

А. А. МИНЬКО, С. Е. ЯКОВЕНКО, В. С. БЕЗБОРДОВ,
А. А. МУРАВСКИЙ, В. И. ЛАПЛИК

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ДЛЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИСПЛЕЕВ

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные электрооптические свойства жидких кристаллов (ЖК) начали использовать для устройств отображения информации не так уж и давно, примерно 30 лет назад [1]. За это время область применения ЖК расширилась, разработано множество новых типов ЖК устройств, таких как модуляторы света, поляризаторы, оптические переключатели, затворы, управляемые оптические фильтры и многое другое [2]. Но самой большой областью применения ЖК являются устройства отображения информации, и первое место среди них занимают жидкокристаллические дисплеи. Устройство всех ЖК дисплеев примерно одинаково и различается в первую очередь методом управления. Все ЖК дисплеи можно разделить на две большие группы по способу управления: активно-матричные, которые используют активный элемент (транзистор, диод) для управления каждым отдельным пикселем; пассивно-матричные, использующие сетку электродов для управления отдельными пикселями (см. рис. 1).

Каждый тип управления использует специфические особенности того или иного электрооптического эффекта. Пассивно-матричные дисплеи имеют более простую конструкцию, но требуют от ЖК либо крутой вольтконтрастной характе-

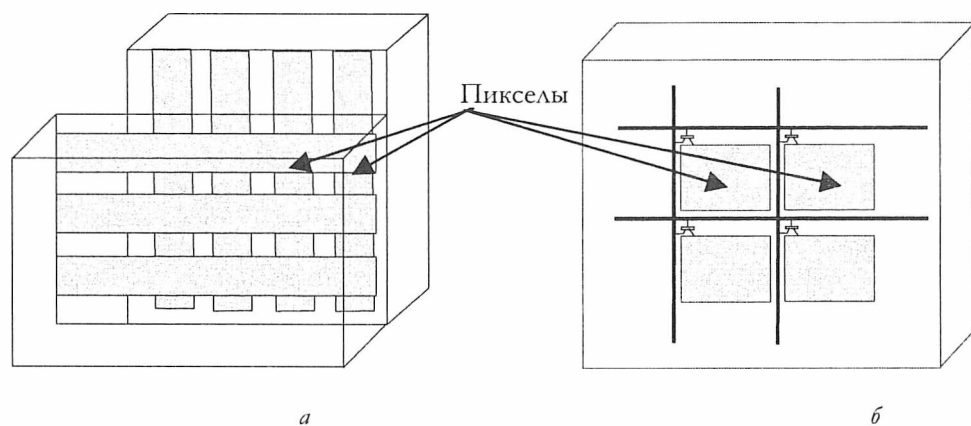


Рис. 1. Пассивно-матричный (а) и активно-матричный (б) дисплеи

ристики (STN дисплеи), либо высокой скорости переключения (ферроэлектрические дисплеи). Активно-матричные, напротив, могут работать с более простыми электрооптическими эффектами, такими как переключение закрученного (TN) или вертикально ориентированного (VA) нематика.

ТВИСТ-НЕМАТИЧЕСКИЙ И СУПЕРТВИСТ-НЕМАТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ

Твист- и супертвист-эффекты используют нематический жидкий кристалл, закрученный на 90° в случае твист-эффекта и на $180\text{--}240^\circ$ в случае супертвист-эффекта. Конструкция этого типа дисплеев схематически изображена на рис. 2. Слой ЖК помещен между двумя стеклянными подложками. На стекле на внутренней стороне нанесен рисунок электродов. Электроды изготавливаются из прозрачного проводящего материала индий-олово-оксида (ITO). Электроды покрыты тонким слоем полимерного материала. Обработка этого полимерного слоя (натирание) позволяет задавать направление ориентации ЖК вблизи натертой поверхности. При приложении электрического поля молекулы ЖК поворачиваются и ориентируются перпендикулярно подложкам.

Жидкий кристалл не поглощает свет, а только изменяет поляризацию проходящего света. Поэтому ЖК ячейку всегда помещают между двумя поляризаторами. В выключенном состоянии пропускание твист-ячейки T в параллельных поляризаторах определяется следующей формулой:

$$T = 1/2 \sin^2(\pi/2\sqrt{1+x^2})/(1+x^2), \quad (1)$$

где $x = 2d(\Delta n/\lambda)$, Δn – двулучепреломление ЖК, d – толщина слоя ЖК, λ – длина волны проходящего света.

