

УДК 532.783; 539.166; 577.161.2.011

© 2002 г. И.А. ГВОЗДОВСКИЙ, И.П. ТЕРЕНЕЦКАЯ

**УФ-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ
В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ
ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯМИ АДсорБИРОВАННОГО ПРОВИТАМИНА D₃**

Получено новое ориентирующее покрытие на основе адсорбированных на поверхности подложки биологически важных молекул провитамина D₃ (7-дегидро-холестерина), обеспечивающее гомеотропную ориентацию нематических жидких кристаллов ZLI-2806 и E7. Обнаружено, что облучение подложки поляризованным УФ-светом приводит к планарной ориентации нематических жидких кристаллов. В ячейках с проводящим слоем In₂O₃ (ITO) исследованы электрооптические свойства и определены пороговые напряжения (переход Фредерикса) U_S и U_B для S- и В-эффектов. Экспериментально обнаружено, что адсорбированные слои 7-дегидрохолестерина не чувствительны к температурным изменениям и химическому составу жидких кристаллов.

Обработка поверхности подложек (задание граничных условий с использованием ориентирующего слоя) для упорядочения жидких кристаллов (ЖК) является важным шагом в процессе разработки оптических систем отображения и хранения информации, а также плоских ЖК-дисплеев.

Как известно, ориентация директора в пространстве определяется граничными условиями на поверхности ЖК и возмущающим воздействием, в качестве которого может выступать УФ-излучение, электрическое (ЭП) и магнитное поле (МП). Изменение первоначальной ориентации директора в образце ЖК вызывает изменение оптических и электрических свойств ЖК-ячейки, что может быть использовано для разработки светочувствительных материалов с цифровой записью информации и ЖК-дисплеев [1, 2].

В последнее время увеличивается интерес к дисплеям, основанным на электрически контролируемом двулучепреломлении гомеотропно (Н) ориентированного нематического ЖК (НЖК) с негативной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon < 0$). Такие ЖК-дисплеи имеют высокий контраст и быстрое время релаксации. Необходимое условие для повышения контраста отдельного пикселя рабочей части ЖК-дисплея – обеспечение планарной (Р) ориентации НЖК на периферии пикселя. Способы напыления, используемые в [3–5], не обеспечивают выполнения такого требования. Кроме того, для всех ориентирующих поверхностей, используемых в ЖК-дисплеях, необходима стойкость к температурным изменениям и химическому составу ЖК.

На основании работы [6], в которой изучали фотоизомеризацию молекул провитамина D₃ (7-дегидрохолестерина, 7-ДГХ), адсорбированных на поверхности кремнезема, и работы [7], где молекулы 7-ДГХ использовали как фоточувствительные добавки в пленке полиметилметакрилата (ПММА) для планарной ориентации НЖК, можно было предположить, что изменение конфигурации адсорбированных на подложке молекул 7-ДГХ, вызванное их фотопревращениями при УФ-облучении (раскрытие циклогексадиенового кольца с последующей *цис-транс*-изомеризацией [8]), может существенно повлиять на их ориентирующую способность (Н $\Rightarrow$ Р-переход).

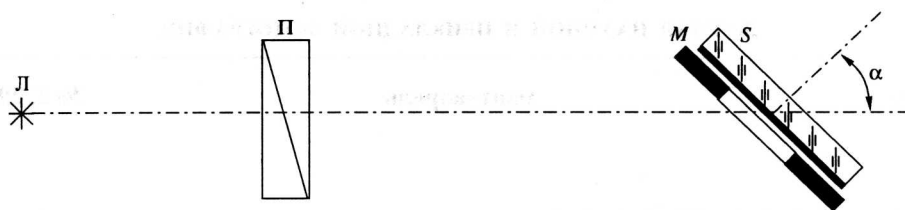


Рис. 1. Схема УФ-облучения подложки (S) с адсорбированными молекулами 7-дегидрохолестерина: Л – УФ-лампа, П – поляризатор Глана – Томпсона, М – маска

