

07;11;12

Перспективы использования фуллеренов для ориентации жидкокристаллических композиций

© Л.П. Ракчеева, Н.В. Каманина

Государственный технический университет, С.-Петербург
Федеральное государственное унитарное предприятие
„Всероссийский научный центр
Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“, С.-Петербург
E-mail: kamanin@ffm.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 26 декабря 2001 г.

Исследованы динамические характеристики жидкокристаллических структур при учете влияния фуллеренов на переориентирующую способность молекул жидкокристаллических композиций. На примере полимердиспергированных жидкокристаллических ячеек на основе фоточувствительных молекул 2-циклооктиламин-5-нитропиридин установлено влияние фуллеренов C_{60} и C_{70} на времена включения системы. Рассмотрен возможный механизм переориентации и показано, что фуллерены могут быть применены как эффективные переключатели электрооптического отклика и перспективны для использования в различных типах ориентирующих покрытий, используемых в жидкокристаллической технологии.

Применение жидких кристаллов в качестве электрооптических переключателей, лазерных затворов, модуляторов света и других устройств реального масштаба времени требует получения высокого быстродействия, контраста, хороших модуляционных свойств. Известно, что данные задачи не могут быть решены путем простого подбора конструктивных параметров системы. Как правило, при улучшении одной из характеристик, например чувствительности, наблюдается некоторое снижение разрешающей способности. Способы увеличения разрешающей способности ведут к изменению быстродействия и т.д. При исследовании жидкокристаллических структур по голографической методике можно легко показать, что данное рассогласование вполне объяснимо. Действительно, известно, что разрешающая способность может быть определена из зависимости дифракционной эффективности

от пространственной частоты. При этом дифракционная эффективность определяется глубиной фазового рельефа и его соответствием распределению интенсивности в интерференционной решетке, создаваемой на фотослое. При записи на фоточувствительной структуре решетки с синусоидальным распределением пропускания интенсивность дифракционного максимума i -го порядка I_i в соответствии с критерием, предложенным в работе [1], описывается выражением

$$I_i = J_1^2(\Delta\Phi_{\max} - \Delta\Phi_{\min})/2, \quad (1)$$

где $(\Delta\Phi_{\max} - \Delta\Phi_{\min})$ — глубина фазовой модуляции, J_i — функция Бесселя первого рода порядка i . Глубина фазовой модуляции связана с толщиной жидкокристаллического слоя прямо пропорциональной зависимостью [2]:

$$\Delta\Phi = 2\pi d\Delta n/\lambda, \quad (2)$$

где d — толщина электрооптического слоя, Δn — двулучепреломление жидкого кристалла, λ — длина волны излучения, воздействующего на электрооптическую среду.

Таким образом, следуя (1) и (2), увеличение толщины жидкокристаллического слоя должно приводить к увеличению глубины фазовой модуляции и, следовательно, величины электрооптического отклика. Однако стандартным способом улучшения временных параметров структуры является уменьшение толщины электрооптического кристалла. Следовательно, чисто конструктивно решить вопрос о повышении быстродействия при сохранении высокого разрешения довольно сложно, что предполагает поиск новых путей оптимизации динамических и модуляционных характеристик жидкокристаллических устройств.

Задачи оптимизации характеристик предусматривают как адекватный выбор схемных решений, так и использование специальных ориентирующих покрытий на границе раздела слоев структуры. Первый путь предполагает, например, использование импульсной записи информации на жидкокристаллическом слое или импульсного напряжения питания, что нивелирует поляризационные процессы в структуре и предотвращает диссоциацию молекул жидкого кристалла. Также важно согласование задержки между облучающим импульсом и импульсом питания, что позволяет минимизировать время растекания зарядового рельефа и,

следовательно, влиять на быстродействие системы. Вторым путем предусматривается варьирование различных физических условий на границе раздела фаз твердое тело–жидкий кристалл: при использовании окисных ориентирующих покрытий существенную роль играет геометрический рельеф поверхности, при применении полимерных ориентантов доминируют физико-химические процессы на границе раздела сред с различными электрооптическими параметрами.

