Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 8, с. 657 – 661

Электроиндуцированное изменение направления спирали в слое хирального жидкого кристалла с фотоиндуцированным бинарным сцеплением

В. В. Лазарев, И. В. Симдянкин, С. П. Палто[1)]

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 марта 2025 г.
После переработки 13 марта 2025 г.
Принята к публикации 13 марта 2025 г.

Исследованы спектральные свойства слоев хиральных жидких кристаллов, в которых поверхностное сцепление на одной из поверхностей бинарно (планарно-гомеотропно) промодулировано методом фотоориентации. Оптические спектры для таких слоев измерены не только вдоль нормали к слою, но и в волноводном режиме в плоскости слоя холестерического жидкого кристалла. Показано, что под действием электрического поля, направленного перпендикулярно к слою, исходная планарная гранжановская структура с осью спирали вдоль нормали к слою испытывает ориентационный переход в состояние с деформированной "лежачей" спиралью, когда ось лежит в плоскости слоя. Эффект изменения направления оси спирали проявляется в возникновении фотонных стоп-зон в оптическом спектре излучения, распространяющегося в волноводном режиме.

DOI: 10.31857/S0370274X25040182, EDN: EEKBBB

1. Хиральные (холестерические) жидкие кристаллы (ХЖК) известны своими уникальными оптическими свойствами, которые являются следствием спирального распределения директора [1–5]. Для циркулярно-поляризованного света, распространяющегося вдоль оси спирали, существует спектральная область (стоп-зона), внутри которой распространение излучения, циркулярная поляризация которого совпадает с направлением закрутки спирали, запрещено. Эта стоп-зона лежит в диапазоне длин волн $n_\perp p < \lambda < n_\parallel p$ (p – шаг спирали, $n_\perp$, $n_\parallel$ – главные показатели преломления). Фотоны с угловым моментом, соответствующим упомянутой циркулярной поляризации, и энергией в интервале стоп-зоны, отражаются от слоя ХЖК. Наличие стоп-зоны позволяет относить ХЖК к одномерным фотонным кристаллам, которые представляют интерес для множества оптических приложений, например, для получения лазерного эффекта. В последнем случае высокая плотность состояний на краях стоп-зоны приводит к глубокой распределенной обратной связи, что способствует снижению порога возбуждения лазерной генерации в ХЖК слоях, допированных люминесцентными лазерными красителями [6–8].

При однородных планарных граничных условиях, получаемых, например, используя тонкие полиимидные слои, которые механически натираются в заданном направлении, получаются ХЖК слои с так называемой планарной гранжановской текстурой. В таких слоях ось спирали направлена вдоль нормали к слою. Однако, для множества приложений интересна другая геометрия, когда ось спирали лежит в плоскости слоя. В литературе такие ХЖК слои известны как слои с "однородной лежачей спиралью" ("Uniform Lying Helix (ULH)") [9–13]. На практике реализация ULH-состояния является весьма сложной задачей, так как это состояние не является термодинамически равновесным при однородных граничных условиях [14].

В работе [15] был предсказан и реализован метод получения термодинамически равновесной "лежачей спирали" в электрическом поле, основанный на использовании граничных условий с бинарной планарно-гомеотропной модуляцией поверхностного сцепления на одной из поверхностей ХЖК-слоя. Бинарная модуляция сцепления достигалась локальной обработкой планарно-ориентирующей полиимидной пленки сфокусированным ионным (Ga^+) пучком, что приводило к изменению ее ориентирующих свойств. В обработанных ионами областях вместо планарной ориентации получается гомеотропная ("вертикальная") ориентация директора ЖК. Таким образом, записывая ионным пучком решетку на поверхности планарно-ориентирующей полимерной пленки, мож-

