

05;07;12

Исследование динамических характеристик структуры полиимид-ЖК для систем оптической обработки информации

© Н.В. Каманина, Н.А. Василенко

Всероссийский научный центр "ГОИ им.С.И.Вавилова",
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 20 сентября 1995 г.)

Проведено исследование динамических характеристик высокоразрешающих оптически управляемых пространственно-временных модуляторов света с помощью голографической методики. Запись дифракционной решетки осуществлялась излучением второй гармоники импульсного неодимового лазера, считывание — непрерывным He-Ne лазером. Изучено влияние длительности импульса питания, плотности энергии записи, а также граничных условий на дифракционную эффективность и временные характеристики структуры полиимид-жидкий кристалл (ЖК).

Введение

Дилемма получения высокого быстродействия при сохранении достаточно высокого разрешения светоправляемых жидкокристаллических структур является довольно сложной задачей, поскольку, как было показано в [1], простым подбором приемлемых условий по слоям системы (например, соответствующего выбора толщины слоев, диэлектрической проницаемости и т. д.) невозможно оптимизировать временные характеристики без существенного ухудшения разрешения. Становится актуальным изучение переходных процессов в системе фотопроводник-жидкий кристалл (ФП-ЖК) при учете режима питания и засветки при моделировании различных условий на границе раздела фаз.

Наиболее перспективными для решения указанной задачи являются структуры на основе органических фотопроводников из класса полиимидов. Системы полиимид-ЖК обладают рекордно высокой разрешающей способностью ($\sim 190 \text{ мкм}^{-1}$ по уровню 0.5 частотно-контрастной характеристики) и высокой чувствительностью ($\sim 10^{-8} \text{ Дж/см}^2$) [2], что пока недоступно для систем с другими типами фотослоев.

Высокое разрешение гетероциклических полимеров (в частности, полиимидов) обусловлено низкой подвижностью носителей заряда, что проявляется в существенных особенностях электро- и фотопроводности указанных систем и является одной из причин ограничения быстродействия ЖК пространственно-временного модулятора света (ПВМС) на их основе. Теоретические и экспериментальные исследования ряда авторов [3,4] показали, что изменение электропроводности σ с изменением температуры и приложенного поля для данных систем полностью определяется зависимостью от этих параметров подвижности μ , а не концентрации носителей (дырок). В работе [3] в двойном логарифмическом масштабе приведена зависимость σ от μ при различных температурах и изменении поля от 10^4 до $1.5 \cdot 10^6 \text{ В/см}$, а также показано изменение μ от поля при различных тем-

пературах термической обработки. Для полиимидов указанные зависимости были обсуждены ранее в [4].

Таким образом, ввиду отмеченных особенностей, при исследовании переходных процессов, учитывающих токи, идущие через структуру ФП-ЖК, одной из причин улучшения временных характеристик при сохранении высокого разрешения является изменение подвижности носителей заряда на границе раздела фаз полиимид-ЖК.

Настоящая работа посвящена изучению динамических характеристик полимерных ЖК ПВМС при использовании голографической методики. Исследования велись по двум направлениям: при оптимизации работы структуры с учетом особенностей импульсной записи и импульсного напряжения питания и при моделировании различных граничных условий, что обеспечивалось использованием широкого выбора ориентирующих покрытий.

Описание образцов и методики измерений

Исследованные образцы представляли собой традиционную сэндвич-структуру с фотослоем на основе полиимидов и нематическим жидким кристаллом в качестве модулирующей среды. Толщина фотопроводника составляла 0.7–1.1 мкм, ЖК — 5 мкм. Повышение чувствительности фотослоев к длине волны $\lambda = 0.53 \text{ мкм}$ производилось добавлением к полиимидам "синтетических органических красителей" из класса соединений с внутримолекулярным переносом заряда с максимумом поглощения в области 0.50 мкм. На рис. 1 представлены спектральные характеристики полиимидов для двух значений диэлектрической проницаемости слоев 2.2 и 3.3. Модулятор работал в режиме "на просвет", использовался S-эффект.

