

УДК: 532.783; 53.04; 535.016

Н. В. Каманина^{1,2,3*}, В. И. Студенов¹, А. Г. Ткачёв^{4,5* *}

**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛЯРИЗАТОРЫ СВЕТА:
СТРУКТУРИРОВАНИЕ ОБЪЕМА СРЕДЫ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ**

¹Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, отдел «Фотофизика сред с нанообъектами»,
Кадетская линия, д. 5, корп. 2, 199053 Санкт-Петербург, Россия. *E-mail: nvkamanina@mail.ru

² Санкт-Петербургский электротехнический университет (ЛЭТИ),
ул. Профессора Попова, д. 5, 197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Петербургский институт ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт»,
мкр. Орлова роща, д. 1, 188300 Гатчина, Россия

⁴ Тамбовский государственный технический университет,
ул. Советская, д. 106, 392000 Тамбов, Россия

⁵ ООО «НаноТехЦентр», ул. Советская, д. 51, 392000 Тамбов, Россия
**E-mail: nanotam@yandex.ru

В работе рассмотрены спектры пропускания для параллельной и ортогональной компонент света видимого диапазона при сенсibilизации йодно-поливинилспиртовой матричной основы наноструктурами «Таунит». Проведены эксперименты по установлению зависимости угла наклона молекул воды на поверхности тонкопленочных поляризаторов света от концентрации вводимого сенсibilизатора. На основе проанализированных экспериментальных данных предложено эффективно использовать разработанные тонкопленочные поляризаторы для дисплейной техники, лазерной и биомедицинской индустрии.

Ключевые слова: тонкопленочные поляризаторы света, жидкие кристаллы, процесс сенсibilизации мезофазы, наночастицы «Таунит», спектры пропускания, рельеф поверхности, угол смачивания.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.4.78

N. V. Kamanina^{1,2,3,*}, V. I. Studeonov¹, A. G. Tkachev^{4,5,**}

THIN-FILM LIGHT POLARIZERS: MEDIA BULK STRUCTURING AND SURFACE MODIFYING

¹ Laboratory for Photophysics of media with nanoobjects at Vavilov State Optical Institute
5 Kadetskaya Liniya V.O., korpus 2, St.- Petersburg, 199053, Russia. *E-mail: nvkamanina@mail.ru

² Saint-Petersburg Electrotechnical University (LETI),
5 Prof. Popova St., Saint-Petersburg, 197376, Russia

³ Petersburg Nuclear Physics Institute, National Research Center «Kurchatov Institute»,
1 md. Orlova Roshcha, 188300 Gatchina, Russia

⁴ Tambov State technical University, 106 Sovetskaya St., Tambov, 392000, Russia

⁵ «Nano Tech Centre», 51 Sovetskaya St., Tambov, 392000, Russia
**E-mail: nanotam@yandex.ru

Transmission spectra for parallel and orthogonal components of the visible spectral range light during the sensitization of the iodine-polyvinyl-alcohol matrix by "Taunit" nanostructures are considered. The experiments to determine the dependence of the water molecules wetting angle at the surface of thin-film polarizers on the introduced sensitizer concentration were carried out. Based on the experimental data analysis, it is proposed that the developed thin-film polarizers can be effectively used for display equipment, laser and biomedical industries.

Key words: thin film polarizers, liquid crystals, sensitization process of mesophase, Taunit nanoparticles, transmittance spectra, surface relief, wetting angle.

Введение

Известно, что в широкой области разработки и использования жидкокристаллических (ЖК) устройств [1–5], как то: в электро- и светоправляемых пространственно-временных модуляторах, световолоконных переключателях, современных компьютерах, телефонах, масках сварщиков и защитных щитках пилотов, дисплейных регистраторах излучения оптоэлектронных и биомедицинских схем, др., – оптимизации геометрических размеров поляризаторов света, непосредственно участвующих в преобразовании фазовой информации в амплитудную, отводится одно из ключевых мест. Действительно, в этом аспекте тонкопленочные поляризаторы света существенно превосходят, к примеру, по геометрическим параметрам, объемные призмы Глана, Аренса или Томпсона в силу гибкости и простоты встраивания тонкопленочного устройства в любые сложные сэндвич-структуры. Более того, по техническим параметрам, а именно: по высокому пропусканию параллельной световой компоненты и низкому пропусканию ортогональной составляющей, тонкопленочные поляризаторы, как правило, не уступают объемным поляризационным кристаллическим элементам. Напомним, что функционирование любого поляризационного элемента связано с

