

УДК 523.783 : 548-14

С. Л. Сморгон, В. А. Жуйков, В. Я. Зырянов, В. Ф. Шабанов  
(Красноярск)

ОПТИЧЕСКАЯ ПАМЯТЬ В ПЛЕНКАХ  
КАПСУЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ ХОЛЕСТЕРИКОВ

Экспериментально показана возможность оптической записи в пленках капсулированных жидких кристаллов на основе использования температурной зависимости гистерезисных свойств этих пленок. Данный эффект может быть использован при создании устройств записи и отображения информации.

**Введение.** В последнее время быстрое развитие получили работы по исследованию новых электрооптических материалов, капсулированных полимером жидких кристаллов (КПЖК), и созданию на их основе оптоэлектронных устройств [1—3]. Материалы представляют собой светорассеивающую полимерную пленку с диспергированными в ней каплями жидкого кристалла. Под действием электрического поля пленка переходит в прозрачное состояние. Для изготовления КПЖК-пленки можно использовать практически любые полимеры и жидкие кристаллы.

Большинство исследований в области композитных жидкокристаллических материалов посвящено капсулированным полимером нематическим жидким кристаллам (НЖК) [1—3] и, в меньшей мере, другим типам ЖК, в частности холестерическим (ХЖК). В последнем случае обычно изучается термохромный эффект [4, 5], проявляющийся в изменении цвета КПХЖК-пленки за счет селективного отражения света в определенном интервале температур, или электрохромный эффект [6], обусловленный изменением длины волны селективно отраженного света под действием электрического поля. Однако для холестериков не менее интересным является эффект электрооптической бистабильности [7—9], возникающий вследствие гистерезисных особенностей полевой раскрутки спиральной структуры ХЖК [10].

Данная работа посвящена исследованию возможности записи информации в КПХЖК-пленках посредством термоадресации и стирания ее электрическим полем.

**1. Приготовление образцов и экспериментальная аппаратура.** Обычно хиральная жидкокристаллическая композиция, в которой наблюдается эффект полевой раскрутки холестерической структуры, состоит из нематического ЖК, используемого для получения нужного диапазона рабочих температур, низкой вязкости и большой анизотропии диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon$ , и хиральной добавки, обуславливающей спиральную структуру композиции.

В качестве нематической компоненты нами использована смесь жидких кристаллов на основе алкилцианобифенилов и фенилциклогексанов. Данная смесь имеет температурный диапазон существования мезофазы 12,0—29,5 °С. В качестве хиральной добавки использовался холестерический жидкий кристалл ХЗ, концентрация которого в ЖК-композиции варьировалась.

Приготовленная композиция капсулировалась в поливинилбутирале из расплава. Для этого ингредиенты композиции в соотношении 1 весовая часть полимера и 2,2 весовые части ЖК тщательно перемешивались друг с другом и нагревались до 160 °С. Затем методом полива формировалась пленка на стек-

лянных подложках с прозрачным проводящим покрытием и медленно охлаждалась до комнатной температуры. Морфологические параметры дисперсной структуры определяются скоростью охлаждения и составом композиции. Средний размер капель ЖК составляет 1—3 мкм.

Показатель преломления  $n_1$  смеси нематиков близок к показателю преломления полимерной матрицы  $n_p$ , что обеспечивает хорошую прозрачность КПХЖК-пленки в ориентированном состоянии. Добавка хиральной компоненты в ЖК-смесь не изменяет существенно величины  $n_1$ .

Толщина исследуемых образцов пленки капсулированных полимером хиральных ЖК изменялась в диапазоне от 9 до 17 мкм. Для измерения вольт-контрастных и динамических характеристик использовался гелий-неоновый лазер, неполяризованное излучение которого проходит через ячейку с композитной пленкой, помещенную в термокувету, диафрагмируется и попадает на фотодиод КД-263, сигнал с которого анализируется с помощью цифрового осциллографа С9-8 либо двухкоординатного самописца Endim 622. Переориентация образца проходила под действием однополярных прямоугольных импульсов величиной 110 В от генератора Г5-54 либо биполярного синусоидального сигнала напряжением до 300 В. Температура измерялась с использованием медьконстантановой термопары с точностью 0,2 °С.

