

07; 12

© 1991 г.

ЭЛЕКТРО- И СВЕТОУПРАВЛЯЕМЫЕ МОДУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ¹

*Н. А. Василенко, М. А. Грознов, В. М. Мокшин, В. С. Мыльников,
С. С. Тополь, В. А. Труханов, В. В. Швец, Л. Н. Сомс*

Исследованы спектральные и контрастно-временные характеристики электрически управляемых пленок (содержащих диспергированные в полимерную матрицу микрокапли нематического жидкого кристалла) в зависимости от концентрации жидкого кристалла, молекулярной массы полимера, напряжения и частоты питания. Пленки обладают временем включения 0.4 мс и выключения 20 мс, контрастом 400 : 1, напряжением порогового срабатывания 5 В и выхода на максимум просветления 85 В. На их основе созданы свету управляемые модуляторы типа фотопроводящий органический полимер—инкапсулированный нематик, которые имеют чувствительность $5 \cdot 10^{-5}$ Дж/см², контраст 35 : 1, время включения 80 мс, реверсивность 10 Гц, напряжение питания 50—250 В.

Введение

Тонкие пленки, содержащие диспергированные в полимерную матрицу микрокапли жидкого кристалла [1-6], являются перспективными для использования их в различных электрооптических устройствах. В таких пленках показатель преломления обыкновенной волны n_o жидкого кристалла (ЖК) близок к показателю преломления n_p полимера. Поскольку эффективное значение показателя преломления n_e микрокапель не совпадает с n_p из-за неоднородного распределения (преимущественно планарного) директора на границе ЖК—полимер и размер микрокапель (1—5 мкм) мал по сравнению с толщиной пленки (20—50 мкм), то падающий свет будет претерпевать многократное отражение и, таким образом, сильно рассеиваться. В непросветленном состоянии пленки имеют «молочный» внешний вид. Под действием электрического поля директора молекул в микрокаплях переориентируются вдоль направления приложенного поля (анизотропия диэлектрической проницаемости жидкого кристалла $\epsilon > 0$), поэтому n_e приблизится к n_o и пленка окажется прозрачной. Снятие напряжения приводит пленку в исходное «молочное» состояние.

Целью работы было исследование контрастно-временных характеристик электро- и свету управляемых модуляторов на основе диспергированных (ДП) в полимер нематических жидких кристаллов (НЖК).

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны НЖК 1282, 1383, 1289 (ТУ № 6-14-19-40.518.-87 по номенклатуре фирмы-изготовителя НИОПиК). В приводимых ниже результатах работы во всех случаях, кроме особо оговоренных, использовался НЖК 1282.

Полимерная матрица под эти НЖК представляла собой поливиниловый спирт (ПВС), поскольку показатели преломления у них были близки ($n_p \approx 1.54$, $n_o \approx 1.47-1.5$) и при этом получается эмульсия, в которой не растворялся

НЖК. Для приготовления пленки брался 10%-ный водный раствор ПВС, в который добавлялся в различном процентном соотношении жидкий кристалл. Полученная смесь тщательно перемешивалась, выдерживалась для удаления газов и наносилась с помощью аппликатора на стеклянную поверхность оптимального качества. Затем образец сушился (при 40 °С) до полного испарения растворителя (воды) и снимался со стекла. Толщины пленок составляли $d=20-50$ мкм. Исследуемые образцы ДП НЖК помещались между двумя прозрачными подложками с нанесенными на них прозрачными проводящими электродами из In_2O_3 и SnO_2 .

Образцы ДП НЖК ячеек создавались на основе двух типов подложек — стекло (типа К-8) и BaF_2 соответственно для исследований в видимом и инфракрасном диапазонах спектра. Для оптического контакта между пленкой и подложками заливался одноименный НЖК или силиконовое масло (типа ПМФС-4). Измерения электрооптических характеристик ячеек проводились при постоянном, синусоидальном и импульсном (длительность импульса $\tau=1$ мс) напряжениях U питания. Максимальные значения U не превосходили 400—600 В, что исключало возможность пробоя пленки. Для считывания использовалось излучение He—Ne лазера с $\lambda=0.63$ мкм.



Рис. 1. Капли жидкого кристалла в полимерной матрице.