поперечностью электромагнитных волн, таким образом, основа работы поляризационного устройства обусловлена его способностью пропускать одну из компонент естественного света, параллельную оси поляризатора, и задерживать другую, ортогональную компоненту [6–8]. Вполне понятно поэтому, что как процесс сенсibilизации матрицы, что используется для создания тонкопленочного поляризатора света, а также поверхностные явления представляют интерес для исследователей и разработчиков оптоэлектронных тонкопленочных приборов, вполне адекватно конкурирующих с неорганическими объемными поляризаторами света.

В настоящем исследовании для структурирования матричной полимерной йодно-поливинилспиртовой (ПВС) основы были выбраны наночастицы «Таунит», которые по своему влиянию на спектральные параметры разрабатываемых поляризаторов не уступают одностенным углеродным нанотрубкам и наночастицам кварца. Изучены спектральные зависимости данных тонкопленочных поляризаторов света видимого диапазона спектра. Установлено влияние концентрации вводимых наночастиц «Таунита» на угол смачивания поверхности пленки, а значит, на возможное изменение ориентирования ЖК-молекул на такой границе раздела.

Материалы и методы

В исследовании использовался отечественный матричный материал ПВС 40/2 с молекулярной массой 300000 а.е., а также американский аналог ПВС (№ 182480-500MG по каталогу *Alfa Aesar u Aldrich*) с молекулярной массой 100000 а.е. При этом известно, что молекулярная масса ПВС, имеющего высокую пленкообразующую способность и температуру деструкции вблизи 230 °С, в зависимости от способа получения, находится в пределах 5000–1000000. Готовили 8 %-ый водный раствор ПВС с разной концентрацией вводимых наночастиц «Таунит» (ООО «НаноТехЦентр», Тамбов, РФ). Отлив пленок с последующим их растяжением проводили в растяжной машине, позволяющей осуществлять растяжение до 3,5–4 раз с получением толщины синтезируемого поляризатора на уровне 80–100 микрометров.

Для изучения спектральных характеристик с целью наблюдения изменения пропускания параллельной и ортогональной световых компонент применялся спектрофотометр СФ-26, функционирующий в диапазоне длин волн 200–1200 нм. Для контроля ошибки в спектральных измерениях использовались калиброванные фильтры. Ошибка в измерениях спектров составляла около 0,2 %. Для измерения угла наклона капель воды на поверхности тонкопленочного поляризатора света при разной концентрации вводимых наночастиц использовался прибор ОСА 15ЕС. Проведено большое количество измерений наклона капли воды, в сравнении с чистой поливинилспиртовой матрицей, при варьировании концентрации вводимого сенсibilизатора.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены спектральные зависимости синтезированных поляризационных тонкопленочных структур, для диапазона спектра от 400 до 900 нм, показывающие стабильное пропускание параллельной и ортогональной световых компонент для всех случайным образом выбранных образцов. На рис. 2 приведены аналогичные сравнительные технические характеристики пропускания для тонкопленочного поляризатора света при структурировании поверхности матричной основы ПВС углеродными нанотрубками, а также

шунгитом и наночастицами кварца по методике, описанной, к примеру, в патентах [9, 10].

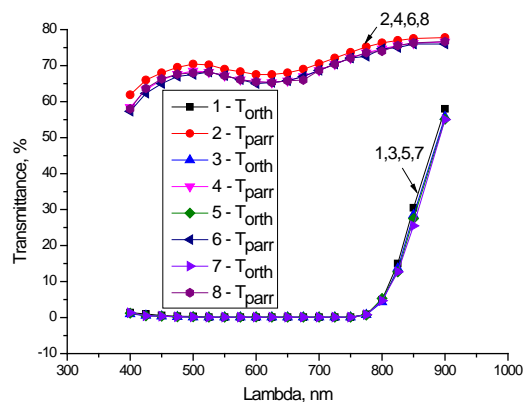


Рис. 1. Спектры пропускания для параллельной и ортогональной световых компонент при случайной выборке 4-х тонкопленочных поляризаторов из 10 синтезированных систем. Концентрация вводимого сенсibilизатора «Таунита» составляла 0,1 вес. % к матричному сухому ПВС.