Запись голографической решетки осуществлялась второй гармоникой моноимпульсного неодимового лазера (либо лазера на кадмий-гадолиниевом вольфраме) с длительностью импульса не более 10^{-8} с . Для модуляции добротности использовался электроопти-

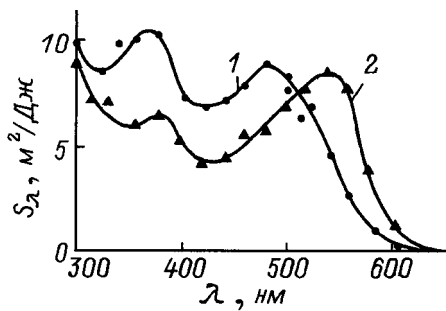


Рис. 1. Спектральная характеристика полиимида, используемого в качестве фоточувствительного слоя ЖК ПВМС, исследуемых в настоящей работе. Диэлектрическая проницаемость фотослоя 2.2 (кривая 1) и 3.3 (кривая 2).

ческий затвор (либо осуществлялась пассивная модуляция с помощью кристалла LiF). Преобразование во вторую гармонику осуществлялось кристаллом СДА, энергия пучка на выходе кристалла составляла 2–3 мДж. Схема эксперимента соответствует описанной в работе [5]. Два луча, используемые для записи синусоидальной дифракционной решетки, формировали на фотослое ПВМС пятно диаметром 3–4 мм. Плотность мощности излучения в плоскости фотослоя варьировалась в диапазоне 100–700 мкДж/см². Интервал пространственных частот, на которых велось исследование, составлял 50–760 мм⁻¹.

Зондирование облученной зоны производилось непрерывным излучением He-Ne лазера ($\lambda = 0.63$ мкм), плотность мощности которого в коллимированном пучке диаметром 5 мм составляла $\sim 10^{-4}$ Вт/см². При записи и считывании ориентация вектора решетки и поля считывающего излучения совпадала с ориентацией ЖК директора [6]. Дифрагирующее в первый порядок излучение регистрировалось с помощью ФЭУ и двухлучевого осциллографа, позволяющего отслеживать положение фотоотклика на фронте импульса питания и учитывать временную задержку D между импульсом генерации лазера и импульсом питания структуры. Длительность импульса питания $\tau_{\text{пит}}$ оптимизировалась в диапазоне 30–90 мс, амплитуда A составляла 30–60 В, частота следования ($1/T$) 0.2–7 Гц. При использовании двухполярного питания амплитуда импульса обратной полярности составляла ~ 10 В. Схема синхронизации обеспечивалась с помощью генераторов Г5-54 и Г5-82.

Результаты и обсуждение

Эксперименты по исследованию дифракционной эффективности η и временных параметров структуры ФП-ЖК при сочетании импульсной записи и импульсного питания показали, что η достигает своего максимума (17–30% для разных образцов ПВМС) при $\tau_{\text{пит}} = 50$ –80 мс и $D < 0.5$ мс. При

дальнейшем увеличении $\tau_{\text{пит}}$ до нескольких сотен мс η практически не менялась, однако происходило ухудшение времен включения (кривая *a* на рис. 2) и выключения (кривая *b* на рис. 2), значения которых были существенно лучше при $\tau_{\text{пит}} < 50$ мс. Следовательно, для выполнения условия сохранения высоких значений η при достаточно высоких значениях временных параметров полимерных ЖК ПВМС необходимо обеспечить область задержек менее 0.5 мс и $\tau_{\text{пит}}$, не превышающую ~ 50 мс. В подобном режиме удалось увеличить частоту повторения цикла запись–считывание с 0.2 до 3 Гц при сохранении глубины модуляции на уровне 20%.

