P. Pozhidaev, L. M. Blinov, A. I. Pavlyuchenko, N. B. Etingen // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 1982. — Т. 35, № 10. — С. 531—534. — URL: http://jetpletters.ru/ps/1326/article_20042.pdf.
153. Chernova, N. Synthesis and ferroelectric properties of some chiral dopants with a terphenyl central core / N. Chernova, M. Loseva, E. Pozhidaev, N. Korotkova // *Ferroelectrics*. — 1993. — Т. 138, № 1. — С. 95—101.
154. Pozhidaev, E. P. Anchoring energy of a ferroelectric liquid crystal with solid surface / E. P. Pozhidaev, V. G. Chigrinov, P. Y. P., V. P. Vorflusev // *Molecular Materials*. — 1993. — Т. 2. — С. 225—238. — URL: https://www.researchgate.net/publication/321168827_Anchoring_energy_of_a_ferroelectric_liquid_crystal_with_solid_surface.
155. Gleeson, H. F. From understanding structures in antiferro-ferri and ferroelectric liquid crystals to an unusual electro-optic effect in a bent-core nematic; a celebration of innovative materials / H. F. Gleeson, M. Nagaraj // *Liquid Crystals*. — 2017. — Т. 44, № 12/13. — С. 1806—1815.

156. Kurp, K. Design of advanced multicomponent ferroelectric liquid crystalline mixtures with submicrometre helical pitch / K. Kurp, M. Czerwiński, M. Tykarska, A. Bubnov // *Liquid Crystals*. — 2017. — Т. 44, № 4. — С. 748—756.
157. Mills, J. The Physical Properties of A Series of Antiferroelectric Hetrocyclic Esters / J. Mills, R. Miller, H. Gleeson, A. Seed, M. Hird [и др.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 1997. — Т. 303, № 1. — С. 145—152.
158. Mills, J. T. X-ray and optical studies of the tilted phases of materials exhibiting antiferroelectric, ferrielectric and ferroelectric mesophases / J. T. Mills, H. F. Gleeson, J. W. Goodby, M. Hird, A. Seed [и др.] // *Journal of Materials Chemistry*. — 1998. — Т. 8. — С. 2385—2390.
159. Пожидаев, Е. П. Физические свойства жидкокристаллических сегнетоэлектриков : Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Пожидаев Евгений Павлович. — Москва : Ордена трудового красного знамени научно-исследовательский институт органических полупроводников и красителей, 1985. — С. 157.
160. Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Р. Блинц, Б. Жекш. — М:Мир, 1975. — С. 36—46.
161. Gießelmann, F. Mean-field coefficients and the electroclinic effect of a ferroelectric liquid crystal / F. Gießelmann, P. Zugenmaier // *Physical Review E*. — 1995. — Т. 52, вып. 2. — С. 1762—1772.
162. деЖен, П.-Ж. Физика жидких кристаллов / П.-Ж. деЖен ; под ред. А. С. Сонин ; пер. А. А. Веденов. — Москва : Мир, 1977. — С. 400. — Перевод с англ. изд.: Gennes, P. G. de. *The Physics of Liquid Crystals*.
163. Молькин, В. Е. Диэлектрические и электрооптические свойства сегнетоэлектрических жидких кристаллов с субмикронным шагом спиральной структуры : Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Молькин Вадим Евгеньевич. — Москва : Физический институт им. П.Н. Лебедева, 2011. — С. 134.
164. Levstik, A. Dielectric method for determining the rotational viscosity in thick samples of ferroelectric chiral smectic- C^* liquid crystals / A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipi, I. Levstik, Z. Bregar [и др.] // *Physical Review A*. — 1990. — Т. 42, вып. 4. — С. 2204—2210.

165. Pozhidaev, E. High frequency and high voltage mode of deformed helix ferroelectric liquid crystals in a broad temperature range / E. Pozhidaev, S. Pikin, D. Ganzke, S. Shevtchenko, W. Haase // *Ferroelectrics*. — 2000. — Т. 246, № 1. — С. 235—245.
166. Czerwiński, M. Ferroelectric Smectic Liquid Crystalline Materials with Different Degree of Chirality / M. Czerwiński, M. Filipow, K. Łuczak, D. Węglowska // *Materials*. — 2025. — Т. 18, вып. 10. — С. 2343.
167. Mettout, B. Ferrielectricity in smectic- C* dechiralization-line lattices / B. Mettout, H. P. Logbo, Y. Gagou, H. Vasseur, P. Gisse // *Physical Review E*. — 2016. — Т. 93, вып. 4. — С. 042704.
168. Reynaerts, C. Hysteresis loops of ferroelectric liquid crystal displays / C. Reynaerts, C. De-Vos // *Ferroelectrics*. — 1991. — Т. 113, № 1. — С. 439—452.
169. Chandani, A. D. L. Surface Dependent V-Shaped Switching in a Chiral Smectic Liquid Crystal / A. D. L. Chandani, Y. Cui, S. S. Seomun, Y. Takanishi, K. Ishikawa [и др.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 1998. — Т. 322, № 1. — С. 337—342.
170. Jaradat, S. Asymmetric switching in a ferrielectric liquid crystal device / S. Jaradat, P. D. Brimicombe, N. W. Roberts, C. Southern, H. F. Gleeson // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Т. 93, вып. 15. — С. 153506.
171. Panarin, Y. Dynamics of controlled birefringence in an electric field deformed helical structure of a ferroelectric liquid crystal / Y. Panarin, E. Pozhidaev, V. Chigrinov // *Ferroelectrics*. — 1991. — Т. 114, № 1. — С. 181—186.
172. Patel, J. S. The dependence of the magnitude of the spontaneous polarization on the cell thickness in ferroelectric liquid crystals / J. S. Patel, J. W. Goodby // *Chemical Physics Letters*. — 1987. — Т. 137, № 1. — С. 91—95.
173. Glogarova, M. The Thickness Mode Contribution to the Permittivity of Ferroelectric Liquid Crystals / M. Glogarova, H. Sverenyák, J. Holakovský, H. T. Nguyen, C. Destrade // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 1995. — Т. 263, № 1. — С. 245—254.

