

ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННЫЕ ФОТОННЫЕ СТРУКТУРЫ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ И НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

© 2024 г. С. П. Палто^{1,*}, А. Р. Гейвандов¹, И. В. Касьянова¹, Д. О. Рыбаков¹, И. В. Симдянкин¹,
Б. А. Уманский¹, Н. М. Штыков¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: serguei.palto@gmail.com

Поступила в редакцию 09.12.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 25.12.2023 г.

Дан обзор последних работ, выполненных в лаборатории жидких кристаллов Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН и посвященных фотонным жидкокристаллическим структурам, возникающим под действием электрического поля. Благодаря индуцированной полем пространственной модуляции показателя преломления такие структуры проявляют оптические свойства, характерные для фотонных кристаллов. Обсуждаются два типа структур. Первый тип индуцируется в холестерических жидких кристаллах со спонтанным образованием спирального распределения директора. Рассматривается ориентационный переход в состояние с лежащей спиралью — с осью в плоскости слоя. Второй тип — это однородные слои нехиральных нематических жидких кристаллов, в которых модуляция показателя преломления возникает благодаря эффекту флексоэлектрической неустойчивости. В обоих случаях принципиально важными являются периодические граничные условия ориентации молекул. Рассматриваются как методы формирования граничных условий, так и фотонные свойства структур.

DOI: 10.31857/S0023476124020036, EDN: YTXZTR

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Экспериментальные методы формирования структурированных граничных условий

2. Электроиндуцированный переход в состояние с деформированной “лежащей спиралью”. Лазерный эффект в волноводном режиме

3. Флексоэлектрическая нестабильность. Электроиндуцированная модуляция надмолекулярной структуры

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Применение жидких кристаллов (ЖК) хорошо известно на примере вошедших в повседневную жизнь смартфонов, компьютерных ЖК-дисплеев и ЖК-телевизоров. Различные направления, связанные с исследованиями ЖК, продолжают интенсивно развиваться не только с целью улучшения существующих дисплейных технологий [1], но и для создания принципиально новых типов информационно-дисплейных и оптических устройств,

например для трехмерной визуализации объектов, в том числе динамической голографии [2–4], волноводных оптических переключателей [5] и ЖК-микролазеров [6–9]. Важнейшую роль в развитии новых направлений играют исследования фотонных ЖК-структур, которые включают в себя управляемые электрическим полем дифракционные решетки, линзы и их массивы, ЖК-металповерхности, позволяющие эффективно управлять распределением световой энергии по различным каналам оптической дифракции, люминесцентные устройства и лазерные элементы [10–14].

Настоящая работа посвящена юбилею Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН) и краткому обзору отдельных работ по фотонным ЖК-системам, выполненных в лаборатории жидких кристаллов ИК РАН.

К хорошо известным представителям одномерных фотонных кристаллов относятся холестерические жидкие кристаллы (ХЖК), которые на протяжении многих десятилетий привлекают исследователей своими уникальными оптическими свойствами. Монодоменные образцы ХЖК

характеризуются геликоидальным распределением директора с осью геликоида (спирали) в определенном направлении. Для света, распространяющегося вдоль оси, существует запрещенная зона в спектральном диапазоне длин волн $n_{\perp}p < \lambda < n_{\parallel}p$, где p — шаг холестерической спирали, а $n_{\perp}$ и $n_{\parallel}$ — главные показатели преломления ХЖК. Этот спектральный интервал также принято называть “стоп-зоной”, так как свет, имеющий круговую поляризацию, совпадающую по знаку со знаком холестерической спирали, не может распространяться вдоль оси спирали, испытывая полное отражение от ХЖК-слоя. На краях стоп-зоны достигается максимальная плотность фотонных состояний [15], что эквивалентно падению групповой скорости света. Последнее, в свою очередь, приводит к тому, что в случае допирования ХЖК люминесцентными красителями именно на краях фотонной зоны можно наблюдать такие явления, как усиление люминесценции и лазерный эффект. Эффекту лазерной генерации в ХЖК в данном обзоре уделяется особое внимание.

При типичных планарных граничных условиях ось спирали ХЖК ориентируется перпендикулярно слою. Такая ориентация, характерная для так называемых планарных гранжановских текстур, не всегда оптимальна. Например, для получения низкорогового лазерного эффекта предпочтительной является ориентация оси спирали в плоскости ХЖК-слоя [9]. В этом случае не только достигается более однородная оптическая накачка слоя ХЖК, но и благодаря значительной протяженности спирального резонатора может быть реализована более глубокая пространственно-распределенная обратная связь, необходимая для лазерного эффекта [16]. Ряд работ, рассматриваемых в данном обзоре, посвящен ориентационному переходу в состоянии, когда ось холестерической спирали лежит в плоскости слоя ХЖК и возникает возможность получения лазерного эффекта в волноводном режиме [13, 14, 17].

Второй тип рассматриваемых фотонных структур связан с эффектом флексоэлектрической неустойчивости. Данный эффект занимает особое место в истории изучения жидких кристаллов в ИК РАН. В 1970 г. академик А.В. Шубников представил работу Л.К. Вистиня [18], в которой сообщалось о наблюдении электроструктурного явления в слоях нематических ЖК. Суть явления заключалась в том, что под действием электрического напряжения, превышающего определенный порог, монодоменный слой нематического ЖК переходил в состояние с индуцированной пространственно-периодической решеткой, которую можно было легко наблюдать в поляризационном микроскопе. Полосы индуцированной решетки располагались строго вдоль направления исходной оптической оси монодоменного слоя ЖК, что в корне отличало

наблюдавшуюся периодическую структуру от известных ранее и связанных с гидродинамической неустойчивостью [19]. Физический механизм этого явления был понят лишь семь лет спустя благодаря теоретическим работам, выполненным в ИК РАН С.А. Пикиным и Е.П. Бобылевым [20, 21]. Их теоретические предсказания были подтверждены в серии классических экспериментальных работ [22, 23], выполненных в Научно-исследовательском институте органических полупродуктов и красителей (НИОПИК) М.И. Барником, Л.М. Блиновым и другими сотрудниками, которые в дальнейшем внесли огромный вклад в создание и развитие направлений исследований лаборатории жидких кристаллов ИК РАН. Благодаря тесному сотрудничеству теоретической группы Института кристаллографии и лаборатории НИОПИК эффект Вистиня получил исчерпывающее объяснение в рамках совершенно нового физического явления, предсказанного Р. Мейером и аналогичного пьезоэлектричеству [24]. Это явление было названо “флексоэлектричеством”, а эффект Бобылева—Пикина получил название “флексоэлектрическая неустойчивость”. Исследования флексоэлектрической неустойчивости в последнее время получили новый стимул в свете появления возможностей для создания структурированного поверхностного сцепления. В настоящей работе рассмотрены особенности проявления эффекта, связанные с поверхностной синхронизацией пространственных мод, а также фотонные свойства флексоэлектрических решеток в волноводном режиме [25, 26].

