# Вращение плоскости поляризации света в жидких кристаллах с сенсибилизаторами на основе WS<sub>2</sub>-нанотрубок

© А.С. Тойкка<sup>1-3</sup>, Н.В. Каманина<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup> Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский электротехнический университет "ЛЭТИ", Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт",

Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: atoikka@obraz.pro

06.2:09.3

Поступило в Редакцию 24 июня 2022 г. В окончательной редакции 28 сентября 2022 г. Принято к публикации 28 сентября 2022 г.

> Исследовано влияние нанотрубок WS<sub>2</sub> на изменение плоскости поляризации лазерного излучения *p*-типа в нематических жидкокристаллических композитах на основе 4'-пентил-4-бифенил-карбонитрила. Продемонстрирована корреляция между концентрацией вводимого сенсибилизатора и углом поворота плоскости поляризации. Показаны перспективы данных материалов в дисплейных технологиях, лазерной технике и квантовой криптографии.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, сенсибилизация, нанотрубки WS2, вращение плоскости поляризации.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.22.53799.19288

Представленное исследование является междисциплинарным и находится на стыке материаловедения, оптической электроники и информационных технологий. Помимо применения в дисплейной технике нематические жидкие кристаллы (ЖК) используются в качестве электрически и оптически перестраиваемой среды для задач адаптивной оптики [1], голографии [2] и информационной безопасности [3]. В нематических ЖК-структурах наблюдается эффект двулучепреломления, который может управляться внешним полем (электрическим, магнитным, световым, акустическим). Это позволяет моделировать излучение оптического диапазона по фазе, амплитуде и поляризации. Преимуществами ЖК-материалов являются вязкость и текучесть; следовательно, оптические элементы на их основе могут быть гибкими и обладать сложной формой, а размеры устройств могут масштабироваться. При рассмотрении ЖК-элементов без приложения электрического поля за счет анизотропии показателя преломления удается изменять ориентацию плоскости поляризации проходящего через среду излучения. Таким образом, они могут использоваться в качестве материала для пассивных оптических фазовращателей и составлять альтернативу водным растворам на основе глюкозы, красителей и ДНК, а также полупроводниковым материалам [4-7].

С практической точки зрения более целесообразно разрабатывать ЖК-элементы, которые могут применяться как при использовании электрического поля (активный режим), так и при его отсутствии (пассивный режим). Для улучшения яркости, контраста и быстродействия используются ориентирующие поверхности с необходимой морфологией [8,9], и объем ЖК допируют наночастицами [10–12]. При введении наночастиц анизотропия показателя преломления  $\Delta n$  в ЖК-среде может меняться. Следовательно, это влияет на величину изменения плоскости поляризации между падающим и прошедшим через ЖК-ячейку лучами

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_e - n_o). \tag{1}$$

Здесь d — толщина ЖК-слоя, no — показатель преломления для обыкновенного луча, который является фиксированной величиной для рассматриваемого ЖК-материала, а величина показателя преломления для необыкновенного луча ne зависит от ориентации директора ЖК. Приграничные слои, например ориентирующие покрытия, также влияют на значение  $\Delta \phi$  за счет изменения распределения директора ЖК-диполей, которое учитывается в параметр  $n_e$ . Отметим, что изменение величины  $\Delta \phi$  может негативно влиять на работу ЖК-устройств в обоих режимах. Поэтому часто возникает задача согласования ЖК-элементов с оптической схемой устройства по положению плоскости поляризации. Это необходимо, чтобы снизить нежелательные потери по интенсивности моделируемого пучка. Возникающая проблема частично решается при помощи юстировки, однако в случае плотной упаковки функциональных слоев она не всегда доступна.

В ряде исследований было показано улучшение быстродействия ЖК-ячеек на основе 4'-пентил-4-бифенилкарбонитрила (Aldrich Co.) при введении нанотрубок дисульфида вольфрама [13–15]. В настоящей работе мы исследуем влияние концентрации наночастиц WS<sub>2</sub> на величину изменения плоскости поляризации света при прохождении через ЖК-среду. Это позволяет



Рис. 1. Схема определения вращения плоскости поляризации ЖК с WS<sub>2</sub>. *I* — Nd: YAG-лазер (532 nm), *2* — поляризатор, *3* — исследуемая ЖК-ячейка, *4* — анализатор, *5* — фотодиод с осциллографом.