Fig. 1. Transmission spectra for parallel and orthogonal light components with a random choosing of 4 thin-film polarizers out of 10 synthesized systems. The «Taunit» sensitizer concentration is 0,1 wt.% of the dry PVA matrix

Конечно, метод получения тонкопленочного поляризатора в первом (рис. 1) и во втором варианте (рис. 2) разный: на первом рисунке представлены кривые пропускания для тонкопленочной ПВС основы при введении сенсibilизатора внутрь объема материала, а на втором – показаны результаты изучения пропускания при модификации поверхности ПВС разного рода наночастицами с использованием лазерного ориентированного осаждения в вакуумной камере при варьировании напряженности электрического поля для разной глубины проникновения наночастиц в приповерхностные слои материала, что было показано в патенте [11]. Однако, из рисунков следует, что технические параметры, то есть пропускание ортогональной и параллельной компонент, близки, находятся в выбранном спектральном диапазоне на уровне от 55 до 75–80 % для параллельной компоненты света и на уровне 0,1–4 % для ортогональной составляющей. Это вполне достаточно для работы, скажем, пространственно-временного модулятора света видимого диапазона спектра даже с учетом поглощения самой ЖК-мезофазы.

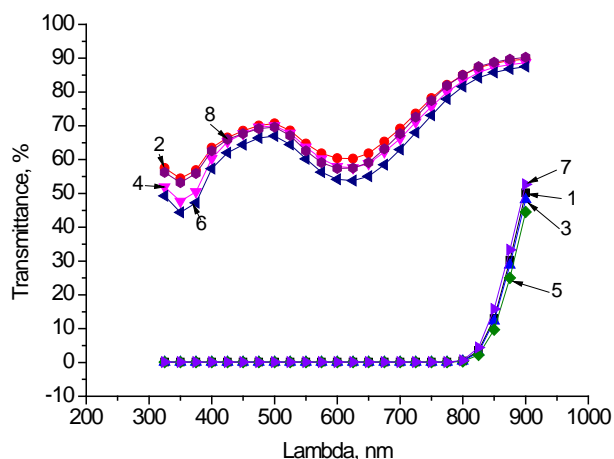


Рис. 2. Сравнительные данные по пропусканию ортогональной и параллельной световых компонент для тонкопленочной матричной поливинил-спиртовой (ПВС) основы: чистый ПВС (кривые 1 и 2, для ортогональной и параллельной компонент, соответственно); ПВС с поверхностью, структурированной разными наночастицами: шунгитом (кривые 3, 4), углеродными нанотрубками (кривые 5, 6), наночастицами кварца (кривые 7, 8)

Fig. 2. Comparative data on the transmission of parallel and orthogonal light components of the thin-film polyvinyl-alcohol (PVA) matrix: pure PVA matrix (curves 1 and 2 for the orthogonal and parallel components, respectively); PVA matrix with a surface structured by different nanoparticles: shungite (curves 3, 4), carbon nanotubes (curves 5, 6), quartz nanoparticles (curves 7, 8)

Варьируя концентрацию наночастиц внутри объема ПВС (рис. 3), можно получить изменение поверхностного рельефа за счет выступов каркаса пента- и гексагональных фрагментов углеродных наночастиц. Данные, представленные на рис. 3, соответствуют исследованию угла наклона молекул воды на поверхности сенсibilизированного ПВС (угол смачивания поверхности), что получено для большого числа поляризационных пленок, синтезированных с разной концентрацией «Таунита». Для каждой концентрации было сделано по 7 образцов. Установленная очевидность изменения угла смачивания поверхности поляризационной пленки от концентрации введенного «Таунита» позволяет предположить, что такие исследования полезны для разработки метода ориентирования ЖК-молекул при использовании разных полимерных покрытий (полиимидов, полианилинов, полиметилметакрилатов, др.) с учетом их сенсibilиза-

ции углеродными наночастицами. Некоторая разница в зависимостях связана, по-видимому, с небольшим отличием толщины поляризационной пленки, которая варьировалась от 95 до 100 микрометров. В диапазоне концентраций наночастиц от 0,1 до 0,5 вес. % возможна гомеотропная укладка молекул ЖК на поверхности, а при увеличении концентрации наночастиц от 5 до 10 вес. % изменение угла наклона, скорее всего, позволит осуществить «косую» ориентацию молекул ЖК (рис. 3).

