

УДК 535.016: 938.971: 532.783

Г. Е. Невская, М. Г. Томилин, В. Г. Чигринов***

ДОСТИЖЕНИЯ В ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

ACHIEVEMENTS IN LIQUID CRYSTALS ORIENTATION

Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,
кафедра физики, 199008 Санкт-Петербург, Лоцмановская ул., д. 3

*Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,
механики и оптики, кафедра физики, 197101 Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49.

**Университет науки и технологии, залив Чистой Воды, Коулун, Гонконг, Китай

Рассмотрены современные методы обеспечения воспроизводимой ориентации жидких кристаллов (ЖК) на подложке, являющейся наиболее сложной операцией при изготовлении ЖК-устройств. Особое внимание уделено методу светоиндуцированной ориентации и объяснению его физических механизмов: фотохимическим процессам цис-транс изомеризации в азокрасителях; фотофизическим процессам переориентации молекул азокрасителей хромофора или в растворах; процессам фотохимической сшивки в гребнеобразных полимерах и фотодеградации в полиимиде. Обсуждено применение методов атомно-силовой, сканирующей туннельной и конфокальной микроскопии для исследования ориентации ЖК в объеме и динамики процесса переориентации.

The present-day methods of reproducible liquid crystals (LC) orientation on the surface of substrate as the most complicated operation in LC instruments manufacturing are observed. The main attention is devoted to the light induced method of orientation and analysis of its physical mechanisms: photochemical cis-trans isomerization in azo-dye; photophysical reorientation of the azo-dye chromophore molecules or molecular solvates; photochemical crosslinking in side-chain polymers; photodegradation in polyimide materials. The description of atomic-force, scanning tunnel and confocal microscopy application to analysis of LCs orientation in the volume and its dynamics is presented.

Ключевые слова: *метод натирания, косое напыление, светоиндуцированная ориентация, цис-транс изомеризация, фотохимическая сшивка, атомно-силовая, сканирующая туннельная и конфокальная микроскопия.*

Keywords: *rubbing, oblique evaporation, light induced orientation, cis-trans isomerization, photochemical cross-linking, atomic-force, scanning tunnel and confocal microscopy.*

Для осуществления оптических эффектов в ЖК и их использования в устройствах необходимо обеспечение воспроизводимой ориентации в ячейке. Характер ориентации определяется взаимодействием ЖК с поверхностью подложки. Анализ этих вопросов посвящена обширная научная литература [1 – 10]. Это взаимодействие характеризуется энергией сцепления, определяющей среднее значение угла между направлением длинных осей молекул и нормалью к поверхности границы θ_0 . В одной из первых

основополагающих работ описано взаимодействия ЖК с подложкой и методы определения энергии сцепления, определяющей условия ориентации, как при наложении электрического поля, так и в его отсутствии [8].

Современные сведения о методах ориентации ЖК и физических процессах, их определяющих, оказались рассеянными в малодоступных журналах, трудах научных конференций и патентных источниках. В отечественной научно-технической литературе описание методов фотоориентации ЖК фактически отсутствует. Все это делает актуальной публикацию настоящего обзора.

Методы ориентации НЖК на подложке

В зависимости от угла θ_0 различают гомеотропную ($\theta_0 = 0$), планарную ($\theta_0 = \pi/2$) и наклонную ($0 < \theta_0 < \pi/2$) ориентации. Если планарная ориентация на поверхности имеет одно направление директора, то она называется однородной. Если ориентация на одной подложке планарная, а на другой гомеотропная, то она называется гибридной. Ориентация может быть планарной на обеих подложках, но при этом быть закрученной на 90° или 270° . Такая ориентация называется соответственно твистовой (TN) или супертвистовой (STN). Наклонная структура, закрученная на 270° с добавлением к нематике хиральной примеси, обозначается как SBE.

Феноменологически взаимодействие ЖК с подложкой характеризуется соотношением поверхностных натяжений подложки γ_s и ЖК γ_{LC} [11, 12]. Если $\gamma_{LC} > \gamma_s$, то межмолекулярные силы в ЖК больше сил поверхностного натяжения подложки, что создает гомеотропную ориентацию. Если $\gamma_s > \gamma_{LC}$, то силы сцепления с поверхностью преобладают, и возникает планарная ориентация. Эти соотношения подтверждены многими экспериментами.

Далее анализируются наиболее распространенные методы ориентации ЖК: натирание подложек, нанесение поверхностно-активных веществ, косое напыление ориентанта, причем основное внимание уделено разработанному в последние годы методу светоиндуцированной ориентации.

Метод натирания (метод Шатлена) используется для создания планарной гомогенной ориентации НЖК [13]. Исследование методами электронной микроскопии натертой поверхности выявили систему параллельных выступов и канавок шириной около 1 мкм, вдоль которых укладываются молекулы НЖК. Экспериментально было установлено, что планарная ориентация вызывается индуцированной анизотропией межфазной энергии [14]. С увеличением анизотропии, имеющей порядок 10^{-1} эрг/см², энергия сцепления молекул НЖК с поверхностью возрастает. Важным результатом, определившим дальнейшее направление поиска методов ориентации, явилось установление ее зависимости от оптической или топологической анизотропии поверхности. Обычно анизотропия межфазной энергии достигается натиранием поверхности, покрытой слоем полимера. На начальной стадии исследований в качестве ориентирующих материалов использовались разбавленные растворы длинноцепных полимеров: как правило, полиимида, в котором наводится оптическая анизотропия [15, 16]. Натирание по полиимидным пленкам в одном направлении создает малые углы ориентации молекул ЖК ($6 - 9^\circ$). Используя параллельное или антипараллельное натирание стенок ЖК ячеек, можно получить слой со статической деформацией поперечного изгиба или однородной наклонной структурой.

Натирание поливинилового спирта (ПВС) приводит к укладыванию полимерных цепочек ($-\text{СНОН}-\text{СН}_2-\text{СН}_2-\text{СН}_2-$) в направлении натирания [17, 18]. Параллельность

цепи ПВС поверхности стекла или слою ИТО обеспечивается путем адсорбции ПВС из раствора на силикановые группы $\text{OH-Si}\equiv$. Наклон молекул ЖК к подложке вызван асимметрией в расположении петель макромолекул, ориентированных натиранием (рис. 1). Предварительное натирание прозрачных электродов алмазной пастой с размером зерна 0,5 – 1 мкм дает более однородную ориентацию при последующем нанесении ПВС и уменьшает угол наклона директора к подложке на $0,5^\circ$. К недостаткам ориентации натиранием относят недостаточно сильное сцепление ЖК с подложкой, трудность получения оптической однородности из-за загрязнения поверхности при натирании и возникновения локальных электростатических полей. При нагревании поверхности до температуры 500°C возникает опасность исчезновения индуцированной анизотропии.

Для придания анизотропных свойств поверхности были также разработаны другие методы, не имеющих упомянутых недостатков: косоугольного напыления окислов, нанесения лэнгмюр-блужеттовских пленок, создания голографических решеток и микрорельефа средствами микроскопии сверхвысокого разрешения, а также воздействия поляризованным облучением.

