

SPRAWOZDANIE ZE ZREALIZOWANYCH PRAC BADAWCZYCH – TEMAT 1

NR PROJEKTU	POIG.01.03.01-14-016/08-12
Tytuł projektu	Nowe materiały fotoniczne i ich zaawansowane zastosowania
Kierownik projektu	prof. dr hab. inż. Leszek R. Jaroszewicz
Temat badawczy I	Otrzymanie nowych związków ciekłokrystalicznych oraz wytworzenie mieszanin użytkowych nematyków o zróżnicowanej anizotropii optycznej i elektrycznej, ferro- i antyferroelektrycznych smektyków oraz kompozytów ciekłokrystalicznych jak i badania ich zastosowań.
Koordynator Tematu I	prof. dr hab. inż. Krzysztof Czupryński
Realizowany podtemat lub podtematy według harmonogramu Projektu	Badanie właściwości fizycznych mieszanin ciekłokrystalicznych do modulatorów światła – Zespół fizyczny pod kierunkiem dr hab. inż. Pawła Perkowskiego, prof. WAT
Okres sprawozdawczy	2009 - 2015

1. Wprowadzenie i geneza badań

Niepodstawione izotiocyjaniany, izotiocyjaniany cykloheksylo-benzylowe i dicykloheksylo-benzylowe, fluoropodstawione terfenyle, tołany i izotiocyjaniany fenylotolanów jak również cykloheksylocyanobenzeny, fluorobenzeny i węglowodory są wysoce użytecznymi substancjami tworzącymi wieloskładnikowe, nematyczne mieszaniny ciekłokrystaliczne (MNCK) o „dużej”, „średniej” i „małej” anizotropii optycznej Δn . Związki te, nierzadko wykazujące w czystej postaci fazę nematyczną, są bardzo atrakcyjnymi składnikami wysokospecjalizowanych mieszanin ciekłokrystalicznych o stosunkowo małej lepkości γ i względnie wysokiej anizotropii przenikalności elektrycznej $\Delta\epsilon$. Zmieniając proporcje poszczególnych składników w wieloskładnikowej MNCK (np. mieszanina W1115 jest mieszaniną szesnastoskładnikową), traktowanej jako mieszanina bazowa, możemy modyfikować (w dość szerokim zakresie) nie tylko ich parametry elektryczne (ϵ_{\perp} , $\Delta\epsilon$), optyczne (Δn), viskozymetryczne (γ) i elastyczne (K_{11} , K_{22} , K_{33}), ale również temperaturowy zakres występowania ciekłokrystalicznej fazy nematycznej.

W ramach POIG 01.03-14-016/08 prowadzono staranne, systematyczne badania właściwości fizycznych nematycznych mieszanin ciekłokrystalicznych o „dużej”, „średniej” i „małej” dwójłomności optycznej, nematycznych mieszanin dwuczęstotliwościowych. Celem głównym tych badań prowadzonych przez Zespół Fizyków (prof. W. Piecka) przy ścisłej współpracy z Zespołem Chemików (prof. R. Dąbrowskiego) było opracowanie wysokospecjalizowanych ciekłych kryształów i ich mieszanin, które mogą być wykorzystywane jako „dedykowane” mieszaniny robocze do ciekłokrystalicznych modulatorów światła pracujących w modach TN (*Twisted Nematic*) czy ECB (Electrically Controlled Birefringence) o „ściśle” zadanych, niekiedy bardzo „wyśrubowanych” parametrach użytkowych. Chodzi tu m.in. o wysoką transmisję $T > 95\%$, mały współczynnik odbicia $R < 1\%$ czy o krótkie czasy włączania $t_{ON} < 0,5$ ms i wyłączenia $t_{OFF} < 1,5$ ms. Są to m.in.:

- W1898 (składająca się głównie z dwu- i trójpierścieniowych alkilocykloheksylobenzylotiotocyjaniarów i alkilobicykloheksylobenzylotiotocyjaniarów),
- W1820, W1823, W1892 (składające się głównie z fluoropodstawionych alkilobifenylotiotocyjaniarów i alkiloterfenylotiotocyjaniarów),

- W1852 (składająca się głównie z fluoropodstawionych izotiocyjanianów, alkilobifenyli, alkilocykloheksylobifenyli i alkilobicykloheksylobifenyli),
- W1791, W1795 (składające się głównie z fluoropodstawionych izotiocyjanianów, alkilotolanów i alkilofenylotolanów),
- W1865 (składająca się głównie z fluoropodstawionych izotiocyjanianów, alkilofenylotolanów i alkilobifenylotolanów),
- W1115 (składająca się głównie z cykloheksylocyjanobenzenów, fluorobenzenów i węglowodorów),
- W1795B i W1973 (składające się głównie z fluorowanych terfenyli).

W ramach POIG 01.03-14-016/08 prowadzono również staranne, systematyczne badania właściwości fizycznych dwuczęstościowych nematycznych DF (Dual Frequency) oraz ferroelektrycznych (FLC - Ferroelectric Liquid Crystal) i antyferroelektrycznych (AFLC - Antiferroelectric Liquid Crystal) wysokospecjalizowanych mieszanin ciekłokrystalicznych.

Celem tych badań było również znalezienie „bardzo szybkich” mieszanin typu DF o $t_{ON} + t_{OFF} < 1,5$ ms). (np. W1831ADF, W1832ADF, W1832BDF, W1999ADF) czy FLC i AFLC o $t_{ON} \ll 5$ μ s (np. W276, W1000).

2. Ciekłokrystaliczne komórki pomiarowe

W celu wyznaczenia temperaturowych charakterystyk dielektrycznych, refraktometrycznych, spektralnych i elektrooptycznych badanych MNCK, opracowano (i wykonano w laboratorium technologicznym LCD WAT) trzy typy komórek pomiarowych. Komórki te miały uporządkowanie homogeniczne HG (HomoGeneous), homeotropowe HT (Homeo-Tropic) oraz twistowe TN (Twisted Nematic) i były wykonywane głównie w standardzie WAT1 (z elektrodami 5,08 mm \times 5,08 mm) i WAT2 (z elektrodami 12,7 mm \times 12,7 mm). Górne i dolne podłoża komórek pomiarowych stanowiły płytki płasko-równoległe z wysokiej jakości polerowanego szkła „float” o grubości 0.7 mm i współczynniku załamania $n = 1,52$. Na płytkach tych wytrawiono (metodą fotolito-graficzną) stosowne elektrody z przezroczystych warstw z tlenku indowo-cynkowego ITO (Indium Tin Oxide o opornościach właściwych takich jak 10, 70, 100 i 500 Ω/\square).

Do pomiarów dielektrycznych stosowano nieprzezroczyste elektrody złote (Au) o oporności niższej niż 0,01 Ω/\square , nanoszone metodą naparowania próżniowego i formowane fotolito-graficznie. W celu otrzymania planarnej (przy ściankach) orientacji w komórkach HG i TN, elektrody pokrywano poliimidowymi warstwami porządkującymi (najczęściej NISSAN SE-130) a następnie je „rubbingowano”. Orientację HT otrzymywano przy pomocy poliimidów HT (najczęściej NISSAN SE-1211) lub naparowania pod stosownym kątem dielektrycznych warstw SiO₂. W celu otrzymania pożądanej grubości d komórki pomiarowej, specjalne (plastikowe lub szklane) walcopodobne lub sferyczne „dystansery” o średnicach d: 1,6, 2,0, 2,5, 3,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 i 10,0 μ m dodawano do kleju przekładki uszczelniająco-dystansującej jak również rozpylano je na powierzchniach elektrod (2-4 dystansery/mm²). Ostateczną, otrzymaną po sklejeniu grubość komórki określano metodą interferencyjną W związku z powyższymi ustaleniami technologii LCD dla potrzeb niniejszej pracy wprowadzono następujące etykiety komórek pomiarowych.

- 1.6HG10 oznacza komórkę z uporządkowaniem HG o grubości 1,6 μ m z elektrodami ITO o oporności 10 Ω/\square ,
- 5.3HT500 oznacza komórkę z uporządkowaniem HT o grubości 5,3 μ m z elektrodami ITO o oporności 500 Ω/\square ,

- 8.4HTAu oznacza komórkę z uporządkowaniem HT o grubości 8.4 μm z elektrodami Au o oporności 0.01 Ω/\square ,
- 6.6TN70 oznacza komórkę z uporządkowaniem TN o grubości 6,6 μm z elektrodami ITO o oporności 70 Ω/\square .

