

УДК 538.91

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОРИЕНТАЦИИ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2021 г. П. В. Долганов^{a, *}, К. Д. Бакланова^{a, b}, В. К. Долганов^a

^aИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^bНациональный исследовательский университет Высшая школа экономики,
Москва, 101000 Россия

*e-mail: pauldol@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Измерены спектры пропускания, отражения, люминесценции образцов холестерического фотонного кристалла двух типов: с ориентацией **n**-директора, заданной поверхностью оптической ячейки, и когда **n**-директор разориентирован на поверхности ячейки. В образцах с поверхностной ориентацией образуется совершенная спиральная структура с характерными особенностями спектров люминесценции в области фотонной запрещенной зоны, связанными с плотностью фотонных состояний. Восстановлена плотность фотонных состояний. Оценено нижнее пороговое значение потенциала поверхностного сцепления W при отклонении директора от ориентации, заданной поверхностью. Прослежена трансформация спектров люминесценции, температурной зависимости положения полос при переходе от поверхностно ориентированных структур к разупорядоченным.

Ключевые слова: фотонные кристаллы, жидкие кристаллы, плотность фотонных состояний, поверхностная ориентация, дифракция, люминесценция.

DOI: 10.31857/S1028096021080033

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью твердого тела на протяжении многих лет остается одной из наиболее актуальных задач как физики жидких кристаллов, так и всевозможных технических приложений [1–4]. В изотропной жидкости влияние поверхности на структурное упорядочение ограничивается, как правило, тонким приповерхностным слоем; в жидких кристаллах поверхность может определять структуру в объеме образца, его всевозможные физические, в том числе оптические, свойства. Ориентирующее действие поверхности используется в устройствах отображения информации на основе жидких кристаллов, поэтому исследования в этом направлении актуальны для практических применений жидких кристаллов. К настоящему времени довольно подробно изучено взаимодействие нематических жидких кристаллов с поверхностью.

В последние годы особый интерес вызывают эффекты, связанные с взаимодействием холестерических жидких кристаллов с поверхностью. В холестерическом жидком кристалле **n**-директор и, соответственно, длинные оси молекул поворачи-

ваются в одном направлении так, что образуется геликоидальная структура. Период этой структуры может быть соизмерим с длиной волны света, что приводит к большому числу оптических эффектов, а сами структуры получили название фотонных кристаллов. Оптические свойства зависят от поляризации света. Свет с круговой поляризацией, направление вращения которой совпадает с направлением поворота в геликоидальной структуре, испытывает селективное отражение, формируется запрещенная фотонная зона. В последние годы предложен ряд методов определения плотности фотонных состояний [5–10]. Центр полосы селективного отражения и, соответственно, фотонной зоны располагается при $\lambda_0 = pn$, ширина фотонной зоны $\Delta\lambda = \lambda_0\delta$, где p – шаг холестерической спирали, δ – оптическая анизотропия: $\delta = (n_e^2 - n_o^2)/(n_e^2 + n_o^2)$, $n^2 = (n_e^2 + n_o^2)/2$. Оптика холестерических фотонных кристаллов зависит от качества образцов и в первую очередь от ориентирующего действия поверхности оптических кювет, в которых находится жидкокристаллический фотонный кристалл.