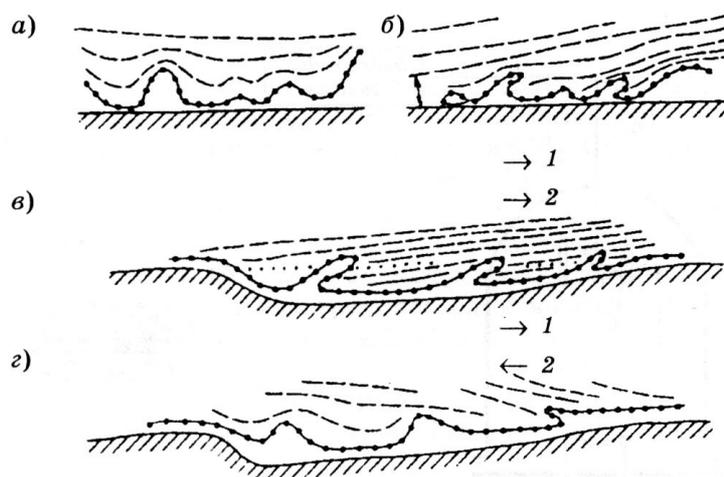


Рис. 1. Ориентация адсорбированных макромолекул ПВС на подложке: а – в общем случае; б – после многократного натирания в одном направлении на гладкой поверхности; в, г – на подложках, предварительно обработанных абразивом [1]

Метод косоугольного напыления различных материалов для создания планарной ориентации ЖК был предложен Яннингом [19]. Он состоит в создании микрорельефа хрома, платины, алюминия, золота, монооксида кремния или германия, и других материалов толщиной менее 1000 \AA на подложке при напылении под углом примерно 85° к нормали. Поверхностная структура зависит от напыляемого материала и режимов напыления: угла, скорости и толщины пленки. Так, при косоугольном напылении SiO под углом $\alpha = 80^\circ$ молекулы МББА ориентируются длинными осями под углом до 28° к подложке при толщине ориентанта более 50 \AA и параллельно направлению напыления, а при толщине менее 50 \AA – перпендикулярно направлению напыления в плоскости подложки [20]. Если после напыления SiO под углом 60° образец поворачивали на $\pi/2$ и вторично напыляли слой толщиной порядка 5 \AA под углом 85° , ориентация директора оказывалась параллельной направлению вторичного напыления [21]. Увеличение

толщины слоя SiO при вторичном напылении увеличивает угол наклона молекул НЖК до 30°. При одновременном напылении SiO из двух источников обеспечивается ориентация директора под углом 6° [22]. Напыление MgF₂ дает аналогичные результаты, но с меньшими углами наклона директора.

Условиями ориентации можно управлять плазменной обработкой поверхности слоев после полимеризации [23]. К таким слоям относится аморфный гидрогенизированный углерод α -C:H, дающий стабильную планарную ориентацию смесей на основе гомологов цианобифенилов и нашедший применение для оптической блокировки и в качестве отражающего покрытия в ЖК модуляторах [24].

Для создания анизотропного микрорельефа поверхности были предложены и другие методы ориентации: ионное травление диэлектрической пленки, сканирование электронным или лазерным лучом, литографическое и голографическое нанесение решетки выступов и впадин [25, 26]. Создание периодической решетки комбинацией голографического и литографического методов на стеклянной подложке со слоем ИТО также обеспечивает однородную и воспроизводимую однородную ориентацию. На решетках с шагом 0,5 и 0,7 мкм и глубиной 400 Å достигнута величина поверхностного ориентационного порядка $S_s = 0,66$ [27]. В работе [28] описаны способы получения подложек с поверхностным рельефом, используемые в оптоэлектронике и устройствах отображения информации.

Планарная ориентация НЖК на рельефной поверхности рассматривалась с позиций теории континуума [29, 30]. Рассмотренная модель объясняет, почему директору легче ориентироваться вдоль канавок планарно. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов показало, что ориентация на поверхности полимера определяется не только рельефом поверхности, но и эффектами объемного ориентационного упорядочения и силами межмолекулярного взаимодействия полимера и ЖК.

Для создания планарной ориентации использовались мономолекулярные слои ориентантов, наносимые на поверхность методом Лэнгмюра-Блоджетт (ЛБ) [31, 32]. Поверхностная анизотропия в монослое достигается за счет направленного потока, возникающего при осаждении мономолекулярного слоя на поверхность. Особенности ЛБ технологии отражены в работах [33, 34]. Планарная ориентация НЖК объясняется химическим взаимодействием с поверхностью с учетом вклада упругой энергии деформации. С увеличением усилия натирания и понижением температуры угол наклона молекул к подложке возрастает.

Нанесение поверхностно-активных веществ (ПАВ) обеспечивает воспроизводимую гомеотропную ориентацию. ПАВ адсорбируются поверхностью или пограничным слоем, изменяя соотношение энергии на поверхности раздела.

Для создания гомеотропной ориентации НЖК применялись слои полиамидной смолы, лецитина, гексадецилтриметиламмония бромистого [35]. Лецитин ориентировал МББА гомеотропно независимо от того, натиралась ли подложка или нет. Ориентирующая сила различных амфифильных пленок уменьшается с увеличением плотности упаковки [36]. Это позволило объяснить механизм ориентации НЖК физико-химическим взаимодействием. Предложенная стерическая модель формирования ориентации представлена в работе [37] и была экспериментально подтверждена [38]. Надежная гомеотропная ориентация возникает при использовании полярных подложки и ПАВ, обеспечивающих сильную адсорбцию на поверхности и способствующих большей энергии сцепления гомеотропно ориентированного слоя с

подложкой [39].

ПАВ можно не добавлять в НЖК, а наносить его непосредственно на поверхность. Поскольку адсорбированные слои ориентанта могут изменяться со временем, то применяют слои с сильной связью с подложкой. К ним относятся органосиланы [40]. На рис. 2 схематично изображены поверхности, покрытые диметил-октадециламино-пропил-триметоксисилил-хлоридом и метил-триаминопропил-триметоксисиланом.

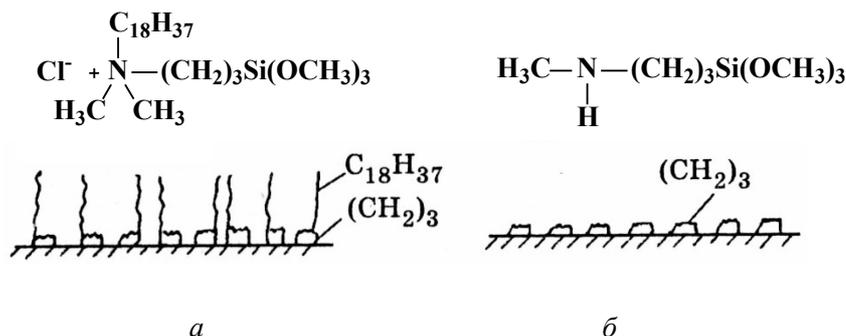


Рис. 2. Поверхностно связующие агенты на твердой поверхности:
 а – диметил-октадециламинопропил-триметоксисилил-хлорид;
 б – метил-триаминопропил-триметоксисилан

В обоих случаях пропильные цепочки $(\text{CH}_2)_3$ дают прочную связь с подложкой, а стоящие нормально к поверхности «хвосты» молекул обеспечивают гомеотропную ориентацию НЖК. В процессе сушки органосилановых поверхностно-связующих агентов поляризуются силановые мономеры, образуя двумерную сетчатую структуру. Она придает дополнительную химическую стабильность органосилановой поверхности.

Ориентация НЖК поверхностью подложки обусловлена физико-химическими процессами (диполь-дипольные взаимодействия, водородные связи) и механическими взаимодействиями, вызванными анизотропией упругой энергии НЖК. Физико-химическое взаимодействие обычно является преобладающим. Исключение составляет косое напыление ориентанта, когда при слабом сцеплении топографический аспект преобладает над физико-химическим. Это подтверждено экспериментами с решетками разного шага (0,3 – 3,33 мкм) на различных покрытиях (SiO , SiO_2 , ИТО) с НЖК различных структур [25]. Поведение НЖК на гладкой поверхности стекла и косонапыленной пленке SiO (60°) вблизи фазового перехода в изотропную жидкость изучалось в [41] по наблюдению остаточного двулучепреломления и переориентации директора в магнитном поле. На стекле остаточное двулучепреломление сохранялось при превышении температуры просветления почти на 10°C , а на границе с косонапыленной пленкой SiO возникала полидоменная структура. Это объясняет различия в полученных результатах.

