

# 強誘電性液晶の電気光学効果と 層構造の変歪過程

那波 信彦\*

## Electro-Optic Effect and Structure Change of Ferroelectric Liquid Crystals

by Nobuhiko NAWA

The deforming process of the helical structure of  $S_c^*$  liquid crystals has been studied in detail during the transition between wound and unwound states. On the cooling process from the isotropic liquid phase to the  $S_c^*$  phase, the monodomain of  $S_c^*$  phase is formed with a help of the magnetic field applied parallel to the cell. In the monodomain, the texture change clearly observed under the electric field after removal of the magnetic field. With increasing electric fields, the deformation of the layer occurs with the nucleation of the focal conics, then the unwinding of the helical structure takes place above the threshold field. When the field is decreased again after unwinding, the layer structure relaxes to the initial state accompanied with the nucleation of the helical structure without the development of the focal conics. The layer structure change for decreasing fields is not just a reversed process of that for increasing fields.

### 1. はじめに

液体でありながら固体結晶と同様な強誘電性を示す、カイラルスメチック  $C(S_c^*)$  液晶の特異な性質が液晶の基礎物性においても、またその応用面においても注目されている。<sup>1,2)</sup>  $S_c^*$  液晶は、ラセン構造に加えて層構造をとるため、多様な電気光学効果を示すことが知られている。<sup>3)</sup> Kisio 等<sup>4)</sup> はラセン構造の変歪に基づく電気光学効果を提唱し、その基本的な動作原理や高速応答の可能性を報告している。この電気光学効果においては、ラセン構造の消滅、形成に対応する透過光強度の変化が観測されるが (Fig.1), ラセン構造の変歪に伴って生じる層構造の変歪過程は未だ十分に説明されていない。<sup>4,5)</sup>

ラセン構造変歪形電気光学効果には、 $S_c^*$  液晶のマルチドメインが用いられるため、複雑な組織変化が生じ、その詳細を観察することができない。液晶の物理的性質を調べるためには、一般に観察の容易なモノドメインの資料が必要とされるが、従来用いられてきた壁面向向処理方法では  $S_c^*$  液晶のモノドメインを作成することは難しい。

一方、液晶分子が磁界と平行に配列する性質を利用したモノドメインの形成が試みられている。<sup>6,7)</sup> 我々は、磁界の印加により形成された  $S_c^*$  液晶のモノドメインがマルチドメインとは異なる電気光学効果を示すことを見出だした。<sup>8)</sup> 本報告では  $S_c^*$  液晶モノドメインの形成過程と電界の印加により生じる層構造の変歪過程を考察する。

---

\* 理工学部物理学科教授 物理光学

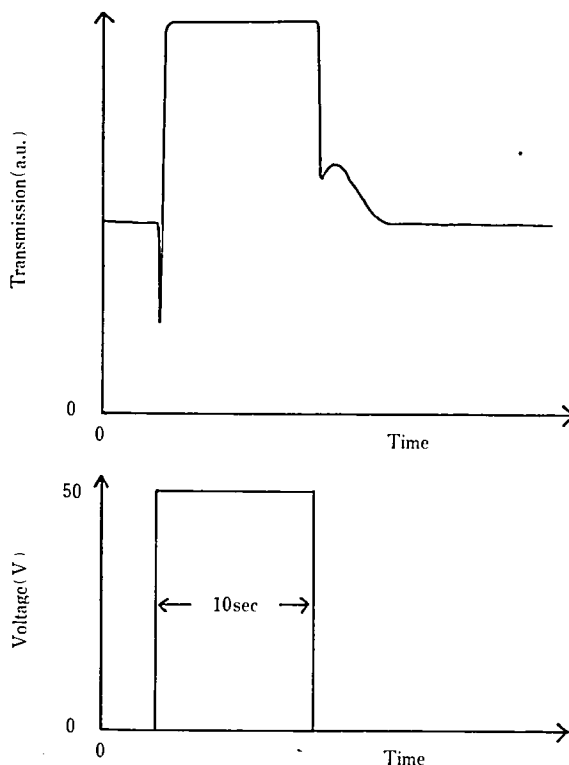


Fig. 1. Typical characteristics of the electro-optic effect based on the transition between wound (opaque) and unwound (transparent) state : (a) Optical transmission. (b) Applied voltage.