Естественно, более детальное изучение отмеченных эффектов, зарегистрированных в данном исследовании, требует проведения скрупулёзных опытов при использовании, например, метода эллипсометрии, что позволило бы определить изменения рефрактивных параметров модифицированных ПВС матриц. Это планируется осуществить в будущем. Однако уже в данном кратком сообщении расширена группа наносенсибилизаторов ПВС системы, что используется для разработки тонкопленочных поляризаторов видимого спектрального диапазона, за счет введения частиц «Таунита», которые могут эффективно применяться для оптимизации спектральных и рефрактивных параметров.

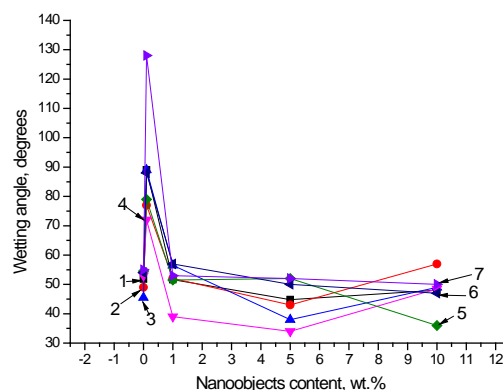


Рис. 3. Зависимость угла смачивания поверхности тонкопленочных поляризаторов света ПВС–«Таунит» при варьировании концентрации вводимого сенсibilизатора – наночастиц «Таунит». Кривые 1–7 представляют данные 35-ти образцов, объединенных в 7 групп, с содержанием в каждой из групп пяти концентраций «Таунита»: 0,1, 0,5, 1,0, 5,0 и 10,0 мас. %, соответственно

Fig. 3. Dependence of the wetting angle at the surface of the PVA–“Taunit” thin-film light polarizers on varying of sensitizer concentrations based on “Taunit” nanoparticles. Curves 1–7 represent data of 35 samples clustered in 7 groups with concentrations of “Taunit” additive of 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 wt. % in each group

Заключение

Анализируя приведенные краткие результаты исследования, можно сделать следующие выводы:

- Структурирование объема ПВС наноструктурами «Таунит» предполагает возможность создания тонкопленочных поляризаторов видимого диапазона спектра, которые способны конкурировать с объемными неорганическими поляризационными устройствами.
- Создание тонкопленочных поляризаторов на основе ПВС, сенсibilизированного разной концентрацией наночастиц «Таунит», позволяет предложить новый способ ориентирования молекул ЖК на подложке полимерного материала и расширить материаловедческую группу полимеров, применяемых для ориентирования ЖК.
- Стоит заметить, что по нашим экспериментальным наблюдениям для конкретного полимерного композита должна быть характерна своя зависимость угла смачивания от концентрации вводимого сенсibilизатора (допанта) в связи с образованием возможной ковалентной связи между полимером и наночастицами и, следовательно, разным количеством наночастиц, участвующих в модификации рельефа поверхности.

Авторы признательны д-ру хим. наук Н. Н. Рожковой (Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск) за предоставление наночастиц кварца и шунгита для проведения сравнительных исследований поляризационных тонкопленочных систем. Авторы благодарят коллег по лаборатории «Фотофизика сред с нанобъектами» (АО «ГОИ им. С. И. Вавилова», Санкт-Петербург) за плодотворные обсуждения результатов на семинарах. Частично полученные результаты были доложены в рамках семинаров 2017 и 2020 гг. в Курчатовском институте – ПИЯФ (Гатчина, Россия).

Исследования выполнены при частичной поддержке внутренней темы АО «ГОИ им. С. И. Вавилова» «Поляризационные пленки видимого диапазона спектра для активации жидкокристаллических ячеек с наночастицами WS₂», 2019–2020.