Планарная и гомеотропная ориентации являются идеализированными, поскольку почти всегда директор несколько отклонен от нормали или от поверхности. Наклонную ориентацию создают иногда специально, комбинируя топологический фактор и ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия. Примером является получение больших углов наклона директора ($106 - 125^\circ$) при нанесении НЖК 7ЦБ на

косонапыленную пленку SiO₂, покрытую ПАВ, дающую после натирания гомеотропную ориентацию [42]. Углы наклона НЖК, образуемые при различных скоростях напыления ориентанта (1 – 15 Å/с) на основе SiO₂, TiO₂, MgF₂, Al₂O₃ и SiO толщиной около 2000 Å измерялись в работе [43]. Дополнительные возможности в получении наклонной ориентации МББА на стеклянной подложке дают ПАВ. Предполагалось, что ПАВ с короткими алифатическими цепями вместо гомеотропной должны давать наклонную ориентацию. Для этого изучалась зависимость угла ориентации МББА на поверхности с мономолекулярными слоями алифатических моноаминов (C_nH_{2n+1}-NH₂) с различными длинами цепи (6 ≤ n ≤ 16) [44]. Коноскопические исследования показали, что при n ≥ 12 создается гомеотропная ориентация, а при n ≤ 10 – наклонная, причем угол наклона от нормали θ увеличивается с уменьшением длины цепи.

В ЖК-ячейке с наклонной ориентацией НЖК возможны два случая. В первом – направления натирания совпадают, и угол наклона по толщине не является однородным; во втором – направления натирания противоположны, а угол наклона по толщине одинаков. Второй случай более предпочтителен. Угол наклона можно определить из величины порога переориентации однородного слоя НЖК под действием электрического и магнитного полей при определенной геометрии эксперимента [45]. Для различных применений нужны разные условия ориентации. Малый угол наклона (1 – 2°) для твистовых ЖК-дисплеев создается натиранием по полиимидной пленке. Для обеспечения углов наклона 5° и более для супертвистовых ЖК-дисплеев используют пленки полиимида с алкиламиновыми цепями, подвергаемые натиранию. Большие углы получают добавлением к полиимиду хромовых солей или трифторкарбонных соединений, что используется в проекционных дисплеях, эксплуатируемых при температурах до 60 °С.

Зависимость угла наклона молекул от температуры для различных структур изучена в работах [46, 47]. Она является квадратичной функцией упругой поверхностной энергии и зависит от топографии поверхности и ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия. Разработка методов наклонной ориентации вызвала необходимость измерения углов наклона директора к подложке. Разработаны методы, основанные на измерении параметров ЖКЯ [48, 49], наблюдении коноскопической картины ориентированных одноосных НЖК [50, 51] и его ортоскопической модификации [52], по полному внутреннему отражению и фазовой задержке [53, 54], по релеевскому светорассеянию [55], по флуоресценции красителей в ЖК-матрице [56].

Из рассмотренных методов наибольшее применение получил метод натирания по полиимиду. Однако он имеет ряд недостатков. В процессе натирания поверхность может загрязняться посторонними включениями, подвергаться механическому разрушению и на ней возникают электростатические заряды, ухудшающие качество ориентации. Поэтому в последние годы был разработан новый бесконтактный метод светоиндуцированной ориентации.

Метод светоиндуцированной ориентации является бесконтактным и исключает загрязнение и разрушение поверхности, а также наведение электростатических зарядов. К его достоинствам относится возможность создания ЖК-структур с заданным азимутальным направлением директора в выбранной области, что обеспечивает увеличение углов обзора, а также повышение производительности в изготовлении ЖК-дисплеев с активно-матричной адресацией. Метод позволяет получать желаемые углы наклона ЖК к подложке и контролируемую энергию сцепления с ней, обеспечивая высокую стабильность ориентации при воздействии УФ-

излучения и температуры.

Эффект вызываемой светом ориентации ЖК является следствием фотоиндуцированной оптической анизотропии и дихроизма поглощения в тонких аморфных пленках. Метод светоиндуцированной ориентации был предложен в 1988 году и описан в работе [57]. Для управления ориентацией был использован обратимый переход между *цис-транс* изомерами молекул азобензола, нанесенных на подложку, для изменения ориентации ЖК из гомеотропной в планарную при освещении неполяризованным светом. Позже была использована полимерная пленка с красителем, экспонируемая поляризованным светом [58]. Молекулы ЖК, граничащие с освещенной областью, однородно переориентировались перпендикулярно вектору поляризации лазерного излучения и сохраняли ориентацию после экспозиции. В дальнейшем для создания светоиндуцированной ориентации были предложены новые материалы: гребнеобразные полимеры на основе циннаматов [59, 60] и полиимидов [61]. В настоящее время это направление интенсивно развивается за счет использования новых материалов и передовых технологий, что стимулируется потребностью массового производства ЖК-дисплеев высокого качества.

Прогресс в использовании метода светоиндуцированной ориентации вызывает необходимость в фундаментальных исследованиях ее механизма. Однако полная картина этих явлений до сих пор отсутствует. Существующее к настоящему времени описание механизмов ориентации носит качественный характер и основывается на фотохимических и фотофизических процессах, происходящие в фоточувствительных слоях. Различают несколько механизмов светоиндуцированной ориентации:

- обратимые фотохимические процессы *цис-транс* изомеризации, происходящие под действием УФ излучения в азокрасителях, содержащихся в слоях полимеров, и чистых красителях;
- фотофизическая переориентация молекул азокрасителей хромофора или в растворах, происходящая под действием поляризованного света;
- фотохимическая сшивка в гребнеобразных полимерах с группами циннаматов;
- фотодеградация в полиимидах.

Первые два механизма являются обратимыми, остальные – необратимыми.

Цис-транс изомеризация, происходящая под действием неполяризованного УФ-излучения в слоях чистых азокрасителей, проиллюстрирована на рис. 3 [7, 57, 62].

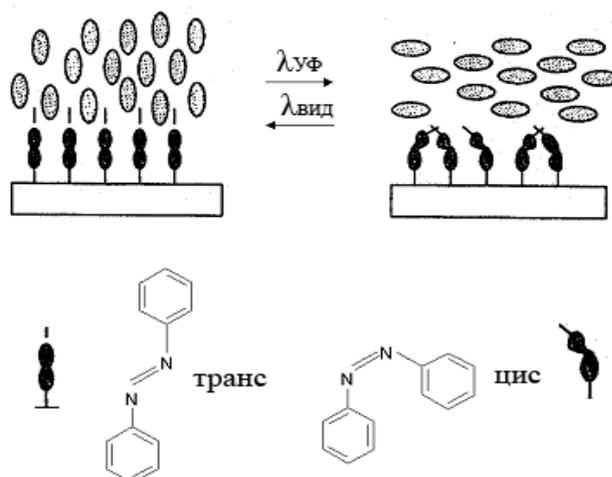
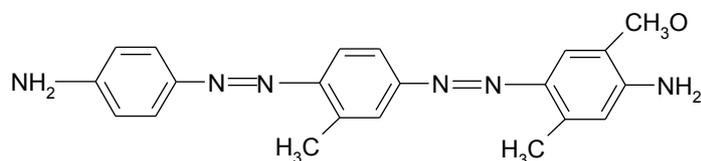


Рис. 3. Обратимый переход молекул ЖК из исходной гомеотропной ориентации (слева) к планарной (справа), вызванный *цис-транс* изомеризацией, происходящей под действием неполяризованного УФ-излучения ($\lambda = 365$ нм) в молекулах азокрасителей. При воздействии излучения с $\lambda_{\text{виз}} = 440$ нм восстанавливается исходная гомеотропная ориентация [57]

Недостатками этих слоев, называемых «командными», являются неудовлетворительное обеспечение азимутального направления молекул ЖК при переходе к планарной ориентации, самопроизвольное их возвращение к исходной гомеотропной ориентации и недостаточная фотохимическая стабильность слоя красителей, ограничивающего число реверсивных переключений.

Позже было показано, что ориентация ЖК может быть создана в полимерном слое, содержащем краситель, под действием поляризованного света [58]. *Цис-транс* переход в азокрасителях, находящихся в боковых цепях полимеров, был изучен в работе [63]. Под действием УФ-излучения в них происходит следующий переход: *транс*-изомер, параллельный вектору поляризованного УФ-света, переходит в *цис*-изомер, а затем в *транс*-изомер, который перпендикулярен к вектору света. В результате осцилляторы поглощения ориентируются перпендикулярно к вектору поляризованного света (рис. 4).