При приложении электрического поля молекулы жидкого кристалла ориентируются по направлению электрического поля в случае ЖК с положительным $\Delta\epsilon$ и перпендикулярно полю в случае ЖК с отрицательным $\Delta\epsilon$. Для твист- и супертвист-эффектов используют жидкие кристаллы с положительным $\Delta\epsilon$, для вертикально ориентированных ЖК – с отрицательным. Для простых устройств, где нужно управлять небольшим количеством элементов изображения, твист-эффект был и

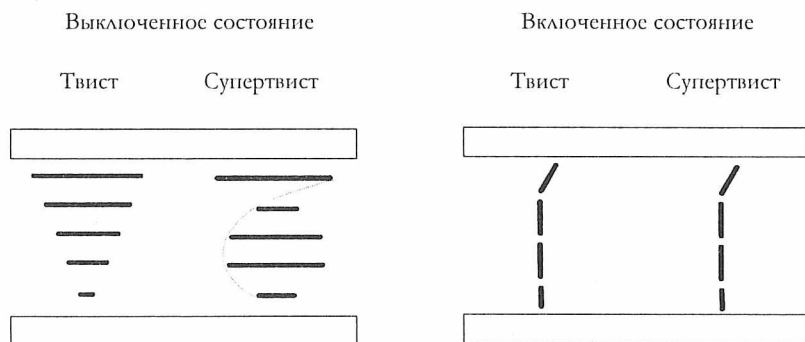


Рис. 2. Принцип действия твист- и супертвист-нематических эффектов

остается наилучшим электрооптическим эффектом, который обеспечивает высокую яркость изображения, высокую скорость работы и при этом в процессе производства предъявляет минимальные требования к однородности зазора и другим технологически задаваемым параметрам. Наилучшие оптические свойства, такие как контраст и яркость, достигаются в том случае, когда оптическая толщина (x) ячейки соответствует первому или второму минимуму (рис. 3).

Когда требуется отображать большое количество информации, твист-эффект теряет контраст и становится очевидной необходимость модификации этого электрооптического эффекта. При пассивном способе адресации необходимо увеличивать крутизну вольтконтрастной характеристики для сохранения контраста изображения. Чтобы сохранить постоянным контраст ЖК дисплея, необходимо уменьшать рабочий интервал действующих напряжений в соответствии со следующей формулой [3]:

$$R = \sqrt{\frac{\sqrt{N} + 1}{\sqrt{N} - 1}}, \quad (2)$$

где R – отношение максимального и минимального действующих напряжений, используемых для управления ЖК экраном; N – число адресуемых строк.

Твист-эффект позволяет создавать устройства с количеством управляемых строк до 32. Попытки управлять большим числом строк приводят к уменьшению контраста и значительному ухудшению угловых характеристик. Поэтому для увеличения информационной емкости необходимо использовать активные элементы для управления каждым пикселем (активная матрица) или использовать электрооптический эффект, имеющий более крутую вольтконтрастную характеристику. Таким эффектом является супертвист (рис. 4). При увеличении угла закрутки ЖК увеличивается крутизна вольтконтрастной характеристики и достигает максимума при

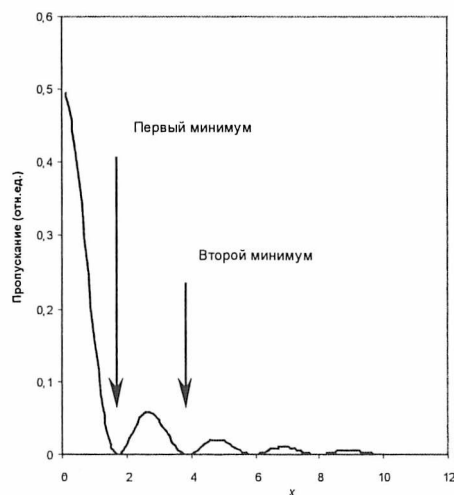


Рис. 3. Пропускание твист-эффекта в параллельных поляризаторах

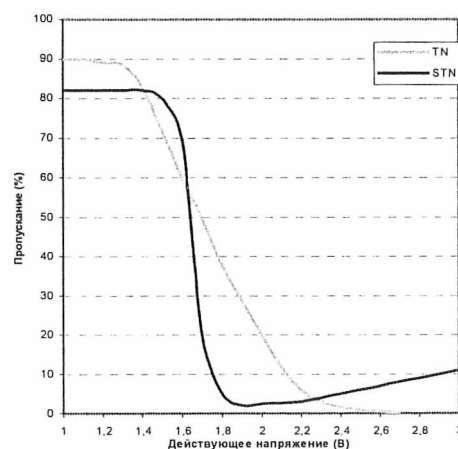


Рис. 4. Вольт-контрастные характеристики твист- и супертвист- (210°) эффектов

углах закрутки $240\text{--}270^\circ$ [4]. Супертвист-эффект позволяет управлять почти 400 строками. На основе этого эффекта были разработаны ЖК дисплеи большой информационной емкости (VGA, SVGA). В чистом виде супертвист-эффект имеет достаточно интенсивный собственный цвет. Чтобы сделать неокрашенный дисплей или цветной, используют различные компенсирующие варианты супертвистовых дисплеев. Существует много различных возможностей компенсации цвета, но все они основаны на применении двулучепреломляющих полимерных пленок или дополнительного ЖК слоя.

В настоящее время разработаны супертвистовые жидкокристаллические дисплеи, не уступающие по качеству изображения CRT дисплеям. Несмотря на значительный прогресс в качестве изображения и возможных размерах ЖК дисплеев на супертвист-эффекте, для этого типа ЖК устройств остается общей проблемой быстроедействие. Супертвистовым дисплеям не удается преодолеть барьер быстрогодействия 100 мсек, и они не могут быть использованы для отображения видеосигналов. Поэтому на первое место выходят активно-матричные дисплеи, которые имеют значительно более высокое быстродействие.

ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ЖК

Развитие активно-матричных жидкокристаллических дисплеев постоянно повышает требования к качеству изображения. Долгое время ЖК дисплеи уступали другим видам дисплеев в величине контраста и угловых характеристиках. В последние годы усилия разработчиков были направлены главным образом на улучшение именно этих характеристик дисплеев. Для расширения угловых характеристик была выдвинута идея создания мультидоменных дисплеев, в которых каждый пиксел разбивается на несколько подпикселей (рис. 5). В каждом подпикселе ориентация молекул в плоскости экрана отличается на 90 или 180° от ориентации в соседнем. Такое изменение внутренней структуры экрана позволило кардинальным образом улучшить угловые характеристики твист-нематических активно-матричных дисплеев. Было предложено много различных вариантов реализации многодоменного экрана: фотоориентация, различные технологии натирания отдельных участков экрана. Но это трудоемкие процессы, требующие многократного выполнения операций обработки ориентирующего слоя. Альтернативным решением явилось использование гомеотропной ориентации ЖК [5]. В этом случае используется ЖК с отрицательным $\Delta\epsilon$. Для создания многодоменной структуры используются эффект краевого поля, диэлектрические ребра, фотоориентация.

Первые образцы ЖК дисплеев с гомеотропно ориентированным ЖК заставили обратить на них пристальное внимание. Эти дисплеи обеспечивают высокий контраст изображения до $300:1$, а в сочетании с 4-доменной конфигурацией

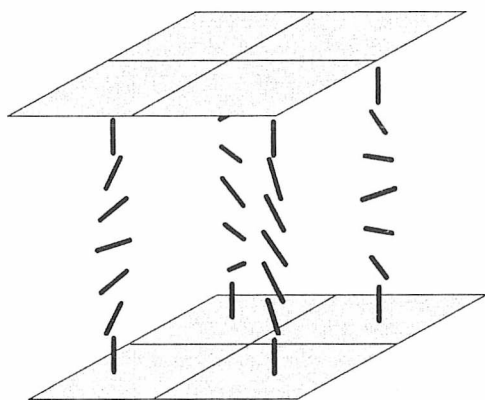


Рис. 5. Схема многодоменного вертикально ориентированного дисплея

имеют хорошие угловые характеристики [6]. В этих дисплеях отсутствует инверсия цветов при углах наблюдения вплоть до $60-70^\circ$, и по качеству изображения они начинают превосходить дисплеи с CRT трубкой. Вместе с высоким качеством изображения этот электрооптический эффект позволяет упростить технологию производства многодоменных дисплеев и изготавливать активно-матричные дисплеи без дополнительных технологических операций [6]. Таким образом, эффект вертикально ориентированных жидких кристаллов уверенно занял свое место среди высокоинформативных ЖК дисплеев высокого качества.

ФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДИСПЛЕИ

Развитие активно-матричной технологии привело к вытеснению супертвистовых дисплеев и вместе с ними пассивно-матричной технологии ЖК экранов. Заменой супертвисту в дисплеях этого типа стал другой тип электрооптических эффектов в жидких кристаллах. Это ферроэлектрические жидкие кристаллы [7], получившие название смектических ЖК. Они имеют внутреннее упорядочение молекул, отличное от нематика. Потребовалось много времени, чтобы понять внутреннее устройство смектических (С) ЖК и научиться создавать устройства на их основе. Если в нематических ЖК молекулы расположены хаотически и имеют только ориентационное упорядочение, то в смектических ЖК молекулы упорядочены в слои (рис. 6). Молекулы смектических С жидких кристаллов (хиральный смектический S^* жидкий кристалл, обладающий спонтанной поляризацией, называют ферроэлектрическим) наклонены под некоторым углом относительно нормали к слою, и возможные положения длинной оси молекулы образуют конус в пространстве. Если такой жидкий кристалл поместить в ячейку с планарными граничными условиями, то из всех положений остается только два возможных для данной конфигурации. Если плоскость поляризации падающего на жидкий кристалл света совместить с направлением ориентации молекул в одном из стабильных состояний, то в скрещенных поляризаторах это состояние будет темным. Пропускание во втором состоянии определяется следующей формулой:

$$I = I_0 \sin^2 4\theta \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda}, \quad (3)$$

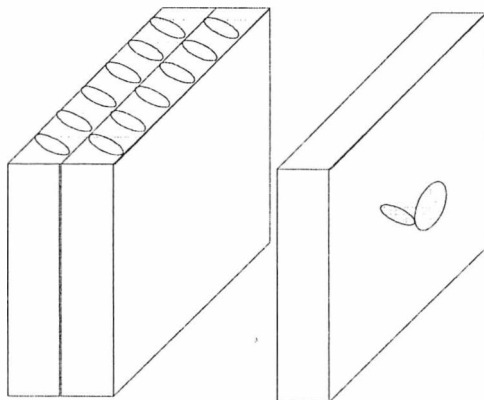


Рис. 6. Положение молекул в смектическом слое

где θ — угол конуса жидкого кристалла, Δn — оптическая анизотропия ЖК, d — толщина ячейки, λ — длина волны света.