## 2. 実験

本実験で用いた液晶物質は CS1017(Chisso) と MBRA - 8(Teikoku Chemical) であり、冷却過程でそれぞれ次のような相系列を示した。

CS1017: 液体 ——— N\*相 ——— S<sub>A</sub>相 ——— S<sub>C</sub>\*相  
                   70°C           62.5°C           52.5°C

MBRA - 8: 液体 ——— S<sub>A</sub>相 ——— S<sub>C</sub>\*相  
                   57.5°C           55°C

表面をアセトンで洗浄した透明電極 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) とルミラーフィルムを用いて厚さ 150μm のセルを作製した。このような表面処理では分子は壁面と平行に配列するが、特定方向への 1 軸性配向は強制されない。試料を充填したセルを電磁石の磁極の間に設置された銅製加熱器の中に入れ、直交偏光状態の偏光顕微鏡で組織変化を観察した (Fig.2)。モノドメインを得るために 8kG の一定磁界をセルの壁面と平行に印加し、液体から徐冷 (5°C/h) して配向制御を行った。偏光子を除去し、セルに He - Ne レーザを照射し、30V/min で変化する直流電圧を印加して電気光学効果を測定した。

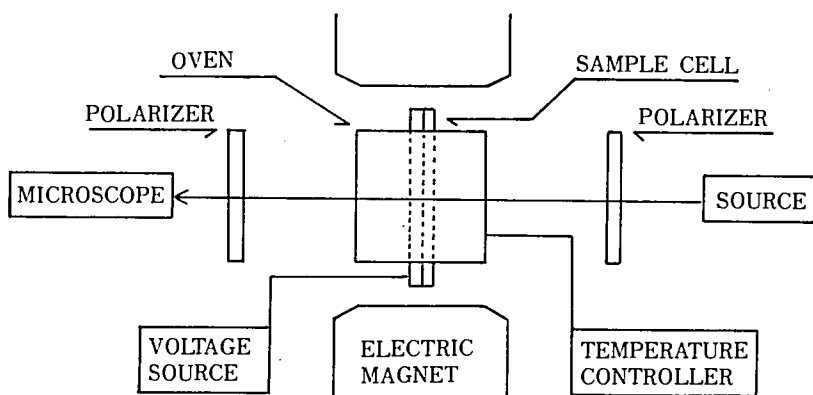


Fig. 2. Experimental set up for the observation.

### 3. 結果と考察

#### 3-1. $S_C^*$ 液晶の相変化と磁界配向

液体から  $S_A$  相を経て  $S_C^*$  相に変化する試料 (MBRA-8) を、磁界を印加せずに徐冷すると、液体- $S_A$  相転移温度で棒状の  $S_A$  相種液晶 (バトネ) が液体中に析出した (Fig.3a)。温度が減少すると、バトネは様々な方向に成長し、互いに融合しつつ次第に  $S_A$  相を形成した。 $S_A$  相では層の配列方向の異なる多数の領域を有するフォーカルコニック組織が形成された (Fig.3b)。さらに温度が減少すると、 $S_C^*$  相では、フォーカルコニック組織内に縞模様が現われた (Fig.3c)。磁界が存在しないとき、液体からの冷却過程で  $S_C^*$  相にはマルチドメインが形成される。

磁界を印加しながら試料を徐冷すると、バトネは磁界と平行に成長した (Fig.3d)。 $S_A$  相では、局所的ではあるが、比較的均一な組織が形成された (Fig.3e)。 $S_C^*$  相では明瞭な縞が観察されるが (Fig.3f)、詳細に観察すると、磁界により引き伸ばされたフォーカルコニック組織であることがわかる。MBRA-8 では、液体からの冷却過程で広い領域にモノドメインを形成することは難しかった。

