

07

Исследование динамических характеристик полимердиспергированных жидкокристаллических композиций: перспективы применения комплексов фуллерен—нанокристалл фталоцианина в оптоэлектронике

© Н.В. Каманина, И.Ю. Денисюк

Всероссийский научный центр „ГОИ им. С.И. Вавилова“, С.-Петербург

T-mail: kamanin@ffm.ioffe.rssi.ru

E-mail: denisiuk@mail.admiral.ru

Поступило в Редакцию 24 апреля 2003 г.

В окончательной редакции 5 августа 2003 г.

Впервые изучены временные и модуляционные характеристики фуллеренсодержащих полимердиспергированных жидкокристаллических структур, содержащих комплексы фуллерен—нанокристалл фталоцианина магния. Установлено, что в исследованных системах наблюдаются малые времена переключения электрооптического отклика при импульсном напряжении питания в условиях облучения непрерывным He—Ne-лазером. Дискутируется, что наличие процесса эффективной генерации носителей заряда в чистых фталоцианиновых структурах разупорядочивает однородную ориентацию жидкокристаллической мезофазы, которая восстанавливается при введении фуллеренов C₆₀ и/или C₇₀. Рассмотрен возможный механизм переориентации и показано, что фуллеренсодержащие полимердиспергированные жидкокристаллические системы с распределенной ориентацией за счет комплексов фуллерен—нанокристалл фталоцианина магния могут быть применены в качестве эффективных переключателей электрооптического отклика и перспективны для использования в системах преобразования оптической информации и дисплейной технике.

Введение. Известно, что электрические и оптические процессы в жидкокристаллической мезофазе широко используются для создания и проверки физических моделей, имитирующих различные механизмы взаимодействия лазерного излучения с веществом, а также перспективны с точки зрения реализации реальных устройств, применимых

в оптоэлектронике. К последним относятся: устройства регистрации, преобразования и хранения оптической информации, так называемые пространственно-временные модуляторы света (ПВМС) [1-4], ограничители лазерного излучения [5,6], голографические элементы [7,8], осуществляющие обратимые процессы записи информации, и др. Среди электрически и оптически управляемых ПВМС особое место занимают полимердиспергированные жидкокристаллические структуры (ПДЖК) [9].

Перспективность исследования и дальнейшего использования тонких пленок диспергированных в полимерную основу капель жидкого кристалла в настоящее время бесспорна. Это определяется, во-первых, тем обстоятельством, что подобные системы сохраняют ряд свойств полимерной матрицы, в частности, пленкообразующую способность и высокую механическую прочность, и, во-вторых, сочетают в себе уникальные электрооптические свойства ЖК-мезофазы. Данные системы позволяют работать без поляризационных устройств, что существенно увеличивает яркость дисплеев, имеют малые времена переключения, в них отсутствуют особые требования к ориентирующим поверхностям, легко решаются проблемы порога и гистерезиса.

Принцип действия ячеек на основе ПДЖК достаточно подробно описан в работах [9,10] и состоит в выравнивании показателей преломления ЖК-мезофазы и светочувствительной компоненты под влиянием управляющего воздействия.

В последнее время для эффективного управления пропусканием жидкокристаллических систем используется дополнительное введение фуллереновых кластеров, что позволяет регулировать пороги лазерного воздействия, проводить эффективную запись оптической информации, а также влиять на быстродействие ПДЖК-ячеек. Заметим, что для ЖК-систем с фуллеренами, без введения светочувствительной (полимерной или мономерной) основы, при использовании их в качестве ограничителей порог ограничения был установлен на уровне $\leq 0.09 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ [5], а при использовании резонансных нелинейностей нематохиральных ЖК данный параметр $\sim 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ [6]. Эффективность записи амплитудно-фазовых голограмм, а также изучение процессов стирания оптической информации в ПДЖК изучались в публикациях [8,11]. Исследованию динамических характеристик фуллереносодержащих ПДЖК были посвящены работы [11,12]. Установлено существенное улучшение времен переключения за счет ускоренного

разворота анизотропных молекул в присутствии фуллеренов, что, возможно, обусловлено исходной высокой скоростью переориентации фуллереновых молекул под влиянием внешнего воздействия [13].