Oprócz standardowych opisanych wyżej komórek badawczych z litymi elektrodami ITO lub Au naniesionymi na komercyjnie dostępnym, polerowanym szkłe typu „float”, dla potrzeb POIG 01.03-14-016/08 opracowano różnego typu „wysoce specjalizowane” komórki pomiarowe z elektrodami typu IPS (In Plane Switching). „Międzypalczaste” elektrody typu IPS z różnymi szerokościami $b \in [10 \mu\text{m}, 500 \mu\text{m}]$ paskowych elektrod odseparowanych od siebie przerwami $h \in [10 \mu\text{m}, 500 \mu\text{m}]$ były nanoszone na różne podłoża dielektryczne o stosowych do zamierzonej ich aplikacji współczynnikach załamania n . Głównym powodem opracowania w ramach niniejszego projektu POIG komórek typu IPS było ich zastosowanie do nowej, szybkiej i relatywnie taniej metody określenia wszystkich trzech stałych siłowych K_{11} , K_{22} i K_{33} ciekłych kryształów przy użyciu tylko jednej „hybrydowej” komórki pomiarowej deformowanej jedynie polem elektrycznym. Oczywiście w tej sytuacji musi być uprzednio znana jedynie anizotropia przenikalności elektrycznej ($\Delta\epsilon$) bez konieczności wyznaczenie anizotropii podatności magnetycznej ($\Delta\chi$). Otrzymanie wartości anizotropii przenikalności elektrycznej nematyków jest względnie proste i można ją szybko i z dużą dokładnością wyznaczyć. Wyznaczenie anizotropii podatności magnetycznej jest problemem samym w sobie, bardzo skomplikowanym długotrwałym i kosztownym, a co zatem idzie stosownie jednej „hybrydowej” komórki typu IPS do wyznaczania wszystkich trzech stałych siłowych K_{11} , K_{22} i K_{33} niezmiernie ułatwia cały proces ewaluacji ciekłych kryształów.

W ramach niniejszego projektu opracowano również unikalne komórki pomiarowe z elektrodami litymi lub IPS, typu PITO (*Porous Indium Tin Oxide*) ze współczynnikiem załamania $n \sim 1,65$ naniesionymi metodami próżniowymi na polerowane z dużą dokładnością (płaskość niekiedy była lepsza niż $\lambda/12$ przy fali o długości 633 nm, a klinowość mniejsza niż 8”) płytki ze stopionego (IGS3 *Fused Silica*) kwarcu QP (*Quartz Plates*) o grubościach większych niż $d > 1,1$ mm i współczynnikiem załamania światła $n \sim 1,46$. Dzięki zastosowaniu elektrod PITO (z kontrolowanym, w procesie naparowania, współczynnikiem załamania) na polerowane QP, w komórkach tego typu nie obserwuje się absorpcji promieniowania świetlnego w zakresie widzialnym jak również bliskiej podczerwieni (do $\lambda < 4 \mu\text{m}$), a odbicia światła prawie nie występują na optycznych granicach pomiędzy podłożem QP i naniesioną na to podłożu przezroczystą, przewodzącą warstwą PITO.

Opracowanie w pełni profesjonalnych wyżej opisanych wysoce specjalizowanych komórek pomiarowych (w tym IPS) z różnymi elektrodami (PITO) na różnych podłożach (QP) z różnymi warstwami porządkującymi (Nylon6/6, Nissan SE130, du Pont PI2610, RN1199) z kontrolowanym TBA (*Tilt Biased Angle*) poprzez pylenie stosownych warstw SiO_2 pod odpowiednim kątem β lub z kontrolowana pracą „rubbingowania”. Omawiane elementy specjalizowane wzbudziły duże zainteresowanie w światowym środowisku ciekłokrystalicznym (University of Colorado w Boulder USA; CREOL, University of Central Florida w Orlando USA; INSTEC Inc. w Boulder USA; Vavilov State Optical Institute w Sankt Petersburgu, Federacja Rosyjska, National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics w Sankt Petersburgu, Federacja Rosyjska, Raman Research Institute w Bangalore, Indie; itd.).

W Załączniku 1 zamieszczono pismo prof. Shin-Tson Wu, z *College of Optics and Photonics University of Central Florida* w USA, do prof. dr hab. inż. Leszka Jaroszewicza, Dyrektora Instytutu Fizyki Technicznej WAT w Warszawie, w sprawie opracowania i sprzedaży wysoko-specjalizowanych komórek pomiarowych z elektrodami PITO oraz wmuszonym poprzez naparowanie warstw SiO_2 pod odpowiednim kątem β TBA = 20° oraz TBA = 45°, których nikt do tej pory nie mógł im dostarczyć. W Załączniku 1 zamieszczono również metryki tych komórek (12HGWAR20 i 12HGWAT45) opracowanych przez WAT dla CREOL (USA).

W Załączniku 2 zamieszczono pismo prof. Ali Alshomrany, z Physics Department University of Colorado w USA, do prof. dr hab. inż. Leszka Jaroszewicza, Dyrektora Instytutu Fizyki Technicznej WAT w Warszawie, w sprawie opracowania i sprzedaży wysokospecjalizowanych komórek pomiarowych typu IPS z elektrodami ITO (o $b = 500 \mu\text{m}$ i $h = 500 \mu\text{m}$) oraz złotymi (o $b = 10 \mu\text{m}$ i $h = 20 \mu\text{m}$ jak i o $b = 10 \mu\text{m}$ i $h = 40 \mu\text{m}$), których nikt do tej pory nie mógł im dostarczyć. W załączniku 2 zamieszczono również metryki tych komórek (IPSA50,50 IPSA1/2, IPSA1/4 oraz IPS) opracowanych przez WAT dla Colorado Univ. (USA).

W Załączniku 3 zamieszczono metrykę komórek 15HGWTQC na kwarcowych podłożach QP z naniesionymi warstwami porządkującymi NISSAN SE130 ze „słabym” rubbingiem ($W \sim 5 \text{ mJ/cm}^2$) opracowanych przez WAT dla INSTEC Inc. in Boulder (USA).

3. Określenie sekwencji fazowych mieszanin ciekłokrystalicznych.

Temperatury przejść fazowych mieszanin MNCK, DF, FLC i AFLC od fazy izotropowej (Iso) do fazy nematycznej (N lub N^*), od fazy nematycznej (N lub N^*) do fazy smektycznej A (SmA lub SmA^*), do fazy smektycznej A (SmA lub SmA^*) do ferroelektrycznej fazy SmC^* , od ferroelektrycznej fazy SmC^* do antyferroelektrycznej fazy SmC_A^* , oraz do antyferroelektrycznej fazy SmC_A^* do fazy krystalicznej Cr wyznaczano z obserwacji mikroskopowych prowadzonych pod mikroskopem polaryzacyjnym BIOLAR PI wyposażonym w stolik grzewczy LINKAM HMSE600 sprzężony odpowiednio z kontrolerem TMS92 i komputerem. Ponadto temperatury przejść fazowych wyznaczano również z pomiarów DSC (Differential Scanning Calorimetry), densytometrycznych, refraktometrycznych i dielektrycznych.

4. Badania densytometryczne mieszanin ciekłokrystalicznych

Gęstości badanych substratów i mieszanin ciekłokrystalicznych w fazach Iso, N, N^* , SmA^* , SmC^* i SmC_A^* mierzono za pomocą gęstościomierza typu Paar DMA 46 z przystawką DMA 602. Warto zauważyć, że funkcje gęstości $\rho(T)$ pozostają ciągłe przy przejściach od SmC^* do SmC_A^* , podczas gdy przejściu od SmA^* do SmC_A^* oraz od N^* do SmC^* oraz od Iso do SmA^* towarzyszy charakterystyczny dla wszystkich c.k. niewielki wzrost gęstości.

