

01;03;05;11

©1994 г.

СПОНТАННАЯ ОРИЕНТАЦИЯ И РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ЭНЕРГИИ СЦЕПЛЕНИЯ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ СЛОЯХ НЕМАТИКОВ НА ПРОВОДЯЩИХ ИЗОТРОПНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Ю.К.Корниенко, А.П.Федчук

Одесский государственный университет им. И.И.Мечникова, 270100
(Поступило в Редакцию 11 октября 1993 г.)

В результате решения уравнения Эйлера–Лагранжа для случая деформации поперечного изгиба в слое нематического жидкого кристалла, заключенного между двумя плоскими проводящими поверхностями, находится координатная зависимость угла отклонения директора θ от планарной ориентации. Впервые показано решающее влияние на полученную зависимость внутреннего электрического поля, обусловленного процессами термоэлектронной эмиссии, происходящими на границе раздела металл–жидкий кристалл, диффузионными и дрейфовыми явлениями в тонком слое нематического жидкого кристалла.

Введение

Нематические жидкие кристаллы в настоящее время находят широкое применение в устройствах отображения и обработки информации [1,2]. В этих устройствах они контактируют с твердыми стенками, роль которых играют стеклянные пластины, металлические или квазиметаллические прозрачные электроды, полупроводники. При этом твердая поверхность оказывает на молекулы приграничного слоя ориентирующее воздействие, которое ввиду наличия упругих свойств мезофазы передается в объем образца. Ориентация директора на поверхности (направление легкого ориентирования), как правило, задается соответствующей обработкой твердой поверхности. Это касается в основном стеклянных подложек ввиду их аморфности. Ситуация в корне изменяется в случае применения кристаллических поверхностей. Как отмечается в ряде работ [3,4], граничная ориентация директора будет задаваться симметрией твердой поверхности. При этом на поверхности может происходить ориентационный фазовый переход, экспериментально обнаруженный нами и описанный в работе [5]. Кроме того, в таких структурах при изменении толщины слоя жидкого кристалла может

происходить ориентационный фазовый переход, аналогичный эффекту Фредерикса [7], но обусловленный внутренним электрическим полем. Данный эффект нами был теоретически изучен и описан в работе [8]. Как показано нами в [6], при использовании проводящих слоев ориентация директора определяется рядом электрофизических параметров компонент структуры (работы выхода из полупроводников, металлов, жидких кристаллов, дипольных моментов молекул жидких кристаллов и др.).

Для определения равновесной ориентации директора, как известно [7], необходимо минимизировать функционал полной свободной энергии, который для одномерной задачи имеет вид

$$\Phi(\theta) = \int f(\theta, d\theta/dx)dx + F_{01} + F_{02}, \quad (1)$$

где $f(\theta, d\theta/dx)$ — объемная плотность свободной энергии; F_{01}, F_{02} — поверхностные энергии на обеих границах ЖК слоя ($F_{01} = F_0|_{x=0}$, $F_{02} = F_0|_{x=d}$); x — координата, перпендикулярная поверхности слоя.

При этом F_0 включает изотропную составляющую F_{0i} и анизотропную F_{0a} , причем последняя в простейшем случае аппроксимируется потенциалом Рапины [9], при более точном рассмотрении задается эллиптическим синусом [10] или используется разложение в ряд по полиномам Лежандра [11]. Во всех случаях поверхностная энергия определяется, во-первых, некоторой зависимостью от угла отклонения от равновесной ориентации θ , во-вторых, энергией сцепления — феноменологическим параметром, не зависящим от θ , а определяемый свойствами границы раздела [12]. При этом различают 2 вида энергии сцепления: энергию, характеризующую отклонение директора от нормали к подложке W_θ , и энергию, характеризующую отклонение директора от направления исходной ориентации в плоскости подложки W_φ .

Имеется много работ, посвященных экспериментальному определению энергии сцепления [13–15], ряд работ посвящен теоретическому рассмотрению энергии сцепления [16,17]. При этом, однако, большинство экспериментальных фактов остается без адекватного объяснения. К ним относятся следующие: 1) энергия сцепления W_θ для случая планарной ориентации директора выше, чем для гомеотропной; 2) существование зависимости энергии сцепления W_θ от толщины слоя жидкого кристалла d (размерный эффект); 3) различие в значениях W_θ , полученных разными методами. Кроме того, отсутствует теоретическое описание энергии сцепления W_θ , включающее, в частности, учет внутреннего электрического поля в структуре металл-жидкий кристалл-металл [6,18].

