

05;06;07;12

Некоторые вопросы совершенствования динамических характеристик ЖК ПВМС. Применение фуллеренов для улучшения чувствительности модуляторов света

© Н.В. Каманина, Н.А. Василенко

Государственное унитарное предприятие Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", С.-Петербург
Государственный научный центр "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступило в Редакцию 21 октября 1999 г.
В окончательной редакции 23 марта 2000 г.

Рассмотрены вопросы совершенствования динамических характеристик пространственно-временных модуляторов света на основе структуры полиимид-жидкий кристалл. Показана перспективность применения фуллеренсодержащего полиимида для улучшения чувствительности системы. Приведены сравнительные характеристики полиимидных модуляторов с несенсибилизированным фотослоем и с сенсибилизацией красителями.

К настоящему времени разработано довольно много типов светоуправляемых пространственно-временных модуляторов света (ПВМС) [1]. Особое место среди них занимают структуры, в которых для считывания изображения используется жидкокристаллическая (ЖК) мезофаза. Важными свойствами ЖК являются низкие управляющие напряжения, высокая чувствительность, большая величина двулучепреломления, технологичность. Также они обладают хорошими разрешающей способностью и временными характеристиками. Соответствующий выбор фоточувствительных сред (CdS, α -Cd-Te, ZnSe, ZnS, As₁₀Se₉₀, α -Si:H, α -SiC:H, полиимиды и другие) [2–5] обеспечивает работу ЖК ПВМС в широком спектральном диапазоне.

Среди прочих, по параметру наиболее высокого разрешения, особое место занимают ЖК-структуры с фотослоем на основе полиимидов. Они обеспечивают максимальное разрешение $\sim 1500 \text{ mm}^{-1}$ по уровню 0.1 частотно-контрастной характеристики (ЧКХ) и дифракционную эф-

фактивность (η) на уровне теоретического предела (33.9%) для тонких фазовых голограмм на достаточно высоких пространственных частотах $100\text{--}150\text{ mm}^{-1}$ [6]. Эти параметры являются пока недостижимыми для структур фотопроводник–ЖК с другими типами фотослоев. Например, для быстродействующих ЖК ПВМС с фотослоем $\alpha\text{-Si:H}$ дифракционная эффективность на 25 mm^{-1} составляет всего 5%, а разрешение, оцененное по уровню 0.1η , — 120 mm^{-1} . Разрешение модуляторов с фотослоем ZnSe, оцененное по уровню 0.5 ЧКХ, составляет 35 mm^{-1} [5].

Именно структуры полиимид–ЖК были использованы нами для коррекции фазовых aberrаций как на одной длине волны [7], так и при отличии частот излучения записи и считывания [8].

В настоящей работе мы рассмотрели некоторые вопросы совершенствования динамических характеристик инерционной системы полиимид–ЖК без существенного снижения разрешения путем оптимизации рабочих условий и применения фуллеренов для сенсibilизации фотослоя.

Исследованные в работе образцы ПВМС представляли собой сэндвич-структуры, аналогичные описанным в [9], в которых основную функциональную нагрузку несли фоточувствительный полиимид и ЖК из класса цианобифенилов. Использовались тонкие пленки ($0.7\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$) растворимых полиимидов 6Б, полученные методом двухстадийной поликонденсации из ароматического гетероатомного диамина и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот [10]. Синтезированные полиимиды обладали собственной фоточувствительностью в ближней УФ и синей области спектра с максимумом поглощения при 350 nm и длинноволновым краем в области 600 nm . Повышение чувствительности слоев к длине волны 532 nm производилось добавлением к полиимидам синтетических органических красителей из класса соединений с внутримолекулярным переносом заряда с максимумом поглощения в области 530 nm и фуллеренов C_{60} и C_{70} , спектр поглощения которых перекрывается со спектром люминесценции полиимида вблизи $520\text{--}550\text{ nm}$.