5. Badania dielektryczne mieszanin ciekłokrystalicznych

Pomiary dielektryczne badanych mieszanin ciekłokrystalicznych wykonano za pomocą analizatora impedancji (*LF Impedance Analyzer* HP 4192A) w zakresie częstotliwości od 100 Hz do 10 MHz, w zakresie temperatur występowania faz izotropowych, nematycznych i smektycznych. Dielektryczne pomiary dyspersyjne prowadzono w zakresie częstotliwości od 100 Hz do 10 MHz dla zadanych temperatur T , w wytypowanych fazach mieszanin ciekłokrystalicznych. Stabilizacja temperatury w tych pomiarach była lepsza niż 0.1°C . Do pomiarów składowej prostopadłej $\varepsilon_{\perp}(T)$ i równoległej $\varepsilon_{\parallel}(T)$ tensora przenikalności elektrycznej ε używano komórek o grubościach od $1,5 \mu\text{m}$ do $40 \mu\text{m}$ (przygotowanych specjalnie do tego celu w laboratorium ZFiTK). Komórki te (w formie kondensatorów płaskich) były wykonane z dwóch płasko-równoległych podłoży szklanych z przezroczystymi elektrodami (z ITO o oporności od $7 \Omega/\square$ do $200 \Omega/\square$) o powierzchni 25 mm^2 (standard WAT1). Do pomiarów dyspersyjnych używano komórek z elektrodami złotymi o opornościach nie większych niż $0,01 \Omega/\square$. W celu uzyskania struktur ck pożądaných do badań, w komórce pomiarowej pokrywano elektrody ITO warstwami (o grubości około 300 \AA) różnych materiałów porządkujących i w większości przypadków „rubbingowano” w celu nadania rozkładu dyktora specyficznego dla danego problemu. Komórki napełniano badaną substancją w fazie izotropowej z wykorzystaniem akcji kapilarnej (w uzasadnionych przypadkach metodą próżniową) a następnie powoli chłodzono (z szybkością $0,01\text{K/min}$) od fazy Iso do temperatury pomiaru danej wielkości. Komórki umieszczano w termostatywowanym stoliku THMSE 600 kontrolowanym

jednostką sterującą typu Linkam TMS 92. Cały układ pomiarowy był sprzężony z komputerem PC poprzez GPIB jak również RS232. Układ, jako całość, został specjalnie oprogramowany (Agilent Vee) w celu zarządzania i kontrolowania procesami pomiarowymi, jak również obliczania niektórych parametrów relaksacji dielektrycznych. Tekstury mierzonych mezofaz (w przypadku komórek ITO) były obserwowane przez cały czas procesu pomiarowego za pomocą mikroskopu interferencyjnego. Pomiary wykonano nie rzadziej niż co 0,5 K.

6. Badania refraktometryczne mieszanin ciekłokrystalicznych

Temperaturowe charakterystyki współczynników załamania światła, $n_i(T)$ w fazie izotropowej oraz $n_o(T)$ i $n_e(T)$ w fazach N, N*, SmA, SmA*, SmC* oraz SmC_A* dla promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego w mieszaninach ciekłokrystalicznych, badano głównie za pomocą różnych, specjalnie przystosowanych refraktometrów Abbego. Metodą tą można było wyznaczać współczynniki $n(T)$ nie większe niż 1,87, w zakresie temperatur $T < 130^\circ\text{C}$, dla światła o następujących długościach fali λ : 0,5007, 0,5400, 0,5893, 0,6328, 0,6563 i 0,6731 μm . Dokładność stabilizacji temperatury w tych pomiarach była nie gorsza niż 0.2 K.

Do wyznaczenia współczynników załamania światła n , większych niż 1,87 oraz współczynników n z zakresu widzialnego VIS (*Visible*) oraz bliskiej podczerwieni NIR (*Near Infra Red*, do $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$) stosowano interferencyjne metody wyznaczania współczynnika załamania n w komórkach klinowych. Prążki interferencyjne w zakresie VIS oraz NIR, powstające w komórce klinowej z badaną mieszaniną ciekłokrystaliczną, monitorowano za pomocą kamery CCD z usuniętym filtrem IR.

W celu sprawdzenia poprawność wyżej opisanych metod pomiarowych współczynników załamania światła, a niekiedy by rozszerzyć widmowy zakres pomiaru (do $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$) n w MNCK, odwołano się do pomiarów interferencyjnych przy pomocy spektrometru JASCO V670. Kiedy umieścimy komórkę HG, o grubości d , napełnioną uporządkowanym homogenicznie badanym ciekłym kryształem, pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami, to spektrometr JASCO V670 zarejestruje prążki dwójmnościowe w domenie długości fali λ . Ponieważ między anizotropią optyczną $\Delta n(\lambda_k)$, rzędem (interferencji) k prążka, widmowym położeniem jego maksimum λ_k i grubością komórki d zachodzi związek: $\Delta n(\lambda_k) = (2k-1) \lambda_k / (2d)$, możemy z opisanych powyżej pomiarów prowadzonych w komórkach HG o różnych grubościach d wyznaczyć anizotropię optyczną $\Delta n(\lambda)$ w badanej mieszaninie. Znając wartości $n_e(\lambda)$ i $n_o(\lambda)$ z pomiarów refraktometrem Abbego, interferencyjnych z udziałem komórek klinowych oraz planarnych HG, wyznaczono krzywe dyspersji anizotropii optycznej dla badanych MNCK, DF, FLC i AFLC.

7. Wyznaczanie stałych siłowych Franka K_{11} , K_{22} i K_{33} w MNCK.

Szybkie i w miarę dokładne wyznaczanie stałych siłowych K_{11} , K_{22} i K_{33} warstwy ciekłokrystalicznej podczas procesów formowania i optymalizacji nematycznych mieszanin ciekłokrystalicznych (MNCK), niezbędnych do różnego rodzaju specjalizowanych technologii LCD (*Liquid Crystal Display*) jest ciągle nierozwiązanym problemem. Pomiary prowadzono w oparciu o krytyczne wartości elektrycznych E_c i magnetycznych H_c pól określających początki deformacji różnych typów przejść Freedericksza w płasko równoległych warstwach MNCK. W planarnie (HG) lub homeotropowo (HT) uporządkowanych komórkach pomiarowych wypełnionych badanymi MNCK, kiedy dyrektor \mathbf{n} warstwy jest idealnie równoległy lub prostopadły do ścianek ograniczających (elektrod), a energie kotwiczenia W dyrektora \mathbf{n} na ściankach są nieskończenie wielkie (kiedy spełniony jest warunek silnego kotwiczenia), stałe siłowe deformacji typu Splay (K_{11}), Twist (K_{22}) i Bend (K_{33}) są wyznaczane z równania: $K_{ii} = F_{ii} / \pi^2$ (gdzie czynnik F_{ii} określa krytyczny moment gnący przenoszony z całej deformowanej (jednorodnymi polami E lub H) warstwy MNCK

o grubości d na jednostkę powierzchni ścianki na której jest zakotwiczony dyrektor \mathbf{n} w chwili rozpoczęcia danego typu (ii) deformacji. Do monitorowania różnych typów przejść Freedericksza stosowano metody optyczne i dielektryczne.

8. Wyznaczanie zredukowanej stałej siłowej K_{TN} w MNCK

Otrzymane wyniki K_{11} , K_{22} i K_{33} dla MNCK o dodatniej anizotropii przenikalności elektrycznej ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$) weryfikowano wyznaczając dla każdej MNCK (o $\Delta\epsilon > 0$) zredukowaną stałą siłową K_{TN} dla efektu elektrooptycznego typu TN (Twisted Nematic), w zwykłych komórkach twistowych TN, o kącie skręcenia (twistu) warstwy $\xi = \pi/2$. Do monitorowania tego przejścia od struktury TN do HT stosowano metody optyczne i dielektryczne. Ponieważ między K_{TN} a K_{11} , K_{22} oraz K_{33} zachodzi związek: $K_{TN} = K_{11} + (K_{22} + K_{33})/4$, wyznaczanie K_{TN} służyło jako test ostateczny do określenia poprawności wyznaczania K_{11} , K_{22} i K_{33} w badanych mieszanin MNCK o $\Delta\epsilon > 0$.

