

УДК 547.18

ОРИЕНТАЦИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ*Лукьянченко Е. С., Козунов В. А., Григос В. И.*

Рассмотрены методы гомеотропной, наклонной и гомогенной ориентации нематических жидких кристаллов на твердых подложках. Систематизированы литературные данные по химическим агентам ориентации и методам создания анизотропных ориентирующих поверхностей. Обсуждены физико-химический и анизотропно-упругий механизмы ориентации жидких кристаллов на твердых подложках.

Библиография — 225 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	214
II. Характеристики ориентации нематических жидких кристаллов	214
III. Химические агенты ориентации	215
IV. Анизотропные ориентирующие покрытия	224
V. Механизмы ориентирующего действия поверхности	226
VI. Примеры получения и применения ориентированных НЖК	232

I. ВВЕДЕНИЕ

Работы Фредерикса и Цветкова [1, 2], выполненные в нашей стране в тридцатых годах, привлекли внимание исследователей к жидкокристаллическому состоянию вещества, а современные успехи микроэлектроники сделали возможным использование уникальных свойств жидких кристаллов на практике. Особенно бурными темпами развиваются области, которые связаны с исследованиями и разработкой устройств отображения информации, использующих электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах (НЖК).

Изучение ориентации НЖК на твердых поверхностях представляет большой интерес как для теоретических исследований в области физической химии поверхности, так и для реализации электрооптических эффектов в технологии изготовления жидкокристаллических дисплеев. Методы ориентации долгое время зависели от искусства экспериментатора и только в последнее десятилетие стали доступными для промышленного использования благодаря интенсивным исследованиям, нашедшим отражение в обзорах [3—7].

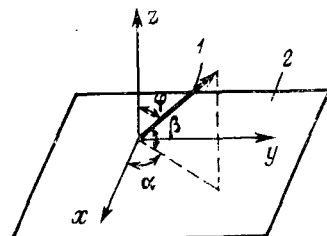
В последние годы число работ, посвященных этой проблеме, продолжает расти. Исследования проводятся по следующим основным направлениям: разработка новых технологических приемов и химических агентов ориентации НЖК; изучение механизма ориентирующего действия поверхности; оптимизация параметров ориентации в приборах на жидких кристаллах. В связи с этим в настоящем обзоре сделана попытка дать современное представление о методах и механизмах ориентации с учетом ее влияния на электрооптические характеристики НЖК.

II. ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРИЕНТАЦИИ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**а) Директор НЖК**

Макроскопическое состояние НЖК характеризуется направлением преимущественной ориентации длинной «оси» молекул, которое называется директором. Межмолекулярное взаимодействие жидкокристаллического материала с твердой поверхностью может приводить к различным положениям директора относительно подложки. В зависимости от угла

φ между директором и нормалью к поверхности (рис. 1) различают следующие виды ориентации: гомеотропную ($\varphi=0$), наклонную ($0<\varphi<\pi/2$) и планарную ($\varphi=\pi/2$). Частным случаем ориентации НЖК, наиболее часто применяемым в индикаторных приборах, является гомоген-

Рис. 1. Ориентация директора НЖК (1) по отношению к плоскости подложки (2)



ная (планарная или наклонная) ориентация, когда молекулы НЖК расположены практически параллельно определенному направлению, т. е. имеют постоянное значение азимутального угла α ¹.

б) Энергия сцепления НЖК с подложкой

Важной характеристикой взаимодействия молекул НЖК с подложкой является энергия сцепления с поверхностью, представляющая собой энергию, которую необходимо затратить для поворота директора из равновесного положения на некоторый угол. При этом различают две величины, одна из которых W_1 , соответствует повороту директора на угол $\Delta\varphi$ в плоскости, перпендикулярной плоскости подложки, а другая W_2 — на угол $\Delta\alpha$ в азимутальной плоскости xy . Зависимость энергии сцепления от угла поворота директора записывается в виде феноменологических формул [6]: $W_1 = W_\varphi \sin^2 \Delta\varphi$ и $W_2 = W_\alpha \sin^2 \Delta\alpha$, где W_φ , W_α — полярная и азимутальная энергии сцепления, отвечающие повороту директора из исходного положения на угол $\varphi=\pi/2$ или $\alpha=\pi/2$ соответственно.

В терминах физической химии поверхности энергия сцепления W_φ может быть представлена как разность энергий межфазного взаимодействия НЖК — твердая подложка $\gamma_{\text{жт}}$ при планарной и гомеотропной ориентациях: $W_\varphi = \gamma_{\text{жт}}(\pi/2) - \gamma_{\text{жт}}(0)$. Межфазная энергия в свою очередь выражается через поверхностные энергии обеих фаз на границе с вакуумом $\gamma_{\text{ж}}$ и $\gamma_{\text{т}}$ [8]:

$$\gamma_{\text{жт}} = \gamma_{\text{т}} + \gamma_{\text{ж}} - W_{\text{а}} \quad (1)$$

где $W_{\text{а}}$ — энергия адгезии НЖК к подложке.

Если энергия взаимодействия молекулы НЖК с поверхностью подложки достаточно велика и задает определенное направление директора относительно поверхности, не изменяющееся под действием внешних полей (т. е. энергии W_φ , $W_\alpha \rightarrow \infty$), то такой случай называют сильным сцеплением. Если же воздействие электрического или магнитного поля может разрушить упорядочение на поверхности (W_φ , W_α конечны), то сцепление считают слабым [9].

III. ХИМИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ ОРИЕНТАЦИИ

При создании однородно ориентированных образцов НЖК следует учитывать химическую природу как жидкокристаллического материала, так и твердой поверхности. В исследовательских и технологических разработках наиболее часто используются НЖК из классов шиффовых оснований, азобензолов, азоксибензолов, фенилбензоатов, цианобифенилов, фенилциклогексанов и их производных [10]. Поверхность подложек, применяемых в жидкокристаллических устройствах, как правило, неоднородна и содержит участки стекла и проводящей пленки (чаще всего окислов индия или олова). Модификация химической структуры подложки для придания ей нужных поверхностных свойств может осуще-

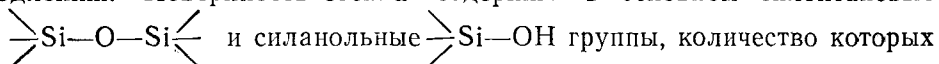
¹ Далее будем всюду принимать, что это направление совпадает с направлением оси x , т. е. $\alpha=0$.

ствляться различными способами: воздействием внешних факторов (температура, химическая среда); адсорбцией монослоя поверхностно-активного вещества (ПАВ); нанесением специального ориентирующего слоя с нужной поверхностной структурой.

1. Ориентация НЖК на стекле и окисных пленках

Большинство чистых окисных поверхностей способствует планарной ориентации НЖК [7, 11—14]. Гомеотропная ориентация, наблюдавшаяся на свеженапыленных пленках In_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO [13—18] для НЖК из классов шиффовых оснований и цианобифенилов, может быть объяснена действием амфифильных примесей, присутствующих в них в результате частичной деструкции НЖК [13].

Влияние внешних факторов на химическую структуру и ориентирующие свойства поверхности можно проследить на примере стеклянной подложки. Поверхность стекла содержит в основном силоксановые



определяется ее предысторией. Очистка подложек травлением в кислотных и перекисных растворах приводит к превращению силоксановых групп в силанольные и способствует гомеотропной ориентации молекул НЖК с полярными концевыми группами [18—21]. Травление подложек в щелочах или отжиг при повышенной температуре, особенно в вакууме, напротив, сопровождается превращением силанольных групп в силоксановые, и гомеотропная ориентация не наблюдается даже для НЖК с полярными группами с обоих концов молекул [21].

Химическая очистка поверхности явилась одним из первых методов создания однородно ориентированных образцов [17—21], но из-за сильной зависимости вида ориентации от природы НЖК [13, 14] и плохой воспроизводимости в настоящее время практически не применяется.

2. Ориентирующее действие ПАВ

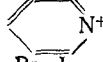
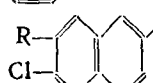
а) Добавки ПАВ в жидкокристаллический материал

Вслед за обнаружением гомеотропной ориентации *n*-метоксibenзилен-*n'*-*n*-бутиланилина (МББА, один из классических объектов в исследованиях НЖК) при добавлении к нему небольших количеств (0,5 масс.%) полиамидной смолы [22, 23] было предложено большое число добавок, обладающих аналогичным действием и на другие типы НЖК (табл. 1). Значительно меньше добавок предложено для достижения планарной ориентации НЖК; среди них — дикарбоксикислоты [37], диазополюоксициклоалканы и диазополюоксидициклоалканы [57], ароматические эфиры со структурой НЖК [58].

Механизм этого способа ориентации основан на том, что молекулы ПАВ, содержащиеся в жидкокристаллическом материале в виде добавки, при контакте с подложкой адсорбируются ее поверхностью и изменяют энергию границы раздела, способствуя определенному типу ориентации НЖК.

Концентрацию добавки обычно выбирают в диапазоне 0,1—2 масс.%. Меньшее количество может не оказать достаточного ориентирующего действия, большее — значительно понижает температурный интервал существования мезофазы, а ионные ПАВ, кроме того, заметно увеличивают проводимость НЖК, что нежелательно для НЖК-индикаторов на полевых эффектах. Недостатком этого метода создания ориентации НЖК является уменьшение концентрации адсорбированных молекул ПАВ в направлении от заливаемого отверстия индикатора к его периферии, что ведет к неравномерности ориентации НЖК. Следует учитывать, что нежелательное ориентирующее влияние при изготовлении жидкокристаллических индикаторов могут оказывать ПАВ, попадающие в НЖК из клеев и герметиков [59], или примеси в НЖК и продукты его разложения [13, 14].

Поверхностно-активные вещества, используемые для гомеотропной ориентации НЖК

ПАВ	НЖК *	Ссылки
Полиамидные смолы и эфиры целлюлозы	ШО	[22—24]
Лецитины	МББА, ЦБФ, ФБ, АОБ	[7, 25—32]
Алифатические амины $C_nH_{2n+1}NH_2$, $n \geq 12$	ШО	[31—34]
Нитрилы $C_nH_{2n+1}CN$, $n \geq 7$	ШО, АБ, АОБ, ФБ	[34]
Эфиры $C_nH_{2n+1}COOC_mH_{2m+1}$, $n = 11$, $m = 6$; $n = 1$, $m = 1—18$	ШО, АБ, АОБ, ФБ	[34, 35]
Спирты $C_nH_{2n+1}OH$, $n = 1—20$	ШО	[36, 37]
Ароматические амины, фенолы: N-изопропил-N-фенил- <i>n</i> -фенилендиамин, фенил- β -нафтиламин, <i>n</i> -оксифенил- β -нафтиламин, 2,6-ди(<i>трет</i> -бутил)-4-метилфенол, гидрохинон, 4- <i>трет</i> -бутилпирокатахин, 2- <i>трет</i> -бутилоксианизол	ШО	[38]
Тетрацианоdifенодиметан, тетрацианоафтохинодиметан и их производные	НЖК с $\Delta\epsilon^{**} < 0$	[39, 40]
Соли алкиламмония: $(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2NB(C_6H_5)_4^+$; $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]^+X^-$, $n = 1—16$, $X = Hal$; $(C_nH_{2n+1})_4N^+X^-$, $n = 1, 4, 6$, $X = Hal$	ШО, АОБ, ФБ, ФЦГ	[23, 30—32, 41—48]
Соли N-алкилпиридиния:  $N^+-C_nH_{2n+1}X^-$, $n = 12, 14, 16$; $X = Cl, Br, I$	ШО, ФБ	[46, 47]
Карбоновые кислоты: $C_nH_{2n+1}COOH$, $n > 10$; $C_{18}H_{37}CH=CH(CH_2)_7COOH$; $C_6H_5COO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH=CH-COOH}$; $CH_3O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH=N-C}_6\text{H}_4-\text{CH=}$ $=C(CH_3)-COOH$ $C_6H_{17}O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH=N-C}_6\text{H}_4-\text{CH=CH-}$ $-COOH$;  , $R = C_6H_{13}O$, $C_{16}H_{33}O$	ШО, ФБ, АБ, АОБ, ЦБФ	[34, 35, 49]
Карбоксилатнохромовые комплексы: $R-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \rightarrow \text{Cr}(X_2) \\ \text{O} \rightarrow \text{Cr}(X_2) \end{matrix} \text{OH}$, $R = C_{18}H_{37}$, C_9F_{19} , $X = Hal, NO_3$	ШО, ЦБФ, АОБ	[50, 54]
Оксид и хлорид трибутилолова	ШО	[53, 54]
Фторсодержащие ПАВ: $C_6F_{11}SO_3K$; $C_nF_{2n+1}Si(OR)_3$, $n = 4—8$, $R = CH_3$, C_2H_5 ; $C_nF_{2n+1}SO_2NRC_2H_4N^+(R^1)_3X^-$; $C_nF_{2n+1}SO_2NRC_2H_4N(R^1)_2 \cdot HX$; $C_nF_{2n+1}CONR(CH_2)_lN^+(R^1)_3X^-$; $C_nF_{2n+1}CONR(CH_2)_lN(R^1)_2 \cdot HX$, $n = 5—10$, $l = 1—5$; X — кислотная группа, R, R^1 — низшие алкилы.	ШО, ФБ	[31, 32, 55, 56]

* Здесь и далее ШО — шиффовые основания, ЦБФ — цианобифенилы, ФБ — фенилбензоаты, АОБ — азоксибензолы, АБ — азобензолы, ФЦГ — фенилциклогексаны.