**2. Результаты. 2.1. Концентрационная зависимость электрооптических параметров.** На рис. 1 показана зависимость величины гистерезиса вольт-контрастной характеристики (ВКХ), которую можно оценить отношением  $U_{0,1}^{\uparrow}/U_{0,1}^{\downarrow}$  значений порогового поля при увеличении  $U_{0,1}^{\uparrow}$  и уменьшении  $U_{0,1}^{\downarrow}$  напряжения либо отношением значений поля насыщения  $U_{0,9}^{\uparrow}/U_{0,9}^{\downarrow}$  [7, 8], от концентрации хиральной добавки. Здесь знаки 0,1 и 0,9 указывают величину напряжения, при котором светопропускание  $T$  (см. вставку на рис. 1) составляет 10 и 90 % соответственно от максимально достижимого значения.

Как видно, величина гистерезиса быстро растет в области малых концентраций хиральной добавки, достигает максимальных значений вблизи 10 % и затем более плавно уменьшается, выходя на плато при концентрациях, превышающих 40 %. Зависимость отношения  $U_{0,9}^{\uparrow}/U_{0,9}^{\downarrow}$  от концентрации хиральной компоненты [11] аналогична, однако менее удобна для анализа, так как для этого параметра наблюдается большая экспериментальная погрешность.

Быстродействие КПХЖК-пленок при управлении электрическим полем, определяемое в основном временем релаксации  $\tau_{off}$  (так как время включения  $\tau_{on}$  обычно значительно меньше  $\tau_{off}$ ), также сильно зависит от состава композиции. На рис. 2 показана зависимость времени релаксации КПХЖК-пленки в исходное светорассеивающее состояние от концентрации хиральной компоненты.

**2.2. Температурная зависимость электрооптических параметров.** Для

исследования эффектов памяти были отобраны образцы с концентрацией хиральной добавки около 12 %, которые могут обеспечить высокое быстродействие электрооптического управления и максимальную величину гистерезиса ВКХ.

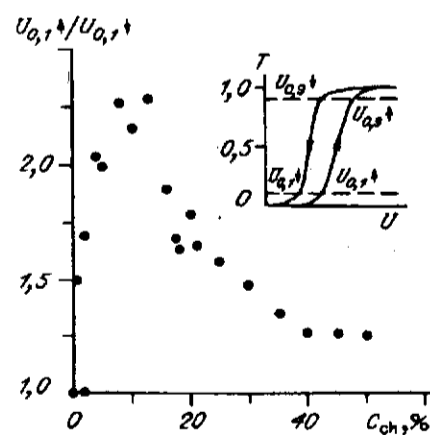


Рис. 1. Зависимость отношения значений порогового поля на прямой ветви гистерезиса  $U_{0,1}^{\uparrow}$  и обратной ветви гистерезиса  $U_{0,1}^{\downarrow}$  от концентрации хиральной добавки.