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ

Огромную роль в рассматриваемых ниже явлениях играют структурированные граничные условия для ориентации ЖК. Традиционно для ориентации ЖК используются тонкие (~ 20 – 50 нм) пленки, нанесенные на стеклянные подложки с прозрачными электродами. Для планарной ориентации, как правило, используются полиимидные пленки. После механического натирания эти пленки ориентируют длинные оси молекул ЖК в направлении натирания, задавая таким образом “легкую” ось ориентации, которая практически лежит в плоскости слоя, образуя близкий к $\pi/2$ угол с его нормалью. В работах [11, 27–29], выполненных в ИК РАН, было показано, что облучение ионным пучком нанесенной на прозрачный электрод, выполненный из оксида олова и индия (indiumtin oxide, ИТО), и натертой в направлении R полиимидной пленки приводит к радикальному изменению ее ориентирующих свойств. Легкая ось меняет свое направление с планарного на нормальное к поверхности. Изображения, показанные

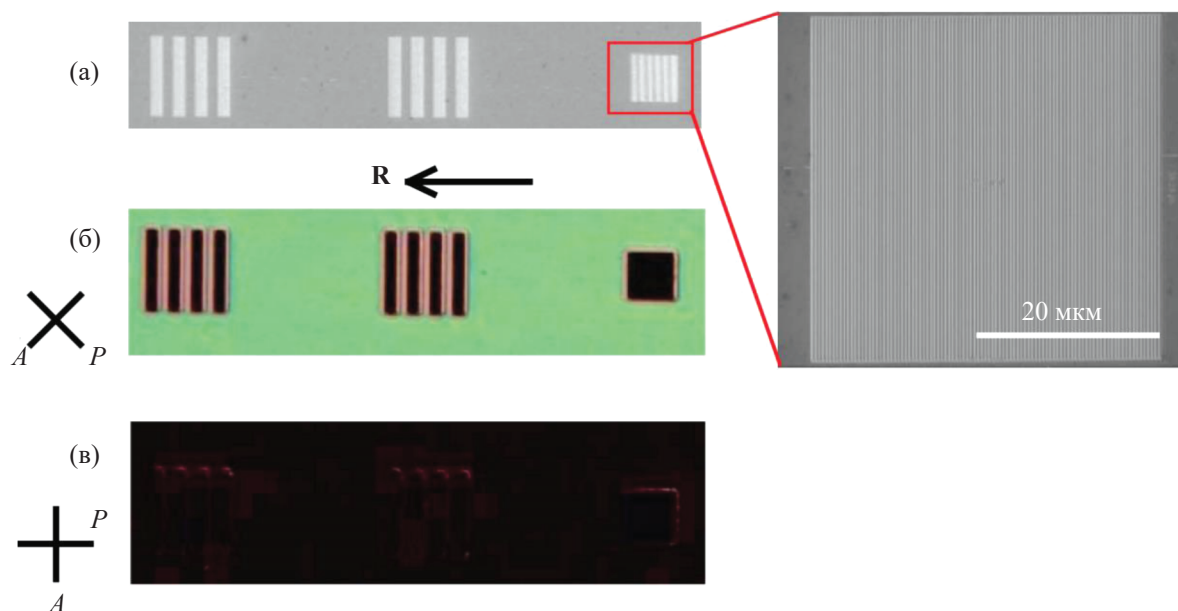


Рис. 1. СЭМ-изображения решеток, записанных на полиимидной пленке ионным пучком (а), и соответствующие изображения ориентированного этими решетками нематического ЖК в поляризационном микроскопе (б, в) для различных ориентаций поляризатора (P) и анализатора (A) по отношению к направлению натирания R . Справа показано увеличенное СЭМ-изображение одной из решеток с периодом 400 нм. Период крупных решеток (слева) 20 мкм [27].

на рис. 1, иллюстрируют сказанное. На рис. 1а приведены изображения решеток, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Так как не облученная ионами часть пленки ориентирует директор ЖК в направлении R , то в поляризационном микроскопе со скрещенными анализатором (A) и поляризатором (P), оси которых образуют угол 45° к направлению R , соответствующая область слоя ЖК выйдет светлой (рис. 1б). В случае, когда ось поляризатора совпадает с направлением натирания R и, соответственно, с оптической осью ЖК, прохождение света блокируется анализатором и изображение выглядит темным (рис. 1в). Для областей ЖК над обработанной ионным пучком поверхностью, где записаны решетки, свет блокируется анализатором вне зависимости от ориентации осей скрещенных поляризатора и анализатора по отношению к R , так как локальная оптическая ось ЖК в данном случае нормальна к поверхности и совпадает с направлением распространения света.

Механизм столь значительного изменения ориентирующих свойств поверхности изучен не до конца. Возможно, причина кроется во влиянии ионов Ga^+ , которые имплантируются в проводящий слой ИТО в процессе ионного облучения, либо в локальном разрушении полиимидных цепей [30]. Но важно то, что использование ионного пучка дает уникальную возможность структурирования ориентирующих свойств поверхности

с разрешением в десятки нанометров, записывая с помощью электронно-ионного микроскопа бинарную “карту” сцепления. Этот бинарный метод позволяет осуществлять прецизионное управление углом наклона легкой оси на ориентирующей поверхности [29], что открывает путь к реализации множества уникальных оптических систем, таких как массивы светосильных ЖК-линз [10] и суперпериодических структур, объединяемых общим термином “ЖК-метаповерхности” [11]. Остановимся более детально на работах, в которых речь идет о записи на поверхности простой периодической бинарной решетки, где чередуется планарное и гомеотропное (нормальное к ориентирующей поверхности) направление легкой оси (рис. 1). В экспериментах, которые рассмотрены ниже, использовали решетки с субмикронным периодом для бинарной модуляции направления ориентации легкой оси. Запись решеток проводилась на двулучевом электронно-ионном микроскопе FEI Scios, позволяющем создавать пучок ионов Ga^+ , фокусируемый в область ~ 15 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Для создания аналогичных поверхностных структур можно использовать и оптический метод. Конечно, пространственное разрешение в этом случае меньше, чем в случае использования ионного пучка. Однако у оптического метода есть то преимущество, что бинарная поверхностная карта может быть записана на большой площади

в результате технологичной процедуры облучения светом через фотошаблон. Рассмотрим оптический метод более подробно.

В основе метода лежит эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии (ФОА) в тонких органических пленках. Суть эффекта состоит в том, что при облучении поляризованным светом пленки, состоящей из определенного типа молекул (например, анизотропных азокрасителей), в этой пленке наводится оптическая ось перпендикулярно вектору поляризации света. Отметим, что эффект наведения оптической анизотропии, которая релаксирует после выключения света, был известен в растворах некоторых органических веществ (тех же азосоединений) достаточно давно [31, 32]. Однако эффект в твердых пленках, когда наведенная оптическая анизотропия после выключения света не только не исчезает, но и усиливается, был открыт позже в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) в [33] группой сотрудников, большинство из которых позже составили основу лаборатории жидких кристаллов ИК РАН под руководством Л.М. Блинова [34]. В данной лаборатории проводились обширные исследования эффекта ФОА. В ходе этих исследований изучены особенности эффекта, связанные, например, с высокой скоростью наведения анизотропии [35], а также разработана физическая модель явления [36]. Эта модель получила развитие в [37, 38] с учетом не только наличия анизотропного молекулярного поля, создающего вращательный момент для возбужденных молекул и обеспечивающего сохранение наведенного анизотропного состояния после выключения света, но и изменения состояния молекулы при ее возбуждении (переход из *транс*- в *цис*-форму с изменением момента инерции и электрического дипольного момента). Сразу после открытия эффекта ФОА в пленках ЛБ сотрудниками лаборатории была обнаружена возможность использования пленок с ФОА для ориентации ЖК. Было также обнаружено, что в процессе последовательного облучения пленок можно управлять направлением индуцированной оптической оси и создавать бистабильные поверхности для ориентации ЖК [39]. Работы по использованию ФОА для ориентации ЖК получили масштабное развитие в мире [1, 40–42].