** Анизотропия диэлектрической проницаемости НЖК.

б) Нанесение пленки ПАВ на подложку

Большинство ПАВ, описанных выше, может быть нанесено непосредственно на подложку при адсорбции из растворов или по методу Лэнгмюра — Блоджетт. Структура монослоев ПАВ и ориентация НЖК на них зависят от плотности адсорбированных поверхностью молекул [7, 27]. Так, при использовании гексадецилтриметиламмонийбромида с ростом его молекулярной плотности на стекле планарная ориентация МББА сменяется гомеотропной [44, 45]; гомеотропная ориентация цианобифе-

нилов и азоксибензолов достигается только при определенной концентрации раствора стеарилхлорида хрома, которым производится обработка подложки [60]; ориентирующее влияние лецитина, напротив, ухудшается с возрастанием плотности упаковки его молекул на поверхности [27, 28].

Для достижения гомеотропной ориентации НЖК используются, как правило, поверхностно-активные соединения, содержащие длинные алкильные радикалы, например стеарат бария [42], алифатические моноамины $C_nH_{2n+1}NH_2$, $n=12-16$ [31-33], фторпроизводные различных типов с концевой группой C_nF_{2n+1} , $n=5-10$ [55, 56]. Длина углеводородного радикала влияет на поверхностную энергию пленки ПАВ, а следовательно, на ориентацию НЖК. Так, для алифатических моноаминов при изменении числа углеродных атомов от 10 до 6 угол наклона директора МББА к поверхности (β , см. рис. 1) уменьшается от 78 до 30° [33]. Молекулы предложенных для достижения планарной ориентации ПАВ часто содержат не менее двух концевых полярных групп, способных адсорбироваться поверхностью [37, 61, 62].

Ориентирующие ПАВ наносят обычно на подложку осаждением из органических или водных растворов, но могут быть использованы и другие методы. Например, на пленках, нанесенных в газовом разряде в парах алколюлятов металлов, наблюдалась гомеотропная ориентация НЖК в случае четырехвалентных металлов и планарная — в случае трехвалентных [63].

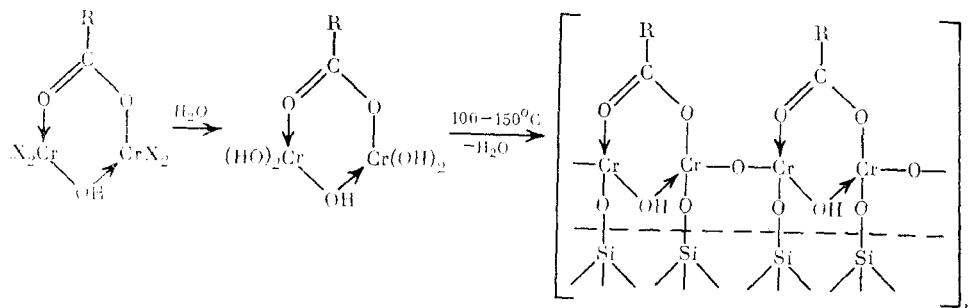
Структура самих молекул НЖК также играет большую роль. В отличие от большинства других классов, азоксибензолы не ориентируются гомеотропно на поверхностях, покрытых лецитином [28], а цианобифенолы не ориентируются планарно на пленках дикарбоксилатнохромовых комплексов [64].

Физически адсорбированные поверхностью монослои ПАВ нестабильны во времени: взаимодействие полярных молекул НЖК или примесей с молекулами ПАВ может приводить к изменению структуры ориентирующего слоя и к нарушению ориентации.

в) Хемосорбция ПАВ поверхностью подложки

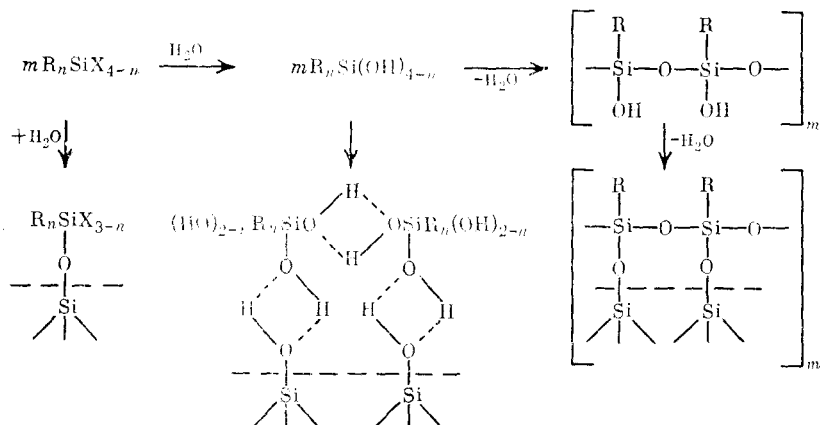
Для улучшения стабильности ориентации НЖК было предложено использовать ПАВ, химически связывающиеся с подложкой за счет взаимодействия с гидроксильными группами поверхности. Сообщалось, что замена силанольных групп поверхности окиси кремния на алкоксигруппы при повышенных температурах и при использовании аминов в качестве катализаторов позволяет получить устойчивую гомеотропную ориентацию ряда НЖК [36, 37]. Однако этот метод, по-видимому, очень чувствителен к количеству силанольных групп, поскольку в работе [7] не удалось воспроизвести эти результаты.

Устойчивая гомеотропная ориентация не только нематических, но и холестерических и смектических жидких кристаллов достигается на подложках, обработанных карбоксилатнохромовыми комплексами, образующими водородные и силоксановые связи с атомами, принадлежащими поверхностному слою подложки:



Здесь R — алифатическая [50, 51] или *o*-фенильная [52] группа, X — анион. С другой стороны, хроморганические комплексы, имеющие ди-карбоксилатные лиганды, используют для получения планарной ориентации [64].

Широко изучены и применяются в качестве ориентирующих ПАВ алкокси- и хлорсиланы [3, 7, 65—67]. Повышенный интерес к ним обусловлен высокой адгезией и стабильностью кремнийорганических пленок на гидрофильных подложках за счет химического взаимодействия с силинольными группами поверхности. Процессы гидролиза и поликонденсации, протекающие как в растворе R_nSiX_{4-n} , так и на поверхности подложки, приводят к образованию полисилоксанового слоя [68]:



В связи с этим силаны могут рассматриваться и как ПАВ, и как исходные соединения для нанесения полимерных пленок (см. выше табл. 2). Обработку подложек силанами проводят обычно погружением, центрифугированием, кипячением в водных или органических растворах (1—5 масс. %) или в парах (в случае легколетучих силанов).

Для создания гомеотропной ориентации используют алкокси- и хлорсиланы с длинными алкильными или фторалкильными цепочками, например $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]^+Cl^-$, $n=12-18$ [3, 31, 32, 65], $C_{18}H_{37}SiCl_3$ [7, 42], $C_nF_{2n+1}Si(OR)_3$, $n=4-8$ [56]. Кремнийорганические соединения, способствующие планарной ориентации НЖК, содержат, как правило, группу с кольцевой структурой (фенильную, бифенильную, циклогексильную) [7, 66, 69] или углеводородную цепочку, способную несколькими группами связываться с подложкой, например $CH_3OOCCH_2NHNH(CH_2)_nNH(CH_2)_mSi(OC_2H_5)_3$, $n=2, 3$, $m=2-5$ [70] или $CH_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ [3, 65].

Необходимо отметить, что из-за сильной зависимости качества ориентирующей пленки ПАВ от подготовки поверхности может наблюдаться неоднородность ориентации НЖК на пластинах с рисунком электродов. Этот недостаток устраняется введением ПАВ в пленкообразующие растворы на основе гидролизующихся соединений, таких, например, как $Si(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $AlCl_3$ [71—74]. Образующиеся полимерные покрытия имеют высокую адгезию как к стеклу, так и к пленке электродов, одновременно играя роль диэлектрического защитного слоя.

Ориентирующие ПАВ, образующие химические связи с подложкой, в настоящее время широко применяются в технологии изготовления жидкокристаллических приборов, особенно с исходной гомеотропной ориентацией. Однако их использование не всегда совместимо с герметизацией индикаторов стеклянной фриттой, поскольку термостойкость пленок ПАВ сравнительно невысока (обычно не выше 200°С).

3. Полимерные ориентирующие покрытия

Для создания поверхностей с заданными физико-химическими свойствами часто используются полимерные пленки, получаемые самыми разнообразными способами. За исключением некоторых полимеров,

Полимерные материалы ориентирующих пленок

Материал ориентирующей пленки	Метод нанесения	Исходные материалы	Ссылки
Гомеотропная ориентация НЖК			
Полисилоксаны	полимеризация в тлеющем разряде	гексаметилдисилоксан, винил-триметилсилан	[75, 76]
То же	катодное распыление	тетраэтоксисилан	[63]
»	из органических растворов	силиконовые жидкости	[77, 78]
Композиции на основе Si- и Ti-органических соединений	из органических растворов	$C_nH_{2n+1}Si(OC_2H_5)_3 + Ti(OC_4H_9)_4, n = 16-18$	[71, 72]
Фторированные полимеры	катодное распыление	политетрафторэтилен	[76]
То же	полимеризация в плазме	тетрафторэтилен, перфторциклогексен, перфтордиметилциклобутан, перфтор-1,3-диметилциклогексан	[79-83]
Гомогенная ориентация НЖК			
Полиизобутен	полимеризация в плазме	изобутен	[76]
Полибутадиен	из раствора полимера	бутадиен	[7]
Полистирол, сополимеры с дивинилбензолом	из раствора полимера	полистирол, полистирол + дивинилбензол	[84]
Поли- <i>n</i> -ксилилен и его производные	пиролиз с последующей конденсацией на подложке	$CH_2-C_6H_4-CH_2$ $CH_2-C_6H_4-CH_2$	[37, 84, 85]
Поливиниловый спирт (ПВС) и его производные	из водных растворов	поливиниловый спирт	[86-88]
Полиоксэтилены	—	$CH_3(CH_2)_{15}(OC_2H_4)_{20}OH$	[37, 86]
Полиакрилаты	из раствора полимера	полиакрилат, полицианоакрилат, полиакрилонитрил + ПВС	[7, 89, 90]
То же	полимеризация в плазме	метилметакрилат	[84]
Полиэферы, полиуретаны, полисульфоны	из раствора полимера	полиэферы, полиуретаны, полисульфоны	[7, 87]
Целлюлозные смолы	из органических растворов	метилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, ацетатбутиратцеллюлоза	[91-93]
Полиоксазол, политиазол, полиоксазинол, полиоксазинодиол, полидиоксинокалин	из органических растворов	изофталоилхлорид + 3,3'-дигидроксibenзидин в N-метилпирролидоне	[94]
Полиимиды и их сополимеры с эпоксидными и Si-органическими смолами	из органических растворов полиамидокислот с последующей имидизацией	полиамидокислоты	[95-111]
Полисилоксаны и их композиции с соединениями Ti, Al, Sn, Se и т. д.	из растворов гидролизующихся соединений	$Si(OR)_4, R^1Si(OR)_3, R = CH_3, C_2H_5; R^1 = C_6H_5, CH_2=CH; Ti(OC_4H_9)_4; AlCl_3$	[69, 73, 74, 76, 112-120]
То же	полимеризация в плазме	метилсилоксан	[84]
»	из раствора полимера	полиметилфенилсилоксан	[7]
Силесквиоксаны	из органических растворов, напыление	$C_6H_4R \quad C_6H_4R$ HO—Si—O—Si—OH O O HO—Si—O—Si—OH C ₆ H ₄ R C ₆ H ₄ R R = H, Hal, Alk	[121]

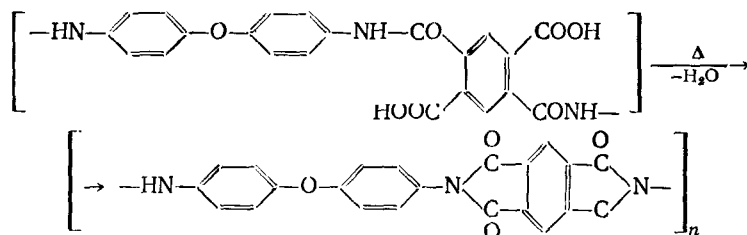
ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Материал ориентирующей пленки	Метод нанесения	Исходные материалы	Ссылки
Фторированные полимеры	вакуумное напыление	политетрафторэтилен	[87]
То же	скользящий контакт	поливинилфторид	[24, 42]
Поливинилпиридинбромиды	из водного раствора	поли(2-метил-5-винилпиридин-бутил)бромид	[46]
Поли-γ-метил-L-глутамат	—	—	[122]

предложенных для получения гомеотропной ориентации НЖК, большинство из них после механического натирания ориентируют НЖК гомогенно (табл. 2). Условия осаждения полимера оказывают значительное влияние на его ориентирующие свойства. Например, сообщалось о гомеотропной и планарной ориентации МББА на пленках политетрафторэтилена, нанесенных соответственно катодным распылением [76] и скользящим контактом [42]. Интересными возможностями в этом плане обладает метод нанесения из растворов соединений, склонных к гидролизу и поликонденсации. Широкое применение этого способа (см., например, патенты [71—74, 112—120]) объясняется тем, что, подбирая температуру термообработки и смешивая в различных соотношениях соединения Si, Ti, Al, Sn, Ce, Zr и т. п., можно изменять химическую структуру поверхности, реализуя гомеотропную или планарную ориентацию НЖК, и одновременно регулировать оптические и диэлектрические свойства ориентирующих пленок.