В настоящей работе рассмотрено влияние фуллеренсодержащих ориентирующих покрытий на динамические характеристики полимердиспергированных жидкокристаллических систем. Показаны перспективы использования фуллеренов C_{60} и C_{70} в качестве эффективных переключателей жидкокристаллических структур.

Исследования проводились на ячейках *S*-типа с исходной планарной ориентацией. Толщина слоев была 10–12 μm . При изготовлении полимердиспергированных систем в качестве светочувствительной компоненты использовалась система из класса замещенных пиридинов, а именно: 2-циклооктиламин–5-нитропиридин (COANP), показатель преломления которого при комнатной температуре близок к показателю преломления обыкновенного луча использованных жидкокристаллических композиций. Соотношение светочувствительной и жидкокристаллической компонент составляло 1:2. Пластификатором служил нефоточувствительный полиимид 81А. Заметим, что COANP структура предварительно была сенсibilизирована фуллереном C_{70} , что позволяло сдвинуть край спектра поглощения COANP в область длин волн используемого источника облучения [3]. Концентрация фуллерена составляла 1–5 wt.% по отношению к чистому COANP. В качестве электрооптических компоненты были выбраны стандартные нематические жидкокристаллические системы с положительной величиной оптической и диэлектрической анизотропии: НЖК 1282 ($\Delta n = 0.164$, $\Delta\epsilon = 9.9$), НЖК 1289 ($\Delta n = 0.168$, $\Delta\epsilon = 10$) и E7 ВДН ($\Delta n = 0.224$, $\Delta\epsilon > 0$). Ориентирующие электрооптический слой пленки толщиной $\sim 0.5 \mu\text{m}$ наносились на поверхность стеклянных подложек с предварительно напыленным слоем прозрачного проводящего покрытия на основе оксидов индия и олова. В качестве ориентантов использовались 2.5–3%-ные растворы в тетрахлорэтаноле полиимидов 81А, 81В. Концентрация вводимых фуллереновых добавок в ориентант составляла 0.1–0.5 wt.% к сухому веществу полиимида. Использовались фуллерены C_{60} и C_{70} . Напомним, что тетрахлорэтан является хорошим раство-

рителем как для полиимидов, так и для фуллереновых кластеров [4], что позволяло получать достаточно однородные тонкие ориентирующие слои. Ориетант наносился на подложку методом центрифугирования, сушился в течение 8–12 h до полного испарения растворителя и натирался впоследствии по особой технологии фланелевой тканью.

К ячейкам прикладывалось напряжение питания в форме прямоугольных импульсов с амплитудой (A) 10–60 V, длительностью (τ_{sup}) от 5 до 100 ms и частотой следования ($1/T$) от 0.5 до 50 Hz. Регистрировалось изменение пропускания излучения He–Ne-лазера ($\lambda = 633$ nm) через ячейку, помещенную между скрещенными поляризаторами. Схема измерений аналогична представленной в публикации [5]. В эксперименте исследовались времена нарастания электрооптического отклика по первой осцилляции пропускания, четко фиксировался переход в соседнее экстремальное положение на S -кривой, что соответствовало изменению фазовой задержки на π .