Наиболее распространенный метод создания ориентирующей поверхности состоит в нанесении на стеклянную подложку тонкого слоя полимера с его последующей механической обработкой (натиркой поверхности в одном направлении). Если объемная часть жидкого кристалла не деформирована, направление директора в плоскости подложки совпадает с направлением натирания. Воздействие могут создавать также две поверхности оптической кюветы, если ориентация нематического директора на них не согласуется с недеформированной структурой жидкого кристалла. В этом случае структура объемного жидкого кристалла (период холестерической спирали p) и ориентация директора у поверхности определяются конкуренцией упругой энергии жидкого кристалла и поверхностной энергии отклонения директора от направления, задаваемого поверхностью. Изменение шага холестерической спирали с температурой может приводить к деформации равновесной структуры холестерика и к трансформации его оптических и спектральных характеристик. Ранее эффекты, вызванные поверхностным сцеплением в холестерических жидких кристаллах, исследовали экспериментально и теоретически [11–16]. Было показано, что плавное температурное изменение периода холестерической спирали трансформируется в ячейке с поверхностным сцеплением в скачкообразные переходы между структурами, отличающимися количеством полувитков спирали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектральные измерения проведены на жидких кристаллах, образованных смесью нематических и холестерических жидких кристаллов, в частности 9CB (SYNTHON Chemicals, 59 масс. %) и CB15 (TCI Europe). Запрещенная фотонная зона существует для правой круговой поляризации света. Для измерений люминесценции использовали дихроичные красители DCM (SYNTHON Chemicals) и DEANS с дипольным моментом перехода вдоль длинной оси молекул. Вещество помещали в плоскую оптическую кювету с фиксированным зазором. На поверхность кюветы наносили полимерную пленку полиамида для получения планарной ориентации молекул на поверхности образца. После полимеризации пленку натирали бумагой. Обработанная таким образом поверхность задавала преимущественную ориентацию длинных осей молекул у поверхности. Ориентации директора совпадали на двух поверхностях. В образцах, в которых ориентация не задавалась поверхностью кюветы, планарную структуру получали, смещая стекла кюветы друг относительно друга. Образцы помещали в термостатирующее устройство, точность поддержания темпе-

ратуры $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Качество монодоменных образцов контролировали визуально с использованием микроскопа Olympus BX51 и по спектрам дифракции. Регистрировали спектры пропускания и люминесценции от участка образца размером ~ 0.1 мм. Люминесценцию красителей возбуждали лазером KLM-473 с длиной волны излучения 473 нм. Спектры измерены с использованием ПЗС-спектрометра AvaSpec-2048L (Avantes).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а (сплошная кривая) представлен спектр пропускания холестерического фотонного кристалла света правой (собственной) круговой поляризации. Спектр состоит из интенсивной полосы, связанной с брэгговской дифракцией, и интерференционных максимумов и минимумов вблизи полосы, амплитуда которых уменьшается с удалением от полосы. Комплексный коэффициент пропускания t холестерического фотонного кристалла толщиной L при нормальном падении света получен из решения уравнений Максвелла [17–19]:

$$t = \frac{\tau\beta_3 \exp(i\tau L/2)}{\tau\beta_3 \cos\beta_3 L + i(\beta_3^2 + (\tau^2/4) - \kappa^2) \sin\beta_3 L}, \quad (1)$$

где $\beta_3 = \kappa\sqrt{1 + (\tau/2\kappa)^2 - [(\tau/\kappa)^2 + \delta^2]^{1/2}}$, $\kappa = 2\pi n/\lambda$, $\tau = 4\pi/p$. Интенсивность пропускания $T = |t|^2$. Границы запрещенной фотонной зоны отвечают условию $\beta_3 = 0$ и соответствуют длинам волн $\lambda_{1,2} = \lambda_0\sqrt{1 \pm \delta}$. Штриховая кривая на рис. 1а – спектр пропускания, рассчитанный с использованием выражения (1) с параметрами $p = 380$ нм, $\delta = 0.0889$. Вертикальные линии на рис. 1 – границы запрещенной фотонной зоны, полученные из $\lambda_{1,2} = \lambda_0\sqrt{1 \pm \delta}$. Согласие экспериментального и расчетного спектров говорит о высоком качестве фотонного кристалла.

