

УДК 532.783:535.5

Г. М. Жаркова, С. А. Стрельцов, В. М. Хачатурян

**ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ РЕШЕТОК,
СФОРМИРОВАННЫХ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ**

**ELECTRO-OPTICAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF POLARIZATION HO-
LOGRAPHIC GRATINGS GENERATED IN LC-COMPOSITES**

Учреждение Российской академии наук Институт теоретической и прикладной
механики им. С. А. Христиановича Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 4/1. E-mail: Zharkova@itam.nsc.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований электрооптических и динамических характеристик поляризационных голографических решёток, сформированных в жидкокристаллических композитах (ЖК-композитах). Получены полевые зависимости дифракционной эффективности для различных условий формирования решёток и геометрии ЖК-композита. Определены времена отклика на управляющее электрическое поле. Показано влияние параметров управляющего поля на электрооптические и динамические характеристики поляризационных голографических решёток.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, ЖК-композиты, поляризационная голография, времена отклика.

Results of the experimental study of electro-optical and dynamic characteristics of polarization holographic gratings generated in liquid crystal composites (LC-composites) are presented. Field dependences of the diffraction efficiency for various conditions of grating formation and LC-composite geometry are obtained. Response times for the operating electric field are defined. Influence of parameters of the operating field on electro-optical and dynamic characteristics of polarization holographic gratings is shown.

Key words: liquid crystals, liquid crystal composites, polarization holography, response times.

Композитные материалы на основе нематических жидких кристаллов (НЖК), заключенных в полимерную матрицу, – жидкокристаллические композиты – вызывают большой интерес благодаря возможности управления их оптическими свойствами. Обладая механическими свойствами полимеров, они сохраняют физические свойства НЖК, в том числе и оптические, которые во многом определяются надмолекулярной структурой НЖК, формируемой при получении ЖК-композита. В последнее время заметный интерес вызывают ЖК-композиты, в которых надмолекулярная структура НЖК формируется методом поляризационной голографии [1–3]. В результате его применения в ЖК-композитах получают поляризационные голографические решётки, представляющие собой периодически повторяющиеся области с одинаковыми ориентациями НЖК в полимерных капсулах. Такие композитные материалы перспективны благодаря возможности относительно простой, одноэтапной технологии оптической записи, долговременного хранения поляризационного состояния, что обеспечивает высокую поляризационную селективность и возможности управления их оптическими

свойствами электрическим полем. Электрооптические свойства поляризационных голографических решёток зависят от морфологии ЖК-композиата, его геометрических размеров, параметров управляющего электрического поля.

Целью работы явилось экспериментальное исследование электрооптических и динамических свойств поляризационных голографических решёток, влияния на них условий формирования, геометрических параметров ЖК-композиата и характеристик внешнего управляющего электрического поля, приложенного к образцу.

Материалы и методика экспериментальных исследований

Поляризационные решётки записывались в результате суперпозиции двух плоских волн равной интенсивности с взаимно ортогональными линейными поляризациями. При наложении таких волн в плоскости образца изменяется лишь состояние поляризации суммарного поля опорной и объектной волн, а модуляция интенсивности отсутствует, что может быть зафиксировано ЖК-композиатом [4]. Пространственно-переменное состояние поляризации суммарного светового поля приводит к возникновению в НЖК переменной фотоиндуцированной анизотропии показателя преломления и формированию поляризационной голографической решетки, обладающей высокой поляризационной селективностью.

Схема установки для записи поляризационных голографических решеток представлена в [4]. Источником излучения служил полупроводниковый лазер с $\lambda = 658$ нм, мощностью 80 мВт. Плотность мощности излучения в плоскости образца составляла 42 мВт/см². Угол схождения интерферирующих световых пучков составлял $\theta = 1,3^\circ - 2^\circ$. Период полученных решёток был равен $19-30$ мкм, что соответствовало пространственной частоте $53-34$ мм⁻¹.