9. Wyznaczanie lepkości rotacyjnej γ w MNCK

Lepkość rotacyjną γ MNCK wyznaczano na podstawie pomiarów czasów włączania $t_{ON} \approx t_{0-90}$ efektu elektrooptycznego w komórce TN. Komórkę TN o grubości d i kącie skręcenia (twistu) warstwy $\xi = \pi/2$ wypełnioną badaną MNCK umieszczano pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami tak, aby płaszczyzna polaryzacji światła padającego była równoległa do kierunku dyrektora \mathbf{n} warstwy MNCK przy wejściu światła do komórki pomiarowej. Jeżeli do elektrod tej komórki przyłożymy napięcia przemienne $U(t)$, o amplitudzie U większej od „napięcia wysycenia” efektu TN w badanym MNCK i kształcie fali prostokątnej o okresie (10 ms) nieco większym niż czas włączenia t_{ON} i rozciągłości (2,5 s) znacznie większej niż czas ramki czasowej $t = t_{ON} + t_{OFF}$ (czyli sumy czasów t_{ON} włączenia i wyłączenia t_{OFF}) dla badanego efektu, to otrzymamy dynamiczną charakterystykę $I(t)$ badanego CK. Znając czas włączenia $t_{ON} \approx t_{0-90}$ efektu TN w warstwie MNCK o grubości d możemy obliczyć lepkość rotacyjną γ tej mieszaniny korzystając z formuły Tadumi (dla efektu TN) $\gamma = t_{ON}(\epsilon_0 \Delta\epsilon U^2 + \pi^2 K_{11})/d^2$ (gdzie, ϵ_0 to przenikalność elektryczna próżni, U jest amplitudą przemiennego napięcia sterującego efektem TN, a K_{TN} jest zredukowaną stałą sprężystą dla efektu TN o $\xi = \pi/2$). Otrzymane, na podstawie pomiarów czasów włączania t_{ON} w efekcie TN, wyniki lepkości rotacyjnej γ zweryfikowano badaniami czasów wyłączenia t_{OFF} . w efekcie elektrooptycznym ECB (*Electrically Controlled Birefringence*) w komórce HG wypełnionej badaną MNCK. Mierzony w komórce HG czas wyłączenia $t_{OFF} \approx t_{100-10}$ jest związany z lepkością rotacyjną γ MNCK następującą formułą Tadumi (dla efektu ECB) $\gamma = t_{OFF} \pi^2 K_{11}/d^2$ (gdzie K_{11} jest stałą sprężystą Franka dla deformacji typu „Splay”).

10. Wyznaczanie kąta pochylenia dyrektora Θ w skośnej warstwie smektycznej mieszanin FLC i AFLC (tzw tiltu)

Kąty pochylenia dyrektora Θ w skośnej warstwie smektycznej mieszanin FLC i AFLC określano na podstawie badań elektrooptycznych. Badania elektrooptyczne próbek FLC i AFLC wykonano stosując specjalnie wykonane do tego celu cienkie komórki pomiarowe w formie kondensatorów płaskich. Komórki te były wykonane z dwóch płasko-równoległych płytek szklanych z przezroczystymi elektrodami (z ITO o oporności od $7 \Omega/\square$ do $200 \Omega/\square$ o powierzchni 25 mm^2 (Standard 1). Grubości tych komórek pomiarowych wahały się od $1,5$ do $3,5 \mu\text{m}$ w zależności od anizotropii optycznej Δn i skoku helikoidy p badanego c.k. W celu uzyskania jednorodnej struktury „bookshelf” elektrody pokrywano warstwami (o grubości około 300 \AA) różnych materiałów porządkujących i stosownie rubbingowano. Komórki napełniano badaną substancją w fazie izotropowej a następnie powoli chłodzono od fazy izotropowej I (przez SmA^*) do SmC^* i SmC^*_A w obecności wolnozmiennego pola elektrycznego o natężeniu $E = 5 \text{ V}/\mu\text{m}$ i częstotliwości $\nu = 15 \text{ Hz}$.

Kąt pochylenia direktora Θ w warstwie smektycznej wyznaczono bezpośrednio za pomocą metody optycznego przełączenia jak również z obliczeń pomiarów rozpraszania rentgenowskiego.

11. Badania polaryzacji spontanicznej P_s mieszanin FLC i AFLC

Polaryzację spontaniczną P_s wyznaczano zarówno za pomocą mostka Diamanta jak również stosując techniki pulsacyjne. W obydwu metodach pomiary prowadzono na tych samych komórkach ciekłokrystalicznych stosując specjalne kuwety (wytworzone do tego celu w naszym laboratorium) z warunkami brzegowymi zdefiniowanymi rubbingowanym Nylonem 6/6 o dużej masie cząsteczkowej. Grubości komórek pomiarowych były mierzone indywidualnie dla każdej próbki metodą interferencyjną i wahały się od 1,5 do 10 μm . Komórki były napełniane badaną substancją w fazie izotropowej, a następnie powolnie chłodzone od fazy izotropowej do faz smektycznych w obecności wolnozmiennego pola elektrycznego. Podczas procesu porządkowania temperatura była utrzymywana i kontrolowana za pomocą stolika Linkam TSM 92. Wyniki uzyskane przy pomocy mostka Diamanta nie różniły się od wyników otrzymanych z metod pulsacyjnych.

12. Badania lepkości rotacyjnej mieszanin FLC i AFLC

Lepkości rotacyjne γ badanych mieszanin FLC i AFLC otrzymywano głównie z badania czasów włączania t_{ON} i wyłączenia t_{OFF} ograniczonej elektrodami warstwy FLC lub AFLC o grubości d . Wybór tej metody był uwarunkowany przede wszystkim możliwością uzyskania (w miarę szybko) informacji o lepkości dużej liczby syntetyzowanych w WAT (w ramach POIG 01.03-14-016/08) nowych substratów FLC i AFLC jak i ich mieszanin. Dzięki zapewnieniu w komórce pomiarowej warunków „słabego kotwiczenia” (poprzez dobór dla danego ck stosownych „planarnych” surfaktantów i „słabego symetrycznego” rubbingu), badana warstwa FLC lub AFLC przyjmuje strukturę „bookshelf” z płaszczyznami smektycznymi prostopadłymi do płaszczyzn elektrod S_1 i S_2 . Układ pomiarowy do określania czasów włączania t_{ON} i wyłączenia t_{OFF} dla FLC (lub AFLC) składał się z komórki SSFLC (*Surfaced Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal*) umieszczonej pomiędzy dwoma skrzyżowanymi polaryzatorami mikroskopu polaryzacyjnego. Tor optyczny zawierał źródło światła o stabilizowanej mocy i detektor półprzewodnikowy PIN20 o liniowej charakterystyce. Kiedy $U=0$, a oś optyczna jednoosiowego „SSFLC w komórce planarnej” jest równoległa do osi analizatora to otrzymujemy idealny stan ciemny „OFF”. Po przyłożeniu do elektrod napięcia $U > U_{\text{prog}}$ (pola elektrycznego \mathbf{E} równoległego do płaszczyzn smektycznych), za sprawą momentu siły $\mathbf{P}_s \times \mathbf{E}$, możemy dokonać „przełączenia” direktora o kąt 2Θ w komórce SSAFLC. Po przełączeniu, oś optyczna SSFLC obraca się o kąt 2Θ i przyjmuje ponownie kierunek równoległy do płaszczyzny elektrod czemu towarzyszy wzrost transmisji T_R , czyli stan „jasny” ON. Dla badanych w projekcie struktur SSFLC (lub SSAFLC), czas włączenia t_{ON} określano jak czas pomiędzy momentem przyłożenia prostokątnego impulsu (o napięciu $U > U_{\text{prog}}$), a momentem kiedy transmisja $T_R = I/I_0$ światła przechodzącego przez układ pomiarowy wzrosło do 90% wartości maksymalnej.

Uporządkowanie próbek SSFLC lub SSAFLC uzyskiwano za pomocą, opracowanych w ramach Projektu, procedur technologicznych. Warunki kotwiczenia były dobierane indywidualnie dla każdego FLC lub AFLC z osobna. Oczywiście charakterystyki elektrooptyczne SSFLC lub SSAFLC zależą ściśle od rodzaju badanego FLC lub AFLC (tzn. jego parametrów materiałowych: P_s - polaryzacji spontanicznej, ε_{\perp} - składowej prostopadłej tensora przenikalności elektrycznej, $\Delta\varepsilon$ - anizotropii dielektrycznej, K - sprężystości warstwy smektycznej, A - „międzywarstwowej” sprężystości warstw smektycznych, γ - lepkości rotacyjnej), jego ograniczenia (W - energii kotwiczenia) oraz wymuszenia ($U(t)$ – napięcia oraz d - grubości warstwy ck). Po przyłożeniu do elektrod S_1 i S_2 zmiennego w czasie napięcia $U(t)$, w ograniczonej warstwie AFLC o grubości d formuje się zmienne w czasie wektorowe pole direktora \mathbf{n} . Charakterystyka elektrooptyczna „włączenia” (a tym

samym czasie t_{ON}) zależy głównie od lepkości rotacyjnej γ , P_S i E , zaś proces wyłączenia (a tym samym czasie t_{OFF}) jest zdeterminowany przez lepkość γ i sprężystość K . Z analizy tej charakterystyki wynika, że $\tau_{ON} = B\gamma d / (P_S \cdot U)$, gdzie stała B (dla danego θ) jest uwarunkowana energią kotwiczenia W direktora na podłożu oraz właściwościami dielektrycznymi ośrodka, które determinują elektryczne pole lokalne $\mathbf{E}(x,t)$ działające na wektor polaryzacji spontanicznej $\mathbf{P}_S(x,t)$, pogrążony w ośrodku FLC lub AFLC. Stała B w powyższym wzorze, winna być w zasadzie wyznaczana indywidualnie dla każdej komórki (z danym FLC lub AFLC). Ponieważ, wszystkie, badane przez nas FLC lub AFLC charakteryzowały się, w zakresie niskich częstotliwości f ($f < \text{kHz}$), podobnymi właściwościami dielektrycznymi ($\epsilon_{\perp} \sim 4$, $\Delta\epsilon \sim -1$), a uzyskiwane w naszym laboratorium warunki „słabego kotwiczenia” charakteryzowały się podobnymi energiami kotwiczenia ($W \sim 10^{-5} [\text{J}/\text{m}^2]$), dla FLC i AFLC o $\theta = 22,5^\circ$ możemy przyjąć, że $\tau_{ON} = 1,75 \cdot \gamma \cdot d / (P_S \cdot U)$. Dla FLC i AFLC (gdzie $\theta = 45^\circ$) możemy przyjąć, że $\tau_{ON} = 2,50 \cdot \gamma \cdot d / (P_S \cdot U)$.

