

УДК 532.783 : 535.421

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ, ДЛЯ ЗАПИСИ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ РЕШЁТОК

Г. М. Жаркова¹, С. А. Стрельцов^{1,2}

¹*Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1*

²*Новосибирский государственный технический университет,
630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, 20
E-mail: zharkova@itam.nsc.ru*

Рассмотрены свойства поляризационных голографических решёток, сформированных в полимерно-жидкокристаллических композитах, допированных неорганическими наночастицами (SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Y_2O_3). Показано влияние этих добавок на температуру фазового перехода жидких кристаллов, дифракционную эффективность и управляющее электрическое поле решёток.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, жидкокристаллические композиты, наночастицы, поляризационная голография.

DOI: 10.15372/AUT20160613

Введение. В последнее время получили распространение различные методы голографии для создания устройств отображения информации, управления свойствами и направлением излучения. В качестве регистрирующих сред часто используются фотополимерные материалы [1, 2] и полимерно-жидкокристаллические композиты [3], являющиеся новым классом оптически активных сред для разработки указанных устройств. Они представляют собой полимерную матрицу, в объёме которой диспергированы капли жидких кристаллов (ЖК). Такие композитные материалы позволяют применять относительно простую, одноэтапную технологию оптической записи голографических пропускающих, отражательных и поляризационных решёток [4]. Особенно важно, что дифракционной эффективностью (ДЭ) голографических решёток, записанных в ЖК-композитах, можно управлять электрическим и тепловым полями [5–9].

Вместе с тем при голографическом способе записи решёток в ЖК-композитах формируется высокоструктурированная среда с развитой поверхностью межфазных границ. Это приводит к увеличению управляющего поля, необходимого для переориентации молекул ЖК в решётке, и изменению времени отклика ЖК на электрический импульс по сравнению с традиционными полимерно-дисперсными ЖК. Поэтому исследования по улучшению динамических и электрооптических характеристик ЖК-композитов важны для практического использования. Основным параметром, определяющим характеристики, является состав исходного ЖК-композита. Способ модификации ЖК-композита путём введения в его состав малоразмерных неорганических частиц получил широкое распространение. Выбор частиц определяется их способностью влиять на физические свойства полимерной матрицы и ЖК, а также на свойства поверхностей межфазных границ ЖК — полимер. Выполнены многочисленные исследования по допированию как традиционных полимерно-дисперсных кристаллов [10–12], так и ЖК-композитов, применяемых для записи голографических пропускающих [13, 14] и отражательных решёток [15, 16], период последних составлял около 221 нм. При этом используются как неорганические, так и органические

наночастицы. Показано, что одни частицы снижают пороговое напряжение и увеличивают времена выключения, а другие добавки, наоборот, повышают пороговое напряжение и уменьшают времена включения, выключения решёток в зависимости от свойств частиц и их распределения в полосках решёток, что определяется процессами диффузии и фазового разделения ЖК — полимер. Процесс формирования голографических поляризационных решёток в ЖК-композите, допированном наночастицами, отличается от процессов формирования пропускающих и отражательных решёток отсутствием диффузии компонентов, так как полимеризация исходной композиции происходит при равномерной интенсивности света. Остаётся открытым вопрос, как в этом случае распределяются введённые частицы между полимерной матрицей и каплями ЖК? и как они влияют на дифракционную эффективность, электрооптические и динамические свойства сформированных решёток? Цель данной работы — изучение электрооптических и динамических свойств поляризационных решёток, образованных в ЖК-композитах, допированных наночастицами оксидов металлов и неметаллов.