Чтобы второе состояние было максимально светлым, угол между ориентацией молекул (2θ) в двух стабильных состояниях должен быть 45° , а толщина слоя ЖК удовлетворять условию $\Delta n d = 0,5\lambda$.

Смектические ЖК обладают высоким быстродействием, время переключения ферроэлектрических ЖК составляет десятки микросекунд, и они способны сохранять свое состояние при отсутствии электрического поля. Зависимость сте-

пени пропускания от приложенного напряжения изображена на рис. 7. Из приведенной зависимости видно, что при отсутствии напряжения на ячейке может быть два различных состояния: светлое или темное. Для переключения из одного состояния в другое достаточно приложить к ячейке короткий импульс напряжения ($V > V_2$). При этом ячейка переключится в другое состояние или останется в прежнем в зависимости от полярности приложенного напряжения. Когда на ячейку подается напряжение меньше V_1 , то жидкий кристалл не реагирует на приложенное напряжение и сохраняет свое состояние. Если на ячейку подавать импульс напряжения, величина которого больше V_1 , но меньше V_2 , то в этом случае переключается только часть элемента изображения. Это может быть использовано для реализации шкалы серости в ферроэлектрическом экране [8]. Уровни серости при таком способе реализации шкалы серости оказываются плохо воспроизводимыми, и поэтому такой метод не получил распространения. Для реализации шкалы серости лучше использовать пространственное или временное дробление. В первом случае пиксел разбивается на несколько подпикселей разной площади. Во втором случае шкала серости реализуется за счет того, что часть времени пиксел находится в светлом состоянии, а часть времени — в темном. Изменяя время, в котором пиксел находится в светлом состоянии, можно получить любой уровень серости.

Ферроэлектрические ЖК имеют большие потенциальные возможности и позволяют создавать дисплеи большой информационной емкости (более 1000 строк) с высоким качеством изображения и с высокими угловыми характеристиками. Однако развитие этого типа дисплеев сдерживают трудности реализации малого зазора (1–2 мкм) и отсутствие смесей, которые бы сохраняли смектическое состояние в широком интервале температур.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Широкое использование жидкокристаллических материалов для создания высокоинформативных устройств отображения информации привело к появлению обширного экспериментального материала по синтезу и исследованию мезоморфных свойств соединений и композиций на их основе [9]. Однако, несмотря на то, что анализ полученных результатов позволил в ряде случаев установить некоторые закономерности изменения электрооптических и динамических параметров ЖК ячеек (пороговое напряжение, напряжение насыщения, временные характеристики и т. д.) от физико-химических свойств ЖК материалов (вязкости, диэлектрической анизотропии, модулей упругости и т. д.) и выработать рекомендации для использования ЖК композиций в электрооптических устройствах, зависимость физических свойств ЖК соединений и их композиций от структуры молекул и отдельных

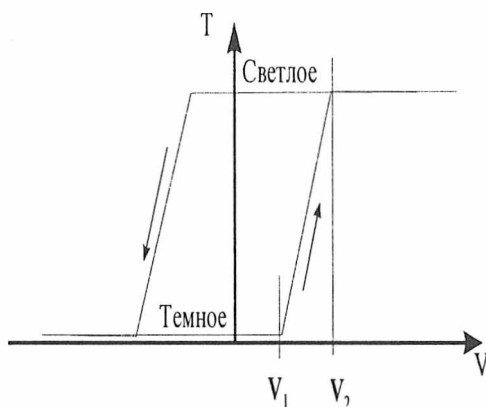


Рис. 7. Вольт-контрастная зависимость для ферроэлектрического ЖК

фрагментов изучены еще далеко недостаточно. Следовательно, установление связи физических свойств ЖК с молекулярной структурой соединений является актуальной и важной для практики задачей. Для решения ее необходим комплексный подход с привлечением различных физико-химических, электрооптических и спектральных методов.

Одним из основных требований, предъявляемых к жидкокристаллическим материалам, является наличие мезофазы в широком температурном интервале. Поиск таких мезоморфных соединений позволяет создавать эвтектические композиции с небольшим числом компонентов. Для решения данной задачи исследовалось влияние алкильной цепочки типа циклических и мостиковых фрагментов молекул, боковых заместителей на жидкокристаллические свойства соединений, а также на их диэлектрические и оптические свойства. Было установлено, что удлинение алкильного радикала в гомологических рядах мезоморфных соединений вызывает уменьшение диэлектрической анизотропии молекул, снижение оптической анизотропии и приводит к расширению температурного интервала существования мезофазы. Важнейшим требованием, предъявляемым ко всем типам ЖК композиций, является малая вязкость материалов. Поэтому на начальном этапе разрабатывается базовая смесь с использованием маловязких жидкокристаллических производных фенилциклогексана, фенилциклогексена или других 2-кольчатых компонент. Дополнительное использование 3-и 4-кольчатых компонент позволяет получать ЖК композиции для различных типов устройств отображения информации с требуемым набором основных параметров (оптическая анизотропия, диэлектрическая анизотропия, константы упругости). Необходимо отметить, что для увеличения угла обзора и уменьшения управляющего напряжения в активно-матричных дисплеях требуются ЖК композиции, характеризующиеся малой оптической анизотропией и большой диэлектрической анизотропией. Для уменьшения времени реакции и уменьшения наклона кривой электрооптического отклика требуются ЖК композиции, имеющие малую вращательную вязкость и большие значения отношений констант упругости.