Для светоиндуцированной ориентации использовались и молекулы диазодиамина, растворенные в сополимерах кремниевого полиимида и в смесях азокрасителей, введенных в объем ЖК [58, 64].



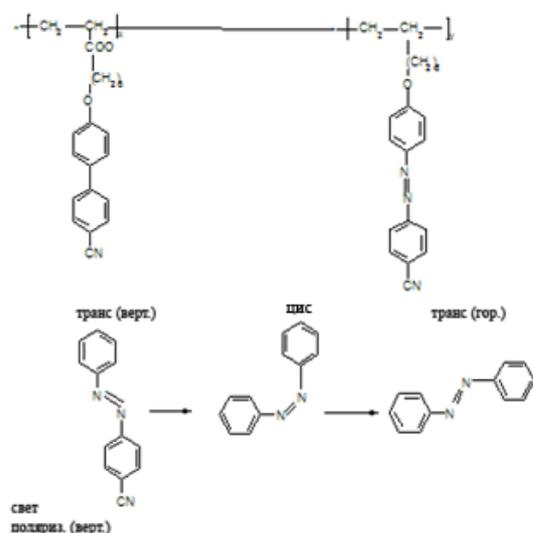


Рис. 4. Цис-транс изомеризация, происходящая под действием поляризованного УФ излучения в молекулах азокрасителей в полимере. Транс-изомер, параллельный вектору поляризованного УФ света переходит в цис-изомер, а затем в транс-изомер, который перпендикулярен к вектору света [63]

Для создания *твист*-ориентации полимерный слой с красителем, нанесенный на подложки, подвергался натиранию. ЖК-ячейка освещалась через металлическую маску Ag^+ лазером с длиной волны $\lambda = 490$ нм, близкой к области максимального поглощения красителя. Направление поляризации излучения было параллельно натиранию. В освещенной области молекулы азокрасителя переориентировались перпендикулярно направлению поляризации (рис. 5).

Дальнейшие исследования относились к созданию светоиндуцированной ориентации за счет азокрасителей, растворенных в объеме ЖК, с использованием эффекта «гость-хозяин» [65].

Возможность записи черно-белых изображений с градацией серого в ЖКЯ была показана в работах [66, 67]. ЖКЯ с зазором 40 – 50 мкм и исходной планарной ориентацией, обеспеченной натиранием нанесенного на подложки полиимида с азокрасителем, подвергалась воздействию Ag^+ лазера с $\lambda = 514,5$ нм. Переориентация молекул азокрасителей перпендикулярно поляризации УФ излучения вызывает соответствующую переориентацию соседних слоев ЖК, повышая контраст оптического изображения.

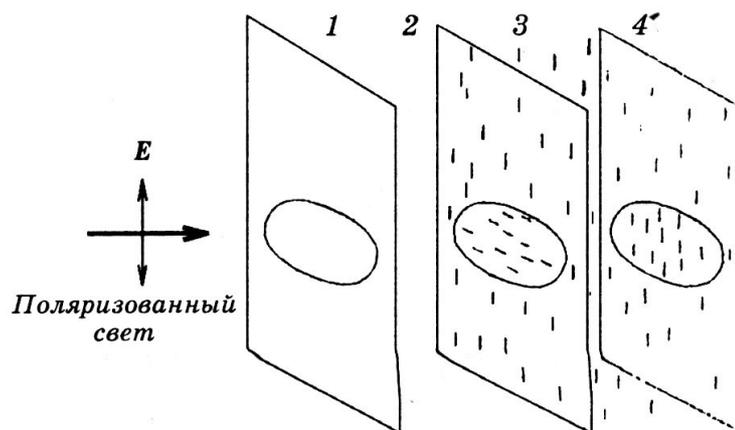


Рис. 5. Светоиндуцированная ориентация НЖК фотополимерным слоем, сенсibilизированным красителем [58]: 1 – металлическая маска; 2 – передняя подложка с полимером (полиимид), содержащим краситель; 3 – НЖК; 4 – задняя подложка со слоем полиимида

Энергия сцепления НЖК со светочувствительным полиимидом была определена в работах [68 – 70]. Величина энергии для НЖК (5ЦБ) с ориентирующим слоем фоточувствительного полиимида при световом воздействии и при натирании имеет порядок $0,1 \text{ мДж/м}^2$, причем энергия сцепления со слоем, полученным натиранием, вдвое превышает это значение.

Фотофизическая переориентация молекул азокрасителей хромофора или в растворах, происходящая под действием поляризованного света.

Взаимодействие поляризованного света с молекулами красителя состоит, помимо протекания химической реакции, в возникновении асимметричного потенциала поля [71].

Когда молекула азокрасителя освещается поляризованным светом, то вероятность его поглощения пропорциональна $\text{Cos}^2\theta$, где θ – угол между длинной осью молекулы азокрасителя и направлением поляризации света (рис. 6). Поэтому молекулы красителя с осциллятором поглощения, параллельным направлению поляризации, получают больше энергии.

В работе [71] предложена модель взаимодействия поляризованного света с осциллятором поглощения молекулы красителя (диффузная модель) и развита соответствующая теория. Проведенное сравнение теоретических и экспериментальных результатов показало их удовлетворительное согласие.



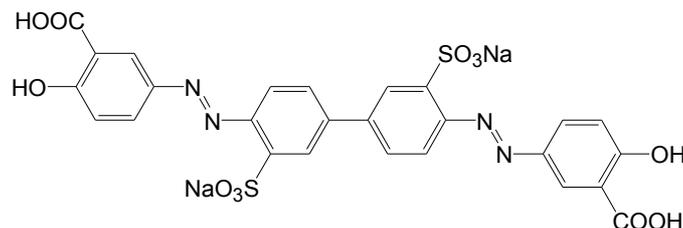


Рис. 6. Качественная интерпретация взаимодействия поляризованного света с осциллятором поглощения молекулы красителя, ориентируемым параллельно плоскости поляризации света. Вверху показано геометрия эффекта; внизу – молекула азокрасителя, имеющая направление поглощения осциллятора перпендикулярное к длинной оси молекулы [71]

Эффект ориентации молекул азокрасителей (SD-1) перпендикулярно вектору поляризации активирующего излучения впервые наблюдался в пленках Лэнгмюр-Блоджетт (ЛБ) [72, 73]. Были измерены поляризованные спектры поглощения слоя азокрасителя до и после воздействия линейно поляризованного УФ-излучения. Кривые поглощения показаны на рис. 7. Как видно из графиков, до облучения характер поглощения красителей не зависит от поляризации света (кривая 1). После облучения кривая поглощения 2, полученная при ориентации осциллятора параллельно вектору поляризации линейно поляризованного УФ-излучения падает. В тоже время кривая 3, полученная при ориентации осциллятора перпендикулярно вектору поляризации линейно поляризованного УФ-излучения возрастает. Было показано, что параметр порядка в ЖК увеличивается с увеличением времени экспозиции и мощности излучения.

Фотохимическая сшивка боковых цепей в гребнеобразных полимерах представляет собой другой механизм для создания светоиндуцированной ориентации ЖК. В одной из первых работ, посвященных переориентации ЖК в поливинил-4-метокси-циннамате (ПВМЦ), рассматривалась фотополимеризация его пленок при воздействии линейно поляризованного УФ-излучения с $\lambda = 320$ нм (рис. 8) [59].