Исходная предполимерная композиция представляла собой смесь акрилатного мономера, НЖК, связующего компонента и фотоиницирующей системы, включающей краситель с максимальной чувствительностью в видимой области спектра и соинициатор. В качестве акрилатного мономера использовался дипентаэритритол пента/гексаакрилат (*dipentaerythritol penta/hexaacrylate*) ($n_p = 1,487$). А в качестве НЖК – коммерческая смесь ВL038, представляющая собой смесь цианобифенилов и высоких ароматических гомологов ($\Delta n = 0,272$; $n_o = 1,527$; $n_e = 1,799$; $\Delta \varepsilon = 16,7$; $\varepsilon_{\perp} = 5,3$; $\varepsilon_{\parallel} = 21,7$; $K_{11} = 13,7 \cdot 10^{-12}$ Н; $K_{33} = 27,7 \cdot 10^{-12}$ Н; $T_{NI} = 100$ °С). Винилпирролидон (*1-vinyl-2-pyrrolidinone*) использовался как связующий компонент и растворитель для красителя и соинициатора. Красителем служил метиленовый голубой, обеспечивая максимальную светочувствительность в диапазоне длин волн $650-680$ нм. Триэтанолламин (*triethanolamine*) использовался как соинициатор. Концентрация НЖК в предполимерной композиции была равна $25-55$ мас. %, а концентрация красителя – $0,3$ мас. %.

Экспериментальный образец представлял собой «сэндвич-структуру». Композиция готовилась в виде гомогенного раствора, который методом полива наносился на одну из стеклянных поверхностей, а затем накрывался второй. На обе эти стеклянные подложки было нанесено токопроводящее покрытие из оксида индия In_2O_3 и оксида олова SnO_2 (indium tin oxide – ИТО). Толщина образцов составляла $10-50$ мкм и задавалась спейсорами соответствующего размера.

Качество сформированной решётки определяется её дифракционной эффективностью. Дифракционная эффективность поляризационных голографических решеток определялась как $\eta = I_1/I_0$, где I_1 – интенсивность света, дифрагировавшего в первый порядок, I_0 – интенсивность света, падающего на решётку.

Измерения дифракционной эффективности поляризационных голографических решеток в переменном электрическом поле (50 Гц) и без него проводились для линейно поляризованного пробного луча.

Для измерений времени переключения решетки между состояниями на образец подавался импульс напряжения прямоугольной формы амплитудой 30—250 В и длительностью 1—50 мс. Время включения (при приложении поля) определяет переключение решетки из дифракционного в прозрачное состояние, а время релаксации или иначе, время выключения (при отключении поля), – переключение из прозрачного в дифракционное состояние. Под временем включения и релаксации понималось время, за которое дифракционная эффективность поляризационных голографических решеток изменялась от 10 до 90 % и от 90 до 10 % от максимального значения соответственно.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

При приложении внешнего электрического поля к образцу молекулы жидкого кристалла будут стремиться ориентироваться по полю независимо от их начальной ориентации в дифракционном состоянии (так как используется НЖК с положительной диэлектрической анизотропией $\Delta\varepsilon > 0$)

В результате для излучения, падающего на поляризационную голографическую решётку, градиент показателя преломления становится очень мал, дифракции излучения на такой решётке не происходит, и она переключается в прозрачное состояние, так как $n_0 \approx n_p$. Переориентация жидких кристаллов при приложении внешнего электрического поля приводит к перераспределению энергии между 0-м и 1-м порядками дифракции.

На рисунке 1 представлена осциллограмма оптического отклика, дифрагировавшего, на поляризационной голографической решетке излучения, на управляющее переменное электрическое поле. Видно, что выполнение для директора в НЖК условия $n = -n$ обеспечивает удвоение частоты управляющего поля по оптическому отклику.

