

УДК 535.421: 532.783

*Г. М. Жаркова, И. В. Самсонова, В. М. Хачатурян*

**ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИФРАКЦИОННОЙ  
ЭФФЕКТИВНОСТИ ГОЛОГРАФИЧЕСКИ СФОРМИРОВАННЫХ  
ПОЛИМЕРНО-ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЪЕМНЫХ РЕШЕТОК**

**POLARIZATION DEPENDENCE OF DIFFRACTION EFFICIENCY  
OF HOLOGRAPHICALLY FORMED POLYMER-LIQUID CRYSTALLINE  
VOLUME GRATINGS**

Институт Теоретической и Прикладной Механики им. С. А. Христиановича СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

*Проведен анализ факторов, определяющих поляризационную зависимость дифракционной эффективности полимерно-жидкокристаллических объемных решеток, сформированных методом голографии. Сделана оценка вклада компонентов предполимерной композиции на основе акрилатного многофункционального мономера и нематических жидких кристаллов в поляризационную чувствительность сформированных решеток. Показано, что поляризационный контраст, который наблюдается на полимерно-жидкокристаллических решетках, возникает только за счет оптической анизотропии жидких кристаллов и геометрической анизотропии их капель. Исследована поляризованная чувствительность решеток в зависимости от времени засветки, шага решетки и функциональности мономера.*

*The factors of the polarization dependence of the diffraction efficiency of polymer-liquid crystalline volume gratings formed with the holography method have been analyzed. We have estimated the contribution of the components of a pre-polymer composition based on acrylate multi-function monomer and nematic liquid crystals into the polarization sensitivity of the formed gratings. Performed investigation has revealed that the polarization contrast observed on polymer-liquid crystal gratings appears only due to the optic anisotropy of the liquid crystals and geometrical anisotropy of their drops. Gratings' polarization sensitivity has been studied regarding the exposure time, grating spacing and monomer multifunctionality.*

**Ключевые слова:** *поляризационную зависимость, дифракционная эффективность, голография, полимерно-жидкокристаллические объемные решетки, жидкие кристаллы, оптическая анизотропия*

**Key words:** *polarization dependence, diffraction efficiency, holography, polymer-liquid crystalline volume gratings, , liquid crystal, optic anisotropy*

## Введение

Для дальнейшего развития информационных технологий ведутся поиски новых оптических регистрирующих сред на основе высокоструктурированных материалов. В этой связи представляет интерес голографический способ формирования таких материалов [1, 2]. Заметный прогресс достигнут в разработке оптических сред на основе фотополимеризующихся материалов (ФПМ) [2]. В состав ФПМ обычно входят: многофункциональный мономер, фотоинициатор, связующее вещество. Под влиянием света интерференционной картины двух когерентных лазерных пучков происходит сложная радикальная полимеризация, приводящая к неравномерному распределению полимера и формированию дифракционных решеток (голограмм). Возможности применения таких материалов расширяются в случае создания динамических голограмм, способных управлять светом и контролировать его оптические свойства. Объединение возможностей голографической полимеризации материала и полимерно-дисперсных жидких кристаллов позволяет создавать переключаемые голограммы. Этот тип голограмм представляет интерес в области оптической связи и обработки информации [3].

Отличительной особенностью голографических полимерно-жидкокристаллических дифракционных решеток является их поляризационная чувствительность [4, 5]. Иногда это свойство является их недостатком, однако в ряде применений требуются именно поляризационно зависимые решетки. Поэтому важно знать, каким образом процессы, определяющие структуру материала, и компоненты, входящие в предполимерную композицию, влияют на поляризационный контраст дифракционной эффективности (ДЭ) решетки.