Основные положения модели

Целью данной работы было теоретическое рассмотрение азимутальной энергии сцепления молекул жидкого кристалла с металлической поверхностью в структуре металл-жидкий кристалл-металл.

Рассматривается тонкий слой нематического жидкого кристалла, помещенного между плоскими проводящими поверхностями. Предполагается однородность слоя в двух измерениях, что дает возможность

ограничиться одномерной задачей в первом приближении. Ось x ориентирована перпендикулярно подложкам.

Поскольку рассматриваемая задача главным образом связана с понятием энергии сцепления W_θ , то естественно начать ее решение с анализа общего вида функционала свободной энергии (1).

Как известно [9], задача минимизации этого функционала сводится к решению уравнения Эйлера-Лагранжа

$$\frac{df}{dx} - \frac{d}{dx} \left(\frac{df}{d(d\theta/dx)} \right) = 0 \quad (2)$$

с граничными условиями

$$\left. \frac{df}{d(d\theta/dx)} \right|_{x=0} + \left. \frac{dF_0}{d\theta} \right|_{x=0} = 0, \quad (3)$$

$$-\left. \frac{df}{d(d\theta/dx)} \right|_{x=d} + \left. \frac{dF_0}{d\theta} \right|_{x=d} = 0. \quad (4)$$

При этом объемная плотность энергии имеет в общем случае вид [7]

$$f = \frac{1}{2} \left[K_1 (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + K_3 (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 - \varepsilon_a \varepsilon_0 E^2 \cos^2 \theta \right], \quad (5)$$

где θ — угол отклонения директора от планарной ориентации; $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\theta)$ — единичный вектор директора, при этом $n_x = \sin \theta$, $n_y = 0$, $n_z = \cos \theta$.

Ограничимся рассмотрением наиболее интересного случая деформации поперечного изгиба, описываемой константой упругости K_1 (она имеет место при начальной планарной ориентации директора, заданной, к примеру, гидродинамическим потоком [19] и последующим влиянием электрического поля). Тогда для f получим

$$f = \frac{1}{2} K_1 \cos^2 \theta (d\theta/dx)^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_a \varepsilon_0 E^2 \cos^2 \theta. \quad (6)$$

Уравнение Лагранжа-Эйлера в нашем случае имеет вид

$$\frac{d^2 \theta}{dx^2} - \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 \operatorname{tg} \theta + \frac{\varepsilon_a \varepsilon_0}{K_1} E^2 \operatorname{tg} \theta = 0 \quad (7)$$

с граничными условиями

$$-K_1 \cos \theta_0 \left. \frac{d\theta}{dx} \right|_{x=0} = W \Big|_{x=0} \sin \theta_0 (1 - 0.5 \sin^2 \theta_0), \quad (8)$$

$$K_1 \cos \theta_d \left. \frac{d\theta}{dx} \right|_{x=d} = W \Big|_{x=d} \sin \theta_d (1 - 0.5 \sin^2 \theta_d), \quad (9)$$

где $\theta_0 = \theta|_{x=0}$, $\theta_d = \theta|_{x=d}$.

При этом ввиду симметрии структуры $\theta_d = -\theta_0$, $W|_{x=d} = W|_{x=0} = W$. Для получения граничных условий мы использовали разложение анизотропной составляющей свободной энергии по четным степеням $\sin \theta$ и ограничились первыми двумя слагаемыми [8]

$$F_{0a} = \frac{1}{2}W \sin^2 \theta - \frac{1}{8}W \sin^4 \theta. \quad (10)$$

Мы решаем уравнение Эйлера-Лагранжа в отсутствие внешнего электрического поля. При этом, как отмечалось нами в работе [6], в структуре металл-жидкий кристалл-полупроводник (аналогичная ситуация будет наблюдаться в нашем случае) в отсутствие внешнего электрического поля появляется внутреннее неоднородное по координате образца поле, которое и служит основной причиной спонтанной ориентации. Поэтому для корректного решения задачи необходимо знание величины этого поля, а также приграничных углов θ_0 , θ_d .