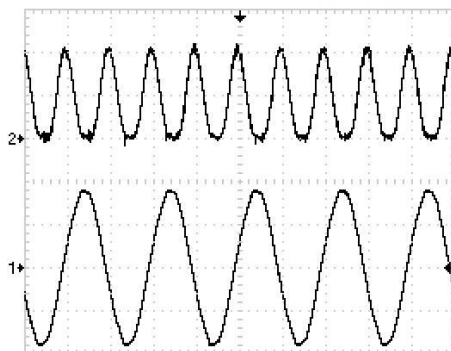


Рис. 1. Оптический отклик поляризационной голографической решётки (2) на переменное напряжение частотой 50 Гц (1)

Величина электрического поля, необходимого для переориентации молекул НЖК, зависит от многих факторов: толщины ЖК-композиата, размеров капсул, оптической и диэлектрической анизотропии НЖК [5]. Критическая напряженность электрического поля может быть вычислена по формуле [6]:

$$E_{\hat{E}} = \frac{1}{3a} \left(\frac{\sigma_{i\hat{E}\hat{E}}}{\sigma_f} + 2 \right) \sqrt{\frac{\hat{E}_{33}(l^2 - 1)}{\Delta\varepsilon}},$$

где $\sigma_{\text{НЖК}}$, $\sigma_{\text{П}}$ – низкочастотная проводимость НЖК и полимера соответственно; $l = \frac{a}{b}$; a, b – длина большей и меньшей полуоси капсулы НЖК; K_{33} – константа упругости продольного изгиба; $\Delta\varepsilon$ – анизотропия диэлектрической проницаемости НЖК. Оценки показывают, что для смеси BL038, принимая $\sigma_{\text{НЖК}}/\sigma_{\text{П}} \sim 20$; $l = 1,2$; $a = 0,5$ мкм, $\gamma_1 = 0,4$ Н·с/м², критическая напряжённость равна $E_K \sim 12,5$ В/мкм.

Для оценки времени включения и выключения можно использовать модель переориентации осей капсул жидкого кристалла [6]:

$$\tau_{on} = \frac{\gamma_1}{\Delta\varepsilon E^2 + K_{33}(l^2 - 1)/a^2};$$

$$\tau_{off} = \frac{\gamma_1 \cdot \dot{a}^2}{\hat{E}_{33}(l^2 - 1)},$$

где γ_1 – вращательная вязкость; E – напряжённость приложенного поля.

Времена включения и релаксации для тех же материальных констант соответственно равны $\tau_{on} \sim 6 - 16$ мкс (для полей, превышающих критическое, с напряженностями 13—22 В/мкм), $\tau_{off} \sim 8,5$ мс.

На рисунке 2 представлена зависимость дифракционной эффективности поляризационной голографической решётки от приложенного переменного напряжения частотой 50 Гц для разных условий формирования решётки.

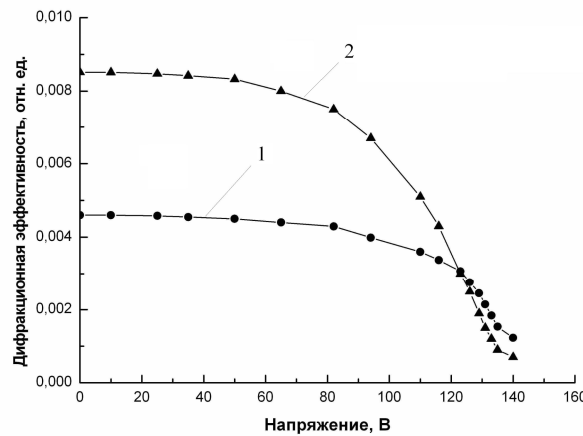


Рис. 2. Зависимость дифракционной эффективности поляризационной голографической решётки от приложенного напряжения :
 1 – плотность энергии записи 1,2 Дж/см²; 2 – плотность энергии записи 0,45 Дж/см².
 Толщина ЖК-композиата 10 мкм, период решётки 19 мкм

Видно, что зависимость носит пороговый характер, а наклон кривых обусловлен полидисперсностью образовавшихся в ЖК-композиате капсул НЖК. Кроме того, видно, что для ЖК-композиатов одной толщины режим формирования поляризационных голографических решёток влияет на величину критического напряжения. Критическое напряжение для решёток, сформированных при более низкой плотности энергии, меньше,

чем для решёток, записанных при более высокой. Связано это с влиянием энергии облучения на морфологию ЖК-композита и, в частности, на размеры капсул НЖК, а критическое напряжение обратно пропорционально размеру капсул [5].