Результаты экспериментов по исследованию зависимости дифракционной эффективности от длительности импульсов питания при различных значениях плотности энергии W записи представлены на рис. 3. Изучение динамики фотоотклика в этом случае показало, что времена включения ~ 5 мс обеспечиваются при $W \sim 400$ мкДж/см² (рис. 3, кривая 2). При понижении указанного значения W структура имеет в 2 раза большие времена включения, а время выключения составляет ~ 120 –150 мс. При $\tau_{\text{пит}} \sim 100$ мс величина η становится независимой от W , что характеризуется наличием участка насыщения для всех кривых. Это значит, что в указанных условиях не реализуется идеальный случай, когда практически все носители достигают второго электрода структуры, а процессы генерации–переноса–рекомбинации ограничиваются ловушечными центрами, которые могут быть представлены возрастающим количеством дефектов, связанных с обрывом боковых групп, нарушением цепи полисопряжения макромолекул полиимида, диссоциированными молекулами ЖК и другими причинами при интенсивном лазерном облучении и высоком значении $\tau_{\text{пит}}$. Захваченные на ловушки носители заряда образуют паразитные

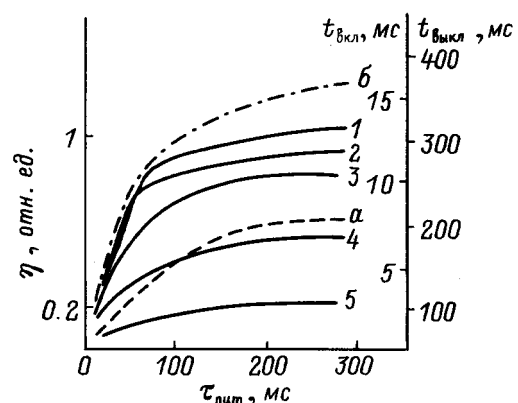


Рис. 2. Зависимость дифракционной эффективности (кривые 1–5 при $D = 0.005, 0.5, 5, 50$ и 100 мс соответственно), времени включения (кривая *a*) и выключения (кривая *b*) модулятора от длительности импульса питания. Пространственная частота записи 100 мм⁻¹, плотность энергии записи 400 мкДж/см².

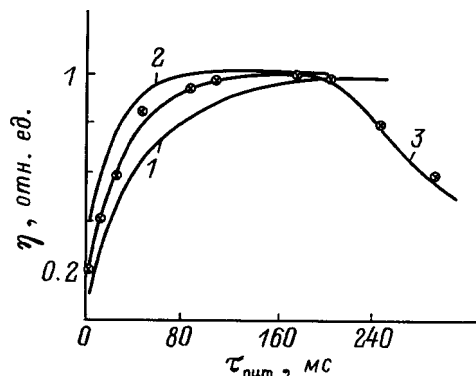


Рис. 3. Зависимость дифракционной эффективности от длительности импульса питания при различных значениях плотности энергии записи. 1 — 300, 2 — 400, 3 — 700 мкДж/см².

локальные электрические поля, которые при наличии электрооптического эффекта в ЖК участвуют в неуправляемом случайном пространственном моделировании показателя преломления материала, что вызывает рассогласование оптимальных условий записи-считывания и приводит к снижению дифракционной эффективности структуры. Более наглядно это представлено для работы структур, описываемых кривой 3 (рис. 3) при $W \sim 700$ мкДж/см².

Анализ полученных результатов по первой части работы был проведен согласно представлениям, развитым в [7], по преимущественному использованию импульсной записи наносекундного диапазона для ПВМС с полимерным фотослоем: 1) рост разрешающей способности из-за уменьшения поперечного растекания заряда как в самом фоточувствительном слое, так и на границе его раздела с ЖК; 2) уменьшение времени включения из-за увеличения фототока, обусловленного повышением мощности записывающего излучения; 3) исключение вибраций экспериментальной установки, приводящей к размыванию записываемого изображения (решетки) на фотослое ПВМС. Кроме того, были учтены преимущества использования импульсного питания структуры, поскольку, как отмечалось в [8], в данном режиме удается согласовать импедансы слоев с различными электрофизическими параметрами. Особенности работы полимерных ПВМС при сочетании импульсного лазерного излучения и импульсного напряжения питания структуры были отмечены в [9].