На рис. 1б (сплошная кривая) приведен экспериментальный спектр люминесценции, полученный с того же участка образца, что и спектр пропускания (рис. 1а). В образцах конечной толщины запрещенная фотонная зона трансформируется в квазизапрещенную. С этим связана конечная интенсивность люминесценции в области фотонной зоны. Согласно “Золотому правилу Ферми” [5] интенсивность излучения пропорциональна плотности состояний ρ и квадрату дипольного момента перехода $\langle |d^2| \rangle$. С использованием экспериментального спектра люминесценции (рис. 2б) и рассчитанной спектральной зависимости дипольного момента перехода [5] восстановлена плотность фотонных состояний (штриховая кривая). Уменьшение интенсивности коротко-

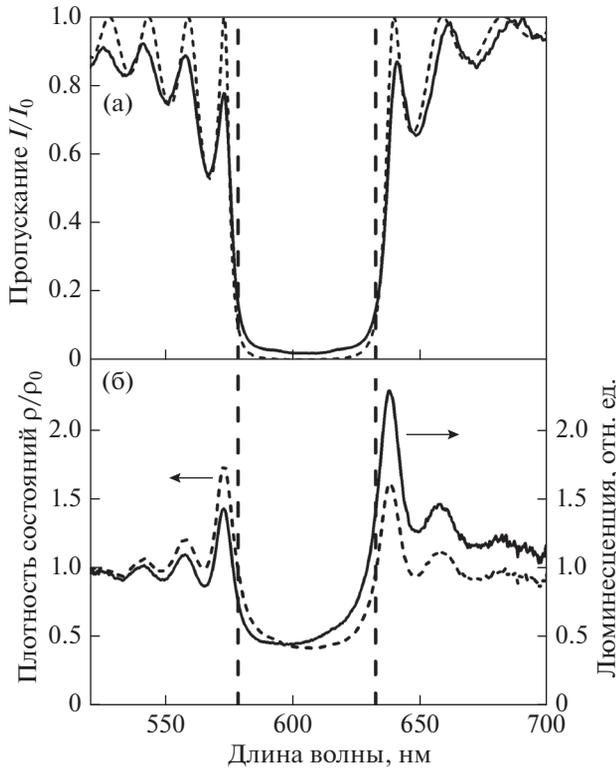


Рис. 1. Спектры: а – пропускания холестерического фотонного кристалла: экспериментальный, снятый при собственной круговой поляризации света (сплошная кривая), и расчетный (штриховая кривая) с параметрами $p = 380.0$ нм, $\delta = 0.0889$; б – люминесценции (сплошная кривая) и плотности фотонных состояний (штриховая кривая), определенный из люминесценции. Вертикальные линии – границы фотонной запрещенной зоны. Толщина образца 5 мкм.

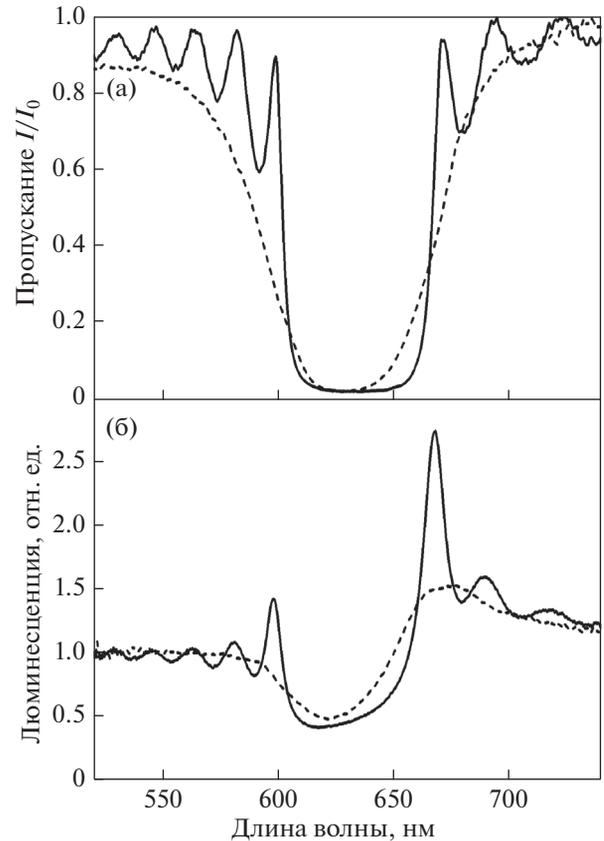


Рис. 2. Спектры: а – пропускания при собственной круговой поляризации совершенного (сплошная кривая) и неупорядоченного (штриховая кривая) образцов; б – люминесценции совершенного (сплошная кривая) и неупорядоченного (штриховая кривая) образцов.