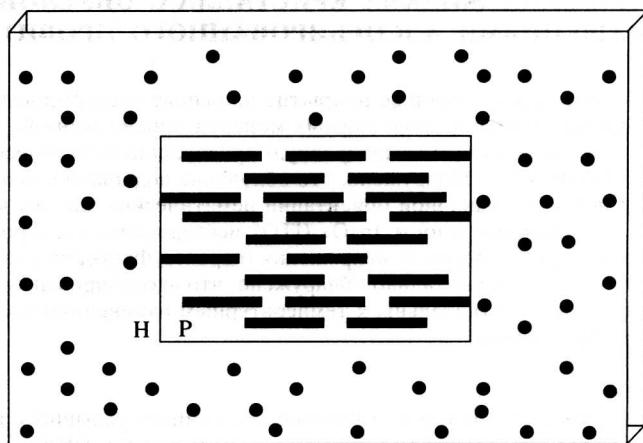


Рис. 2. Схематическое изображение ориентации молекул НЖК в ячейке при УФ-облучении подложки с адсорбированным 7-дегидрохолестерином через маску

Кроме того, ожидалось, что обратимые изменения граничных условий (обратимые $H \Rightarrow P$ - и $P \Rightarrow H$ -переходы) удастся контролировать с помощью электрического поля (V - и S -эффекты соответственно) [9].

Методика эксперимента

В концентрированный раствор 7-дегидрохолестерина в неполярном гексановом растворителе на 24 ч помещали стеклянные подложки размером $2 \times 3 \text{ см}^2$. Для изучения эффектов электрического поля использовали подложки с предварительно нанесенным проводящим слоем In_2O_3 (ITO).

Впервые было обнаружено, что за счет адсорбции молекул 7-ДГХ образуется покрытие, обеспечивающее однородную гомеотропную ориентацию нематических ЖК.

Для получения качественной планарной ориентации ЖК-подложки с адсорбированным 7-ДГХ облучали линейно поляризованным УФ-светом на протяжении 45–60 мин под углом $\alpha = 45^\circ$ к поверхности (время облучения было установлено экспериментально по методике работы [7]). В качестве источника УФ-излучения использована ртутная лампа ДРШ-100. Схема облучения изображена на рис. 1.

Из двух последовательно облученных подложек приготавливали ЖК-ячейки (толщина ЖК-слоя 13 мкм). Для изучения эффекта Фредерикса приготавливали двухдоменные ЖК-образцы (с H - и P -ориентацией) (рис. 2), для получения которых

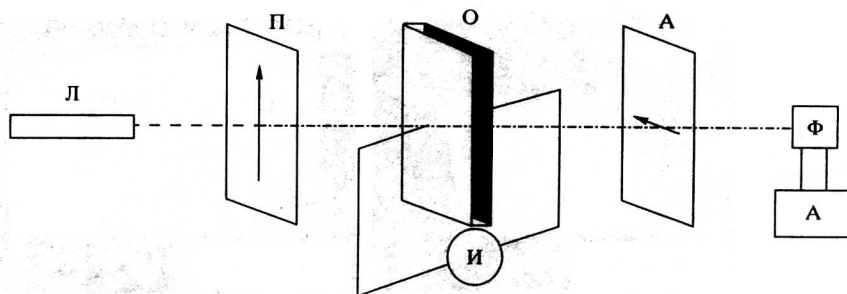


Рис. 3. Схема измерения вольт-контрастных характеристик ЖК-ячеек: Л – лазер, П, А – соответственно поляризатор и анализатор, О – ЖК-ячейка, И – источник постоянного тока, Ф – фотоприемник, А – амперметр

УФ-облучение подложек проводили через маску. Для изучения S- и В-эффектов были выбраны НЖК с положительной ($\Delta\epsilon > 0$) и отрицательной ($\Delta\epsilon < 0$) анизотропией диэлектрической проницаемости E7 ($\Delta\epsilon = 13.8$) и ZLI-2806 ($\Delta\epsilon = -4.9$), которые широко используются в производстве ЖК-дисплеев.

Однородно ориентированный слой НЖК в облученной и необлученной областях ячейки получался при заполнении ячейки материалом ЖК в изотропно-жидкой фазе и его последующем охлаждении. Нами обнаружено, что при многократном прохождении через точку фазового перехода не наблюдалось изменения качества ориентации НЖК, которое контролировали с помощью поляризационного микроскопа МП-2 со скрещенными поляризаторами.