顕微鏡観察によると、 $S_A$  相から  $S_C^*$  相への相転移に際しては組織に大きな変化は生じなかった。したがって、 $S_C^*$  相のモノドメインを得るためには、一軸性の  $S_A$  相で分子の配向を揃えてから、試料を冷却する必要があると考えられる。磁界中の  $S_A$  相の配向は液体からどのような相を経由してくるかにより異なる可能性があるため、 $S_A$  相の高温側に  $N^*$  相を有する試料 (CS1017) を用いて相変化と磁界の配向効果を観察した。

磁界が存在しないとき、液体から試料 (CS1017) を徐冷すると、 $N^*$  相では乱れたプレーナ組織が (Fig.4a)、 $S_A$  相ではフォーカルコニック組織が形成された (Fig.4b)。<sup>9)</sup> このような相変化を経て、 $S_C^*$  相では光を強く散乱するマルチドメイン (Fig.4c) が形成された。

一定磁界のもとで試料 (CS1017) を液体から徐冷すると、 $N^*$  相では均一なプレーナ組織が形成された (Fig.4d)。さらに温度が低下すると、層構造を有する  $S_A$  相のプレーナ組織が形成された (Fig.4e)。

$N^*$  相を経由する試料ではバトネの融合時に見られる固有の欠陥が発生しないので、欠

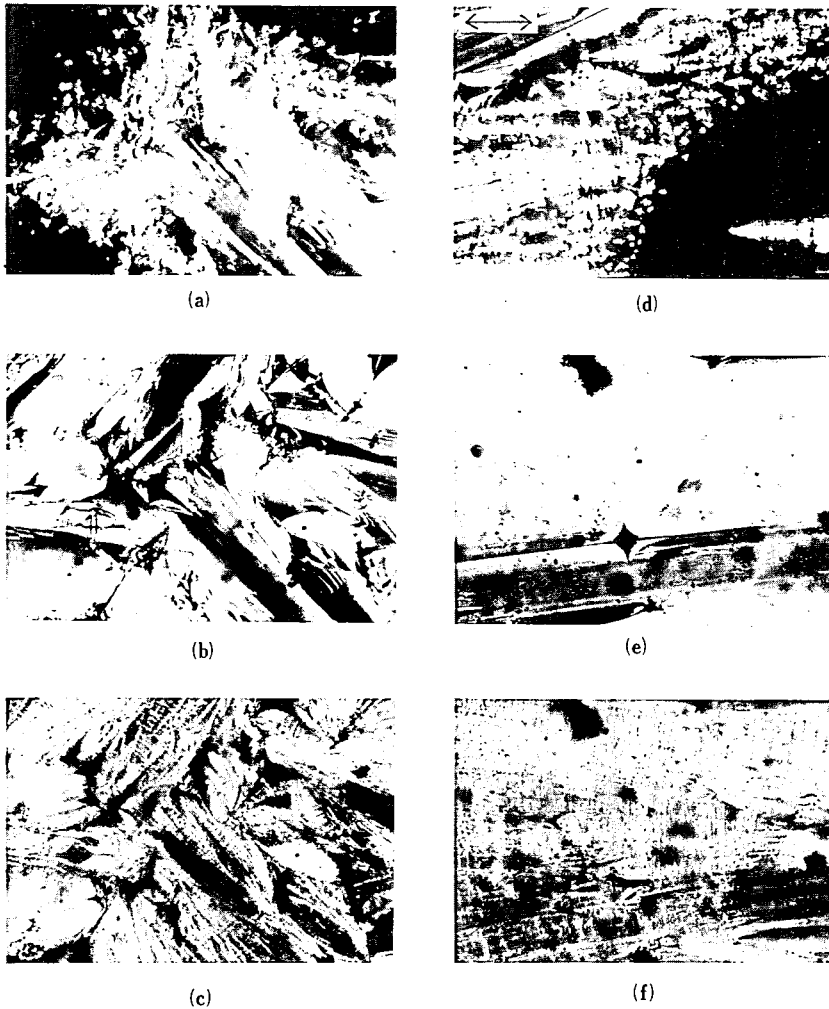


Fig. 3. Sequence of micrographs of MBRA-8 in a 150 $\mu$ m thick cell: (a) Battonets in isotropic liquid, (b)  $S_A$  phase, (c)  $S_C^*$  phase, (d)-(f) corresponding phases observed under magnetic field of 8kG. Arrow indicates the magnetic field direction.

陥の少ない  $S_A$  相プレーナ組織が形成されることがわかる。入射直線偏光を磁界と平行に設定した直交偏光のもとで  $S_A$  相のプレーナ組織が消光状態を示すことから、 $S_A$  相では分子は磁界の方向に配向し、層は磁界と垂直に配列していると考えられる。

温度を  $S_C^*$  相まで低下させると、磁界と垂直方向に整列した縞が現れた。 $S_C^*$  相における縞の形成は、壁面における境界条件とバルクの分子配向を整合させるために、壁面近傍に液晶ピッチに等しい間隔でディスクリネーション線が形成されるためであると考えられている。<sup>10)</sup> したがって Fig.4f ではラセン軸の方向は磁界とほぼ平行に保たれていると推察される。