Для воспроизводимости получения высокого разрешения полимерных структур в работе проводились исследования зависимости дифракционной эффективности от пространственной частоты Λ . Результаты показали, что разрешение структур, оцененное по уровню 0.5η , составляет 210–250 мм⁻¹ и по уровню 0.1η — 400 и 500 мм⁻¹ для образцов с диэлектрической проницаемостью фотослоя 2.2 и 3.3 соответственно.

Вторым этапом в изучении возможности разрешения компромисса между получением высокого быстродействия при сохранении высокого разрешения полимерных систем явилось исследование динамических характеристик при учете влияния различных ориентирующих покрытий в моделировании граничных условий при контакте фотослоя и ЖК. В качестве ориентантов были использованы тонкие пленки окислов: CeO₂, SiO_x ($x = 1, 2$), GeO, а также пленки поливинилового спирта (ПВС) и аморфного углерода (a-C:H). Результаты исследований представлены на рис. 4 и 5 и в таблице.

Как видно, времена включения и выключения существенно зависят от режима питания и засветки структуры, а также от природы ориентирующего покрытия. Влияние первых двух факторов обсуждалось выше; при прочих же равных условиях очевидно, что применение различных ориентантов определяет особенности физико-химических процессов на границе раздела фаз и влияет на динамические характеристики ПВМС. В самом деле, при использовании ориентантов на основе окислов (см. таблицу, строки 1–4) $t_{вкл}$ составляет, как правило, десятки мс, $t_{выкл}$ — несколько сотен мс. В случае полимерных пленок ПВС (см. таблицу, строка 5) или аморфного углерода (строка 6) $t_{вкл}$ составляет 1–2 мс и 3 мс соответственно, а $t_{выкл}$ — 10–30 мс для ПВС и 60 мс для a-C:H. Следует заметить, что $t_{выкл}$ в последнем случае может быть снижено до 20 мс аналогично [5] при приложении биполярного импульсного напряжения питания. Это позволяет увеличить частоту цикла запись-считывание до 5–7 Гц. Очевидно, что использование полимерных ориентирующих покрытий существенно меняет условия для переноса носителей заряда на границе раздела фаз и определяет дальнейшую динамику процесса дрейфа носителей в сильных электрических полях.

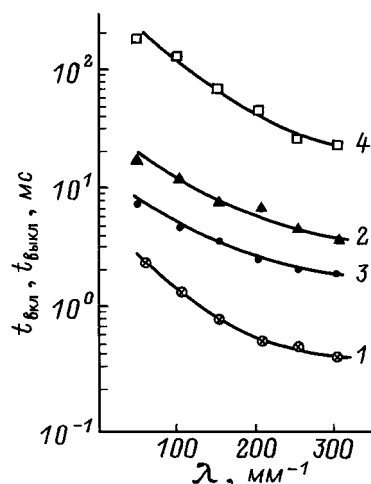


Рис. 4. Зависимость временных характеристик полимерного ЖК ПВМС от пространственной частоты для двух типов ориентантов. 1 — $t_{вкл}$ ПВС, 2 — $t_{выкл}$ ПВС, 3 — $t_{вкл}$ CeO₂, 4 — $t_{выкл}$ CeO₂.

	Тип ориентирующего покрытия	Время включения, мс	Время выключения, мс	Режим питания модулятора	Режим записи дифракционной решетки	Литература
1	CeO ₂	10	200	П	И	Настоящая работа » »
		5	100	И	И	
2	SiO	250	700	П	П	[10]
		15	—	П	И	[11]
		25	150	П	И	Настоящая работа [12]
		5+7	100	И	И	
		5	120	И	И	Настоящая работа
3	SiO ₂	10	120	И	И	» »
4	GeO	50	500	П	И	[13]
		4+5	100	И	И	Настоящая работа
5	ПВС	5	100	П	И	[14]
		1+2	10+30	И	И	Настоящая работа
6	<i>a</i> -C:H	3	60	И	И	Настоящая работа

Примечание. П — постоянный, И — импульсный.