На рис. 2 показан процесс создания ФОА-поверхности для бинарной (планарно-гомеотропной) ориентации ЖК. В качестве материала для создания ориентирующих пленок использовалась смесь красителя бриллиантового желтого (БЖ) (Sigma Aldrich) с гомеотропным ориентантом хромоланом (стеарилхлорид хрома). Состав смеси был экспериментально подобран таким образом, чтобы обеспечить два типа ориентации ЖК: планарную при однократном наведении поляризованным светом ФОА и гомеотропную при ФОА, полученной последовательным облучением

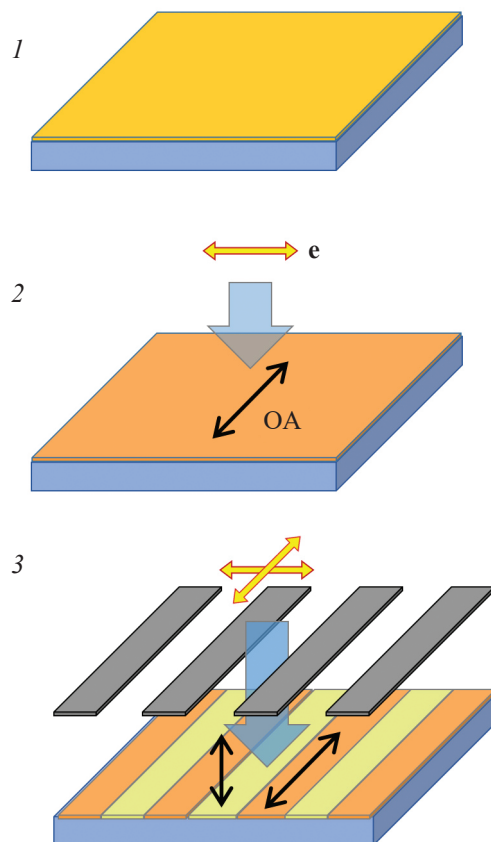


Рис. 2. Стадии получения бинарно-ориентирующей поверхности методом ФОА: 1 — наносится оптически изотропная пленка фоточувствительного материала, 2 — облучением линейно поляризованным светом (e — направление колебаний электрического вектора) индуцируется оптическая ось (OA) в плоскости пленки перпендикулярно вектору поляризации e , 3 — облучением неполяризованным светом через фотошаблон записываются полосы с индуцированной OA в нормальном к поверхности направлении.

поляризованным и неполяризованным светом. Смесь наносили в виде тонких пленок на стеклянные подложки с прозрачным ИТО-электродом методом спин-коатинга. Использовался раствор красителя БЖ (1.5 мас. %) и хромолана (0.01 мас. %) в диметилформамиде. После однократного облучения поляризованным светом в пленке наводилась оптическая анизотропия с оптической осью в плоскости пленки в направлении, перпендикулярном электрическому вектору поляризованного света e . Именно вдоль этой наведенной оптической оси формировалась и легкая ось планарной ориентации директора ЖК. Если область пленки с уже наведенной оптической осью облучить повторно неполяризованным светом, то оптическая ось изменит свое направление на нормальное к поверхности, и, соответственно, легкая ось ориентации

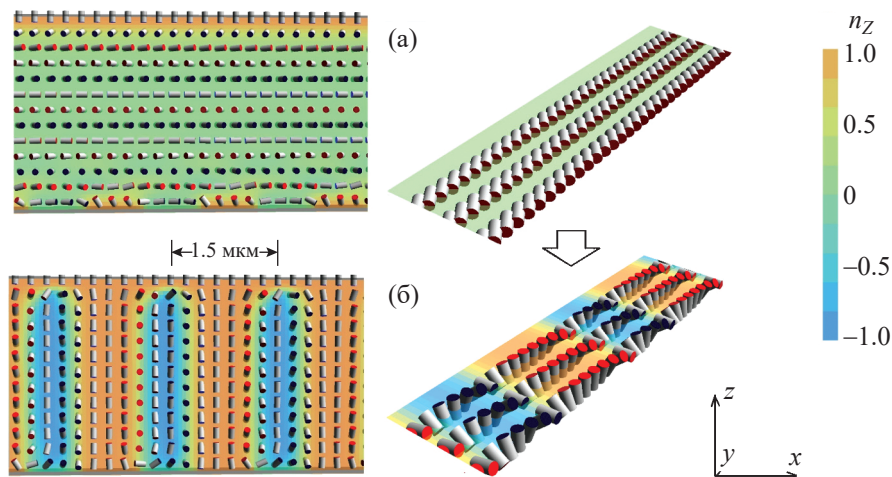


Рис. 3. Иллюстрация индуцированного электрическим полем ориентационного перехода от гранжановской текстуры с вертикальной осью спирали (а) в состояние с деформированной лежащей спиралью (DLH) (б) при условии периодической бинарной модуляции сцепления на нижней поверхности. Переход в состояние DLH происходит при превышении порогового электрического напряжения ~ 11 В. Слева и справа соответственно показаны распределения директора в xz - и xy - (в центре слоя) сечениях слоя. Цветовая шкала соответствует z -компоненте директора ЖК, который изображен в виде цилиндра.

ЖК будет располагаться вдоль нормали. В [43] первый этап наведения анизотропии выполнялся с использованием ртутной лампы (ДРШ-150) и широкополосного решеточного поляризатора света (Moxtek wire-grid polarizer UVB01A). Пленка облучалась в течение 5 мин линейно поляризованным светом в области поглощения красителя БЖ. Спектральная плотность мощности излучения на длине волны 400 нм составляла $0.7 \text{ мВт}/(\text{см}^2 \cdot \text{нм})$.

Второй этап наведения ФОА выполнялся неполяризованным светом ($2.4 \text{ мВт}/(\text{см}^2 \cdot \text{нм})$) в течение 5 мин через фотошаблон из хромовых полос на кварцевой подложке. В результате в пленке формировалась бинарно-ориентирующая решетка с модуляцией направления локальной оптической оси. Таким образом, поверхность пленки обеспечивала модуляцию направления легкой оси для получения бинарной планарно-гомеотропной ориентации ЖК. В экспериментах использовались два типа фотошаблонов — с периодом полос $\Lambda = 45$ и 5.5 мкм . При этом ширина щелей, определяющая размер областей гомеотропной ориентации ЖК, составляла соответственно 5 и 1.5 мкм .

2. ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕХОД В СОСТОЯНИЕ С ДЕФОРМИРОВАННОЙ “ЛЕЖАЧЕЙ СПИРАЛЬЮ”. ЛАЗЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ВОЛНОВОДНОМ РЕЖИМЕ

Как уже отмечалось, пространственная модуляция показателя преломления, обусловленная геликоидальной структурой поля директора ХЖК, приводит к наличию в оптическом спектре стоп-зоны. Внутри этой зоны распространение света вдоль

оси холестерической спирали запрещено для одной из круговых поляризаций. На краях стоп-зоны происходит увеличение плотности состояний, что, в частности, обеспечивает условие для низкорогового лазерного эффекта вдоль оси спирали [7]. Для получения лазерного эффекта обычно используются ориентированные слои ХЖК с осью спирали вдоль нормали к слою, так как при типичных планарных граничных условиях реализуется именно такая ориентация ХЖК. В литературе ХЖК-текстура с ориентацией оси спирали вдоль нормали называется планарной или гранжановской текстурой. Для получения лазерного эффекта в гранжановской текстуре оптическая накачка осуществляется в направлении, близком к нормали слоя и, соответственно, оси спирали, т.е. по определению является продольной. Так как согласно [16] пороговый коэффициент усиления для получения лазерного эффекта обратно пропорционален кубу длины распределенной обратной связи, которая реализуется в данном случае на всей толщине слоя ХЖК, то для снижения лазерного порога требуется увеличение толщины слоя. Однако увеличение толщины неизбежно приводит к сильному падению эффективности продольной накачки из-за неравномерного поглощения энергии накачки по толщине слоя. Проблема усугубляется тем, что с увеличением толщины слоя увеличивается и количество текстурных дефектов. Сочетание этих факторов определяет оптимальную толщину ХЖК-слоя ($\sim 30 \text{ мкм}$), для которой реализуется минимальный порог возбуждения лазерного эффекта.