$S_A - S_C^*$  相転移に伴う層構造の変化の詳細は光学顕微鏡観察では明らかではないが、

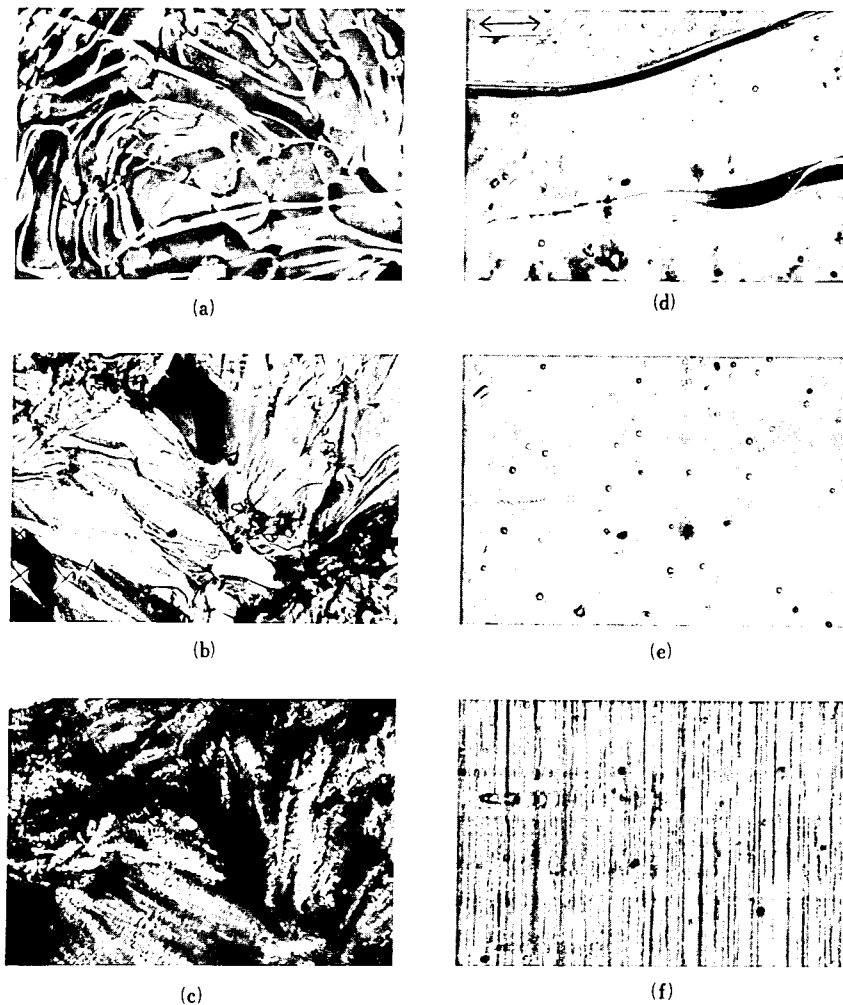


Fig. 4. Sequence of micrographs of CS1017 in a cell of 150 $\mu$ m in thickness: (a) N\* phase, (b) S<sub>A</sub> phase, (c) S<sub>C</sub>\* phase, (d)-(f) corresponding phases observed under a magnetic field of 8kG. Arrow indicates a magnetic field direction.

最近の X 線回折実験によれば、S<sub>C</sub>\*相では屈折した層構造 (シェブロン構造, Fig.8a) が形成されると考えられている。<sup>11)</sup>Fig.4f では充分広い領域にシェブロン構造のモノドメインが形成されている。なるべく多くの相変化を経て S<sub>C</sub>\*相へ転移する方が、内部ストレスの蓄積を控え、配向の乱れや欠陥の発生を回避し得るものと推察される。