Список литературы/References

1. Васильев А.А., Касасент Д., Компанец И.Н., Парфёнов А.В. Пространственные модуляторы света. М. : Радио и связь, 1987. 320 с. [Vasiliev A.A., Kasasent D., Kompanets I.N., Parfenov A.V. Spatial Light Modulators. M. : Radio and Svyaz', 1987, 320 p. (in Russ.)].
2. Блинов Л.М., Кац Е.И., Сонин А.С. Физика поверхности термотропных жидких кристаллов // *Успехи физики*. 1987, Т. 152, вып. 3. С. 449–477. [Blinov L.M., Katc E.I., Sonin A.C. Surface physics of the thermotropic liquid crystals. *Physics-Uspekhi*, 1987, **152** (3), 449–477 (in Russ.)].
3. 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.)].
4. de Gennes P.G. and Prost J. The Physics of Liquid Crystals, Second Edition. Oxford Science Publications, 1995, 616 p.
5. Arakelyan S.M., Chilingaryan Yu.S. Nonlinear Optics of Liquid Crystals. Moscow : Nauka, 1984, 360 p.
6. Шерклифф У. Поляризованный свет / пер. с англ. М. : Мир, 1965. 264 с. [Shercliffe W. Polarized Light / trans. from English. M. : Mir, 1965, 264 p. (in Russ.)].
7. Ландсберг Г. С. Оптика, 5-тое изд. М. : Наука, 1976. 928 с. [Landsberg G.S. Optics, 5th ed. Moscow : Nauka, 1976, 928 p. (in Russ.)].
8. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М. : Мир, 1976. Т. 3. 256 с. [Feynman R., Leighton R., Sands M. Feynman Lectures on Physics. Moscow : Mir, 1976, **3**, 256 p. (in Russ.)].
9. Патент на изобретение № 2426157 (RU 2426157 C1). Поляризационные пленки для видимого диапазона спектра с наноструктурированной поверхностью на основе углеродных нанотрубок / Н.В. Каманина, П.Я. Васильев, В.И. Студёнов; приоритет от 09.03.2010 г.; зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 10.08.2011 [RU Patent for invention № 2426157 (RU 2426157 C1). Polarizing films for the visible range of the spectrum with a nanostructured surface based on carbon nanotubes / N.V. Kamanina, P.Ya. Vasiliev, V.I. Studenov; Priority of March 09, 2010; registered in the State register of inventions of the Russian Federation on August 10, 2011 (in Russ.)].
10. Патент на изобретение № 2697413 (RU (11) 2697413 C1). Поляризационные пленки для видимого диапазона спектра с наноструктурированной поверхностью на основе наночастиц кварца / Н. В. Каманина, С. В. Лихоманова, Н. Н. Рожкова; приоритет от 13.06.2018; зарегистрирован в реестре 14.08.2019. [Patent for the invention № 2697413 (RU (11) 2 697 413 C1). Polarizing films for the visible range of the spectrum with a nanostructured surface based on quartz nanoparticles / N.V. Kamanina, S.V. Likhomanova, N.N. Rozhkova; priority from 13.06.2018; registered in the register on 14.08.2019 (in Russ.)].

11. Патент России № 2405177 (RU 2405177 C2). Оптическое покрытие на основе ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок для оптического приборостроения, микро- и наноэлектроники при нивелировании границы раздела сред: твердая подложка – покрытие / Н. В. Каманина, П. Я. Васильев, В. И. Студёнов; приоритет от 23.12.2008 г.; зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ 27.11.2010 г. [RU Patent № 2405177 (RU 2 405 177 C2). Optical coating based on carbon nanotubes oriented in an electric field for optical instrumentation, micro-and nanoelectronics when

leveling the interface: solid substrate-coating / N.V. Kamanina, P.Ya. Vasiliev, V.I. Studenov; priority dated December 23, 2008; registered in the State register of inventions of the Russian Federation on November 27, 2010. (in Russ.)].

Поступила 9.11.2020 г.

Received 9.11.2020

Принята 3.12.2020 г.

Accepted 3.12.2020