

2004, том 40, № 1

**ОПТИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ,
ЭЛЕМЕНТЫ И СИСТЕМЫ**

УДК 532.783 : 535.5

**Г. М. Жаркова, И. В. Самсонова, С. А. Стрельцов, В. М. Хачатурян,
Т. Н. Герасимова, В. В. Шелковников, Е. Ф. Пен**

(Новосибирск)

**ФОТОПОЛИМЕРНО-ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ
С ПРОСТРАНСТВЕННО-ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ***

В результате процессов пространственно неоднородной фотополимеризации и фазового разделения нематического жидкого кристалла и полимера с использованием новой акрилатной фотополимерной композиции сформирован материал с пространственно упорядоченной структурой, обеспечивающей модуляцию показателя преломления в его объеме. Полученный композитный материал перспективен в качестве электрически управляемых пропускающих дифракционных решеток.

Введение. В последнее время все больший интерес вызывают композитные материалы, содержащие жидкий кристалл (ЖК) и фотополимерные материалы [1–3]. Это связано с возможностью использования таких материалов для тонкопленочных дисплеев и оптических переключателей [4–7]. В ряде работ [3, 4, 6, 8–10] отражены успехи в разработке отражательных дисплеев на основе модификации диспергированных ЖК в полимере (ПДЖК). Однако сообщений о разработке пропускающих дифракционных решеток, представляющих практический интерес для просветных дисплеев, значительно меньше. В данной работе представлены экспериментальные результаты по дифракционным решеткам, сформированным на основе диспергированного в полимерной матрице нематического жидкого кристалла (НЖК), с целью их применения в электрически управляемых оптических устройствах, работающих на пропускание.

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-33345), частичной поддержке комплексного интеграционного проекта СО РАН № 18 и молодежного проекта СО РАН № 14.

Подобные композитные материалы формируются в основном с использованием голографического метода (Г-ПДЖК), когда заданная пространственно-периодическая структура материала образуется за счет облучения лазерным светом в виде интерференционной картины [1].

Исследуемые композитные материалы характеризуются светочувствительностью, дифракционной эффективностью, шумами рассеяния. Эти параметры в основном определяются структурой данного материала и характерными размерами областей, рассеивающих свет. Такие области, обогащенные двулучепреломляющим НЖК, формируются в результате процессов неоднородной фотополимеризации и фазового разделения компонентов системы. Их размеры зависят от условий записи решеток (мощности и времени экспозиции) и состава исходной НЖК-фотополимерной композиции. В представленной работе исследованы свойства дифракционной решетки на композиции, составленной из коммерчески доступных компонентов. Однако используемый в данной работе состав фотополимерной композиции включает акрилатный мономер, ранее не применявшийся для полимерной матрицы. В связи с этим целью данной работы является исследование структуры и оптических свойств данного композитного материала, а также оценка их влияния на характеристики полученных дифракционных решеток.

Формирование ЖК-композита. Исходная фотополимерная композиция состояла из НЖК, акрилатного мономера (предполимера), связующего компонента и фотоиницирующей системы, включающей краситель с максимальной чувствительностью в видимой области спектра и соинициатор. В качестве НЖК была выбрана эвтектическая смесь цианобифенилов с оксиалкилцианобифенилами, мономер – пентаэритритол тетраакрилат (произведен фирмой “Aldrich”). N-винилпирролидинон, созданный этой же фирмой, использовался и как связующий компонент, и как растворитель для красителя и соинициатора. В качестве красителя был использован Розовый Бенгальский, а соинициатора – N-фенилглицин (фирмы “Aldrich”). Концентрация НЖК составляла 37 мас. %, концентрация красителя – 0,1–0,4 мас. %. Соотношение компонентов ЖК – мономер подбиралось из условия получения НЖК-капсул с размерами, близкими к 1 мкм, что контролировалось методом поляризационной микроскопии. Компоненты исходной смеси характеризовались высокой взаимной растворимостью при комнатной температуре. Такая многокомпонентная система, благодаря использованному красителю, обеспечивала максимальную светочувствительность в диапазоне длин волн 510–550 нм.