Как правило, при разработке ЖК композиций под определенные электрооптические эффекты используются различные классы жидкокристаллических соединений. Поэтому на протяжении всех наших исследований мы занимались поиском компонент, пригодных для создания жидкокристаллических материалов, которые можно использовать в различных устройствах отображения информации (супер-твистовых дисплеях, высокоинформативных дисплеях, работающих на твист-эффекте, активно-матричных дисплеях). В итоге нами были синтезированы следующие классы ЖК соединений:

- ариловые эфиры 4-алкил-1-циклогексенкарбоновых, транс-4-алкил-2-циклогексенкарбоновых, 4-алкил-3-циклогексенкарбоновых кислот;
- 4-циано-3-фтор(хлор, бром, метил)фениловые эфиры 4-замещенных бензойных кислот;
- циклогексилдифенила, 1-циклогексил-2-фенилэтана.

Данные соединения характеризуются низкими температурами образования нематической фазы и высокими температурами перехода в изотропную жидкость (температура просветления), что позволило создать на их основе 5-6-компонентные композиции с широким интервалом существования нематической фазы ($-30 - +100^{\circ}\text{C}$). Как правило, для достижения такого температурного интер-

вала требуется от 10 до 15 различных соединений. Использование вышеуказанных компонентов также оказалось эффективным для понижения температуры образования нематической фазы при сохранении температуры просветления; для корректировки величины оптической анизотропии под требуемый зазор без изменения при этом остальных параметров материала; для уменьшения параметра крутизны при неизменном пороговом напряжении. Все это позволило создать ЖК композиции с оптимизированными параметрами для супертвистовых дисплеев, высокоинформативных дисплеев, работающих на твист-эффекте, активно-матричных дисплеев. Особенно полезными данные соединения оказались при разработке супертвистовых смесей. Нами были созданы смеси с рекордно низкими значениями параметра крутизны ($P_{10-90} = 0,03 - 0,022$), что позволило увеличить число адресуемых строк в супертвистовых дисплеях до 2000. Одним из основных параметров, характеризующих супертвистовые смеси, является отношение толщины зазора d к пьезу спирали P_0 (d/P_0). Как правило, параметры супертвистовых дисплеев остаются неизменными при фиксированном отношении d/P_0 . Возможность варьирования этого параметра при сохранении основных электрооптических характеристик значительно упрощает производство супертвистовых дисплеев. Как видно из табл. 1, при использовании наших смесей электрооптические параметры остаются стабильными, когда величина d/P_0 изменяется от 0,415 до 0,435.

Таблица 1

Электрооптические параметры смесей для супертвистовых дисплеев

Смесь	V_{10} (В)	V_{90} (В)	P_{10-90}	N_{10-90}	Δn	P_0 (мкМ)	d (мкМ)	d/P_0
АВ-34	2,28	2,35	0,032	998	0,1380	13,8	5,93	0,43
АВ-71	1,9	1,96	0,028	1267	0,1410	13,7	5,91	0,431
АВ-78	2,41	2,46	0,022	2050	0,1450	13,5	5,82	0,431
АВ-34	2,26	2,33	0,03	1142	0,1380	13,8	5,73	0,415
АВ-34	2,27	2,34	0,03	1140	0,1380	13,8	5,8	0,42
АВ-34	2,27	2,34	0,031	1081	0,1380	13,8	5,86	0,425
АВ-34	2,28	2,35	0,032	998	0,1380	13,8	5,93	0,43
АВ-34	2,29	2,37	0,034	906	0,1380	13,8	6,0	0,435

Примечание. V_{10} — напряжение, при котором ячейка пропускает 10 % падающего на нее света; V_{90} — напряжение, при котором ячейка пропускает 90 % падающего на нее света; N_{10-90} — число адресуемых строк.

Одной из важных задач, стоящих в настоящее время перед исследователями и разработчиками ЖК материалов, является понижение порогового напряжения при повышении степени мультиплексирования. Известно, что степень мультиплексирования определяется параметром крутизны (P_{10-90}) [10]: $P_{10-90} = (V_{90} - V_{10})/V_{10}$. Величина параметра крутизны зависит от наклона кривой электрооптического отклика. Важнейшими свойствами, определяющими вид кривой электрооптического отклика, являются отношение констант упругости (K_{33}/K_{11}) и отношение диэлектрической анизотропии к ее составляющей, перпендикулярной оси молекул ($\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$). Наименьший параметр крутизны достигается при использовании ЖК материалов, характеризующихся малыми отношениями K_{33}/K_{11} и ($\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$). Следует отметить, что для достижения наилучшего параметра крутизны выбирают второй минимум ($\Delta nd = 1,0$).