В данной работе исследовано влияние состава предполимерной композиции, шага решетки и времени засветки на поляризационные характеристики полимерно-жидкокристаллических решеток.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

### *Приготовление образцов*

Чтобы выяснить роль основных компонентов предполимерной композиции на поляризационные характеристики решетки, методология исследований была направлена на последовательное варьирование компонентов предполимерной (исходной) композиции с целью изменения процесса структурирования композита. Исследовались 3 модельные предполимерные системы. Первая содержала основные компоненты базовой предполимерной (фотополимерной) композиции, без каких-либо дополнительных добавок. В этом случае исследуется поляризационная чувствительность сформированной решетки, образование которой определяется процессами фотополимеризации и диффузии. Вторая – это базовая композиция, в которую вводилась изотропная добавка, поэтому при формировании решетки добавляется процесс фазового разделения компонентов. И, наконец, третья – базовая композиция, содержащая анизотропный нематический жидкий кристалл (НЖК). В этом случае процесс формирования решетки также определяется фотополимеризацией, диффузией и фазовым разделением.

Состав базовой предполимерной композиции: дипентаэритритол пента/гекса акрилат, фотоиницирующая система (краситель – метиленовый голубой, соинициатор – триэтанолламин, растворитель – N-винилпирролидон). Полимеризация предполимерной композиции проводилась облучением белым неполяризованным светом (лампа «Фо-

тон») или интерференционной картиной лазерного излучения, создаваемой двумя пучками с одинаковой поляризацией полупроводникового диода с длиной волны 658 нм. Суммарная плотность мощности в плоскости записи была  $6 \text{ мВт/см}^2$ . Оптимизации состава и параметров засветки с целью увеличения дифракционной эффективности не проводились.

#### *Дифракционные решетки на основе базовой композиции*

Вначале были записаны решетки с периодами 2 и 3 мкм на голографической установке при р-поляризации интерферирующих лучей. Дифракционные характеристики решеток измерялись с использованием полупроводникового лазерного диода ( $\lambda = 0,65 \text{ мкм}$ ) и лабораторного измерительного стенда. Дифракционная эффективность в первом порядке рассчитывалась как отношение интенсивности дифрагированного луча к интенсивности падающего ( $\eta_1$ ). Поляризационный контраст определялся по отношению дифракционных эффективностей соответствующего порядка для s- и p- поляризованного считывающего луча ( $\eta_{1s}/\eta_{1p}$ ). Сформированные решетки для рассматриваемых периодов характеризуются низкой модуляцией показателя преломления между интерференционными полосами, поэтому малы дифракционные эффективности (в первом порядке  $\eta_1 = 0,01 \div 0,05$ ). Величины ДЭ близки для двух ортогональных линейных поляризаций считывающего пучка, поэтому поляризационный контраст составляет  $\sim 1$ .

#### *Полимерные композиты, содержащие изотропную добавку*

Введение изотропной добавки в предполимерную композицию добавляет в сложный процесс образования решетки процесс фазового разделения двух плохо смешивающихся друг с другом фаз. В качестве добавки использовался глицерин, концентрация которого изменялась от 25 до 50 %. В такой концентрации обычно вводятся жидкие кристаллы при формировании голографических полимерно-жидкокристаллических решеток.

При облучении предполимерной композиции, содержащей изотропную плохо растворимую добавку, происходит полимеризация мономера с одновременно протекающим процессом фазового разделения глицерин – полимер. Формирование решеток проводилось облучением предполимерной композиции светом от различных источников. Время экспозиции образцов варьировалось. В результате облучения предполимерной композиции белым светом от лампы с равномерным распределением интенсивности образуется полимерно-жидкокристаллический композит, в котором капли глицерина диспергированы в полимерной матрице. При выбранной концентрации глицерина (30 – 50 %) все сформированные композиты имели подобную морфологию. Типичная структура сформированных композитов, наблюдаемая в поляризационном микроскопе, приведена на рис. 1.

В композитах с 50 % содержанием глицерина размер капель колеблется в пределах 100 – 300 мкм, с 37 % – 50 – 90 мкм. Существенное влияние на размер капель оказывает время экспозиции. Если сравнивать размеры капель при одинаковом содержании глицерина (напр., 37 %), то с увеличением времени экспозиции размер капель уменьшается.