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента пропускания ЖК-ячеек с разной концентрацией сенсибилизатора от взаимного расположения между анализатором и поляризатором.

согласовывать по ориентации плоскости поляризации ЖК-ячейку и поляризатор не только за счет толщины ЖК-слоя, но и за счет концентрации WS<sub>2</sub>. Ячейки были собраны в конфигурации твист-нематика. Для сборки одной ячейки использовались две подложки из стекла марки К8 толщиной 3 mm. На подложки осаждались проводящие покрытия на основе оксидов индия-олова методом лазерного ориентированного осаждения [16]. Жидкие кристаллы допировались нанотрубками WS<sub>2</sub> с концентрацией 0.05-0.5 wt.%. Для подготовки ЖКсмеси использовалась магнитная мешалка (в течение пяти суток). Диаметр нанотрубок варьируется и составляет величину порядка 30 nm, длина частиц в 5 и более раз превышает их диаметр. Свойства WS<sub>2</sub> более подробно были рассмотрены в работах [17,18]. Показатель поглощения нанотрубок при длине волны 532 nm был на уровне 0.30 [17]. Указанные частицы были предоставлены группой профессора R. Tenne

(Израиль). Толщина ЖК-слоя  $10\,\mu$ m была задана тефлоновыми прокладками. Для определения вращения плоскости поляризации использовался Nd:YAG-лазер ( $\lambda = 532$  nm), функционирующий в непрерывном режиме с мощностью 5 mW после прохождения луча через светофильтры C3C-15 и 3C-11. Начальное положение поляризатора и анализатора выбиралось таким образом, что при расположении двух подложек из крона K8 с воздушным зазором  $10\,\mu$ m наблюдался максимум пропускания. Оптический сигнал регистрировался на фотодиоде, который был подключен к осциллографу. Затем последовательно между поляризатором и анализатором располагались исследуемые ЖКячейки (рис. 1).

Конфигурации исследуемых ЖК-ячеек различались только концентрацией сенсибилизатора, что при их сравнении позволяет не учитывать изменения плоскости поляризации в стеклянных подложках. Меняя положение анализатора, мы измеряли пропускание исследуемых образцов в семи разных точках, распределенных по апертуре в пределах каждого образца. На рис. 2 представлены зависимости для коэффициента пропускания образцов с разной концентрацией WS<sub>2</sub>.

Для указанных зависимостей были определены положения экстремумов коэффициентов пропускания при помощи аппроксимации по закону Малюса. Значения представлены в табл. 1. По мере увеличения концентрации сенсибилизатора отклонение от экстремумов, соответствующих чистому ЖК, также растет. Вместе с тем за счет оптического поглощения нанотрубок WS2 и их ориентации в ЖК-среде уменьшается оптическое пропускание. Исключением является ячейка с 0.1 wt.% WS<sub>2</sub>. Ранее при изучении фоторефрактивных и динамических свойств было показано, что эта концентрация соответствует концентрационному оптимуму, при котором наблюдается переход из нематического в квазисмектическое состояние [13-15]. Таким образом, данный переход проявляется также в изменении поляризационных свойств. Расположение лазера и поляризаторов было подобрано таким образом, что максимумы пропускания имели положение 0 и 180°, а минимумы наблюдались при 90 и 270°. Сопоставим эти значения с данными табл. 1 для каждого экстремума, составим разности и посчитаем средние значения для каждого образца. Полученные значения характеризуют параметр  $\Delta \phi$  исследуемых ЖК-ячеек. По рис. 2 также можно определить отношение  $I_{0x}/I_{0y}$ . Здесь *I*<sub>0x</sub> и *I*<sub>0y</sub> — амплитуды интенсивности излучения, выходящего из ЖК-ячеек, где оси х и у выбраны таким образом, чтобы при I<sub>0x</sub> наблюдался максимум коэффициента пропускания, а при Іоу — минимум коэффициента пропускания. При помощи  $\Delta \varphi$  и  $I_{0x}/I_{0y}$  можно определить азимутальный угол α и эллиптический угол є, которые описывают излучение при эллиптической