Из множества материалов, приведенных в табл. 2, наибольшее распространение получили слои ПВС и полиимидные пленки. Доступность, простота нанесения, высокая адгезия к стеклу и окисным поверхностям, характерные для пленок ПВС, привели к их широкому использованию в лабораторной практике. Однако неудовлетворительные диэлектрические характеристики, низкая термостойкость (не выше 180°С) и потеря ориентирующей способности пленок ПВС при воздействии влаги заставляют отказываться от их применения в промышленной технологии.

Полиимидные пленки имеют высокое напряжение пробоя и обладают очень высокой термостойкостью (до 450°С), позволяющей, в частности, герметизировать индикаторы легкоплавким стеклом. Пленки полиимидов получают термической дегидроциклизацией полиамидокислот, которые наносят на подложку центрифугированием или осаждением из органического раствора при погружении; как правило, используется раствор 5—10 масс.% полипиромеллитамидокислоты в диметилформамиде [103]. Термообработку пленок необходимо проводить по крайней мере в две стадии: при 80—100°С из слоя удаляется растворитель, а при 300—400°С происходит собственно процесс имидизации:



Основной недостаток полиимидных пленок — снижение адгезии под действием влаги. Для увеличения адгезии ориентирующего покрытия к стеклу поверхность подложки предложено модифицировать кремнийорганическими соединениями формулы $R_n\text{SiX}_{4-n}$ [104] либо наносить подслон из неорганического материала [123, 124] или эпоксидной смолы [125]. Повышения влагостойкости полиимидов можно также добиться,

провода их сополимеризацию с кремнийорганическими [107, 111] и эпоксидными соединениями [108, 109].

В последние годы определилось новое перспективное направление в создании жидкокристаллических устройств — использование пластиковых подложек вместо стеклянных [126, 127]. В связи с этим появились публикации, посвященные выбору химических агентов ориентации для таких поверхностей. Так, на подложки из полиэтилентерфталата предложено наносить ориентирующую пленку ПВС [127] или смешанные алкилалкоксипроизводные титана и алюминия [128, 129].

4. Полярная энергия сцепления НЖК с подложкой

Структура поверхности определяет не только направление ориентации молекул НЖК, но и энергию их сцепления с подложкой. Эта величина оказывает существенное влияние на поведение слоя НЖК в электрическом и магнитном полях [9], поэтому представляются важными сведения о ее оценке и возможности ее регулирования. Качественное определение энергии связи с поверхностью для случая слабого сцепления предложено проводить по размерам различных дефектов ориентации [33], по величине критического поля при деформации слоя НЖК магнитным [31, 32] или электрическим полем [29, 132, 133], по величине двойного лучепреломления [134, 135]. Следует подчеркнуть, что надежные методики измерения энергии сцепления пока отсутствуют и величины, приведенные в литературе, носят лишь оценочный характер.

Влияние химических агентов ориентации на полярную энергию сцепления НЖК с твердой поверхностью W_ϕ иллюстрирует табл. 3, в которой приведены немногочисленные экспериментальные и теоретические оценки, имеющиеся в литературе. В работах [31, 32] изучалась зависимость W_ϕ от длины углеводородного радикала, типа полярной группы в молекулах ПАВ и природы подложки. Показано, что при увеличении длины алкильной группы ориентирующего ПАВ энергия сцепления сначала возрастает, а затем падает; в гомологическом ряду $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N(CH_2)_3 \times$

ТАБЛИЦА 3

Полярная энергия сцепления НЖК с ориентирующими поверхностями

Ориентирующая поверхность	НЖК	$\phi, ^\circ$	$W_\phi, \text{мДж/м}^2$	Ссылки
Стекло	ПАА	90	0,36*	[136]
Продукты разложения нагретой бумаги	МББА	0	10^{-4}	[130]
Лецитин	МББА	0	$(1-3) \cdot 10^{-3}$	[25, 31, 32]
Лецитин на натертой поверхности	АОБ+ФБ	6	$9 \cdot 10^{-3}$	[29]
Производные жирных кислот на полированном стекле	МББА	≥ 0	10^{-1}	[133]
$C_{16}H_{33}OH$	МББА	0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	[32]
$C_nH_{2n+1}NH_2, n = 14-18$	МББА	0	$(1,2-2,0) \cdot 10^{-3}$	[31]
$C_nH_{2n+1}NH_2, n = 6-12$	МББА	3-24	$10^{-4}-10^{-3}$	[33]
$C_nH_{2n+1}NH_2, n = 7$	МББА	35	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	[31]
$[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]^+X^-, X=Cl, n=10-18$	МББА	0	$(1,0-3,8) \cdot 10^{-3}$	[31]
То же, $X=Br, n = 10-14$	МББА	0	$(2,2-4,5) \cdot 10^{-3}$	[31]
То же, $X=Br, n = 6-8$	МББА	75	10^{-3}	[31]
$C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2(CH_3)_3Si(OCH_3)_3Cl^-, n=10-18$	МББА	0	$(0,3-1,3) \cdot 10^{-2}$	[31, 137, 138]
$C_8F_{17}SO_2NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3I^-$	МББА	0	$(1,0-2,7) \cdot 10^{-2*}$	[138]
То же	МББА	0	$(3,0-5,0) \cdot 10^{-3}$	[1, 137, 138]
SnO_2	МББА	0	$2 \cdot 10^{-3}$	[132]
SiO_x^{**}	МББА	60	10^{-4}	[131]
SiO_x^{***}	ЦБФ	60	$2,1 \cdot 10^{-3}$	[134]
Свободная поверхность НЖК	МББА	15	$4,5 \cdot 10^{-2*}$	[32]
То же	ЦБФ	0	$5 \cdot 10^{-3}$	[32]

* Рассчитанные значения.

** Косое напыление, угол ϕ между пучком и поверхностью подложки $\phi < 5^\circ$.

*** Двойное косое напыление, вначале при $\phi=30^\circ$, затем при $\phi=5^\circ$.

Угол наклона директора НЖК на различных ориентирующих поверхностях

Химический агент ориентации	Метод создания анизотропии поверхности	НЖК	β , °	Метод измерения β^*	Ссылки
SiO_x , Au	напыление, $\psi = 15-50^\circ$	ШО, ЦБФ	0	1, 2, 3	[139-144]
GeO	напыление, $\psi = 40-60^\circ$	ЦБФ	0	4	[145]
бис(N-Метиламино)ди-метилсилан	полимеризация в потоке плазмы, $\psi = 15-70^\circ$	ЦБФ	$0 \pm 0,5$	3, 4	[146, 147]
ПВС	перенесение ориентированного монослоя с поверхности воды	АОБ	$0 \pm 0,2$	5	[148]
SiO_2	полирование алмазной пастой	ФБ	0,05	1	[149]
Стекло	натирание	ШО	0,5-5	3	[142]
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$	натирание тканью	ФЦГ	1-4		[151]
In_2O_3	натирание	ЦБФ	2,15	1	[150]
$\text{SiO}_2 + \text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si} \times (\text{OCH}_3)_3$	натирание тканью	ФБ	0,3	1	149
In_2O_3 -полиамидимид	натирание наждачной бумагой	ФБ	0,95	1	[149]
Полиимиды	натирание	ФБ	0,11	2	[152]
То же	то же	ЦБФ	0,24	2	[152]
»	»	АОБ	0,44	2	[152]
»	»	ФЦГ	0,29-1,20	2	[152]
Полиимиды	натирание	ФЦГ	0,35	2	[153]
»	натирание щетками	АОБ	1,0-1,2	5	[148]
ПВС	натирание щетками	АОБ	1,1-1,4	5	[148]
SiO_2	травление потоком ионов, $\psi = 10-30^\circ$	ЦБФ	4	1	[154]
SiO_x	двойное напыление, $\psi_1 = 30^\circ$, $\psi_2 = 5^\circ$	ФБ, ЦБФ	0-45	1,4	[155-159]
»	то же, $\psi_1 = 5^\circ$, $\psi_2 = 30^\circ$	ШО, ЦБФ	0-30	4	[159]
»	напыление, $\psi = 0-20^\circ$	МББА	15-35	1	[139, 140]
»	то же, $\psi = 6-13^\circ$	ШО	30-45	3,2	[142, 143]
»	», $\psi = 5-16^\circ$	ЦБФ	28-41	4	[160]
»	», $\psi = 5^\circ$	ЦБФ	45		[141]
»	», $\psi = 5-8^\circ$	ЦБФ	24-29	1,2,6	[7, 161, 143]
»	», $\psi = 8^\circ$	ШО	15-22	1,2	[7, 143]
»	», $\psi = 4-23^\circ$	МББА	3-28	—	[162]
GeO	напыление, $\psi = 5-25^\circ$	ЦБФ	25-28	4	[145, 163]
То же	то же	АОБ	28-35	4	[164]
Политетрафторэтилен	полимеризация в плазме на пленках SiO_x , напыленных под углом $\psi = 30^\circ$	МББА	87-90	4,5	[83]
То же	то же, $\psi = 5^\circ$	ЦБФ	64	4	[165]
Au	напыление на натертое стекло, $\psi = 30-45^\circ$	ФЦГ + ПАВ	90	5	[166]
$[\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9 \times \text{Si}(\text{OCH}_3)_3]^+ \text{Cl}^-$	обработка в водном растворе пленок SiO_x , напыленных под углом $\psi = 5^\circ$	ЦБФ	74-64	4	[165]
То же	то же	ЦБФ	88-71	4	[167]
»	»	АОБ	70-55	4	[165]
»	», $\psi = 0-30^\circ$	ШО, ЦБФ	60-90	1,4	[168]
Лецитин, RSiX_3	обработка в растворе пленок SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 после ионного травления под углом $20-90^\circ$	ШО	60-90	—	[169]
RSiX_3	обработка в растворе натертых пленок In_2O_3 , SiO_2	ШО	60-90	—	[170, 171]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$, $n=6-12$	обработка в водных растворах	МББА	30-90	4	[33]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$	добавки ПАВ в НЖК (0,1-0,5%)	МББА	≤ 90	—	[38]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, $n=7-22$	обработка в растворах ПАВ пленок SiO_2 после травления ионным пучком при $\psi = 20-30^\circ$	ШО, ФБ*	75-90	5	[36]

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Химический агент ориентации	Метод создания анизотропии поверхности	НЖК	β , °	Метод измерения β *	Ссылки
Al_2O_3	напыление, $\psi=0-40^\circ$	ЦБФ, ФБ	60—90	4	[172]
То же	то же, $\psi=40-60^\circ$	ЦБФ, ФБ	≤ 90	4	[172]
»	», $\psi=60-90^\circ$	ЦБФ, ФБ	90	4	[172]
CaF_2	», $\psi=35^\circ$	ЦБФ	15	4	[173]
То же	», $\psi=85^\circ$	ЦБФ	60	4	[173]
»	», $\psi=90^\circ$	ЦБФ	90	4	[173]

* Методы измерения угла β : 1 — магнитно-емкостной [149, 150]; 2 — магнитный с оптической регистрацией [143]; 3 — емкостной [158]; 4 — по коноскопическим фигурам [160]; 5 — по экстремальному сдвигу фаз [174, 175]; 6 — по двойному лучепреломлению [161].