В качестве объектов исследований для получения высокомультиплексных ЖК смесей были выбраны неполярные ЖК эфиры Демуса и толаны, а также вещества, обладающие большой положительной диэлектрической анизотропией. Неполярные компоненты необходимы для приготовления базовой смеси с малой вязкостью и широким температурным интервалом существования нематической фазы.

Учитывая, что цианопроизводные 5-алкил-2-фенил-1,3,2-диоксаборинанов по сравнению с аналогичными мезоморфными соединениями других классов имеют более высокое значение диэлектрической анизотропии и являются эффективными полярными компонентами ЖК композиций [11, 12], представляло интерес оценить перспективность использования их, а также нелинейных диоксаборинанов в композициях, предназначенных для высокоинформативных электрооптических устройств отображения информации. Предполагалось, что наличие свободной орбитали на атоме бора позволит неподеленным парам электронов атомов кислорода 1,3,2-диоксаборинанового фрагмента более эффективно по сравнению с производными 1,3-диоксана участвовать в сопряжении с арильным фрагментом, усиливая поляризуемость молекул, и вместе с этим увеличить положительную диэлектрическую анизотропию соединений.

Проведенные исследования показали, что 1,3,2-диоксаборинаны характеризуются более низкими температурами образования нематической фазы (на 15–30°C), более высокими значениями положительной диэлектрической анизотропии, достигающими 80, чем широко применяемые в композициях аналогичные 1,3-диоксаны.

Анализ электрооптических параметров ЖК материалов, содержащих 2-[4-(4'-циано-3-галогенфенилоксикарбонил)-3-галогенфенил]-1,3,2-диоксаборинаны с различными боковыми заместителями, показал, что наиболее перспективны для получения высокомультиплексных ЖК композиций соединения, содержащие атомы фтора в качестве боковых заместителей. Это может быть объяснено большим значением дипольного момента, которое ведет к росту диэлектрической анизотропии, большим значениям ее перпендикулярной составляющей, и тем фактом, что данные компоненты характеризуются малыми отношениями констант упругости ($K_{33}/K_{11} \sim 0,5$).

При исследовании изменения динамических и электрооптических параметров ЖК материалов в зависимости от концентрации диоксаборинанов в неполярной матрице установлено, что небольшие количества (10–15 %) диоксаборинанов позволяют получать ЖК материалы, характеризующиеся крутой вольт-контрастной кривой при низком пороговом напряжении. Это особенно ценно при использовании их в высокоинформативных ЖК дисплеях. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Исследования показали, что снижение диэлектрической ($\Delta\epsilon$), оптической (Δn) анизотропий и порогового напряжения (U_{10}) жидкокристаллических композиций, в состав которых входят эти эфиры, наблюдается в следующих последовательностях:

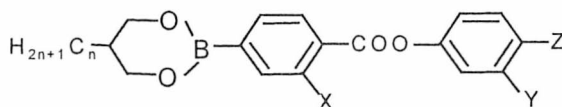
$$\Delta\epsilon \quad \text{CN} > \text{NCS} > \text{OCF}_3 > \text{F},$$

$$\Delta n \quad \text{NCS} > \text{CN} > \text{OCF}_3 > \text{F},$$

$$U_{10} \quad \text{NCS} > \text{OCF}_3 > \text{F} > \text{CN}.$$

Таблица 2

Параметры жидкокристаллических смесей



n	X	Y	Z	V ₁₀ , В	V ₉₀ , В	η, мПа·с	Δn	Δε
	А			1,69	2,38	12,9	0,1680	8,1
4	F	H	F	1,24	1,76	16,0	0,1614	8,6
4	H	F	F	1,39	1,82	16,0	0,1644	9,3
4	H	H	OCF ₃	1,33	2,10	15,3	0,1659	8,8
4	F	H	OCF ₃	1,49	2,23	15,5	0,1622	8,9
4	F	H	NCS	1,48	2,15	15,6	0,1782	9,5
4	F	F	NCS	1,30	1,95	15,7	0,1756	8,6
5	F	F	NCS	1,36	1,98	15,2	0,1782	9,0
5	F	F	CN	1,15	1,70	16,1	0,1685	9,4

Примечание. Жидкокристаллические смеси состоят из 90 % состава А: 4-(транс-4-пропилациклогексил)фенилизотиоцианата – 42 %, 4-(транс-4-гексилациклогексил)фенилизотиоцианата – 40 %, 4-(транс-4-октилациклогексил)фенилизотиоцианата – 18 % и 10 % одного из указанных соединений.

Что касается нелинейных диоксaborианов, то добавление их в аналогичные ЖК смеси приводит к понижению температуры просветления (температуры перехода из нематической фазы к изотропной жидкости) и сильному уменьшению порогового напряжения при сохранении параметра крутизны. Это позволяет использовать небольшие количества данных компонент (5–10 %) для уменьшения порогового напряжения ЖК материалов, обладающих высокой температурой просветления. Очень важно, что при корректировке ЖК материала под различные типы ЖК устройств электрооптические параметры исходной смеси остаются неизменными.