В качестве электрооптического слоя использовались ЖК 1289 и E7 (BDH) с положительной величиной оптической и диэлектрической анизотропии, толщиной $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$. Модуляторы работали на S-эффекте в схеме "на просвет". Для записи синусоидальной решетки в условиях дифракции Рамана–Ната использовалось моноимпульсное излучение второй гармоники неодимового лазера на основе алюмоиттриевого граната. Длительность импульса излучения составляла 20 ns , диаметр пучка

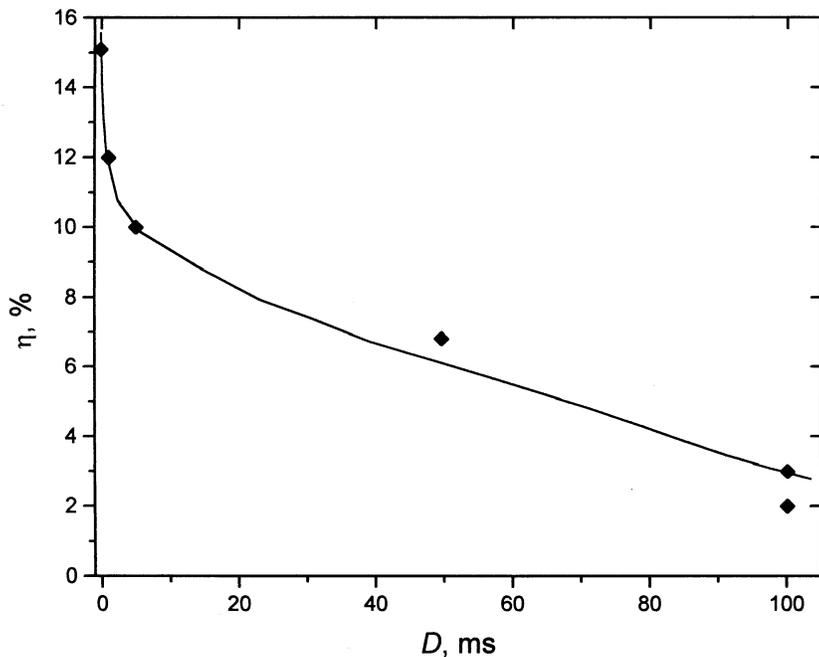


Рис. 1. Зависимость дифракционной эффективности от временной задержки между импульсом генерации лазера и импульсом напряжения питания. $\Lambda = 100 \text{ mm}^{-1}$, $W_{wr} = 400 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $A = 59.9 \text{ V}$, $\tau_{sup} = 50 \text{ ms}$, $1/T = 1 \text{ Hz}$.

на фотослое модулятора был 3 mm. Условия схождения предметного и опорного пучков позволяли изменять пространственную частоту (Λ) записи от 50 до 800 mm^{-1} . Для считывания записанного потенциального рельефа применялся непрерывный He-Ne лазер (633 nm) с диаметром коллимированного пучка 5 mm и плотностью мощности $10^{-4} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Регистрировался оптический отклик в первом порядке дифракции в фокальной плоскости линзы, стоящей за ПВМС. К структуре прикладывалось либо напряжение питания в виде прямоугольных импульсов с амплитудой (A) 30–60 V, длительностью (τ_{sup}) 30–300 ms, частотой следования ($1/T$) 0.2–7 Hz, либо постоянное напряжение питания $V = 80–90 \text{ V}$.