### 3-2. S<sub>C</sub>\*液晶の電気光学効果と組織変化

試料 (CS1017) の S<sub>C</sub>\*相に直流電圧を印加したときの透過光強度の変化を Fig.5 に示す。点線は磁界を印加しながら形成されたモノドメインの透過光強度を、実線はマルチドメインのそれを示す。モノドメインとマルチドメインでは透過光強度の変化を示すヒ

ステリシスに大きな相違がある。

比較のために、試料(MBRA-8)の電気光学効果を Fig.6 に示す。磁界を印加しながら形成された  $S_c^*$  相のドメインの透過光強度(点線)と磁界を印加しないときのドメインのそれ(実線)は電圧に対して類似の変化を示す。

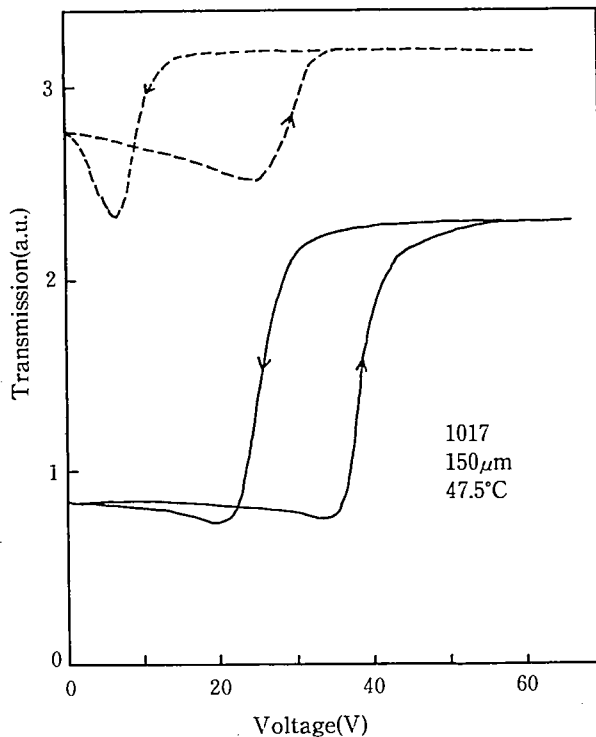


Fig. 5. Voltage dependence of the transmission intensity in CS1017. Monodomain (-----) and multidomain (—).