Материалы и методика эксперимента. При формировании голографических поляризационных решёток использовалась исходная композиция, которая включала в себя мономер пентаэритритол тетраакрилат ($n_{\text{п}} = 1,487$), нематические жидкие кристаллы (НЖК): BL087 ($n_o = 1,527$, $n_e = 1,797$, диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon > 0$, температура фазового перехода ЖК в изотропную жидкость $T_{\text{NI}} = 100$ °C), BL038 ($n_o = 1,527$, $n_e = 1,799$, $\Delta\varepsilon > 0$, $T_{\text{NI}} = 100$ °C), связующий компонент, а также фотоиницирующую систему, содержащую краситель метиленовый голубой и соинициатор N-фенилглицин. Концентрация ЖК в исходной композиции была равна 37 масс. %, концентрация красителя — 0,3 масс. %. В качестве добавок применялись нанопорошки с различными размерами частиц: SiO₂ (18 нм), ZnO (130 нм), Al₂O₃ (7 нм), Y₂O₃ (34 нм). Способ получения порошков описан в [17]. Содержание наночастиц в композиции не превышало 0,1 масс. %. Введение в состав композита большего количества наночастиц приводит к их агрегации и не позволяет добиться однородности распределения наночастиц в объёме ЖК-композита. Смесь реагентов с наночастицами тщательно перемешивалась механически и с помощью ультразвуковой обработки, а затем вносилась в экспериментальную ячейку, состоящую из двух стёкол с токопроводящим покрытием, между которыми формировался слой ЖК-композита толщиной 10–20 мкм. Полученный раствор методом полива наносился на одну из стеклянных поверхностей, а затем накрывался другой. Сформированный образец помещался в область суперпозиции двух когерентных волн равной интенсивности с взаимно ортогональными поляризациями ($\lambda = 658$ нм). Угол схождения интерферирующих волн составлял 1,4°. Изменение разности фаз между интерферирующими волнами трансформировало поляризационное состояние результирующего светового поля, воздействующего на образец. Под влиянием этого поля в исходной композиции происходила полимеризация мономера, сопровождающаяся фазовым разделением ЖК — полимер. В результате формировалась поляризационная решётка с периодически изменяющимися ориентациями молекул ЖК в каплях, что приводило к модуляции показателя преломления для линейной или циркулярной поляризации падающего пробного пучка.

Изучение морфологии образовавшихся плёнок и измерение температуры фазового перехода ЖК в изотропную жидкость осуществлялись на поляризационном микроскопе «Альтами ПОЛАР 312» со столиком, позволяющим нагревать и охлаждать образцы со скоростью 0,1 °C/мин. Решётка в поляризационном микроскопе при скрещённых николях пропускает свет благодаря свойству двулучепреломления ЖК. Температура, при которой исчезает светопропускание, соответствует температуре фазового перехода ЖК в изотропную жидкость (T_{NI}).

При исследовании электрооптических свойств на образец подавался однополярный электрический импульс прямоугольной формы длительностью 10 мс, амплитуда которого

Таблица 1

Влияние добавки (0,1 вес. %) на температуру фазового перехода ЖК-VL087 в изотропную жидкость в поляризационных решётках

Состав	При нагревании (°C)	При охлаждении (°C)
Без добавок	92,2	88,6
Al ₂ O ₃	82,9	80,4
ZnO	81,8	79,3
Y ₂ O ₃	81,1	77,1
SiO ₂	80,0	78,0

могла изменяться от 0 до 200 В. Интенсивность дифрагировавшего света измерялась на установке, которая включала источник излучения, четвертьволновую пластину, поляризатор, держатель образца, фотоприёмную систему (объектив, диафрагму, фотоприёмник), закреплённую на поворотном столике, осциллограф [9].

Результаты и их обсуждение. Для исследования влияния добавок на характеристики решёток в состав исходной композиции вводились наночастицы в количестве 0,05–0,1 масс. %. Важно было, чтобы присутствие добавок в составе при формировании решётки не нарушало жидкокристаллическое состояние ЖК. Это можно проследить по изменению температуры фазового перехода жидких кристаллов в изотропное состояние. Поскольку запись решёток чаще происходит при повышенной температуре [18], необходимо проанализировать влияние добавок на температуру фазового перехода ЖК в решётках в режимах нагрева и охлаждения. Используемые в данной работе жидкие кристаллы характеризуются широкой температурной областью существования жидкокристаллического состояния (от –6 до 100 °C). Все рассматриваемые добавки, находящиеся в структуре решёток, снижают температуру фазового перехода ЖК в изотропную жидкость (табл. 1).