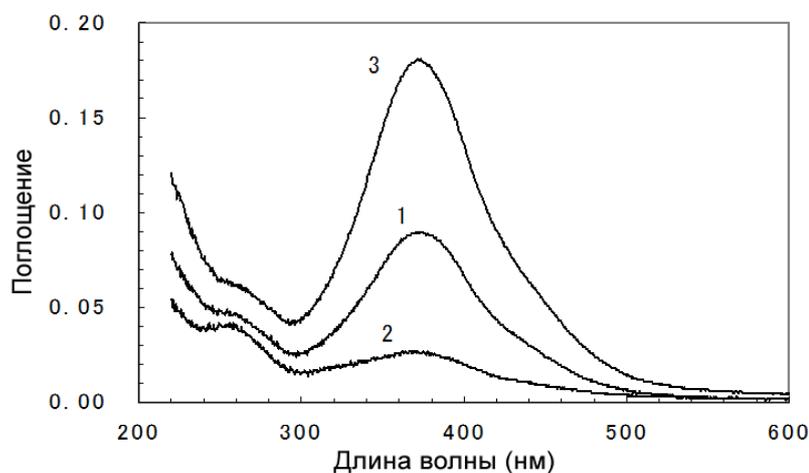


Рис. 7. Спектры поглощения красителя SD-1 до экспонирования линейно поляризованным УФ излучением (кривая 1) и после (кривые 2 и 3). Кривая 2 получена при направлении вектора излучения параллельно ориентации осциллятора поглощения, а кривая 3 – перпендикулярно [73]

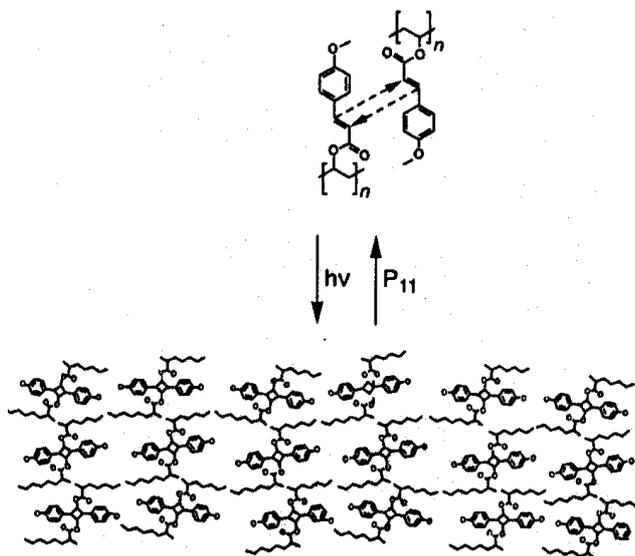


Рис. 8. Механизм фотосшивки в поливинил-4-метоксициннамате [59]

Под действием линейной фотополимеризации образуются циклические группы, что резко уменьшает число звеньев цепи, ориентированных параллельно вектору поляризации. Это вызывает анизотропию в распределении молекул циклобутана, ориентированных преимущественно перпендикулярно вектору поляризации излучения, и аналогичную ориентацию молекул ЖК, вызываемую силами межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса. В ряде случаев под действием излучения в некоторых материалах могут одновременно происходить процессы *цис-транс* изомеризации и образования димеров [74]. В таких случаях ориентация молекул ЖК может совпадать с вектором поляризации излучения (рис. 9).

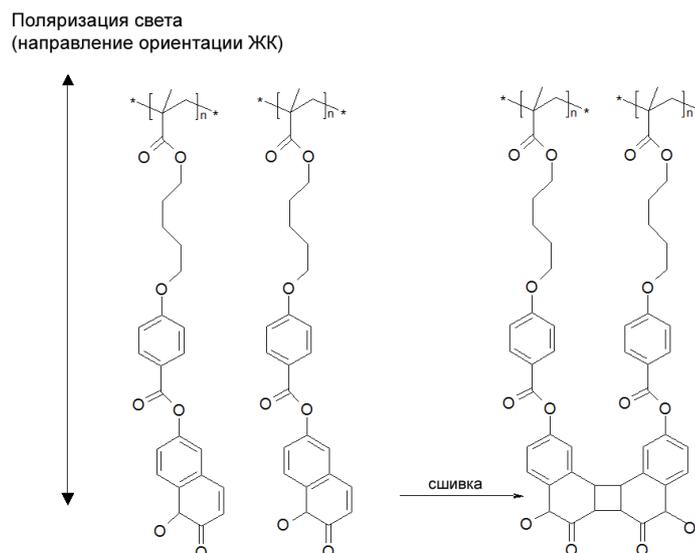


Рис. 9. Сшивка боковых цепей полимера с кумарином [74]. Ориентация молекул ЖК совпадает с вектором поляризации излучения

Фотодеградация в полиимидах при воздействии поляризованного света приводит к ориентации молекул ЖК перпендикулярно вектору поляризации [61]. В исходном состоянии цепи полиимида ориентированы случайным образом. При экспонировании излучением с длиной волны $\lambda = 257$ нм цепи полиимида, расположенные параллельно вектору поляризованного УФ-света, распадаются, и продукты распада оказываются расположенными случайным образом в слое полиимида. Цепи полиимида, расположенные перпендикулярно вектору поляризованного УФ-света, остаются неразорванными и вызывают благодаря ван-дер-ваальсовым силам взаимодействия ориентацию молекул ЖК вдоль направления цепей [75]. Величина индуцируемой оптической анизотропии и дихроизма зависит от времени экспонирования и химического состава полимера. Данный метод имеет ряд недостатков:

- малая величина параметра порядка и соответственно малая величина оптической анизотропии и дихроизма;
- параметр порядка сильно зависит от времени экспозиции и химического состава веществ и требует тщательного контроля. При длительной экспозиции параметр порядка проходит через максимум и идет к нулю;
- возникает загрязнение полиимида продуктами фотодеградации. Продукты распада приводят к образованию ионов, ухудшая в устройствах отображения качество изображения [76] и уменьшая термостабильность ЖК-ориентации [77]. Из множества рассмотренных материалов большей термостабильностью обладали фотоориентирующие слои с минимальным содержанием циннамата.

Помимо задания ориентации в ЖКЯ, была показана возможность ориентации нематических (и холестерических) полимерных ЖК на отдельных свободных поверхностях [78]. Фотополимеризующиеся слои с различной конфигурацией директора ЖК заключали в тонкую оптически анизотропную пленку. Такие элементы используются для расширения поля зрения экранов мониторов и ТВ; в качестве

непоглощающих интерференционных цветных фильтров; фазовых пластинок с положительной или отрицательной задержкой; дихроичных поляризаторов; интерферометров Маха-Цендера для интегральной оптики; фазовых меток высокого разрешения для элементов оптической защиты. К этому следует добавить возможности их использования в качестве противобликующих покрытий, диффузоров и отражателей для разного рода информационных дисплеев [79].

Для практического применения светоиндуцированной ориентации ЖК необходимо обеспечивать конкретные величины энергии сцепления и углы наклона молекул ЖК к подложке со слоем ориентанта. Фотоориентируемые слои ПВМЦ позволяли получать однородные углы наклона молекул ЖК, однако энергия сцепления $4,2 \cdot 10^{-6}$ Дж/м², была существенно ниже, чем в полимере после натирания [80]. Это приводило к нарушению ориентации ЖК при нагревании слоя до 70 °С. Для повышения термостойкости были разработаны новые материалы ориентанта на основе производных цианобифенил циннамата [81]. Они обеспечили термостойкость при температуре 120 °С в течение 50 часов. Для повышения термостабильности ориентации слоев ЖК были также использованы смеси полиимидов и фотореактивных полимеров при воздействии поляризованного УФ-излучения [82]. Термостабильная ориентация с углом наклона 5,3° была достигнута в пленках азокрасителей за счет двухступенчатого экспонирования сначала поляризованным, а затем неполяризованным светом. Для получения малых углов наклона порядка 3° можно освещать ориентант на основе полиимида неполяризованным УФ-светом [83]. Большие углы наклона можно получить при косом освещении ориентанта неполяризованным светом. Результаты сравнения энергии сцепления молекул одного и того же ЖК при ориентации, обеспечиваемой натиранием и световым воздействием приведены в работе [84].

Для ориентации ХЖК, смесей НЖК и ХЖК, СЖК и СЖК* в основном используются те же методы, что и для ориентации НЖК.

Микроскопические методы исследования ориентации ЖК

В последние годы для исследования ориентации ЖК в объеме нашли применение методы атомно-силовой, сканирующей туннельной и конфокальной микроскопии. В одной из первых работ приведены полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа изображение молекул двухкомпонентной смеси 8ЦБ и 12 ЦБ на поверхности MoS₂ и его графическая интерпретация [85]. Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) был применен для исследования гомеотропно ориентированного слоя НЖК. Было обнаружено, что при формировании этого слоя первым монослоем является двумерный СЖК, далее идет переходная область, где реализуется фазовый переход СЖК→НЖК, а выше формируется НЖК [86].