$\times \text{Si}(\text{OCH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$ максимальное значение W_ϕ достигается при $n=14-16$. Отмечено также, что использование катионных ПАВ приводит к большему значению W_ϕ , чем в случае неионных алкиламинов и амфотерного лецитина, причем энергия сцепления НЖК со стеклом для одних и тех же ПАВ почти вдвое меньше, чем с окисью индия. Таким образом, величина полярной энергии сцепления НЖК с твердой поверхностью определяется, очевидно, стерическим, дисперсионным и полярным факторами.

IV. АНИЗОТРОПНЫЕ ОРИЕНТИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ

Для создания жидкокристаллических образцов с гомогенной (планарной или наклонной) ориентацией недостаточно обеспечить расположение молекул НЖК под определенным углом к поверхности подложки; необходимо еще придать поверхности анизотропные свойства, чтобы при взаимодействии с ней молекулы НЖК «выстраивались» вдоль одного заданного направления. Для этого обычно используют подложки с определенным рельефом поверхности (как правило, в виде канавок и валиков), а также пленки с упорядоченной молекулярной структурой.

Методы создания анизотропии поверхностных свойств подложки для реализации различных углов наклона директора к поверхности (угол β , см. рис. 1) приведены в табл. 4. Гомогенная ориентация НЖК параллельно поверхности ($\beta=0$) наблюдается на неорганических пленках, полученных «косым» напылением при углах ψ между направлением потока частиц и подложкой в пределах $15^\circ < \psi < 45^\circ$, на пленках ПАВ с упорядоченной молекулярной структурой, на фотолитографических решетках. Малые углы наклона директора $0^\circ < \beta < 5^\circ$ реализуются при натирании поверхности, двойном косом напылении и ионном травлении подложки; средние значения β — при косом напылении окислов кремния или германия под малыми углами к поверхности подложки. Наконец, углы β , близкие к 90° , получают при обработке натертых или напыленных пленок с помощью ПАВ, используемых для гомеотропной ориентации, а также при косом напылении Al_2O_3 или CaF_2 , на фторуглеродных пленках, полимеризованных в плазме, и на поверхностях, обработанных ПАВ с короткими алкильными цепочками.

1. Поверхности с ориентирующим микрорельефом

Одним из наиболее распространенных методов создания гомогенной ориентации НЖК является натирание подложки мягкой тканью, бумагой, щетками [176, 177]. Этот метод был модифицирован в работе [178], авторы которой предложили полировать подложку в одном направлении алмазной пастой. Изучение поверхности методом электронной микроскопии показало, что при этом образуется система параллельных валиков и канавок шириной ~ 1 мкм. Однако натирание химически разнородной поверхности может приводить к неоднородности ориентации на различных участках подложки с рисунком электродов и к слабой термо- и влажностойкости ориентирующего покрытия. Полирование защитного слоя

SiO_2 , нанесенного поверх электродов, позволяет получать более однородную ориентацию НЖК с углом наклона директора $\beta \approx 0,05^\circ$ [149].

Высокоупорядоченной гомогенной ориентации на больших площадях можно достичь, натирая органические покрытия, поверхностные свойства которых способствуют планарной ориентации НЖК (см. табл. 2). Угол наклона директора, реализующийся на натертых поверхностях, зависит от типа НЖК, материала ориентирующего слоя и давления натирающего устройства и колеблется от $0,2\text{--}0,3$ [149] до $3\text{--}4^\circ$ [151].

Для создания ориентирующего микрорельефа поверхности в последнее время предложено также множество других методов, например ионное травление диэлектрической пленки [154], сканирование электронным или лазерным лучом [179], использование литографических способов [180—182]. Однако все эти методы достаточно сложны для промышленного использования, поэтому наиболее технологичным методом достижения гомогенной ориентации НЖК благодаря простоте, высокой производительности и дешевизне остается натирание полимерных пленок.

2. Напыленные неорганические пленки

При вакуумном напылении металлов, их окислов и фторидов под малыми углами к поверхности подложки образуются тонкие пленки с анизотропной структурой. Предложение об использовании таких пленок для гомогенной ориентации НЖК [183] породило большое количество работ, посвященных изучению их ориентирующей способности [139—145, 155—164, 184—190]. В качестве материалов для получения напыленных пленок опробованы, например, Au , SiO , GeO , Al_2O_3 , MgF_2 , CaF_2 , а также другие металлы, окислы и фториды; большинство из них при нормальном напылении на подложку ориентируют молекулы НЖК планарно с произвольным азимутом.

Зависимость поверхностной структуры напыленных пленок и их ориентирующих свойств от угла между пучком и подложкой при напылении подробно рассмотрена в работах [140, 187—190]. При падении напыляемых частиц под углами $15^\circ < \psi < 45^\circ$ к подложке ее поверхность представляет собой систему островков, которые вытянуты в направлении, перпендикулярном плоскости, содержащей нормаль к поверхности и направление напыления [140]. Такая поверхность ориентирует НЖК гомогенно, так что $\beta = 0$ и директор совпадает с направлением длинной оси островков. При $\psi < 15^\circ$ поверхностный рельеф ориентирующей пленки состоит из плотно прилегающих друг к другу несимметричных столбиков, форма и размеры которых зависят от материала пленки и ее толщины; на таких подложках молекулы НЖК ориентируются под углом $\beta = 20\text{--}30^\circ$ в плоскости падения напыляемых частиц [163, 187, 188].

Для получения малых углов наклона директора НЖК к поверхности предложено проводить процесс напыления в две стадии: сначала под углом $\psi = 30^\circ$, затем под очень малым углом ($\leq 5^\circ$) в направлении, перпендикулярном направлению первого напыления (или в обратном порядке) [155—159]. При этом значение β зависит от толщины второго слоя, которая должна быть очень малой ($\sim 4 \text{ \AA}$), так как предполагается, что для введения асимметрии вдоль канавок, образующихся при первом напылении, необходимо нанести не сплошную пленку, а отдельные асимметричные островки [156].

Следует отметить, что напыленные пленки CaF_2 [173] и Al_2O_3 [172] в отличие от пленок других фторидов и окислов ориентируют НЖК почти гомеотропно с различным отклонением от $\phi = 0$ в зависимости от угла напыления.

Для осаждения тонких анизотропных пленок могут быть использованы также высокочастотные плазменные реакторы [79, 80, 146, 147]. Гомогенная ориентация НЖК с $\beta = 0$ наблюдается на подложках, обработанных под углом $50\text{--}70^\circ$ потоком плазмы, содержащей свободные радикалы аргона, кислорода и кремнийорганических соединений.

Основным недостатком вакуумных методов является неоднородность ориентации НЖК на подложках сравнительно большого размера из-за различия углов напыления по отношению к разным участкам пластины. Ввиду сложности реализации малых углов наклона директора метод ко-сого напыления используется чаще всего лишь при изготовлении индикаторных устройств небольших размеров, работающих в статическом режиме, в тех случаях, когда требуется высокая термо- и влагостойкость ориентирующих слоев.

3. Пленки ПАВ с упорядоченной молекулярной структурой

Пленки ПАВ, образующиеся при вытягивании подложек из растворов по методу Лэнгмюра — Блоджетт, могут обладать анизотропными поверхностными свойствами за счет упорядоченной молекулярной структуры и ориентировать НЖК гомогенно с углом наклона директора $\beta = 0$. В качестве таких ПАВ описаны полимерные молекулы вытянутой формы, способные химически связываться с подложкой: ПВС [191], полиметилсилоксан [84], поли(2-метил-5-винилпиридинийбутил)бромид [46].

В присутствии дихроичного красителя слои органических полимеров с молекулами, расположенными так, что их длинные оси почти параллельны друг другу, обладают не только ориентирующими, но и поляризующими свойствами и могут быть использованы в качестве внутренних поляроидов в жидкокристаллических индикаторах. Так, анизотропия поверхностных и оптических свойств слоев ПВС с красителем достигается при направленном вытягивании из раствора или при сдвиговой деформации с помощью скребка [192, 193]. Ориентирующая поляризующая пленка образуется также при нанесении геля дихроичного красителя с последующим центрифугированием или механической деформацией слоя параллельно поверхности подложки с помощью вспомогательной пластины [194]. Использование внутренних поляроидов пока не позволяет добиться высокой степени поляризации света и однородной ориентации НЖК на подложках большой площади, но тем не менее открывает возможность упрощения конструкции индикатора и защиты поляроидов от неблагоприятного воздействия внешней среды.

Таким образом, все описанные методы создания анизотропных покрытий позволяют реализовать практически любую однородную наклонную ориентацию НЖК.

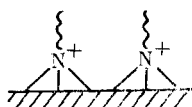
V. МЕХАНИЗМЫ ОРИЕНТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Уже в первых работах по созданию однородно ориентированных образцов было высказано предположение об определяющей роли физико-химических сил в механизме ориентации НЖК на твердой поверхности. На основе экспериментальных наблюдений Фридель [20] еще в 1922 г. пришел к заключению, что НЖК ориентируется на подложке гомеотропно, если его молекулы не взаимодействуют с твердой поверхностью, и планарно — при наличии какого-либо физико-химического взаимодействия. В работе [177] гомогенная ориентация НЖК на подложках, натертых кожей, бумагой, тканью, объясняется дипольным взаимодействием молекул жидкого кристалла с органическими примесями, переносимыми на поверхность при натирании. Последующие исследования позволили уточнить эти выводы, однако полное понимание ориентирующего действия подложки все еще не достигнуто. Это связано как с недостаточной теоретической разработкой физической химии поверхности, так и с экспериментальными трудностями, вызванными неопределенностью структуры подложек, отсутствием надежных методик измерения поверхностной энергии и энергии сцепления НЖК с подложкой, загрязнениями жидкокристаллического материала продуктами разложения и другими причинами.

Нематические жидкие кристаллы имеют, как правило, молекулы вытянутой формы длиной ~ 20 Å, содержащие алкильные цепочки, алкокси-, циано-, азокси- и другие полярные группы, поэтому межмолекулярное взаимодействие с твердой поверхностью может осуществляться за счет как дисперсионных, так и полярных сил (взаимодействия типа диполь — диполь, диполь — индуцированный диполь), водородных и других связей. Следует учитывать и стерические факторы, а если на поверхности подложки создается определенный рельеф, то существенную роль играют также анизотропно-упругие силы.

1. Стерическая модель

Исследования межмолекулярного взаимодействия НЖК с твердой поверхностью были стимулированы сообщениями об ориентирующем влиянии ПАВ, адсорбированных подложкой [22—25]. Одна из первых моделей [27, 43] учитывала только стерические факторы, предполагая, что молекулы ПАВ с длинной алкильной цепочкой располагаются перпендикулярно поверхности за счет электростатического взаимодействия с полярной поверхностью подложки, как, например, в случае гексадецилтриметиламмонийбромида $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ (ГМАБ):



Стерические факторы при этом благоприятствуют выстраиванию длинных молекул НЖК параллельно алкильным цепочкам, т. е. гомеотропной ориентации. Очевидно, такой подход имеет лишь частное значение.

2. Критерий Крига и Кметца

Первая попытка термодинамического объяснения ориентации НЖК на твердой поверхности была предпринята Кригом и Кметцем [15]. Они предложили в качестве меры свободной энергии, определяющей относительную вероятность возникновения гомеотропной ориентации по сравнению с планарной, использовать разность поверхностных энергий подложки и жидкого кристалла $\gamma_t - \gamma_{jk}$. При $\gamma_t < \gamma_{jk}$ межмолекулярные силы внутри НЖК оказываются больше сил поверхностного взаимодействия, жидкий кристалл не смачивает подложку и ориентируется гомеотропно. В случае, когда $\gamma_t > \gamma_{jk}$, силы сцепления с поверхностью преобладают, НЖК смачивает подложку и ориентируется планарно.

Теоретические основы такого подхода сформулированы в работе [33]. Если между НЖК и подложкой действуют только дисперсионные силы, то энергия адгезии W_a может быть записана в виде соотношения Фоукса [195]:

$$W_a = 2(\gamma_{jk}\gamma_t)^{1/2} \quad (2)$$

Равновесный угол ϕ между директором и нормалью к поверхности соответствует условию минимума межфазного поверхностного натяжения, выражаемого в виде: $\gamma_{тж}(\phi) = \gamma_t + \gamma_{jk}(\phi) - 2(\gamma_{jk}(\phi)\gamma_t)^{1/2}$. Простейший расчет показывает, что гомеотропная ориентация реализуется при $\gamma_t < \gamma_{jk}(0)$, наклонная — при $\gamma_{jk}(0) < \gamma_t < \gamma_{jk}(\pi/2)$, планарная — при $\gamma_t > \gamma_{jk}(\pi/2)$, что соответствует критерию Крига и Кметца.