[1)]e-mail: serguei.palto@gmail.com

но получать ориентирующие поверхности, на которых ориентация директора ЖК бинарно промодулирована – является планарной в областях, необработанных ионным пучком, и гомеотропной над полосками записанной решетки. Использование ионного пучка позволяет осуществлять модуляцию сцепления с пространственным периодом в сотни нанометров. Однако существенным недостатком ионного метода является ограниченный размер записываемой решетки, составляющий лишь около сотни микрон. Последнее свойство ограничивает применение ионного метода. В данной работе нами используется альтернативный (оптический) метод создания поверхностей с бинарным планарно-гомеотропным сцеплением. Метод основан на использовании ориентирующих пленок из специальных фоточувствительных материалов. При облучении таких пленок линейно-поляризованным светом в области их спектрального поглощения индуцируется оптическая ось, которая одновременно становится легкой осью планарной ориентации директора ЖК. Повторное локальное облучение неполяризованным светом приводит к изменению направления легкой оси на нормальное – для гомеотропной ориентации директора. Данная работа посвящена именно фотоориентированным ХЖК и в частности изучению изменений в волноводных оптических спектрах ХЖК слоев, где в качестве одной из ориентирующих поверхностей выступает тонкая пленка, обеспечивающая бинарное сцепление.

2. На рисунке 1а показана схема ХЖК ячейки с ориентирующей решеткой, обеспечивающей бинарное сцепление на нижней поверхности слоя. Период бинарной модуляции составляет 2 микрона при одинаковой ширине чередующихся полосок ($W_p = W_h = 1$ мкм), обеспечивающих планарную и гомеотропную ориентацию директора соответственно. Для формирования ориентирующей решетки, фоточувствительная пленка толщиной менее 100 нм наносилась на поверхность ITO-электрода методом спинкоутинга. Использовался раствор фоточувствительного красителя Brilliant Yellow (Sigma-Aldrich) в весовом количестве 1.0 % вес. и хром-стеарилхлорида (0.3 % вес.) в диметилформамиде (ДМФА). После нанесения пленки, в ней, используя двухстадийное облучение в спектральной области поглощения красителя (360–550 нм), записывалась решетка. Для записи использовалась ртутная лампа ДРШ-125. Средняя интенсивность неполяризованного света в спектральной области поглощения красителя составляла ~ 50 мВт/см^2. На первой стадии пленка облучалась линейно-поляризованным светом (~ 20 мВт/см^2) в

