

05;12

## **Влияние фуллеренов на динамические характеристики жидкокристаллических систем**

© Н.В. Каманина, Л.Н. Капорский

Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова" С.-Петербург  
E-mail: kamanin@ffm.ioffe.rssi.ru

*Поступило в Редакцию 25 апреля 2000 г.*

Исследованы временные и модуляционные характеристики электрически управляемых жидкокристаллических (обычных нематических и содержащих полимердиспергированный слой) ячеек в зависимости от напряжения и частоты следования импульсов питания при условии внесения фуллеренов в ориентирующее покрытие. Получено существенное улучшение времен переключения жидкокристаллических систем с фуллеренсодержащим ориентантом. Обнаружен управляемый эффект хранения информации в течение варьируемой длительности импульса питания в фуллеренсодержащих полимердиспергированных жидкокристаллических системах.

Являясь уникальной моделью для проверки физических моделей, описывающих динамику электрооптических эффектов в жидкокристаллической мезофазе, нематические жидкие кристаллы представляют собой структуры, широко используемые в научных разработках, дисплейной технике, медицине. Естественно, что применение жидких кристаллов (ЖК) в качестве лазерных затворов, модуляторов света и других устройств реального масштаба времени требует получения высокого быстродействия, контраста, хороших модуляционных свойств. Данные задачи обычно решаются путем оптимизации напряжения питания, уменьшения толщины жидкого кристалла, изменения вязкости электрооптического слоя, выбора условий ориентации жидкокристаллических молекул на поверхности подложки, что обеспечивается соответствующим выбором ориентирующих покрытий. Как было показано ранее, последние влияют на кинетику электрооптического отклика жидких кристаллов [1,2] и модуляторов света на их основе [3], что обуславливается

различными физическими условиями на границе раздела фаз: твердое тело–жидкий кристалл.

В настоящей работе предложено использовать фуллеренсодержащие ориентирующие покрытия на основе тонких пленок полиимидов для улучшения времен переключения и модуляционной характеристики нематических жидкокристаллических ячеек и полимердиспергированных систем.

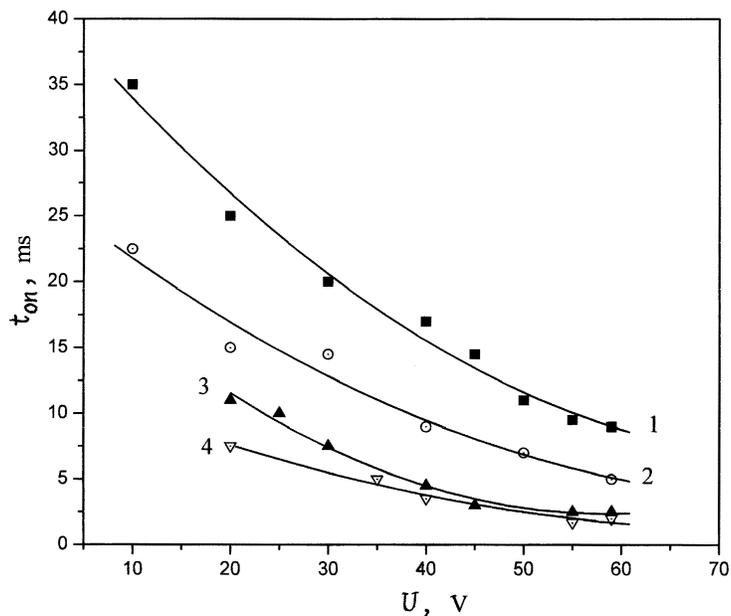
Исследования проводились на ячейках *S*-типа с исходной планарной ориентацией. В качестве электрооптического слоя были выбраны стандартные нематические ЖК системы с положительной величиной оптической и диэлектрической анизотропии: НЖК 1282 ( $\Delta n = 0.164$ ,  $\Delta \varepsilon = 9.9$ ), НЖК 1289 ( $\Delta n = 0.168$ ,  $\Delta \varepsilon = 10$ ) и E7 BDH ( $\Delta n = 0.224$ ,  $\Delta \varepsilon > 0$ ). Толщина слоев была  $10 \mu\text{m}$ . При изучении полимердиспергированных систем в качестве светочувствительной компоненты использовался 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine (COANP), показатель преломления которого при комнатной температуре близок к показателю преломления обыкновенного луча выбранных жидкокристаллических композиций. Соотношение светочувствительной и электрооптической компонент составляло 1:2. Пластификатором служил нефоточувствительный полиимид 81А. Заметим, что COANP структура предварительно была сенсублизирована фуллереном  $C_{70}$ . Концентрация фуллерена составляла 5 wt.% по отношению к чистому COANP. Сенсублизация была проведена для того, чтобы сместить спектр поглощения COANP в область длины волны облучения лазера (633 nm), поскольку, как было показано в работе [4], спектр поглощения фуллеренсодержащего COANP легко варьируется (смещается от 430 до 710–800 nm) при введении фуллеренов с различной концентрацией.