Фотополимерную композицию готовили в виде гомогенного раствора, который методом полива наносили на одну из стеклянных подложек, а затем ее накрывали другой подложкой. В результате получается образец, состоящий из двух опорных поверхностей, между которыми заключен слой фотополимерно-жидкокристаллической композиции, ее толщина задавалась лавсановыми прокладками и составляла 13 мкм. Использовались два метода формирования композитов. Процесс фотополимеризации осуществлялся

- 1) путем равномерной засветки образца,
- 2) светом с пространственно-периодическим распределением интенсивности.

После засветки образцы с фотополимерно-жидкокристаллическим композитом подвергались постобработке (облучению лампой дневного света «Фотон») с целью обесцвечивания оставшегося красителя и окончания процесса полимеризации. В качестве источника излучения использовался Ar-ла-

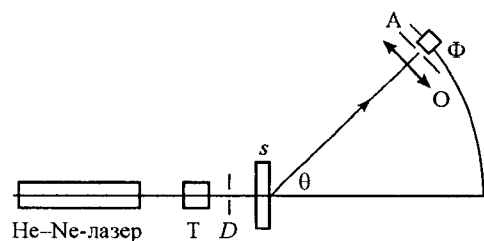


Рис. 1. Схема установки для исследования рассеяния света образцами: Т – телескопическая система, D – диафрагма, s – исследуемый образец, O – объектив, A – апертурная диафрагма, Ф – фотоприемник

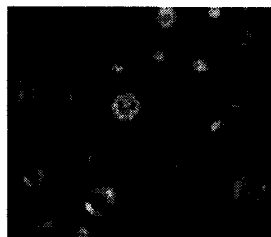
зер с длиной волны $\lambda = 529 \text{ нм}^*$ и плотностью мощности в плоскости записи $2\text{--}12 \text{ мВт/см}^2$ (время экспозиции $5\text{--}30 \text{ с}$). В результате интерференции двух плоских волн создается пространственно-периодическое распределение интенсивности света. Период интерференционной картины составлял 3 мкм .

Схема установки для исследования рассеяния света и оценки дифракционной эффективности решеток на уже сформированных композитах представлена на рис. 1. Источником излучения служил He-Ne-лазер с длиной волны $\lambda = 632,8 \text{ нм}$. На исследуемый образец s падает коллимированный световой пучок диаметром 2 мм , сформированный телескопической системой Т и диафрагмой D. Рассеянное излучение регистрируется приемной системой, расположенной на поворотной платформе, ось вращения которой проходит через центр освещаемого образца. Поворотная платформа может вращаться относительно центра освещенной площади образца в диапазоне углов θ от 0 до 70° . Система детектирования включает в себя объектив O, апертурную диафрагму A и приемник излучения Ф. В качестве приемника излучения используется фотоэлектронный умножитель ФЭУ-68.

Морфология ЖК-композитов. Морфология экспериментальных образцов изучалась с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Во время фотополимеризации происходит разделение фаз, в результате чего в микроскопе наблюдаются ЖК-капсулы (с определенной ориентацией молекул ЖК внутри капсулы), равномерно распределенные в полимерной матрице (традиционные ПДЖК). В ЖК-композитах, сформированных путем равномерной засветки образца, реализуется биполярная структура поля директора НЖК в капсулах, что характерно для акрилатных матриц (тангенциальные условия на границе полимер–НЖК) (рис. 2). Плотность и размер НЖК-капсул в композите зависят от исходного состава композиции, а также от спектрального состава источника облучения, его мощности, времени экспозиции. Для ЖК-композита, содержащего 50% НЖК, изучена зависимость диаметра капсул НЖК от плотности падающего на образец излучения (в качестве источника излучения использовалась лампа дневного света «Фотон»). Установлено, что при увеличении плотности излучения от 1 до 200 мВт/см^2 диаметр капсул уменьшается от $5,5$ до $2,5 \text{ мкм}$. Плотность мощности более

* В экспериментальных исследованиях часто применяются Ar^+ - и АИГ-лазеры с длиной волны 514 и 532 нм . Из-за отсутствия АИГ-лазера с хорошей временной когерентностью, необходимой для голографической записи, нами использовался Ar^+ -лазер с длиной волны излучения 529 нм , как наиболее близкой к 532 нм .