В настоящей работе продолжен поиск фоточувствительных матриц, допускающих введение фуллереновых кластеров для проведения оптимизации динамических характеристик электро- и светоуправляемых полимердиспергированных устройств для информационных систем реального масштаба времени. Впервые проведены исследования фуллеренсодержащих диспергированных ЖК на основе наноструктур фталоцианина магния.

Эксперимент и обсуждение результатов. Исследования проводились на ячейках *S*-типа с исходной планарной ориентацией. Толщина слоев была $10\ \mu\text{m}$. При изготовлении полимердиспергированных систем в качестве светочувствительной компоненты использовались нанокристаллы фталоцианина магния в кристаллической *X*-форме. Синтез указанных выше нанокристаллов был описан в работе [14]. Процесс основан на образовании нанокристаллов кристаллосольвата фталоцианина в результате осаждения раствора фталоцианина водой в присутствии спиртов. Соотношение светочувствительной и жидкокристаллической компонент составляло 1:100. Структуры были сенсибилизированы фуллеренами C_{60} и C_{70} в количестве 0.1–0.3 wt.%. В качестве электрооптической ЖК-компоненты были выбраны стандартные нематические ЖК-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%-е растворы в тетрахлорэтаноле полиимидов 81А, 81В. Ориентант 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 амплитудой (A) 10–60 V, длительностью (τ) от 5 до 100 ms и частотой следования ($1/T$) от 0.2 до 100 Hz. Регистрировалось изменение пропускания излучения He–Ne-лазера ($\lambda = 633\ \text{nm}$) через ячейку, помещенную между скрещенными поляризаторами. Схема

измерений и структура ячейки аналогичны представленным в публикациях [15,16]. 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 . Кроме того, изучались времена релаксации, модуляционные характеристики указанных выше структур, а также их спектральные особенности. Спектральные измерения были проведены с помощью спектрометра Perkin-Elmer UV-VIS, model 555.

Общий вид полученных осциллограмм представлен на рис. 1. Анализируя данные, представленные на рис. 1, можно сделать следующий вывод. Получены крайне малые времена переключения ПДЖК на основе системы фталоцианин магния–фуллерен–жидкий кристалл. Так, времена включения составляют ряд значений: 2, 1.7, 1.5, 1 ms при амплитуде импульса питания структуры 20, 30, 35, 40 V соответственно частоте следования импульсов питания 0.5 Hz и их длительности 30 ms. Установленные временные характеристики фуллеренсодержащей наноструктурированной ПДЖК-среды практически на порядок лучше, чем были достигнуты ранее для ПДЖК на основе сопряженной системы 2-циклооктиламин–5-нитропиридин (COANP), исследованной в [11,12]. Заметим, что сравнение характеристик двух типов ПДЖК было проведено при близких параметрах управляющего напряжения и близкой толщине ячеек. Аналогичная ситуация установлена для времен выключения. В настоящей работе зарегистрированы времена выключения 20, 15, 10 ms при амплитуде управляющего импульса питания 30, 35, 40 V соответственно, длительности импульса питания и частоте следования, указанным выше. Из литературных источников известно [1,9,17], что при импульсном включении электрического поля, при реализации в структуре эффекта Фредерикса, полная переориентация нематических ЖК-молекул в положение, соответствующее повороту на 90%, осуществляется за время порядка 20–30 ms при амплитуде прямоугольных импульсов напряжения питания ~ 25 V. Релаксация молекул к исходному состоянию с $\theta = 0^\circ$, т.е. практически планарной ориентации, — процесс гораздо более медленный. Время релаксации составляет порядка 100 ms и зависит от температуры вещества в интервале существования его мезофазы. Таким образом, использование наноструктурированной среды на основе фуллеренсодержащего фталоцианина магния существенно ускоряет переходные процессы в ПДЖК,