試料(CS1017)のモノドメインに電圧を印加すると、15V程度でフォーカルコニック状の欠陥が形成された(Fig.7a)。電圧が増加するとフォーカルコニック状欠陥の数が増加した(Fig.7b)。25V程度で多数の欠陥が形成されモノドメインはフォーカルコニック組織に変化した(Fig.7c)。このとき、縞模様がまだフォーカルコニック組織に残存していることが注目される。

フォーカルコニック組織は光を散乱するので、Fig.7aからFig.7cに至る組織変化が、Fig.5の低電圧領域で見られる透過光強度の減少を引き起こしていることが明らかである。フォーカルコニック組織の形成過程は次のように説明される。

厚いセルにおいても、平行配向処理のために壁面近傍ではラセン構造が変歪しており、ラセン構造のほどけた部分も存在すると考えられる(Fig.8a)。この部分では自発分極が揃っているため、電界が印加されると、自発分極に対するトルクが有効に生かされ、ラセン構造を持つバルク部分より低い電圧でその分子配向を変化させる。

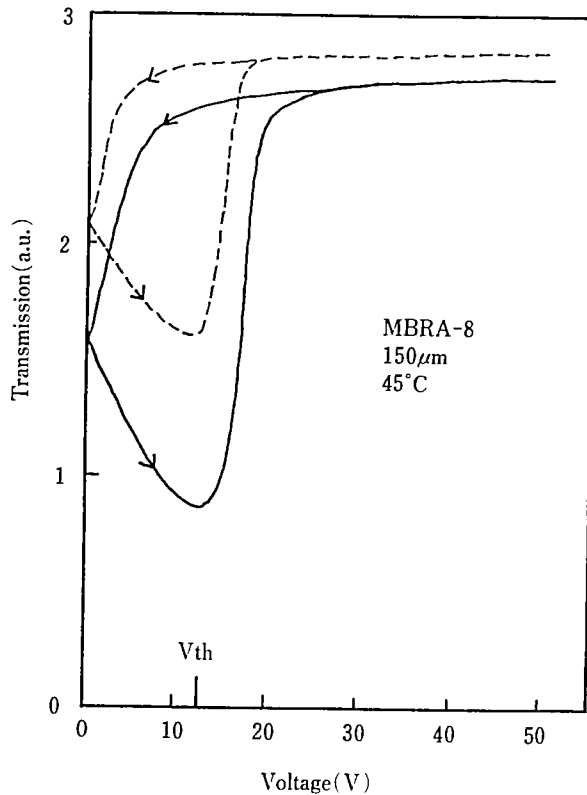


Fig. 6. Voltage dependence of the transmission intensity in MBRA8. Domain obtained under magnetic fields (.....) and with no fields (—).

壁面近傍では、壁面が及ぼす配向力のため、分子は壁面に平行に配向するので、自発分極が電界の影響を受け向きを変えると、配向の変化とともに層構造も変化する。一方、バルクの配向は域値電圧まで変化しないので、Fig.8bに示すようにバルクの層構造と壁面近傍の層構造が競合するようになる。競合する層構造が分子配向を整合させるとき、フォーカルコニック状欠陥が生成される。<sup>12)</sup>

初期状態がフォーカルコニック組織を示すマルチドメインでは低電圧領域での透過光強度の変化はほとんど認められなかった。試料(MBRA-8)においては、低電圧領域で透過光強度の減少が認められるが、顕微鏡観察においては、ドメイン境界や縞模様の軽微な変化以外には、明瞭な組織変化は認められなかった。

更に電圧が増加すると、域値電圧(30V)において縞数が減少し、より高い電圧では縞が消滅した(Fig.7d)。充分大きな電圧のもとではバルクの自発分極も電界と平行に配列するため、ラセン構造の消失に伴い、層構造はシェブロン構造から壁面に垂直なブックシェルフ構造に変化すると考えられる(Fig.8c)。