Описанную выше проблемную ситуацию можно в корне изменить, создав условия для ХЖК-тек-

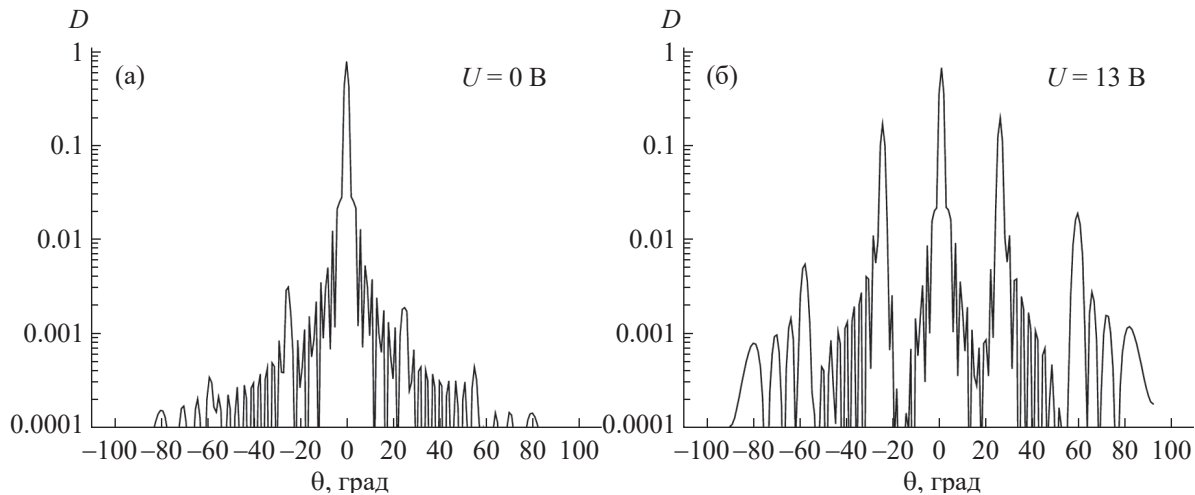


Рис. 4. Изменение дифракционной картины на длине волны 630 нм при переходе от гранжановской текстуры (а) в условиях бинарного периодического сцепления в состояние с деформированной лежащей спиралью (б) при электрическом напряжении 13 В. Естественный шаг спирали ХЖК — 470 нм, период бинарной модуляции сцепления — 1.5 мкм.

стуры с осью спирали, лежащей в плоскости слоя [13, 14, 17]. В таком случае слой ХЖК может оставаться достаточно тонким, чтобы обеспечить однородное поглощение энергии оптической накачки. При этом, поскольку ось спирали лежит в плоскости слоя, исчезают ограничения на длину спирали, определяющую протяженность обратной связи, что важно для снижения порога возбуждения лазерного эффекта.

Отметим, что в литературе ХЖК-текстуры с осью спирали в плоскости слоя обсуждаются достаточно давно и называются текстурами с однородной лежащей спиралью (uniform lying helix, **ULH**). Отмечалась также привлекательность данной геометрии для снижения порога лазерного эффекта [9]. Проблема, однако, в том, что по своей природе ULH-текстуры являются термодинамически неустойчивыми [44] и обычно для их получения требуются специфические трудно воспроизводимые условия [45].

Используя численное моделирование, в [17] предсказан индуцированный электрическим полем переход от гранжановской текстуры к текстуре с осью в плоскости слоя (рис. 3). Важным условием существования такого перехода является наличие периодической бинарной модуляции сцепления на одной из ориентирующих поверхностей, как это обсуждалось выше. Период модуляции должен превышать естественный шаг холестерической спирали. В данном примере естественный шаг спирали $p_0 = 470$ нм, период бинарной решетки $\Lambda = 1.5$ мкм. Индуцированная текстура с лежащей спиралью существует только при включенном электрическом поле, а сама спираль из-за присутствия электрического поля является деформированной (рис. 3б).

По этой причине данное состояние было названо **DLH** (от deformed lying helix).

Переход в DLH-состояние сопровождается резким изменением эффективности оптической дифракции на слое ХЖК (рис. 4). В случае исходной гранжановской текстуры основным каналом дифракции является нулевой порядок (рис. 4а), так как текстура практически однородна в плоскости слоя. Исключение составляет лишь приповерхностная область с бинарной модуляцией сцепления, которая приводит к наличию очень слабой дифракции с эффективностью $\sim 5 \times 10^{-3}$ в первом ($\theta = 25^\circ$ для длины волны $\lambda = 630$ нм) и $\sim 4 \times 10^{-4}$ во втором порядке.

При электрическом напряжении, превышающем 11 В, численное моделирование предсказывает переход в DLH-состояние с резким ростом дифракционной эффективности (рис. 4б). Здесь важно отметить, что пороговое напряжение перехода оказывается близким к известной величине электрического напряжения U_c , характеризующей раскрутку холестерической спирали в электрическом поле, перпендикулярном ее оси [46]:

$$U_c = d \frac{\pi^2}{p_0} \sqrt{\frac{K_2}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}, \quad (1)$$

где d — толщина слоя ХЖК, p_0 — естественный шаг холестерической спирали, K_2 — модуль упругости для твист-деформации, $\Delta \epsilon$ — низкочастотная диэлектрическая анизотропия ХЖК.

Учитывая, что условием DLH-перехода является $p_0 < \Lambda$, близость напряжения перехода к U_c позволяет дать качественное объяснение эффекту как

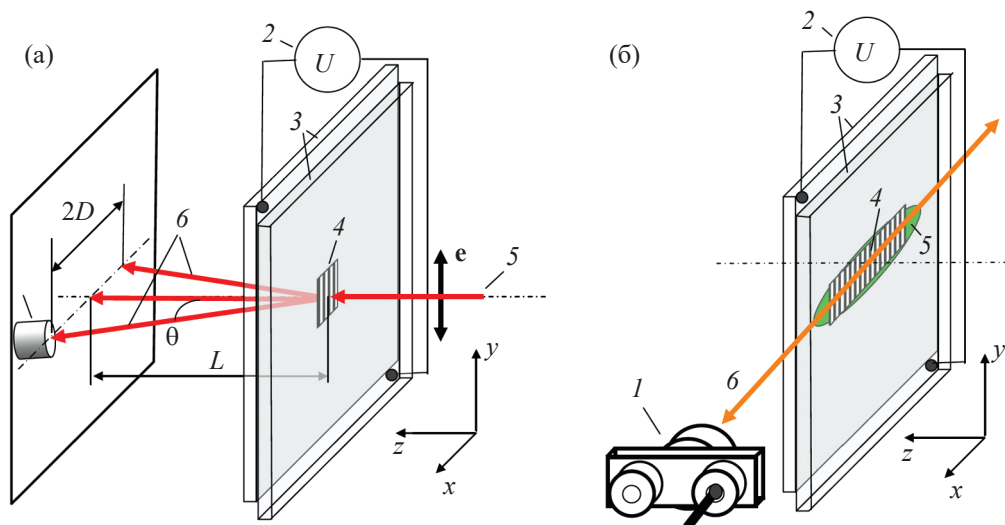


Рис. 5. Схема экспериментальной регистрации оптической дифракции (а) и лазерного эффекта (б) при переходе в состояние с деформированной лежащей спиралью: 1 – фотодетектор, 2 – источник электрического напряжения, 3 – подложки ХЖК-ячейки, 4 – область решетки для бинарной ориентации, 5 – зондирующий (а) или возбуждающий (б) лазерный пучок, 6 – направления дифракции (а) или лазерной генерации (б).

явлению, связанному с потерей устойчивости гранжановской текстуры в электрическом поле. Вероятно, эта неустойчивость провоцируется бинарной модуляцией сцепления у поверхности, где однородность гранжановской текстуры нарушена. Когда возникает ориентационная неустойчивость и ось спирали отклоняется от нормали, термодинамически выгодным становится состояние с увеличенным шагом спирали. При этом минимум свободной энергии возникает при условии пространственного резонанса, когда период спирали равен периоду бинарной модуляции поверхностного сцепления.

Резкое увеличение дифракционной эффективности в результате DLN-перехода легло в основу экспериментального метода поиска данного эффекта, схематически проиллюстрированного на рис. 5а. На рис. 6а показаны экспериментальные результаты измерения дифракционной эффективности в зависимости от электрического напряжения согласно [17]. Использовался ХЖК на основе нематической смеси ЖК-1282 (НИОПИК). Естественный шаг спирали $p_0 = 465$ нм достигался добавлением 4 мас. % оптически активной добавки (1,4:3,6)-диангидро-D-сорбитол-2,5-бис-4-гексилоксибензоата (ОАД). При напряжении 17 В наблюдается переход в DLN-состояние с резким ростом дифракционной эффективности, которая еще больше возрастает при последующем снижении электрического напряжения до 16.5 В. Такое гистерезисное поведение полностью согласуется с результатами численного моделирования. Рост дифракционной эффективности в данном случае объясняется стабилизацией DLN-состояния и меньшей степенью деформации спирали.

