

УДК 681.7.064.844, 544.252.2, 544.252.4

В. М. Козенков¹, В. В. Беляев^{2,3}, Д. Н. Чаусов^{2,4}

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛЯРИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ФОТОАНИЗОТРОПНЫХ МАТЕРИАЛОВ: СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ

¹ АО НПО «Криптен», ул. Приборостроителей, д. 2, 141980 Дубна, Россия

² Московский государственный областной университет,
ул. Радио, д. 10А, 105005 Москва, Россия

³ Российский университет дружбы народов (РУДН),
ул. Миклухо-Маклая, д. 6, 117198 Москва, Россия

⁴ Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, д. 38, 119991 Москва, Россия

E-mail: vic_belyaev@mail.ru

Выполнен обзор патентной и научно-технической литературы по технологии и свойствам тонкопленочных (несколько мкм) линейных и циркулярных поляризаторов, а также картинных поляризационно-оптических структур, основанных на разных физических принципах (дихроизм поглощения, анизотропная люминесценция, двойное преломление, отражение и рассеяние) и использующих разнообразные вещества: лиотропные и термотропные жидкие кристаллы, фотоанизотропные материалы, материалы, проявляющие эффект анизотропного светорассеяния или анизотропную флуоресценцию, и ряд других сред.

В результате сделан вывод, что наибольший практический интерес применения таких поляризаторов для устройств отображения и анизотропных оптических средств защиты разнообразных изделий от подделки и идентификации представляют поляризаторы и картинные поляризационно-оптические структуры на основе лиотропных жидких кристаллов, фотоанизотропные материалы на основе фотохимически стабильных веществ и сред на основе анизотропной люминесценции.

Ключевые слова: тонкопленочные поляризаторы, термотропные жидкие кристаллы, лиотропные жидкие кристаллы, анизотропная люминесценция, двулучепреломление, фотоориентация, флуоресценция.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.3.6

V. M. Kozenkov¹, V. V. Belyaev^{2,3}, D. N. Chausov^{2,4}

THIN FILM POLARIZERS BASED ON LYOTROPIC LIQUID CRYSTALS AND PHOTOANISOTROPIC MATERIALS: PROPERTIES AND TECHNOLOGIES

¹Kripten, 2 Priborostroiteley St., Dubna, 141980, Russia

²Moscow Region State University, 10A Radio St., Moscow, 105005, Russia

³RUDN University, 6 Miklukho-Maklay St., Moscow, 117198, Russia

⁴A.M. Prokhorov General Physics Institute of RAS, 38 Vavilov St., Moscow, 119991, Russia

E-mail: vic_belyaev@mail.ru

The review of patents and scientific papers presents technology and properties of thin film (of few μm thickness) linear and circular polarizers as well as patterned optical polarization structures based on different physical effects (absorption dichroism, anisotropic luminescence, birefringence, reflection and scattering). Various substances are used for this purpose: lyotropic and thermotropic liquid crystals, photoanisotropic materials, anisotropic scattering or anisotropic fluorescent materials and other media.

The greatest interest from the practical application point of view for displays and elements for information protection are polarizers and patterned structures based on lyotropic liquid crystals as well as photoanisotropic materials based on photochemically stable substances and anisotropic luminescence media.

Key words: *thin film polarizers, thermotropic liquid crystals, lyotropic liquid crystals, luminescence anisotropy, birefringence, photoalignment, photoluminescence.*

Введение

В настоящей работе проводится аналитический обзор патентной и научно-технической литературы по созданию других поляризационно-оптических структур, пригодных для использования в тонкопленочных анизотропно-оптических средствах. Основное внимание в этой части уделено структурам на основе различных видов жидких кристаллов.

В настоящее время существует достаточно большое количество работ по созданию тонкопленочных поляризационно-оптических структур, перспективных для использования в различных областях техники, например в системах отображения и обработки информации на основе жидких кристаллов, и основанных на различных физических и/или физико-химических принципах их формирования.

В данном разделе рассматриваются существующие и перспективные структуры, наиболее пригодные для создания принципиально новых поляризационно-оптических элементов и средств защиты информации. К таким, в первую очередь, относятся структуры с использованием лиотропных жидкокристаллических материалов, выполненных в виде тонкопленочных поляризационных пленок.

Особый интерес для этих применений представляет технологическое направление, связанное с использованием фотоанизотропных материалов на основе фотофизически поляризационно-чувствительных, но фотохимически стабильных [1] (в отличие от фотохимически активных поляризационно-чувствительных (на основе эффекта Вейгерта) [2]) материалов.

Кроме того, крайне перспективны фотоанизотропные молекулярные структуры, проявляющие эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии (и, как результат, фотоиндуцированной молекулярной упорядоченности на их поверхности), основанные на фотофизических и фотохимических процессах и используемые в качестве фотоориентантов лиотропных и термотропных жидких кристаллов [3].

Также в данном обзоре представлен анализ ряда опубликованных за последние два десятилетия научных работ и патентов по разработке тонкопленочных поляризаторов, работающих на других физических принципах, таких как поляризационно-анизотропное светорассеяние, дифракция, интерференция, линейное двулучепреломление и поляризованная люминесценция.

2. Поляризаторы на основе жидкокристаллических структур

К жидкокристаллическим относятся вещества, которые при определенных условиях способны образовывать жидкокристаллическую (ЖК) фазу, при которой они обладают свойством растекания по поверхности или в объеме, как обычные изотропные жидкости, но при этом обладают и многими анизотропными свойствами, в частности, оптической анизотропией, подобно твердотельным кристаллам.

Жидкие кристаллы (ЖК) делятся на два основных класса: термотропные ЖК (ТЖК) и лиотропные ЖК (ЛЖК). В свою очередь они также делятся на ряд подклассов.

К ТЖК относятся низко- или высокомолекулярные вещества, способные образовывать ЖК-фазу в определенном температурном интервале, переходя при нагреве последовательно от твердых кристаллических структур к изотропной жидкости через ЖК-состояние. При этом необходимость наличия растворителя в такой системе отсутствует. К ЛЖК относятся органические вещества, молекулы или фрагменты молекул которых имеют плоское или палочкообразное строение и способны образовывать лиотропную ЖК-фазу в определенных растворителях при определенном диапазоне концентраций последних и температурном диапазоне.

Жидкие кристаллы являются классом органических соединений, которые являются жидкостью с анизотропной ориентационной, слоистой (*lamellar*), спиральной (*helical*) или колончатой (*columnar*) структурой на молекулярном уровне. Если эти ориентированные молекулярные структуры могут быть «заморожены» с переходом в твердотельное состояние, то сформированные из них твердотельные «стеклообразные ЖК» (СтЖК) с высокой ориентационно-молекулярной упорядоченностью в слое весьма привлекательны для многих оптических и оптоэлектронных применений, в том числе для создания новых поляризационно-оптических средств защиты информации.

Однако многие существующие ЖК-структуры, особенно низкомолекулярные ТЖК, оказываются не в состоянии сохранять молекулярно-ориентированное состояние при «охлаждении» и имеют тенденцию формировать поликристаллические пленки, которые рассеивают свет. Тем не

менее в последние годы достигнуты достаточно успешные научные и технологические результаты для создания таких высокоупорядоченных СтЖК.

Далее приводится анализ ряда таких разработок с использованием исходно «классических» лиотропных и термотропных ЖК-структур.

2.1. Лиотропные жидкокристаллические структуры

В настоящее время известно большое количество патентной и научно-технической литературы, где описаны составы, методы нанесения, свойства и применения твердотельных тонкопленочных поляризаторов и устройств на их основе с использованием ЛЖК. В частности, разработкой таких поляризаторов усиленно занимаются ГНЦ «НИОПиК» (Россия) и японская фирма *Nitto Co.* Много лет подобными работами занимались в компании *OPTIVA (USA)*, созданной выходцами из России (Зеленоград). Подобные работы ведутся в Институте физики НАН Украины (Киев), Исследовательском центре «Контакт» (Москва) [4, 5] и др.

Поляризаторы поглощающего типа

Подобные поляризаторы, а также анизотропные фазосдвигающие слои, как правило, получают из водных или водно-органических растворов веществ, предпочтительно состоящих из молекул дискообразной формы, проявляющих лиотропные жидкокристаллические свойства и образующих в растворе, как правило, анизотропные молекулярные структуры типа «спагетти» с аспектным отношением более 100 [6] и другие аналогичные образования.

Такие лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) (*Lyotropic Liquid Crystals (LLCs)*) обычно образуются амфифильными материалами (сурфактантами) с молекулами, имеющими полярную (гидрофильную) головку и неполярный (гидрофобный) алифатический хвост. Другой разновидностью являются лиотропные хромонные ЖК (ЛХЖК) (*Lyotropic Chromonic Liquid Crystals (LCLCs)*), молекулы которых по своей структуре отличны от молекул обычных ЛЖК (они обычно имеют более жесткую планко- или дискообразную форму, чем более гибкие палочкообразные молекулы обычных ЛЖК [7–10]). Оба типа ЛЖК могут быть использованы как наноразмерные внутренние E-типа поляризаторы и фазосдвигающие слои (с величиной

двулучепреломления от 0,3 до 0,8 в спектральной области 380–900 нм, где они прозрачны [6, 11]), в жидкокристаллических дисплеях вместо традиционных йодированных поляризаторов [12].

В [10, 11, 13–24] с использованием ЛЖК первого типа получены сверхтонкие (0,2–2,0 мкм), цветные и нейтральные (серые), термостабильные (до 370 °С) и светостойкие (5–8 баллов по восьмibalльной шкале) дихроичные поляризующие пленки на основе, например, 3-хлориндантрон-4,4'-дисульфокислоты (сульфированного «индантрона») [14] и других красителей типа сульфокислоты азо- или полициклических соединений [17] или их солей [25], хризофенина и бензопурпурина [26] с достаточно хорошими поляризационными характеристиками (**E_p** порядка 0,8–0,9, **T** порядка 0,35–0,42, **S** не менее 0,8, **Kd** в пределах 28 и **V** не менее 96,2 % (см. определения параметров в [27]).

При этом дополнительная обработка полученных из ЛЖК твердотельных поляризаторов позволяет изменять их спектральные характеристики с сохранением поляризационных параметров. Так, поляроидные пленки на основе хризофенина исходно имеют желтый цвет, но при их выдержке в парах соляной кислоты в течение 5 мин с последующим прогревом при 120 °С в течение 15–20 мин они приобретают коричневую окраску [26].