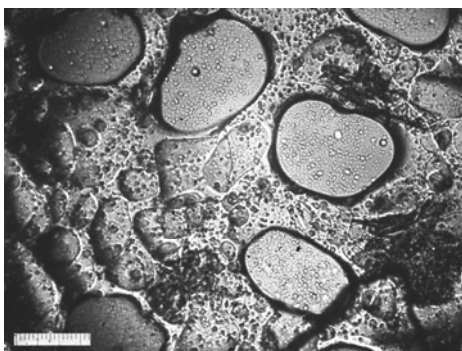


Рис. 1. Структура полимерного композита с глицерином. Облучение лампой «Фотон» 1 минута. Предполимерная композиция с 50 % содержанием глицерина. Поляризаторы параллельны

По рис. 1 видно, что при формировании композита образуются слабо вытянутые капли. Это происходит из-за поверхностного взаимодействия молекул глицерина и стеклянной подложки, на которую наносится предполимерная композиция.

При облучении линейно-поляризованным светом полимеризация проходит так же, как и при облучении белым светом («Фотон»). Размеры и форма капель при одинаковой энергии облучения поляризованным и белым светом совпадают.

При облучении исследованной предполимерной композиции, содержащей от 25 до 50 % глицерина, светом интерференционной картины, решетка не образуется. Очевидно, что при таких концентрациях и типе изотропной добавки первыми начинаются процессы фазового разделения полимер – глицерин и застекловывания. Поэтому подавляется процесс диффузии, и решетка не образуется. В результате геометрическая анизотропия капель глицерина не увеличивается по сравнению с образцами, сформированными при равномерном облучении. Их структуры подобны и не пропускают свет в поляризационном микроскопе при скрещенных поляризаторах, несмотря на некоторую геометрическую анизотропию капель. Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что изотропные компоненты, используемые в предполимерной композиции, в результате процессов, происходящих при их облучении светом, не приобретают анизотропных свойств.

#### *Дифракционные решетки, содержащие нематические жидкие кристаллы*

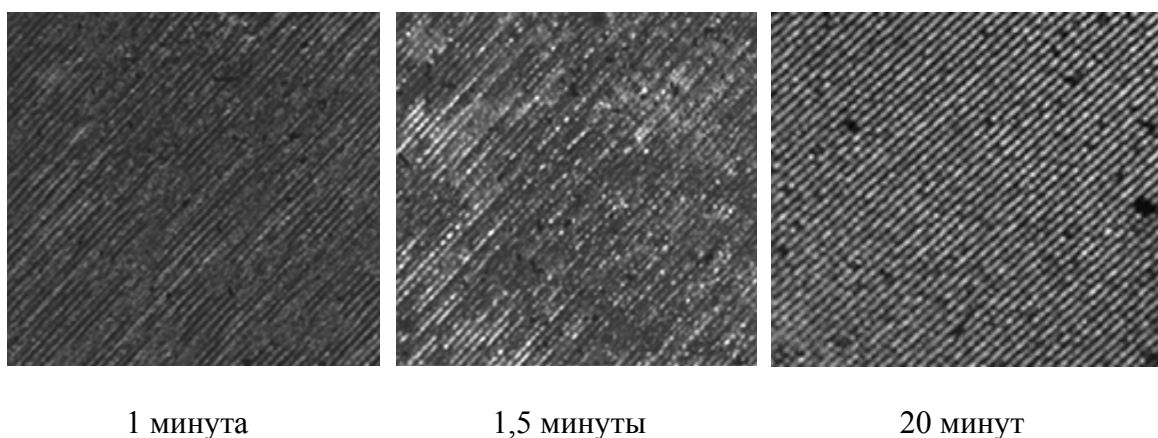
Введение в состав базовой композиции 37 % анизотропных жидких кристаллов приводит к формированию полимерно-жидкокристаллической решетки. В процессе облучения предполимерной композиции, содержащей нематические жидкие кристаллы (НЖК), светом интерференционной картины, происходят следующие процессы [5]. При фотоиницировании предполимерной композиции начинается полимеризация мономера. В результате создается концентрационный градиент, и непрореагировавший мономер начинает диффундировать в области высокой интенсивности света. В то же время НЖК начинают выталкиваться в области низкой интенсивности света. Эти два взаимосвязанных процесса увеличивают концентрацию НЖК в области низкой интенсивности, где начинают расти капли НЖК. В какой-то момент образующаяся полимерная сетка перестает расти, и прекращается рост капель НЖК. В этой точке морфология замораживается. Результатом этих процессов является формирование структуры, состоя-

щей из чередующихся полос, обогащенных либо полимером, либо НЖК. Если не рассматривать влияние исходной концентрации и интенсивности облучения, то конечная морфология определяется относительными скоростями диффузии, фазового разделения и застекловывания.