волнового максимума в спектре люминесценции по сравнению с плотностью фотонных состояний и увеличение интенсивности длинноволнового связано с тем, что в случае правой круговой поляризации света направление электрического вектора близко к ориентации директора жидкого кристалла, а в случае коротковолнового максимума перпендикулярно ему.

Трансформация спектра пропускания при переходе от спектра, ориентированного поверхностью, к спектру неориентированного образца представлена на рис. 2а. Спектр неориентированного образца уширен, отсутствуют боковые максимумы, связанные с маятниковыми колебаниями. Еще большая трансформация наблюдается в спектре люминесценции (рис. 2б). Узкий длинноволновый максимум трансформируется в широкополосное крыло. Коротковолновый максимум исчезает. Лазерная генерация на структуре с распределенной обратной связью происходит при максимумах люминесценции. Спектры на рис. 2 показывают, что коротковолновая генера-

ция вообще невозможна, а получение длинноволновой затруднительно в неориентированном образце.

Температурная зависимость положения полосы селективного отражения (рис. 3) представляет собой скачкообразную ступенчатую кривую, состоящую из почти горизонтальных плато. При скачках изменяется число полувитков холестерической спирали от N до $N + 1$. Скачки положения дифракционной полосы при переходе между соседними плато составляют величину порядка 14 нм между плато 1 и 2 и порядка 12 нм между плато 4 и 5. Уменьшение скачка при увеличении температуры связано с уменьшением шага спирали при нагреве и, соответственно, с увеличением числа полувитков спирали в образце. В пределах одного плато при нагреве наблюдается некоторое смещение середины полосы. При увеличении температуры помимо смещения дифракционной полосы также наблюдается уменьшение ее интенсивности и полуширины. Это связано с уменьшением ориентационного параметра порядка при нагреве.

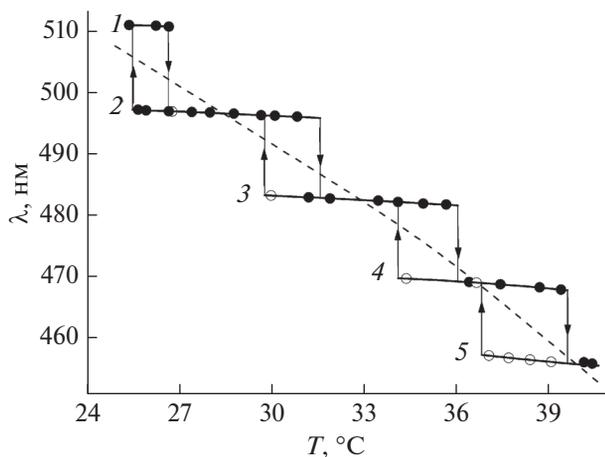


Рис. 3. Положение полос селективного отражения при различных температурах. Заполненные символы соответствуют нагреву образца, полые символы – охлаждению. Изменение температуры приводит к ступенчатому смещению полос. Скачки положения дифракционных полос связаны с изменением числа полувитков холестерической спирали в образце на один при изменении температуры (поворот директора на поверхности на угол, близкий к 180°). Пунктирной линией показана температурная зависимость положения полосы для недеформированной спирали.

Переходы при нагреве и охлаждении характеризуются заметным гистерезисом (рис. 3). Равновесная температура перехода между плато соответствует точке, в которой сравнивается энергия двух состояний: с N и $N + 1$ полувитками холестерической спирали. Можно считать, что этой температуре отвечает середина петель гистерезиса при нагреве и охлаждении.