Исследование образцов в поляризационном микроскопе показало, что все образцы с добавками в диапазоне температур от комнатных до указанных в табл. 1 находятся в жидкокристаллическом состоянии.

На рис. 1 представлена зависимость дифракционной эффективности поляризационных голографических решёток, сформированных в ЖК-композитах, допированных наночастицами, от концентрации добавки. Из рисунка видно, что допирование исходных составов

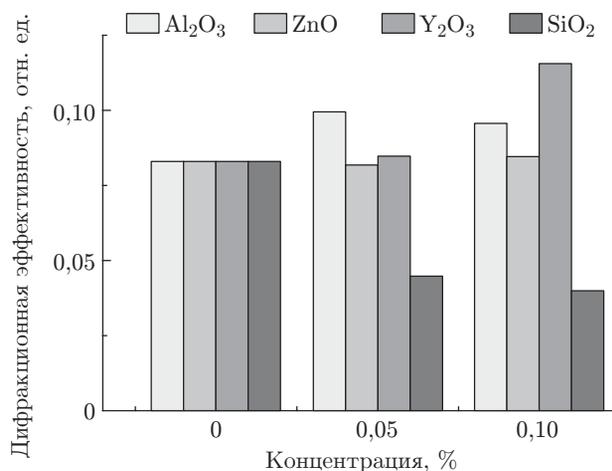


Рис. 1. Зависимость дифракционной эффективности поляризационных голографических решёток от концентрации наночастиц

частицами оксидов металлов (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO) увеличивает ДЭ решёток. Это можно объяснить тем, что основная доля частиц переходит в полимер [10]. Используемые наночастицы оксидов металлов имеют более высокие коэффициенты рефракции (1,9; 1,87; 2), чем полимер (1,49). Показатель преломления модифицированного частицами полимера, определяемый как $n_{\text{МП}} = n_{\text{п}}f_{\text{п}} + n_{\text{ЖК}}f_{\text{ЖК}}$, где $f_{\text{п}}$, $f_{\text{ЖК}}$ — объёмные доли полимера и наночастиц соответственно, будет приближаться к среднему показателю ЖК. Это ведёт к уменьшению светорассеяния на границе полимер — ЖК и увеличению ДЭ решёток. Коэффициенты рефракции частиц SiO_2 и полимера близки (1,46 и 1,49), поэтому присутствие частиц в полимере практически не изменяет коэффициент рефракции полимера. Свет на границе ЖК — полимер рассеивается.

В отсутствие внешнего электрического поля свет дифрагирует на решётке за счёт модуляции коэффициентов рефракции, возникающей благодаря периодическому изменению ориентации ЖК в каплях. При приложении к ней электрического поля молекулы ЖК ориентируются по полю (диэлектрическая анизотропия ЖК положительная ($\Delta\varepsilon > 0$)), модуляция показателя преломления становится малой, дифракция исчезает, решётка просветляется, так как $n_o \approx n_{\text{п}}$. Величина электрического поля, необходимого для переориентации молекул ЖК в полимерно-жидкокристаллических композитах, зависит от многих факторов: толщины образца, размеров капель ЖК, оптической и диэлектрической анизотропии ЖК, соответствия показателей преломления полимерной матрицы с обычным показателем преломления ЖК.