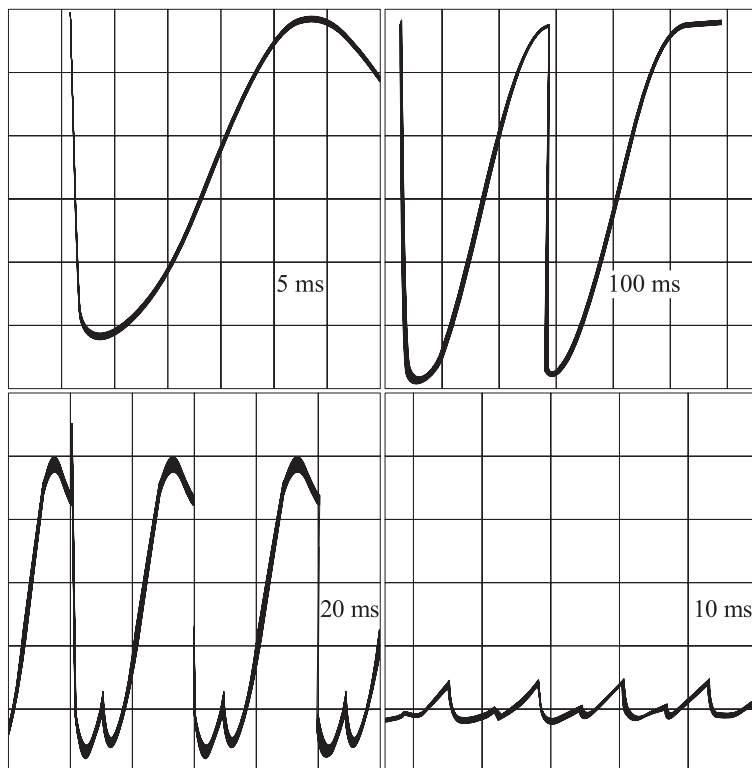


Рис. 1. Общий вид осциллограмм исследованных ПДЖК. Длительность импульса питания 30 ms (верхняя и нижняя осциллограммы слева и верхняя правая) и 7.5 ms (нижняя правая). Амплитуда импульса питания 35 V. Осциллограммы слева и справа определяют ПДЖК с C_{60} и C_{70} соответственно. Структуры работали последовательно при 0.5 (верхняя слева); 25 (нижняя слева); 10 (верхняя справа) и 62 (нижняя справа) Hz. Величина временной развертки указана на каждой осциллограмме.

вызывая переориентацию мезофазы за более короткие временные интервалы.

Напомним, что ранее, при исследовании временных характеристик ПДЖК на основе фуллеренсодержащего COANP, было предположено,

что сокращение времен переключения под действием управляющего воздействия связано с высокой скоростью разворота фуллереновых молекул, взаимодействующих с молекулами ЖК. Стоит обратить внимание на следующий факт. В ряде работ по исследованию вращательной способности фуллеренов C_{60} и C_{70} было установлено, что частота вращения зависит от температуры и при $T = 300$ К она равна $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Действительно, при возбуждении молекул C_{60} на 528 nm были установлены следующие значения данного 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 [13]. Таким образом, видно, что скорость, с которой молекула фуллерена может отслеживать изменение напряженности электрического вектора световой волны, очень высока. В условиях экспериментов, проводимых в работе [12], возбуждение структур излучением He–Ne-лазера вело к достаточно быстрому изменению граничных условий на границе раздела фаз: фуллеренсодержащая ориентирующая поверхность—электрооптический слой, что в следующий момент вызывало ускоренную переориентацию жидкокристаллического директора при включении импульса напряжения. Заметим, что данное временное изменение граничных условий, вероятно, нужно учитывать при анализе соотношений, приведенных в [9,17] (где приводится выражение для энергии сцепления ЖК-диполей с поверхностью подложки в рамках Рапини), например, в качестве дополнительного временного члена, более адекватно описывающего сложный характер переориентации молекул жидкокристаллической композиции. Кроме того, ускоренная переориентация проявлялась уже на первом этапе, без включения импульсного напряжения питания, что вызывало частичное пропускание лазерного излучения до момента прихода импульса питания. 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.