Экстремум	Чистый ЖК	ЖК с сенсибилизацией нанотрубками WS <sub>2</sub> разной концентрации				
		0.05 wt.%	0.1 wt.%	0.3 wt.%	0.5 wt.%	
Минимум I	86.1	85.7	66.4	94.8	101.5	
Максимум I	173.8	174.3	155.0	181.9	186.6	
Минимум II	266.1	266.0	245.4	272.1	279.8	
Максимум II	355.5	353.4	338.1	361.8	375.5	
Среднее отк	лонение					
положения экстремумов		$-0.5^{\circ}$	$-19.2^{\circ}$	7.3°	15.5°	
(относительно чистого ЖК)						

Таблица 1. Изменение плоскости поляризации в исследуемых ЖК-ячейках (в градусах)

Таблица 2. Параметры эллиптической поляризации в исследуемых ЖК-ячейках

Параметр	Чистый ЖК	ЖК с сенсибилизацией нанотрубками WS <sub>2</sub> разной концентрации				
		0.05 wt.%	0.1 wt.%	0.3 wt.%	0.5 wt.%	
$\Delta \varphi,^{\circ}$	4.6	5.1	23.8	-2.7	-10.9	
$\frac{I_{0x}}{\alpha}$ ,°	-3.1	-2.4	-13.3	-13.5	-14.1	
ε, °	0.3	0.2	5.6	-0.6	-5.2	

поляризации [19,20]:

$$tg(2\alpha) = \frac{2\sqrt{\frac{I_{0x}}{I_{0y}}}}{1 - \left(\frac{I_{0x}}{I_{0y}}\right)}\cos(\Delta\varphi), \qquad (2)$$

$$\sin(2\varepsilon) = \frac{2\sqrt{\frac{I_{0c}}{I_{0y}}}}{1 + \left(\frac{I_{0c}}{I_{0y}}\right)}\sin(\Delta\varphi). \tag{3}$$

Полученные данные отмечены в табл. 2. В случае чистого ЖК и ЖК с концентрацией WS<sub>2</sub> 0.05 wt.% излучение, выходящее из ячейки, можно считать поляризованным ( $I_{0x}/I_{0y} > 100$ ); в композитах с 0.1 и 0.3 wt.% WS<sub>2</sub> излучение можно считать линейно поляризованным с допущениями, так как  $10 < I_{0x}/I_{0y} < 100$ ; при концентрации WS<sub>2</sub> 0.5 wt.% наблюдается эллиптическая поляризация.

Полученные результаты можно связать с влиянием наночастиц  $WS_2$  на директор ЖК. Выберем направление оси z таким, что она будет перпендикулярна плоскости подложки. В этом случае зависимость  $n_e$  с достаточной достоверностью можно описать следующим выражением:

$$n_e(\theta) = \frac{n_\perp n_\parallel}{\sqrt{n_\perp^2 \left(\cos\theta(z)\right)^2 + n_\parallel^2 \left(\sin\theta(z)\right)^2}}.$$
 (4)

В идеальном случае при пассивном режиме ЖК-ячейки  $n_e = n_{\parallel} (\Delta n = n_{\parallel} - n_o)$ , а при активном режиме  $n_e = n_{\perp} (\Delta n = n_{\perp} - n_o)$ . На практике наблюдаются флуктуации директора ЖК и локальные переориентации диполей в объеме ЖК относительно вводимых наночастиц. Полученные в настоящей работе результаты можно связать с изменением анизотропии показателя преломления  $(n_{\parallel} - n_o)$ . Это находит подтверждение при обращении к ранним работам [13,14], где были проведены исследования по быстродействию ЖК-ячеек. В них было показано снижение времен переключения при введении нанотрубок WS<sub>2</sub>, величина которых обратно пропорциональна анизотропии диэлектрической проницаемости  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ .

Часто встречается задача, когда необходимо подобрать фиксированную величину  $\Delta \varphi$ . Это можно осуществить при помощи варьирования толщины ЖК-слоя (1), заданием распределения директора  $\theta(z)$  и перестройкой оптических свойств ЖК  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  (4). При изменении толщины ЖК-слоя меняются пороговое напряжение переключения и распределение электрического поля. В этом случае требуется подбирать новые условия работы управляющих электрических импульсов, а также учитывать изменение в показателе поглощения среды и возможность фоторефрактивного эффекта. Изменение распределения директора, например, при помощи использования ориентирующих покрытий — это вспомогательный метод, но не определяющий, так как ЖК-диполи перестраиваются преимущественно в приповерхностных слоях и по мере отдаления от ориентантов эффект спадает. Перестройка оптических свойств ЖК при варьировании концентрации WS<sub>2</sub> в диапазоне 0.05-0.5 wt.% позволяет в широком диапазоне изменять плоскость поляризации; следовательно, этот подход может быть использован для согласования ЖК-элементов по поляризации.

нение параметров эллиптической поляризации (табл. 2). Проанализировав данные по изменению положения плоскости поляризации в ЖК-ячейках в выключенном состоянии и сопоставив их с результатами работ [13–15], можно сделать следующие выводы.

затора, однако необходимо принимать во внимание изме-

1. При концентрациях  $WS_2$ -сенсибилизатора 0.3 и 0.5 wt.% удается изменять положение плоскости поляризации относительно такового для чистого ЖК в среднем на 7.3 и 15.5° соответственно при толщине ЖК-слоя 10  $\mu$ m. При концентрации  $WS_2$  0.1 wt.% эта величина изменяется на 19.2° относительно величины для чистого ЖК. В случае 0.05 wt.% наблюдается незначительное изменение на 0.5°, которое может быть связано с погрешностью измерений, фоторефрактивным эффектом и незначительным отклонением оптических свойств от свойств чистого ЖК.

2. Варьирование концентрации нанотрубок WS<sub>2</sub> позволяет не перестраивать толщины ЖК-слоев в широком диапазоне и не использовать дополнительные вращатели плоскости поляризации для согласования ЖК-элементов с внешней оптической схемой. Это имеет практический интерес для дисплейных технологий, поскольку с большей вероятностью удается интегрировать композит ЖК с нанотрубками WS<sub>2</sub>, обладающий улучшенными спектральными и динамическими свойствами, в корпус устройства фиксированной толщины. Для лазерной техники и оптической криптографии данная корреляция полезна в тех случаях, когда нет возможности в значительной степени варьировать толщину ЖК-слоя и недоступно изменение положения поляризатора.

3. Рассмотренные ЖК-композиты могут использоваться как пассивные вращатели плоскости поляризации, величина вращения которых перестраивается за счет изменения концентрации нанотрубок WS<sub>2</sub> и толщины ЖК-слоя. При этом поставленная задача может выполняться для конфигураций, предусматривающих возможность работы в активном режиме.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору R. Tenne (Израиль) за предоставление наночастиц WS<sub>2</sub>.

### Финансирование работы

Работа частично финансировалась за счет проекта "СТАРТ" (С1-112174, Фонд содействия инновациям) и проекта № FSEE-2020-0008, который выполнялся в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ.