Из других соединений, которые были синтезированы и исследованы как компоненты высокомультиплексных композиций, следует отметить 4-алкил-3-метилдифениловые эфиры транс-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот [13], содержащих боковые объемные заместители. Как видно из табл. 3 (ОКС-54, ОКС-60), эти соединения также позволяют получать высокомультиплексные и динамичные ЖК композиции. К несомненным достоинствам упомянутых соединений следует отнести наблюдаемую у них низкую температуру образования и широкий температурный интервал существования нематической фазы в сравнении с аналогичными эфирами других циклических кислот.

Таким образом, как следует из полученных данных, при создании высокомультиплексных ЖК смесей наиболее целесообразно использовать высокополярные производные 1,3,2-диоксaborинана, а также ЖК соединения, содержащие боковые объемные заместители. Проведенный дополнительный анализ электрооптических параметров синтезированных ЖК соединений, оптимизация температурной и частотной зависимостей порогового напряжения и параметра крутизны ЖК материалов показали, что, используя эти соединения в сочетании с маловязкими, неполярными ЖК компонентами, можно получить ЖК смеси, аналогичные композиции ОКС-74, представленной в табл. 3. Данная композиция характеризуется очень малым температурным дрейфом порогового напряжения (5 мВ/°С) и малой частот-

Таблица 3

Электрооптические параметры оптимизированных смесей

	ОКС-24	ОКС-25	ОКС-37	ОКС-54	ОКС-60	ОКС-74
$T_{H-I}(^{\circ}\text{C})$	+69,2	+86,0	+75,0	+81,6	+79,8	+90,3
Δn	0,1720	0,1600	—	0,1665	0,1661	0,1628
$V_{10}(\text{В})$	1,47	1,862	1,64	1,57	1,37	1,48
$V_{90}(\text{В})$	1,937	2,414	2,18	2,09	1,79	1,98
P_{10-90}	0,318	0,297	0,329	0,334	0,312	0,338
$t_{on}(\text{мс})$	13	30	19	23	22	20
$t_{off}(\text{мс})$	38	57	44	78	98	57

Примечание. T_{H-I} — температура просветления (фазовый переход нематик — изотропная жидкость); t_{on} — время, в течение которого контрастность ячейки изменяется с 10 до 90 %; t_{off} — время, в течение которого контрастность ячейки изменяется с 90 до 10 %.

ной зависимостью порогового напряжения ($\Delta V < 0,3$ В в диапазоне частот от 30 до 1000 Гц) при сохранении высокой мультиплексности, а также широким интервалом существования нематической фазы ($-40 - +90$ °С). Она превосходит по основным электрооптическим параметрам все известные высокомультиплексные ЖК материалы ведущих зарубежных фирм и перспективна для создания высокоинформативных устройств отображения информации [14].

Что касается разработки сегнетоэлектрических смесей, то по сравнению с нематическими композициями эта задача оказалась более трудоемкой. Структура смектической фазы, в особенности хиральной смектической фазы S^* , существенно сложнее и обусловлена более тонким балансом межмолекулярных взаимодействий, которые также определяются структурой молекул и их внутренней «архитектурой».

Нами на основе ЖК оптически активных ариловых эфиров 4-замещенных бензойных и 4-замещенных дифенилкарбоновых кислот были разработаны различные сегнетоэлектрические ЖК композиции (в частности, для электрооптических устройств, работающих на $I-V$ -мода-эффекте). При создании базовой смеси мы руководствовались основными принципами разработки сегнетоэлектрических ЖК материалов:

- высокая химическая стабильность;
- широкий температурный интервал существования смектической S^* фазы, особенно в области низких температур;
- низкая вращательная вязкость;
- подбор компонент, характеризующихся хорошей смешиваемостью друг с другом.

Для получения хорошей ориентации в реальных электрооптических устройствах создание сегнетоэлектрических композиций должно характеризоваться следующим набором фазовых переходов: $I - H - SmA - SmC - Kp$, где I — изотропная фаза; H — нематическая фаза; SmA — смектическая фаза A ; SmC — смектическая фаза C ; Kp — кристаллическое состояние.

Проведенные исследования показали, что для решения данной задачи наиболее перспективны 2-фенилпиримидины, так как они характеризуются наличием фазы S^* в широком температурном интервале (до 50 °С), низкой температурой плавления (около 25 °С), малой вязкостью (порядка 20 спз) и диэлектрической анизотропией по величине очень близкой к нулю. Используя в различных пропорциях ал-

киалаккси-2-фенилпиримидины и диалаккси-2-фенилпиримидины, мы разработали базовые матрицы СМ-1 и СМ-5, которые имеют следующую последовательность фазовых переходов:

И 67,0 Н 62,0 СmA 51,0 СmС 4,8 Кр (СМ-1),
И 94,5 Н 93,4 СmA 76,5 СmС 17,6 Кр (СМ-5).

СМ-1 характеризуется меньшей вязкостью, более низкой температурой плавления и более высоким значением диэлектрической анизотропии по сравнению с СМ-5.