В [7] показана возможность получения светуправляемых пространственно-временных модуляторов света (ПВМС) типа $ZnSe$ —ДП НЖК. В то же время в [8, 9] были созданы высокоэффективные модуляторы типа фотопроводящий органический полимер (полиимид)—жидкий кристалл (ФОП—ЖК). Представлялось весьма интересным объединить ФОП и ДП НЖК с целью получения на их основе светуправляемых ПВМС. Запись на ФОП—ДП НЖК модулятор осуществлялась на $\lambda=0.53$ мкм (2-я гармоника импульсного лазера на АИГ: Nd^{3+}), а считывание на просвет на $\lambda=0.63$ мкм (He—Ne лазер) осуществлялось приемником излучения ФЭУ-51 с входной апертурой 6 мм.

Экспериментальные исследования

Результаты исследования пленки ДП НЖК с помощью электронного микроскопа представлены на рис. 1. Основные черты следующие: относительно равномерное распределение микрокапель НЖК, форма капель близка к сферической, средний диаметр порядка 3—5 мкм, общий разброс 1—10 мкм, капли не сливаются одна с другой, имеются отдельные сростки и изменения формы микрокапель. Во всех образцах ДП НЖК пленок на микрокапели с размером 4 ± 1 мкм приходилось > 80 % от веса всего НЖК.

Спектральные характеристики ДП НЖК исследовались на спектрофотометре Perkin—Elmer-580 как в диапазоне длин волн $\lambda=350-850$ нм, так и до $\lambda=15$ мкм. Спектры пропускания ячейки T (концентрация НЖК по отношению к весу ПВС, принимаемого за 100 %, составляла 110 вес. %) при разных значениях синусоидального напряжения питания приведены на рис. 2. Следует отметить, что пропускание ячейки выходит на плато (~ 75 %) при $\lambda \geq 0.8$ мкм.

(подложки из К-8). Пропускание ячеек для $\lambda=1-12$ мкм (подложки из Ва₂F) оставалось практически неизменным ($\sim 70\%$) во всем диапазоне этих длин волн.

Типичные вольт-контрастные характеристики ДП НЖК ячеек (с концентрацией НЖК 60 вес. %) приведены на рис. 3. За величину контраста K принимаем

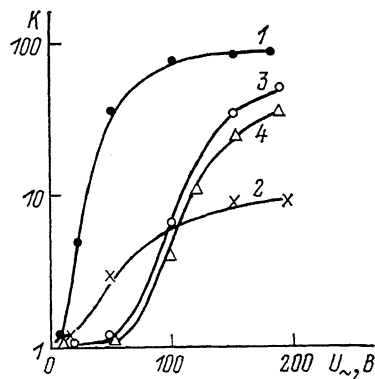
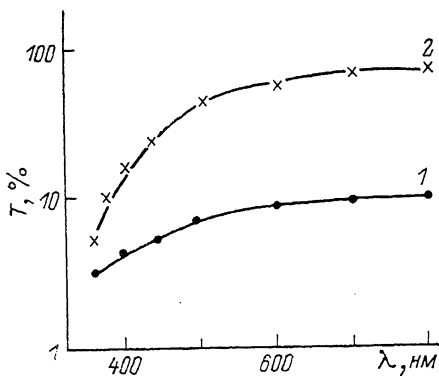


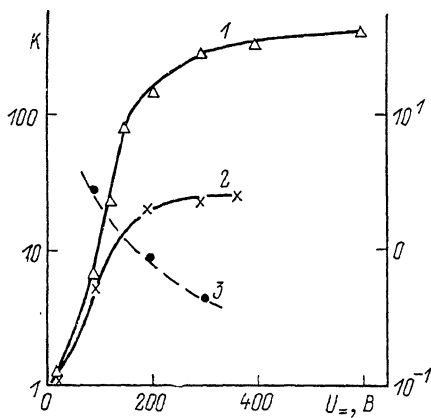
Рис. 2. Спектры пропускания ячеек ДП НЖК.

$U=0$ (1), 150 В (2); ЖК 1282, молекулярная масса ПВС $M=10^5$, $d=35$ мкм.