На рис. 1 представлены зависимости времени включения (t_{on}) исследованных полимердиспергированных жидкокристаллических ячеек от амплитуды импульса питания при следующих параметрах длительности и частоты следования импульсов питания: $\tau_{sup} = 30$ ms, $(1/T) = 0.5$ Hz. Время включения ячейки определялось по времени изменения электрооптического отклика от уровня 0.1 до уровня 0.9 его максимального значения. Видно, что для всех исследованных структур при увеличении амплитуды импульса питания от 15–20 до 60 V наблюдается снижение времени включения. Данный параметр изменяется, практически, на 20% для ячеек, содержащих фуллереновую добавку в используемом ориентирующем покрытии (ср. ячейки № 1 и № 2, 3). В эксперименте обнаружено влияние природы фуллереновых молекул C_{60} и C_{70} на диапазон времен переключения: в случае использования фуллеренов C_{70} времена включения несколько лучше, чем при введении в ориетант молекул C_{60} . По-видимому, как фуллерены C_{60} , так и фуллерены C_{70} существенно влияют на укладку молекул жидкого кристалла за счет изменения поверхностной энергии сцепления молекул жидкокристаллических диполей с подложкой, однако в случае использования фуллеренов C_{70} вытянутая форма данных молекул ведет к большему упорядочиванию жидкокристаллических структур уже в начальном состоянии, без приложения электрического воздействия. Можно рассмотреть данное влияние на энергию сцепления с поверхностью подложки, вводя понятие плотности свободной поверхностной энергии F_s (эта

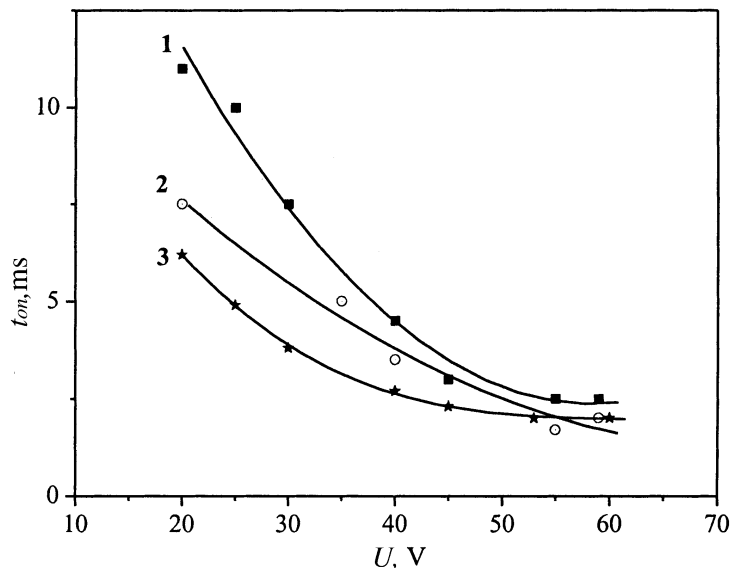


Рис. 1. Зависимость времени включения (t_{on}) от амплитуды импульса питания для полимердиспергированных жидкокристаллических структур с ориентантом, не содержащим молекулы фуллерена (1), и с фуллеренсодержащим ориентирующим покрытием (2 и 3). Кривые 2 и 3 соответствуют использованию фуллеренов C_{60} и C_{70} соответственно. Параметры напряжения питания: длительность $\tau_{sup} = 30$ ms, частота следования импульса питания $(1/T) = 0.5$ Hz.

величина по своему физическому смыслу тождественна межфазному поверхностному натяжению) и используя аппроксимацию Рапини [6]:

$$F_s = 1/2 W_s \sin^2 \theta. \quad (3)$$

Здесь ориентация молекул жидкого кристалла на поверхности подложки характеризуется двумя параметрами: средним углом наклона молекул к плоскости поверхности θ и энергией сцепления молекул с поверхностью W_s . В нашем случае для ячейки № 3 в эксперименте была получена практически планарная ориентация полимердиспергированной жидкокристаллической композиции, что установлено как при анализе начального участка пропускания в S -кривой, так и при наличии лучшего

контраста данной структуры. То есть, меньший угол наклона молекул жидкокристаллического слоя к поверхности подложки с фуллереном C_{70} приводил к минимизации поверхностной энергии даже при прочих равных условиях, например неизменности абсолютной величины энергии W_s . Последняя, естественно, имеет свое характерное значение для каждого ориентирующего слоя, что требует дальнейшего скрупулезного исследования фуллеренсодержащих ориентирующих покрытий с целью возможного их практического использования в жидкокристаллической дисплейной технике.