174. Novotna, V. Thickness dependent low frequency relaxations in ferroelectric liquid crystals with different temperature dependence of the helix pitch / V. Novotna, M. Glogarova, A. M. Bubnov, H. Sverenyak // *Liquid Crystals*. — 1997. — T. 23, № 4. — C. 511—518.
175. Yoshino, K. Thickness and temperature dependences of dielectric property and electro-optic effect in ferroelectric liquid crystal / K. Yoshino, M. Ozaki, H. Agawa, Y. Shigeno // *Ferroelectrics*. — 1984. — T. 58, № 1. — C. 283—304.
176. Miyata, H. Cell thickness dependence of dielectric properties of ferroelectric liquid crystal (CS-1022) / H. Miyata, M. Maeda, I. Suzuki // *Liquid Crystals*. — 1996. — T. 20, № 3. — C. 303—309.
177. Pozhidaev, E. Permittivity of Chiral Smectics in the Broad Range from 0.1 mHz to 50 kHz: Discovery of Sub-mHz Dielectric Dispersion / E. Pozhidaev, F. C. M. Freire, C. A. R. Yednak, A. Strigazzi, S. Torgova [и др.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2011. — T. 546, № 1. — 186/[1656]—194/[1664].
178. Dhara, S. Effect of high electric fields on the nematic to isotropic transition in a material exhibiting large negative dielectric anisotropy / S. Dhara, N. V. Madhusudana // *The European Physical Journal E*. — 2007. — T. 22, № 2. — C. 139—149.
179. Pozhidaev, E. P. Light Scattering of Short Helix Pitch Ferroelectric Liquid Crystal / E. P. Pozhidaev, G. Hegde, V. G. Chigrinov, A. A. Murauski, H. S. Kwok [и др.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2009. — T. 510, № 1. — 12/[1146]—20/[1154].
180. Alipanah, Z. Temperature-dependent optical properties of some mixtures nematic liquid crystal / Z. Alipanah, M. S. Zakerhamidi, A. Ranjkesh // *Scientific Reports*. — 2022. — T. 12, № 1. — C. 12676.
181. Vij, J. K. Investigation of the heliconical smectic $\text{SmC}_S\text{P}_F^{hel}$ phase in achiral bent-core mesogens derived from 4-cyanoresorcinol / J. K. Vij, Y. P. Panarin, S. P. Sreenilayam, M. Alaasar, C. Tschierske // *Physical Review Materials*. — 2019. — T. 3, № 4. — C. 045603.

182. Sun, Z. Fringe field effect free high-resolution display and photonic devices using deformed helix ferroelectric liquid crystal / Z. Sun, Z. Yuan, R. Shi, H.-S. Kwok, A. K. Srivastava // *Liquid crystals*. — 2020. — T. 48, № 1. — C. 100—110.
183. Srivastava, A. K. Vertically aligned ferroelectric liquid crystals with high Kerr constant for field sequential color displays / A. K. Srivastava, E. P. Pozhidaev, V. G. Chigrinov, H.-S. Kwok // *Journal of Molecular Liquids*. — 2019. — T. 295. — C. 111054.
184. Chen, Y. A low voltage and submillisecond-response polymer-stabilized blue phase liquid crystal / Y. Chen, D. Xu, S. T. Wu, S. Yamamoto, Y. Haseba // *Applied Physics Letters*. — 2013. — T. 102, № 14. — C. 141116.
185. Shen, T. Z. Electro-optical switching of graphene oxide liquid crystals with an extremely large Kerr coefficient / T. Z. Shen, S. H. Hong, J. K. Song // *Nature Materials*. — 2014. — T. 13, № 4. — C. 394—399.
186. Jahanbakhshian, M. M. Giant electro-optic coefficient in a graphene oxide film / M. M. Jahanbakhshian, M. A. Kiani, M. A. Pirlar, R. Karimzadeh // *Optics Letters*. — 2022. — T. 47, № 11. — C. 2798—2801.
187. Holoeye LUNA Phase Only Spatial Light Modulator. — 2025. — Accessed: 15 April 2025. <https://holoeye.com/products/spatial-light-modulators/luna-phase-only/>.
188. Martinot-lagarde, P. Unwinding of the Helical Texture of a Smectic C* Liquid Crystal, Through Ferroelectric and Dielectric Anisotropic Coupling With an Applied Field / P. Martinot-lagarde // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 1981. — T. 66, № 1. — C. 61—66.