Переход в DLN-состояние создает условия для наблюдения лазерного эффекта в волноводном режиме (рис. 5б). В соответствии с этим лазерный эффект был обнаружен именно при электрических напряжениях, соответствующих переходу в DLN-состояние: на рис. 6б показана лазерная генерация на фоне флуоресценции при различных электрических напряжениях. В данном случае лазерный ХЖК изготовлен на основе нематической смеси E7 (Merck) с добавлением 7 мас. % ОАД и 0.6 мас. % лазерного красителя 4-(дицианометил)-2-метил-6-(p-диметиламиностирил)-4Н-пирана (DCM). Сравнительно высокое электрическое напряжение перехода в DLN-состояние, а значит, и возникновение лазерного эффекта (22 В) связаны с использованием ХЖК с малым естественным шагом спирали ($p_0 = 260$ нм) и бинарной решетки с соответствующим периодом ($\Lambda = 550$ нм).

В [14] показано, что в DLN-состоянии возникают не только фотонные зоны четных порядков, как это имеет место при деформации спирали в гранжановской текстуре [47], но и зоны нечетных порядков, запрещенных для деформированной гранжановской текстуры. Центральные длины волн для индуцированных стоп-зон m -го порядка определяются выражением

$$\lambda_m = \frac{p(n_{\perp} + n_{\parallel})}{m}, \quad (2)$$

где m – натуральные числа, а $n_{\perp}$, $n_{\parallel}$ – главные показатели преломления ХЖК. Следует также иметь в виду, что период p деформированной лежащей

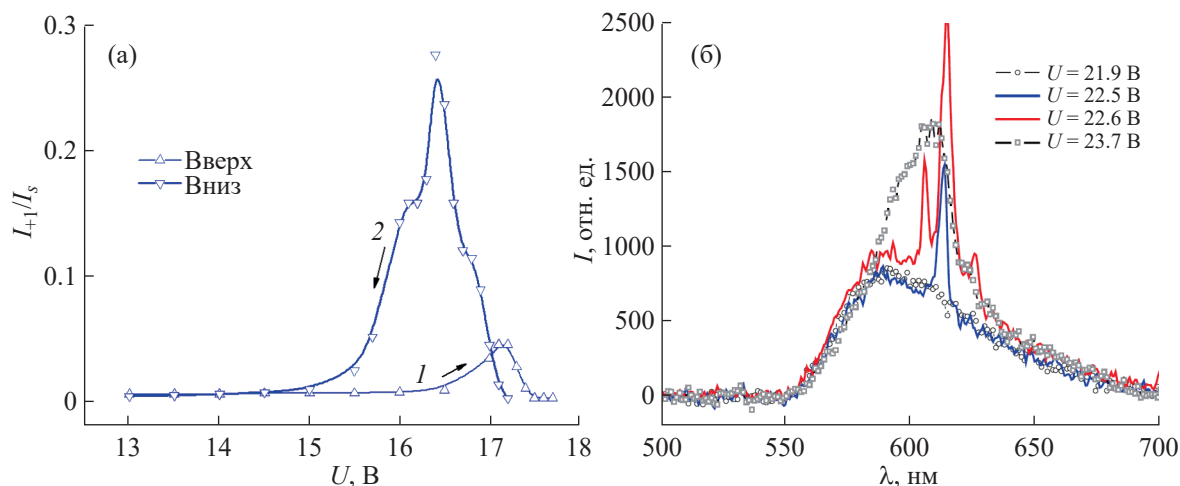


Рис. 6. Экспериментальные зависимости эффективности дифракции от электрического напряжения в процессе электроиндуцированного перехода в состояние с деформированной лежащей спиралью в ХЖК на основе нематической смеси ЖК-1282 ($p_0 = 465$ нм, $\varepsilon_{\perp} = 5.6$, $\varepsilon_{\parallel} = 15.5$, $n_{\perp} = 1.510$, $n_{\parallel} = 1.678$) при периоде бинарной решетки $\Lambda = 0.94$ мкм (а): 1 – при увеличении напряжения U , 2 – при уменьшении напряжения U . Эффект лазерной генерации в состоянии с деформированной лежащей спиралью при периоде бинарной решетки $\Lambda = 550$ нм в ХЖК на основе E7 ($\Delta\varepsilon = 13.8$, $K_2 = 6.5$ пН, $p_0 = 260$ нм, $n_{\perp} = 1.52$, $n_{\parallel} = 1.74$) (б): 1 – при $U = 21.9$, 2 – $U = 22.5$, 3 – $U = 22.6$, 4 – $U = 23.7$ В.

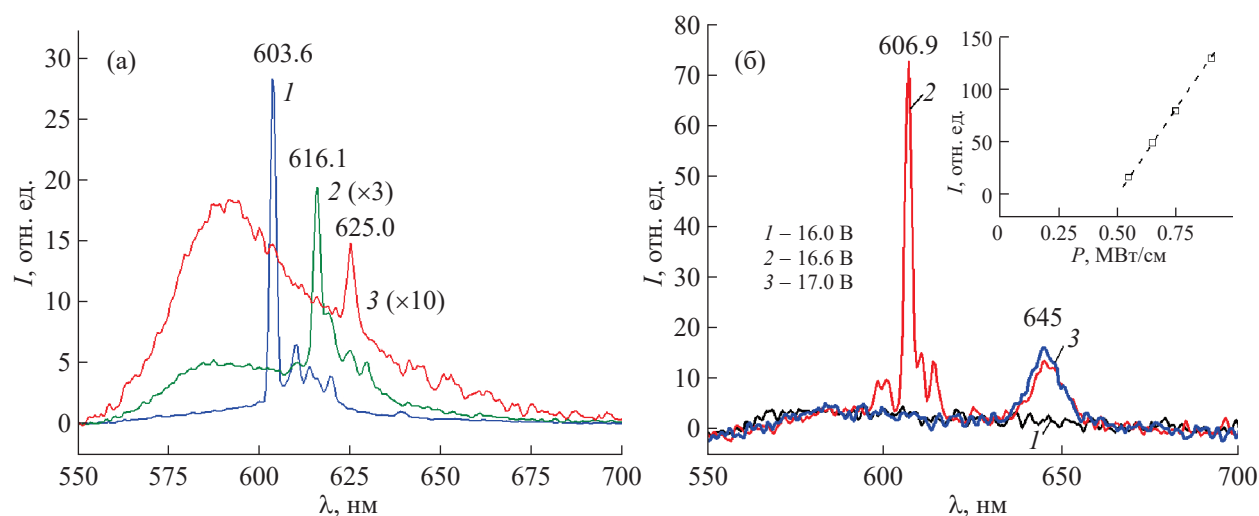


Рис. 7. Эффект лазерной генерации в ХЖК на основе E7 в состоянии DLN для различных пространственных периодов бинарной модуляции сцепления ЖК [13]. Слева: 1 – $\Lambda = 550$, 2 – $\Lambda = 560$, 3 – $\Lambda = 570$ нм; соответствующие напряжения DLN-перехода равны 23.5, 23.1, 22.4 В; лазерный эффект получен при интенсивности оптической накачки 3 МВт/см² на краях фотонных стоп-зон третьего порядка ($m = 3$ в уравнении (2)). Справа – лазерный эффект для фотонной стоп-зоны четвертого порядка ($\Lambda = 760$ нм): 1–3 соответствуют электрическим напряжениям 16, 16.6, 17 В при интенсивности оптической накачки 0.75 МВт/см².

спирали совпадает с периодом бинарной решетки ($p = \Lambda$).

Факт возникновения стоп-зон четных и нечетных порядков подтвержден экспериментально в [13], где при изменении периода бинарной решетки лазерный эффект наблюдался на краях фотонных зон третьего и четвертого порядков (рис. 7).