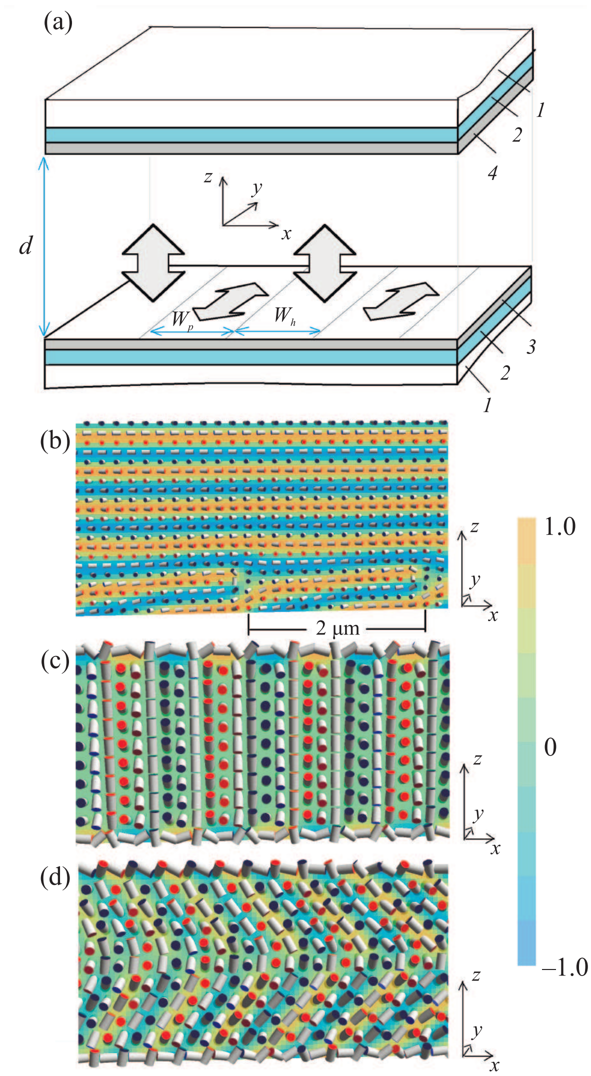

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схема ХЖК ячейки с бинарной модуляцией поверхностного сцепления ($W_{p,h} = 1$ мкм – ширина областей планарной (индекс p) и гомеотропной (h) ориентации директора, *1* – стеклянная подложка, *2* – ITO-электроды, *3* – фоточувствительная ориентирующая пленка, *4* – полиимидная ориентирующая пленка; (b) – начальное распределение директора ХЖК; (c) – распределение директора ХЖК в электрическом поле ("лежачая спираль"); (d) – распределение директора после выключения электрического поля. Цветовая шкала приведена для x-компоненты директора

течение 5 мин. На второй стадии использовался неполяризованный свет, а облучение в течение 10 мин осуществлялось через маску, представляющую собой решетку с периодом 2 мкм из чередующихся непрозрачных хромовых полосок шириной 1 мкм и свободных от хрома (прозрачных) полосок, изготовленную на стеклянной подложке методом фотолитографии. В результате, записывалась решетка размером $5 \times 5\,\text{мм}^2$, где полоски, подвергнутые вторичному облучению неполяризованным светом, обеспечивают гомеотропную ориентацию, а оставшаяся часть пленки, облученная лишь поляризованным светом, ориентирует ЖК планарно. С противоположной стороны ХЖК слоя (рис. 1a) использовалась подложка с тонким (~ 20 нм) натертым полиимидным слоем для создания однородной планарной ориентации вдоль направления y. Толщина ХЖК слоя (d) фиксировалась полимерными шарообразными спейсерами диаметром 1.5 мкм (Nippon Electric Glass Co., Ltd., Япония). Измеренная толщина зазора d составила 1.7 ± 0.2 мкм. Для создания ХЖК использовалась матрица нематического жидкого кристалла E7 (Merck), которая допировалась оптически активным соединением 1,4:3,6-dianhydro-D-sorbitol-2,5-bis (4-hexyloxybenzoate) в количестве 5.2 вес. %, что обеспечивало значение естественного шага спирали $p_0 = 370$ нм.

Для измерения оптических спектров пропускания в направлении нормали к слою использовался оптоволоконный спектрометр Avantes (AvaSpec-2048). Оптические спектры в волноводном режиме измерялись с использованием фурье-спектрометра локальной разработки [16, 17]. Необходимость использования фурье-спектрометра обусловлена большими потерями света при вводе излучения в волновод, образованный слоем ХЖК толщиной 1.7 ± 0.2 мкм. Излучение вводилось с торца ХЖК-ячейки, при этом торцевые грани подложек были закрашены достаточно толстым слоем краски, обеспечивающим непрозрачность торцов во всей исследуемой спектральной области. Благодаря режиму накопления интерферограмм в фурье-спектрометре, нам удалось с хорошим отношением сигнал/шум измерить оптические спектры излучения на выходе жидкокристаллического волновода длиной 5 мм.

3. На рисунках 1b–d показаны результаты численного моделирования, основанного на решении системы уравнений континуальной теории ЖК для трехмерного случая. В вычислениях использовалась геометрия экспериментальной ячейки и параметры ЖК E7 с учетом хиральной добавки, обеспечивающей естественный шаг спирали 370 нм. Расчеты показывают наличие ориентационного перехода от планарной гранжановской текстуры (b) в состояние с деформированной лежачей спиралью рис. 1c, d. В численном моделировании, этот переход возникает после воздействия электрического напряжения $U = 10$ В, что подтверждается измеренными оптическими спектрами.