Методы атомно-силовой и сканирующей поляризационной микроскопии были применены для исследования ориентации НЖК в объеме, в частности, в направлении, перпендикулярном к подложке (по оси Z) [87]. На рис. 10 представлена принципиальная схема определения ориентации молекул. Сверхминиатюрный зонд, представляющий собой оптическое волокно с внутренним диаметром 50 нм, помещен в слой НЖК. Источником излучения является He-Ne лазер ($\lambda = 532$ нм), свет от которого проходит поляризатор, фазовые пластинки, модулятор и направляется в сканирующий зонд. Далее свет проходит через слой НЖК, анализатор и объектив, после чего регистрируется светоприемником и после обработки выводится на экран персонального компьютера (рис. 11).

В работе было предложено использовать кантиливер АСМ для создания нанорельефа на подложке, покрытой полиимидом. Создание регулярного нанорельефа представляет интерес для его использования в качестве ориентирующего слоя в дисплейных применениях. Принцип создания нано рельефа иллюстрирует рис. 12.

Кантиливер, представляющий собой жесткую консоль, содержит зонд, выполненный в виде иглы с диаметром острия около 20 нм. Этим зондом он процарапывает поверхность, снимая слой атомов, как это показано на рис. 12. Изменяя направление сканирования зонда, можно получить различный рельеф поверхности с определенным профилем и углом наклона борозд.

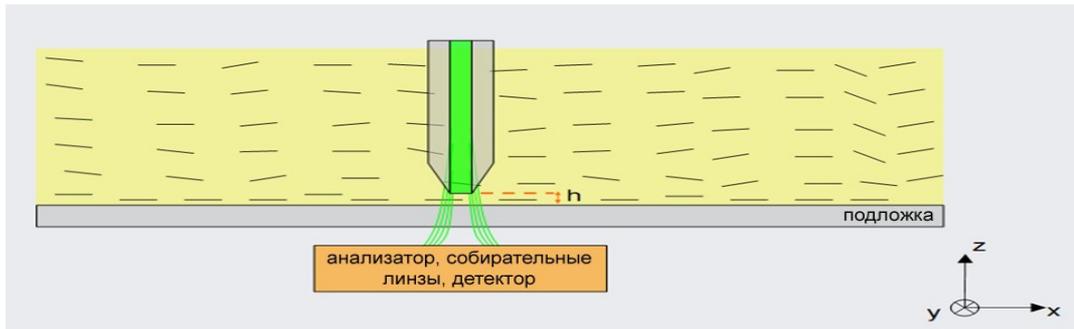


Рис. 10. Схема определения ориентации молекул НЖК в объеме слоя

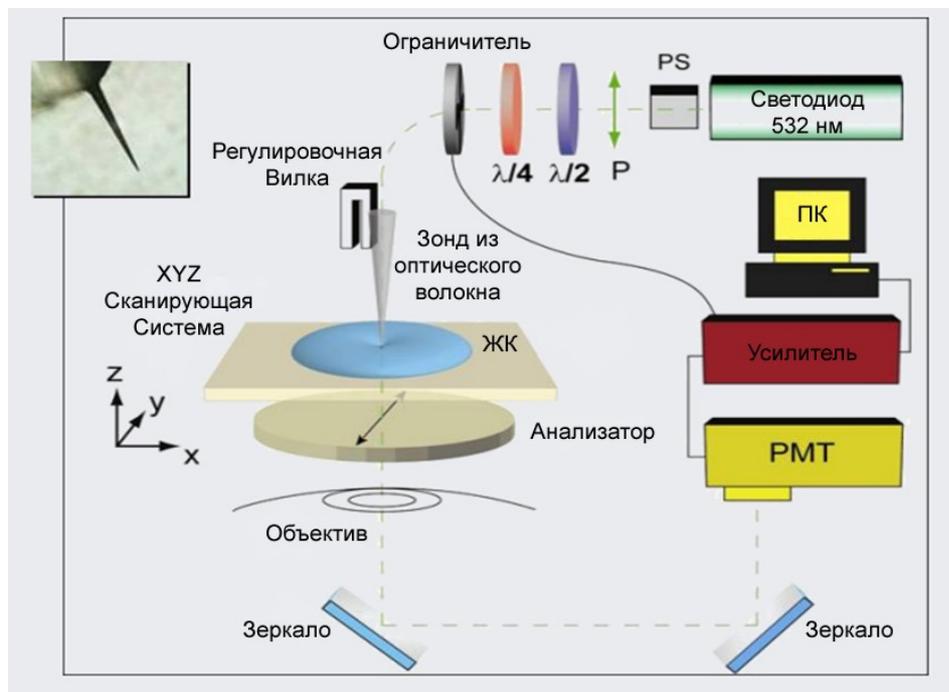


Рис. 11. Принципиальная схема установки для сканирования зонда микроскопа сверхвысокого разрешения относительно слоя НЖК

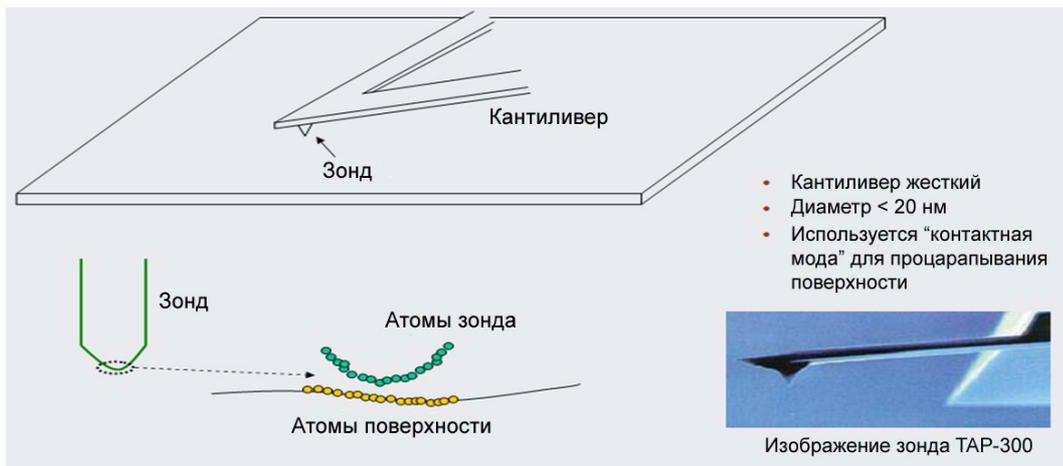


Рис. 12. Принцип создания нано рельефа на подложке [87]

На подложку со сформированным нанорельефом наносился свободный слой НЖК, ориентация молекул которого по оси Z исследовалась зондом. Обнаружено, что вблизи подложки (до 200 нм) ориентация молекул совпадает с рельефом поверхности. При увеличении расстояния до 500 нм влияние рельефа на ориентацию существенно ослабевает. Метод позволяет эффективно определять ориентацию молекул в объеме НЖК.

Для изучения ориентации директора в объеме слоя ЖК использовался метод флуоресцентной конфокальной поляризационной микроскопии (ФКПМ) [88 – 91]. Схема микроскопа для изучения ориентации ЖК в объеме приведена на рис. 13.