При этом для четвертого порядка был достигнут очень низкий порог возбуждения лазерной генерации, близкий к порогу достижения инверсной заселенности для молекул используемого лазерного красителя DCM. Вставка на рис. 7 справа иллюстрирует пороговый характер лазерного эффекта с плотностью мощности ~ 0.4 МВт/см².

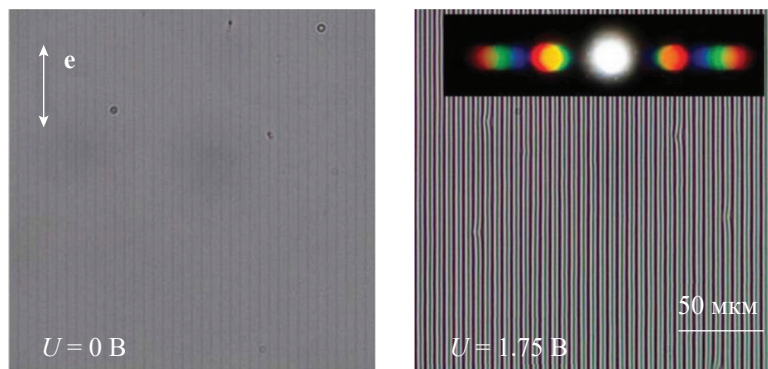


Рис. 8. Изображения текстуры слоя ХЖК в линейно поляризованном свете (направление вектора $\mathbf{e}$ вдоль штрихов бинарной решетки) без анализатора. Слева — электрическое поле выключено. Справа — электрическое напряжение $U = 1.75$ В, индуцирующее DLH-состояние. На вставке справа — дифракционная картина, наблюдаемая в задней фокальной плоскости микроскопа.

В рассмотренных примерах индуцированное DLH-состояние трудно наблюдать оптическими методами из-за малости оптического периода, который лежит в субмикронном диапазоне. В [17] исследованы бинарные ориентирующие решетки с большим периодом ($\Lambda = 5.5$ мкм), приготовленные с использованием оптического метода, основанного на ФОА. Увеличение периода позволило наблюдать DLH-состояние с помощью поляризационного микроскопа (рис. 8). Из-за существенно большего значения естественного шага спирали ($p_0 = 3$ мкм) электрическое напряжение ориентационного перехода составляло всего лишь около 2 В.

В DLH-состоянии наблюдается решетка высокого оптического качества, которая не только демонстрирует эффективную дифракцию света, поляризованного перпендикулярно оси лежачей спирали, но и ведет себя как массив цилиндрических короткофокусных линз. Таким образом, периодическую текстуру, характерную для деформированной лежачей спирали, удалось визуализировать в поляризованном свете, как это показано на рис. 8 (справа).

3. ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ. ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННАЯ МОДУЛЯЦИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Как уже упоминалось, эффект флексоэлектрической неустойчивости был предсказан теоретически в ИК РАН в работах С.А. Пикина и Е.П. Бобылева [20, 21] в рамках новых представлений о пьезоэлектричестве в ЖК [24]. Позже вместо термина “пьезоэлектричество” стал использоваться термин “флексоэлектричество”, а эффект, получивший название “флексоэлектрическая неустойчивость”, привлек внимание многих исследователей [48–51].

Например, в [48, 49] экспериментально и теоретически исследована неустойчивость с исходными гибридными граничными условиями, когда на одной из подложек созданы условия для однородной планарной ориентации, а на другой — условия для вертикальной ориентации. В [49] показано, что при движении в направлении, перпендикулярном планарной оси ориентации ЖК, директор испытывает вращение вокруг этой оси. При этом направление вращения меняет знак при изменении направления электрического поля. Это позволило рассматривать эффект в терминах нарушения хиральной симметрии.

На рис. 9 показано распределение директора ЖК, которое возникает в результате эффекта флексоэлектрической неустойчивости в планарно-ориентированном слое ЖК при электрическом напряжении 12 В. В данном случае это результат численного моделирования для нематического ЖК со следующими параметрами: диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon = -1$, толщина слоя $d = 2$ мкм, флексоэлектрические коэффициенты $e_1 = 10$ пКл/м, $e_3 = 30$ пКл/м, модули упругости $K_1 = 5$, $K_2 = 3$, $K_3 = 10$ пН. В дальнейшем такое пространственно-модулированное распределение директора будем называть флексоэлектрической решеткой.

Несмотря на изящество, эффект пока не получил широкого использования. Одно из серьезных ограничений связано с низкой скоростью образования флексоэлектрической решетки и необходимостью использования статических электрических полей, что, в свою очередь, порождает сопутствующие ионные и гидродинамические эффекты, отрицательно сказывающиеся на оптическом качестве флексоэлектрической решетки.

В [25, 26] поставлена задача изучения динамики образования флексоэлектрической решетки. Численное моделирование позволило установить, что образование решетки характеризуется временем

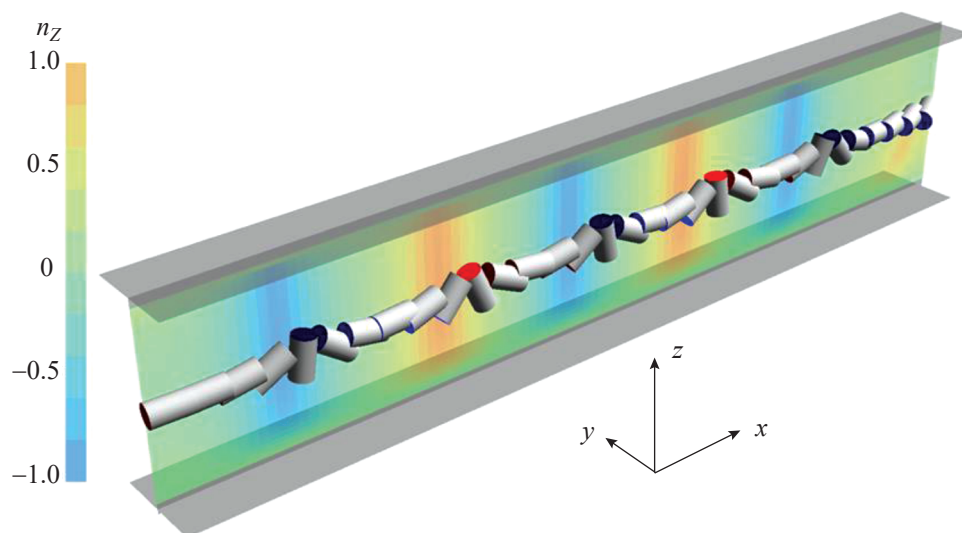


Рис. 9. Распределение директора в центре ЖК-слоя после ориентационного перехода ($U = 12$ В) в пространственно-модулированное состояние (флексоэлектрическая решетка). Директор ЖК изображен цилиндрами, цветом показано значение его z -компоненты. Исходное распределение директора (при электрическом поле $U = 0$ В) — однородное планарное с ориентацией вдоль оси y . В направлении x пространственная шкала растянута в 2 раза по сравнению с направлением z .

задержки, зависящим от электрического напряжения, причем скорость образования решетки падает пропорционально увеличению размера моделируемой области. Это связано с тем, что для развития флексоэлектрической неустойчивости требуются пространственные неоднородности (флуктуации), а в моделировании эти флуктуации в виде небольших отклонений в решении возникают лишь на краях вычислительного домена. Последнее породило идею искусственного введения ориентационных неоднородностей в виде бинарной решетки поверхностного сцепления. Моделирование показало, что использование бинарной поверхностной решетки позволяет существенно увеличить скорость формирования флексоэлектрической модуляции. При этом скорость определяется временем распространения упругой деформации на полупериоде бинарной решетки между областями локальной гомеотропной ориентации. Таким образом, с увеличением пространственной частоты бинарной решетки должна пропорционально увеличиваться и скорость ее образования.