На рисунке 2 показаны спектры оптического пропускания для исходной или срелаксированной текстуры, измеренные в неполяризованном свете.

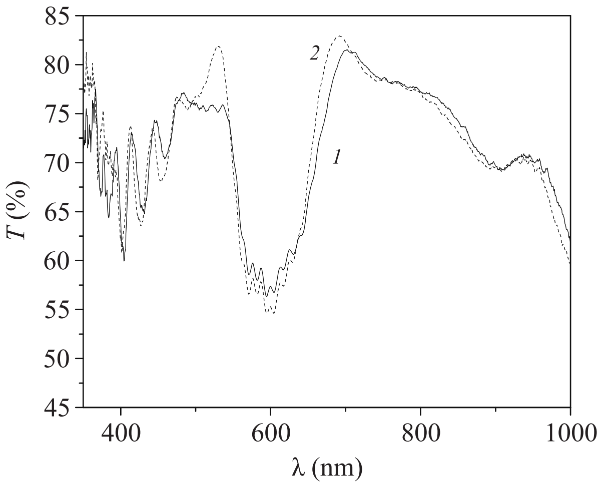

Рис. 2. Спектры пропускания, измеренные вдоль нормали к ХЖК-слою: *1* – в области бинарного сцепления; *2* – вне области бинарного сцепления

В этом случае в спектре пропускания присутствует выраженный провал, соответствующий стоп-зоне и селективному отражению света в диапазоне длин волн от 540 до 650 нм с центром примерно на длине волны 600 нм. Принимая во внимание главные показатели преломления для нашего ХЖК $n_\perp = 1.523$ и $n_\parallel = 1.732$ ($\lambda = 589$ нм), легко определить, что это положение стоп-зоны соответствует шагу спирали 370 нм. Эти спектры подтверждают наличие планарной гранжановской текстуры, когда ось спирали ХЖК ориентирована вдоль нормали к слою, рис. 1b. Минимум пропускания несколько превышает уровень в 50 %, что обусловлено малой толщиной слоя ХЖК ($\sim$2 мкм), на которой укладывается лишь около 5 витков спирали. Выраженные осцилляции коэффициента пропускания вне стоп-зоны говорят о достаточно хорошем оптическом качестве гранжановской текстуры. Важно также отметить, что спектры на рис. 2, измеренные в области бинарной решетки (кривая *1*) и вне ее действия (кривая *2*), очень близки, что свидетельствует о слабом влиянии бинарного сцепления на оптические свойства. Это указывает на то, что энергия сцепления в области бинарной решетки является слабой. После того, как к ХЖК слою приложено электрическое напряжение, стоп-зона, характерная для гранжановской структуры, подавляется и не восстанавливается после снятия электрического напряжения в течение длительного периода времени. Наблюдения показали, что восстановление исходных оптических спектров, характерных для гранжановской текстуры, возникает лишь спустя нескольких недель. Таким образом, без электрического поля состояние "лежачей спирали" релаксирует, т.е. является метастабильным.

Численное моделирование показало, что в условиях слабого сцепления (энергии сцепления 0.01 мДж/м^2 в представлении потенциалом Рапини) в электрическом поле ($U = 6$ В) возникает достаточно высококачественная спиральная текстура в плоскости слоя (рис. 1c) с пространственной частотой, кратной частоте бинарной модуляции.

После выключения электрического напряжения возникшее состояние с деформированной лежачей спиралью сохраняется. Однако ось "лежачей спирали" лежит в плоскости слоя лишь в центре слоя, приобретая наклон в оставшейся области, рис. 1d.