В настоящем исследовании мы предлагаем следующую интерпретацию ускорения динамических процессов в системе фталоцианин—фуллерен—жидкий кристалл. Основная идея связана с созданием дополнительного градиента поля за счет эффективного переноса заряда между органическим донором (фталоцианином) и акцептором (фуллереном) с последующим разворотом ЖК-диполей вдоль сопряженной системы фталоцианин—фуллерен, т.е. комплекс фталоцианин—фуллерен обла-

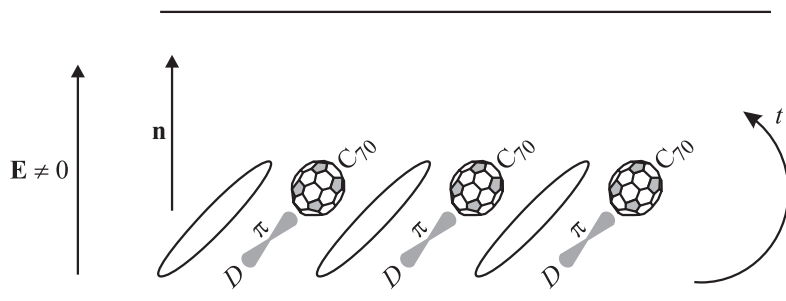


Рис. 2. Возможный механизм переориентации жидкокристаллической композиции в наноструктурированной фуллеренсодержащей полимердиспергированной системе на основе фталоцианина магния.

дает дополнительный дипольный момент, ускоряющим процессы переориентации в системе. Созданию этого дополнительного момента, возможно, также способствует эффективная генерация зарядов в нанокристаллах фталоцианина [18] при световом воздействии, что увеличивает и эффективное разделение зарядов между фталоцианином и фуллереном, приводя к увеличению поляризации системы в целом. Заметим, что данный процесс может быть назван „распределенным наноструктурированным ориентантом“, поскольку ориентирование ЖК здесь происходит при дополнительном введении в объем мезофазы распределенной системы фталоцианин–фуллерен, имеющей повышенную поляризацию и ориентирующей директор ЖК вдоль вектора диполя комплекса. Отмеченный эффект может быть предложен в качестве нового способа ориентирования ЖК-смесей. Схематично модель представлена на рис. 2. В качестве молекулы фуллерена, используемой для интерпретации акцепторного фрагмента нового композита, показан фуллерен C_{70} .

Обратим внимание, что при исследовании ПДЖК на основе структуры фталоцианин магния–жидкий кристалл, не содержащий фуллерены в объеме мезофазы, наблюдалось разупорядочение системы при включении электрического импульса, что проявлялось в рассеянии проходящего через нее излучения.

На рис. 3 представлены модуляционные характеристики новых смесей. Видно, что в случае использования анизотропных молекул

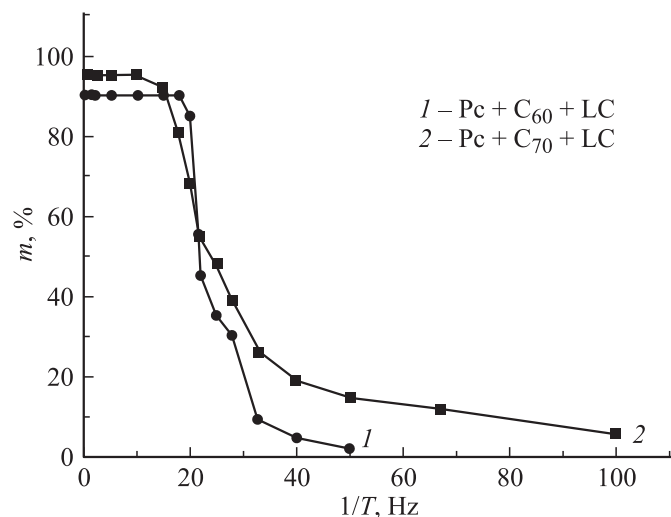


Рис. 3. Зависимость глубины модуляции от частоты следования импульсов питания для ПДЖК-структур, сенсибилизированных фуллеренами C_{60} (1) и C_{70} (2). Амплитуда импульса питания 35 V.

фуллерена C_{70} ПДЖК модулирует лазерное излучение при частотах управляющего воздействия, существенно, практически в 4 раза, превышающих частоту телевизионного стандарта, 25 Hz. Наблюдается достаточно высокая эффективность модуляции, вплоть до частоты 100 Hz. Таким образом, синтезированные новые составы и разработанные на их основе новые фуллеренсодержащие ПДЖК-модуляторы света вполне могут быть применимы в качестве быстродействующих оптических переключателей и дифракционных элементов с прямым электрическим либо световым управлением. Кроме того, исследованные материалы могут быть перспективны в качестве 3D-регистрирующей среды для записи амплитудно-фазовых голограмм.