Напомним причину появления внутреннего электрического поля. На обеих границах жидкого кристалла с металлом будет происходить термоэмиссионный обмен носителями тока, в результате чего в жидком кристалле установится определенное граничное значение концентрации носителей тока, определяемое по формуле, полученной нами ранее и описанной в работе [6],

$$n_{m0} = \frac{AT^2}{q} \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\Phi^* - \varphi_m}{kT} - \frac{q\Delta\Psi_{LCM}}{kT} \right), \quad (11)$$

где Φ^* — работа выхода электрона из ЖК, φ_m — работа выхода из M , A — постоянная Ричардсона, q — заряд электрона, $\Delta\Psi_{LCM}$ — скачок потенциала на двойном слое жидкого кристалла, равный

$$\Delta\Psi_{LCM} = \frac{N_{пов}(\theta)p \sin \theta}{\varepsilon_{LC}\varepsilon_0}, \quad (12)$$

$$\varepsilon_{LC}(\theta) = \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \sin^2 \theta, \quad (13)$$

ε_{\perp} — значение диэлектрической проницаемости при $\theta = 0$, ε_a — анизотропия диэлектрической проницаемости, p — дипольный момент молекулы жидкого кристалла,

$$N_{пов}(\theta) = N_{пов\perp} + (N_{пов\parallel} - N_{пов\perp}) \sin^2 \theta \quad (14)$$

— поверхностная концентрация его молекул, $N_{пов\perp}$, $N_{пов\parallel}$ — соответственно поверхностные концентрации при $\theta = 0$ и 90° .

При этом кристалл предполагается идеальным, т.е. лишенным собственных носителей тока, обусловленных, к примеру, ионами примеси. Появление в его приграничных областях носителей тока вызовет диффузионные потоки носителей заряда. В результате этого в образце устанавливается неоднородная концентрация носителей, с которой связано появление внутреннего электрического поля $E_{LC}(x)$, определяемого следующим образом:

$$E_{LC}(x) = \frac{2kT}{q} \left(\frac{Cn_0}{2} \right)^{1/2} \operatorname{tg} \left(\left(\frac{Cn_0}{2} \right)^{1/2} (x - x_0) \right), \quad (15)$$

где $C = \frac{q^2}{(kT\varepsilon_0\varepsilon_{LC})}$, n_0 — минимальная концентрация носителей тока при $x = x_0$.

Поскольку исследуемая структура симметрична относительно $x = 0$ и $x = d$, то $x_0 = 0.5d$. Граничные значения напряженности E_{LC} равны соответственно

$$E_{LC} \Big|_{x=0,d} = \mp \frac{kT}{q} (2Cn_0)^{1/2} \operatorname{tg} \left(\left(\frac{Cn_0}{2} \right)^{1/2} \frac{d}{2} \right). \quad (16)$$

Для координатной зависимости концентрации носителей тока имеем

$$n(x) = n_0 / \cos^2 \left(\left(\frac{Cn_0}{2} \right)^{1/2} (x - x_0) \right). \quad (17)$$

Тогда для граничных концентраций получим соответственно

$$n_{m0} = n \Big|_{x=0,d} = n_0 / \cos^2 \left(\left(\frac{Cn_0}{2} \right)^{1/2} \frac{d}{2} \right). \quad (18)$$

С учетом последнего соотношения выражение для $E_{LC} \Big|_{x=0,d}$ преобразуется к виду

$$E_{LC} \Big|_{x=0,d} = \mp \frac{kT}{q} \left(2C(n_{m0} - n_0) \right)^{1/2}. \quad (19)$$

Кроме того, для решения задачи необходимо использовать граничное условие, представляющее собой применение теоремы Гаусса к границе раздела металл-жидкий кристалл с учетом зарядов, сосредоточенных в двойном слое кристалла Q_{LC}

$$\varepsilon_{LCM} \varepsilon_0 E_{LC} \Big|_{x=0} = Q_{LC} = q(n_{m0})^{2/3}, \quad (20)$$

где $\varepsilon_{LCM} = \varepsilon_{LC} \Big|_{x=0}$.

Использованная нами аппроксимация для плотности заряда Q_{LC} может быть пояснена следующим образом. Поскольку граничная объемная концентрация носителей тока в жидком кристалле n_{m0} , то соответствующая поверхностная концентрация их будет $(n_{m0})^{2/3}$, тогда плотность заряда Q_{LC} получим, умножив последнюю на q .

Результаты расчета и оценка прогностичности модели

Нами решались совместно уравнения (18), (19), (20) и находились значения E_{LCM} , θ_0 , θ_d в зависимости от толщины слоя жидкого кристалла. На рис. 1, 2 приведены соответствующие зависимости. При этом в расчетах использовались следующие значения параметров: $\varphi_m = 4.43$ эВ (SnO_2), $\varepsilon_{\perp} = 7$, $\varepsilon_a = 10$, $p = 1.35 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, $\Phi^* = 4.2$ эВ [20].