Стоит обратить внимание и на следующий факт. В ряде работ по исследованию вращательной способности фуллеренов C_{60} и C_{70} было показано, что частота вращения зависит от температуры и при $T = 300$ К равна $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Действительно, при возбуждении молекул C_{60} на 528 nm были установлены следующие данные параметра в различных растворах: в толуоле — 7 ± 1.5 ps; в *o*-дихлорбензоле — 10.3 ± 1.5 ps; в *o*-ксилене — 13 ± 2 ps; в декалине — 3.5 ± 1.5 ps [7]. Вращение молекул C_{70} в хлорбензоле определяется временем 8 ± 2 ps [8]. Таким образом, видно, что скорость, с которой молекула фуллерена может отслеживать изменение напряженности электрического вектора световой волны, очень высока. В наших условиях возбуждение структур излучением гелий-неонового лазера, возможно, ведет к достаточно быстрому изменению граничных условий на границе раздела фаз фуллеренсодержащая ориентирующая поверхность–электрооптический слой, что в следующий момент вызывает ускоренную переориентацию жидкокристаллического директора при включении импульса напряжения. Заметим, что данное временное изменение граничных условий, вероятно, нужно учитывать при анализе формулы (3), например в качестве дополнительного члена, более адекватно описывающего сложный характер переориентации молекул жидкокристаллической композиции. Кстати, из данных, представленных на рис. 1, видно, что световое воздействие на переориентирующую способность структуры, по-видимому, превалирует над электрическим, поскольку после превышения амплитуды напряжения ~ 40 V нет различия во временных параметрах систем, содержащих разные типы фуллереновых добавок в ориентирующем слое. Данное обстоятельство не противоречит также факту, установленному ранее в работе [9], где были продемонстрированы лучшие времена переключения для полимердиспергированных жидкокристаллических структур, сенсibilизированных фуллеренами по сравнению

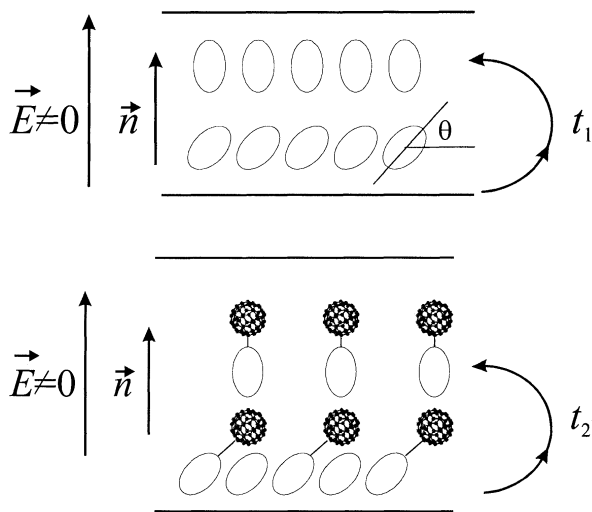


Рис. 2. Возможный механизм переориентации жидкокристаллической композиции при учете вращательной способности молекул фуллеренов: n — конечное направление ориентации директора жидкокристаллической композиции; E — внешнее воздействие (электрический вектор световой волны или вектор напряженности электрического поля).