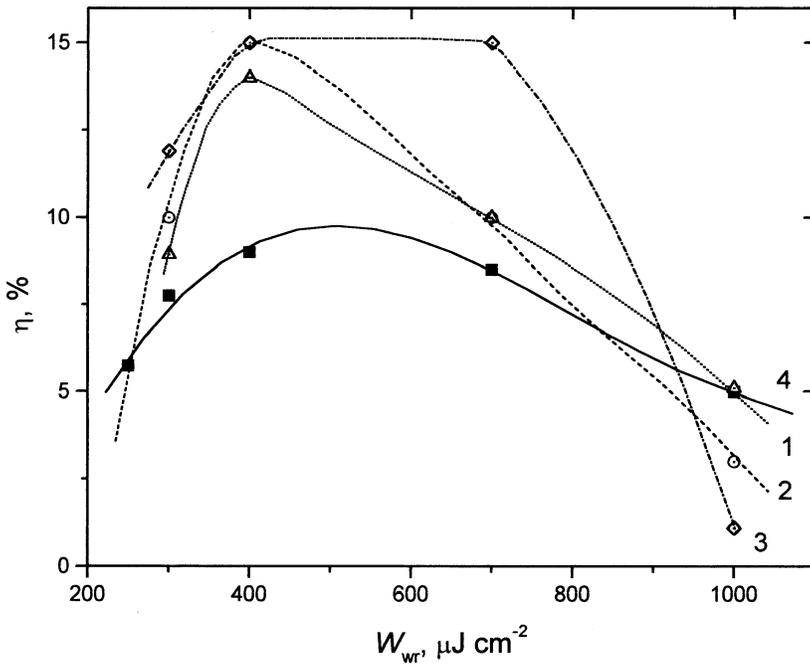


Рис. 2. Зависимость дифракционной эффективности от плотности энергии записи при различных значениях длительности импульса питания (1–3) и при постоянном напряжении питания (4) для ПВМС с фуллеренсодержащим полиимидом. $\Lambda = 100 \text{ nm}^{-1}$.

Обратимся к анализу полученных результатов. На рис. 1 представлена зависимость дифракционной эффективности от величины временной задержки (D) между импульсом генерации лазера и импульсом напряжения питания модулятора. Поскольку инерционность отклика системы полиимид–ЖК составляет $400 \mu\text{s}–0.1 \text{ s}$ для разных образцов ПВМС, мы исследовали поведение фотоотклика в интервале задержек $5 \mu\text{s}–100 \text{ ms}$, что полностью перекрывает указанный диапазон. Заметим, что выбор задержки определялся еще и тем фактором, что необходимо учитывать характерное время расплывания изображения, которое для рассматриваемого типа модуляторов может быть оценено из соотношения: $\tau = d^2/\mu \cdot V$ и составляет $20–2 \text{ ms}$. Здесь d — толщина

фоточувствительного слоя, μ — подвижность носителей заряда, V — приложенное напряжение питания. Оценка времени дается в диапазоне значений подвижности для полиимидов, которая составляет по данным разных авторов $10^{-7} - 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [6,11], при толщине фотослоя $1 \mu\text{m}$, $V = 50 \text{ V}$, поскольку в первый момент времени практически все напряжение падает на фотослой.

Таким образом, высокие значения $\eta = 15 - 20\%$ при $D = 3 - 5 \mu\text{s}$, вплоть до 5 ms , и $\eta = 10\%$ при $D = 5 - 10 \text{ ms}$ соответствуют ситуации, когда растекание носителей практически не проявляется. При увеличении задержки от 10 до $80 - 100 \text{ ms}$ разрешение структуры уменьшается за счет растекания носителей заряда, следовательно дифракционная эффективность падает, что наглядно продемонстрировано на рис. 1. Стоит сказать, что наблюдаемое в эксперименте смещение фотоотклика к заднему фронту импульса питания, по-видимому, связано с дополнительным влиянием границ раздела слоев в многослойной структуре модулятора. Наличие нескольких границ раздела (проводящее покрытие–фотослой, фотослой–ориентант, ориентант–ЖК, ориентант–проводящее покрытие) создает возможность возникновения двойных зарядовых слоев, экранирующих электрическое поле, что в конечном итоге ведет к затягиванию временных процессов и смещению фотоотклика в область более высоких значений задержек. Влияние природы ориентирующих покрытий на временные характеристики ЖК-ячеек и ЖК ПВМС на основе полиимидов было подробно рассмотрено в публикациях [12–14].

В эксперименте оценены значения времен переключения структуры при $D = 5 \mu\text{s}$. Время включения составило $5 - 7 \text{ ms}$, время выключения $\sim 100 - 120 \text{ ms}$.