Ориентационный переход ярко визуализируется оптическими спектрами, измеренными в волноводном режиме, рис. 3. Отметим, что кривые на рис. 3a отражают не только спектральную зависимость энергии излучения от галогенной лампы накаливания, используемой в фурье-спектрометре, но и спектральную чувствительность самого фотоприемника. Мы использовали кремниевый фотодиод ФДУК-2УП (ЗАО "ТЕХНОЭКСАН") для диапазона 200–1000 нм. Кривая *1* на рис. 3a показывает измеренные спектры света на выходе ХЖК-волновода для равновесной гранжановской текстуры, когда ось спирали направлена вдоль нормали к слою. На этой кривой можно видеть три спектральных провала на длинах волн 560, 686 и 812 нм. При этом, согласно нашим измерениям в поляризованном свете, полоса на 686 нм наблюдается лишь для TE-поляризации (вектор поляризации лежит в плоскости слоя). Численный анализ с использованием метода FDTD показывает, что эти спектральные провалы можно отнести к резонансным потерям излучения в ITO слоях. Этот тип потерь анализировался в работе [18] и экспериментально наблюдался в [19]. Кривая *2* на рис. 3a измерена в неполяризованном свете после воздействия на исходную гранжановскую структуру электрического напряжения ($U = 10$ В), приложенного к ITO электродам. Как видно, в спектре выходного излучения возникли выраженные провалы, которые особенно ярко проявляются в диапазоне длин волн 620–770 нм, а также в самой длинноволновой области $\lambda > 900$ нм. Эти провалы мы связываем с переходом в состояние с деформированной "лежачей спиралью" и возникновением множества фотонных стоп-зон [20]. Согласно моделированию, шаг лежачей спирали (p)

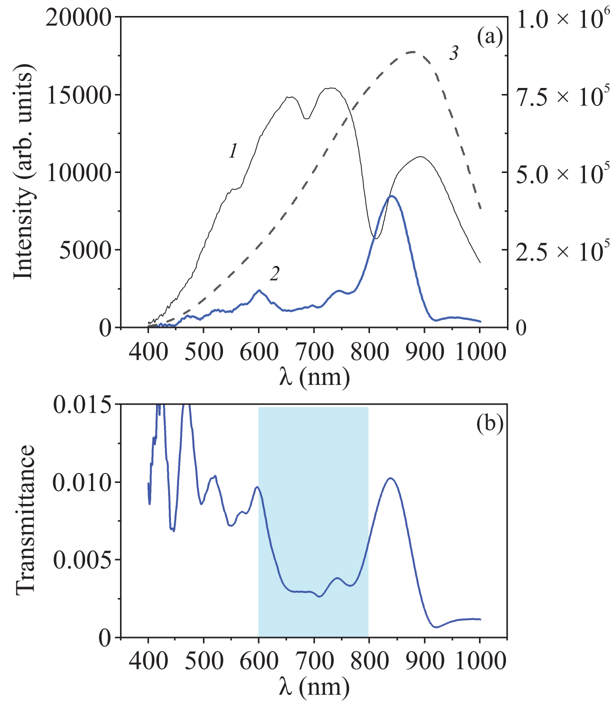

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Спектры прошедшего через ХЖК-волновод света, *1* – для гранжановской текстуры (см. рис. 2), *2* – после воздействия электрического напряжения ($U = 10$ В). (b) – Спектральная кривая (*2*) после нормировки на спектральную кривую (*3*, шкала справа) для света на входе ХЖК волновода (см. текст)

составляет половину от периода бинарной модуляции, т.е. в нашем случае равен 1 мкм. При этом, так как спираль деформирована и наклонена (рис. 1d), то в отличие от случая однородной спирали, в спектре существует множество стоп-зон различных порядков [19], характеризуемых целым числом m с центрами на длинах волн:

$$\lambda_m = \frac{2p<n>}{m}\cos\theta = \frac{n_\perp + n_\parallel}{m} p\cos\theta, \qquad (1)$$