Оценить критическую напряжённость ($E_{\text{к}}$) электрического поля, требуемого для переориентации молекул ЖК в композите, и времена включения ($\tau_{\text{вкл}}$, $\tau_{\text{выкл}}$) можно следующим образом [19]:

$$E_{\text{к}} = \frac{1}{3a} \left(\frac{\sigma_{\text{НЖК}}}{\sigma_{\text{п}}} + 2 \right) \sqrt{\frac{K_{33}(l^2 - 1)}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}},$$

$$\tau_{\text{вкл}} = \frac{\gamma_1}{\Delta\varepsilon \varepsilon_0 E^2 + K_{33}(l^2 - 1)/a^2}, \quad \tau_{\text{выкл}} = \frac{\gamma_1 a^2}{K_{33}(l^2 - 1)},$$

где $\sigma_{\text{НЖК}}$, $\sigma_{\text{п}}$ — проводимости ЖК и полимера соответственно; $l = a/b$ (a, b — длины большей и меньшей полуосей капли ЖК); K_{33} — константа упругости продольного изгиба; ε_0 — диэлектрическая постоянная; γ_1 — вращательная вязкость; E — напряжённость приложенного поля.

Оценки показывают, что, например, для смеси VL038 при $\sigma_{\text{НЖК}}/\sigma_{\text{п}} \sim 20$, $l = 1, 2$, $a = 0,5$ мкм, $\gamma_1 = 0,4$ Н · с/м², $K_{33} = 27,7$ пН критическая напряжённость $E_{\text{к}} \sim 4,2$ В/мкм, $\tau_{\text{вкл}} \sim 0,2\text{--}0,03$ мс (для полей, превышающих критическое поле, при напряжённостях 4–10 В/мкм), $\tau_{\text{выкл}} \sim 8,2$ мс.

На рис. 2 приведены зависимости дифракционной эффективности поляризационных решёток с ЖК-VL038, содержащих наночастицы в количестве 0,1 %, от приложенного к ним электрического поля. Присутствие в полимере оксидов металлов с высокой диэлектрической проницаемостью увеличивает его диэлектрическую проницаемость. Кроме того, существует сильное электростатическое взаимодействие между положительным зарядом металла в оксиде и отрицательным зарядом кислорода в полимере на границе полимер — частица, что приводит к увеличению дипольного момента, поляризации и повышению диэлектрической проницаемости [20]. Увеличенная диэлектрическая проницаемость (или проводимость) полимера снижает управляющее электрическое поле до 2,5–2,8 В/мкм (см. рис. 2). Для образца с частицами SiO_2 управляющее поле возрастает в сравнении с образцом, не содержащим наночастицы. На диэлектрическую проницаемость полимера частицы SiO_2 практически не влияют из-за одинаковой проницаемости (3,9–4). Наблюдаемое в об-

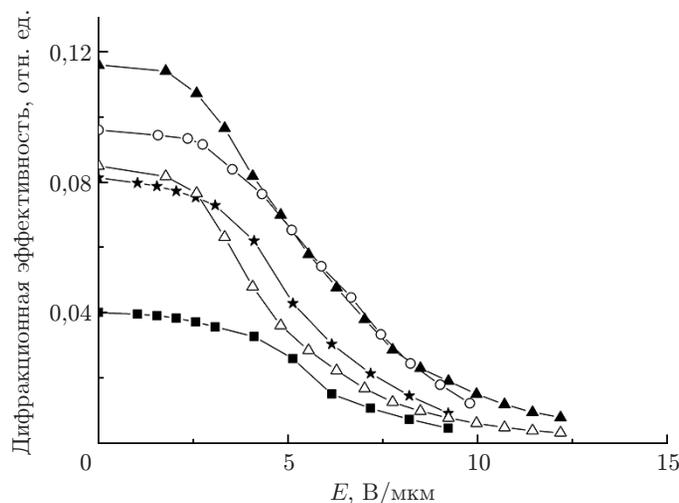


Рис. 2. Зависимости дифракционной эффективности поляризационных решёток от приложенного внешнего поля ЖК-BL038 (* — без добавок, ▲ — Y_2O_3 (0,1 %), ○ — Al_2O_3 (0,1 %), △ — ZnO (0,1 %), ■ — SiO_2 (0,1 %))

разцах большее снижение температуры фазового перехода ЖК в изотропную жидкость свидетельствует о том, что доля частиц присутствует в каплях ЖК и уменьшает его диэлектрическую проницаемость, что приводит к повышению управляющего электрического поля до 4,3 В/мкМ.