Дихроичные вещества этого класса ЛЖК могут иметь максимум кривой поглощения в областях спектрального диапазона: видимой (400–700 нм) и/или УФ (200–400 нм), а также в ИК (0,7–13 мкм) [18]. Пленки на основе УФ-поглощающих и прозрачных в видимой области спектра веществ можно использовать для получения латентных (скрытых) изображений подобно описанным в [28] с поляризационным считыванием или в качестве твердотельных тонкопленочных (в том числе, четвертьволновых) фазовых пластинок, а ИК-поглощающие вещества обеспечивают величину параметра порядка **S** не менее 0,85 и пригодны при использовании анизотропных машиночитаемых методов считывания латентных изображений.

Подобные поляроиды представляют собой ориентированный в определенном направлении молекулярно упорядоченный слой красителя, в котором плоскости молекул и дипольные моменты оптического перехода однородно ориентированы относительно направления, которое задается либо поверхностной анизотропией подложки, либо направлением механической ориентации [21].

Поскольку молекулы дихроичного вещества или их фрагменты имеют плоское строение, по крайней мере, часть полученной из них твердотельной поляризационной пленки имеет при этом кристаллическую структуру [18]. При этом плоскости всех молекул преимущественно параллельны друг другу и ось поляризации поляризатора направлена перпендикулярно плоскостям молекул. Кристаллическая структура такой твердотельной пленки из лиотропного ЖК представляет собой трехмерную кристаллическую решетку с триклинной, моноклинной или ромбической симметрией [18].

В качестве дихроичных веществ могут быть использованы водорастворимые флуоресцентные отбеливатели, поглощающие в спектральной области 200–400 нм, пригодные для формирования флуоресцентных поляроидов, описанных ниже, а также другие бесцветные органические вещества, например динатрий-хромогликат [18, 21]. Для видимой спектральной области (400–700 нм) с одновременным поглощением в УФ-диапазоне могут быть использованы азокрасители, а также полициклические красители, в частности, продукты сульфирования красителей «индантрон» как в виде свободных сульфокислот, так и в виде солей с одновалентными катионами, в частности, с катионами щелочных металлов или катионом аммония [16, 18].

Для получения органических солей красители могут быть выбраны из класса: сульфокислоты производных индантрона, производных симметричных дифенилдиимидов и т.д. [29]. Как правило, концентрация красителей в лиотропной композиции составляет от порядка 1–8 до порядка 20 весовых процентов, а само лиотропное состояние существует в зависимости от компонентного состава, как правило, в пределах от 5 до 70 °С [25, 26, 30].

ЖК-стабильность в широкой области концентраций, температур и значений pH позволяет реализовать радикально разные методы ориентации лиотропных ЖК [25]. В то время как в низкомолекулярных термотропных ЖК ориентированное состояние быстро исчезает при устранении, например, сдвиговых сил, в лиотропных ЖК фиксация ориентированного состояния сохраняется в течение достаточно длительного времени вследствие их высокой вязкости. В результате возможно получение высокой оптической анизотропии в слое путем испарения растворителя и его последующего перехода в твердотельное состояние.

Скорость сушки исходно изотропного раствора на подложке является важным фактором. Быстрая сушка приводит к вскипанию раствора, а излишне медленная вызывает кристаллизацию, в результате чего лиотропная ЖК-фаза не успевает формироваться совсем или существует только в коротком временном интервале [25]. В результате может проявиться неоднородность свойств по площади, обусловленная разнотолщинностью слоя и наличием зон разориентации и микродефектов, возникающих в результате процессов микрокристаллизации при удалении растворителя после нанесения слоя на поверхность подложки [21].

Как правило [16], в состав исходных лиотропных композиций, используемых для последующего приготовления тонкопленочных твердотельных поляризаторов, кроме вышеуказанных и других анизотропных веществ, растворенных в воде и/или смешивающихся с ней низкомолекулярных растворителях (ацетон, спирты, диоксан, метанол, бутанол, диглим, целлозольв и другие), входят антиоксиданты (например, фенилглицин, гидрохинон) и/или ингибиторы (например, 2,6-ди(трет-бутил)фенол), и/или поверхностно-активные вещества, и/или пленкообразующие вещества. Поверхностно-активные (например, Тритон, додецилсульфонат натрия) и пленкообразующие вещества обеспечивают смачиваемость подложки, в то время как антиоксиданты и ингибиторы повышают химическую стабильность к действию адгезивных слоев и лаков [22, 25].

Введение в состав композиции низкомолекулярных органических растворителей типа ацетона, спиртов или диоксана, понижающих вязкость композиций, обеспечивает малую толщину и равномерность нанесения исходных лиотропных композиций и, соответственно, получаемых из них твердотельных поляризующих структур.

Растворы органических солей дихроичных анионных красителей дополнительно могут содержать, помимо смешивающихся с водой органических растворителей, анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), связующие и пленкообразующие реагенты, в качестве которых могут быть использованы поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиакриловая кислота и ее эфиры, полиакриламид, полиэтиленоксид и так далее [29]. Кроме того, для повышения устойчивости растворы органических солей дихроичных анионных красителей могут содержать

гидротропные добавки из ряда амидов, например ДМФ и т.д. [29].

Приблизительный состав лиотропной композиции обеспечивается при следующем соотношении компонентов, (масс) [16]:

- одно или несколько (смесь) пленкообразующих анизотропных веществ – 5,0–20,0;
- смешивающиеся с водой низкомолекулярные органические растворители – 0,1–9,0;
- антиоксиданты и/или ингибиторы – 0,01–1,0;
- ПАВ – 0,15–2,0;
- вода – остальное.

Основной целью получения оптимальной композиции являются:

– обеспечение существования стабильного лиотропного ЖК-состояния (нематической, гексагональной фаз и/или их смеси) в широком интервале концентраций, температур, значений pH, что позволяет наносить поляроидные слои на любую поверхность без предварительной ориентации, например, за счет натирания [16];

– совместить в одну стадию ориентирующее воздействие с нанесением вещества;

– использовать любое типовое оборудование для получения равномерных покрытий. При этом формирование поляризационной пленки может производиться любым ориентирующим способом, например механическим сдвигом в потоке, поливом.

Водные или водно-органические растворы дихроичных анионных красителей приготавливаются либо постепенным увеличением концентрации разбавленных растворов красителя (например, с помощью испарения или мембранной ультрафильтрации), либо путем растворения сухого красителя в соответствующем растворителе (вода, смесь воды со спиртами, биполярными апротонными растворителями типа ДМФ или ДМСО, целлозольвами, этилацетатами и другими смешивающимися с водой растворителями) до необходимой концентрации от 1 до 30 % [26, 29].

Для нанесения лиотропных композиций в исходно жидкокристаллическом или изотропном состоянии можно использовать практически любое (типовое) поливочное оборудование. Например, возможно нанесение слоев полиграфическими методами в виде рельефной или глубокой (*intaglio*) печати, установками флексопечати, многовалковой печати, плоскощелевой печати, с использованием установок лакокрасочной промышленности и т.д. [29].

Предложенные в [16] композиции позволяют формировать поляроиды не только на гидрофильных, но и на гидрофобных подложках (пластинках монокристаллического кремния, силикатного и органического стекла, на полимерных полиэфирных, полиамидных, поликарбонатных и т. п. пленках), в виде цветных, сверхтонких (0,1–5,0 мкм) и термостабильных (до 350 °С) слоев [16]. Считается, что практически все полимерные пленки, используемые в качестве подложки для ЛЖК поляризаторов, имеют пропускание более 90 %, определяемое показателем преломления. Слои на основе ПММА и ПВХ имеют наиболее низкие потери на отражение.

Перед нанесением слоев полимерные пленки обрабатываются 3–5 % водным раствором *Triton X-207* или *Triton N-101* [31] с последующим споласкиванием в проточной воде. Для повышения адгезии слои предварительно обрабатываются в течение 5–8 с коронным разрядом, что обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности в течение не менее одного часа. Нанесение поляризующих слоев осуществляется при температуре 20–25 °С. При нанесении композиций в жидкокристаллическом состоянии, в отличие от изотропного состояния, не требуется какая-либо подготовка поверхности подложки для придания ей анизотропных свойств.

Ориентированные слои могут получаться под действием сдвигового усилия с помощью фильеры или ракеля в виде ножевого или цилиндрического типа. При формировании поляризаторов в качестве дополнительного ориентирующего воздействия могут быть использованы магнитные, электромагнитные и электростатические поля, не требующие быстрого формирования поляризующих слоев.

Считается, что способ ориентации, основанный на механическом упорядочении ЛЖК, например, с помощью *Meyer rods* (*Paul N. Gardner Company, Inc.*) [32], является более эффективным способом для создания молекулярной упорядоченности красителей, находящихся в ЖК-состоянии, по сравнению с влиянием поверхностной анизотропии.

В [25] приведены различные способы нанесения лиотропных композиций в ЖК-состоянии на жесткие и гибкие (полимерные) подложки, в том числе методом «*roll-to-roll*» технологии. Там же

приведен пример получения циркулярно поляризующих поляроидов с четвертьволновым фазосдвигающим полимерным слоем.

После нанесения сформированную пленку сушат при температуре 20–80 °С, предпочтительно обдувая воздухом или иным инертным газом. Для обеспечения химической устойчивости полученных таким образом твердотельных поляризующих покрытий к действию клеев и лаков в состав исходных лиотропных композиций вводят добавки антиоксидантов и ингибиторов [16].

В ряде случаев для повышения механической прочности и придания таким твердотельным поляризующим слоям водонерастворимого состояния и устойчивости к другим растворителям и к теплу их обрабатывают в растворах би- или тривалентных солей металлов (например, BaCl_2 , CaCl_2 , AlCl_3) или солей тетраалкиламмония (например, бензил-диметил-цетиламмония хлорид) [33]. Солевые растворы, которые образуют комплексные соединения, готовятся хорошо известными способами. Обработка осуществляется погружением подложки с поляризующим слоем в раствор с последующим споласкиванием в чистой воде. Кристаллическая структура и параметры поляризаторов при этом не изменяются [18].

Другой метод придания твердотельным поляризующим слоям водонерастворимого состояния и устойчивости к другим растворителям и к теплу осуществляется путем введения в состав лиотропной композиции специальных сшивающих веществ, обеспечивающих «квазиполимеризацию» дихроичных красителей путем термического нагрева или УФ-облучения твердого слоя. В качестве таких сшивающих агентов (веществ) могут быть использованы диамины, которые взаимодействуют с карбоксилатными функциональными группами красителя с образованием сшитых структур. Подходящими диаминами для образования сшитых структур могут быть, например, этилендиамин, 2,2-диметил-1,3-пропандиамин дигидрохлорид и другие производимые, например *Huntsman Chemical Company* [34].