10 мкм



НЖК-капсула

Рис. 2. Типичный композит на основе фотополимерной пленки (акрилатная матрица) с диспергированными в ее объеме НЖК-капсулами биполярной структуры (показано стрелкой). Поляризатор и анализатор скрещены под углом 90°

60 мВт/см^2 слабо влияет на размер капсул. Это, очевидно, связано с высокой скоростью полимеризации, препятствующей дальнейшему росту капсул.

Иная структура образуется при неоднородной засветке образца (рис. 3). Сформированный голографическим методом композит (Г-ПДЖК) характеризуется наличием в объеме пространственно-периодических полос. На микрофотографии (рис. 3, *a, b*) светлые полосы представляют собой участки композита, обогащенные НЖК-капсулами. Темные полосы соответствуют фазе композита, обогащенной полимером. Ширина двух полос (светлой и темной), определенная по микрофотографиям (см. рис. 3, *a, b*), составляет 3 мкм, что соответствует периоду интерференционной картины. Варьируя мощность и время экспозиции, можно получить материалы с различным размером НЖК-капсул. Обнаружено, что при энергиях облучения $150\text{--}200 \text{ мДж/см}^2$ формируются НЖК-капсулы с характерными размерами $0,5\text{--}1,0 \text{ мкм}$. Существенное влияние на размер капсул в этом случае оказывают также величина угла между интерферирующими лучами и процессы диффузии НЖК и полимера, возникающие из-за неравномерного освещения. Таким образом, сформированный композит характеризуется пространственно-периодической структурой, обеспечивающей модуляцию показателя преломления. Такой композит можно рассматривать как объемную дифракционную решетку фазового типа, обладающую дифракционной эффективностью и угловой селективностью, которые необходимо оценить.

Экспериментальное исследование дифракционной решетки. Исследование светорассеивающих свойств дифракционной решетки проводилось для ЖК-композита следующего состава: содержание красителя в композите составляло 0,4 %, НЖК – 37 %. Энергия экспозиции излучения Ar-лазера составляла $60\text{--}360 \text{ мДж/см}^2$. В данной работе исследовался как общий харак-

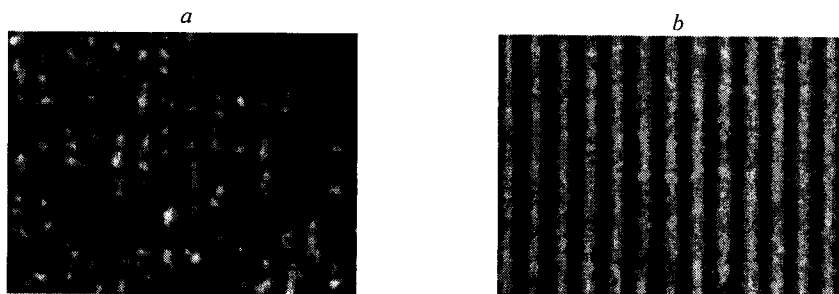


Рис. 3. ПДЖК-решетка с периодом 3 мкм, сформированная в процессе пространственно неоднородной фотополимеризации и фазового разделения. Поляризатор и анализатор микроскопа скрещены под углом 90° (*a*) и 45° (*b*)

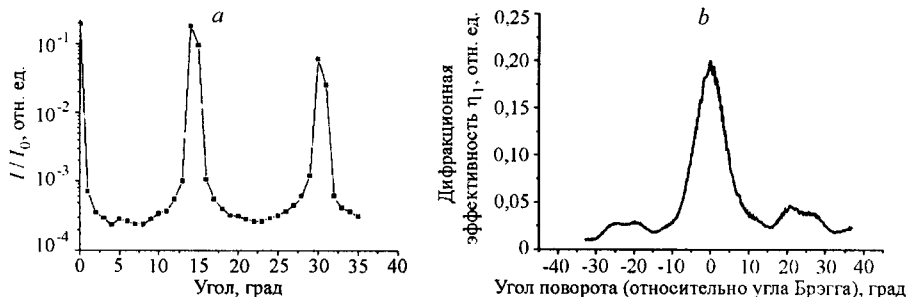


Рис. 4. Дифракционные характеристики пропускающей ПДЖК-решетки: зависимость относительной интенсивности дифрагированного излучения от угла дифракции (на графике первого порядка дифракции соответствует угол 14°) (а); угловая селективность ПДЖК-решетки в первом порядке дифракции (угол 0° по оси абсцисс соответствует брэгговскому углу) (b).