На вставке показан типичный вид ВКХ для исследуемых образцов КПХЖК-пленки

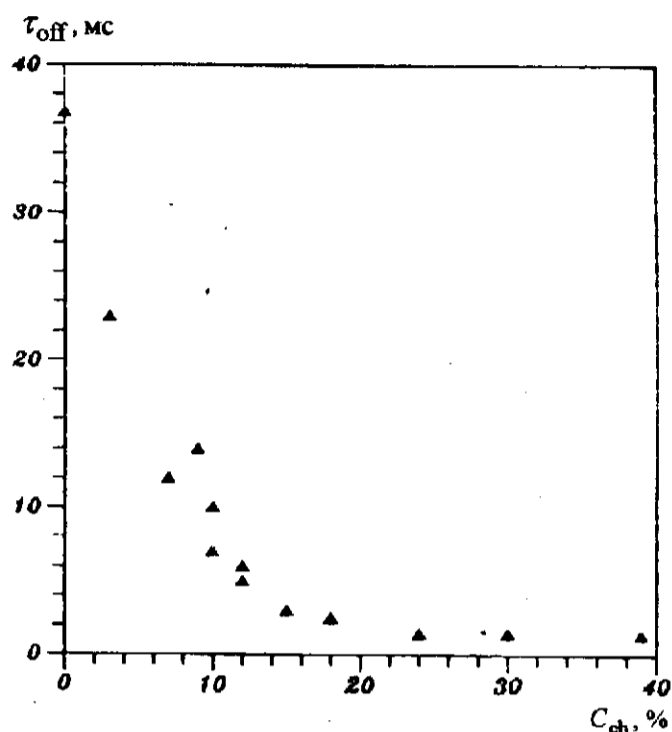


Рис. 2. Зависимость времени выключения  $\tau_{off}$  от концентрации холестерина в ЖК-смеси

На рис. 3 представлены гистерезисные зависимости одного из исследуемых образцов КПХЖК-пленки при разных температурах. Отсюда видно, что при нагреве существенным образом изменяются все параметры вольт-контрастных характеристик исследуемого материала: значения порогового поля и поля насыщения, крутизна ВКХ, величина гистерезиса. К примеру, на рис. 4 показаны температурные зависимости  $U_{0,1}^{\uparrow}$ ,  $U_{0,9}^{\uparrow}$ ,  $U_{0,1}^{\downarrow}$ ,  $U_{0,9}^{\downarrow}$ . Все перечисленные параметры монотонно уменьшаются с ростом температуры за исключением порогового поля для обратного хода ВКХ. Значения  $U_{0,1}^{\downarrow}$  при нагревании образца растут вплоть до  $\Delta T \approx 4^\circ\text{C}$ , после чего плавно уменьшаются аналогично другим характеристикам.

Следует обратить внимание (см. рис. 3) на два важных обстоятельства, позволяющих реализовать различные способы записи оптической информации в данных КПХЖК-пленках:

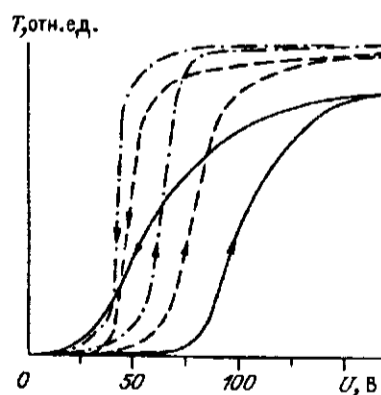
1) пороговое поле для ВКХ прямого хода при комнатной температуре превышает поле насыщения, соответствующее температуре вблизи фазового перехода ХЖК в изотропную жидкость:

$$U_{0,1}^{\uparrow}(\Delta T = 10^\circ\text{C}) > U_{0,9}^{\uparrow}(\Delta T = 0,5^\circ\text{C});$$

(1)

2) поле насыщения для ВКХ обратного хода вблизи температуры фазового перехода

Рис. 3. Гистерезисные зависимости КПХЖК-пленки, соответствующие значениям относительной температуры  $\Delta T = 10$  (сплошные линии); 2,5 (штриховые); 0,5  $^\circ\text{C}$  (штрихпунктирные)