#### А.С. Тойкка, Н.В. Каманина

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- O. Kurochkin, O. Buluy, J. Varshal, M. Manevich, A. Glushchenko, J.L. West, Yu. Reznikov, V. Nazarenko, J. Appl. Phys., **124** (21), 214501 (2018). DOI: 10.1063/1.5057393
- [2] Z. Wu, X. Zhou, S. Wu, Z. Yan, Y. Li, G. He, IEEE Photon. J., 13 (6), 5200106 (2021). DOI: 10.1109/JPHOT.2021.3121266
- [3] C. Shen, J. Sun, Y. Qi, S. Lv, S. Wei, IEEE Photon. J., 13 (4), 4600205 (2021). DOI: 10.1109/JPHOT.2021.3092052
- [4] N.V. Kamanina, S.V. Likhomanova, V.I. Studeonov, I. Rau,
  A. Dibla, A. Pawlicka, J. Nanotechnol. Diagnos. Treat., 4, 1 (2016). DOI: 10.12974/2311-8792.2016.04.1
- [5] D.N. Krizhanovskii, D. Sanvitto, I.A. Shelykh, M.M. Glazov, G. Malpuech, D.D. Solnyshkov, A. Kavokin, S. Ceccarelli, M.S. Skolnick, J.S. Roberts, Phys. Rev. B, **73** (7), 073303 (2006). DOI: 10.1103/physrevb.73.073303
- [6] N.P. Schnoor, R.C. Niemeier, A.L. Woods, J.D. Rogers, Appl. Opt., 59 (34), 10673 (2020). DOI: 10.1364/AO.408383
- [7] S.S.A. Warsi, R. Manohar, Ind. J. Sci. Technol., 15 (21), 1052 (2022). DOI: 10.17485/IJST/v15i21.419
- [8] C. Zhang, X. Lu, G. Fei, Z. Wang, H. Xia, Y. Zhao, ACS Appl. Mater. Interfaces, 11 (47), 44774 (2019).
   DOI: 10.1021/acsami.9b18037
- [9] B. Sivaranjini, S. Umadevi, R.K. Khan, R. Pratibha, A. Dekshinamoorthy, S. Vijayaraghavan, V. Ganesh, Liq. Cryst., 49 (7), 1246 (2021).
   DOI: 10.1080/02678292.2021.1995061
- [10] S.J. Shivaraja, R.K. Gupta, S. Kumar, V. Manjuladevi, Liq. Cryst., 47 (11), 1678 (2020).
   DOI: 10.1080/02678292.2020.1755901
- [11] D.N. Chausov, A.D. Kurilov, R.N. Kucherov, A.V. Simakin, S.V. Gudkov, J. Phys.: Condens. Matter, **32** (39), 395102 (2020). DOI: 10.1088/1361-648X/ab966c
- [12] H. Ayeb, M. Derbali, A. Mouhli, T. Soltani, F. Jomni, J. Fresnais, E. Lacaze, Phys. Rev. E, **102** (5), 052703 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevE.102.052703
- [13] N.V. Kamanina, Yu.A. Zubtsova, A.S. Toikka, S.V. Likhomanova, A. Zak, R. Tenne, Liq. Cryst. and their Appl., 20 (1), 34 (2020). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.34
- [14] N.V. Kamanina, Yu.A. Zubtsova, P.V. Kuzhakov, A. Zak,
  R. Tenne, Liq. Cryst. and their Appl., 20 (3), 41 (2020).
  DOI: 10.18083/LCAppl.2020.3.41
- [15] A.S. Toikka, L.S. Lomova, N.V. Kamanina, J. Opt. Technol., 88 (8), 460 (2021). DOI: 10.1364/JOT.88.000460
- [16] Н.В. Каманина, П.Я. Васильев, В.И. Студенов, Оптическое покрытие на основе ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок для оптического приборостроения, микро- и наноэлектроники при нивелировании границы раздела сред: твердая подложка-покрытие, патент № 2405177 (2010). url: allpatents.ru/patent/2405177.html

- [17] L. Yadgarov, B. Visic, T. Abir, R. Tenne, A.Yu. Polyakov, R. Levi, T.V. Dolgova, V.V. Zubyuk, A.A. Fedyanin, E.A. Goodilin, T. Ellenbogen, R. Tenne, D. Oron, Phys. Chem. Chem. Phys., **20** (32), 20812 (2018). DOI: 10.1039/C8CP02245C
- [18] S.S. Sinha, A. Zak, R. Rosentsveig, I. Pinkas, R. Tenne, L. Yagdarov, Small, 16 (4), 1904390 (2019). DOI: 10.1002/smll.201904390
- [19] Н.И. Калитеевский, Волновая оптика (Лань, СПб., 2008), с. 153–160.
- [20] A.N. Matveev, Optics (Mir, M., 1988), p. 331-365.