с обычными нематическими ячейками, не содержащими фуллеренов в качестве сенсibilизаторов объема электрооптического слоя. Здесь уже напрямую проявляется быстрое отслеживание молекулой фуллерена электрического вектора световой волны (либо напряженности электрического поля) при работе с ячейками, содержащими фуллерены и в самом электрооптическом слое. На рис. 2 представлен возможный механизм переориентации жидкокристаллической композиции при учете вращательной способности молекул фуллеренов. Время переориентации t_1 соответствует случаю тестирования ячеек без введения фуллеренов в объем жидкокристаллической композиции, t_2 — при условии сенсibilизации жидкокристаллической композиции фуллеренами. По-видимому, следуя полученным временным зависимостям данного исследования и работы [9], можно утверждать, что $t_2 < t_1$. Заметим,

что на рис. 2 для простоты не показано наличие фуллеренов в самом ориентирующем покрытии, поскольку предлагаемый механизм может быть характерен в том числе и для жидкокристаллических структур с ориентантами, не содержащими фуллерены в ориентирующем покрытии, но при условии введения фуллеренов в объем электрооптической среды. Также не показано, возможно, более сложное выстраивание структур: фуллерены за счет образования комплекса с переносом заряда с донорным фрагментом π -сопряженной фоточувствительной молекулы СОАНР [10] ориентируют саму эту молекулу, а жидкокристаллический диполь выстраивает вдоль стенок π -сопряженная молекула-фуллерен.

Итак, в данном исследовании показано:

1. Фуллерены существенно влияют на процессы переориентации жидкокристаллических композиций в объеме жидкокристаллической структуры. На качественном уровне рассмотрен возможный механизм переориентации при учете вращательной способности молекул фуллерена.

2. Показано различие временных параметров жидкокристаллических композиций при условии варьирования фуллеренов C_{60} и C_{70} в ориентирующем покрытии. Данные молекулы, а именно фуллерены C_{60} и C_{70} существенно активируют граничные процессы.

3. Результаты данного исследования могут быть использованы для разработки новых типов жидкокристаллических устройств, функционирующих в реальном масштабе времени, и полезны при совершенствовании технологических процессов синтеза как полимерных, так и окисных ориентирующих покрытий.

В заключение авторы благодарят Т.И. Васильеву (ВНЦ „ГОИ им. С.И. Вавилова“, С.-Петербург) за напыление прозрачных проводящих покрытий, а также признательны Н.А. Василенко (ГНЦ „НИФХИ им. Л.Я. Карпова“, Москва), Л.Н. Капорскому (ВНЦ „ГОИ им. С.И. Вавилова“, С.-Петербург) за помощь в работе. Данная работа выполнена в ВНЦ „ГОИ им. С.И. Вавилова“. В исследованиях принимала участие студентка V курса кафедры экспериментальной физики С.-Петербургского технического университета Л.П. Ракчеева.

Работа выполнялась в рамках президентской программы „Национальная технологическая база“, частично поддержана программой „Интеграция“ и грантом РФФИ № 01-03-33162.

Список литературы

- [1] *Dumarevskii Yu.D., Zakharova T.V., Kovtonyuk N.F., Lapshin A.N., Lomakin A.E., Sokolov A.V.* // *Sov. J. Opt. Tech.* 1989. V. 56. P. 729–732.
- [2] *Васильев А.А., Касасент Д., Компанец И.Н., Парфенов А.В.* Пространственные модуляторы света. М.: Радио и связь, 1987. 320 с.
- [3] *Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A., Cui Y., Vikhnin V.* // *Molecular Materials*. 2000. V. 13. N 1–4. P. 275–280.
- [4] *Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 3379–3383.
- [5] *Kamanina N.V., Berendyaev V.I.* // *Proceed. SPIE*. 1998. V. 3292. P. 154–158.
- [6] *Жаркова Г.М., Сонин А.С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: ВО „Наука“, 1994. 214 с.
- [7] *Rubtsov I.V., Khudiakov D.V., Nadochenko V.A., Lobach A.S., Moravskii A.P.* // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 229. N 4, 5. P. 517–523.
- [8] *Rubtsov I.V., Khudiakov D.V., Motavskii A.P., Nadochenko V.A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 249. N 1,2. P. 101–104.
- [9] *Каманина Н.В., Капорский Л.Н.* // *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. В. 19. С. 30–38.
- [10] *Kamanina N.V.* // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 2001. V. 3. N 5. P. 321–325.