В качестве защитных слоев с показателем преломления в пределах 1,5 могут использоваться лаки на основе неполярных органических алифатических или ароматических лаков, например коммерческий акрилат-уретановый лак *Glasureit*, *BASF* (90 °С в течение 1 часа) [12].

Раствор ЛЖК в изотропном состоянии может наноситься на предварительно молекулярно-ориентированную поверхность подложки, например, методом механического натирания. При последующем частичном испарении растворителя слой переходит в нематическую ЖК-фазу под влиянием анизотропии поверхности подложки. При дальнейшем испарении остаточного растворителя в контролируемых условиях, предотвращающих разориентацию, на поверхности подложки образуется твердая, молекулярно-ориентированная поляризующая свет пленка, состоящая из параллельно расположенных и ориентированных в одном направлении молекул дихроичного вещества.

Одним из перспективных методов ориентации ЛЖК является метод фотоориентации, широко используемый для ориентации ТЖК [3]. Его использование для ориентации ЛЖК позволяет контролировать как анизотропию самих ЛЖК, так и твердых слоев красителей на их основе. По сравнению с ориентацией ЛЖК в механическом сдвиговом потоке этот метод позволяет получать микрокартинные поляроидные элементы в одном слое с заданной ориентацией оптической оси в каждом из них. При этом достигаются высокие значения дихроичного и контрастного отношения, а также степени поляризации (18; 0,85 и 0,91, соответственно). Такие оптические элементы могут быть с успехом использованы для получения бинокулярных стереоскопических изображений [35–39]. Такие поляризующие покрытия, кроме того, могут быть использованы одновременно и как ориентирующие слои по отношению к термотропным ЖК.

Основным недостатком является неоднородность свойств по площади, обусловленная разнотолщинностью и наличием зон разориентации и микродефектов, что является образованием слишком крупных молекулярных комплексов при получении лиотропной ЖК-фазы. Это приводит к дальнейшей агрегации с выпадением красителя в осадок. Процесс кристаллизации неорганических солей используемых красителей может усиливаться при введении в ЛЖК композиций различных технологических добавок (ПАВ, ингибиторы и др.). Образующиеся при этом микрокристаллики являются причиной не только разнотолщинности поляризационной пленки, но и возникновения зон разориентации, что в сочетании с рассеянием света на микрокристаллических дефектах поляроидов приводит к снижению их поляризационной эффективности.

В [40] предложен способ получения устройств различного назначения, которые используют анизотропные пленки на основе лиотропных веществ в виде поляризаторов, фазовращающих слоев и других, а также технология получения покрытий с анизотропными свойствами электрической проводимости, магнитных свойств, теплопроводностью и других свойств. Метод включает формирование анизотропных кристаллических пленок на рецепторной пластине практически любой формы и кривизны поверхности и ее шероховатости путем их переноса с донорной пластины при сохранении анизотропных оптических свойств после переноса. Метод позволяет формировать многослойные анизотропные структуры и цветные изображения. В [41] предложен эпитаксиальный способ получения анизотропных структур из паровой или жидкой фазы с использованием ЛЖК.

В заключение данного раздела следует отметить, что тонкопленочные поляроиды на основе веществ, проявляющие свойства лиотропных ЖК, имея хорошие поляризационные характеристики и высокую термо- и светостойкость, а также простую технологию их массового производства, являются перспективными объектами для создания новых поляризационно-оптических средств защиты информации. Кроме того, лабораторные образцы ГНЦ «НИОПиК» сохраняют свои оптические свойства в течение более 15 лет при хранении в естественных (комнатных) условиях.

Для окончательного решения о перспективности их применения как материалов для средств защиты, целесообразно провести испытания образцов, подвергшихся обработке в растворах солей металлов на влаго- и химическую стойкость по методикам ГОЗНАКа и найти перспективные методы улучшения этих параметров, например, с помощью нанесения дополнительных защитных слоев.

Поляризаторы типа интерферометра Фабри – Перо поглощающего типа

В [42] предложен дихроичный поляризатор, выполненный в виде интерферометра Фабри – Перо, в котором между частично отражающими слоями расположен твердотельный слой молекулярно-ориентированных поглощающих веществ, проявляющих лиотропные жидкокристаллические свойства. При этом в результате многолучевой интерференции на выходе такого дихроичного поляризатора в зависимости от толщин и материалов

слоев, из которых он состоит, могут быть получены поляризационно-зависимые как интерференционные максимумы, так и минимумы, а также промежуточные значения интенсивности.

В качестве дихроичных красителей или пигментов могут быть использованы вещества из классов полициклических соединений, периновых, антрахиноновых, индигоидных или азо-красителей, гетероциклических производных антрацена, ароматических гетероциклических соединений, в том числе с люминесцентными свойствами [43]. В частности, могут быть использованы промышленно выпускаемые красители, такие как Прямой желтый светопрочный О, С. I. Прямой желтый 73, Кислотный ярко-синий антрахиноновый, С. I. 43320 Кислотный ярко-синий, Активный ярко-голубой, Активный желтый 13-181, С. I. 14865 Кислотный черный 3М, Кислотный ярко-красный антрахиноновый Н8С, С. I. Прямой красный 48, С. I. Активный желтый 1, С. I. Кислотный желтый, С. I. Прямой синий 18, С. I. Прямой фиолетовый 88, С. I. Прямой фиолетовый 56 и др. [21, 29]. Химия многих водорастворимых красителей, пригодных для приготовления лиотропных композиций, описана в [44].

Поляризатор может быть выполнен многослойным, причем, по крайней мере, один анизотропно поглощающий слой может состоять из нескольких фрагментов произвольной формы, отличающихся цветом и (или) направлением вектора поляризации [45] или как циркулярный поляризатор [21, 29, 46–48].

Отражающие покрытия могут быть выполнены как из металла (Al, Ag и т. д.), так и в виде многослойных диэлектрических зеркал из чередующихся слоев материалов с высоким и низким показателями преломления (TiO_2 , MgO , ZnS , ZnSe , ZrO_2), а также содержащими криолит и полимеры в качестве материалов с высоким показателем преломления, SiO_2 , Al_2O_3 , CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , AlN , BN или полимеры в качестве материалов с низким показателем преломления.

Возможен и двухслойный вариант с двумя анизотропными слоями, когда один показатель преломления дихроичного слоя максимально отличается от одного показателя преломления двулучепреломляющего слоя, а другой показатель преломления дихроичного слоя совпадает или максимально близок со вторым показателем преломления двулучепреломляющего слоя [46].

Фотонные непоглощающие поляризаторы

Многослойная интерференция широко используется в оптической индустрии для неполяризованного света. В [5, 49–51] предложены способы использования интерференции для получения непоглощающих поляризаторов, основанные на применении многослойных структур из оптически анизотропных материалов с высокой оптической анизотропией и с четвертьволновой оптической толщиной (фазовой задержкой) каждого из слоев, которая соответствует физической толщине слоя, например, в 80 нм для длины волны 550 нм (зеленый свет).

Такая многослойная структура ведет себя как одномерный фотонный кристалл с фотонной полосой пропускания (ФПП) в пределах, например, от 440 до 630 нм (в случае, если такой поляризатор представляется в виде блоковой, многослойной структуры) для определенного состояния поляризации падающего на нее света. При этом в пределах спектральной области ФПП одна поляризационная составляющая отражается, в то время как другая составляющая с ортогональной поляризацией проходит. Примеры этого приведены в [27].

Для реализации подобного поляризатора используется многослойная структура, состоящая из негативного А-двулучепреломляющего в плоскости анизотропных слоев материала и негативного С-двулучепреломляющего материала в плоскости изотропных слоев.

Тонкопленочные двулучепреломляющие пленки А-типа получены из прозрачного двулучепреломляющего материала *A02V-G* [4], разработанного фирмой *Crysoptix* на основе водорастворимых гетероциклических соединений, включающих ароматические молекулярные основы с полярными функциональными группами. Они прозрачны в видимой области спектра с величиной ДЛП порядка 0,32. Для получения четвертьволновой фазовой задержки в слое он должен иметь толщину порядка 60–90 нм.

Тонкопленочные двулучепреломляющие пленки С-типа *CN-LT-2000 TBF TM*, разработанные фирмой *Crysoptix*, основаны на использовании блоксополимера производных сульфированного бензидин фталимида. При сушке водного раствора молекулы выстраиваются в плоскости подложки, причем их длинная ось параллельна этой плоскости без какого-либо предпочтительного направления.

При формировании фазовых пластин не требуются какие-либо специальные условия сушки слоев, после чего производится их дополнительная обработка для придания свойства нерастворимости в воде. Слои могут наноситься обычным *roll-to-roll* методом. Похожие поляризующие устройства, но с использованием обычных двулучепреломляющих пленок описаны в [52, 53].

2.2. Термотропные жидкокристаллические структуры

В зависимости от компонентного состава низкомолекулярные термотропные жидкокристаллические структуры проявляют свои ЖК-свойства в определенном температурном интервале от порядка -40 °C до порядка $+200$ °C. Основное применение ТЖК – дисплейная техника. Если бы эти ориентированные молекулярные «структуры» могли быть «заморожены» при комнатной температуре с переходом в твердотельное состояние, то сформированные из них твердотельные «стеклообразные ЖК» (СтЖК) с высокой ориентационно-молекулярной упорядоченностью в слое были бы весьма привлекательны для создания новых поляризационно-оптических средств защиты информации. Однако низкомолекулярные ТЖК, по нашему мнению, оказываются не в состоянии сохранять молекулярно-ориентированное состояние при «охлаждении» и имеют тенденцию формировать поликристаллические пленки, которые рассеивают свет.

Тем не менее в последние годы достигнуты достаточно успешные научные и технологические результаты для создания таких высокоупорядоченных СтЖК. Проанализируем ряд разработок с использованием исходно «классических» термотропных ЖК-структур. В частности, в [54] предложены композиции и способ получения монокристаллических пленок толщиной от 100 нм до 100 мкм (предпочтительно 1–10 мкм) на основе низкомолекулярных термотропных смектических ЖК. Такие пленки получались путем размещения ЖК в смектическом состоянии в стеклянных или пластиковых кюветках с последующим охлаждением до комнатной температуры. Не исключено, что при поливе таких слоев на одну подложку такая технология может быть использована и для получения фазовых защитных элементов.