Для изучения электрооптических свойств ЖК-ячеек использована стандартная схема, изображенная на рис. 3. В качестве источника излучения применен гелий – неоновый лазер ЛГН-207А. Для регистрации интенсивности прошедшего через образец луча был выбран фотоприемник ФД-18К. К ЖК-ячейке прикладывали постоянное электрическое напряжение в пределах 0–10 В от источника постоянного тока Б5-43А.

Поскольку при наблюдении в скрещенных поляризаторах $H \Rightarrow P$ -переход в ZLI-2806 приводит к просветлению периферийной (необлученной) области ЖК-ячейки, а в ЖК E7 при $P \Rightarrow H$ -переходе – к затемнению ее центральной (облученной) части, для удобства сравнения вольт-контрастных характеристик ЖК-ячеек и пороговых значений напряжения U_S и U_B в измерительной схеме на рис. 3 оси поляризатора и анализатора были скрещены при изучении ZLI-2806 и параллельны при исследовании НЖК E7 (для наблюдения В- и S-эффектов соответственно).

Обсуждение результатов

Об адсорбции молекул провитамина D₃ судили по наличию однородной мономерной гомеотропной ориентации молекул ЖК (ZLI-2806, E7), на основании чего можно было судить, что в процессе адсорбции, происходящей за счет водородной связи периферийной ОН-группы с гидроксилами кремнезема [6], молекулы 7-ДГХ ориентируются перпендикулярно к поверхности. Такая же гомеотропная ориентация наблюдалась и при адсорбции 7-ДГХ на подложках с ИТО-слоем. При этом она не изменялась со временем при хранении образцов (в отличие от ориентации, получаемой чистой пленкой ИТО).

Мономолекулярная фотоизомеризация молекул 7-ДГХ под действием УФ-облучения (раскрытие гексадиенового кольца и последующая *цис-транс*-изомеризация) приводит к уменьшению "жесткости" и появлению конформационной подвижности адсорбированных молекул. Вследствие этого при заполнении ячеек с подложками,

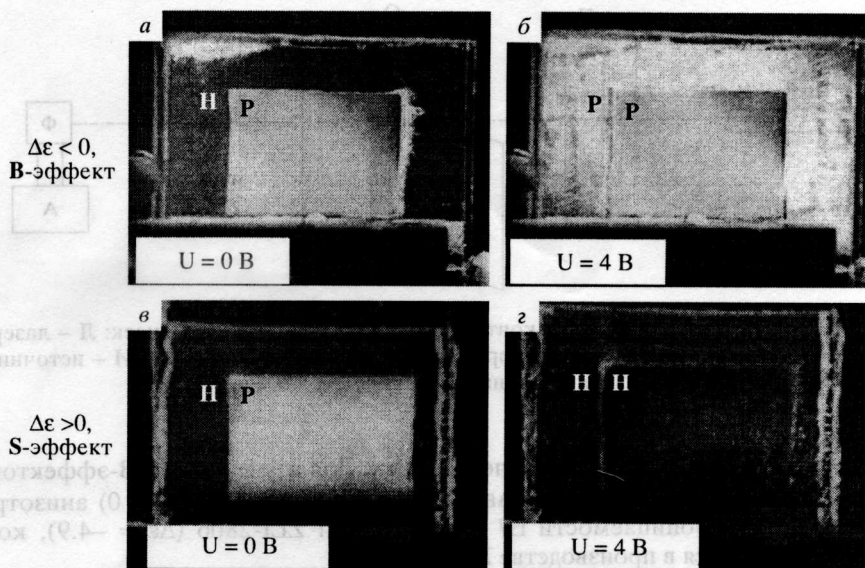


Рис. 4. Фотографии двухдоменных ЖК-ячеек в скрещенных поляризаторах: ZLI-2806 (а, б) и E7 (в, г) при напряжении электрического поля $U = 0$ В (а, в) и $U = 4$ В (б, г)

облученными линейно-поляризованным УФ-светом под углом $\alpha = 45^\circ$, наблюдается планарная ориентация НЖК. Таким образом, впервые обнаружен УФ-индуцированный переход $H \Rightarrow P$ -ориентации НЖК при использовании адсорбированного 7-ДГХ в качестве ориентанта.