13. Badania rentgenowskie mieszanin FLC i AFLC

Zmiany grubości warstw smektycznych faz SmA^* , SmC^* i SmC_A^* substratów i mieszanin FLC i AFLC w funkcji zmian temperatury, wyznaczono na podstawie pomiarów rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD). Wszystkie pomiary wykonano za pomocą dyfraktometrów proszkowych HZG3Nanostar i D8 Discovery (firmy Bruker) oraz stosownych liczników proporcjonalnych. Próbki umieszczano w specjalnie przygotowanej do tego celu komorze termostatyzującej współpracującej z kontrolerem temperatury. Próbkę stosownego FLC lub AFLC umieszczano (w fazie stałej) na specjalnej płytce szklanej i podgrzewano do fazy izotropowej. W ten sposób jedna powierzchnia próbki FLC lub AFLC pozostawała swobodna, co pozwalało na uzyskanie homeotropowego uporządkowania wewnątrz próbki skutkiem pozostałych oddziaływań powierzchniowych. Pomiar polegał na rejestrowaniu zmian (wszystkich) wewnętrznych maksimum dyfrakcyjnych w fazach SmA^* , SmC^* i SmC_A^* wraz ze zmianą temperatury. Znając położenia maksimum dyfrakcji promieni X na strukturach faz SmA^* , SmC^* i SmC_A^* , obliczyliśmy grubości stosownych warstw smektycznych d poszczególnych faz. Znając z kolei grubości warstw smektycznych d obliczano kąt pochylenia direktora Θ_X w skośnej warstwie smektycznej mieszanin FLC i AFLC oraz skurczenie warstw smektycznych przy przejściu od fazy SmA^* do fazy SmC^* .

Celem głównym badań rentgenowskich było poszukiwanie mieszanin FLC (typu de'Vries), które przy przejściu fazowym $\text{SmA}^* - \text{SmC}^*$ nie wykazują zmniejszenia grubości warstw smektycznych (layer shrinkage). Kurczenia warstw smektycznych przy przejściu od fazy SmA^* do fazy skośnej prowadzi do defektów uporządkowania w fazach SmC^* i SmC_A^* i tym samym niekorzystnie wpływa na możliwości aplikacyjne FLC i AFLC.

14. Badanie skoku helikoidy p mieszanin FLC i AFLC

Skok helikoidy p wyznaczano na podstawie badań zjawiska selektywnego odbicia światła zachodzącego na strukturze periodycznej smektycznych FLC lub AFLC (dla $p < 1,5 \mu\text{m}$) oraz badań zjawiska dyfrakcji promienia świetlnego (laserowego o $\lambda = 0,632 \mu\text{m}$) na komórkach (o $d \sim 20 \mu\text{m}$) z równoległą do podłoża, osią z helikoidy. Długość fali λ selektywnego odbicia wyznaczano na podstawie badań spektroskopowych, prowadzonych w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, przy użyciu spektrofotometru UV-VIS, Varian Cary 3E. Próbki badanych związków umieszczano na pojedynczym szkiełku przedmiotowy z jedną powierzchnią swobodną (bez żadnego przykrycia, tj. w kontakcie z powietrzem) wymuszającą uporządkowanie homeotropowe.

Kiedy promień świetlny o długości λ , padając normalnie do płaszczyzn smektycznych (tzn. równoległe do osi helikoidy, która jest tożsama z osią optyczną skręconych struktur SmC^* czy

SmC_A^*), ulegnie zjawisku selektywnego odbicia, to pomiędzy λ i p zachodzi poniższy związek: $p = \lambda/n$ (gdzie n jest średnim współczynnikiem załamania FLC lub AFLC).

Kiedy promień światła laserowego o długości λ pada normalnie na komórkę, w której badany AFLC lub FLC ma strukturę helikoidalną o osi helikoidy równoległej do podłoża, ulegnie ugnie się o kąt φ , to wówczas pomiędzy λ , p i φ zachodzi związek: $k\lambda = p/2 \cdot \sin\varphi$ (gdzie k jest rzędem dyfrakcji).

15. Modelowanie komputerowe

W celu określenia najbardziej prawdopodobnego kształtu i wymiarów molekuł tworzących mieszaniny ciekłokrystaliczne podjęto badania komputerowe przy użyciu programu Hyper Chem 7.5 z wykorzystaniem procedur optymalizacyjnych MM+ i MNDO. W ten sposób wyznaczono najbardziej optymalne (z punktu widzenia mechaniki kwantowej) długości molekuł l i długości l_m molekuł najbardziej rozciągniętych. Po określeniu optymalnego kształtu jak i długości l oraz l_m molekuł, obliczono energie oddziaływania dwóch molekuł tworzących wirtualne dimery w zależności od kierunku ich ustawienia oraz wzajemnej odległości środków ich mas. W ten sposób określono struktury i długości ewentualnych dimerów, które mogą występować w danej mieszaninie.

16. Zastosowanie mieszanin ciekłokrystalicznych

W ramach POIG 01.03-14-016/08 opracowano szereg mieszanin ciekłokrystalicznych których parametry materiałowe (n_o , Δn , Θ , ϵ_{\perp} , $\Delta\epsilon$, P_S , K_{11} , K_{22} , K_{33} , K_{TN} , K i γ) zostały zaprojektowane i skomponowane do potrzeb konkretnych, zrealizowanych w ramach projektu wysoko-specjalizowanych przetworników elekt optycznych opartych na efekcie TN, ECB, SSFLC i SSAFLC pracujących w zadanych z góry zakresach spektralnych w możliwie szerokim zakresie temperatur.

Dzięki dużej anizotropii optycznej ($\Delta n > 0,3$ w zakresie VIS i NIR) i dielektrycznej ($\Delta\epsilon > 15$), oraz relatywnie „dużej” sprężystości (K_{11} , K_{22} , K_{33} , K_{TN}) i małej lepkości γ , mieszaniny nematyczne: W1820, W1852, W1825, W1791, W1892 i W1865 W1920, W2002, W2095, zostały zastosowane w „szybkich” (o małych czasach włączenia t_{ON} i wyłączenia t_{OFF}) różnego rodzaju modulatorach światła, pracujących w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni.

Na przykład:

- Stosując nematyczne mieszaniny ciekłokrystaliczne W1825, W1920 lub W2020, W2095 $\Delta n \sim 0,37$ przy $\lambda = 1,064 \mu m$ precyzyjnie dostrojoną do pracy w pierwszym maksimum interferencyjnym pozytywnego modu TN dla grubości $d \sim 2,5 \mu m$, zbudowano szybki ciekłokrystaliczny przełącznik stanu polaryzacji LCC dalmierza laserowego o $\lambda = 1,064 \mu m$ dla potrzeb nawigacji lądowej, morskiej i powietrznej (w tym kosmicznej).
- Stosując „zmodernizowaną” nematyczną mieszaninę ciekłokrystaliczną W1892 z $\Delta n \sim 0,18$ przy $\lambda = 0,6328 \mu m$ precyzyjnie dostrojoną do pracy w pierwszym maksimum interferencyjnym pozytywnego modu TN dla grubości $d \sim 3,0 \mu m$, zbudowano aktywny ciekłokrystaliczny izolator optyczny 0,63TN (półfalówka światła laserowego o $\lambda = 0,6328 \mu m$ dla potrzeb metrologicznych w numerycznych obrabiarkach 3D).
- Stosując „zmodernizowaną” nematyczną mieszaninę ciekłokrystaliczną W2090, z $\Delta n \sim 0,40$ przy $\lambda = 0,6328 \mu m$, dostrojoną do pracy w szóstym maksimum interferencyjnym ($k > 6$) pozytywnego modu TN dla grubości $d \sim 15,0 \mu m$, zbudowano ciekłokrystaliczną aktywną półfalówkę precyzyjnie przełączającą płaszczyznę polaryzacji światła laserowego o $\lambda = 0,6328 \mu m$ o kąt $\Phi = 90,0^\circ \pm 1,0^\circ$ w zakresie temperatur od $10^\circ C$ do $60^\circ C$ dla potrzeb metrologicznych interferometru 5D.