Заключение.

1. Впервые проведено изучение временных и модуляционных характеристик ПДЖК на основе системы фталоцианин магния–фуллерен–жидкий кристалл. Установлено существенное сокращение времен переключения ПДЖК-ячеек при введении фуллеренов C_{60} и/или C_{70} .

2. Показано, что фуллерены существенно влияют на процессы переориентации ЖК-композиций в объеме жидкокристаллической структуры. На качественном уровне рассмотрен возможный механизм переориентации, основанный на создании дополнительного градиента поля за счет эффективного переноса заряда между органическим донором (фталоцианином) и акцептором (фуллереном) с последующим разворотом ЖК-диполей вдоль сопряженной системы фталоцианин–фуллерен.

3. Показано различие временных параметров ЖК-композиций при условии варьирования светочувствительной компонентой. Проведено сравнение динамических характеристик ПДЖК на основе СОАНР и структур на основе X-формы фталоцианина магния.

4. Результаты данного исследования возможно использовать для разработки новых типов ЖК-устройств, функционирующих в реальном масштабе времени, и полезны при совершенствовании технологических процессов синтеза новых фуллеренсодержащих фоточувствительных композиций для дисплейной техники.

5. Результаты настоящей работы могут быть применены в качестве нового способа ориентирования ЖК-диполей за счет дополнительного градиента поля, созданного при переносе заряда между органическим донором (в данном случае — фталоцианином) и эффективным акцептором (в настоящем исследовании — фуллерен).

Авторы благодарят Т.И. Васильеву (ВНЦ „ГОИ им. С.И. Вавилова“, С.-Петербург) за напыление прозрачных проводящих покрытий, а также признательны О.Д. Лаврентовичу (Kent State University, USA) за предоставление смеси E7(BDH).

Список литературы

- [1] *Васильев А.А., Касасент Д., Компанец И.Н., Парфенов А.В.* Пространственные модуляторы света. М.: Радио и связь, 1987. 320 с.
- [2] *McEwen R.S.* // J. Phys. B: Sci. Instrum. 1987. V. 20. P. 364–377.
- [3] *Kamanina N.V., Vasilenko N.A.* // Electron Lett. 1995. V. 31. N 5. P. 394–395.
- [4] *Kamanina N.V., Vasilenko N.A.* // Opt. Quantum Electron. 1997. V. 29. N 1. P. 1–9.
- [5] *Khoi I.C., Li H.* // Applied Physics B. 1994. V. B59. N 6. P. 573–580.
- [6] *Данилов В.В., Калинин А.Г., Каманина Н.В., Тульский С.А.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 9. С. 66–69.

- [7] *Ono H., Kawatsuki N.* // Jap. J. Appl. Phys. Part 1. 1997. V. 36. N 10. P. 6444–6448.
- [8] *Katanina N., Putilin S., Stasel'ko D.* // Synthetic Metals. 2002. V. 127. N 1–3. P. 129–133.
- [9] *Жаркова Г.М., Сонин А.С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: ВО Наука, 1994. 214 с.
- [10] *Simoni F., Cipparrone G., Umeton C., Arabia G., Chidichimo G.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 10. P. 896–897.
- [11] *Katanina N.V.* // Optics and Spectroscopy. 2002. V. 93. N 4. P. 639–642.
- [12] *Ракчеева Л.П., Каманина Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 11. С. 28–36.
- [13] *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.
- [13] *Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М., Горелова А.В.* // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 2. С. 3–8.
- [14] *Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М., Горелова А.В.* // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 2. С. 3–8.
- [15] *Katanina N.V., Veredyayev V.I.* // Proceed. SPIE. 1998. V. 3292. P. 154–158.
- [16] *Каманина Н.В., Василенко Н.А.* Патент России № 2184988 (RU 2184988 С2), приоритет от 29.11.99.
- [17] *Блинов Л.М.* Электро-магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1978. 384 с.
- [18] *Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М.* // Опт. и спектр. 1997. Т. 83. № 4. С. 685–690.