Жидкокристаллические полимеры с дихроичными красителями в основной цепи

В [55] описан синтез и свойства ароматических ЖК-полимеров с дихроичными красителями в основной цепи, а также метод получения тонкопленочных поляроидов на их основе.

Согласно [55], изготовленные поляризационные пленки имеют высокую ориентирующую способность, высокую термо- и влагостойкость, а также хорошие оптические характеристики, такие как светопропускание и коэффициент поляризации на заданной длине волны, которая, в свою очередь, зависит от структуры красителя и самого полимера. Так, например, для формирования поляроидных пленок методом экструзии их плавляли при температуре порядка 200 °C. Испытания проводились в соответствии с методикой [56]. Пленки красного цвета имели пропускание около 40 % и поляризующую эффективность около 93 % в области 550–630 нм. Испытания на атмосферостойкость (100 °C при 95 % относительной влажности) в течение 120 ч показали, что поляризующая эффективность упала незначительно (до 92 %), тогда как йодированные (или прокрашенные) пленки ПВХ практически теряли свои поляризационные свойства.

Фотополимеризующиеся структуры «жидкокристаллический мономер – дихроичный краситель»

Такая структура типа «гость-хозяин» предложена в [57], где ориентированная полимеризующаяся мономерная ЖК-матрица содержит растворенный в ней ориентированный дихроичный краситель в качестве «гостя». Такой поляризатор может иметь толщину в пределах десятка мкм и дихроичное отношение более 15. Нанесение осуществляется, например, простым поливом, а сам поляризатор может быть выполнен в картинном исполнении.

В качестве фотополимеризующихся мономеров могут использоваться, например, такие ЖК-мономеры, как смесь *RM-257* (4-(3-*acryloyloxypropoxy*)-benzoic acid 2-methyl-1,4-phenylene ester) [58], *RMM14* [59], *SP-RMS08-092* [60], *RMM256C* [61] фирмы *Merck* и *UCL017*, *UCL011* фирмы *DIC* (Япония). В качестве фотоинициатора можно использовать *IRG184* [58], *Darocur 159* [59] фирмы *CIBA Inc.*

Фотополимеризующиеся структуры «жидкокристаллический дихроичный краситель – изотропный мономер»

В [62] предложен весьма интересный вариант тонкопленочных (от 0,1 до 4,7 мкм) поляризаторов, изготовленных на основе низкомолекулярных, фотохимически чувствительных дихроичных веществ, например, из класса азо-, антрахиноновых или бензохиноновых красителей, проявляющих ЖК-свойства и сополимеризующихся с ними традиционных би- или три-функциональных фотополимеризующихся мономеров с молекулярной массой от 300 до 2500. При этом увеличение молекулярного веса мономера приводит, как правило, к повышению эластичности и гибкости формируемой твердотельной поляризационной пленки, что крайне важно при изготовлении защитных элементов на их основе.

В качестве фотополимеризующихся компонент могут быть использованы, например, промышленно производящиеся *Nippon Kayaku Co., Ltd* (Япония) материалы *HX-620*, *PEG400DA*, *RP-1040* или *R-167* [62].

Для получения твердотельных поляризующих покрытий в соответствии с [62], например, 3 вес. %, раствор вышеупомянутых веществ с инициатором полимеризации (например, инициатором радикальной полимеризации типа азоизобутиронитрил или бензоил пероксид) в бутаноле наносится на подложку с предварительно ориентированной поверхностью (например, хорошо известными методами натирания или фотоориентации).

Процентное содержание композиции может составлять от 50 до 95 вес. % полимеризационно-способного дихроичного красителя, от 1 до 50 вес. % полимеризационно-способного мономера и от 0,5 до 5 вес. % инициатора полимеризации. Кроме того, при необходимости в состав композиции могут быть введены такие ингредиенты, как фотосенсибилизатор, хиральные добавки, нематические ЖК, наполнитель и сурфактанты. ЖК-добавки обеспечивают хорошие нематические или смектические свойства получаемой далее поляризующей твердотельной пленки, в то время как хиральная добавка позволяет получать твердотельные циркулярно поляризующие слои.

После нанесения раствора на ориентирующую подложку и испарения растворителя слой переходит в молекулярно-упорядоченное (ЖК) состояние. Далее он отверждается УФ-, гамма- или

термоизлучением с сохранением молекулярной ориентационной упорядоченностью. Предложенный метод пригоден и для получения картинных поляризационно-оптических структур, более подробно представлен в разделе 7 [27].

«Сшивающиеся» структуры – жидкокристаллические полимеры

В [63] предложен способ и аппаратура для получения сшивающихся полимерных ЖК-слоев, включающих ЖК, которые способны проявлять эффект изменения цвета в зависимости от угла наблюдения. Метод не требует использования какой-либо подложки, на которой формируется ЖК-слой.

3. Поляризаторы на основе фотоанизотропных материалов

Явление фотоиндуцированной оптической анизотропии (получившее название «пассивной фотоселекции [64] или «фотохимический эффект Вейгерта» [2]) впервые было обнаружено Вейгертом в 1919 г. в серебряно-галоидных фотографических эмульсиях [65, 66]. Первоначально оно представляло интерес в основном как метод исследования механизмов и особенностей протекания разнообразных мономолекулярных фотохимических реакций в твердых телах.

Фотоиндуцированная анизотропия (ФИА) обусловлена как анизотропной структурой молекул, входящих в состав этих сред, так и анизотропной природой (поперечностью колебаний электрического вектора) даже неполяризованного, но направленного оптического излучения. В условиях отсутствия или крайне ограниченной молекулярной трансляционной и вращательной подвижности для ее реализации не требуется активного силового воздействия со стороны светового поля на молекулу, как это имеет место, например, в прозрачных жидких средах, под воздействием мощных световых полей («эффект *Buckingham*» – оптический аналог электрического эффекта Керра).

Возникновение ФИА обусловлено тем, что вероятность ε поглощения света анизотропной молекулой пропорциональна квадрату косинуса угла θ между направлениями вектора электрического поля оптического излучения \mathbf{E}_{hv} и ее дипольного момента оптического перехода μ_{ge} на этой длине волны:

$$\varepsilon = |\mathbf{E}_{hv} \times \mu_{ge}|^2 \sim \cos^2\theta.$$

Анизотропные изменения оптических свойств твердотельной среды, подвергшейся такой фотоселекции, связаны с различными фотохимическими процессами, происходящими в возбужденном состоянии или при его безызлучательной дезактивации. Оставшиеся исходные молекулы также дают свой вклад в совокупный эффект ФИА, причем направление их преимущественной ориентации лежит в плоскости, перпендикулярной E_{hv} .

Оптическая анизотропия, индуцированная светом, есть широко распространенное явление, о чем свидетельствует фундаментальная работа Т. Кондо [67], обнаружившего ФИА в 450 красителях из 1700 различных обследованных им органических соединений.

В последние десятилетия всевозрастающий интерес к явлению ФИА в твердых телах связан с возможностью его практического использования в поляризационной голографии, оптической записи, хранении и обработке информации, а также в фототехнологии производства разнообразных поляризационно-оптических элементов и устройств, в том числе для защиты от подделок.

Каталог дихроичных красителей опубликован в [68].

3.1. Поляризаторы на основе фотохимически чувствительных веществ

Тем не менее для производства поляризаторы среды на основе фотохимически чувствительных веществ, по-видимому, малоперспективны по следующим причинам:

1. Параметр ориентационного порядка не превышает 0,2–0,3, что недостаточно.
2. Для эффективного их использования после формирования поляризатора требуется десенсибилизация слоя, что достаточно сложно.

Однако они могут с успехом использоваться в качестве фотоориентантов лиотропных и некоторых термотропных ЖК, таких как фотополимеризующиеся ЖК-мономеры или олигомеры, а также фотоструктурирующиеся ЖК-полимеры.

3.2. Поляризаторы на основе фотохимически стабильных низко- и высокомолекулярных веществ

Согласно последним представлениям, наряду с пассивной фотохимической селекцией (традиционного эффекта Вейгерта без активной молеку-

лярной переориентации упорядочения), некоторые низко- и высокомолекулярные азосоединения при облучении способны претерпевать активную переориентацию в результате многократного или однократного (при воздействии световых импульсов наносекундной длительности) поглощения без фотохимической реакции «*транс-цис*» изомеризации. В результате эти молекулы выстраиваются таким образом, что их дипольные моменты перехода ориентируются в плоскости, перпендикулярной вектору поляризации активирующего излучения (или в направлении его распространения для неполяризованного, но направленного) [1, 17]. Механизм этого явления предложен в [1, 69, 70].

Величина параметра ориентационного порядка S слоев на основе таких моновеществ достигает предельного значения 0,95, а фотоиндуцированное двулучепреломление на длине волны 0,63 мкм превышает 0,35 [28, 71, 72,]. Наведенная светом анизотропия может быть усилена прогревом до температур до 140 °С и сохраняется более 15 лет.

Обработка слоев парама йода или силанами позволяет получать нейтральные (серые) поляризаторы. Кроме того, в области прозрачности (более 550 нм) такие поляризаторы могут работать как поляризационные структуры на основе поляризационной анизотропии рассеянного света (см. раздел 4). Еще одним достоинством таких слоев является возможность их использования в качестве фотоориентантов лиотропных и термотропных ЖК, что позволяет создавать защитные элементы с цветовыми, кинематическими и стереоскопическими эффектами.

Низкомолекулярные вещества для тонкопленочных поляризаторов на основе таких фотоанізотропных материалов и способы их получения описаны в [39, 72, 73], а пленки толщиной 50–100 нм высокомолекулярных (полимерных) веществ с азогруппами в боковой цепи – в [61].

4. Поляризаторы на основе поляризационной анизотропии рассеянного света

Обычно оптическую анизотропию связывают с двумя явлениями – дихроизмом поглощения и двулучепреломление. Это означает, что при наличии в твердом слое некоторого пространственного направления преимущественной ориентации находящихся в нем анизотропных молекул в нем будут проявляться одновременно анизотропия коэффи-

циента поглощения (дихроизм поглощения) и анизотропия коэффициента преломления (двулучепреломление). Причем оба коэффициента связаны между собой соотношением Крамерса – Кронига и подчиняются одной и той же зависимости от угла между осью анизотропии в слое и вектором поляризации световой волны [68].