- Stosując nematyczną mieszaninę ciekłokrystaliczną W1820, ($\Delta n \sim 0,28$ przy $\lambda = 0,808 \mu\text{m}$) precyzyjnie dostrojoną do pracy w pierwszym maksimum interferencyjnym pozytywnego modu TN dla grubości $d \sim 2,5 \mu\text{m}$, zbudowano szybki ciekłokrystaliczny przełącznik stanu polaryzacji 0.81LCN dla światła laserowego o $\lambda = 0,898 \mu\text{m}$ dla potrzeb nawigacji lądowej, morskiej i powietrznej (w tym systemów GPS).
- Stosując nematyczną mieszaninę ciekłokrystaliczną W1791 z dużą anizotropią optyczną $\Delta n > 0,40$ zbudowano w oparciu o efekt ECB szybki ciekłokrystaliczny filtr LCF filtrujący (wybierający) z widma światła białego pożądaną długość fali λ .
- Stosując dalsze modyfikacje nematycznych mieszanin ciekłokrystalicznych W1791 W2002 oraz 2002B z dużą anizotropią optyczną $\Delta n \sim 0,37$ dla $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, zbudowano w oparciu o transmisyjny efekt TN „bardzo szybki” (z $\tau_{\text{ON}} < 3 \mu\text{s}$), ciekłokrystaliczny zawór optyczny 1,06TN (*Transparent Laser Damage Resistant Cell*) o transmisji $T > 98\%$ przenoszący gęstość impulsu energii 3J dla potrzeb diagnostyki gorącej plazmy metodą Thomsona.

Dzięki dopasowaniu anizotropii optycznej $\Delta n \sim 0,20$ do środka widma fal widzialnych i względnie dużej anizotropii dielektrycznej $\Delta \epsilon \sim 8$, oraz relatywnie „dużej” sprężystości (K_{11} , K_{22} , K_{33} , K_{TN}) i małej lepkości γ , zmodyfikowane mieszaniny W1898 lub W1892 mogą być zastosowane w szybkich „okularach LCD” widzenia stereoskopowego pracujących w modzie TN dla grubości $d \sim 2,5 \mu\text{m}$.

Dzięki dopasowaniu anizotropii optycznej $\Delta n \sim 0,20$ do środka widma fal widzialnych, relatywnie „dużej” sprężystości (K_{11} , K_{22} , K_{33} , K_{TN}) i „małej” lepkości γ dwuczęstotliwościowa mieszanina W1832BDF może być zastosowana w szybkich „okularach LCD” ($t_{\text{ON}} + t_{\text{OFF}} < 1,5 \text{ ms}$) widzenia stereoskopowego pracujących w modzie TN dla grubości $d \sim 3 \mu\text{m}$.

Dzięki dopasowaniu anizotropii optycznej $\Delta n \sim 0,08$ do środka widma fal widzialnych ($\lambda = 0,555 \mu\text{m}$) i względnie małej średniej przenikalności elektrycznej $\epsilon_{\text{sr}} = \epsilon_{\perp} + \Delta \epsilon / 3 = 4,5$ oraz relatywnie „dużej” sprężystości (K_{11} , K_{22} , K_{33} , K_{TN}) i bardzo małej lepkości γ , mieszanina W1115 może być zastosowana w przezierniku LCD do Automatycznej Przyłbicy Spawalniczej (o niskiej konsumpcji mocy elektrycznej) pracujących w modzie TN dla grubości $d \sim 6 \mu\text{m}$.

Dzięki dopasowaniu anizotropii optycznej $\Delta n \sim 0,20$ do środka zakresu widzialnego i dużej ujemnej wartości anizotropii dielektrycznej $\Delta \epsilon \sim -2,5$ oraz relatywnie „dużej” sprężystości (K_{11} , K_{22} , K_{33} , K_{TN}) i małej lepkości γ mieszanina W1795 może być zastosowana w ciekłokrystalicznych bardzo szybkich modulatorach światła pracujących w modzie VAN (Vertical Aligned Nematic) dla grubości $d \sim 1,5 \mu\text{m}$.

Dzięki zastosowaniu w mieszaninie W1973 substratów ciekłokrystalicznych, w których atomy wodoru zostały zastąpione atomami fluoru, mieszanina ta (o anizotropii optycznej $\Delta n \sim 0,11$ dla $\lambda = 3,42 \mu\text{m}$ i bardzo małej lepkości $\gamma \sim 20 \text{ mPa s}$) praktycznie nie absorbuje światła w podczerwieni (o $\lambda = 3,42 \mu\text{m}$) i może być zastosowana w przetworniku LCD (o grubości $d \sim 15 \mu\text{m}$ pracującym w pierwszym maksimum interferencyjnym efektu ECB) do alkomatu.

17. Publikacje

1. R. Dąbrowski, P. Kula, Z. Raszewski, W. Piecek, J.M. Otón, A. Spadło, "New Orthoconic Antiferroelectrics Useful for Applications," *Ferroelectrics* 395 (1), 116 (2010)
2. E. Miszczyk, Z. Raszewski, J. Kędzierski, E. Nowinowski-Kruszelnicki, M. A. Kojdecki, P. Perkowski, W. Piecek, M. Olifierczuk, "Interference Method for Determination of Refractive Indices of Liquid Crystal", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **544**, 22 (2011)

3. P. Perkowski, K. Ogrodnik, W. Piecek, M. Żurowska, Z. Raszewski, R. Dąbrowski, L. Jaroszewicz, „Influence of the bias field on dielectric properties of the SmCA* in the vicinity of the SmC*-SmCA* phase transition”, *Liquid Crystals*, **38**, 1159 (2011)
4. K. Ogrodnik, P. Perkowski, Z. Raszewski, W. Piecek, M. Żurowska, R. Dąbrowski, L. Jaroszewicz, „Dielectric measurements of orthoconic antiferroelectric liquid crystal mixtures”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **547**, 54 (2011)
5. P. Perkowski, “Numerical elimination methods of ITO cell contribution to dielectric spectra of ferroelectric liquid crystals”, *Opto-electronics Review*, **19**, 176 (2011)
6. E. Nowinowski-Kruszelnicki, J. Kędzierski, Z. Raszewski, L. Jaroszewicz, R. Dąbrowski, W. Piecek, P. Perkowski, M. Olifierczuk, K. Garbat, M. Sutkowski, E. Miszczyk, K. Ogrodnik, P. Morawiak, M. Laska, R. Mazur, “High Birefringence Liquid Crystal Mixtures for LC Electro-Optical Devices” *Optica Applicata*, **42**, 167 (2012)
7. P. Perkowski, M. Mrukiewicz, M. Żurowska, R. Dąbrowski, L. Jaroszewicz, „Dielectric modes in antiferroelectric liquid crystal observed at low temperatures”, *Liquid Crystals*, **40** (7), 864 (2013)
8. P. Perkowski, K. Ogrodnik, M. Żurowska, W. Piecek, R. Dąbrowski, Z. Raszewski, L. Jaroszewicz, „Antiferroelectric and ferroelectric SmC*A phases in racemic mixture”, *Phase Transitions*, **86**, 138 (2013)
9. P. Kula, J. Herman, P. Perkowski, M. Mrukiewicz, L. R. Jaroszewicz, “On the influence of the chiral side linking bridge type upon the synclinic vs. anticlinic balance in the case of 2',3'-difluoroterphenyl derivatives”, *Liquid Crystals*, **40**, 256 (2013)
10. J. Kędzierski, K. Garbat, Z. Raszewski, M.A. Kojdecki, K. Kowiorski, L.R. Jaroszewicz, E. Miszczyk, R. Dąbrowski, J. Zieliński, W. Piecek, „Optical properties of a liquid crystal with small ordinary and extraordinary refractive indices and small optical anisotropy” *Opto-Electron. Rev.*, 22, 162–165 (2014)
11. Z. Raszewski, W. Piecek, L. Jaroszewicz, E. Kruszelnicki-Nowinowski, P. Perkowski, L. Soms, R. Dąbrowski, J. Kędzierski, M. Olifierczuk, E. Miszczyk, P. Morawiak, M. Mazur, M. Mrukiewicz, K. Kowiorski „High birefringence liquid crystals mixtures and their selected applications” *Advanced Materials Research*, **909**, 12, (2014)
12. D. Węglowska, P. Perkowski, W. Piecek, M. Mrukiewicz, R. Dąbrowski, “The effect of the octan-3-yloxy and the octan-2-yloxy chiral moieties on the mesomorphic properties of ferroelectric liquid crystals”, *RSC Advances*, 5 (99), 81003 (2015)
13. K. Kowiorski, J. Kędzierski, Z. Raszewski, M. A. Kojdecki, O. Chojnowska, K. Garbat, E. Miszczyk, W. Piecek, „Complementary interference method for determining optical parameters of liquid crystals”, *Phase Transitions* (2016)
14. P. Perkowski, M. Mrukiewicz, J. Herman, P. Kula, L. Jaroszewicz, “Dielectric investigation of the liquid crystal compound with the direct SmA*–SmC* phase transition”, *Liquid Crystals*, (2016)