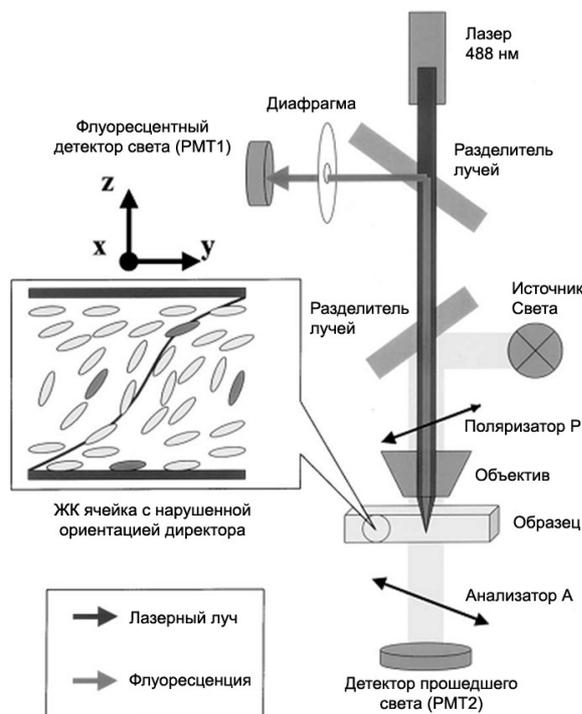


Рис. 13. Принципиальная схема ФКПМ для изучения ориентации ЖК в объеме

В изучаемый ЖК добавлялся флуоресцентный краситель в количестве 0,01% (по весу). В работе [88] были исследованы НЖК и СЖКА с добавкой красителя *p*, *p'*-бис(2,5-дитертбутилфенил)-3,4,9,10-периленидикарбоксимида с помощью микроскопа Olympus Fluoview VX-50, оснащенного поляризаторами. Возбуждающее флуоресценцию излучение осуществлялось Ar-лазером ($\lambda = 488$ нм). Лазерный луч фокусировался объективом в малый объем ЖК ($< 1 \mu\text{м}^3$). Флуоресценция от этого объема регистрировалась с помощью фотоумножителя (PMT1) в спектральном диапазоне 510–550 нм. Диафрагма диаметром 100 мкм, расположенная перед фотоумножителем, ограничивала сигнал от соседних от выбранного объема зон. Малая мощность лазера (100 нВт) исключала влияние излучения на ориентацию молекул красителя. Интенсивность флуоресценции была максимальной, когда поляризация излучения была параллельна директору, и минимальной, когда перпендикулярна ему. Сильная зависимость интенсивности флуоресцентного сигнала от ориентации красителя позволяла определять ориентацию молекул ЖК в объеме. Сканирование фокусированного луча по горизонтали и вертикали (по оси *Z*) давало полную картину ориентации в объеме. Разрешение по оси *Z* составило около 1 мкм. Существующие методы обработки изображений позволяют областям излучения различной интенсивности придавать различные цвета, что делает более наглядными результаты эксперимента. Рассмотренная методика была эффективно использована для исследования эффекта Фредерикса в ЖКЯ при различных величинах управляющего напряжения (рис. 14).

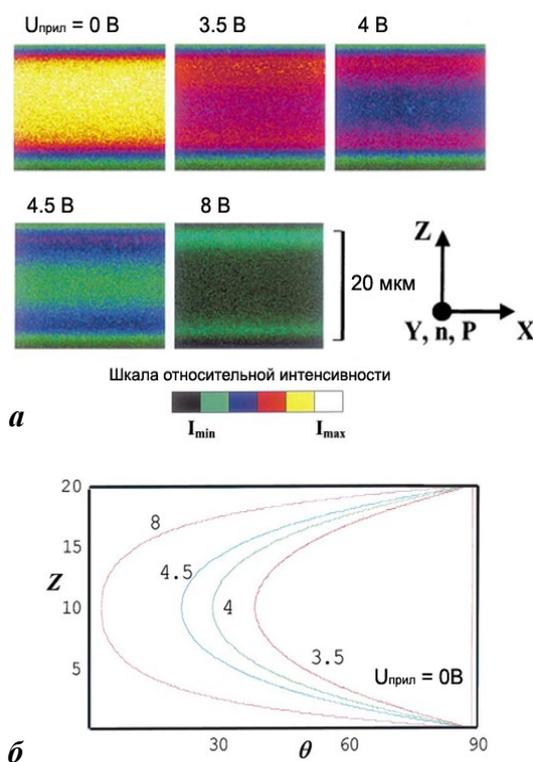


Рис. 14. Картины распределения интенсивности излучения в сечениях по вертикали в ЖКЯ (а) и результаты компьютерного моделирования угла θ между директором и нормалью к поверхности (б) при переходе Фредерикса в НЖК

Предложенный метод позволяет исследовать динамику процесса переориентации молекул с временным разрешением 1 мс, а также ориентацию молекул в окрестности дефектов в объеме ЖК.

Проведенный анализ достижений в ориентации жидких кристаллов показал, что из рассмотренных методов наибольшими преимуществами обладает светоиндуцированная ориентация. Это открывает перспективы ее применения в изготовлении оптических элементов и устройств на основе ЖК. Показаны новые возможности методов атомно-силовой, сканирующей туннельной и конфокальной микроскопии для исследования ориентации ЖК в объеме и динамики процесса переориентации.

Список литературы

1. *Коньяр Ж.* Ориентация НЖК и их смесей. Минск: БГУ, 1986. 104 с.
2. *Матвиенко В. Н., Курсанов Е. А.* Поверхностные явления в ЖК. М.: МГУ, 1991. 272 с.
3. *Sonin A. A.* The surface physics of liquid crystals. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1995. 192 p.
4. *Blinov L. M., Chigrinov V. G.* // Electrooptic effects in LC materials. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 97 – 131.
5. *Томилин М. Г.* Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб.: Изд. Политехника, 2001. 325 с.
6. *Chigrinov V. G., Kozenkov V. M., Kwok H. S.* Photoalignment of liquid crystalline materials. Physics and applications. Willey. Series in Display technologies. Willey, 2008. 248 p.
7. *Takotoh K., Hasegawa M., Koden M. et al.* Alignment technologies and applications of liquid crystal devices. Taylor & Francis, 2005. 263 p.
8. *Rapini A., Popoular M. J.* // J. Phys. Colloq. (Paris). 1969. Vol. 30. № С4. P. 54 – 57.
9. *Блинов Л. М., Сонин А. А.* // Журн. exper. и теорет. физики. 1984. Т. 87. Вып. 2 (8). С. 476 – 482.
10. *Barbero G., Durand G.* // J. Phys. Colloq. (Paris). 1986. Vol. 47. P. 2129 – 2134.
11. *Faetti S., Gatti M., Paleshi V., et al.* // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. № 16. P. 1681 – 1684.
12. *Kahn F. J., Taylor G. N., Schonhorn H.* // Proc. IEEE. 1973. Vol. 61. P. 823.
13. *Chatelain P.* // Bull. Soc. Fr. Min. 1943. Vol. 66. P. 33 – 41.
14. *Jerome R.* // Rep. Prog. Phys. 1991. Vol. 54. P. 391 – 451.
15. *Creage L. T., Kmetz A. R.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. Vol. 24. P. 59.
16. *Castellano J. A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. Vol. 94. P. 33 – 41.
17. *Лукьянченко Е. С., Козунов В. А., Григос В. И и др.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 2. С. 121 – 125.
18. *Dubois J. C., Gazard M., Zahn A.* // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47. № 4. P. 1270 – 1274.
19. *Yanning L.* // Appl. Phys. Lett. 1972. Vol. 21. № 4. P. 173.
20. *Hiroshima K., Mochizuki M.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1980. Vol. 3. P. 567 – 568.
21. *Meyerhofer D.* // Appl. Phys. Lett. 1976. Vol. 29. № 11. P. 691 – 692.
22. *Buzcek D. M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1978. Vol. 47. P. 145.