Считается, что результирующее влияние подложки на молекулы ЖК — результат проявления двух факторов: ориентирующего действия неровностей на поверхности, например выступов и микроканалов, и физико-химического взаимодействия молекул подложки с молекулами ЖК. Очевидно, что доминирующее влияние геометрического рельефа поверхности, заключающегося в создании стационарного начального угла наклона молекул ЖК, реализуется при использовании окисных ориентирующих покрытий: CeO₂, SiO_{*x*} (*x* = 1, 2), GeO. Форма и величина выступов, образующихся при наклонном напылении окисных ориентантов, влияет на изменение азимутальной поверхностной энергии [15]. Второй фактор доминирует при использовании полимерных ориентантов ПВС и *a*-C:H. Учет роли физико-химических

сил в механизме ориентации НЖК с помощью полимеров, как правило, проводится с использованием стерической модели, по критерию Крига-Кметца и на основе уравнения Джирифалко-Гуда-Фоукса при учете полярных сил [16]. Однако объяснить влияние ориентанта на улучшение динамических характеристик ЖК ПВМС при использовании указанных критериев не удается.

Анализируя данные, полученные в эксперименте, мы предложили для интерпретации эффекта улучшения быстродействия ПВМС с полимерными ориентантами модель внутреннего *p-i-n*-диода. Основные предпосылки к созданию модели основываются на том, что, с одной стороны, полимерные ориентанты обладают большим удельным сопротивлением, чем окисные, тогда полное сопротивление ориентирующего слоя нельзя не учитывать в картине распределения напряжений между слоями структуры ФП-ориентант-ЖК; с другой стороны, толщина ориентирующего покрытия мала по сравнению с толщинами ФП и ЖК (300–1000 Å против 1–5 мкм). Эти два фактора приводят к тому, что при типичных рабочих напряжениях (~ 40–50 В) к ориентирующему слою оказывается приложенным сильное электрическое поле ($E > 10^5$ В/см), что приводит к изменению условий переноса носителей заряда между ФП и ЖК и возникновению обедненной носителями области. Учитывая тот факт, что полиимиды обладают проводимостью *p*-типа, в сопряженной области ФП-ориентант образование обедненного слоя будет сопровождаться изгибом зон вниз, что приведет к понижению потенциального барьера между слоями системы и создаст более благоприятные условия для переноса заряда через потенциальный барьер.

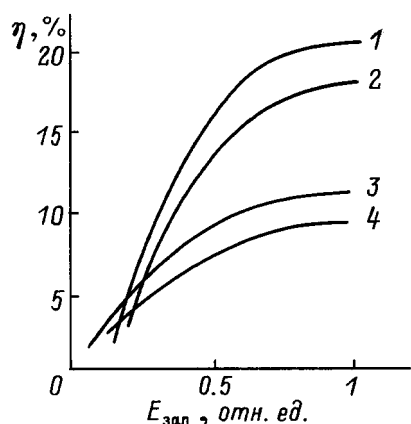


Рис. 5. Зависимость дифракционной эффективности от энергии записи для двух типов ориентантов. 1, 2 — ПВС; 3, 4 — CeO₂; λ , нм: 1, 3 — 70; 2, 4 — 100.

Процесс ускорения носителей связывается с изменением подвижности на границе раздела ФП-ориентант. Анализируя уравнение непрерывности для одномерного случая с учетом дырочного механизма проводимости, мы рассчитали величину добавки к начальному значению подвижности с учетом эффекта Пула [17]. Расчеты показали, что подвижность в случае полимерных ориентантов увеличивается по крайней мере на 2–3 порядка, что существенно изменяет традиционные значения μ в полиимидах. Расчетные данные были сопоставлены с экспериментальными измерениями токов, идущих через структуру. Всплеск фототока для ПВМС на основе ориентанта SiO составлял $\sim 1.25 \cdot 10^{-7}$ А при засветке от сине-зеленого участка спектра лампы накаливания и $\sim 10^{-5}$ А при облучении импульсами наносекундного диапазона. Значения фототоков для модуляторов в ПВС во втором случае составляли $\sim 2-4 \cdot 10^{-4}$ А. Контрольные измерения фототоков проводились согласно методике, описанной в [3].