Исследование динамических свойств решёток показало, что используемые нами добавки в ЖК-композитах по-разному влияют на $\tau_{\text{вкл}}$ и $\tau_{\text{выкл}}$. При одинаковом содержании наночастиц (0,1 %) в ЖК-композите и управляющем поле, превышающем критическое, $\tau_{\text{вкл}}$ для образцов с частицами SiO_2 и Y_2O_3 практически не отличалось от образцов без частиц ($\tau_{\text{вкл}} \sim 0,4$ мс). Добавки остальных нанопорошков приводили к увеличению времени включения (табл. 2). Времена выключения также изменялись при введении в композит наночастиц. Погрешности измерения составляют $\tau_{\text{вкл}} \pm 0,05$ мс, $\tau_{\text{выкл}} \pm 0,5$ мс.

Измеренные времена $\tau_{\text{вкл}}$ и $\tau_{\text{выкл}}$ отличаются от полученных оценочных значений. Это может быть связано с особенностями вязкоупругих свойств материала, поверхностного взаимодействия полимер — ЖК, химической активности, которые не учитывались при расчёте.

Таким образом, модифицирование жидкокристаллических композитов различными частицами может привести как к увеличению, так и уменьшению времени отклика ($\tau_{\text{вкл}} + \tau_{\text{выкл}}$) поляризационной решётки на электрический импульс.

Таблица 2

Времена включения и выключения ЖК-композитов, допированных наночастицами

Состав образца	$\tau_{\text{вкл}}$, мс	$\tau_{\text{выкл}}$, мс
Без добавок	0,4	4,1
+ 0,1 % SiO_2	0,4	5,2
+ 0,1 % Y_2O_3	0,41	4
+ 0,1 % Al_2O_3	0,5	3,7
+ 0,1 % ZnO	1,2	3