しかしながら、ラセン構造の消失後も、フォーカルコニック組織の一部は残存した。電界が増大し壁面近傍で変歪した層構造の再配列が生じるとき、弾性的なストレスがフ

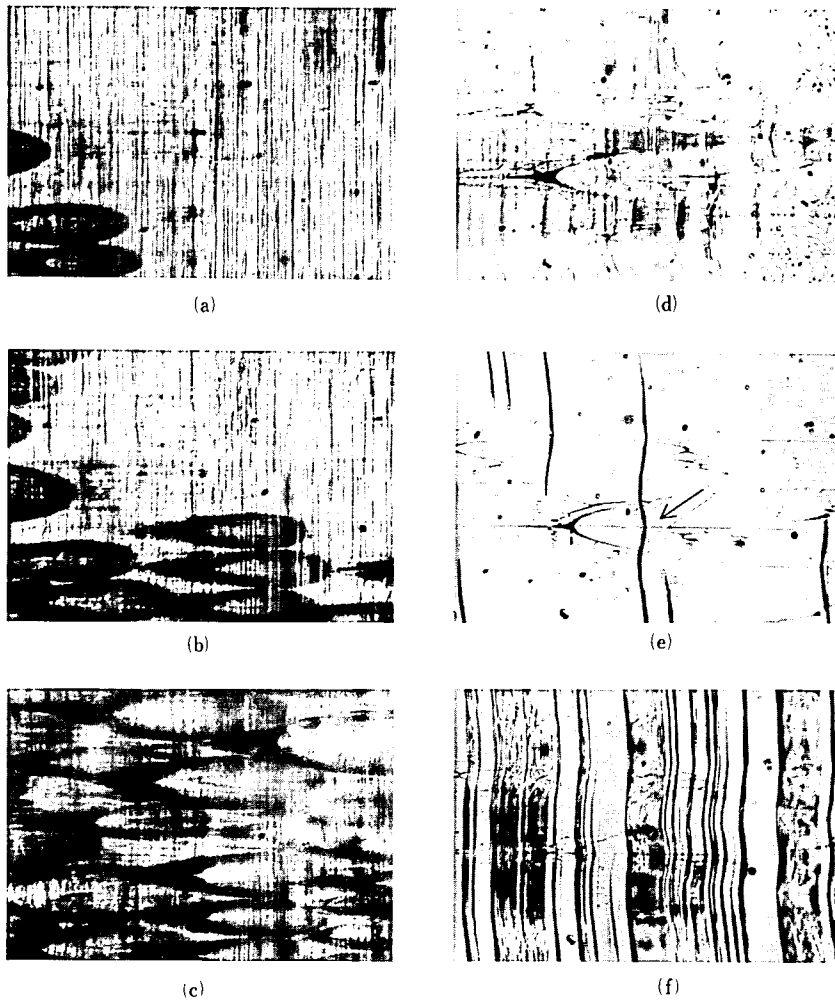


Fig. 7. Textural change in  $S_C$  phase of CS1017 : (a)-(c) forming process of focal conics observed with increasing electric fields, (d) disappearance of the helical structure at the threshold field, (e) and (f) winding process observed with decreasing electric fields.

オーカルコニック状欠陥の消失を阻むと考えられる。

ブックシェルフ構造になると、透過光強度は飽和し最大値を示す。モノドメインとマルチドメインでは最大透過光強度が著しく異なる (Fig.5)。光散乱はドメイン境界、欠陥、層構造の乱れ等により引き起こされるので、モノドメインにおいては、これらの光散乱中心が少ないことが確認できる。

$S_C^* - S_C$  相転移後、電圧を減少させると、15V 程度でフォーカルコニック状欠陥 (Fig.7e の矢印) から縞が回復し層と平行に成長した。さらに電圧が減少すると、このような組織変化が欠陥部のいたるところで生じ、多数の縞 (Fig.7f) が出現した。低電圧領域における透過光強度の減少はラセン構造の回復によるものであることがわかる。