Рис. 3. Зависимость контраста K от величины синусоидального напряжения питания U .

M : 1—3 — 10^5 , 4 — $3 \cdot 10^4$; d , мкм: 1, 3 — 25; 2 — 45, 4 — 35; 3, 4 — глицерина нет.

лось отношение конечного и начального (при $U=0$) пропускания T исследуемым образцом прямого лазерного излучения. Контрасты ячеек (по критерию от 10 до 90 % максимального K_{max}) для видимой области спектра достигались соответственно при $U=90$ и 160 В или $U=15$ и 80 В в зависимости от марки



$t_{вкл}, мс$

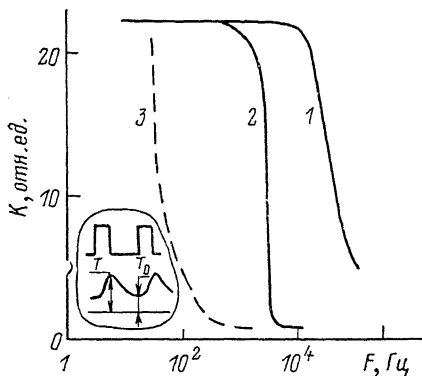


Рис. 4. Зависимость контраста K и времени включения питания $t_{вкл}$ от постоянного напряжения питания U при $M=10^5$.

d , мкм: 1, 3 — 35; 2 — 45; НЖК, вес. %: 1, 3 — 60, 2 — 110.

Рис. 5. Зависимость контраста K от частоты F напряжения питания или жидкокристаллической смазки.

Сплошные кривые — K считается по отношению к начальному пропусканию ячейки (при $U=0$), штриховая — по отношению к пропусканию между импульсами питания.

ПВС и наличия пластификатора. Незначительная добавка в процессе изготовления ДП НЖК пленки пластификатора (глицерин 10 вес. %) позволяет существенно снизить порог срабатывания пленок для 10%-ного пропускания — с 100—110 до 15—20 В, для 90%-го пропускания — с 160—170 до 80—90 В.

Уменьшение молекулярной массы ПВС приводит к повышению в несколько раз контраста (кривые 3 и 4 почти совпадают, хотя толщины пленок различаются только в полтора раза).

На рис. 4 приведены зависимости K и $t_{\text{вкл}}$ (по критерию $0-0.9 K_{\text{max}}$) глицерин от величины постоянного напряжения питания при использовании силиконового масла в качестве смазывающей жидкости на границе ДП НЖК пленка—электрод. Уменьшение концентрации НЖК в пленке с 110 до 60 вес. % привело к росту K более чем на порядок (при сравнительно близких толщинах пленок). Минимальные $t_{\text{вкл}}$ (по критерию $0-0.9$ от K_{max}) составляли 400 мкс.

Особый интерес представляет разный ход частотно-контрастных характеристик ячеек при синусоидальном и импульсном ($\tau=1$ мс) питании

(рис. 5) ($M=10^5$, НЖК 60 вес. %, $U=150$ В, $d=35$ мкм). Характерный завал зависимости K от F (K считается по отношению к начальному пропусканию ячейки $T=T(U=0)$) составляет для синусоидального питания 10^4 Гц (кривая 1) и для импульсного — 10^3 Гц (кривая 2). Кривая 3 представляет собой зависимость $K=T/T_0$ (K считается по отношению к пропусканию ячейки между импульсами питания) от F при длительностях импульсов питания 1 мс. При заливке в качестве смазывающей жидкости силиконового масла вместо ЖК 1282 завал $K=K(F)$ (когда K считается по отношению к пропусканию ячейки между импульсами) происходил при 60 Гц, а абсолютные значения контраста были почти в 2 раза меньше. При импульсном питании кривая релаксации ячейки представляла собой 2 участка: участок быстрого спада (K уменьшается в 2—3 раза) и участок медленного (вплоть до полного восстановления начального пропускания пленки). Минимальные времена $t_{\text{вкл}}$ включения ячеек (по критерию $1.0-0.1$ от K_{max}) при импульсном питании составляют ≥ 20 мс.