Заключение. В ЖК-композитах на основе пентаэритритол тетраакрилата, нематических жидких кристаллов и наночастиц сформированы поляризационные голографические решётки. Экспериментально установлено, что даже небольшая концентрация наночастиц в полимерно-жидкокристаллическом материале способна привести к изменению дифракционной эффективности и электрооптических свойств записанных в нём решёток. Поляризованные решётки, сформированные в ЖК-композитах, модифицированных наночастицами оксидов металлов с высокой диэлектрической проницаемостью (ZnO , Y_2O_3 , Al_2O_3), характеризовались более низкими управляющими напряжениями и увеличенной дифракционной эффективностью в сравнении с решёткой, не содержащей добавок. При этом в зависимости от вида используемых наночастиц времена отклика ($\tau_{вкл} + \tau_{выкл}$) поляризационных решёток как увеличивались, так и уменьшались. Времена отклика решётки на электрический импульс в большей степени зависят от влияния частиц на характер взаимодействия ЖК — полимер и на вязкость ЖК. Для более полного анализа их воздействия на динамические характеристики решёток необходимо учитывать размер частиц, форму и химическую активность их поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барачевский В. А. Органические регистрирующие среды для голографической памяти // Журн. науч. и прикл. фотогр. 2000. **45**, № 2. С. 82–93.
2. Шелковников В. В., Васильев Е. В., Герасимова Т. Н. и др. Динамика импульсной записи голографических дифракционных решеток в фотополимерном материале // Оптика и спектроскопия. 2005. **99**, № 5. С. 838–847.
3. Bunning T. J., Natarajan L. V., Tondiglia V. P., Sutherland R. L. Holographic polymer-dispersed liquid crystals (H-PDLCs) // Ann. Rev. Mater. Sci. 2000. **30**. P. 83–115.
4. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 214 с.
5. Cipparrone G., Mazzulla A., Russo G. Diffraction from holographic gratings in polymer-dispersed liquid crystals recorded by means of polarization light patterns // JOSA B. 2001. **18**, Is. 12. P. 1821–1826.
6. Sutherland R. L., Natarajan L. V., Tondiglia V. P. et al. Polarization and switching properties of holographic polymer-dispersed liquid-crystal gratings. II. Experimental investigations // JOSA B. 2002. **19**, Is. 12. P. 3004–3012.
7. Жаркова Г. М., Самсонова И. В., Стрельцов С. А. и др. Влияние надмолекулярной структуры жидкокристаллических композитов на их оптические свойства // Жидкие кристаллы и их практическое применение. 2007. Вып. 3. С. 45–58.
8. Жаркова Г. М., Петров А. П., Хачатурян В. М. Формирование высокоструктурированного полимерно-жидкокристаллического композита методом отражательной голографии // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 3. С. 74–82.
9. Жаркова Г. М., Петров А. П., Стрельцов С. А., Хачатурян В. М. Дифракция света на поляризационных голографических решётках, записанных в жидкокристаллических композитах // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 11. С. 36–42.
10. Yaroshchuk O. V., Dolgov L. O., Kiselev A. D. Electro-optics and structural peculiarities of liquid crystal-nanoparticle-polymer composites // Phys. Rev. E. 2005. **72**, N 5. 051715.
11. Jamil M., Ahmad F., Rhee J. T., Jeon Y. J. Nanoparticle-doped polymer-dispersed liquid crystal display // Current Sci. 2011. **101**, N 12. P. 1544–1552.
12. Жаркова Г. М., Стрельцов С. А., Подъячева О. Ю. и др. Полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, допированные углеродными нановолокнами // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3. С. 53–62.

13. **Жаркова Г. М., Подъячева О. Ю., Стрельцов С. А.** Оптические методы формирования высокоструктурированных полимерно-жидкокристаллических композитов // Жидкие кристаллы и их практическое применение. 2015. **15**, № 3. С. 91–102.
14. **Shim S. S., Woo J. Y., Jeong H. M., Kim B. K.** High dielectric titanium dioxide doped holographic PDLC // Soft Mater. 2009. **7**, Is. 2. P. 93–104.
15. **Wang K., Zheng J., Chen Y. et al.** Design of dynamic gain equalizer with H-PDLC reflection gratings doped with Ag nanoparticles // IEEE Photon. Technol. Lett. 2015. **27**, Is. 10. P. 1048–1051.
16. **Shriyan S. K., Fontecchio A. K.** Analysis of effects of oxidized multiwalled carbon nanotubes on electro-optic polymer/liquid crystal thin film gratings // Opt. Express. 2010. **18**, Is. 24. P. 24842–24852.
17. **Bardakhanov S. P., Korchagin A. I., Kuksanov N. K. et al.** Nanopowders obtained by evaporating initial substances in an electron accelerator at atmospheric pressure // Dokl. Phys. 2006. **51**, N 7. P. 353–356.
18. **Жаркова Г. М., Петров А. П., Стрельцов С. А., Хачатурян В. М.** Влияние температуры на свойства поляризационных голографических решёток, сформированных в жидкокристаллических композитах // Автометрия. 2012. **48**, № 4. С. 55–59.
19. **Wu B.-G., Erdmann J. H., Doane J. W.** Response times and voltages for PDLC light shutters // Liquid Cryst. 1989. **5**. P. 1453–1465.
20. **Jacob R., Jacob A. P., Mainwaring D. E.** Mechanism of the dielectric enhancement in polymer-alumina nano-particle composites // Journ. Mol. Struct. 2009. **933**, Is. 1–3. P. 77–85.

Поступила в редакцию 22 марта 2016 г.