Из рисунка 3 следует, что значение критического напряжения сильно зависит от толщины ЖК-композита d , в котором сформирована поляризационная голографическая решетка. При увеличении толщины увеличивается и пороговое напряжение. С изменением периода решётки эта тенденция сохраняется.

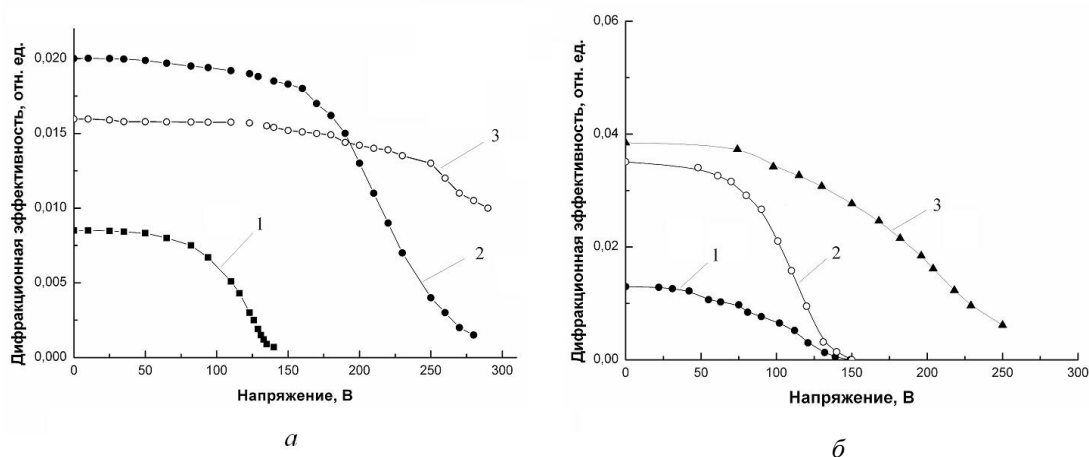


Рис. 3. Зависимость дифракционной эффективности поляризационной голографической решётки от приложенного напряжения для различных толщин ЖК-композитов : 1 – толщина 10 мкм; 2 – 20 мкм; 3 – 50 мкм. Период решётки: а – 19 мкм; б – 30 мкм

Напряжённость электрического поля, при которой происходит переключение поляризационной решётки из дифракционного состояния в прозрачное, зависит от периода решётки Λ . При $d < \Lambda$ эта зависимость не проявляется (рис. 4), а при $d > \Lambda$ становится вполне очевидной (рис. 5). Эта напряжённость электрического поля меняется от 7,5 В/мкм для $\Lambda = 30$ мкм до 14,5 В/мкм для $\Lambda = 19$ мкм, что связано, вероятно, с изменением плотности структуры решётки, влиянием поверхностных сил сцепления и особенностями пространственно-периодической структуры НЖК.