Ориентирующие жидкокристаллический слой пленки толщиной  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  наносились на поверхность стеклянных подложек (стекло К8) с напыленным слоем прозрачного проводящего покрытия на основе окислов индия и олова. В качестве ориентантов использовались 2.5–3%-ные растворы в тетрахлорэтаноле полиимидов 81А, 81В с внесенными фуллереновыми добавками в соотношении 0.1–0.5 wt.% к сухому веществу полиимида. Использовались фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Заметим, что тетрахлорэтан является хорошим растворителем как для полиимидов, так и для фуллереновых кластеров [5], что позволяло получать достаточно однородные тонкие ориентирующие слои. Ориентант наносился на подложку методом центрифугирования, сушился в течение

8–12 h до полного испарения растворителя и натирался, в последствии, фланелевой тканью.

К ячейкам прикладывалось напряжение питания в форме прямоугольных импульсов с амплитудой (A) 10–60 V, длительностью ( $\tau_{sup}$ ) от 5 до 100 ms и частотой следования ( $1/T$ ) от 0.5 до 35 Hz. Регистрировалось изменение пропускания излучения He–Ne-лазера ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) через ячейку, помещенную между скрещенными поляризаторами. Схема измерений аналогична представленной в публикации [6]. 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  $\pi$ . Релаксация структуры к исходному состоянию наблюдалась на той же (для полимердиспергированных систем), либо на более длительной развертке осциллографа при исследовании отклика обычных жидкокристаллических ячеек. Стоит сказать, что выбором импульсного напряжения питания нам удалось избежать существенного влияния поляризационных эффектов на временные параметры, что играет негативную роль при постоянном напряжении питания, а также может вызывать диссоциацию молекул жидкого кристалла, ведущую к неуправляемой модуляции жидкокристаллического директора.

На рис. 1 представлены зависимости времени включения ( $t_{on}$ ) исследованных жидкокристаллических ячеек от амплитуды импульса питания при следующих параметрах длительности и частоты следования импульсов питания:  $\tau_{sup} = 30 \text{ ms}$ ,  $(1/T) = 0.5 \text{ Hz}$ . Время включения ячейки определялось по времени изменения электрооптического отклика от уровня 0.1 до уровня 0.9 его максимального значения. Время выключения находилось как время релаксации отклика от его максимального значения до уровня 0.1. При увеличении амплитуды импульса питания от 15–20 до 60 V для всех исследованных жидкокристаллических ячеек наблюдалось снижение времени включения. Подобный ход кривых хорошо согласуется с обратно-квадратичной зависимостью времени реакции жидкокристаллической нематической мезофазы от приложенного напряжения питания и не противоречит диапазону теоретически найденным значениям времен включения для данных толщин электроуправляемого слоя, стандартных значений вязкости и коэффициентов упругости [7]. Особенностью настоящего исследования является существенное уменьшение времен включения при изменении

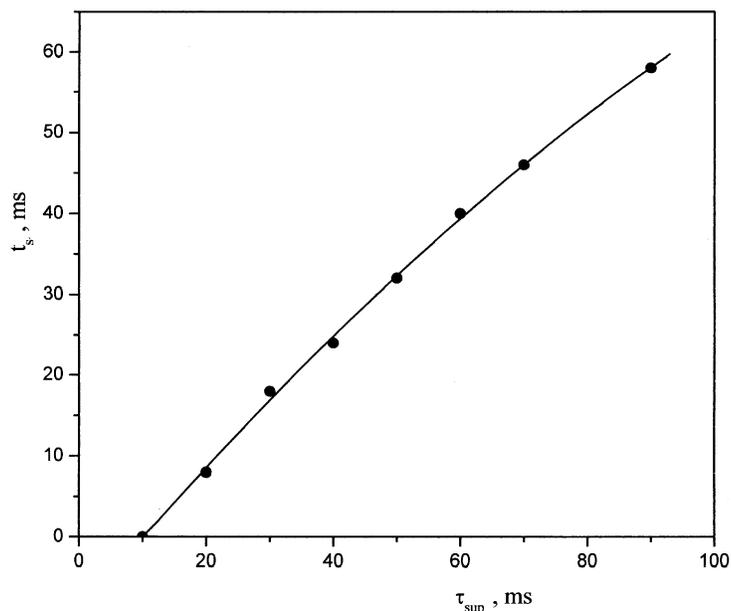


**Рис. 1.** Зависимость времени включения ( $t_{on}$ ) от амплитуды импульса питания для нематических жидкокристаллических ячеек (№ 1 и № 2) и полимердиспергированных жидкокристаллических структур (№ 3 и № 4) с ориентантом, не содержащим молекулы фуллерена (№ 1 и № 3), и с фуллеренсодержащим ориентирующим покрытием (№ 2 и № 4).