При записи ПДЖК-решетки энергия экспозиции Ar-лазером составляла 120 мДж/см^2

тер дифракционной картины (в этом случае зондирующий пучок направлялся перпендикулярно поверхности решетки) (рис. 4, а), так и угловая селективность в первом порядке дифракции с соблюдением условий Брэгга (рис. 4, b). Эксперименты подтвердили факт образования дифракционной решетки, а также выявили, что исследуемая нами решетка является фазовой, объемной, но не толстой (глубокой); подтверждением тому является наличие многих порядков дифракции и большая ширина контура угловой селективности. Представленная на рис. 4, а зависимость относительной интенсивности дифрагированного излучения от угла дифракции показывает, что интенсивность в ее минимумах отличается от нуля и что это свидетельствует о шумах рассеяния, обусловленных структурой композита. Традиционно степень рассеяния материала характеризуют величиной S , равной отношению потока, рассеянного на единицу ширины двумерной полосы частот, к потоку, падающему на исследуемый образец [11]. Этот параметр является функцией $S(f_x, f_y)$ пространственных частот f_x и f_y в направлениях x и y соответственно. В нашем эксперименте мы регистрировали излучение, рассеянное с пространственной частотой f_x , т. е. только в горизонтальной плоскости. На рис. 5 представлена зависимость относительной мощности рассеянного света $S(f_x)$ от пространственной частоты для неэкспонированного участка фотополимерно-жидкокристаллического композита после постобработки УФ-излучением. Здесь же для сравнения показана подобная зависимость для фотополимерного материала, не содержащего НЖК. Видно, что шумы рассея-



Рис. 5. Относительная мощность рассеянного света фотополимером (кривая 1) и фотополимерно-жидкокристаллическим композитом (кривая 2)

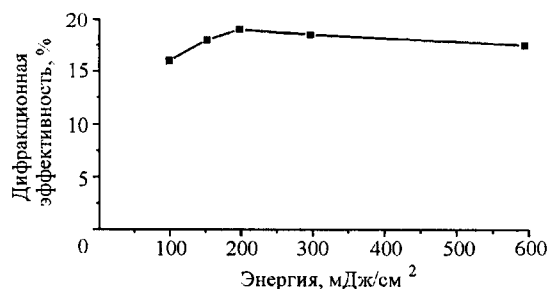


Рис. 6. Зависимость дифракционной эффективности η_1 от энергии записи

ния композитного материала, обусловленные его структурой, существенно выше во всем диапазоне рабочих частот. Это связано с возникновением дополнительных источников рассеяния на границе раздела НЖК- и полимерной фаз, что приводит к уменьшению дифракционной эффективности.

Для полученной ПДЖК-решетки оценка модуляции показателя преломления Δn проведена для случая объемных пропускающих фазовых голограмм с синусоидальным профилем (первый порядок дифракции) [12]: $\eta_1 = \sin^2(\nu)$, где $\nu = (\pi \Delta n d) / (\lambda \cos \theta)$. При дифракционной эффективности $\eta_1 = 0,2$, $\lambda = 632,8$ нм, $\theta = 14^\circ$ (см. рис. 4, *a, b*) и толщине композита $d = 12,9$ мкм следует, что $\Delta n \approx 0,007$. В данном случае дифракционная эффективность η_1 определялась как отношение интенсивности света первого порядка дифракции к интенсивности света падающего на дифракционную решетку. Полученная величина Δn близка к оценке этой же величины для пропускающих голограмм в фотополимерных материалах [13].

Исследовано также влияние размеров НЖК-капсул, определяемых полной энергией записи, на дифракционную эффективность решетки. На рис. 6 показан график зависимости дифракционной эффективности η_1 от энергии записи излучением Ar-лазера. Видно, что для ПДЖК с заданным в эксперименте периодом решетки существует оптимальное значение энергии, при котором η_1 достигает максимального значения. Это соответствует размеру НЖК-капсул 0,5–1 мкм.