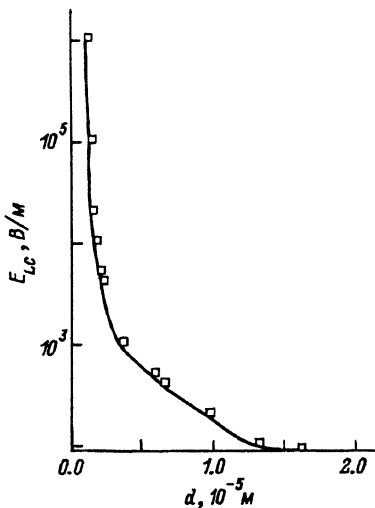


Рис. 1. Зависимость граничной напряженности электрического поля E_{LC} в слое ЖК при $x = 0$ от толщины слоя d .

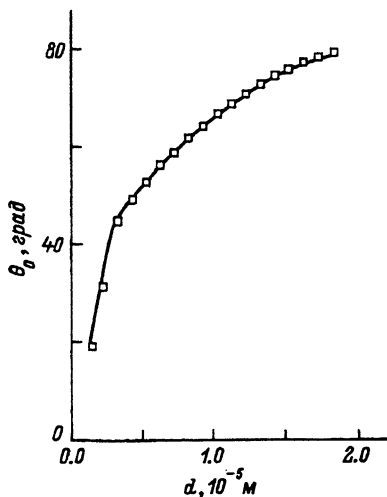


Рис. 2. Зависимость граничного угла отклонения директора от планарной ориентации θ_0 от толщины слоя ЖК d .

Вернемся теперь к уравнению (7). Проведенные нами оценки показывают, что в области толщин $d > 1$ мкм последним слагаемым в (7) по сравнению с первыми двумя можно пренебречь. Тогда соответственно уравнение Эйлера-Лагранжа будет иметь вид

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} - \left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 \operatorname{tg} \theta = 0. \quad (21)$$

Решение этого уравнения представимо в форме

$$\theta(x) = \arcsin \left(\sin \theta_0 \left(1 - \frac{2x}{d} \right) \right), \quad (22)$$

где θ_0 соответствует толщине d .

На рис. 3 приведена соответствующая зависимость для $d = 10$ мкм. Теперь с учетом (21) можно найти значения энергии сцепления

$$W \Big|_{x=0} = W \Big|_{x=d} = \frac{2K_1}{d(1-0.5 \sin^2 \theta_0)}. \quad (23)$$

На рис. 4 приведена зависимость $W(d)$ для рассматриваемого случая. Как видно, с увеличением толщины слоя d величина W уменьшается, что находится в согласии с данными [13]. Сопоставим теперь зависимости $\theta_0(d)$ (рис. 2) и $W(d)$ (рис. 4). Как можно заметить, при малых толщинах слоя жидкого кристалла ($d \cong 1$ мкм) в приграничных областях реализуется близкая к планарной ориентация директора, при этом энергия сцепления имеет значения $\cong 2 \cdot 10^{-2}$ эрг/см². При толщинах слоя $d \cong 20$ мкм на границах образца устанавливается преимущественно гомеотропная ориентация, этим значениям

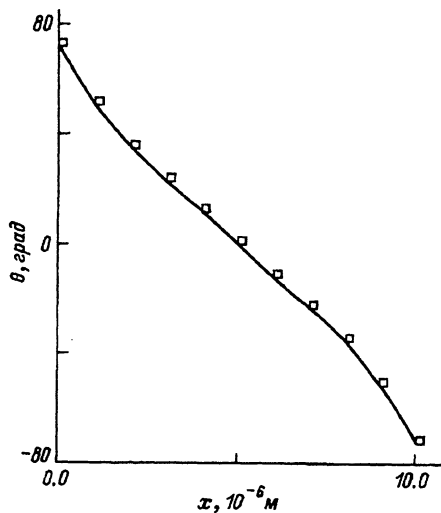


Рис. 3. Зависимость угла отклонения директора от планарной ориентации θ от координаты x (толщина слоя ЖК $d = 10^{-5}$ м).