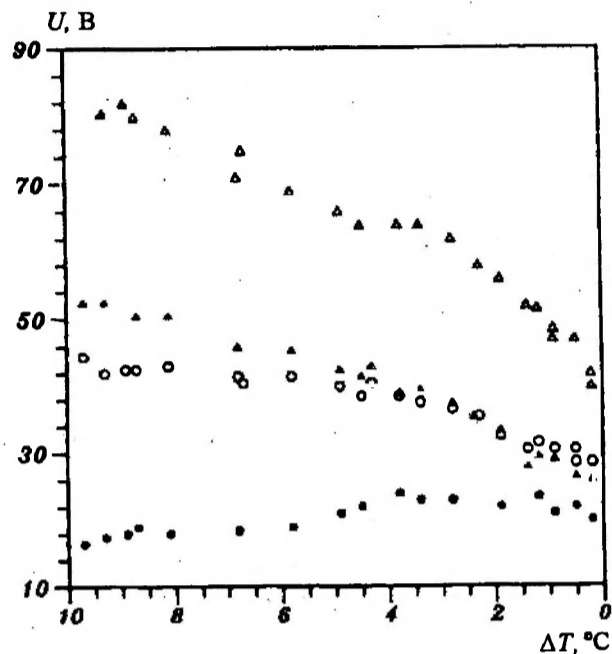


Рис. 4. Температурная зависимость гистерезисных характеристик  $U_{0,1}^{\uparrow}$  (светлые кружки),  $U_{0,1}^{\downarrow}$  (темные кружки),  $U_{0,0}^{\uparrow}$  (светлые треугольники),  $U_{0,0}^{\downarrow}$  (темные треугольники),  $\Delta T = T_c - T$ , где  $T_c$  — температура фазового перехода «холестерик — изотропная жидкость»

ХЖК в изотропную жидкость меньше порогового поля для ВКХ прямого хода при той же температуре:

$$U_{0,0}^{\downarrow}(\Delta T = 0,5^\circ\text{C}) < U_{0,1}^{\uparrow}(\Delta T = 0,5^\circ\text{C}). \quad (2)$$

2.3. Прямой режим записи оптической информации. Для КПЖК-пленок процесс переключения из основного светорассеивающего состояния в прозрачное принято называть прямым режимом управления, соответственно переключение из основного прозрачного состояния в светорассеивающее — реверсивным режимом (reverse mode) управления [1, 2].

Возможность реализации прямого режима записи оптической информации в исследуемых КПХЖК-пленках обусловлена особенностью температурного изменения петли гистерезиса, характеризуемой соотношением (1).

На образец КПХЖК-пленки при комнатной температуре подается напряжение, величина которого близка значению  $U_{0,1}^{\uparrow}$ . Термооптическим или термоконтактным способом участок образца нагревают до температуры фазового перехода. Соответствующая нагреву трансформация вольт-контрастной характеристики прямого хода (см. рис. 3) приводит к локальному просветлению КПХЖК-пленки, так как данного напряжения будет достаточно для полной ориентации нагретых капель ХЖК. При последующем охлаждении прозрачное состояние данного участка образца «запоминается» и соответствует примерно верхнему уровню обратной ветви гистерезиса.

Эффект памяти наглядно продемонстрирован на рис. 5, где показаны температурные зависимости светопропускания КПХЖК-пленки при различных значениях напряжения ориентирующего поля. Запись проводилась с использованием неколлимированного излучения от лампы накаливания, что обусловило невысокие значения контраста. При использовании коллимированного излучения (например, от лазера) величина контраста записанного изображения увеличивается на 1—2 порядка.

Кривые светопропускания, соответствующие величинам управляющего напряжения 0 и 250 В, при нагревании и охлаждении практически совпадают