На рис. 2 представлена зависимость дифракционной эффективности от плотности энергии записи W_{wr} для различных значений τ_{sup} : 50 ms (кривая 1), 80 ms (кривая 2), 200 ms (кривая 3). Там же (кривая 4) показана соответствующая зависимость для ПВМС с фуллеренсодержащим полиимидом ($0.25 \text{ wt.}\% \text{ C}_{60}$ в органической матрице), полученная при постоянном напряжении питания 80 V . Дифракционная эффективность на уровне $12 - 15\%$ (кривые 1–3) сохраняется при $W_{wr} = 400 - 700 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ при всех значениях τ_{sup} . Однако при увеличении как W_{wr} до $1000 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, так и τ_{sup} до 200 ms , η снижается для всех кривых. Таким образом, в указанных условиях не реализуется идеальный случай, когда практически все носители достигают второго электрода (проводящего покрытия) структуры. Процессы генерации–переноса–рекомбинации начинают существенно ограничиваться ловушечными

Основные характеристики ЖК ПВМС с полиимидным фотослоем

Фоточувствительный слой ЖК ПВМС	Время включения, ms	Время выключения, ms	Чувствительность, $J \cdot cm^{-2}$	Дифракционная эффективность на $\Lambda = 90-100 mm^{-1}$	Напряжение питания, V	Режим записи	Литература
Несенсибилизированный PI	250	700	$5 \cdot 10^{-5}$		П	П	[3]
Несенсибилизированный PI	50	500	—	18 на $\Lambda = 40 mm^{-1}$	П	И	[16]
Сенсибилизированный красителем PI	5–10	120	$5 \cdot 10^{-6}$	15–17	И	И	[12]
Сенсибилизированный красителем PI	25	150	—	10–12	П	И	[17]
Сенсибилизированный смесью фуллеренов (85% C_{60} + 15% C_{70}) PI	5	80	$(5-20) \cdot 10^{-7}$	7–8	П,И	И	[18]
Сенсибилизированный фуллереном C_{70} PI	5–10	80	$5 \cdot 10^{-7}$	5–7	П, И	И	Настоящая работа
Сенсибилизированный одновременно фуллереном и красителем (малахитовым зеленым) PI	~ 5	80–100	$(2-5) \cdot 10^{-7}$	7–10	П, И	И	Настоящая работа

Приведены значения характеристик для ПВМС, в которых на границе раздела полиимид–жидкий кристалл использовались окисные ориентирующие покрытия. П — постоянный, И — импульсный режимы питания модулятора.

центрами, представленными возрастающим количеством дефектов, связанных с обрывом боковых групп, нарушением цепи сопряжения макромолекулы при интенсивном лазерном облучении и высоких значениях τ_{sup} . Более того, частичная диссоциация молекул ЖК также дает вклад в появление дополнительных ловушек. Захваченные на ловушки носители заряда образуют локальные электрические поля, которые при наличии электрооптического эффекта в ЖК участвуют в неуправляемом, случайном пространственном модулировании показателя преломления, что вызывает рассогласование оптимальных условий записи-считывания и приводит к снижению η , а значит и разрешения структуры. Достаточно убедительно это продемонстрировано для кривой 3 на рис. 2.

Используя данные, представленные на рис. 2, можно оценить пороговые значения плотности энергии записи для различных значений τ_{sup} , а также максимальные уровни засветки исследуемых структур с целью определения чувствительности. Напомним, что при использовании голографической методики чувствительность системы определяется как экспозиция записывающего света, необходимая для реализации $\eta \sim 1\%$ [1–6]. Оказалось, что при $\tau_{sup} = 50$ и 80 ms пороговая чувствительность структуры составляет $5\text{--}7 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, при $\tau_{sup} = 200$ ms порог чувствительности выше: $1\text{--}2 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Что касается максимальных уровней засветки, то при $\tau_{sup} = 200$ ms чувствительность структуры составляет $\sim 1000 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, при $\tau_{sup} = 80$ ms эта величина $\sim 1500 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, а при $\tau_{sup} = 50$ ms она равна $1700\text{--}2000 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Существенного увеличения (практически на порядок) пороговой чувствительности без больших потерь в разрешении структуры нам удалось добиться при использовании фуллеренсодержащего полиимида в качестве фоточувствительного слоя ЖК ПВМС. Указанная величина составила $0.5 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Повышение чувствительности в последнем случае связано с механизмом комплексообразования между трифениламиноновым донорным фрагментом молекулы полиимида и фуллереном, который выступает в роли акцептора с величиной энергии сродства к электрону, в два раза превышающей таковую акцепторного диимидного фрагмента полиимида. Как было показано в [15], сечение поглощения нового созданного комплекса в 300 раз превосходит сечение поглощения внутримолекулярного комплекса полиимидной молекулы. Некоторое снижение η для фуллеренсодержащих модуляторов связано с ускорением переходных процессов в ПВМС, что регистрируется в уменьшении времени выключения до 80 ms. Сравнительные характеристики ЖК