В последнее время появился ряд работ по созданию поляризационных структур на основе поляризационной анизотропии рассеянного света в некоторых средах. Для таких структур предложены различные материалы и технологии. Их принцип работы заключается в том, что они представляют собой прозрачную для поляризуемого излучения твердотельную гетерогенную структуру, состоящую как минимум из двух компонент, например прозрачная полимерная матрица с диспергированными в ней микрочастицами прозрачного же наполнителя. При этом, по крайней мере, одна из компонент, например наполнитель, должна быть двулучепреломляющей, один из показателей преломления которой должен существенно отличаться от показателя преломления, например, изотропной матрицы, в то время как другой показатель преломления должен быть равен или находиться как можно ближе к показателю преломления изотропной матрицы. Возможен вариант, когда оба компонента являются двулучепреломляющими, но с сохранением тех же условий.

В результате при падении неполяризованного излучения на такую непоглощающую структуру одна из его компонент проходит через нее без ослабления, в то время как другая (ортогональная) претерпевает рассеяние, т. е. на выходе из такой структуры формируется поляризованный пучок, степень поляризации которого зависит от соотношения соответствующих показателей преломления матрицы и наполнителя и толщины слоя.

Методика измерения анизотропии светорассеяния в таких структурах описана в [68, 74, 75]. Одним из достоинств подобных структур является их высокая светостойкость, поскольку в отличие от поглощающих поляризаторов, они не поглощают поляризуемый ими свет. Кроме того, в большинстве случаев такие твердотельные поляризационные структуры могут изготавливаться в виде тонких и гибких полимерных пленок большого размера с использованием стандартных промышленно выпускаемых полимеров и технологий. Рассмотрим несколько вариантов реализации таких поляризующих пленок.

4.1. Поляризаторы на основе ориентированных слоев смеси двух полимеров

В [76] исследованы тонкопленочные листовые поляризаторы (толщина порядка 100 мкм) на основе коммерческого полимера полиэтилен-2,6-нафталиндикарбоксилата (*poly(ethylene-2,6-naphthalenedicarboxylate)*) в качестве матрицы, в которой диспергированы (в процентном соотношении 10 вес. %) микрочастицы (цилиндрической формы диаметром около 400 нм и с аспектным отношением более 70) другого коммерческого полимера полистиролметилметакрилата (*poly(styrene-methyl methacrylate)*) с различными показателями преломления для одного направления и очень близкими для другого. При растяжении таких пленок они становятся соответственно сильно рассеивающими или прозрачными при пропускании через них неполяризованного света. Технология их производства традиционна и пригодна для массового изготовления.

4.2. Поляризаторы на основе ЖК, диспергированных в полимерной матрице (*polymer dispersed liquid crystal (PDLC)*)

Принцип работы таких поляризаторов практически не отличается от структур, описанных в [76]. Отличия заключаются только в компонентном составе светорассеивающих структур, способах их приготовления и областях их конкретного применения.

В последние десятилетия появилось много работ по исследованию и применению структур «ЖК, диспергированные в полимерной матрице» – ПДЖК или PDLC, включающих нематические (или холестерические) ЖК-микрочастицы (капли) размером порядка нескольких микрометров (оптимально порядка 2 мкм), диспергированные в прозрачные полимерные матрицы [75, 77]. Интерес к этим композиционным материалам, в частности, вызван в связи с возможностью получения эффективных электрически (и термически) управляемых непоглощающих оптически устойчивых (кВт/см²) поляризаторов [75, 78], используемых в ЖК-дисплеях [79], волноводных [80], в том числе, в органических электролюминесцентных устройствах [81] и т.д.

Требуемое ориентационное упорядочение молекул капель в ПДЖК осуществляется несколькими методами, включая полимеризацию матрицы

в присутствии электрических или магнитных полей, сдвиговой или растягивающей деформации, причем последний метод наиболее эффективен. Технология изготовления пленок ПДЖК описана в [75, 77, 82].

Возможны два основных метода: фазовая сепарация и капсулирование. Фазовая сепарация, в свою очередь, включает три возможные технологии:

- фазовая сепарация, индуцированная полимеризацией. При этом ЖК растворяется в преполимере с последующей полимеризацией;

- термически индуцированная фазовая сепарация, при которой ЖК растворяется в полимерном расплаве с последующим его охлаждением;

- фазовая сепарация, индуцированная растворителем, когда ЖК и полимер растворяются в одном растворителе с последующим испарением последнего.

В методе капсулирования ЖК диспергируется в водорастворимом полимере, образуя эмульсию с ЖК-каплями, которая наносится на подложку с последующей сушкой.

Показано в [75], что поляризатор на основе пленки ПДЖК с объемной концентрацией ЖК 0,2 и толщиной 35 мкм обеспечивает контрастное отношение порядка 10^3 и пропускание перпендикулярной компоненты более 60 % на длине волны 632,8 нм [75]. Такие анизотропно рассеивающие поляризаторы наряду с поляроидами на основе лиотропных веществ, описанных в разделе 2.1, данной работы представляют несомненный интерес для получения новых поляризационных элементов защиты.

В [3] описаны конструкция и экспериментальные результаты по разработке электрически управляемого деполяризатора на основе термотропных ЖК с введенными в их состав коллоидных частиц диаметром от 8 до 100 нм.

4.3. Поляризаторы на основе фотохимически стабильных фотоанизотропных азокрасителей

Данные анизотропно рассеивающие поляризаторы принципиально отличаются от вышеописанных поляризаторов как по их композиционному составу, так и по принципу их формирования [71, 74, 68]. Их свойства и фотофизический механизм формирования оптической анизотропии в них описаны в разделе 3.2 данной работы. Используемые для получения слоев низкомолекулярного азокрасителя изначально представляли собой нанострук-

турированные пленки толщиной доли мкм с размером анизотропных доменов каплевидной формы от 0,1 до 2 мкм.

Указанная полидоменная структура пленки вызывает исходное достаточно сильное поляризационно-изотропное рассеяние падающего на нее излучения как в полосе поглощения, так и в области прозрачности, например, на длине волны гелий-неонового лазера (632,8 нм).

Как уже говорилось в разделе 3.2, при однофотонном [71, 74, 68] или двухфотонном [83] облучении такой пленки поляризованным излучением в полосе ее поглощения в ней наводится сильная оптическая анизотропия по дихроизму (в полосе поглощения) и двулучепреломлению (в том числе вне полосы поглощения) при сохранении полидоменной структуры слоя. При этом для зондирующего излучения с поляризацией, совпадающей с вектором поляризации активирующего излучения, интенсивность светорассеяния практически исчезает, тогда как для ортогональной поляризации оно увеличивается, т. е. наблюдается светоиндуцированный эффект поляризованной анизотропии светорассеяния. При этом величина контрастного отношения светорассеяния, определенная по аналогии с поглощающими поляроидами, превышает 100. Следует отметить, что этот эффект в полосе поглощения наблюдается одновременно с дихроизмом поглощения, а вне ее – с двулучепреломлением. Этот эффект может быть использован для создания визуально и машиночитаемых картинных поляризационно-оптических защитных элементов.

5. Флуоресцентные поляризаторы

Еще одним перспективным вариантом тонкопленочных поляризаторов, представляющим интерес с точки зрения его использования в средствах поляризационно-оптической защиты, являются так называемые флуоресцентные поляризаторы [84–90].

В отличие от вышеописанных поляризаторов на основе дихроичного поглощения, двулучепреломления или поляризованной анизотропии светорассеяния, где поляризованные световые пучки формируются из того же пучка неполяризованного света, падающего на поляризатор, при работе флуоресцентных поляризаторов для формирования пучка поляризованного флуоресцентного излучения, генерируемого самим поляризатором, используется дополнительный независимый источник возбуждающего излучения, поглощаемого, например,

одноосно ориентированными анизотропными молекулами люминофора, растворенными или диспергированными в объеме флуоресцентного поляризатора.

Возможные структуры, способы получения и свойства таких поляризаторов описаны, в частности, в [84, 89]. Они представляют собой как твердотельные ориентированные изотропные, так и ЖК-полимерные пленки с растворенными в них анизотропными молекулами люминофора.

В [91] описана структура подсветки ЖК-дисплея, где в качестве внешнего экрана используется флуоресцентный экран, выполненный в виде твердотельной тонкослойной кристаллической пленки из флуоресцентных анизотропных веществ, проявляющих свойства лиотропных жидких кристаллов. Это решение крайне интересно с точки зрения создания флуоресцентных поляризаторов на основе водорастворимых флуоресцентных отбеливателей [18].

Картинные флуоресцентные поляризаторы в виде скрытых анизотропно флуоресцирующих изображений заявлены в [92], а в виде скрытых меток – в [93]. Следует отметить, что флуоресцентные поляризаторы могут быть не только линейными, но при наличии четвертьволновой фазовой пластины и циркулярными. Думается, что, учитывая большой опыт работы с флуоресцентными веществами в НПО «Криптен», такие поляризаторы также могут представлять значительный интерес с точки зрения получения поляризационно-оптических защитных элементов.

6. Другие тонкопленочные поляризаторы

В [94, 95] описаны неорганические поляризационные стекла (фирменное название *microPol*, торговая марка *F.O.V. GmbH*), представляющих собой дихроичные *RGB*-структуры (*RGB* – красный, зеленый, синий) в виде пикселей или полосок, состоящих из однородно ориентированных *Ag* наночастиц эллипсоидной формы, внедренных в стекла на глубину несколько десятков мкм путем термической обработки стекол при температуре порядка 525 °С. Данные поляризаторы можно использовать в ЖК-дисплеях [94] и в качестве УФ-поляризаторов [94, 95].

В [53] описан поляризатор, состоящий из множества дискретных ДЛП слоев, оптическая ось каждого из которых имеет определенную ориентацию в плоскости подложки, что обеспечивает се-

лективность для лево или право циркулярно-поляризованного падающего света.

В [96] описана конструкция поляризатора, обеспечивающая уникальные цветовые эффекты в устройстве отображения информации. Двухцветный поляризатор типа «гость-хозяин» предложен в [97]. Конструкция поляризаторов с уникальными цветовыми эффектами и устройств отображения информации с их использованием описана в [98]. В [99] описывается ориентация ЖК-полимера на ФПК слое и, таким образом, формирование защитного элемента, который может воспроизводиться с помощью поляроида.