Строго горизонтальное плато на температурной зависимости спектрального положения дифракционных полос соответствовало бы абсолютно жестким граничным условиям при ориентации молекул на поверхности кюветы. Спектральное положение дифракционной полосы определяется периодом p холестерической спирали $\lambda_0 = np$, где n – средний показатель преломления в плоскости, перпендикулярной оси спирали [17]. В случае если равновесный шаг холестерической спирали не кратен толщине кюветы, упругая энергия кручения может приводить к повороту директора относительно направления ориентирующего действия поверхности, что приводит к небольшому смещению положения центра дифракционных полос в пределах плато (рис. 3). Такое смещение может быть связано с не абсолютно жесткими граничными условиями на поверхности. В этом случае может быть оценен нижний предел величины потенциала Рапини $W_S = 1/2 W \sin^2 \varphi$ [11] поверхностного сцепления $W > 2 \times 10^{-2}$ эрг/см², где

φ – отклонение директора от направления натяжения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания Института физики твердого тела РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
2. Блинов Л.М., Кац Е.И., Сонин А.А. // УФН. 1987. Т. 152. С. 449. <https://doi.org/10.3367/UFN.0152.198707d.0449>
3. Томилин М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб: Политехника, 2001. 325 с.
4. Oswald P., Pieranski P. Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
5. Schmidtke J., Stille W. // Eur. Phys. J. B. 2003. V. 31. P. 179. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2003-00022-x>
6. Dolganov P.V., Ksyonz G.S., Dmitrienko V.E., Dolganov V.K. // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. P. 032506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.032506>
7. Dolganov P.V. // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 042509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.042509>
8. Dolganov P.V., Gordeev S.O., Dolganov V.K., Bobrovsky A.Yu. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2016. V. 633. P. 14. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1177874>
9. Dolganov P.V., Baklanova K.D., Dolganov V.K. // Liq. Cryst. 2020. V. 47. № 2. P. 231. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1641636>
10. Долганов П.В., Бакланова К.Д., Долганов В.К. // ЖЭТФ. 2020. Т. 157. № 5. С. 936. <https://doi.org/10.31857/S0044451020050156>
11. Rapini A., Papoular M.J. // J. Phys. Colloq. (Paris). 1969. V. 30. P. 54. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1969413>
12. Цинк Г., Беляков В.А. // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. С. 524. <https://doi.org/10.1134/1.558276>
13. Беляков В.А., Кац Е.И. // ЖЭТФ. 2000. Т. 118. С. 560. <https://doi.org/10.1134/1.1320082>
14. Палто С.П. // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. С. 308. <https://doi.org/10.1134/1.1458475>
15. Беляков В.А. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 99.
16. Lelidis I., Barbero G., Alexe-Ionescu A.L. // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. P. 022503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.022503>
17. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е., Орлов В.П. // УФН. 1979. Т. 127. С. 221.
18. Barbet-Massin R., Pieranski P. // J. de Phys. 1985. V. 46. P. C3-61.
19. Belyakov V.A., Dmitrienko V.E. Optics of Chiral Liquid Crystals. London: Harwood Academic, 1989.

Influence of Surface Orientation on Spectral Characteristics of Liquid-Crystalline Photonic Crystals

P. V. Dolganov^{1,*}, K. D. Baklanova^{1,2}, V. K. Dolganov¹

¹*Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

²*National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia*

*e-mail: pauldol@issp.ac.ru

The transmission, reflection, and luminescence spectra of two types of samples of a cholesteric photonic crystal were measured: with the orientation of the \mathbf{n} -director specified by the surface of the optical cell, and when the \mathbf{n} -director is disoriented on the cell surface. In samples with surface orientation, a perfect helical structure is formed with characteristic features of the luminescence spectra in the photonic band gap due to the density of photonic states. The density of photonic states was restored. The lower threshold value of the surface anchoring potential W was estimated when the director deviated from the orientation direction given by the surface. The transformation of the luminescence spectra and the temperature dependence of the position of the bands during the transition from surface-oriented structures to disordered ones were observed.

Keywords: photonic crystals, liquid crystals, photonic density of states, surface orientation, diffraction, luminescence.