23. *Uchida T., Seki H.* // *Liquid Crystals: Applications and Uses* / Ed. B. Bahadur. Singapore, World Scientific, 1991. Vol. 3. Ch. 5. P. 2 – 67.
24. *Конишина Е. А., Онохов А. П.* // *ЖТФ*. 1999. Т. 69. С. 80.
25. *Cheng J., Boyd G. D.* // *Appl. Phys. Lett.* 1979. Vol. 35. № 3. P. 44.
26. *Nakamura M.* // *J. Appl. Phys.* 1981. Vol. 52. № 1. P. 210.
27. *Sugimura A., Yamamoto N., Kawamura T.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1981. Vol. 20. № 7. P. 1343 – 1344.
28. *Беляев В. В.* // *Опт. журн.* 2005. № 9. С. 79 – 85.
29. *Berreman D. W.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1973. Vol. 23. P. 215.
30. *Berreman D. W.* // *Phys. Rev. Lett.* 1972. Vol. 28. P. 1683.
31. *Seo D.-S., Muroi K.-J., Kobayashi S.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1992. Vol. 213. P. 223 – 228.
32. *Komitov L., Stebler B., Gabrielli G., et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994. Vol. 243. P. 107 – 124.
33. *Миуано К.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985. Vol. 24. № 11. P. 1379 – 1388.
34. *Блинов Л. М.* // *Успехи химии*. 1983. Т. LII. Вып. 8. С. 1263 – 1300.
35. *Naemura S.* // *Appl. Phys. Lett.* 1978. Vol. 33. № 1. P. 1 – 3.
36. *Hiltrop K., Stegemeyer H.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1978. Vol. 49. P. 61 – 65.
37. *Proust J. E., Ter-Minassian Saraga L., Guyon E.* // *Solid State Commun.* 1972. Vol. 11. P. 1272 – 1280.
38. *Stegemeyer H., Bergman K.* // *Experimental results and problems concerning «Blue Phases»* / Ed. by W. Helfrich, G. Heppke. Berlin: Springer, 1980. P. 161 – 175.
39. *Uchida T., Ohgawara M., Shibata Y.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983. Vol. 98. P. 149 – 161.
40. *Kahn F. J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1973. Vol. 22. P. 383 – 389.
41. *Yokayama H., Kobayashi S., Kamei H.* // *Appl. Phys. Lett.* 1982. Vol. 41 (5). P. 438 – 440.
42. *Heffner W. R., Berreman D. W., Sammon M., et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1980. Vol. 36 (2). P. 144 – 146.
43. *Wilson T., Boyd G. D., Westerwick E. H.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983. Vol. 94. P. 359 – 366.
44. *Porte G.* // *J. de Phys. (Paris)*. 1976. № 10. P. 1245 – 1252.
45. *Gurtler R. W., Casey J. W.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1976. Vol. 35. P. 275 – 306.
46. *Mada H.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1979. Vol. 51. P. 43 – 56.
47. *Sygyiyama T., Kuniyasu S., Kobayashi S.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993. Vol. 231. P. 199 – 214.
48. *Kutty T.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1984. Vol. 102. P. 167 – 174.
49. *Seo D. S., Imura Y., Kobayashi S.* // *Appl. Phys. Lett.* 1992. Vol. 61 (2). P. 234 – 236.
50. *Rayns E. P., Rowell D. K., Shanks J. A.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1976. Vol. 34. P. 105 – 110.
51. *Crossland W. A., Morrissy J. H., Needham B.* // *J. Phys. D.* 1976. Vol. 9. P. 2001 – 2014.
52. *Birecki H., Kahn F.* *The physics and chemistry of LC devices* / Ed. By G. J. Sporkel. NY: Plenum Press. 1980. P. 115.

53. Nakano F., Isogai M., Sato M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1980. Vol. 19. P. 2013 – 2014.
54. Chiarelli R., Faetti S., Frobzoni L. // Opt. Commun. 1983. Vol. 46. № 1. P. 9 – 13.
55. Akiyama R., Abe S., Fukuda A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1982. Vol. 21. P. 226 – 228.
56. Salamon Z., Skibinski A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. Vol. 90. P. 205 – 215.
57. Ichimura K., Suzuki Y., Seki T., Kawanishi Y., Aoki K. // Makromol. Chem. Rapid Commun., 1989. Vol. 10. P. 5.
58. Gibbons W. M., Shannon P. J., Sun S. T. et al. // Nature. 1991. Vol. 351. P. 49.
59. Schadt M., Schmitt K., Kozenkov V. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. Vol. 31. P. 2155 – 2164.
60. Dyadyusha A.S. G., Marusii T. Ya., Reznikov Yu. A. // JETP Lett. 1992. Vol. 56. P. 17 – 19.
61. Hasegawa M., Taira Y. // J. Photopolym. Sci. Technol. 1995. Vol. 8. P. 241.
62. Aoki K., Tamaki T., Seki T., Kawanishi Y., Ichimura K. // Langmuir. 1992. Vol. 8. P. 1014.
63. Shibaev V. P., Kostromin S. A., Ivanov S. A. // Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media. Berlin, Springer-Verlag, 1996. P. 37 – 110.
64. Gibbons W. M., Shannon P. J., Sun S. T., Swetlin B. J. // Nature. 1991. Vol. 351. P. 49.
65. Sun S. T., Gibbons W. M., Shannon, P. J. // Liq. Cryst. 1992. Vol. 12. P. 869 – 874.
66. Shannon P. J, Gibbons W. M., Sun S. T. // Letters to Nature. 1994. Vol. 368. P. 532.
67. Gibbons W. M., Kosa T., Palffy-Muchoray, et al. // Letters to Nature. 1995. Vol. 377. P. 43.
68. Liu J., Liang X., Gao H. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39. P. 1221 – 1224.
69. Kawatsuki N., Takatsuka H., Yamamoto T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39. P. L 230 – L 232.
70. Chung D.-H., Takezoe H., Park B. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39. P. 1252 – 1253.
71. Chigrinov V. G., Kozenkov V. M., Kwok H. S. // Optical Applications of Liquid Crystals. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2003.
72. Козенков В. М., Юдин С. Г., Катусhev Е. Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 12. С. 1267.
73. Барник М. И., Козенков В. М., Штуков Н. М. и др. // Журн. молек. электр. 1989. Т. 5. С. 53.
74. O'Neil M., Kelly S. M. // J. Phys. D. 2000. Vol. 33. R67.
75. Nishikawa M., Taheri B., West J. L. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. P. 2403.
76. Sung S.-J, Kim H.-T., Lee J.-W. // Liquid Crystals. 2002. Vol. 29. P. 243 – 250.
77. Wang Y., Xu C., Kanazawa A. et al. // Liq. Cryst. 2001. Vol. 28. P. 473.
78. Schadt M. Liquid crystal displays and novel optical thin films enabled by photo-alignment // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 364. P. 151.
79. Schadt M. // Abstr. of 7-th Europ. Conf. on Liq. Cryst. Jaca, Spain, 6–11 April 2003. PL1.
80. Schadt M., Schuster A., Seiberle H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. Vol. 34. P. 3420.
81. Yamamoto T., Hasegawa M., Hatoh H. // SID'96 Digest. 1996. P. 642.
82. Hyundae H., Sung S.-J, Cho K. Y., Park J.-K. // Polym. Bull. 2008. Vol. 61. № 3. P. 383 – 390.
83. Seo D.-S., Hwang L.-Y., Kobayashi S. // Liq. Cryst. 1997. Vol. 23. P. 923.

84. *Umanskiy B. A., Novoseletskii N. V.* // Abstr. of XVI Conf. on Liq. Cryst. Stare Jablonki, Poland, 2005. P. 36.
85. *Frommer J.* // Liquid Crystals Today. 1993. Vol. 3. № 2. P. 1, 5 – 12.
86. *Чувывров А. Н., Гирфанова Ф. М., Мальцев И. С.* // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. Вып. 5. С. 1081 – 1090.
87. *De Luca A., Barna V., Atherton T. J. et al.* // Book of Abstracts of 12th Intern. Topical Meet. on Optics of LCs. Puebla, Mexico. 2007. O-65. P. 88.
88. *Smalyukh I. I., Shiyanovskii S. V., Lavrentovich O. D.* // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 336. P. 88 – 96.
89. *Smalyukh I. I., Lavrentovich O. D.* // Phys. Rev. 2002. E 66, 051703.
90. *Smalyukh I. I., Senyuk B. I., Palffy-Muhoray P. et al.* // Phys. Rev. 2005. E 72, 061707.
91. *Smalyukh I. I., Senyuk B. I., Shiyanovskii S. V. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2006. Vol. 450. P. 79 – 95.

Поступила в редакцию 8.02.2009 г.