Выводы

Таким образом, на основе анализа результатов исследований динамических характеристик ЖК-ПВМС с органическими фотопроводниками из класса полиимидов предложено два пути увеличения быстродействия полимерных модуляторов при условии сохранения высокого разрешения: 1) варьирование задержкой между импульсом генерации лазера и передним фронтом импульса питания структуры. Определен диапазон возможных задержек и оптимальные значения длительностей импульса питания; 2) преимущественное использование полимерных ориентирующих покрытий.

Воспроизводимость результатов по сохранению высокой разрешающей способности проверена по зависимости дифракционной эффективности от пространственной частоты в диапазоне 50–760 мм^{-1} .

Выявлены особенности влияния окисных и полимерных ориентирующих покрытий на динамические характеристики структуры полиимид-ЖК. Получено существенное улучшение быстродействия в случае применения ориентантов ПВС и α -С:Н. Механизм увеличения быстродействия модуляторов с полимерными ориентирующими покрытиями связывается с возможностью увеличения подвижности носителей заряда на границе раздела фаз. Расчет изменения подвижности носителей заряда проведен на основе решения уравнения непрерывности с учетом эффекта Пула. Для интерпретации отмеченного механизма предложена модель внутреннего $p-i-n$ -диода.

Впервые проведены исследования зависимости дифракционной эффективности структуры полиимид-ЖК от длительности импульса питания для различных значений плотности энергии записи. Показано, что при $\tau_{\text{пит}} > 100$ мс форсировать режим повышения η за счет увеличения W нецелесообразно.

Результаты работы по влиянию различных ориентирующих покрытий на быстродействие полимерных ЖК-ПВМС и основные положения модели внутреннего $p-i-n$ -диода были обсуждены на Международном семинаре по жидким кристаллам "Поверхностные явления" (Санкт-Петербург, 21–23 июня 1995 г.).

Авторы благодарят И.А. Кузьмину за нанесение ориентанта CeO_2 и Е.А. Коншину за синтез тонких пленок α -С:Н.

Список литературы

- [1] Думаревский Ю.Д., Захарова Т.В., Ковтонюк Н.Ф. // ОМП. 1989. № 12. С. 9–11.
- [2] Мыльников В.С. Фотопроводимость полимеров. Л.: Химия, 1990. 240 с.
- [3] Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971. 136 с.
- [4] Дубенсков П.И., Журавлева Т.С., Ванников А.В. и др. // Высокомол. соеди. 1986. Т. (А)XXX. № 6. С. 1211–1217.
- [5] Katanina N.V., Vasilenko N.A. // Electron. Lett. 1995. Vol. 31. N 5. P. 394–395.
- [6] Чигринов В.Г. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 2. С. 404–430.
- [7] Грознов М.А., Мыльников В.С., Сомс Л.Н. и др. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 10. С. 2041–2042.
- [8] Сихарулдзе Д.Г., Чалая Г.С., Бродзели М.И. // Квантовая электрон. 1979. Т. 6. № 6. С. 1271–1277.
- [9] Katanina N.A., Vasilenko N.A., Komarov A.P. et al. // Proc. IV Intern. Conf. on Advanced Materials. Cancun (Mexico), 1995. P. 1–7.
- [10] Мыльников В.С., Морозова Е.А., Василенко Н.А. и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 4. С. 749–751.
- [11] Мыльников В.С., Грознов М.А., Морозова Е.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 1. С. 38–41.
- [12] Василенко Н.А., Каманина Н.В., Онохов А.П. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 13. С. 27–30.
- [13] Грознов М.А., Мыльников В.С., Синикас А.Г. и др. // Тр. ГОИ. 1986. № 194. С. 69–73.
- [14] Слюсарь А.В., Мыльников В.С. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 11. С. 201–203.
- [15] Heffner W.R., Berreman D.V., Sammon M. et al. // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 36. N 2. P. 144–146.
- [16] Лукьянченко Е.С., Козунов В.А., Григос В.И. // Успехи химии. 1985. Т. LIV. № 2. С. 214–238.
- [17] Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 912 с.