Ввиду трудности экспериментального определения поверхностной энергии подложки γ_t для характеристики энергетического состояния ориентирующей поверхности было предложено использовать критическую поверхностную энергию $\gamma_{кр}$ [3]. Величину $\gamma_{кр}$ находят экстраполяцией результатов измерений краевых углов смачивания θ для неполярных жидкостей с известными значениями $\gamma_{jk} > \gamma_{кр}$ до $\theta = 0^\circ$ [196]. Этот эмпирический критерий получил большое распространение и впоследст-

ви неоднократно подвергался проверке [28, 42—45, 76, 197]. Величина $\gamma_{кр}$, однако, не является фундаментальным свойством твердого тела и зависит от природы жидкостей, присутствия на поверхности адсорбированных слоев, относительной влажности. Показано, что критическая поверхностная энергия определяется дисперсионным вкладом в поверхностную энергию подложки ($\gamma_{кр} = \gamma_t^n$) и может быть использована для характеристики только неполярных поверхностей [198]. Поэтому экспериментально наблюдаемые типы ориентации далеко не всегда соответствуют правилу Крига и Кметца [7, 28, 42—45]. Последующие работы показали, что эта модель является только частным случаем более общего механизма ориентации.

3. Полярное взаимодействие НЖК — подложка

Полярное взаимодействие молекул НЖК с заряженной твердой поверхностью более сложно для теоретического описания, чем дисперсионное, однако его необходимо учитывать при рассмотрении механизмов ориентации. Важность учета полярных сил показана в работах [43—45], авторы которых провели систематическое изучение ориентации МББА на поверхностях с различной поверхностной плотностью молекул адсорбированного ГМАБ. На чистой стеклянной подложке молекулы МББА располагаются параллельно поверхности за счет дипольного взаимодействия. При увеличении плотности адсорбированных на стекле молекул ориентирующего агента электростатическое поле подложки экранируется. Наконец, при максимальной плотности молекул ГМАБ остается только дисперсионная составляющая энергии адгезии МББА и его молекулы ориентируются перпендикулярно поверхности.

Таким образом, при описании поверхностного взаимодействия двух фаз с помощью уравнения (1) следует учитывать, что все члены этого уравнения состоят из дисперсионной и полярной составляющих: $W_a = W_a^n + W_a^p$; $\gamma_i = \gamma_i^n + \gamma_i^p$; $d_i + p_i = 1$, где $d_i = \gamma_i^n / \gamma_i$, $p_i = \gamma_i^p / \gamma_i$ — относительные вклады дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии, $i = ж$ или $т$. Величина γ_i^n в свою очередь складывается из следующих основных компонентов: $\gamma_i^n = \gamma_i^{nn} + \gamma_i^{np} + \gamma_i^p$, где γ_i^{nn} учитывает диполь-дипольное взаимодействие, γ_i^{np} — взаимодействие типа диполь — индуцированный диполь, γ_i^p — водородные и другие связи на поверхности.

Полная энергия адгезии может быть записана как сумма дисперсионной составляющей вида (2) ($W_a^n = 2(\gamma_t^n \gamma_{ж}^n)^{1/2}$) и полярной составляющей, для которой предложены различные выражения. Так, авторы [46] используют выражение W^p через электростатическое поле подложки E : $W_a^p = E\delta\mu$, где δ — число молекул НЖК на единице площади поверхности, μ — эффективный дипольный момент молекул НЖК, зависящий от их ориентации. Другое выражение для полной энергии адгезии с учетом полярных факторов предложили Джирифалко и Гуд [199]: $W_a = 2\Phi(\gamma_t \gamma_{ж})^{1/2}$, где Φ — параметр взаимодействия. В случае, когда полярные силы отсутствуют, $\Phi = 1$, это выражение совпадает с соотношением Фоукса (2), и для оценки степени ориентации НЖК на твердой подложке может быть использован критерий Крига и Кметца. Если между молекулами НЖК и подложкой из всех видов полярного взаимодействия преобладает диполь-дипольное, то параметр Φ может быть выражен через средние геометрические соответствующих компонент поверхностной энергии [200]:

$$\Phi = (p_t p_{ж})^{1/2} + (d_t d_{ж})^{1/2} \quad (3)$$

при этом $W_a^n = 2(\gamma_t^n \gamma_{ж}^n)^{1/2}$. Эмпирически показано, что во многих случаях для расчета величины W^p может быть также использовано гармоническое приближение [46, 200], приводящее к выражению: $W_a^n = 4\gamma_t^n \gamma_{ж}^n / (\gamma_t^n + \gamma_{ж}^n)$.

4. Модели ориентации на основе уравнения Джирифалко — Гуда — Фоукса

В целом ряде работ [60, 137, 138, 201—203] рассматриваются модели ориентации НЖК на твердой поверхности, использующие уравнение Джирифалко — Гуда — Фоукса [199]: $\gamma_{тж} = \gamma_t + \gamma_j - 2\Phi(\gamma_j \gamma_t)^{1/2}$ или после подстановки выражения (3) для параметра Φ :

$$\gamma_{тж}(\varphi) = \{[\gamma_j^d(\varphi)]^{1/2} - (\gamma_t^d)^{1/2}\}^2 + \{[\gamma_j^n(\varphi)]^{1/2} - (\gamma_t^n)^{1/2}\}^2 \quad (4)$$

При этом зависимость γ_j от угла φ ориентации НЖК записывается в форме, предложенной Парсоном [204]:

$$\gamma_j^d(\varphi) = \gamma_j^d(0) + \Delta\gamma_j^d \sin^2 \varphi \quad (5)$$

$$\gamma_j^n(\varphi) = \gamma_j^n(0) + \Delta\gamma_j^n \sin^2(\varphi + \theta_p)$$

Используются также аналогичные зависимости $\gamma_j(\varphi)$, $p_j(\varphi)$ [201]. Здесь $\Delta\gamma_j^{d,n} = \gamma_j^{d,n}(\pi/2) - \gamma_j^{d,n}(0)$ — величины анизотропии дисперсионного и полярного вкладов в поверхностную энергию НЖК на границе с вакуумом, параметр θ_p учитывает возможное несовпадение направления дипольного момента молекул НЖК и директора.

Полярная энергия сцепления $W_\varphi = \gamma_{тж}(\pi/2) - \gamma_{тж}(0)$, рассчитанная по уравнениям (4), (5) для МББА ($\gamma_j^d(0) = 29$ мДж/м², $\gamma_j^n(0) = 9$ мДж/м² [205], $\Delta\gamma_j^d = \Delta\gamma_j^n = 4,5 \cdot 10^{-2}$ мДж/м² [32]), на поверхностях, обработанных кремнийорганическими ПАВ, составляет 20—54 мДж/м² [138], что согласуется с измеренными величинами (см. табл. 4). Экспериментальное определение азимутальной энергии сцепления $W_\alpha = \gamma_{тж}(\pi/2) - \gamma_{тж}(0)$ по уравнению (4) для гептилцианобифенила на натертых поверхностях приводит к значениям $4 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ мДж/м², а на пленках SiO₂, напыленных под углом $\psi = 30^\circ$, — к величине $8,8 \cdot 10^{-2}$ мДж/м² [206] (см. выше табл. 5).

Равновесный угол φ может быть рассчитан из условия минимума межфазной энергии: $\partial\gamma_{тж}/\partial\varphi = 0$. Результаты расчета предложено представлять на так называемых ориентационных диаграммах, где каждая точка соответствует подложке с определенными значениями γ_t , p_t [201]. Ориентация молекул НЖК на такой поверхности характеризуется положением этой точки относительно граничных линий, рассчитанных из уравнений (4), (5) для $\varphi = 0$ и $\varphi = \pi/2$ (рис. 2, а).

Вид ориентационной диаграммы зависит от значений параметров НЖК: $\gamma_j^n(0)$, $\gamma_j^d(0)$, $\Delta\gamma_j^n$, $\Delta\gamma_j^d$. Так, на рис. 2, б, в представлены ориентационные диаграммы для МББА, рассчитанные по данным работ [201] и [137]. Существенная разница в точности предсказаний типа ориентации объясняется различием в точности оценки величин молекулярных параметров МББА и главным образом в знаке $\Delta\gamma_j^n$. Экспериментальные наблюдения ориентации МББА на различных подложках, проведенные в работах [137, 138], лучше согласуются с ориентационной диаграммой, приведенной на рис. 2, в.

Описанный пример наглядно демонстрирует трудности использования ориентационных диаграмм, связанные с отсутствием надежных методик измерения компонентов поверхностных энергий как для НЖК, так и для твердой поверхности. Даже измерение поверхностной энергии НЖК такими известными способами, как методы пластины Вильгельми, лежащей капли, капиллярного поднятия, приводят к разбросу величин γ_j для одного и того же материала до 30%. Это может быть вызвано как неравновесными условиями при измерениях, так и наличием примесей в НЖК. Величина γ_j для различных НЖК составляет от 25 до 40 мДж/м² [7, 207—211].

Экспериментальные данные по определению анизотропии поверхностного натяжения $\Delta\gamma_j$ представлены в литературе лишь для двух НЖК: $4,5 \cdot 10^{-2}$ мДж/м² [32] для МББА, $5 \cdot 10^{-3}$ мДж/м² для пентилцианобифенила [134]. Следует отметить, что такая малая величина $\Delta\gamma_j$ соответст-

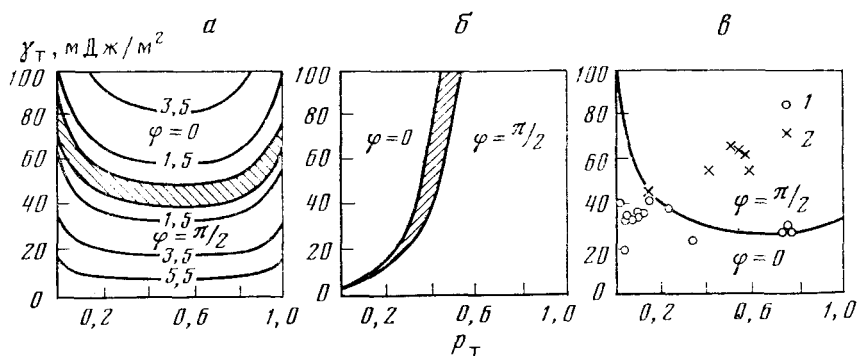


Рис. 2. Ориентационные диаграммы для угла φ : а — для модельных НЖК с параметрами $\gamma_{\text{ж}}(\pi/2)=40$ мДж/м², $\gamma_{\text{ж}}(0)=50$ мДж/м², $p_{\text{ж}}(0)=p_{\text{ж}}(\pi/2)=0,5$; б — для МББА по данным [201]: $\gamma_{\text{ж}}(\pi/2)=29,1$ мДж/м², $\gamma_{\text{ж}}(0)=28,1$ мДж/м², $p_{\text{ж}}(\pi/2)=0,29$, $p_{\text{ж}}(0)=0,34$; в — для МББА по данным [138]: $\gamma_{\text{ж}}^{\text{л}}(0)=29$ мДж/м², $\gamma_{\text{ж}}^{\text{п}}(0)=9$ мДж/м², $\Delta\gamma_{\text{ж}}^{\text{л}}=\Delta\gamma_{\text{ж}}^{\text{п}}=0,045$ мДж/м² ($\gamma_{\text{ж}}(0)=\gamma_{\text{ж}}(\pi/2)=38$ мДж/м², $p_{\text{ж}}(\pi/2)=p_{\text{ж}}(0)=0,24$). Цифрами на кривых показаны значения $W_{\text{ф}}$ (мДж/м²); заштрихована переходная область с $0 < \varphi < \pi/2$. Экспериментальные точки по данным [138]: 1 — для $\varphi=0$, 2 — для $\varphi=\pi/2$

уется практическому отсутствию на ориентационной диаграмме переходной области с $0 < \varphi < \pi/2$.

Определение поверхностной энергии твердой поверхности представляет еще большую трудность, так как она не может быть измерена непосредственно. Кроме того, структура поверхности подложки, как правило, не определена и зависит от условий получения, термообработки и очистки подложек. Например, неконтролируемая адсорбция паров жидкости уменьшает значение межфазной свободной энергии на границе твердая поверхность — вакуум на некоторую величину: $\gamma_{\text{тв}} = \gamma_{\text{т}} - \pi_0$. Из-за отсутствия экспериментальных данных значением π_0 обычно пренебрегают, считая его малым по сравнению с $\gamma_{\text{т}}$ и $\gamma_{\text{ж}}$. Вместе с тем, по данным [8], отношение $\pi_0/\gamma_{\text{ж}}$ составляет 0,1—0,3 для полярных жидкостей, так что указанное допущение не всегда корректно.

Таким образом, для правильного представления физико-химического взаимодействия НЖК с твердыми поверхностями необходимы дальнейшие экспериментальные исследования в этом направлении, поскольку только они могут показать практическую значимость описанных выше моделей.