電圧の減少時にはフォーカルコニック状欠陥の生成は認められない。したがって、電



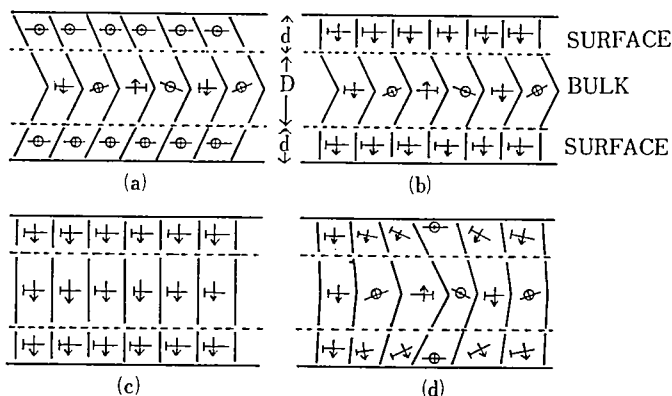


Fig. 8. Schematic representation of layers and molecules in a  $S_c^*$  phase under consideration ( $D \gg d$ ): (a) chevron structure of winding state, (b) deformation of the layer under electric fields smaller than the threshold field for unwinding, (c) bookshelf structure of unwinding state, (d) relaxation from bookshelf to chevron with the nucleation of the helical structure. The dipole-moments are perpendicular to the molecules.

圧増加時と減少時では異なる層構造変化が生じていると考えられる。ブックシェルフ構造の中に縞が形成されることから、電圧減少時には、ラセン構造の回復と共に、ブックシェルフ構造からバンド構造を経てシェブロン構造への緩和が生じていると考えられる。(Fig.8d)。

モノドメインの電気光学効果では電圧減少時に、低電圧領域で透過光強度が減少した後、再び増加する現象が認められた (Fig.5)。このような現象は MBRA-8 では観測されないが、DOBAMBC においてはすでに観察されている。<sup>4)</sup> ラセン構造の変歪に基づく電気光学効果は液晶物質にも大きく依存し、ヒステリシスを規定する要因は複雑である。

#### 4. 結論

磁界の配向効果は  $S_c^*$  液晶がどのような相系列を有するかにより異なる。 $S_A$  相の高温側に  $N^*$  相をもつ試料では、 $N^*$  相で均一なプレーナ組織を形成できるため、 $S_A$  相、 $S_c^*$  相では広い領域にモノドメインを得ることができる。

$S_c^*$  相モノドメインに直流電圧を印加すると、低電圧領域では表面近傍で層構造の変化が生じ、フォーカルコニック状欠陥が形成される。域値電圧を越えるとラセン構造が消失しシェブロン構造からブックシェルフ構造に変化する。その後、電圧を減少させると、ラセン構造の回復と共に、ブックシェルフ構造はシェブロン構造へ緩和する。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は、著者の指導のもとに劉文瑞物理学科研究員 (1988 年- 1989 年, 中国内蒙古民族教育学院) および 63 年度物理学科卒業研究生半澤博太, 鈴木健, 斎藤博史グループ, 平成 1 年度卒業研究生吉田正道, 吉岡浩史グループにより行われたものである。ここに謝意を表す。

## 参考文献

1. N. A. Clark, M. A. Hadschy and S. T. Lagerwall : *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **94** (1983) 213.
2. K. Yosino and M. Ozaki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** (1984) L385.
3. 劉, 那波 : 內蒙古師範大學報 (印刷中), 那波, 其木德 : 明星大學研究紀要 **23** (1987) 25.
4. S. Kisio, M. Ozaki, K. Yosino, T. Sakurai, N. Mikami and R. Higuti : *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 513.
5. S. S. Bawa, A. M. Biradar and S. Chandra : *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 189.
6. N. Nawa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (in press), 道諾, 那波 : 明星大學研究紀要 **20** (1984) 35.
7. K. Kondo, F. Kobayasi, A. Fukuda and E. Kuze : *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 1773.
8. N. Nawa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 346.
9. N. Nawa and W. Liu : *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1206.
10. M. Glogarova, J. Fousek, L. Lejeck and J. Pavel : *Ferroelectrics.* **58** (1984) 161.
11. Y. Ouchi, Ji Lee, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kondo and T. Kitamura : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L725.
12. H. P. Hinov, N. Shonova and K. Avramova : *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **97** (1983) 297.