В результате работы были получены образцы ячеек ДП НЖК, вмещающие контраст в прямом лазерном луче до 400 : 1, время включения ≥ 400 мкс, время выключения ≥ 20 мс, величина напряжения порогового срабатывания ≥ 15 В и выхода на максимум просветления ≥ 85 В.

На основе этих образцов был создан ФОП—ДП НЖК модулятор, толщины слоев которого составили 2 и 30 мкм соответственно. В качестве смазывающей жидкости использовалось силиконовое масло. ФОП—ДП НЖК модулятор при наносекундной записи на $\lambda=0.53$ мкм экспозицией до $5 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² позволяет реализовывать контраст 35 : 1, время включения 400 мкс и время выключения 80 мс, реверсивность 10 Гц (рис. 6).

Обсуждение результатов

Относительная равномерность распределения и однородность форм микрокапель жидкого кристалла в полимерной пленке на рис. 1 свидетельствует о правильности выбранной технологии изготовления ДП НЖК с введенным в нее пластификатором (глицерином).

Впервые полученные спектральные характеристики пленки рис. 2 раскрывают возможности использования ее в оптических устройствах, работающих в средней и дальней ИК областях. Для сравнения следует отметить, что жидкие кристаллы имеют полосы поглощения в этих областях, поэтому использовать обычные ЖК ячейки для работы в широком диапазоне $\lambda=2-15$ мкм не представляется возможным [10]. Основная причина установленного различия заключается в том, что для обычных ЖК ячеек ИК излучение вынуждено про-

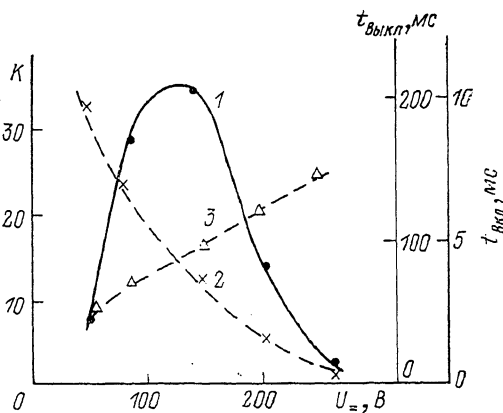


Рис. 6. Зависимость K (1), $t_{\text{вкл}}$ (2) и $t_{\text{выкл}}$ (3) от постоянного напряжения питания U .

$M=10^5$, НЖК 60 вес. %, глицерина 10 вес. %.

ходить через всю толщину (30—50 мкм) жидкого кристалла, а для ДП НЖК ячеек этот путь значительно меньше (от капли к капле). При этом начальное пропускание ДП НЖК ячейки (как и ее контраст) почти не зависит от $\lambda \geq 0.8$ мкм, поскольку потери проходящего луча, по нашему мнению, определяются прежде всего рассеянием на границе НЖК—полимер, а не его поглощением. Рост контраста K (почти на порядок) при уменьшении толщин пленок с 45 до 25 мкм (рис. 3, кривые 1, 2) объясняется уменьшением количества рассеивающих микрокапель НЖК на пути считывающего лазерного луча, что приводит к увеличению пропускания пленки в открытом состоянии и соответственно

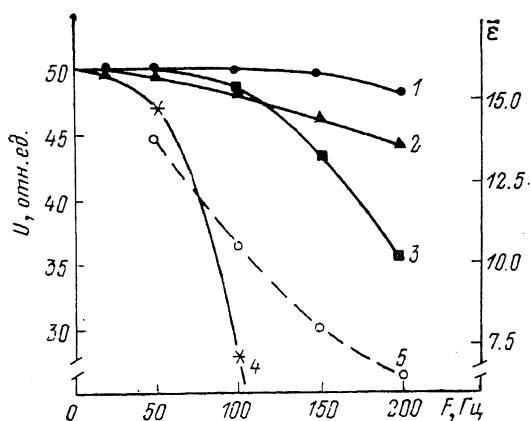


Рис. 7. Зависимость синусоидального напряжения U (сплошные кривые) и диэлектрической постоянной ϵ (штриховые) от частоты F .

1 — 1500 пФ, 2 — ДП НЖК, 3 — 3300 пФ, 4 — 10 000 пФ; $d=25$ мкм, НЖК 60 вес. %, смазка — силиконовое масло, $M=10^5$, глицерина 10 вес. %.