граничных условий, связанных с использованием фуллеренсодержащего ориентирующего покрытия. При этом, в случае использования фуллеренсодержащего ориентанта,  $t_{on}$  было в 1.5–2 раза лучше для обычных нематических жидкокристаллических структур (ср. ячейки № 1 и № 2) и изменялось в сторону уменьшения практически на 20% для полимердиспергированных ячеек (ср. ячейки № 3 и № 4). В эксперименте мы не обнаружили существенного влияния природы фуллереновых молекул ( $C_{60}$  или  $C_{70}$ ) на диапазон времен переключения. Заметим, что обычные нематические жидкокристаллические ячейки начинали работать при приложении импульса питания с амплитудой 12–15 В, полимердиспергированные же системы включались только при подаче

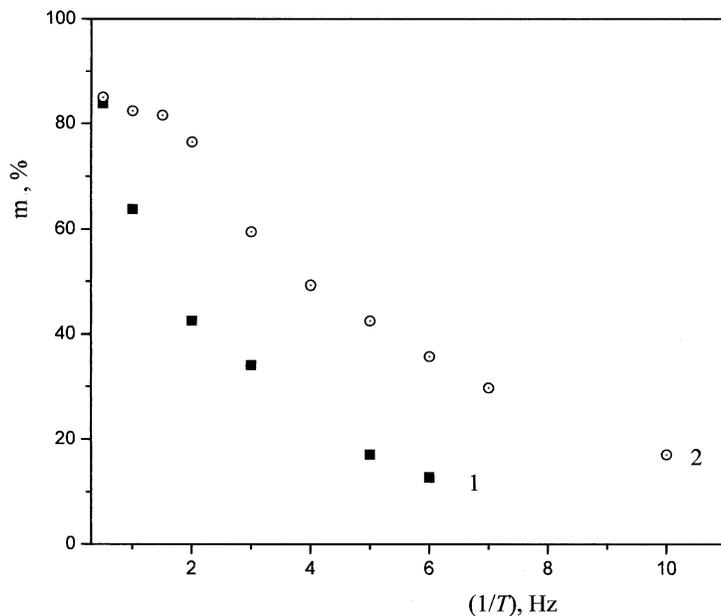
напряжения питания с амплитудой 20–25 В. Данное обстоятельство, при наличии, однако, практически симметричного отклика (для примера, у ячейки № 3 отношение времени включения к времени выключения составило  $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 3.5/4 \text{ ms}$  при  $A = 55 \text{ V}$  и  $\tau_{\text{sup}} = 30 \text{ ms}$ ), а также более сильная зависимость временных параметров от длительности приложенного напряжения, позволили сделать вывод о возможности проявления своеобразного эффекта памяти в полимердиспергированных фуллеренсодержащих структурах. Соответствующая зависимость времени хранения информации  $t_s$  (электрооптический отклик после включения ячейки за время  $t_{\text{on}}$  не изменяет свою амплитуду в течение времени  $t_s$ , затем релаксирует за время выключения  $t_{\text{off}}$ ) от длительности импульса питания при амплитуде питания  $A = 55 \text{ V}$  и частоте следования  $(1/T) = 0.5 \text{ Hz}$ , представлена на рис. 2. Некоторое насыщение кривой при длительности импульса питания 70–90 мс наблюдалось и при увеличении  $\tau_{\text{sup}}$  до 100–300 мс, однако мы не увеличивали более длительность импульса питания, чтобы не вызывать диссоциацию молекул жидкого кристалла при работе в квазинепрерывном режиме.

Физическая причина работы полимердиспергированной ячейки, проявления эффекта памяти в ней достаточно проста и может быть объяснена следующим образом [8,9]. В исходном, непросветленном состоянии, за счет неполного согласования показателей преломления жидкого кристалла и полимера, градиент показателя преломления приводит к эффективному рассеянию света через структуру. Электрическое или магнитное поле упорядочивает нематик и приводит к выравниванию показателей преломления жидкого кристалла и полимера. Упорядочение сохраняется даже после снятия воздействия за счет сильного сцепления молекул нематика с поверхностью полимерных капель в нем. При увеличении напряжения состояние с памятью обусловлено фиксацией молекул жидкого кристалла по направлению вектора напряженности электрического поля (для жидких кристаллов с положительной анизотропией диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon > 0$ ) и увеличением подвижности макромолекул полимерной матрицы, способных изменить анизотропию поверхностных сил (определяемой балансом упругих сил и сил поверхностного сцепления на границе раздела нематик–полимер). В работе [9] показано, что после выключения электрического воздействия время релаксации полимердиспергированной системы сохраняется достаточно большим и достигает 15–20 мин. В нашем случае система хранит информацию лишь за время, соизмеримое с длительностью



**Рис. 2.** Зависимость времени хранения информации от длительности импульса питания для полимердиспергированной жидкокристаллической ячейки с ориентантом, не содержащим молекулы фуллерена (ячейка № 3).