На скорость диффузии влияет период решетки  $\Lambda$ . Различие в морфологии решеток с отличающимися периодами связано с разными расстояниями, на которых происходит диффузия компонентов. Для записи совершенной решетки необходимо, чтобы время диффузии через пространство, равное  $\Lambda/2$ , было меньше, чем время образования капель, а рост этих капель происходил быстрее, чем скорость застекловывания. Если скорость фазового разделения и застекловывания одного порядка, а диффузия НЖК происходит во время полимеризации до фазового разделения, тогда ожидается рост мелких НЖК-доменов в полосах решетки, обогащенных НЖК. Диффузия оказывает также существенное влияние на анизотропию капель НЖК, которая возникает не только за счет эффектов поверхностного взаимодействия предполимерной композиции и стекла, на котором формируется решетка.

Таким образом, оптические свойства полимерно-жидкокристаллических решеток зависят от многих факторов.

На рис. 2 представлены изображения полимерно-жидкокристаллических решеток в поляризованном свете в зависимости от времени их формирования. С увеличением времени облучения растет «просветление» НЖК-содержащих полос решетки, т. е. увеличивается доля НЖК в них. При этом НЖК находится в ориентационно упорядоченном состоянии.



1 минута

1,5 минуты

20 минут

Рис. 2. Влияние времени экспозиции на структуру полимерно-жидкокристаллических решеток с периодом 3 мкм, сформированных на предполимерной композиции 1.  
Поляризаторы скрещены

Сформированные решетки характеризуются поляризационной зависимостью их дифракционных эффективностей. Поляризационный контраст зависит от периода решетки, времени экспозиции, состава композиции и составляет величину  $4\div 8$  (табл. 1).

Таблица 1

**Поляризационные зависимости ДЭ в первом порядке для решеток с периодом 3 мкм, сформированных из исходных композиций разного состава, от времени экспозиции**

Время экспозиции, минуты	1		1,5		2		5		20	
	s	p	s	p	s	p	s	p	s	p
ДЭ, отн. ед. (поляризация считывающего луча)										
Композиция 1	0,17	0,04	0,26	0,03	0,29	0,04	0,31	0,05	0,36	0,05
Композиция 2	0,04	0,01	0,11	0,02	0,19	0,03	0,35	0,04	0,43	0,05
Композиция 3	0,01	0,01	–	–	0,02	0,03	0,1	0,01	0,19	0,01

Таким образом, поляризационная зависимость ДЭ решеток определяется присутствием в решетке анизотропных НЖК. Если вместо использованных кристаллов типа VL038 ( $\Delta n = 0,27$ ) в композиции 1 в предполимерную композицию вносятся НЖК с меньшей оптической анизотропией, например, эвтектическая смесь 1282 ( $\Delta n = 0,17$ ) – композиция 3, то величина ДЭ заметно падает. В тоже время сделать определенный вывод о соотношении ДЭ для s- p- поляризованного света не удастся из-за малых величин ДЭ (композиция 3). С уменьшением оптической анизотропии НЖК поляризационная анизотропия сформированной решетки уменьшается. При небольших временах облучения соотношение ( $\eta_{1s}/\eta_{1p}$ ) падает до 1. Однако поляризационная чувствительность решеток зависит не только от оптической анизотропии НЖК, но и от количества жидких кристаллов, которые концентрируются при экспозиции предполимерной композиции в полосах низкой освещенности в результате процессов фазового разделения и диффузии. Соотношение скоростей фазового разделения и диффузии можно менять разными способами. Например, скорость диффузии можно варьировать, изменяя функциональность использованного высоко функционального мономера путем добавки в композицию мономера низкой функциональности. Введение 7 % монофункционального мономера в состав предполимерной композиции (состав 2) приводит к понижению объемной доли НЖК в полосах, обогащенных НЖК. Такие изменения вызываются тем, что добавка снижает окончательную плотность сшивания сетки и уменьшает упругие силы, которые выталкивают НЖК из полимерной фазы. При небольших временах облучения это приводит к уменьшению дифракционной эффективности и ее поляризационной зависимости. С увеличением времени экспозиции дифракционные эффективности решеток выравниваются. Поляризационная чувствительность решеток практически одинаковая.