контраста. Уменьшение молекулярной массы ПВС также увеличивает контраст, поскольку это связано с уменьшением ее сопротивления, что позволяет перераспределить напряжение питания в сторону его увеличения на микрокаплях (рис. 3, кривые 3, 4). Здесь имеет место качественное отличие от традиционных плоских ЖК ячеек, когда с ростом сопротивления одного из слоев сэндвича доля напряжения на других слоях падает. В случае ДП НЖК ячейки, как можно предположить, ток будет идти не по пути наименьшего расстояния между электродами, а по пути наименьшего сопротивления, т. е. от микрокапли и микрокапли НЖК, при этом доля напряжения на жидком кристалле возрастает. Следует отметить, что в работе были исследованы пленки с НЖК 1282, 1383 и 1289, которые различались значениями диэлектрической постоянной, констатации упругости и вязкости, но влияние всех этих различий весьма незначительно сказывалось на характеристиках ДП НЖК по сравнению с типом выбранного ПВС, в частности его молекулярной массы. Использование пластификатора позволяет снизить энергию сцепления молекул НЖК с оболочкой микрокапель, тем самым снизить порог срабатывания ДП НЖК с 90 до 5 В (рис. 3). Увеличение контраста при уменьшении концентрации НЖК в пленке (рис. 4) объясняется теми же причинами, что и при уменьшении толщин пленок.

Минимальные времена включения ячеек 0.4 мс были сравнимы с результатами, полученными в [5], в отличие от значительного (более чем на 2 порядка) увеличения времен выключения — 20 мс. Рассмотрим последнее отличие более подробно. Оценим экспоненциальную постоянную времени релаксации директора по формуле [11]

$$\tau_{\text{рел}}^T = \frac{\gamma d^2}{\pi^2 K_{\parallel}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ с}, \quad (1)$$

где типичные значения вязкости $\gamma = 5 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и константы упругости $K_{\parallel} = 10^{-11} \text{ Дж} \cdot \text{м}$, средний размер капли $d = 4 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Полученные в экспериментах $\tau_{\text{рел}}$ для пленок при импульсном питании составили от 7 до 12 мс соответственно для смачивающей жидкости на основе силиконового масла и жидкого кристалла. Из этого следует, что полученное в [5] быстрое действие ДП НЖК ячеек на уровне 10^{-4} с (при $d \approx 4$ мкм) не отражает реальные рабочие значения времен выключения исследуемых образцов, поскольку там не учитывалась величина контраста, которому соответствуют эти времена. Аналогичное большое быстрое действие ($\sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ с}$) получено и в наших экспериментах (рис. 5, кривые 1, 2), но реальное рабочее время включения лежит на уровне $\sim 10^{-2} \text{ с}$. Завал частотно-контрастной характери-

стики на высоких частотах синусоидального напряжения питания ($\sim 10^4$ Гц) происходит из-за того, что имеет место шунтирование (исследуемыми образцами) блока питания по переменному току с ростом частоты. Подтверждениями этой гипотезы являются результаты дополнительных исследований зависимости $U=U(F)$ на образцах ячеек и наборе калиброванных емкостей, последовательно подключаемых к блоку питания (рис. 7, кривые 1—4). Из полученных кривых легко построить зависимость емкости d ячейки от F , а из нее — зависимость эффективной диэлектрической проницаемости ϵ от F (кривая 5), поскольку

$$\epsilon = C \frac{d}{S\epsilon_0}, \quad (2)$$

где $\epsilon_0 = 8.86 \cdot 10^{-12}$; $d = 25 \cdot 10^{-6}$ м, $S = 9 \cdot 10^{-4}$ м² соответственно толщина и площадь ячейки.

Полученная зависимость ϵ от F в диапазоне F от 50 до 200 кГц имеет экспоненциальный вид

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-KF}, \quad (3)$$

где $K = 5 \cdot 10^{-4}$ с, $\epsilon_0 = 19.1$.