Załącznik nr 1

Pismo prof. Shin-Tson Wu z College of Optics and Photonics University of Central Florida w USA do prof. dr hab. inż. Leszka Jaroszewicza Dyrektora Instytutu Fizyki Technicznej WAT w Warszawie w sprawie opracowania i sprzedaży wysokospecjalizowanych komórek pomiarowych z TBA=20° oraz TBA=20°



**College of Optics and Photonics
CREOL & FPCE**

Prof. Leszek Jaroszewicz, Director of Institute of Applied Physics, Department of Advanced Technologies and Chemistry, Military University of Technology 00-908 Warszawa, POLAND

Dear Prof. Jaroszewicz,

Oct. 15, 2012

My group has been collaborating with Military University of Technology for several years. In the past Prof. Roman Dąbrowski from Instytut of Chemistry and Prof. Zbigniew Raszewski of your Institute visited my College and gave the excellent seminars. Recently, in my research project we need homogeneous cells with a relatively large pretilt angle. Prof. Raszewski informed me that you are the expert in making such cells and such cells can be developed and manufactured in Institute of Applied Physics at Military University of Technology under European Grant POIG.01.03.01-14-016/08 for us (CREOL, University of Central Florida, Orlando, FL USA). Therefore, I am writing to request for your help. The followings are what we need:

12HGWAT20- 12 micrometer thick Homogenous LC Cell (total dimension: 30mm x 20 mm, electrodes: 10 x 10 mm) with Tilt Biased Angle about 20 degree.

12HGWAT45- 12 micrometer thick Homogenous LC Cell (total dimension: 30mm x 20 mm, electrodes: 10 x 10 mm) with Tilt Biased Angle about 45 degree.

We will prepare a purchase order for the above mentioned items. Thank you for your kind supports.

A handwritten signature in black ink that reads 'Shin-Tson Wu'.

Prof. Shin-Tson Wu College of Optics and Photonics University of Central Florida 4000 Central Florida Blvd. Orlando, FL 32816-2700 USA Email: swu@mail.ucf.edu

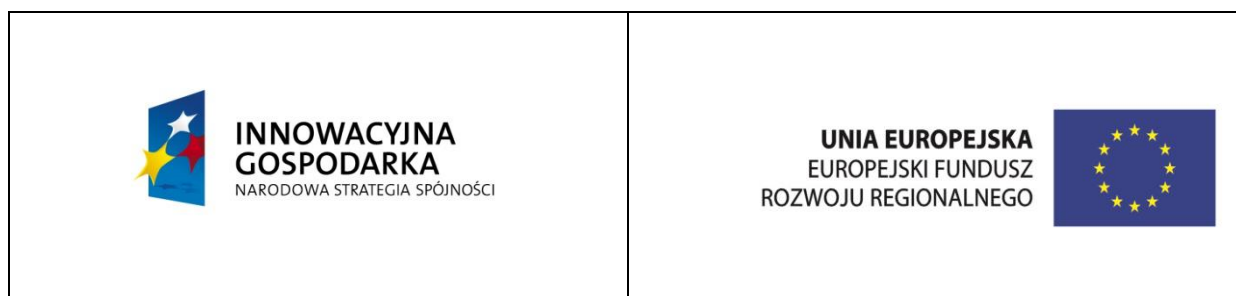
Photonics and Display Laboratories
PO Box 162700 · Orlando FL · 32816-2700 · (407) 823-4763 · Fax: (407) 823-6880 · www.lcd.creo..ucf.edu
An Equal Opportunity and Affirmative Action Institute



UNIA
EUROPEJSKA



**Metryka wysokospecjalizowanych komórek 12HGWAT20 opracowanych
i wytworzonych w WAT dla CREOL (USA) w ramach POIG 01.03-14-016/08**



12HGWAT20 - 12 MICROMETER THICK HOMOGENOUS LC CELL

12HGWAT20 - 12 micrometer thick HomoGenous LC Cell
(total dimension: 30mm x 20 mm, PITO electrodes:10 x 10 mm) with
Tilt Biased Angle about 20 degree).

12HGWAT20 was developed and manufactured in Institute of Applied Physics at Military University of Technology under European Grant POIG.01.03.01-14-016/08 for CREOL, University of Central Florida, 4000 Central Florida Blvd,32816 to satisfy all technical requirements that were sent to Institute of Applied Physics at Military University of Technology by University of Central Florida on 16 October 2012.

Prof. Leszek Jaroszewicz
Warsaw, 20. 12. 2012

Military University of Technology
Institute of Applied Physics
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2
00-908 Warsaw, POLAND

phone: +48 22 683-9014
fax: +48 22 683-9317
www.photonics-kp.eu
jarosz@wat.edu.pl



**Metryka wysokospecjalizowanych komórek 12HGWAT45 opracowanych
i wytworzonych w WAT w ramach POIG 01.03-14-016/08**



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



12HGWAT45 - 12 MICROMETER THICK HOMOGENOUS LC CELL

12HGWAT20 - 12 micrometer thick HomoGenous LC Cell
(total dimension: 30mm x 20 mm, PITO electrodes:10 x 10 mm) with
Tilt Biased Angle about 45 degree).

12HGWAT20 was developed and manufactured in Institute of Applied Physics at Military University of Technology under European Grant POIG.01.03.01-14-016/08 for CREOL, University of Central Florida, 4000 Central Florida Blvd,32816 to satisfy all technical requirements that were sent to Institute of Applied Physics at Military University of Technology by University of Central Florida on 16 October 2012.

Prof. Leszek Jaroszewicz
Warsaw, 20. 12. 2012

Military University of Technology
Institute of Applied Physics
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2
00-908 Warsaw, POLAND

phone: +48 22 683-9014
fax: +48 22 683-9317
www.photonics-kp.eu
jarosz@wat.edu.pl



Załącznik nr 2

Pismo Prof. Ali Alshomrany z University of Colorado w USA do prof. dr hab. inż. Leszka Jaroszewicza Dyrektora IFT WAT w Warszawie w sprawie opracowania i sprzedaży wysokospecjalizowanych komórek pomiarowych typu IPS z elektrodami ITO oraz złotymi.



University of Colorado at Boulder

Condensed Matter Laboratory

Department of Physics

390 UCB

Boulder, Colorado 80309-0390

9/27/2012

To: Prof. Leszek Jaroszewicz,
Director of Institute of Applied Physics,
Department of Advanced Technologies and Chemistry,
Military University of Technology
00-908 Warszawa,
POLAND

Dear Prof. Leszek Jaroszewicz

Due to our long and fruitful cooperation between Liquid Crystal Group of Colorado University and Liquid Crystal Group of Military University of Technology I would like to ask you Director to help us in our efforts on studying the properties of some liquid crystals materials by promotion selling us the following new standard IPS LC cells:

- 1) 5IPSA1/4 - 5 micrometer thick IPSHG cell with golden (resistivity $>0.01 \Omega/\square$) electrodes in the form of rectangular stripes of width $b=10 [\mu m]$ separated by etched stripes of width $h=40 [\mu m]$, Nylon 66 coating on both surfaces with one surface rubbing in direction parallel to stripes. The bottom glass plate will be covered by float glass plate (19mm x 13mm) of thickness 0.5 mm
- 2) 5IPSA50/50 - 5 micrometer thick IPSHG cell with golden (resistivity $>0.01 \Omega/\square$) electrodes in the form of rectangular stripes of width $b=500 [\mu m]$ separated by etched stripes of width $h=500 [\mu m]$, Nylon 66 coating on both surfaces with one surface rubbing in direction parallel to stripes. The bottom glass plate will be covered by float glass plate (19mm x 13mm) of thickness 0.5 mm

developed and manufactured in Institute of Applied Physics WAT under your European Grant POIG.01.03.01-14-016/08.