Второй путь изменения скорости диффузии компонентов – изменение периода решетки. С увеличением периода решетки увеличивается расстояние, на котором происходит диффузия компонентов исходной композиции. Во многих системах при больших периодах времени недостаточно для диффузии жидких кристаллов в полосы низкой интенсивности света. В результате часть жидких кристаллов задерживается в полимерных слоях, и качество дифракционной решетки ухудшается – снижается дифракционная эффективность решетки. Одновременно с уменьшением времени диффузии должна уменьшиться и геометрическая анизотропия капель. Указанные факторы приводят к понижению поляризационной чувствительности дифракционной эффективности (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость поляризационного контраста ДЭ ( $\eta_{1s}/\eta_{1p}$ ) для первого порядка от времени экспозиции для различных периодов решетки

Время экспозиции, минуты	1		5		20	
	2	3	2	3	2	3
Период решетки, мкм						
Композиция 1 ( $\eta_{1s}/\eta_{1p}$ )	7,3	4,2	8,8	6,2	9,4	7,2

Поляризационная анизотропия решеток зависит не только от анизотропии НЖК, но и от ориентации НЖК-капель относительно вектора решетки. По соотношению  $\eta_{1s} > \eta_{1p}$  можно заключить, что капли НЖК в исследованных решетках в основном ориентированы тангенциально в плоскостях решетки. Поляризационный контраст ДЭ зависит в значительной степени от однородности ориентации НЖК-капель в этих плоскостях относительно поляризации тестирующего луча. В свою очередь, ориентация НЖК-капель в решетке определяется составом предполимерной композиции (полимером, который образуется в результате фотополимеризации, и используемыми НЖК), динамикой процессов, происходящих при формировании решетки, а также поляризационным состоянием лучей во время записи решетки. Чтобы установить ориентацию капель в конкретных системах требуются специальные исследования.

### Заключение

Выполнен анализ факторов, определяющих поляризационную зависимость дифракционной эффективности полимерно-жидкокристаллических решеток, сформированных методом голографии. Сделана оценка вклада компонентов предполимерной композиции на поляризационную анизотропию решеток.

Показано, что структуры, сформированные на базовой композиции на основе акрилатных мономеров, при их фотополимеризации светом с однородным и неоднородным распределением интенсивности не обладают поляризационной зависимостью их оптических свойств. Поляризационный контраст, который наблюдается на полимерно-жидкокристаллических решетках, возникает только за счет оптической анизотропии жидких кристаллов и геометрической анизотропии их капель. Изменения свойств НЖК, функциональности мономера, периода решетки приводят к изменению дифракционной эффективности решеток и их поляризационной чувствительности. Уменьшение функциональности мономера и увеличение шага решетки приводит к понижению поляризационной чувствительности дифракционных решеток. Выполненные исследования показали, что, меняя состав предполимерной композиции и параметры решетки, можно управлять как дифракционной эффективностью решетки, так и ее поляризационной чувствительностью.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 8 «Разработка методов получения новых химических веществ и создание новых материалов» и интеграционных проектов СО РАН № 17 и 33.*

### Список литературы

1. Шелковников В. В., Пен Е. Ф., Васильев Е. В., Твердохлеб П. Е. // Сб. трудов Всерос. семинара «Юрий Николаевич Денисюк – основоположник отечественной голографии». М.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2007. С. 241 – 261 .
2. Барачевский И. А. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 3. С. 165 – 176.
3. Bunning T. J. Natarajan L. V., Tondiglia V. P., Sutherland R. L. // Annu. Rev. Matter. Sci. 2000. Vol. 30. P. 83 – 115.
4. Жаркова Г. М., Самсонова И. В., Стрельцов С. А. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 3. С. 45 – 58.
5. Rogue R. T., Sutherland R. L., Schmitt M. G. et al. // Applied spectroscopy. 2000. Vol. 54. № 1. P. 12A – 28A.

Поступила в редакцию 6.03.2008 г.