ПВМС с несенсибилизированным полиимидным фотослоем, полиимидом, сенсибилизированным красителями и фуллеренами, представлены в таблице.

В заключение. В работе проведено исследование влияния рабочих условий и сенсибилизации фуллеренами на дифракционную эффективность, временные параметры и чувствительность ЖК ПВМС. Показано существенное увеличение чувствительности для структур на основе фуллеренсодержащего полиимида. Дано качественное объяснение отмеченному факту.

Авторы благодарят Prof. O.D. Lavrentovich (Kent State University, USA) за предоставление ЖК E7 (BDH), Dr. Alex Leyderman (University of PR, USA) за возможность использования фуллеренов C₆₀ и C₇₀, а также проф. Б.В. Котова (ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия) за помощь в работе.

Работа частично поддержана подпрограммой "Национальная технологическая база".

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] *Владимиров Ф.Л., Моричев И.Е., Плетнева Н.И., Решетникова Т.О.* // ОМП. 1985. № 6. С. 6–7.
- [3] *Мыльников В.С., Морозова Е.А., Василенко Н.А.* и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 4. С. 749–751.
- [4] *Думаревский Ю.Д., Захарова Т.В., Ковтонюк Н.Ф.* и др. // ОМП. 1989. № 12. С. 9–11.
- [5] *Иванова Н.Л., Никитин В.В., Онохов А.П.* // Оптический журнал. 1993. № 7. С. 45–50.
- [6] *Мулников V.S.* // Advances in Polymer science. 1994. V. 115. P. 3–88.
- [7] *Каманина Н.В., Сомс Л.Н., Тарасов А.А.* // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 3. С. 691–693.
- [8] *Беренберг В.А., Каманина Н.В., Сомс Л.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1991. Т. 55. № 2. С. 236–238.
- [9] *Каманина Н.В., Василенко Н.А.* // Electronics Lett. 1995. V. 31. N 5. P. 394–395.
- [10] *Дубенсков П.И., Журавлева Т.С., Ванников А.В.* и др. // Высокомол. соедин. 1988. Т (А). XXX. № 6. С. 1211–1217.
- [11] *Hara T., Tsutsui T., Saito S.* // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 8. P. 970–973.

- [12] *Kamanina N.V., Vasilenko N.A.* // *Proceed. SPIE.* 1996. V. 2731. P. 220–226.
- [13] *Kamanina N.V., Vasilenko N.A.* // *Optical and Quantum Electronics.* 1997. V. 29. P. 1–9.
- [14] *Kamanina N.V., and Berendyaev V.I.* // *Proceed. SPIE.* 1998. V. 3292. P. 154–158.
- [15] *Cherkasov Y.A., Kamanina N.V., Alexandrova E.L.* et al. // *Proceed. SPIE.* 1998. V. 3471. P. 254–260.
- [16] *Грознов М.А., Мыльников В.С., Синикас А.Г., Сомс Л.Н.* // *Труды ГОИ.* 1986. Т. 60. С. 69–73.
- [17] *Каманина Н.В., Василенко Н.А.* // *ЖТФ.* 1997. Т. 67. № 1. С. 95–99.
- [18] *Kamanina N.V., Kozhevnikov N.M., Vasilenko N.A.* // *Proceed. SPIE.* 1999. V. 3633. P. 122–128.