5. Ориентация НЖК на сколах монокристаллов

Этот аспект взаимодействия НЖК с твердой поверхностью в настоящее время изучен мало, хотя первые эксперименты по ориентации *n*-азоксианизола на свежих сколах кристаллов NaCl были проведены еще в начале века. Показано, что слой НЖК на поверхности скола монокристалла разбивается на отдельные области, внутри которых директор ориентирован в некоторых случаях вдоль простых кристаллографических направлений: например, для грани (001) кристалла NaCl это направления [110] или $[\bar{1}\bar{1}0]$ [9]. В общем случае ориентация директора в плоскости скола зависит от симметрии монокристалла [212], а для сегнетоэлектриков — также от направления вектора спонтанной поляризации и от диэлектрической анизотропии НЖК [213].

Изучение особенностей ориентации жидких кристаллов на сколах монокристаллов различной структуры должно внести дополнительный вклад в понимание механизмов физико-химического взаимодействия НЖК с твердой поверхностью.

6. Упругое взаимодействие НЖК с текстурированной поверхностью

Для более полного учета ориентирующего воздействия подложки необходимо кроме сил физико-химической природы рассматривать и анизотропно-упругие силы в слое НЖК. Простое объяснение гомогенной

Азимутальная энергия сцепления НЖК с различными анизотропными поверхностями

Материал поверхности подложки	Метод создания анизотропии поверхности	Характеристики рельефа поверхности		W_a , мДж/м ²		НЖК	Ссылки
		A , Å	λ , Å	расчет	эксперимент		
Стекло	натирание	—	—	—	$7 \cdot 10^{-2}$	МББА	[215]
То же	то же	—	—	—	$4 \cdot 10^{-2}$	ЦБФ	[206]
SiO ₂	»	—	—	—	$1 \cdot 10^{-2}$	ЦБФ	[206]
ПВС	»	—	—	—	$5 \cdot 10^{-2}$	ЦБФ	[206]
Стекло	полирование алмаз- ной пастой	10	200	$8 \cdot 10^{-2*}$	—	—	[214]
То же	косое напыление SiO _x	100	200	$1,0^*$	$6 \cdot 10^{-1}$	МББА	[140]
»	то же	—	—	—	$8,8 \cdot 10^{-2}$	МББА	[206]
»	дифракционные ре- шетки	250	3200	$1,2 \cdot 10^{-4*}$	—	—	[180]
»	то же	1700—2500	3300—8300	$10^{-4}—10^{-5*}$	—	—	[11]
»	вытягивание из раст- вора C ₇ H ₁₅ NH ₂	—	—	—	$5 \cdot 10^{-2}$	МББА	[33]
»	обработка (CH ₃) ₃ SiCl	—	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$	МББА	[216]
»	без специальной обработки	—	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$	МББА	[217]
Кварц	то же	—	—	10^{-2}	—	ЦБФ	[218]
То же	»	—	—	$3 \cdot 10^{-2}$	—	ПАА	[218]

* Расчет по формуле (6).

ориентации НЖК на поверхностях, имеющих рельеф в виде параллельных канавок, предложено в работах [178, 214]. Оно основано на вычислении дополнительной упругой энергии ΔW , которой обладали бы молекулы НЖК вследствие деформации вблизи текстурированной поверхности, если бы они были ориентированы не параллельно, а перпендикулярно канавкам. В отсутствие других ориентирующих факторов ΔW есть азимутальная энергия сцепления W_a . Если рельеф поверхности описывается синусоидой с амплитудой A и длиной волны λ , то величина этой энергии в предположении сильного сцепления НЖК с подложкой определяется выражением:

$$\Delta W = 2\pi^3 k A^2 / \lambda^3 \quad (6)$$

где k — упругая постоянная НЖК.

Значения энергии сцепления W_a , вычисленные по формуле (6) для различных анизотропных поверхностей, приведены в табл. 5. Видно, что имеется хорошее соответствие рассчитанных и экспериментально наблюдаемых величин W_a , причем напыленные под углом пленки за счет более тонкой текстуры позволяют получать энергию сцепления на порядок выше, чем натертые поверхности.

Небольшой наклон молекул НЖК на натертых подложках может быть, по-видимому, объяснен асимметричной формой канавок, возникающей при неравномерном механическом воздействии [151]. Минимизация энергии упругой деформации на напыленных пленках приводит к различным углам наклона директора в зависимости от параметров рельефа поверхности пленок [139, 188].

Согласно упругому механизму ориентации, азимутальную энергию сцепления НЖК с подложкой можно регулировать, изменяя амплитуду и длину волны поверхностного рельефа. Однако конкуренция анизотропных сил физико-химической природы и анизотропно-упругих сил может привести к тому, что ориентация молекул НЖК вдоль канавок не реализуется. Так, если при заливке рабочей ячейки поток жидкокристаллического материала направлен перпендикулярно канавкам, наблюдается отклонение направления директора от направления канавок на угол, тем больший, чем шире канавки и, следовательно, чем меньше величина

ΔW . Энергия сцепления W_α НЖК с поверхностью пленок ПАВ, имеющих упорядоченную молекулярную структуру, того же порядка, что и величина ΔW для натертых поверхностей (см. табл. 5). Такое совпадение приводит, в частности, к тому, что натирание вытянутых полимерных пленок в направлении, не совпадающем с направлением длинной оси молекул полимера, вызывает нарушение ориентации НЖК [93]. Существование анизотропии поверхностной энергии напыленных [206, 219] и натертых [206] пленок также свидетельствует о необходимости учитывать физико-химические свойства подложки наряду с геометрией ее поверхности.

Таким образом, межфазное взаимодействие НЖК с твердой поверхностью определяет такие характеристики, как полярный угол φ и полярная энергия сцепления W_φ , а направление директора α и азимутальная энергия сцепления W_α задаются как анизотропно-упругими силами, связанными с геометрией поверхности подложки, так и анизотропными силами физико-химической природы.

VI. ПРИМЕРЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В технологии изготовления жидкокристаллических дисплеев при выборе метода ориентации НЖК, реализующего нужный угол наклона директора, необходимо учитывать такие факторы, как химическая структура НЖК, состав стекла, используемого для подложки, технологические промежуточные слои, размеры подложки, температурный режим последующих операций. Очень важную роль играет правильный выбор способа очистки поверхности. Для исключения влияния щелочных ионов, диффундирующих из стекла, желательно использовать подслон из окисного или полимерного материала. Ниже приведены некоторые примеры технологических процессов создания различных типов ориентации.

1. Гомогенная ориентация НЖК

Нанесение пленок ПВС с упорядоченной молекулярной структурой (по методу Лэнгмюра — Блоджетт). Стекланные пластины с рисунком электродов покрывают окисью кремния, отмывают в ультразвуковой ванне с перекисноаммиачной смесью, промывают деионизованной водой, сушат центрифугированием. Ванну с подвижным барьером заполняют водным раствором ПВС (0,03 масс.%) и погружают в нее кассеты с пластинами. С помощью подвижного барьера на поверхности воды создают ориентированный монослой молекул ПВС и вытягивают кассету из раствора, затем проводят термообработку пластин при 150°С в течение 20 мин. Реализуемый угол наклона $\beta = 0 \pm 0,5^\circ$, директор ориентирован вдоль направления, перпендикулярного направлению вытягивания. Ориентирующая способность пленок сохраняется до 160°С [191].

Натирание полиимидных пленок. Стекланные пластины с рисунком электродов отмывают в горячей хромовой смеси, промывают водой, затем обрабатывают водным раствором γ -аминопропилтриэтоксисилана (0,1 масс.%) и высушивают центрифугированием. Раствор полипиромеллитамидокислоты в диметилформамиде (5 масс.%) наносят на пластины погружением с последующим центрифугированием при 3000 об/мин, пластины последовательно выдерживают при 80, 130 и 300°С по 0,5 ч. Образующуюся полиимидную пленку натирают капроновыми щетками; реализуемый угол наклона директора $\beta \simeq 1-3^\circ$, директор ориентирован вдоль направления натирания. Ориентирующая способность пленки сохраняется до 450°С [95, 103].

Косое напыление монооксида германия. На стекланные пластины, отмытые по одной из описанных технологий, напыляют пленку монооксида германия толщиной 200—250 Å при температуре источника 800—850°С и давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Па под углом $\psi = 30-50^\circ$ к поверхности подложки.

Реализуемый угол наклона директора $\beta=0^\circ$, директор перпендикулярен направлению пучка напыляемого вещества. Пленка сохраняет ориентирующую способность до 450°C [145].

2. Наклонная ориентация НЖК

Напыление монооксида германия. Напыление GeO в условиях, описанных в предыдущем примере, под углом $5\text{--}8^\circ$ к поверхности подложки позволяет реализовать угол наклона директора $\beta=25\text{--}35^\circ$ [145].

Двойное косое напыление окиси кремния. Поверх пленки окиси кремния толщиной $200\text{--}300\text{ \AA}$, напыленной под углом 5° к поверхности подложки, после поворота подложки на 90° относительно нормали к поверхности напыляют вторую пленку толщиной $\sim 10\text{ \AA}$ под углом $\psi=30^\circ$; температура источника $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$, давление 10^{-2} Па. Реализуемый угол наклона директора $\beta=0\text{--}30^\circ$; ориентирующая пленка выдерживает нагревание до 500°C [159].

Обработка напыленных пленок GeO или SiO раствором лецитина. Пластины, обработанные по одному из способов, описанных в предыдущих примерах, погружают в спиртовой раствор лецитина (1 масс. %), затем высушивают при 80°C в течение 30 мин. Реализуемый угол наклона β увеличивается до $60\text{--}90^\circ$, азимутальная ориентация сохраняется; ориентация не изменяется при нагревании до 200°C [7].

3. Гомеотропная ориентация НЖК

Нанесение мультислоев α -цетилакриловой кислоты по методу Лэнгмюра — Блоджетт. Стеклообразные пластины с рисунком электродов отмывают в горячей хромовой смеси, промывают в воде и высушивают на центрифуге. Затем пластины погружают в ванну (размером $60\times 15\times 8\text{ см}$), заполненную деионизованной водой, на поверхность которой подают $0,1\text{ см}^3$ 0,1%-ного раствора α -цетилакриловой кислоты в гептане. С помощью подвижного барьера на поверхности воды формируют ориентированный монослой α -цетилакриловой кислоты, поверхностное натяжение воды при этом уменьшается с 71 до 40 мДж/м^2 . Пластины вытягивают из ванны, перемещая барьер так, чтобы поверхностное натяжение воды оставалось постоянным. Затем пластины выдерживают при 110°C в течение 10 мин. Ориентирующие свойства слоя сохраняются до 200°C [191].

Обработка подложек карбоксилатнохромовыми комплексами. Стеклообразные пластины с рисунком электродов отмывают, как и в предыдущем примере, затем погружают в раствор стеарилхлорида хрома (хромола-на) в изопропиловом спирте (0,1 масс. %) на 30—40 с и выдерживают при 120°C в течение 20 мин. Ориентирующая способность слоя сохраняется до 400°C [50].

4. Взаимосвязь параметров ориентации и электрооптических характеристик НЖК

Выбор того или иного типа ориентации НЖК в жидкокристаллических дисплеях осуществляется в зависимости от используемого электрооптического эффекта, свойств применяемых НЖК, требуемых параметров и конструкции прибора. Так, при реализации В-эффекта, эффекта «гость — хозяин» (с использованием красителей), холестерико-нематического перехода в тонких слоях требуется исходная гомеотропная ориентация. Гораздо чаще, однако, применяют электрооптические эффекты, предполагающие задание исходной гомогенной ориентации с $\beta=0$, особенно твист-структуры, при которой азимутальные направления директора у верхней и нижней подложек составляют некоторый угол, обычно близкий к $\pi/2$.

Параметры ориентации, особенно начальный угол наклона директора, оказывают существенное влияние на электрооптические характери-

стики НЖК. Так, с увеличением отклонения от $\varphi=0$ или $\varphi=\pi/2$ уменьшаются пороговые и управляющие напряжения и улучшается быстродействие; однако одновременно с этим несколько ухудшаются контраст изображения и крутизна вольт-контрастной характеристики [142, 220—221], а для дисплеев на твист-эффекте значительно снижается и диапазон углов наблюдения [143]. В то же время использование строго гомогенной или гомеотропной ориентации может приводить к появлению различных дефектов изображения, вызванных равновероятностью поворота директора в противоположных направлениях под действием электрического поля [148, 149, 222], а также искривлением линий напряженности поля на краях электродов [149, 152]. Поэтому при изготовлении дисплеев стремятся к достижению небольшого (на $1-5^\circ$) отклонения директора от $\varphi=0$ или $\varphi=\pi/2$.

Интересную возможность достижения оптимальных электрооптических характеристик демонстрируют ориентационные эффекты в условиях слабого сцепления НЖК с твердой поверхностью [133, 223—225]. Уменьшение энергии сцепления W_ϕ способствует не только снижению порогового напряжения и времени отклика, но и увеличению крутизны вольт-контрастной характеристики, что в целом позволяет увеличить информационную емкость дисплеев. Для твист-эффекта реализация этого варианта осложняется дополнительным требованием высокого значения сцепления W_α по сравнению с объемной энергией закручивания, чтобы подложки могли удерживать твист-деформацию НЖК.