импульса питания, релаксируя к исходному положению за единицы ms. По-видимому, это связано с влиянием фуллереновой добавки в самой светочувствительной компоненте, что вызывает частичную ориентацию и просветление ячейки уже в исходном положении, без включения поля и приводит к наличию малых времен выключения системы. Однако обнаруженный в настоящей работе управляемый эффект хранения информации в течение варьируемой длительности импульса питания может быть использован при разработке жидкокристаллических дисплеев с новыми фотоактивными молекулами и быть полезным при изучении оптического ограничения лазерного излучения через полимердиспергированную среду, поскольку может существенно изменить кинетику процесса насыщенного поглощения и влиять на уровень оптического ограничения.



**Рис. 3.** Зависимость глубины модуляции от частоты следования импульсов напряжения питания для нематических жидкокристаллических ячеек с ориентантом, не содержащим молекулы фуллерена (ячейка № 1), и с фуллеренсодержащим ориентирующим покрытием (ячейка № 2).

На рис. 3 представлена зависимость глубины модуляции исследуемых жидкокристаллических ячеек (№ 1 и № 2) от частоты следования импульса напряжения питания. Заметим, что введение фуллеренов как в ориентирующий слой, так и в качестве сенсбилизирующей добавки к светочувствительной компоненте полимердиспергированных систем ведет к расширению нелинейного участка модуляционных кривых и увеличивает быстродействие структур, причем в полимердиспергированной жидкокристаллической системе — до 35 Hz. Некоторое снижение уровня модуляции (до 80%) для полимердиспергированных ячеек по сравнению с обычными нематическими жидкокристаллическими ячейками (~ 85%) обусловлено влиянием указанного ранее просветления уже в исходном состоянии (без включения электрического поля) за

счет возможно дополнительного упорядочения жидкокристаллических молекул фуллеренами.

В заключение исследованы временные характеристики и найдено существенное улучшение времен включения нематических жидкокристаллических ячеек и полимердиспергированных жидкокристаллических систем при использовании фуллеренсодержащих ориентирующих покрытий. При введении фуллеренов в полимердиспергированную жидкокристаллическую систему на основе нематического жидкого кристалла и COANP обнаружен эффект управляемой памяти при варьировании длительностью импульса питания. Результаты исследований могут быть использованы при разработке новых жидкокристаллических систем реального масштаба времени, а также быть полезны для понимания сложных кинетических процессов насыщенного ограничения лазерного излучения через полимердиспергированную жидкокристаллическую среду.

Авторы выражают признательность Б.В. Котову и В.И. Берендяеву (Государственный научный центр "НИФХИ" им. Л.Я. Карпова, Москва) за предоставление сухих веществ нефоточувствительных полиимидов 81А и 81В, O.D. Lavrentovich (Kent State University, OH, USA) за предоставление ЖК E7 (BDH), A. Leyderman и A. Barrientos (Department of Physics, University of Puerto-Rico, USA) за возможность изучения фоточувствительных молекул COANP. В проведении данных исследований принимали участие студентки III курса С.-Петербургского технического университета Л.П. Ракчеева и М.М. Михайлова.

Работа поддержана президентской программой "Оптоэлектронные и лазерные технологии".

## Список литературы

- [1] Лукьянченко Е.С., Козунов В.А., Григос В.И. // Успехи химии. 1985. Т. LIV. В. 2. С. 214–238.
- [2] Мильников В.С., Морозова Е.А. // ЖТФ. 1984. Т. 54. В. 10. С. 1980–1985.
- [3] Kamanina N.V., Vasilenko N.A. // Optical and Quantum Electronics. 1997. V. 29. P. 1–9.
- [4] Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A., Cui Y., Vikhnin V., Vlasse M. // Molecular Materials. 2000. V. 13. № 1–4. P. 275–280.

- [5] *Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorets D.S.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379–3383.
- [6] *Kamanina N.V., Berendyaev V.I.* // Proceed. SPIE. 1998. V. 3292. P. 154–158.
- [7] *Блинов Л.М.* Электро и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
- [8] *Жаркова Г.М., Сонин А.С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 214.
- [9] *Баранник А.В., Сморгон С.Л., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф.* // Оптический журнал. 1997. Т. 64. № 5. С. 99–101.