This time quotation will look like the following:

40 cells of 5IPSA1/4 x 20USD/cell	800 USD
40 cells of 5IPSA50/50 x 20USD/cell	800 USD
Shipment to USA	135 USD
.....	
Total	1735 USD

I give you the message to start manufacture the IPS cells for us. As you stated in your letter the cells will be ready for shipment in December 2012.

With my best regards,
Ali Alshomrany
Liquid Crystal Group
Physics Department
University of Colorado
USA

**Metryka wysokospecjalizowanych komórek 5IPSA1/2 opracowanych
i wytworzonych w WAT dla COLORADO UNV. (USA) w ramach POIG 01.03-14-016/08**



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



IN PLANE SWITCHING LIQUID 5IPSA1/2 CRYSTAL CELL

5 micrometer thick IPSHG cell with golden (resistivity $>0.01\Omega/\square$) electrodes in the form of rectangular stripes of width $b=10$ [μm] separated by etched stripes of width $h=20$ [μm], Nylon 66 coating on both surfaces with one surface rubbing in direction parallel to stripes. The bottom glass plate will be covered by float glass plate (19mm x 13mm) of thickness 0.5 mm

IN PLANE SWITCHING LIQUID 5IPSA1/2 CRYSTAL CELL was developed and manufactured by Institute of Applied Physics at Military University of Technology (MUT) in Warsaw, Poland (under European Grant POIG01.03.01-14-016/08) to satisfy all technical requirements that were sent to Institute of Applied Physics at Military University of Technology by University of Colorado at Boulder (Condensed Matter Laboratory, Department of Physics) on 27 September 2012.

Prof. Leszek Jaroszewicz
Warsaw, 20. 12. 2012

Military University of Technology
Institute of Applied Physics
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2
00-908 Warsaw, POLAND

phone: +48 22 683-9014
fax: +48 22 683-9317
www.photonics-kp.eu
jarosz@wat.edu.pl



**Metryka wysokospecjalizowanych komórek 5IPSA1/4 opracowanych
i wytworzonych w WAT dla COLORADO UNV. (USA) w ramach POIG 01.03-14-016/08**



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



IN PLANE SWITCHING LIQUID 5IPSA1/4 CRYSTAL CELL

5 micrometer thick IPSHG cell with golden (resistivity $>0.01\Omega/\square$) electrodes in the form of rectangular stripes of width $b=10$ [μm] separated by etched stripes of width $h=40$ [μm], Nylon 66 coating on both surfaces with one surface rubbing in direction parallel to stripes. The bottom glass plate is covered by float glass plate (19mm x 13mm) of thickness 0.5 mm

IN PLANE SWITCHING LIQUID 5IPSA1/4 CRYSTAL CELL was developed and manufactured by Institute of Applied Physics at Military University of Technology (MUT) in Warsaw, Poland (under European Grant POIG01.03.01-14-016/08) to satisfy all technical requirements that were sent to Institute of Applied Physics at Military University of Technology by University of Colorado at Boulder (Condensed Matter Laboratory, Department of Physics) on 27 September 2012.

Prof. Leszek Jaroszewicz
Warsaw, 20. 12. 2012

Military University of Technology
Institute of Applied Physics
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2
00-908 Warsaw, POLAND

phone: +48 22 683-9014
fax: +48 22 683-9317
www.photonics-kp.eu
jarosz@wat.edu.pl



**Metryka wysokospecjalizowanych komórek 5IPSA50/50 opracowanych
i wytworzonych w WAT dla COLORADO UNV. (USA) w ramach POIG 01.03-14-016/08**



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



IN PLANE SWITCHING LIQUID 5IPSA50/50 CRYSTAL CELL

5IPSA50/50 5 micrometer thick IPSHG cell with ITO(resistivity $\sim 100\Omega/\square$) electrodes in the form of rectangular stripes of width $b=500$ [μm] separated by etched stripes of width $h=500$ [μm], Nylon 66 coating on both surfaces with one surface rubbing in direction parallel to stripes. The bottom glass plate is covered by float glass plate (19mm x 13mm) of thickness 0.5 mm

IN PLANE SWITCHING LIQUID 5IPSA50/50 CRYSTAL CELL was developed and manufactured by Institute of Applied Physics at Military University of Technology (MUT) in Warsaw, Poland (under European Grant POIG01.03.01-14-016/08) to satisfy all technical requirements that were sent to Institute of Applied Physics at Military University of Technology by University of Colorado at Boulder (Condensed Matter Laboratory, Department of Physics) on 27 September 2012.

Prof. Leszek Jaroszewicz
Warsaw, 20. 12. 2012

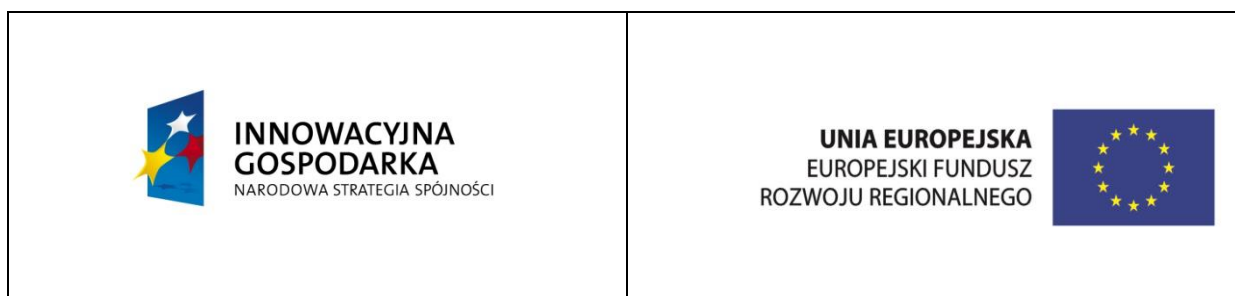
Military University of Technology
Institute of Applied Physics
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2
00-908 Warsaw, POLAND

phone: +48 22 683-9014
fax: +48 22 683-9317
www.photonics-kp.eu
jarosz@wat.edu.pl



Załącznik nr 3

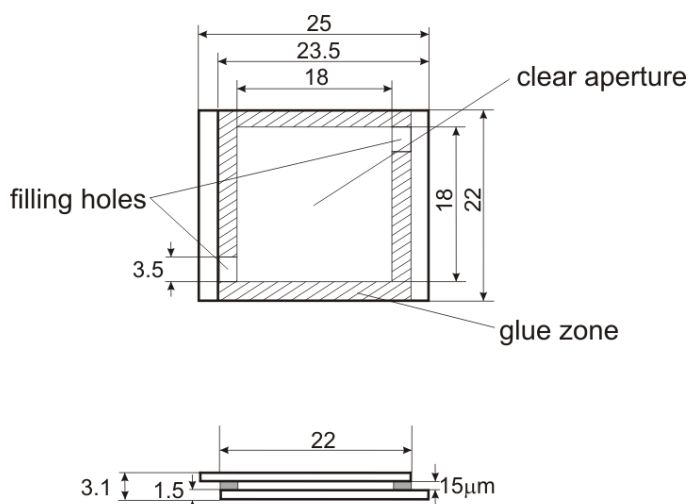
Metryka komórek 15HGWATQC na kwarcowych podłożach QP z naniesionymi warstwami porządkującymi NISSAN SE130 opracowanych przez WAT dla INSTEC Inc. in Boulder (USA).



15HGWATQC

15HGWATQC- 15 micrometer thick HomoGenous Quartz Cell with specially polished (with optical quality, flatness better than LAMBDA/4 @633nm) quartz plates (22mmx23.5mm x1.5 mm).

The layout of 15HGWATQC



15HGWATQC (without ITO electrodes, covered by rubbed aligning layers Nissan SE-130) was developed and manufactured in Institute of Applied Physics at Military University of Technology under European Grant POIG.01.03.01-14-016/08 for Instec Inc., Boulder, USA.

Prof. Leszek Jaroszewicz
Warsaw, 28. 05. 2013

Military University of Technology
Institute of Applied Physics
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2
00-908 Warsaw, POLAND

phone: +48 22 683-9014
fax: +48 22 683-9317
www.photonics-kp.eu
jarosz@wat.edu.pl