Первый ориентированный слой печатается на подложку с помощью короткоструйного принтера, ориентирующий слой, включающий ФПК, который может быть сориентирован в заданном направлении, – с помощью поляризованного УФ (методом фотоориентации). Затем с помощью короткоструйного принтера на ориентирующий слой наносится слой ЖК-мономера, который отверждается неполяризованным УФ-излучением. Таким образом, в местах, где находится ориентированный слой ФПК с нанесенным на него слоем ЖК-мономера, образуется твердый слой ЖК-полимера.

Кроме того, в этом патенте говорится, что можно использовать два слоя, каждый из которых облучается с различной ориентацией с возможностью получения суперпозиции полимерных слоев.

В [57] описан защитный элемент в виде слоя, включающего ЖКМ, который картинно ориентирован на предварительно сшитом слое ФПК. Защитное покрытие документа типа банкноты и т.п. включает несущий элемент и пленку, которая содержит этот элемент (или вводится в этот элемент). Защитный элемент включает, например, бумагу или пластик. В [57] описан поляризатор, основанный на ЖК-системе «гость-хозяин», ориентированной в полимерной матрице.

Фотополимеризующиеся ЖК-композиции имеют высокоориентированную мезофазу при нанесении «мокрым» способом в соответствии с желаемой пространственной картиной. При этом дихроичное отношение таких твердых высокоориентированных полимерных пленок составляет более 15.

7. Заключение

Выполнен аналитический обзор патентной и научно-технической литературы по разработке тонкопленочных (не более нескольких микромет-

ров) линейных и циркулярных поляризаторов, а также картинных поляризационно-оптических структур, основанных на разных физических принципах (дихроизм поглощения, анизотропная люминесценция, двойное преломление, отражение и рассеяние, причем первый играет наиболее существенную роль) и использующих разнообразные конструкционные структуры и среды, такие как лиотропные и термотропные жидкие кристаллы, фотоанизотропные материалы, материалы, проявляющие эффект анизотропного светорассеяния или анизотропную флуоресценцию, и ряд других сред.

В результате сделан вывод, что наибольший практический интерес применения таких поляризаторов для устройств отображения и массового производства анизотропных оптических средств защиты разнообразных изделий от подделки и идентификации представляют поляризаторы и картинные поляризационно-оптические структуры на основе лиотропных жидких кристаллов, фотоанизотропные материалы на основе фотохимически стабильных веществ, металлических целевых структур и сред на основе анизотропной люминесценции.

Для создания картинных поляризационных структур с кинематическими цветовыми и/или стереоскопическими эффектами наибольший интерес представляют также лиотропные композиции в сочетании с фотоориентационным методом формирования таких структур, широко используемым в настоящее время для фотоориентации термотропных жидких кристаллов [3].

Часть исследований, изложенных в обзоре по направлению «Фотоанизотропные материалы и эффекты в них», выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00201).

Часть исследований, изложенных в обзоре по направлению «Фазовые элементы с двулучепреломляющими материалами», выполнены при поддержке РФФИ, гранты № 20-57-00012 Бел а, № 19-57-45011 ИНД_а и гранта Президента Российской Федерации МК-1330.2020.9.

Список литературы / References

1. Козенков В. М., Барачевский В. А. Органические фотоанизотропные материалы и их применение // *Свойства светочувствительных материалов и их применение в голографии*. Ленинград : Наука, 1987. 89 с. [Kozenkov V.M., Barachevsky V.A. Organic photoanisotropic materials and their applications. *Properties of photosensitive materials and their application in holography*. Leningrad : Nauka, 1987. 89 p.]
2. Какичашвили Ш. Д. Поляризационная голография. Ленинград : «Наука», 1989. 142 с. [Kakichashvili Sh.D. Polarizing holography. Leningrad : Nauka, 1989. 142 p.]
3. Chigrinov V.G., Kozenkov V.M., Kwok H.S. Photoalignment of liquid crystals: properties and application. A John Wiley @ Sons, Ltd., Publication, 2008. ISBN: 978-0-470-06539-6.
4. Lazarev P.I., Manko A.A., Remizov S.V., Palto S.P., Lazarev A.P. Thin coatable birefringent film. *Proc. SPIE*, 2006, **6286**, 62860A. DOI: 10.1117/12.680058.
5. Lazarev A., Geivandov A., Gusel'nikov N., Kasianova I., Lazarev P., Seregin I., Palto S. Materials for light efficient LCD. *SID DIGEST*, 2009, P-113, 1552–1554.
6. Lazarev P.I., Paukshto M. Polarization measurement, analysis, and applications. *Proc. SPIE*, 2002, **4819**, 46.
7. Schneider T., Golovin A., Lee J.C., Lavrentovich O. Lyotropic chromonic LCs in aligned films for applications as polarizing coatings. *Journal of Information Display*, 2004, **5**, 27.
8. Boiko O.P., Vasyuta R.M., Nazarenko V.G., Pergamenshchik V.M., Nastishin Y.A., Lavrentovich O.D. Polarizing properties of functional optical films based on lyotropic chromonic LCs. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2007, **467**, 181.
9. Schneider T., Golovin A.B., Lee J.C., Lavrentovich O.D. Lyotropic chromonic liquid crystals in aligned films for applications as polarizing coatings. *Journal of Information Display*, 2004, **5** (2), 27–38. DOI: 10.1080/15980316.2004.9651946.
10. Kim H. J., Jung W.-B., Jeong H. S., Jung H.-T. Fabrication of a high-performance thin film polarizer using lyotropic chromonic liquid crystals using a high-resolution nanoscale template. *J. of Mater. Chem. C*, 2017, **5** (46), 12241–12248. DOI: 10.1039/C7TC03974C.
11. Ignatov L., Lazarev P.I., Nazarov V., Ovchinnikova N., Paukshto M. Molecular alignment in nano-film crystal polarizers and retarders. *Proc. SPIE, Phys. Chem. of Interfaces and Nanomaterials*, 2002, **4807**, 177. DOI: 10.1117/12.451032.
12. Bobrov Y., Cobb C., Lazarev P., Bos P., Bryant D., Wonderly H. Lyotropic thin film polarizers. *SID '2000 DIGEST*, 2000, **47** (4), 1102.
13. Patent US 3658616. Method of making light polarizing patterns / J.F. Dreyer; publ. 1969; Right holder: Polacoat Inc.

14. Патент № RU 1753700. 3-хлор-индантрон-4,4-дисульфокислота как основа для формирования сверхтонких термостабильных поляроидных пленок, селективных в области 620–680 нм / Хан И. Г., Шишкина Е. Ю., Попов С. И., Родина Н. А., Эль Ю. Ю., Ворожцов Г. Н., Быков В. А., Игнатов Л. Я., Корнюшина Е. И., Бобров Ю. А.; опубл. 20.07.1990; Бюл. № 20; правообладатель НИОПИК. [Patent № RU 1753700. 3-chlorendate-4,4-disulfonate as the basis for the formation of a thermally stable ultra-slim Polaroid films, selective in the 620–680 nm region / Han I.G., Shishkina E.Yu., Popov S.I., Rodina N.A., Jel' Yu.Yu., Vorozhcv G.N., Bykov V.A., Ignatov L.Ya., Kornjushina E.I., Bobrov Yu.A.; publ. 20.07.1990; Bul. № 20; Right holders: NIOPIK].
15. Bobrov Y., Kuchenkova O., Kouznetsov M., Lazarev P. LCD applications of thin-crystal-film polarizers. *Journal of the Society for Information Display*, 2004, **12** (2), 125–133. DOI: 10.1889/1.1811433.
16. Патент RU 2047643. Материал для поляризующих покрытий / Хан И. Г., Бобров Ю. А., Быков В. А., Ворожцов Г. Н., Иванова Т. Д.; опубл. 1993; правообладатель: государственный научный центр РФ «НИОПиК». [Patent RU 2047643. Material for polarizing coatings / I.G. Khan, Yu.A. Bobrov, V.A. Bykov, G.N. Vorozhtsov, T.D. Ivanova; publ. 1993; Right holders: NIOPIK].
17. Patent US 6049428. Method and materials for thermostable and lightfast dichroic light polarizers / I.G. Khan, Yu.A. Bobrov, L.Ya. Ignatov, T.D. Ivanova, S.I. Popov, E.Yu. Shishkina, G.N. Vorozhtsov; publ. 1998; Right holders: Optiva Inc.
18. Патент RU 2155978. Дихроичный поляризатор и способ его изготовления / Игнатов Л. Я., Лазарев П. И., Бобров Ю. А.; опубл. 2000; правообладатель: Optiva Inc. [Patent RU 2155978. Dichroic polarizer and its manufacturing method / L.Ya. Ignatov, P.I. Lazarev, Yu.A. Bobrov; publ. 2000; Right holders: Optiva Inc.].
19. Patent US 6049428. Dichroic light polarizers / I.G. Khan, Yu.A. Bobrov, L.Ya. Ignatov, E.Yu. Shishkina, P.I. Lazarev, A.V. Kurbatov; publ. 2000; Right holders: Optiva Inc.].
20. Patent US 2524286. Flexible noncrystalline self-contained polarizing films and methods of making and using the same / J.F. Dreyer; publ. 1950; Right holders: J.F. Dreyer.
21. Патент RU 2140097. Оптический поляризатор / Хан И. Г., Ворожцов Г. Н., Шишкина Е. Ю., Мирошин А. А., Карпов И. Н.; опубл. 1999; правообладатель: государственный научный центр РФ «НИОПиК». [Patent RU 2140097. Optical polarizer / I.G. Khan, G.N. Vorozhtsov, E.Yu. Shishkina, A.A. Miroshin, I.N. Karpov; publ. 1999; Right holders: State Scientific Center of the Russian Federation NIOPIK].
22. Patent US 3658616. Method of making light polarizing patterns / J.F. Dreyer; publ. 1972; Right holder: J.F. Dreyer.
23. Патент RU 2114884. Органические красители, способные к образованию лиотропной ЖК-фазы, для дихроичных поляризаторов света / Хан И. Г., Бобров Ю. А., Игнатов Л. Я., Шишкина Е. Ю.; опубл. 1998; правообладатель: государственный научный центр РФ «НИОПиК». [Patent RU 2114884. Organic dyes capable of forming a lyotropic LC phase for dichroic light polarizers / I.G. Khan, Yu.A. Bobrov, L.Ya. Ignatov, E.Yu. Shishkina; publ. 1998; Right holder: State Scientific Center of the Russian Federation NIOPIK].
24. Pureun Im, Yu-Jin Choi, Won-Jin Yoon, Dong-Gue Kang, Minwook Park, Dae-Yoon Kim, Cheul-Ro Lee, Seungbin Yang, Ji-Hoon Lee, Kwang-Un Jeong. Multifunctional Optical Thin Films Fabricated by the Photopolymerization of Uniaxially Oriented Lyotropic Liquid Crystal Monomers for Electro-Optical Devices. *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 36472. DOI: 10.1038/srep36472.
25. Patent US 5739296. Method and materials for thermostable and lightfast dichroic light polarizers / I.G. Khan, Yu.A. Bobrov, L.Ya. Ignatov, T.D. Ivanova, S.I. Popov, E.Yu. Shishkina, G.N. Vorozhtsov; publ. 1998; Right holders: Nitto Denko Corp., Russian Technology Group, Insolvency Services Group Inc.
26. Патент SU 697950. Способ изготовления жидкокристаллических устройств / Агальцова Н. А., Банников В. С., Берестенко М. К., Быков В. А., Гайденоко П. П., Григос В. И., Дударчик А. И., Матвеева Н. К., Мягков И. В., Саламатина Р. Н., Сотников П. С., Стремина Т. И.; опубл. 1979; правообладатель: Предприятие П/Я А-1631. [Patent SU 697950. Method of manufacturing liquid crystal devices / N.A. Agaltsova, V.S. Bannikov, M.K. Berestenko, V.A. Bykov, P.P. Gaydenko, V.I. Grigos, A.I. Dudarchik, N.K. Matveeva, I.V. Myagkov, R.N. Salamatina, P.S. Sotnikov, T.I. Stremina; publ. 1979; Right holder: Predpriyatye P/Ya A-1631].
27. Козенков В. М., Беляев В. В., Чаусов Д. Н. Тонкопленочные поляризаторы: свойства, технологии, основные типы // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2021. Т. 21, № 2. С. 5–23. [Kozenkov V. M., Belyaev V. V., Chausov D. N. Thin film polarizers: properties, technologis and main types. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, 21 (2), 5–23 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2021.2.5].
28. Patent US 6124970. Polymer materials with latent images visible in polarized light and methods for their production / A. Karasev, A. Vannikov, L. Karaseva; publ. 2000; Right holder: A. Karasev.