Идея использования бинарной ориентационной решетки реализована в экспериментальной работе [26]. Было получено очень хорошее согласие между численным моделированием и экспериментом (рис. 10). Благодаря бинарной ориентационной решетке характерная временная задержка образования флексоэлектрической решетки исчезла, что объясняется исчезновением электрического порога, так как флексоэлектрическая поляризация в областях локального изменения ориентации

становится отличной от нуля. Характерное время образования решетки составило ~ 50 мс, что находится в хорошем согласии с периодом бинарной модуляции $\Lambda = 5.5$ мкм и вязкоупругими параметрами ЖК.

Очень важным экспериментальным результатом оказался эффект пространственной синхронизации индуцированных решеток. Его суть состоит в том, что пространственные частоты индуцированных флексоэлектрических решеток совпадают с фурье-гармониками бинарно-ориентирующей решетки. Пространственная синхронизация мод приводит к тому, что устойчивыми являются флексоэлектрические решетки лишь с дискретным набором пространственных частот. Эксперимент также показал существенное увеличение оптического качества индуцированных решеток (рис. 10). В отличие от случая однородных граничных условий сцепления, в индуцированных решетках практически отсутствуют характерные вилкообразные дефекты текстуры [26]. Последний факт делает пространственно-синхронизированные флексоэлектрические решетки весьма привлекательными для практического использования в оптических и фотонных приложениях.

На рис. 11 показаны спектры пропускания решеток в волноводном режиме для TM - и TE -поляризованного света. Для TM -поляризации наблюдается выраженная стоп-зона в области 1300–1400 нм; таким образом, флексоэлектрическая решетка обладает свойствами одномерного фотонного кристалла. Соответственно, на краях зоны

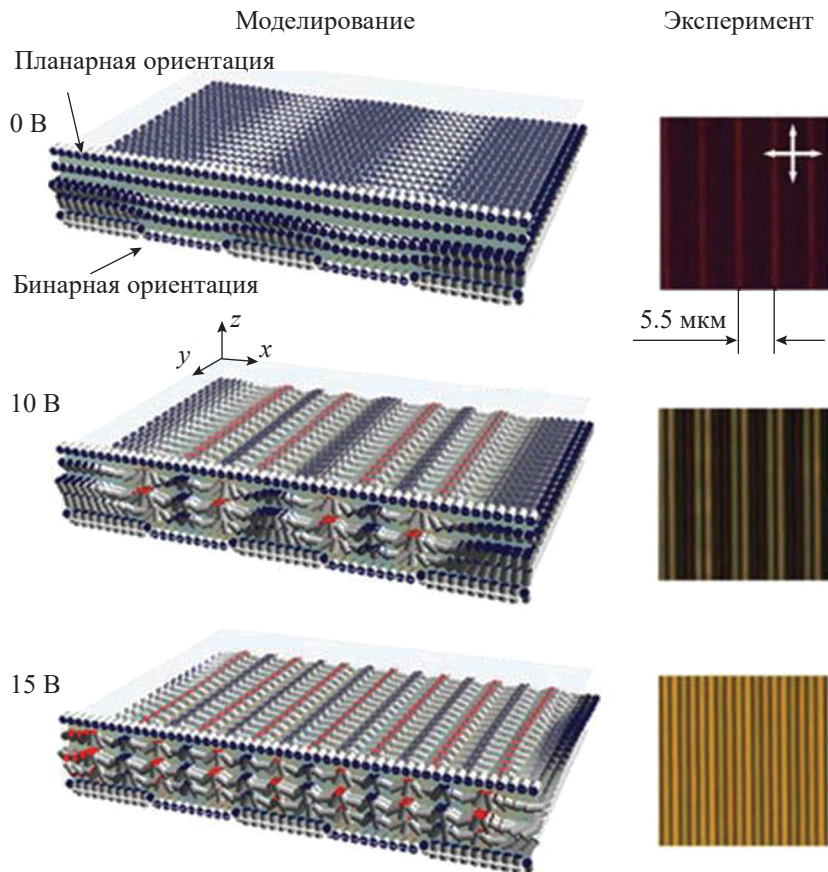


Рис. 10. Индуцирование флексоэлектрической решетки в условиях бинарного сцепления на одной из поверхностей. Слева — распределение директора (моделирование). Справа — фото в поляризационном микроскопе [26]. Период бинарной ориентационной решетки составляет 5.5 мкм.

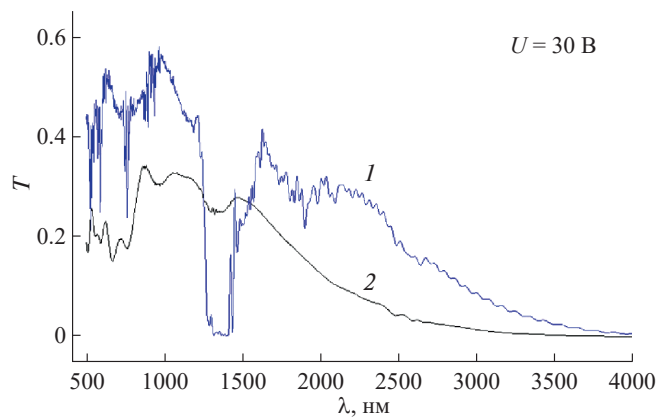


Рис. 11. Спектры пропускания в волноводном режиме индуцированной флексоэлектрической решетки: 1 — TM -поляризованного света, 2 — TE -поляризованного света. Спектры рассчитаны методом FDTD [25]. Кривая 1 демонстрирует наличие выраженной фотонной стоп-зоны.

можно ожидать весь спектр оптических явлений, связанных с ростом плотности фотонных состояний. Фотонные эффекты, включая лазерную генерацию, можно также ожидать на индуцированных стоп-зонах более высокого порядка, которые в данном случае соответствуют набору длин волн в видимом диапазоне (рис. 11, кривая 1). Учитывая, что электрическое поле и изменение периода бинарной ориентационной решетки позволяют управлять спектральным положением фотонных зон, флексоэлектрические решетки становятся чрезвычайно перспективными для изучения их спектральных и лазерных свойств в волноводном режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фотоника ЖК относится к одному из активно развиваемых современных направлений. Это связано не только с применением ЖК в современных дисплейных технологиях, которые наряду

с традиционными дисплеями включают в себя 3D-системы виртуальной реальности и голографические дисплеи. Значительную нишу занимают исследования в направлениях, связанных с недисплейными оптическими и фотонными приложениями, где важная роль отводится управляемым микро- и наноструктурам, ЖК-метаповерхностям, системам отклонения световых пучков, массивам управляемых микролинз, микролазерам и другим элементам фотоники.

В настоящем обзоре представлен ряд последних работ, выполненных в Институте кристаллографии РАН. Эти работы, относящиеся к упомянутому современным направлениям фотоники, тесно связаны с достижениями и историей развития исследований в области ЖК в Институте кристаллографии. Основное внимание уделяется фотонным ЖК-структурам, которые индуцируются в электрическом поле. Существенную роль при этом играют микро- и наноструктурированные граничные условия. Такие условия были созданы как оптическими методами — в результате наведения оптической анизотропии в пленке фоточувствительного материала, так и методами обработки поверхности с помощью сфокусированного ионного пучка. В обоих случаях именно сотрудниками Института кристаллографии выполнены пионерские работы в этих областях.