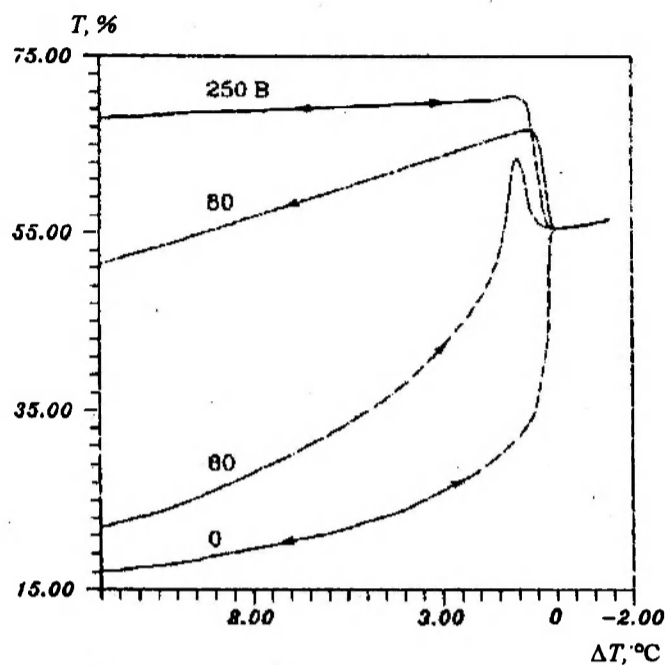


Рис. 5. Термооптическая запись информации в прямом режиме: при  $U = 80$  В эффект памяти реализуется, при  $U = 0$  и  $250$  В эффект памяти отсутствует

друг с другом. Иная ситуация наблюдается для напряжения, равного  $80$  В, которое соответствует приблизительно  $10\%$  от максимума светопропускания для прямой ветви петли гистерезиса.

При охлаждении сразу после перехода в ЖК-фазу кривая светопропускания ложится выше, чем аналогичная зависимость при нагревании. Для комнатной температуры ( $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ ) контраст составляет приблизительно  $2:1$ . В случае использования лазерного излучения исследуемые образцы (КПХЖК-пленки показали контраст  $60:1$  для прямого режима записи информации).

Записанное изображение стирается выключением электрического поля. Эффективность процесса стирания увеличится, если перед отключением поля на образец подать импульс, приводящий его в насыщенное прозрачное состояние.

Такой режим записи информации наиболее близок к процессу записи информации в пленках чистых [12] или капсулированных полимером [13] жидких кристаллов См А-типа, имеющих также нематическую фазу, однако в отличие от них позволяет стирать записанное изображение с высоким (до  $10^{-3}$  с) быстродействием.

2.4. *Реверсивный режим записи оптической информации.* Соотношение (2) дает возможность реализовать реверсивный режим записи оптической информации. Для этого КПХЖК-пленку ориентируют до насыщения электрическим полем достаточной величины. Затем поле уменьшают до величины  $U_{0,9}$ , соответствующей светопропусканию в  $90\%$  от максимального.

Нагрев образца, трансформирующий вольт-контрастную характеристику, приводит к релаксации прозрачного метастабильного состояния к светорассеивающему (рис. 6). Эффективность процесса записи увеличивается, если образец подогреть и термостабилизировать вблизи температуры фазового перехода ( $\Delta T = 2-3^\circ\text{C}$ ). В этом случае при использовании лазерного сканирующего излучения был получен контраст величиной  $200:1$  и более.

В данной работе для записи информации использовался термоконтактный метод. Однако для получения хорошего качества изображения при этом необходимо, чтобы, по крайней мере, одна из подложек имела минимальную

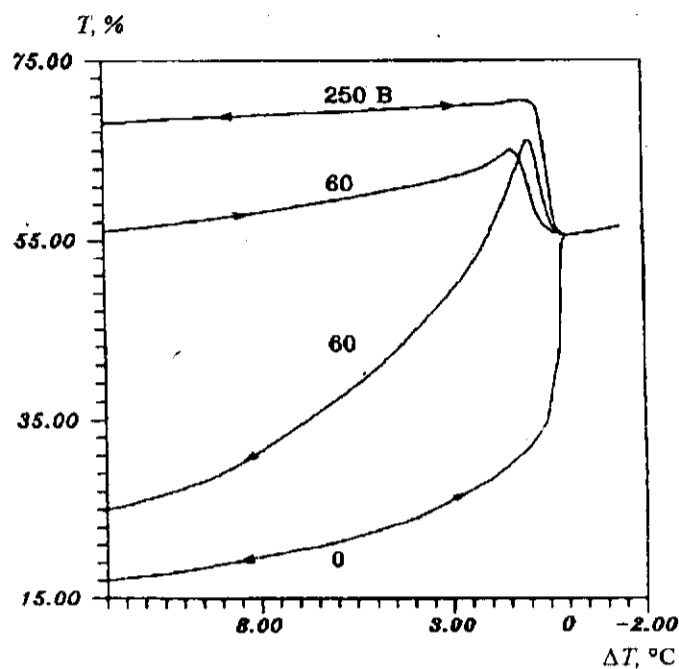


Рис. 6. Термооптическая запись информации в реверсивном режиме: при  $U = 60$  В эффект памяти реализуется, при  $U = 0$  и  $250$  В эффект памяти отсутствует

толщину. Этим требованиям отвечает, например, лавсановая пленка с прозрачным проводящим покрытием.