«Долговечность» полученных решеток оказалась достаточно хорошей. За все время наблюдения (11 месяцев) дифракционная эффективность η_1 изменилась незначительно: от 0,21 до 0,17. Высокая стабильность полученных ПДЖК-решеток обусловлена, вероятно, тем, что НЖК препятствует процессу диффузии полимера и стабилизирует величину модуляции показателя преломления Δn .

Следует отметить, что полученные дифракционные решетки на основе многофункционального пентаэритрита тетраакрилата по своей эффективности сравнимы с решетками на основе акрилатных мономеров с меньшей функциональностью [14–16].

Заключение. На основе фотополимерной композиции, содержащей ранее не использованный акрилатный мономер пентаэритритол тетраакрилат, в результате процессов пространственно неоднородной фотополимеризации и фазового разделения получен композитный материал с пространственно-периодической структурой, обеспечивающей модуляцию показателя преломления Δn в его объеме. Для пропускающей ПДЖК-решетки получено $\Delta n \approx 0,007$. По результатам исследований текстур ПДЖК-решеток и их светорассеивающих свойств установлено, что характерный размер НЖК-кап-

сул при энергиях экспозиции Ar-лазером 150–200 мДж/см² составляет 0,5–1 мкм, а дифракционная эффективность пропускающих решеток может достигать 20 %. Размер капсул для данного типа материалов является структурным параметром, влияющим на предельный пространственный период решетки. Для исследованной в данной работе системы предел пространственной частоты порядка 1000 лн/мм. Размер капсул определяет и степень рассеяния света. Последнее обстоятельство важно, поскольку именно от этого зависит предельная плотность записи информации в любых регистрирующих материалах.

3. Ingwall R. T., Troll M. // Opt. Eng. 1989. 28. P. 586.
4. Tanaka K., Kato K., Date M., Sakai S. Optimization of holographic PDLC for reflective color display applications // SID 95 DIGEST. 1995. P. 267.
5. Yuan H., Hu G., Fiske T. et al. // Proc. of the 18th Intern. Display Research Conf. Seoul, Korea. 1998. P. 851.
6. Фонтеччио А. К., Боули К. К., Чмура С. М. и др. Мультиплексированные жидкие кристаллы, голографически диспергированные в полимере // Оптический журнал. 2001. 68. С. 19.
7. Domash L. H., Haugsjaa P., Little B. G. // Proc. SPIE. 1998. P. 3234.
8. Bowley C. C., Fontecchio A. K., Lin J.-J. et al. Advances in holographic polymer dispersed liquid crystal technology // Mat. Res. Soc. Sym. Proc. 1999. 559. P. 97.
9. Natarajan L. V., Sutherland R. L., Tondiglia V. P. et al. Electrically switchable reflection gratings in polymer dispersed liquid crystals // Ibid. P. 109.
10. Bowley C. C., Yuan H., Crawford G. P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. 331. P. 209.
11. Smith H. M. Light scattering in photographic materials for holography // Appl. Opt. 1972. 11, N. 1. P. 26.
12. Кольтер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. М.: Мир, 1973.
13. Герасимова Т. Н., Константинова А. В., Пен Е. Ф. и др. Исследование голографических характеристик при записи объемных фазовых голограмм в фотополимерном материале // Автометрия. 1993. № 4. С. 23.
14. Simoni F., Di Bella S., Lucchetti L. et al. Polymer dispersed liquid crystals as optical storage materials // Mat. Res. Soc. Sym. Proc. 1999. 559. P. 65.
15. Bowley C. C., Fontecchio A. K., Crawford G. P. et al. Multiple gratings simultaneously formed in holographic polymer-dispersed liquid-crystal displays // Appl. Phys. Lett. 2000. 76. P. 523.
16. Капуто Р., Сухов А. В., Уметон Ч., Ушаков Р. Ф. Образование решетки субмикронных слоев нематика при фотополимеризации нематосодержащих смесей // ЖЭТФ. 2000. 118, вып. 6(12). С. 1374.

*Институт теоретической и прикладной механики СО РАН,
Новосибирский институт органической химии
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
E-mail: zharkova@itam.nsc.ru*

*Поступила в редакцию
24 апреля 2003 г.*