Рассмотрены два типа фотонных структур с модуляцией показателя преломления в плоскости ЖК-слоя. Первый тип связан с холестерическими ЖК и открыт в Институте кристаллографии ориентационным переходом от гранжановской текстуры в состояние с лежащей холестерической спиралью. Второй тип относится к флексоэлектрическому эффекту, открытому здесь же, но относящемуся к нехиральным нематикам. В обоих случаях принципиальную роль играет структурированное поверхностное сцепление, обеспечиваемое бинарно-ориентирующими поверхностями. Получаемые в электрическом поле структуры обладают выраженными оптическими свойствами, характерными для фотонных кристаллов. В частности, обсуждаются лазерные и спектральные свойства получаемых структур в волноводном режиме. Авторы уверены, что рассматриваемые фотонные структуры имеют огромный потенциал для приложений в области фотоники.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schadt M. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1997. V. 27. P. 305. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.27.1.305>
2. Hsiang E.-L., Yang Z., Yang Q. et al. // Adv. Opt. Photonics. 2022. V. 14. P. 783. <https://doi.org/10.1364/aop.468066>
3. Yin K., Hsiang E.-L., Zou J. et al. // Light Sci. Appl. 2022. V. 11. P. 161. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00851-3>
4. Li X., Li Y., Xiang Y. et al. // Opt. Express. 2016. V. 24. P. 8824. <https://doi.org/10.1364/OE.24.008824>
5. Davis S.R., Farca G., Rommel S.D. et al. // Proc. SPIE. 2010. V. 7618. P. 76180E-1. <https://doi.org/10.1117/12.851788>
6. Brown C.M., Dickinson D.K.E., Hands P.J.W. // Opt. Laser Technol. 2021. V. 140. P. 107080. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107080>
7. Coles H., Morris S. // Nat. Photonics. 2010. V. 4. P. 676. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.184>
8. Ortega J., Folcia C.L., Etxebarria J. // Liq. Cryst. 2022. V. 49. P. 427. <https://doi.org/10.1080/02678292.2021.1974584>
9. Inoue Y., Yoshida H., Inoue K. et al. // Appl. Phys. Express. 2010. V. 3. P. 102702. <https://doi.org/10.1143/apex.3.102702>
10. Palto S.P., Geivandov A.R., Kasyanova I.V. et al. // Opt. Lett. 2021. V. 46. P. 3376. <https://doi.org/10.1364/OL.426904>
11. Kasyanova I.V., Gorkunov M.V., Palto S.P. // Europhys. Lett. 2022. V. 136. P. 24001. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/ac4ac9>
12. Gorkunov M.V., Kasyanova I.V., Artemov V.V. et al. // ACS Photonics. 2020. V. 7. P. 3096. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01168>
13. Shtykov N.M., Palto S.P., Geivandov A.R. et al. // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 4328. <https://doi.org/10.1364/ol.394430>
14. Palto S.P. // Crystals. 2019. V. 9. P. 469. <https://doi.org/10.3390/cryst9090469>
15. Kopp V.I., Zang Z.-Q., Genack A.Z. // Prog. Quantum Electron. 2003. V. 27. P. 369. [https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(03\)00003-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(03)00003-X)
16. Kogelnik H., Shank C.V. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 2327. <https://doi.org/10.1063/1.1661499>
17. Palto S.P., Shtykov N.M., Kasyanova I.V. et al. // Liq. Cryst. 2020. V. 47. P. 384. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1655169>
18. Вистинь Л.К. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. № 6. С. 1318.
19. Williams R. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 384. <https://doi.org/10.1063/1.1734257>
20. Бобылев Ю.П., Пикин С.А. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 369.
21. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. 336 с.
22. Барник М.И., Блинов Л.М., Труфанов А.Н. и др. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 1936.

23. *Barnik M.I., Blinov L.M., Trufanov A.N. et al.* // J. Phys. France. 1978. V. 39. № 4. P. 417.
<https://doi.org/10.1051/jphys:01978003904041700>
24. *Meyer R.B.* // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 918.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.22.918>
25. *Palto S.P.* // Crystals. 2021. V. 11. P. 894.
<https://doi.org/10.3390/cryst11080894>
26. *Simdyankin I.V., Geivandov A.R., Umanskii B.A. et al.* // Liq. Cryst. 2023. V. 50. № 4. P. 663.
<https://doi.org/10.1080/02678292.2022.2154865>
27. *Палто С.П., Гейвандов А.Р., Касьянова И.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. Вып. 3. С. 158.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X17030067>
28. *Kasyanova I.V., Gorkunov M.V., Artemov V.V. et al.* // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 20258.
<https://doi.org/10.1364/oe.26.020258>
29. *Gorkunov M.V., Kasyanova I.V., Artemov V.V. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1691.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.10.164>
30. *Артемов В.В., Хмеленин Д.Н., Мамонова А.В. и др.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 4. С. 636.
<https://doi.org/10.31857/S0023476121040032>
31. *Непорент Б.С., Столбова О.В.* // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. Вып. 5. С. 624.
32. *Макушенко А.М., Непорент Б.С., Столбова О.В.* // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 31. Вып. 4. С. 557.
33. *Козенков В.М., Юдин С.Г., Катыхев Е.Г. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 12. № 20. С. 1267.
34. *Ostrovskii B.I., Palto S.P.* // Liq. Cryst. Today. 2023. V. 32. P. 18.
<https://doi.org/10.1080/1358314X.2023.2265788>
35. *Palto S.P., Shtykov N.M., Khavrichiev V.A. et al.* // Mol. Mater. 1992. V. 1. P. 3.
36. *Palto S.P., Khavrichiev V.A., Yudin S.G. et al.* // Mol. Mater. 1992. V. 2. P. 63.
37. *Palto S.P., Blinov L.M., Yudin S.G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 202. P. 308.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)85283-t](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)85283-t)
38. *Palto S.P., Durand G.* // J. Phys. II France. 1995. V. 5. P. 963.
<https://doi.org/10.1051/jp2:1995223>
39. *Palto S.P., Yudin S.G., Germain C. et al.* // J. Phys. II France. 1995. V. 5. P. 133.
<https://doi.org/10.1051/jp2:1995118>
40. *Kwok H.S., Chigrinov V.G., Takada H. et al.* // J. Display Technol. 2005. V. 1. P. 41.
<https://doi.org/10.1109/jdt.2005.852512>
41. *Shteyner E.A., Srivastava A.K., Chigrinov V.G. et al.* // Soft Matter. 2013. V. 9. P. 5160.
<https://doi.org/10.1039/c3sm50498k>
42. *Chen D., Zhao H., Yan K. et al.* // Opt. Express. 2019. V. 27. P. 29332.
<https://doi.org/10.1364/oe.27.029332>
43. *Geivandov A.R., Simdyankin I.V., Barma D.D. et al.* // Liq. Cryst. 2022. V. 49. P. 2027.
<https://doi.org/10.1080/02678292.2022.2094004>
44. *Salter P.S., Carbone G., Jewell S.A. et al.* // Phys. Rev. E. 2009. V. 80. P. 041707.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.041707>
45. *Yu C.-H., Wu P.-C., Lee W.* // Crystals. 2019. V. 9. P. 183.
<https://doi.org/10.3390/cryst9040183>
46. *Kahn F.J.* // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 209.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.209>
47. *Palto S.P., Barnik M.I., Geivandov A.R. et al.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 92. P. 032502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.032502>
48. *Link D.R., Nakata M., Takanishi Y. et al.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 65. P. 010701(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.010701>
49. *Palto S.P., Mottram N.J., Osipov M.A.* // Phys. Rev. E. 2007. V. 75. P. 061707.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.061707>
50. *Xiang Y., Jing H.-Z., Zhang Z.-D. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 7. P. 064032.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.064032>
51. *Škarabot M., Mottram N.J., Kaur S. et al.* // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 9785.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00023>

ELECTRO-INDUCED PHOTONIC STRUCTURES IN CHOLESTERIC AND NEMATIC LIQUID CRYSTALS

© 2024 S. P. Palto*, A. R. Geivandov, I. V. Kasyanova, D. O. Rybakov,
I. V. Simdyankin, B. A. Umansky, N. M. Shtykov

*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov
Institute," Moscow, Russia*

**Correspondence to: sergei.palto@gmail.com*

This paper reviews recent research performed at the liquid crystals laboratory of the A. V. Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, focusing on photonic liquid crystalline structures induced by electric fields. Due to field-induced spatial modulation of the refractive index, such structures exhibit optical properties characteristic of photonic crystals. Two types of structures are discussed. The first type is induced in cholesteric liquid crystals with spontaneous formation of a helical director distribution. The orientation transition to a state with a lying helix – with the axis in the plane of the layer – is considered. The second type consists of homogeneous layers of non-chiral nematic liquid crystals, where the modulation of the refractive index arises due to the flexoelectric instability effect. In both cases, periodic boundary conditions of molecule orientation are crucial. Methods of forming boundary conditions and the photonic properties of structures are reviewed.