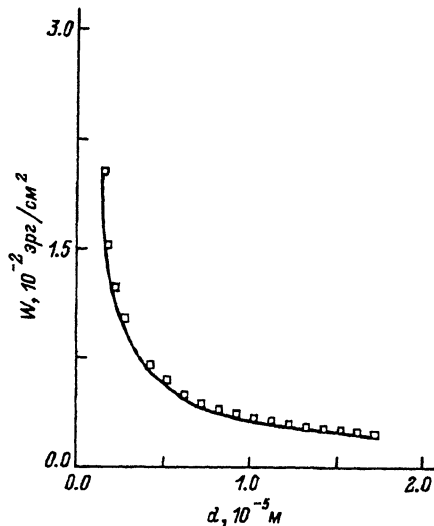


Рис. 4. Зависимость энергии сцепления W от толщины слоя ЖК d .

d соответствуют существенно меньшие величины энергии сцепления ($W \cong 10^{-3}$ эрг/см²). Таким образом, в исследуемой структуре оба экспериментальных факта (зависимость $W(d)$ — размерный эффект и существенно более высокие значения W для планарной ориентации директора, чем для гомеотропной) оказываются взаимосвязанными. Это вытекает, как уже упоминалось ранее, из решающей роли внутреннего электрического поля E_{LC} , обусловленного термоэмиссионным обменом носителей тока на границах слоя жидкого кристалла. Это поле определяет как значения приграничных углов директора к поверхности электродов θ , так и величину энергии сцепления W (при этом большим значениям E_{LC} соответствуют более высокие значения W).

Выводы

Результаты рассмотрения энергии сцепления и других свойств нематических слоев, ориентирующихся под действием неоднородных полей, показывают, что процессы спонтанной ориентации существенно определяются захватом носителей, термоэмиттированных из проводящей подложки, и тем самым оказывается возможным дать непротиворечивое объяснение эффектам ориентирующего влияния механически обработанных подложек и размерному эффекту энергии сцепления тонких нематических слоев с единой точки зрения. Кроме того, наши результаты удовлетворительно согласуются с теоретическими предсказаниями, сделанными в работе [21], в которой в рамках теории Ландау исследуются структуры различных фазовых границ и показано, что свойства и структура этих границ существенно зависят от ориентации директора в жидкокристаллической фазе относительно плоскости фазовой границы.

В заключение авторы выражают глубокую признательность Л.М.Блинову, Е.И.Кацу и Л.А.Бересневу за интерес к работе и многочисленные полезные замечания.

Список литературы

- [1] Владимиров Ф.Л., Морозов Е.А., Моричев И.Е. и др. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 10. С. 143-146.
- [2] Барадулин Д.В., Кизель В.А., Склярчук В.А., Топтыгин Д.Д. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. Вып. 4. С. 1302-1310.
- [3] Блинов Л.М., Сонин А.А. // Поверхность. 1989. № 9. С. 105-113.
- [4] Sanda P.N., Dove D.B., Oug H.L. et al. // Phys. Rev. A. 1989. Vol. 39. N 5. P. 2653-2658.
- [5] Алексеев А.Е., Корниенко Ю.К., Шевченко Л.Д., Федчук А.П. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 15. С. 77-81.
- [6] Корниенко Ю.К., Федчук А.П. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 2. С. 140-145.
- [7] Ликин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. 336 с.
- [8] Корниенко Ю.К., Федчук А.П. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 12. С. 78-82.
- [9] Блинов Л.М., Кац Е.И., Сонин А.А. // УФН. 1987. Т. 152. № 3. С. 449-477.
- [10] Барник М.И., Блинов Л.М., Коркишко Т.В. и др. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. Вып. 1(7). С. 176-185.
- [11] Barbero G., Madhusudana N.V., Palierne J.F., Durand G. // Phys. Lett. Ser. A. 1984. Vol. 103A. N 8. P. 385-388.
- [12] Блинов Л.М., Сонин А.А. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 13. С. 1164-1168.
- [13] Блинов Л.М., Сонин А.А., Барник М.И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 2. С. 413-419.
- [14] Блинов Л.М., Сонин А.А. // Поверхность. 1988. № 10. С. 29-33.
- [15] Блинов Л.М., Кабаенков А.Ю. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 5(11). С. 1757-1764.
- [16] Пергаменщик В.М. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 7. С. 1218-1225.
- [17] Laurentovich O.D., Pergamenshchik V.M. // Mol. Cr. and Liquid Cr. 1990. Vol. 179. P. 125-132.
- [18] Корниенко Ю.К., Баранов С.Ф., Загинайло И.В. и др. // УФЖ. 1986. Т. 31. № 10. С. 1528-1530.
- [19] Сузарев С. // Жидкие кристаллы и их применение. Иваново, 1980. С. 95-103.
- [20] Загинайло И.В. Канд. дис. Одесса, 1987.
- [21] Кац Е.И., Трибельский М.И. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. Вып. 1(7). С. 196-210.