* * *

Таким образом, интенсивное изучение ориентации НЖК привело к сокращению разрыва между теоретическими исследованиями в области физической химии поверхности и прикладными разработками жидкокристаллических устройств. Имеющиеся к настоящему времени методики позволяют целенаправленно осуществлять достаточно надежную ориентацию НЖК различных типов. Вместе с тем полное понимание механизмов ориентации пока не достигнуто. В ближайшие годы в центре внимания исследователей должны, по-видимому, оказаться вопросы взаимодействия НЖК с твердой поверхностью. В частности, особый интерес представляет изучение электрооптических эффектов в НЖК в условиях его слабого сцепления с поверхностью с целью разработки способов достижения оптимальных характеристик индикаторных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фредерикс В., Золина В. ЖРФХО. Сер. физ., 1930, т. 62, № 5, с. 457.
2. Фредерикс В., Цветков В. Докл. АН СССР, 1935, т. 4, № 3, с. 123.
3. Кан Ф., Тейлор Г., Шонхорн Г. Тр. института инженеров электроники и радиотехники, 1973, т. 61, № 7 с. 28.
4. Курода К., Цумода И. Сэнъи гаккайси, 1979, т. 35, № 11, с. 25.
5. Goodman L. A. RCA Review, 1974, v. 35, № 3, p. 447.
6. Guyon E., Urbach W. In: Nonemissive Electrooptic Displays/Ed. by A. R. Kmetz, F. K. Willisen. New York — London: Plenum Press, 1976, p. 121.
7. Gognard J. Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1982, suppl. 1, p. 1.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 290.
9. Де Жен П. Физика жидких кристаллов, М.: Мир, 1977, с. 87.
10. Жидкие кристаллы/Под ред. С. И. Жданова. М.: Химия, 1979, с. 21.
11. Nakamura M., Ura M. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, № 1, p. 210.
12. Derzhanski A., Komitov L., Mihailov M. Krist. Technik, 1979, B. 14, № 2, S. 213.
13. Ohgawara M., Uchida T., Wada M. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1981, v. 74, № 1—4, p. 227.
14. Ohgawara M., Uchida T. Japan. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, № 3, p. L237.
15. Creagh L. T., Kmetz A. R. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1973, v. 24, № 1, p. 59.
16. Овсянников В. А. В сб.: Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев: Наукова думка, 1980, т. 31, с. 21.
17. Kahn F. J. Appl. Phys. Letters, 1972, v. 20, № 5, p. 199.
18. Schiekel M. F., Fahrnschon K. Ibid., 1971, v. 19, № 10, p. 391.
19. Ушида Т., Вада М. Дэнси цусин гаккай ромбунси, 1973, C56, № 1, с. 28; РЖЭлектроника, 1973, 7Б447.

20. Friedel M. G. Ann. Phys., IX Ser., 1922, v. 18, p. 273.
21. Uchida T., Watanabe T., Wada W. Japan. J. Appl. Phys., 1972, v. 11, № 10, p. 1559.
22. Haas W., Adams J., Flannery J. B. Phys. Rev. Letters, 1970, v. 25, № 9, p. 1326.
23. Пат. США 3871904 (1975); С. А., 1975, v. 83, 35762.
24. Пат. США 3687515 (1972); С. А., 1977, v. 77, 146264.
25. Helfrich W. Phys. Letters, A, 1971, v. 35, № 6, p. 393.
26. Ушида Т., Вада М. Дэси цусин гаккай ромбунси, 1974, С57, № 10, с. 351; РЖЭлектроника, 1975, 55562.
27. Hiltrop K., Stegemeyer H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, B. 82, S. 884.
28. Hiltrop K., Stegemeyer H. Mol. Cryst. Liquid Cryst. Letters, 1978, v. 49, № 2, p. 61.
29. Aneva N., Petrov A., Sokorov S., Stoylov S. P. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1980, v. 60, № 1—2, p. 1.
30. Hauck G., Komitor L., Derzhanski A., Koswig H. D. Cryst. Res. Techn., 1982, v. 17, № 7, p. 865.
31. Naemura S. Appl. Phys. Letters, 1978, v. 33, № 1, p. 1.
32. Naemura S. J. Phys., C3, 1979, t. 40, № 4, p. 514.
33. Porte G. J. Phys., 1976, t. 37, № 10, p. 1245.
34. Пат. США 3972589 (1976); С. А., 1977, v. 86, 36362.
35. Пат. ФРГ 2316864 (1973); С. А., 1974, v. 80, 31399.
36. Miller L. J., Grinberg J., Myer G. D., Smythe D. S. In: Liquid Crystals and Ordered Fluids/Ed. by J. E. Johnson, R. S. Porte. New York — London: Plenum Press, 1978, p. 513.
37. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982, с. 27.
38. Чистяков И. Т., Горина И. И., Вистинь Л. К. Кристаллография, 1977, т. 22, № 3, с. 598.
39. Пат. Японии 81-139578 (1981); С. А., 1982, v. 96, 208468.
40. Пат. Японии 81-147881 (1981); С. А., 1982, v. 96, 208475.
41. Haller I. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, № 4, p. 1400.
42. Haller I. Appl. Phys. Letters, 1974, v. 24, № 8, p. 349.
43. Proust J. E., Ter-Minassian-Saraga L., Guyon E. Solid. State. Communs, 1972, v. 11, № 9, p. 1227.
44. Proust J. E., Ter-Minassian-Saraga L. Compt. rend., 1973, t. C276, № 25, p. 1731.
45. Proust J. E., Ter-Minassian-Saraga L. J. Phys., C1, 1975, t. 36, № 3, p. 77.
46. Perez E., Proust J. E., Ter-Minassian-Saraga L. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1977, v. 42, p. 1177.
47. Nakano F., Sato M. Japan. J. Appl. Phys., 1976, v. 15, № 10, p. 1937.
48. Пат. США 3904797 (1975); С. А., 1976, v. 84, 24456.
49. Kuschel F., Demus D. Krist. Technik, 1980, B. 15, № 3, S. K28.
50. Matsumoto S., Kawamoto M., Kaneko N. Appl. Phys. Letters, 1975, v. 37, № 5, p. 268.
51. Matsumoto S., Mizunoya K., Nahagawa D., Kaneko N., Kawamoto M. J. Phys., C3, 1979, t. 40, № 4, p. 510.
52. Пат. США 3991241 (1976); С. А., 1977, v. 86, 180741.
53. Пат. США 3894793 (1975); РЖХим., 1976, 9Н372.
54. Пат. США 3894794 (1975); С. А., 1976, v. 84, 10946.
55. Пат. США 3910682 (1975); С. А., 1976, v. 84, 37336.
56. Пат. ФРГ 3150830 (1982); С. А., 1983, v. 98, 63381.
57. Pohl L., Feldman J. In: The Electrochemical Society, Fall Meeting. Extended Abstracts, Las Vegas, 1976, v. 76-2, p. 553.
58. Пат. ФРГ 2240864 (1974); С. А., 1974, v. 81, 25404.
59. Nakano F., Isogai M., Itoh R., Sotoh M., Kandoh I. Japan. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, № 8, p. 1371.
60. Лукьянченко Е. С., Козунов В. А., Григорьев В. И. Поверхность. Физика, химия, механика, 1983, № 10, с. 124.
61. Пат. ФРГ 2611453 (1977); С. А., 1978, v. 88, 113374.
62. Pohl L. Abstracts VI Int. Conf. on Liquid Crystals. Kent., 1976, K-13.
63. Пат. Франции 2253445 (1975); РЖХим., 1977, 1Б688.
64. Matsumoto S., Nakagawa D., Kaneko N., Mizunoya K. Appl. Phys. Letters, 1976, v. 29, № 2, p. 67.
65. Kahn F. I. Ibid., 1973, v. 22, № 8, p. 386.
66. Uchida T., Ishikawa K., Wada M. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1980, v. 60, p. 37.
67. Uchida T., Shishido C., Wada M. Electron. Communs. Japan, 1975, v. 58c, p. 224.
68. Lee L. H. J. Colloid Interface Sci., 1968, v. 27, № 4, p. 751.
69. Пат. Японии 81-143412 (1981); С. А., 1982, v. 96, 208474.
70. Пат. США 4151326 (1979); С. А., 1979, v. 91, 66365.
71. Пат. Японии 82-79915 (1982); С. А., 1983, v. 98, 44276.
72. Пат. Японии 82-114121 (1982); С. А., 1983, v. 98, 63383.
73. Пат. Японии 81-24320 (1981); С. А., 1981, v. 95, P88988.
74. Пат. Японии 81-70526 (1981); С. А., 1981, v. 95, P195226.
75. Dubois J. C., Gazard M., Zahn A. Appl. Phys. Letters, 1974, v. 24, № 7, p. 297.
76. Dubois J. C., Gazard M., Zahn A. J. Appl. Phys., 1976, v. 47, № 4, p. 1270.
77. Карасева И. А., Лебедев В. И., Соколова Т. П., Томилини М. Б. Опт.-мех. пром-сть, 1975, № 10, с. 47.
78. Пат. Японии 81-138718 (1981); С. А., 1982, v. 96, 190720.
79. Sprokel G. I., Gibson R. M. J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, № 4, p. 557.

80. *Sprokel G. J.* Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1977, v. 42, № 1—3, p. 233.
81. *Sprokel G. J., Gibson R. M.* In: The Electrochemical Society, Fall Meeting. Extended Abstracts. Las Vegas, 1976, v. 76-2, p. 557.
82. *Levine A. W., Kaganowicz G., Datta P.* Ibid., p. 559.
83. *Rousille L., Robert J. J.* Appl. Phys., 1979, v. 50, № 6, p. 3976.
84. Пат. Франции 2289931 (1976); С. А., 1977, v. 86, 98921.
85. Пат. США 3961843 (1976); РЖЭлектроника, 1977, 3Б579.
86. Пат. США 3963324 (1976); РЖЭлектроника, 1977, 2Б676.
87. Пат. США 3967882 (1976); РЖЭлектроника, 1977, 4Б561.
88. *Козловский С. А., Кошечев А. А., Анисимова Т. Н., Кулиев Р. Н., Клейнман И. А.* Труды ИРЕА, 1981, № 43, с. 114.
89. Пат. Японии 82-64211 (1982); С. А., 1983, v. 98, 44266.
90. Пат. Японии 81-135825 (1981); С. А., 1982, v. 96, 172228.
91. Пат. США 3955881 (1976); РЖЭлектроника, 1976, 12Б582.
92. Пат. Японии 79-35779 (1979); РЖЭлектроника, 1980, 8В109.
93. *Aoyama H., Yamazaki Y., Matsuura N., Mada H., Kobayashi S.* Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1981, v. 72, № 4, p. 127.
94. Пат. ФРГ 3107520 (1982); С. А., 1983, v. 98, 63385.
95. Пат. Японии 81-114925 (1981); С. А., 1982, v. 96, 133273.
96. Пат. Японии 81-114926 (1981); С. А., 1982, v. 96, 133272.
97. Пат. Японии 81-114927 (1981); С. А., 1982, v. 96, 133271.
98. Пат. Японии 81-126822 (1981); С. А., 1982, v. 96, 152885.
99. Пат. Японии 81-130714 (1981); С. А., 1982, v. 96, 172226.
100. Пат. Японии 81-130719 (1981); С. А., 1982, v. 96, 172225.
101. Пат. Японии 81-130720 (1981); С. А., 1982, v. 96, 172224.
102. Пат. Японии 80-10888 (1980); РЖЭлектроника, 1981, 2В144.
103. *Севостьянов В. П., Копоть С. И., Солодовникова Л. А.* Электронная техника, сер. 6, 1981, вып. 6, с. 75.
104. Пат. США 3994567 (1976); РЖЭлектроника, 1977, 7Б529.
105. Пат. Японии 80-163513 (1980); С. А., 1981, v. 95, Р16016.
106. Пат. Японии 81-09723 (1981); С. А., 1981, v. 95, Р71089.
107. Пат. Японии 81-111833 (1981); С. А., 1982, v. 96, 190715.
108. Пат. Японии 81-69614 (1981); С. А., 1981, v. 95, 2130455.
109. Пат. Японии 81-69615 (1981); С. А., 1981, v. 95, 229370.
110. Пат. Японии 81-24319 (1981); С. А., 1981, v. 95, Р88989.
111. Пат. Японии 81-09722 (1981); С. А., 1981, v. 95, 159913.
112. Пат. Японии 81-51326 (1981); С. А., 1982, v. 96, 226689.
113. Пат. Японии 81-22409 (1981); С. А., 1981, v. 95, 106433.
114. Пат. Японии 81-110125 (1981); С. А., 1982, v. 96, 113554.
115. Пат. Японии 81-117218 (1981); С. А., 1982, v. 96, 113556.
116. Пат. Японии 81-70526 (1981); С. А., 1981, v. 95, Р195226.
117. Пат. США 4353943 (1982); С. А., 1983, v. 98, 44286.
118. Пат. Японии 81-153323 (1981); С. А., 1982, v. 96, 208480.
119. Пат. Японии 82-85025 (1982); С. А., 1983, v. 98, 44282.
120. Пат. Японии 82-85024 (1982); С. А., 1983, v. 98, 44283.
121. Пат. Японии 81-146120 (1981); С. А., 1982, v. 96, 208471.
122. *Terame N., Kuroda K., Hiroguchi M., Tanaka S.* Spectrosc. Letters, 1982, v. 15, № 3, p. 175.
123. Пат. Японии 81-116013 (1981); С. А., 1982, v. 96, 113555.
124. Пат. Японии 81-116016 (1981); С. А., 1982, v. 96, 152881.
125. Пат. Японии 81-12619 (1981); С. А., 1981, v. 95, Р1241039.
126. Электроника, 1982, т. 55, № 12, с. 93.
127. Пат. США 4228574 (1980); РЖЭлектроника, 1981, 6В181.
128. Пат. Японии 82-85025 (1982); С. А., 1983, v. 98, 44282.
129. Пат. Японии 82-54921 (1982); С. А., v. 98, 10010.
130. *Ryschenkov G., Kleman M. J.* Chem. Phys., 1976, v. 64, № 1, p. 404.
131. *Pikin S., Ryschenkov G., Urbach W. J.* Phys., 1976, t. 37, № 3, p. 241.
132. *Barbero G., Malvano R., Strigazzi A.* Nuovo Cimento, 1980, v. 59В № 2, p. 367.
133. *Hinov H. P., Derzanski A. I.* V Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тезисы докл., Одесса, 1983, т. 1, ч. 2, С-98.
134. *Riviere D., Levy Y., Guyon E. J.* Phys. Letters, 1979, t. 40, № 10, p. L215.
135. *Чагринов В. Г.* Кристаллография, 1982, т. 27, вып. 6, с. 1148.
136. *Okano K., Murakami J. J.* Phys., C3, 1979, t. 40, № 4, p. 525.
137. *Naemura S. J.* Appl. Phys., 1980, v. 51, № 12, p. 6149.
138. *Naemura S.* Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1981, v. 68, № 1—4, p. 1163.
139. *Guyon E., Pieranski P., Boix M.* Letters Appl. Eng. Sci., 1973, v. 1, № 1, p. 19.
140. *Urbach W., Boix M., Guyon E.* Appl. Phys. Letters, 1974, v. 25, № 4, p. 479.
141. *Armitage D. J.* Appl. Phys., 1980, v. 51, № 5, p. 2552.
142. *Goodman L. A., Meyerhofer D., Digiovanni S.* IEEE Trans. Electron Devices, 1976, v. ED-23, № 10, p. 1178.
143. *Scheffer T. J., Nehring J. J.* Appl. Phys., 1977, v. 48, № 5, p. 1783.
144. *Hirochiba K., Mochizuki M.* Japan. J. Appl. Phys., 1980, v. 19, № 3, p. 567.
145. *Горбунов О. Б., Мухачев А. А., Курчаткин С. П., Севостьянов В. П., Филипченко В. Я., Финкельштейн С. Х.* Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1983, т. 19, № 3, с. 467.
146. *Sprokel G. J. J.* Electron. Mater., 1980, v. 9, № 3, p. 651.