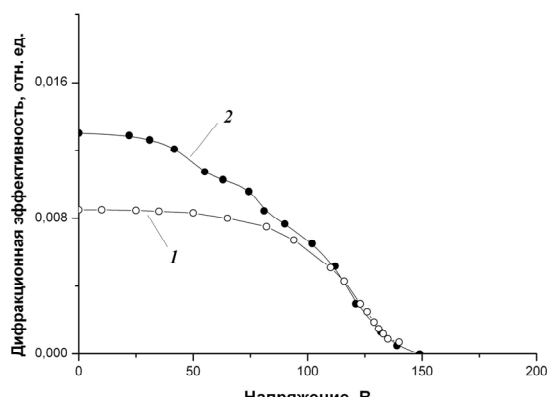


Рис. 4. Зависимость дифракционной эффективности поляризационной голографической решётки от приложенного напряжения для различных периодов решетки : 1 – период 19 мкм; 2 – период 30 мкм. Толщина ЖК-композита 10 мкм

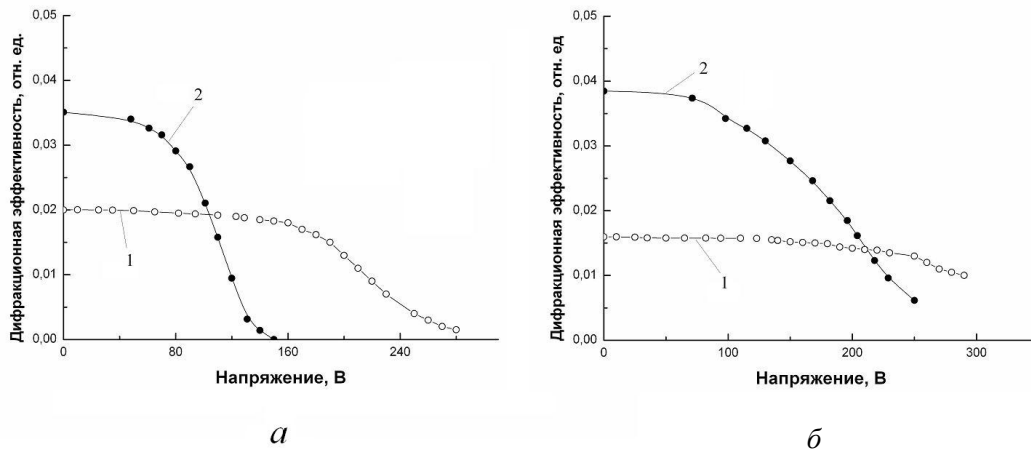


Рис. 5. Зависимость дифракционной эффективности поляризационной голографической решётки от приложенного напряжения для различных периодов :
 1 – период 19 мкм; 2 – период 30 мкм. Толщина ЖК-композиита: *a* – 20 мкм; *б* – 50 мкм

Для измерения времени включения и релаксации на экспериментальный образец толщиной 10 мкм подавался прямоугольный импульс с генератора напряжения.

При этом, для фиксированной длительности импульса с увеличением приложенного напряжения время включения (t_{on}) уменьшалось, а время релаксации (t_{off}) практически не изменялось (рис. 6).

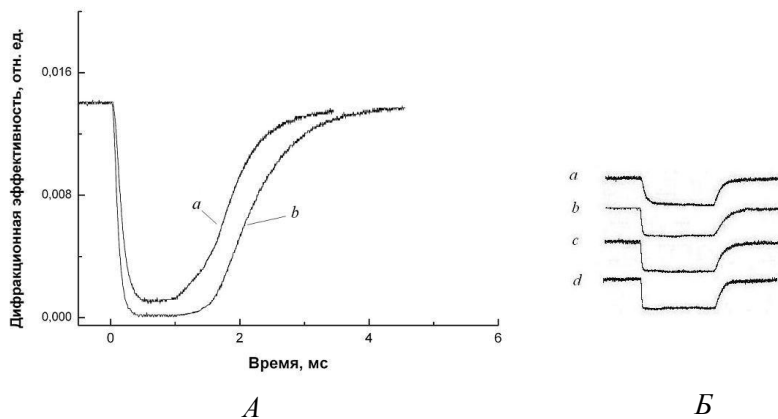


Рис. 6. Отклик первого порядка дифракции на прямоугольный импульс напряжения U .
A – длительность импульса 1 мс, *a* – $U = 138$ В, *b* – $U = 180$ В. *Б* – осциллограмма отклика на прямоугольный импульс длительностью 10 мс, *a* – $U = 114$ В; *b* – $U = 138$ В; *c* – $U = 174$ В; *d* – $U = 200$ В. Толщина всех образцов 10 мкм