Уменьшение ϵ с ростом F отражает тот факт, что на ячейку начинает прикладываться меньшее напряжение и соответственно молекулы ЖК в каплях не могут развернуться полностью вдоль пс полю. Более ранний завал ($\sim 10^3$ Гц) при импульсном питании связан с ограниченными техническими возможностями генератора, поскольку длительность его импульсов 10^{-3} с. Невысокие значения контраста ячеек, получаемые при смазке силиконовым маслом по сравнению с НЖК, объясняются меньшей в 5—7 раз диэлектрической постоянной ($\epsilon = 2.2-2.7$) у масла, что приводит к увеличению сопротивления на переменном токе силиконового слоя и соответственно к уменьшению доли напряжения на ДП НЖК пленке.

Низкие пороги срабатывания пленок 15 В и высокая реверсивность до 0.1 кГц позволили собрать на их основе твердотельный модулятор типа ФОП—ДП—НЖК, характеристики которого такие: $K = 35 : 1$, $t_{\text{вкл}} = 400$ мкс и реверсивность 10 Гц ставят его в один ряд с лучшими свету управляемыми жидкокристаллическими модуляторами [11]. Более высокая (почти на порядок) реверсивность, полученная в ФОП—ДП—НЖК, по сравнению с $Z_n S_n$ —ДП НЖК модулятором [7] объясняется, по нашему мнению, наличием на границе фоточувствительного и модулирующего слоев остатков растворителя и силиконового масла, что приводит к ускоренному рассасыванию накопленных зарядов.

Обращает внимание факт, что максимальный контраст у модулятора почти на порядок меньше, чем у ДП НЖК ячеек ($\sim 400 : 1$). Это связано с тем, что к ПВМС нельзя прикладывать напряжение питания свыше ~ 400 В (иначе может произойти пробой модулятора), а при этом доля напряжения на пленке (при освещенном записывающим светом ПВМС) не превосходит десятков вольт.

Заключение

1. Разработанные и исследованные ДП НЖК пленки обладают в совокупности временами включения ≥ 0.4 мс и выключения ≥ 20 мс, напряжением порогового срабатывания 5 В и выхода на максимум просветления 85 В, контрастом 400 : 1.

2. Показано, что определяющее влияние на характеристики электроуправляемых модуляторов оказывает молекулярная масса матрицы (поливиниловый спирт) и используемого для обеспечения оптического контакта анградента.

3. Созданы свету управляемые твердотельные модуляторы на основе органический светочувствительный слой—ДП НЖК, которые имеют чувствительность $5 \cdot 10^{-5}$ Дж/см², контраст 35 : 1, время включения 400 мкс, время выключения 80 мс, реверсивность 10 Гц.

Разработанные модуляторы перспективны для использования их в оптико-электронных системах.

Список литературы

- [1] *Ferguson J. L.* // SID Digest Technical Papers. 1985. Vol. 16. P. 68—70.
- [2] *Doane J. W., Vaz N. A., Wu B.-G., Zumer S.* // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. P. 269.
- [3] *Drzaic P. S.* // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. N 6. P. 2142—2148.
- [4] *Doane J. W., Golemme A., West J. L. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. Vol. 165. P. 511—532.
- [5] *Гречко Л. Г., Марусин Т. Я., Резниченко Ю. А. и др.* // УФЖ. 1987. Т. 32. № 8. С. 1213—1216.
- [6] *Nino A., Montgomery Var and G. Paul* // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. N 8. P. 3161—3172.
- [7] *Афонин О. А., Названов В. Ф., Новиков А. В.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 2. С. 129—133.
- [8] *Мыльников В. С., Морозова Е. А., Василенко Н. А. и др.* // ДАН СССР. 1985. Т. 218. № 4. С. 897—899.
- [9] *Грознов М. А., Мыльников В. С., Сомс Л. Н., Тарасов А. А.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 10. С. 2041—2042.
- [10] *Данилов В. В., Савельев Д. А.* // Сб. тр. ГОИ «Оптика жидких кристаллов». Л. 1986. Т. 60. Вып. 194. С. 81—91.
- [11] *Васильев А. А., Касасент Д., Компанец И. Н., Парфенов А. В.* Пространственные модуляторы света. М.: Радио и связь, 1987. 320 с.

Ленинградский механический
институт

Поступило в Редакцию
13 июня 1989 г.
В окончательной редакции
29 ноября 1990 г.