29. Патент RU 2136025. Дихроичный поляризатор света / Ворожцов Г. Н., Масанова Н. Н., Архипова С. А., Мирошин А. А.; опублик. 1999; правообладатель: НИОПиК. [Patent RU 2136025. Dichroic light polarizer / G.N. Vorozhtsov, N.N. Masanova, S.A. Arkhipova, A.A. Miroshin; publ. 1999; Right holder: State Scientific Center of the Russian Federation NIOPIK].
30. Ichimura K., Fujiwara T., Momose M., Matsunaga D. Surface-assisted photoalignment control of lyotropic liquid crystals. Part 1. Characterisation and photoalignment of aqueous solutions of a water-soluble dye as lyotropic liquid crystals. *J. of Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3380–3386. DOI: 10.1039/B208310H.
31. Laboratory procedure for the application of Optiva TM liquid crystal polarizer (LC Polarizer) coating on glass and plastic. *OPTIVA proprietary information*, July 1999.
32. Ignatov L., Lazarev P., Ovchinnikova N. Thin film polarizers: optical and color characteristics, thermostability. *SID Digest*, 2000, P-74, 834.
33. Камнева Н. Н. Особенности протолитических равновесий на поверхности катионных наночастиц в гидрофильных и гидрофобных дисперсиях: дисс. ... канд. хим. наук. Харьков, 2015. 299 с. [Kamneva N.N. Features of protolytic equilibria on the surface of cationic nanoparticles in hydrophilic and hydrophobic dispersions. PhD Thesis. Ukraine, Kharkov, 2015. 299 p. (in Russ.)].
34. Patent US 6699533. Stabilized liquid crystal alignment structure with pre-tilt angle and display devices containing the same / Sahouani Hassan, Vogel Kim M., Schaberg Mark S., publ. 2004; Right holder: 3M Innovative Properties Co.
35. Ruslim C., Hashimoto M., Matsunaga D., Tamaki T., Ichimura K. Optical and Surface Morphological Properties of Polarizing Films Fabricated from a Chromonic Dye by the Photoalignment Technique. *Langmuir* 2004, **20** (1), 95–100. DOI: 10.1021/la035366e.
36. Ichimura K., Momose M., Fujiwara T. Photoimages Formed by Lyotropic Liquid Crystals. *Chemistry Letters*, 2000, **29** (9), 1022–1023. DOI: 10.1246/cl.2000.1022.
37. Ichimura K., Fujiwara T. Surface-assisted photoalignment control of lyotropic liquid crystals. Part 2. Photopatterning of aqueous solutions of a water-soluble anti-asthmatic drug as lyotropic liquid crystals. *J. of Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3387–3391. DOI: 10.1039/B208311F.
38. Seki T. New strategies and implications for the photoalignment of liquid crystalline polymers. *Polym. J.*, 2014, **46**, 751–768. DOI: 10.1038/pj.2014.68.
39. Patent US 6630289. Photo-patterned light polarizing film / H.S. Kwok, W.C. Yip, V.G. Chigrinov, V.M. Kozenkov; publ. 2003; Right holder: Hong Kong University of Science and technology.
40. Patent US 6841320. Method of fabrication anisotropic crystal films on a receptor plate via transfer from donor plate, and the method of fabrication / P.I. Lasarev, N.A. Ovchinnikiva; publ. 2003; Right holder: Optiva, Inc.
41. Patent US 7291223. Epitaxial organic layer structure and method for making / P.I. Lasarev; publ. 2005; Right holder: Nitto Denko Corporation.
42. Патент RU 2124746. Дихроичный поляризатор / Беляев С. В., Лазарев П. И., Малимоненко Н. В., Мирошин А. А.; опублик. 1999; правообладатель: ЗАО «Кванта Инвест». [Patent RU 2124746. Dichroic polarizer / S.V. Belyaev, P.I. Lasarev, N.V. Malimonenko, A.A. Miroshin; publ. 1999; Right holder: Closed Joint-stock Company «Kvanta Invest»].
43. Патент RU 2147759. Поляризатор / Хан И. Г., Ворожцов Г. Н., Шишкина Е. Ю., Мирошин А. А.; опублик. 2000; правообладатель: НИОПиК. [Patent RU 2147759. Polarizer / I.G. Khan, G.N. Vorozhtsov, E.Yu. Shishkina, A.A. Miroshin; publ. 2000; Right holder: State Scientific Center of the Russian Federation NIOPIK].
44. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. Москва : Химия, 1971. 592 с. [Stepanov B.I. Introduction into Chemistry and Technology of Organic Dyes. Moscow, Khimiya Publishers, 1971. 592 p.].
45. Патент RU 2138533. Дихроичный поляризатор света / Хан И. Г., Бобров Ю. А., Игнатов Л. Я.; опублик. 1999; правообладатель: ОПТИВА, Инк. [Patent RU 2138533. Dichroic polarizer of light / I.G. Khan, Yu.A. Bobrov, L.Ya. Ignatov; publ. 1999; Right holder: OPTIVA, Inc.]
46. Патент RU 2140663. Жидкокристаллический индикаторный элемент / Беляев С. В., Малимоненко Н. В., Мирошин А. А., Хан И. Г.; опублик. 1998; правообладатель: А. А. Мирошин, НИОПиК. [Patent RU 2140663. LCD display element / S.V. Belyaev, N.V. Malimonenko, A.A. Miroshin, I.G. Khan; publ. 1998; Right holder: A.A. Miroshin, NIOPIK].
47. Патент RU 2143125. Поляризатор / Беляев С. В., Малимоненко Н. В., Мирошин А. А., Хан И. Г.; опублик. 1998; правообладатель: А. А. Мирошин, НИОПиК. [Patent RU 2143125. Polarizer / S.V. Belyaev, N.V. Malimonenko, A.A. Miroshin, I.G. Khan; publ. 1998; Right holder: A.A. Miroshin, NIOPIK].
48. Patent US 6174394. Method for thermostable and lightfast dichroic light polarizers / I.G. Khan, Yu.A. Bobrov, V.A. Bykov, L.Ya. Ignatov, T.D. Ivanova; publ. 2001; Right holder: Optiva Inc.
49. URL: www.crysoptix.com.
50. Patent WO 2007083158. Multilayer polarizer / P.I. Lazarev; publ. 2007; Right holder: Crysoptix K.K.