Более перспективным, хотя и более сложным, является способ записи с использованием термооптического метода. Легируя жидкий кристалл специальным красителем с узкой полосой поглощения, совпадающей с длиной волны записывающего излучения, можно в широких пределах варьировать коэффициент поглощения света и, следовательно, чувствительность КПХЖК-материала и скорость записи, которая может достигать  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  с.

**Заключение.** Проведенные исследования электрооптических свойств капсулированных полимером холестерических жидких кристаллов в зависимости от концентрации хиральной компоненты в жидкокристаллической смеси позволили выбрать оптимальный состав и технологию приготовления КПХЖК-пленок с максимальной величиной гистерезиса вольт-контрастной характеристики и высоким быстродействием.

Исследована температурная зависимость гистерезисных характеристик выбранных образцов и реализована запись оптической информации в КПХЖК-пленках путем локального нагрева образца термоконтактным или термооптическим методом. Показано, что записанное изображение можно стирать путем изменения величины электрического поля. Наиболее эффективным по электрооптическим (с контрастом более 200 : 1) и динамическим (с временем записи  $10^{-1}$ — $10^{-4}$  с, временем стирания  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  с) параметрам является реверсивный метод.

Авторы выражают благодарность Красноярскому краевому фонду науки за финансовую поддержку данной работы по гранту 1 F 0135.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doane J. W. Liquid Crystals, Applications and Uses /Ed. by B. Bahadur: World Sci.—1990.—Ch. 14.
2. Doane J. W. Polymer dispersed liquid crystals: Boojums at Work // MRS Bull.—1991.—XVI, N 1.—P. 22.

3. Ковальчук А. В., Курик М. В., Лаврентович О. Д. Капсулированные нематические ЖК: новый класс устройств отображения информации // Зарубеж. радиоэлектрон.—1989.— № 5.
4. Vandegaer J. E. Microencapsulation // Processes and Applications.—N. Y.: Plenum Press, 1974.
5. Жаркова Г. М., Мамаев В. П., Фокин Е. П. и др. Оптические свойства системы полимер—ЖК—производные пиримидина // Изв. СО АН СССР. Сер. Техн. науки.—1984.—Вып. 3, № 8.
6. Kitzerow H.-S., Crooker P. P. Polymer-dispersed cholesteric liquid crystals — challenge for research and application // Ferroelectrics.—1991.—122.—P. 183.
7. Greubel W. Bistability behavior of texture in cholesteric LC in an electric field // Appl. Phys. Lett.—1974.—25, N 1.—P. 5.
8. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов.—М.: Наука, 1982.
9. Тагер С. А., Шошин В. М. Матричный экран на жидких кристаллах // Микроэлектроника.—1983.—12, вып. 2.
10. Doane J. W., Chien L.-C., Yang D.-K. Light shutter from polymer gel dispersions // IV Intern. Meet. on Optics of LC: Abstracts.—Florida, 1991.—P. 36.
11. Сморгон С. Л., Жуйков В. А., Шабанов В. Ф., Зырянов В. Я. Эффекты памяти в капсулированных холестериках.—Красноярск, 1993.—(Препр. /ИФ СО РАН; 740Ф).
12. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы.—М.: Химия, 1989.
13. Ying-Guey F. A., Chih K. T., Huang L. V. Polymer dispersed LC films with memory characteristics // Jap. J. Appl. Phys.—Pt. 1.—1992.—31.—P. 3366.

*Поступила в редакцию 2 февраля 1994 г.*