где θ – угол между направлением распространения света (ось x, рис. 1) и осью спирали. Согласно спектру на рис. 3b, который получен в результате нормировки спектра (2) на рис. 3a на спектр падающего на образец света (крива *3*, рис. 3a), выраженный центр стоп-зоны находится примерно на длине волны 700 нм, и, согласно (1), для $p = 1$ мкм и $m = 4$ получаем оценку для наклона оси спирали $\theta = 30°$, что согласуется с результатами моделирования на рис. 1d. Отметим также, что падение пропускания на длинноволновом краю ($\lambda > 900$ нм) можно объяснить фотонной зоной третьего порядка ($m = 3$) с центром примерно на 950 нм. Обращаем также внимание, что в случае однородной спирали при $\theta = 0^\circ$ существовала бы лишь одна зона с $m = 2$.

Таким образом, благодаря спектральным измерениям для света, распространяющегося в ХЖК-волноводе, нам удалось наблюдать ориентационный переход от планарной гранжановской текстуры в состояние "лежачей спирали". Данный ориентационный переход становится возможным в условиях бинарной модуляции сцепления на одной из ориентирующих поверхностей, которая была получена методом фотоориентации. В заключение отметим, что фотонные структуры с лежачей спиралью представляют особый интерес для ХЖК-микролазеров и других типов фотонных жидкокристаллических устройств.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания Национального исследовательского центра "Курчатовский институт".

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. P. G. de Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*, Clarendon Press, Oxford (1993).
2. G. Chilaya, *Cholesteric liquid crystals: properties and applications*, Lambert Academic Publishing, Saarbrucken (2013).
3. П. В. Долганов, Письма в ЖЭТФ **105**, 616 (2017).
4. П. В. Долганов, К. Д. Бакланова, В. К. Долганов, ЖЭТФ **157**, 936 (2020).
5. К. Д. Бакланова, В. К. Долганов, Е. И. Кац, П. В. Долганов, Письма в ЖЭТФ **117**, 537 (2023).
6. И. П. Ильчишин, Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак, А. А. Дорошкин, Письма в ЖЭТФ **24**, 336 (1976).
7. H. Coles and S. Morris, Nat. Photonics **4**, 676 (2010).
8. J. Ortega, C. L. Folcia, and J. Etxebarria, Liq. Cryst. **49**, 427 (2022).
9. L. Komitov, G. P. Bryan-Brown, E. L. Wood, and A. B. J. Smout, J. Appl. Phys. **86**, 3508 (1999).
10. C. T. Wang, W. Y. Wang, and T. H. Lin, Appl. Phys. Lett. **99**, 041108 (2011).
11. B. I. Outrama and S. J. Elston, J. Appl. Phys. **113**, 043103 (2013).
12. C. H. Yu, P. C. Wu, and W. Lee, Crystals **9**, 183 (2019).
13. I. Nys, J. Beeckman, K. Neyts, Opt. Express **27**, 11492 (2019).
14. P. S. Salter, G. Carbone, S. A. Jewell, S. J. Elston, and P. Raynes, Phys. Rev. E **80**, 041707 (2009)
15. S. P. Palto, N. M. Shtykov, I. V. Kasyanova, B. A. Umanskii, A. R. Geivandov, D. O. Rybakov, I. V. Simdyankin, V. V. Artemov, and M. V. Gorkunov, Liq. Cryst. **47**, 384 (2019).
16. С. П. Палто, Л. М. Блинов, С. В. Яковлев, Ю. Н. Шилин, В. И. Вологин, патент # 2239801, приоритет от 26.12.2002 (2004).
17. С. П. Палто, А. В. Алпатова, А. Р. Гейвандов, Л. М. Блинов, В. В. Лазарев, С. Г. Юдин, Оптика и спектроскопия **124**, 210 (2018).
18. S. P. Palto and A. R. Geivandov, Photonics **10**, 1089 (2023).
19. С. П. Палто, Д. О. Рыбаков, А. Р. Гейвандов, И. В. Касьянова, ЖЭТФ **167**, 141 (2025).
20. S. P. Palto, Crystals **9**, 469 (2019).