147. Sprokel G. J., Santo R., Swalen I. D. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 1981, v. 68, № 1—4, p. 29.
148. Лукьянченко Е. С., Козунов В. А., Григорьев В. И. *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1983, № 2, с. 120.
149. Gurtler R. W., Casey J. W. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 1976, v. 35, № 3—4, p. 275.
150. Suzuki K., Toriyama K., Fukuhara A. *Appl. Phys. Letters*, 1978, v. 33, № 7, p. 561.
151. Nakamura M. J. *Appl. Phys.*, 1981, v. 52, № 7, p. 4561.
152. Umeda P., Miyashita T., Tsutsumi I., Nakano F. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1981, v. 20, № 11, p. 2025.
153. Kosmowski B. B., Becker M. E., Cremers R. A., Mlynski D. A. *Mol. Cryst. Liquid Cryst. Letters*, 1981, v. 72, № 1, p. 17.
154. Little M. J., Gawin H. L., Miller L. J. In: *Liquid Crystal and Ordered Fluids*. New York — London: Plenum Press, 1978, v. 497.
155. Toda A., Mada H., Kobayashi S. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1978, v. 17, № 1, p. 261.
156. Meyerhofer D. *Appl. Phys. Letters*, 1976, v. 29 № 11 p. 691.
157. Raynes E. P., Rowell D. K., Shanks J. A. *Mol. Cryst. Liquid Cryst. Letters*, 1976, v. 34, p. 105.
158. Kahn F. J. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 1977, v. 38, № 1—4, p. 109.
159. Johnson M. R., Penz P. A. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1977, v. ED-24, № 7, p. 805.
160. Grossland W. A., Morrissy J. H., Needham B. J. *Phys. D*, 1976, v. 9, № 14, p. 2001.
161. Levy Y., Riviere D., Imbert C., Boix M. *Opt. Commun.* 1978, v. 26, № 2, p. 225.
162. Yamashita M., Amemiya Y. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1976, v. 15, № 11, p. 2087.
163. Курчаткин С. П., Севостьянов В. П., Филипченко В. Я. *Письма в ЖТФ*, 1981, т. 7, вып. 19, с. 1192.
164. Аношкин А. В., Севостьянов В. П., Филипченко В. Я. *Электронная промышленность*, 1982, вып. 5—6, с. 118.
165. Heffner W. R., Berreman D. W., Sammon M., Meiboom S. *Appl. Phys. Letters*, 1980, v. 36, № 2, p. 144.
166. Chabicosky R., Kocmann G. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1977, v. ED-24, № 7, p. 807.
167. Koshida N. J. *Appl. Phys.*, 1981, v. 52, № 9, p. 5534.
168. Ushida T., Ohgawaza M., Wada M. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1980, v. 19, № 11, p. 2127.
169. Пат. Великобритании 1502930 (1978); *РЖЭлектроника*, 1978, 10Б782.
170. Пат. Японии 81-164319 (1981); С. А., 1982, v. 96, 226682.
171. Пат. США 4357374 (1982); С. А., 1983, v. 98, 63390.
172. Hauch G. *Phys. Stat. Sol., A*, 1982, v. 70, № 1, p. K43.
173. Dir G. A., Gates I. P., Nelsen K. F. *SID Digest*, 1978, v. 9, p. 66.
174. Baur G., Witter V., Berreman D. W. *Phys. Letters*, 1976, v. 56A, № 2, p. 142.
175. Birecki H., Kahn F. J. In: *The Physics and Chemistry of Liquid Crystal Devices*/Ed. by G. J. Sprokel. New York — London: Plenum Press, 1979, p. 115.
176. Zocher H., Coper K. Z. *phys. Chem.*, 1928, B. 132, H. 3/4, S. 295.
177. Chatelain P. *Bull. Soc. Franc. Miner.*, 1937, t. 60, p. 280.
178. Wolf U., Greubel W., Krüger H. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 1973, v. 23, № 3—4, p. 187.
179. Пат. Японии 81-16411 (1981); *РЖЭлектроника*, 1981, 10В142.
180. Flanders D. C., Shaver D. C., Smith H. J. *Appl. Phys. Letters*, 1978, v. 32, № 10, p. 597.
181. Cheng J., Boyd G. D. *Ibid.*, 1979, v. 35, № 6, p. 444.
182. Sugimura A., Yamamoto N., Kawamura T. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1981, v. 20, № 7, p. 1343.
183. Janning J. L. *Appl. Phys. Letters*, 1972, v. 22, № 4, p. 173.
184. Яворский Б. М. *Вісник Львів. політехн. інст.*, 1979, № 132, с. 96.
185. Ларин В. Б., Комаров В. С. *Докл. АН БССР*, 1980, т. 24, № 11, с. 1011.
186. Ларин В. Б., Комаров В. С., Ратько А. И. Там же, 1981, т. 25, № 2, с. 151.
187. Блинов Г. А., Волнистов В. Н. *Электронная техника*, сер. 10, 1983, вып. 1(37), с. 46.
188. Goodman L. A., McGinn J. T., Anderson C. H., Digeronimo F. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 1977, v. ED-24, p. 795.
189. Pollack J. M., Haas W. E., Adams J. E. J. *Appl. Phys.*, 1977, v. 48, № 2, p. 831.
190. Dixon G. D., Brody T. R., Hester W. A. *Appl. Phys. Letters*, 1974, v. 24, № 2, p. 47.
191. Авт. свид. СССР 496853 (1978); *Бюл. изобр.*, 1978, № 37, с. 218.
192. Пат. Японии 79-12068 (1979); *РЖЭлектроника*, 1980, 1В105.
193. Пат. США 4241984 (1980); *РЖЭлектроника*, 1981, 11В166.
194. Быков В. А., Березина Т. С., Иванова Т. А., Станкевич Г. С. V Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тезисы докл., Одесса, 1983, т. 2, ч. 1, F-29.
195. Fowkes F. M. *Adv. Chem.*, 1964, ser. 43, p. 99.
196. Zisman W. A. *Adv. Chem. Ser.*, № 43, 1964, p. 1.
197. Yamashita M., Amemiya Y. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1979, v. 18, № 7, p. 1249.
198. Good W. R. J. *Colloid Interface Sci.*, 1973, v. 44, № 1, p. 63.
199. Girifalco L. A., Good R. J. *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, № 4, p. 561.
200. Wu S. J. *Adhesion*, 1973, v. 5, № 1, p. 39.
201. Köhler A. E. Z. *phys. Chem.*, 1982, B. 263, H. 2, S. 273.
202. Köhler A. E. Z. *Chem.*, 1981, B. 21, H. 2, S. 76.
203. Datta P., Kaganovicz G., Levine A. W. J. *Colloid Interface Sci.*, 1981, v. 82, № 1, p. 167.
204. Parson J. D. *J. Phys.*, 1976, t. 37, № 10, p. 1187.

205. *Perez E., Proust J. E., Ter-Minassian-Saraga L.* In: Adhesion/Ed. by K. W. Allen. Barking: Appl. Science Publ., 1978, ch. 2, p. 23.
206. *Mada H.* J. Chem. Phys., 1981, v. 75, № 1, p. 372.
207. *Haller I.* Progress Sol. State Chem., 1975, v. 10, part 2, p. 103.
208. *Krishnawamy S., Shashidar R.* Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1976, v. 35, p. 253.
209. *Калиникова Н. И.* В сб.: Жидкие кристаллы. Иваново: Изд. Ивановского гос. ун-та, 1978, с. 110.
210. *Gannon M. G., Faber T. E.* Phil. Mag., 1978, v. 37, № 1, p. 117.
211. *Горский Ф. К., Сакевич Н. М.* Кристаллография, 1967, т. 12, вып. 4, с. 674
212. *Tikhomirova N. A., Ginzberg A. V.* In: Advances in Liquid Cristal Research and Applications. Budapest: Pergamon Press — Akademiai Kiado, 1980, p. 651.
213. *Тихомирова Н. А., Донцова Л. И., Пикин С. А., Гинзберг А. В., Адоменас П. В.* Кристаллография, 1978, т. 23, № 6, с. 1239.
214. *Berreman D. W.* J. Phys., C3, 1979, t. 40, № 4, p. 58.
215. *Kleman M., Williams C.* Phil. Mag., 1973, v. 28, № 3, p. 725.
216. *Cognard J.* Mol. Cryst. Liquid Cryst. Letters, 1981, v. 64, p. 331.
217. *Sucart J. J.* Phys. Letters, 1976, v. 37, № 1, p. L25.
218. *Okano K., Matsuura N., Kibayashi S.* Japan. J. Appl. Phys., 1982, v. 21(2), № 2, pL109.
219. *Hirano S., Mada H., Kobayashi S.* Ibid., 1979, v. 18, № 7, p. 1413.
220. *Meyerhofer D.* Phys. Letters, 1975, v. 51, № 7, p. 407.
221. *Takanashi Y., Uchida T., Wada M.* Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1981, v. 66, № 1—4, p. 491.
222. *Miyaji A., Yamaguchi M., Toda A., Mada H., Kobayashi S.* IEEE Trans. Electron Devices, 1977, v. ED-24, № 7, p. 811.
223. *Nehring J., Kmetz A. R., Scheffer T. J.* J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 850.
224. *Mada H.* Mol. Cryst. Liquid Cryst. Letters, 1982, v. 82, № 2, p. 53.
225. *Чигринов В. Г.* Кристаллография, 1982, т. 27, № 2, с. 404.