Измеренные времена включения в зависимости от управляющего напряжения, превышающего критическое, находились в диапазоне 0,25–0,4 мс. При изменении длительности приложенного электрического импульса изменялось время релаксации к дифракционному состоянию после отключения приложенного напряжения. С ростом длительности импульса время релаксации при одном и том же управляющем напряжении так же увеличивалось. Так, при длительности импульса 1 мс время релаксации со-

ставляло величину ~ 2 мс, а при длительности 50 мс – 4 мс. Это может быть обусловлено тем, что с ростом длительности импульса в процесс переориентации будут вовлекаться медленные процессы ориентации слоев НЖК, прилегающих к поверхности полимера. С уменьшением периода поляризационной решетки увеличивается ее время отклика (суммарное время включения и релаксации). Так, при одной и той же напряженности, превышающей критическую, и длительности импульса 5 мс время отклика составило $\sim 2,4$ мс для $\Lambda = 30$ мкм и $\sim 2,8$ мс для $\Lambda = 19$ мкм.

Сравнение электрооптических и динамических характеристик записанных решёток, со сделанными ранее оценками показывает, что критические напряжённости электрического поля и времена релаксации сравнимы с оценочными, а времена включения существенно больше оценочных. Это может быть обусловлено медленной переориентацией приповерхностных слоев нематика в капсулах.

Если сравнить динамические характеристики исследованных поляризационных голографических решёток и голографических решёток, записанных в ЖК-композитах, то следует заметить, что времена включения у них близки, а времена релаксации у поляризационных решёток заметно меньше при одинаковых параметрах управляющего сигнала [7]. Вероятно, это связано с более слабым эффектом «памяти» при отключении высокого напряжения у поляризационных решёток, что может быть обусловлено особой структурой НЖК, формирующейся при их записи, и отсутствием ориентирующих слоев.

Заключение

Таким образом, в результате одноэтапного процесса записи с использованием метода поляризационной голографии в ЖК-композитах могут быть сформированы высокоструктурированные поляризационные голографические решётки, оптическими свойствами которых можно управлять электрическим полем, при этом обеспечивается удвоение частоты управляющего напряжения по оптическому отклику. Дифракционная эффективность таких решёток и пороговое напряжение при этом зависят от толщины ЖК-композита и плотности энергии записи самой решетки. Увеличение и того, и другого параметра приводит к увеличению порогового напряжения. Напряжённость электрического поля, при которой происходит переключение поляризационной решётки из дифракционного состояния в прозрачное, с увеличением её периода уменьшается. Измеренные времена включения находились в диапазоне 0,25—0,4 мс. Время релаксации при длительности импульса 1 мс составило величину ~ 2 мс и возрастало с увеличением длительности управляющего импульса.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционных проектов Сибирского Отделения РАН № 30, 36.

Список использованной литературы

1. Crawford G. P., Eakin J. N., Radcliffe M. D., Callan-Jones A., Pelcovits R. A. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 123102.
2. Mazzulla A., Pagliusi P., Provenzano C., Russo G., Carbone G., Cipparrone G. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 2505.
3. Fuh A. Y.-G., Lee C.-R., Cheng C.-T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. Vol. 42. P. 4406.

- ~~~~~
4. *Жаркова Г. М., Стрельцов С. А., Хачатурян В. М. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 1. С. 36.*
 5. *Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с.*
 6. *Wu B.-G., Erdmann J. H., Doane J. W. // Liq. Cryst. 1989. Vol. 5. P. 1453.*
 7. *Жаркова Г. М., Самсонова И. В., Стрельцов С. А. и др. // Оптический журнал. 2008. Т. 75, № 8. С. 48.*

Поступила в редакцию 19.09.2012 г.