51. Patent WO 2007122389. Backlight module and LC display incorporating the same / P.I. Lazarev; publ. 2007; Right holder: Crysotix K.K.
52. Patent US 7510741. Multilayer cholesteric LC optical bodies and methods of manufacture and use / R.J. Pokorny, M.D. Radcliffe, S.D. Solomonson, T.D. Spawn; publ.2004; Right holder: 3M Innovative Properties Co.
53. Patent US 6252710. Polarizer devices and methods for making the same / B. Fan, S.M. Faris, J.C. Kralik, H. Vithana; publ. 1998; Right holder: Reveo Inc.
54. Patent US 5071906. US 2004/0075082 (application). Single crystalline film and process for production thereof / Y. Hanyu; publ. 2004; Right holder: Canon KK.
55. Patent US 5746949. Polarizer films comprising aromatic liquid crystalline polymers comprising dichroic dyes in their main chains / S.S. Shen, D.W. Polis, H.N. Yoon, T.P. Tien; publ. 1997; Right holder: Hoechst Celanese Corp.
56. Patent WO 1997019374A1. Polarizer films comprising aromatic liquid crystalline polymers comprising dichroic dyes in their main chains / S.S. Shen, H.N. Yoon, T.-P. Tien, D.W. Polis; publ. 1996; Right holder: Hoechst Celanese Corp.
57. Patent WO 2005045485. Dichroic guest-host polarizer comprising an oriented polymer film / J. Lub, E. Peeters, D.J. Broer; publ. 2010; Right holders: Koninkl Philips Electronics NV (NL), Sumitomo Chemical Co. (JP).
58. Lin Y.H., Ren H., Gauza S., Wu Y.H., Zhao Y., Fang J., Wu S.T. IPS-LCD using a glass substrate and an anisotropic polymer film. *Journal of Display Technology*, 2006, **2** (1), 21–25.
DOI: 10.1109/JDT.2005.863777.
59. Fernande A., Cristobal G., Garces-Chavez V., Spalding G.C., Dholakia K., Weitz D.A. Optically anisotropic colloids of controllable shape. *Advanced Materials*, 2005, **17** (6), 680.
60. Coatable solution of polymerizable LC SP-RMS08-092. *Merck, Instruction for use*, URL: <https://www.merckgroup.com/en/brands/pm/licrivue.html>.
61. Yaroshchuk O., Ho J., Chigrinov V., Kwok H.S. Azodyes as photoalignment materials for polymerizable LCs. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, **46** (5A), 2995–2998.
DOI: 10.1143/JJAP.46.2995.
62. Patent US 6686980. Anisotropic film containing a copolymer including a monomer containing a dichroic dye and liquid crystal display containing the anisotropic film / M. Ichihashi; publ. 2004; Right holders: Fuji Photo Film Co.
63. Patent WO 2008/138512. Method for the production of a crosslinked liquid crystal layer, and apparatus for carrying out said method / H. Katschorek, L. Brehm; publ. 2008; Right holders: Leonhard Kurz Stiftung & Co. KG.
64. Michl J., Thulstrup E.W. Spectroscopy with polarized light: solute alignment by photoselection, liquid crystal, polymers, and membranes corrected software edition. John Wiley & Sons, 1995. 592 p.
65. Weigert F. Über einen neuen effect der Strahlung in lichtempfindlichen Schichten. *Deutsche Physikalische Gesellschaft*, 1919, **21**, 479.
66. Belyaev V.V., Kozenkov V.M., Smirnov L.I., Chaусov D.N. Photoinduced Optical Anisotropy (PIA) in Condensed Media – Nature, Properties, Applications. 100 Anniversary of Weigert Effect. *International Conference EuroDisplay’ 2019*. Belarus, Minsk, 16–20 September, 2019. Report O-4.
67. Kondo T., Wiss Z. Über den photoanisotropen effect Weigerteffect an Farbstoffen. *Photogr. Photophys. Photochem.*, 1932, **31**, 153.
68. Дихроичные азокрасители: каталог. Часть 1: Дихроичные азокрасители : Кат. НИИТЭХИМ, Черкассы, 1989. 68 с.; Часть 2: Дихроичные антрахиноновые красители : Кат. НИИТЭХИМ, Черкассы, 1989. 117 с. [Dichroic azo dyes: a catalogue. Part 1: Dichroic azo dyes: a catalogue. НИТЕКХИМ, Cherkassy, 1989. 68 p.; Part 2: Dichroic anthraquinone dyes: a catalogue. НИТЕКХИМ, Cherkassy, 1989. 117 p. (in Russ.)].
69. Козенков В. М., Магницкий С. А., Нагорский Н. М., Джанг Я. С. Ориентация молекул азокрасителя АД-1 в твердотельных наноструктурированных пленках при двухфотонном возбуждении // *Препринт МГУ*. 2007. Т. 7. С. 1–35. [Kozenkov V.M., Magnitsky S.A., Nagorsky N.M., Jang Ya.S. Orientation of AD-1 azo dye molecules in solid-state nanostructured films under two-photon excitation. *MSU Preprint*, 2007, **7**, 1–35].
70. Chigrinov V.G., Pikin S., Verevochnikov A., Kozenkov V.M., Khazimullin M., Ho J., Huang D., Kwok H.S. Diffusion model of photoaligning in azodye layers. *Physical Review E*, 2004, **69** (6), 061713-1–061713-10. **DOI:** 10.1103/PhysRevE.69.061713.
71. Patent US 4904063A. LC lenses having a Fresnel lens / T. Okada, H. Shimazu, A. Toda, and S. Sato; publ. 1990; Right holders: JES Co. Ltd. A Corp of Japan, Olympus Corp.
72. Patent US 20020172893. Photo-induced dichroic polarizers and fabrication methods thereof / V.M. Kozenkov, W.C. Yip, V.G. Chigrinov, E.K. Prudnikova, H.S. Kwok; publ. 2006; Right holders: Hong Kong University of Science and Technology HKUST.
73. Козенков В. М., Спахов А. А., Беляев В. В., Чаусов Д. Н. Оптически анизотропные и интерференционные средства защиты: свойства, технология, применение // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 4. С. 9–21. [Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Belyaev V.V., Chaусov D.N. Optically

- anisotropic and interference means of protection: properties, technology, application. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (4), 9–21 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.9].
74. Dubrovkin A.M., Jung Y., Kozenkov V.M., Magnitskii S.A., Nagorskiy N.M. Nonlinear induced polarization dependent scattering in solid state azo-dye films. *Laser Phys. Lett.*, 2006, **4** (4), 275–278. DOI: 10.1002/lapl.200610114.
 75. Aphonin O.A., Panina Y.V., Pravdin A.B., Yakovlev D.A. Optical properties of stretched polymer dispersed LC films. *Liquid Crystals*, 1993, **15** (3), 395–407.
 76. Jagt H., Dirix Y., Hikmet R., Bastiaansen C. Linear polarizers based on oriented polymer blends. *Advanced Materials*, 1998, **10** (12), 934–938.
 77. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск, Наука, 1994. 214 с. [Zharkova G.M., Sonin A.S. Liquid-crystal composites. Novosibirsk, Nauka, 1994. 214 p. (in Russ.)].
 78. Doane J.W. Polymer Dispersed Liquid Crystal Displays. *Liquid Crystals: Applications and Uses* / Ed. by B. Bahadur. Singapore, World Scientific, 1990, 361–395. DOI: 10.1142/9789814368278_0010.
 79. Patent JP 2002287126. Light scattering type LC device and method for manufacturing the same / N. Hidetoshi; publ. 2002; Right holders: Sanyo Corp.
 80. Nakadaira A., Date M., Koshiishi Y., Tanaka H., Uehira K. Dependence of viewing characteristics on polarization of scattered light from PDLC illuminated by planar light guide. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Science and Technology. Section A: Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2001, **368** (1), 61–68. DOI: 10.1080/10587250108029931.
 81. Nakamura T., Fujii H., Juni N., Nakanishi S., Miyatake M., Tsutsumi N. Extraction of waveguided light by anisotropic scattering polarizer in organic electroluminescent devices. *Opt. Rev.*, 2004, **11** (6), 370–377.
 82. Khoo I.-C., Wu S.-T. Electro-optical Properties of Liquid Crystals. *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, 1993, Part 2, 100–268. DOI: 10.1142/9789814295031_0002. ISBN 978-981-02-0934-6.
 83. Дубровкин А. М., Ежов А. А., Козенков В. М., Магницкий С. А., Нагорский Н. М., Панов В. И. Изменение наноструктуры тонкой твердой пленки азокрасителя AD-1 под действием смодулированного светового излучения // *Квантовая электроника*. 2010. Т. 40, № 4. С. 286–287. [Dubrovkin A.M., Yezhov A.A., Kozenkov V.M., Magnitsky S.A., Nagorskiy N.M., Panov V.I. Changes in the nanostructure of a thin solid film of azo dye AD-1 under the action of modulated light radiation. *Quantum Electronics*, 2010, **40** (4), 286–287 (in Russ.)].
 84. Weder C., Montali A., Bastiaansen C., Smith P. Polarizing light with polymers: application of oriented conjugated polymers in photoluminescent display devices. *Science*, 1998, **279**, 835.
 85. Weder C., Sarwa C., Bastiaansen C., Smith P. Highly polarized luminescence from oriented conjugated polymer/polyethylene blend films. *Advanced Materials*, 1997, **9**, 1035.
 86. Weder C., Wrighton M.S. Efficient Solid-State Photoluminescence in New Poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene ethynylene)s. *Macromolecules*, 1996, **29**, 5157.
 87. Steiger D., Smith P., Weder C. Highly Luminescent Poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene ethynylene). *Macromolecular Rapid Communications*, 1997, **18**, 643.
 88. Montali A., Weder C., Smith P. Electroluminescence in poly(p-phenylene ethynylene) based devices. *Proc. SPIE*, 1997, **3148**, 298. DOI: 10.1117/12.279328.
 89. Patent WO 0107525. Process for forming photoluminescent polarizers / P. Smith, C. Weder; publ. 2000; Right holder: Landquart.
 90. Park B., Huh Y.H., Jeon H.G. Polarized electroluminescence from organic light-emitting devices using photon recycling. *Optics Express*, 2010, **18** (19), 19824–19830. DOI: 10.1364/OE.18.019824.
 91. Patent US 7557876. Anisotropic fluorescent thin crystal films and backlight system and LC display incorporating the same / P.I. Lazarev, M.V. Paukshto; publ. 2004; Right holder: Nitto Denko Corporation.
 92. Patent US 6573525. Method and apparatus for recording and reading out images / A. Toshitaka; publ. 2003; Right holder: Fujifilm Corp.
 93. Patent US 2003106994. Covert mark and security marking system / I.C. Sage; publ. 2003; Right holder: SONY DADC US INC., SONY CORPORATION.
 94. Drost W.G., Hofmeister H., Berger A. Full-range colored metal nanoparticle/glass polarizers for LCD applications. *Proceedings 33rd Topical Meeting on Liquid Crystals*. Germany, Deutsche Flüssigkristall-Gesellschaft, Frankfurt, 2005, P2–1–P2–4.
 95. Patent US 6772608. Method for producing UV polarizers / W.G. Drost, A. Berger; publ. 2004; Right holder: F O B Gmbh Gesellschaft Zur Fertigung Farbigiger Optoelektronischer Bauelemente.
 96. Patent US 6768586. Polarizer constructions and display devices exhibiting unique color effects / Hassan Sahouani, K.M. Vogel, K.M. Kotchick, M.B. O'Neill, W.A. Hibbard, R.S. Moshrefzadeh; publ. 1999; Right holder: 3M Innovative Properties Co.

97. Patent US 6730446. Dual color guest-host polarizers and devices containing guest-host polarizers / Hassan Sahouani, K.M. Vogel, M.B. Wolk; publ. 1999; Right holder 3M Innovative Properties Co.
98. Patent US 6574644. Automatic capturing of hyper-link specifications for multimedia documents / Liang-Hua Hsu, Russell Eric Benjamin Johnson-Laird; publ. 1997; Right holder: Siemens Corp.
99. European Patent 1227347-EP01810082A1-EPO. Optical device and method for manufacturing same / F. Moia, G.A. Johnson; publ. 2002; Right holder: Rolic AG.

Поступила 28.06.2021 г.

Received 28.06.2021

Принята 2.08.2021 г.

Accepted 2.08.2021