Для оптимизации основных параметров сегнетоэлектрических композиций, используемых в электрооптических устройствах, работающих на t - V -мода-эффекте, были разработаны ЖК смеси с отрицательной диэлектрической анизотропией и не очень малой величиной отношения $\Delta\epsilon/P_s$, величиной спонтанной поляризации, равной 7 нКл/см², шагом спирали $P_0 > 10 \mu\text{m}$, широким интервалом рабочих температур и высоким контрастом. На основе анализа полученных данных мы остановили свой выбор на дифтортерфенилах, так как данные соединения характеризуются необходимой величиной диэлектрической анизотропии ($-2,0 - -4,2$), положительными значениями диэлектрической биоксимальности и широким интервалом существования СmС фазы. Вышеуказанные параметры также легко варьировались в зависимости от количества и положения атомов фтора в центральном кольце. Кроме того, нами была подобрана хиральная добавка, которая позволяла достигать требуемой величины спонтанной поляризации, не влияя на основные параметры композиции.

Известно, что t_{min} , V_{min} являются важнейшими параметрами, характеризующими устройства на t - V -мода-эффекте. Величина V_{min} влияет на управляющее напряжение, а t_{min} — на число адресуемых линий устройства. Наши исследования показали, что, используя в качестве матрицы алкиалаккси-2-фенилпиримидины, можно получить смеси с малым значением t_{min} (< 20 мкс) и большим значением V_{min} (> 60 В). С другой стороны, использование в качестве матрицы диалаккси-2-пиримидинов позволяет получить смеси с большим значением t_{min} (> 100 мкс) и малым значением V_{min} (< 30 В). Дополнительно нами было установлено, что дифтортерфенилы, имеющие атомы фтора в качестве боковых заместителей во втором кольце, уменьшают величину t_{min} ; а дифтортерфенилы, имеющие атомы фтора в качестве боковых заместителей в первом кольце, уменьшают величину V_{min} . Как видно из вышесказанного, используемые нами соединения улучшают один параметр, но при этом ухудшают другой. Поэтому для оптимизации параметров ЖК композиции мы выбрали три направления. В первом случае мы оптимизировали процентное содержание в смеси алкиалаккси-2-фенилпиримидинов и диалаккси-2-фенилпиримидинов; во втором — процентное содержание в смеси дифтортерфенилов, имеющих атомы фтора в качестве боковых заместителей во втором кольце; в третьем — процентное содержание в смеси хиральной добавки.

После оптимизации мы остановили свой выбор на двух смесях (СЛ-68а, СЛ-72), так как использование данных смесей в реальных устройствах отображения информации, работающих на t - V -мода-эффекте, позволило достичь требуемых параметров: управляющее напряжение — 40 В, время адресации линий — 40 мкс при 25 °С, область рабочих температур — от 15 °С до 45 °С и контраст — 40:1.

Вышеуказанные композиции характеризуются следующей последовательностью фазовых переходов:

И 93,2 Н° 80,8 СмА 72,1 СмС° -18,8 Кр (СЛ-68а),
И 93,5 Н° 75,8 СмА 68,4 СмС° -19,7 Кр (СЛ-72).

Из других полученных нами ЖК оптически активных соединений несомненный интерес представляют эфиры 4-(6-алкил-2-циклогексеноил-3) бензойных кислот, которые образуют смектическую фазу С в широком температурном интервале и показывают V-подобный электрооптический отклик под воздействием электрического поля. Композиции на основе данных соединений могут найти применение при производстве дисплеев персональных компьютеров и телевизионных экранов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schadt M., Helfrich W. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. P. 128.
2. Bahadur B. Liquid crystals Applications and Uses. World Scientific, 1995.
3. Alt P.M., Pleshko P. // IEEE Trans. Electron. Devices. 1974. T. ED-21. P. 146.
4. Scheffer T.J., Nering J. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. 1021.
5. Konovalov V.A., Muravski A.A., Timofeev S.N., Yakovenko S.E. // SID Digest. 1998. V. 29. P. 1127.
6. Konovalov V.A., Minko A.A., Muravski A.A. et al. // Journal of SID, San Jose. 1999. V. 7, № 3. P. 213.
7. Clark N.A., Lagerwall S.I. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. P. 899.
8. Konovalov V.A., Minko A.A., Muravski A.A. et al. // Ferroelectrics. 1998. V. 212, № 1. P. 143.
9. Geelhaar T. // Liquid Crystals. 1998. V. 24, № 1. P. 91.
10. Saito G., Saton M., Hasegawa E. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. and Techn. 1997. V. 301, pt. 2. P. 13.
11. Безбородов В.С., Гребенкин М.Ф., Лапаник В.И. // ЖОрХ. 1991. Т. 27, вып. 2. С. 385.
12. Bezborodov V.S., Lapanik V.I. // Liquid Crystals. 1991. V. 10, № 6. P. 803.
13. Bezborodov V., Lapanik V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. and Techn. 1997. V. 302, pt.3. P. 315.
14. Kim S.H., Lee Y.J., Lim M. et al. // 17th Intern. Liquid Crystal Conf.: Progr. and Abstr. book. Strasbourg, 1998. P. 169.