Согласно эмпирическому правилу Фриделя – Крейга – Кметца (правило ФКК) ориентация молекул ЖК зависит от соотношения между энергиями поверхностного натяжения ЖК (γ_{LC}) и подложки (γ_s), т.е. Н-ориентация возникает при $\gamma_{LC} > \gamma_s$ и Р-ориентация – при $\gamma_{LC} < \gamma_s$ [10]. Можно предположить, что УФ-облучение приводит к увеличению энергии поверхностного натяжения γ_s по отношению к γ_s необлученного слоя адсорбированных молекул 7-ДГХ и, как результат, к появлению планарной ориентации НЖК.

Предложенный механизм объясняет наблюдаемую двухдоменную структуру НЖК в ячейках, подложки которых облучали через маску. При этом планарная ориентация наблюдается в центральной облученной части и гомеотропная ориентация – в периферийной необлученной части ячейки (см. рис. 2).

Различия между необлученной (темная часть) и облученной (светлая часть) областями ЖК-ячеек с ZLI-2806 и E7 хорошо наблюдаются в скрещенных поляризаторах, что видно из рис. 4, а, в.

При измерении вольт-контрастных характеристик (эффект Фредерикса) начальное пропускание образцов оставалось неизменным при увеличении напряжения постоянного электрического поля вплоть до 2 В (рис. 5). При дальнейшем увеличении напряжения обнаружен монотонный рост пропускания до 96% для необлученной части ЖК-ячейки с ZLI-2806 ($H \Rightarrow P$ -переход, рис. 5, а), в то же время как для облученной области ЖК-ячейки с E7 ($P \Rightarrow H$ -переход, рис. 5, б) наблюдается немонотонный рост до 90% (в параллельных поляризаторах). Из полученных зависимостей (рис. 5) определены пороговые напряжения $U = 2$ В для ZLI-2806 и $U = 2.5$ В для E7.

Существенное различие в ориентации НЖК с $\Delta\epsilon > 0$ и $\Delta\epsilon < 0$, контролируемой электрическим полем, видно из рис. 4 б, г, где оба образца сфотографированы

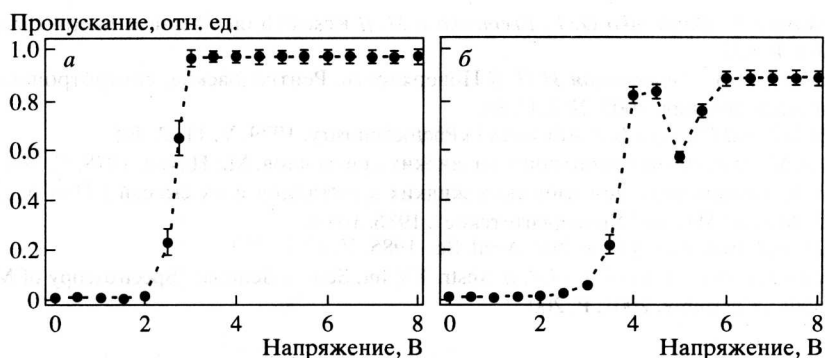


Рис. 5. Зависимость пропускания ЖК-ячеек от напряжения постоянного электрического поля: необлученной области при скрещенных поляризаторах (ZLI-2806, В-эффект) – а и облученной области при параллельных поляризаторах (E7, S-эффект) – б

в скрещенных поляризаторах при напряжении электрического поля $U = 4$ В. Как упоминалось выше, $H \Rightarrow P$ -переход в ZLI-2806 соответствует В-эффекту Фредерикса, а $P \Rightarrow H$ -переход в E7 – S-эффекту [9]. Поэтому, как можно видеть на рис. 4, а, б, при полном сходстве исходных образцов в отсутствие электрического поля, их поведение с приложением поля совершенно различно: при В-эффекте просветляется необлученная часть, а при S-эффекте – затемняется облученная часть ЖК-ячеек.

Таким образом, в работе показано, что тонкие пленки адсорбированных молекул 7-ДГХ (провитамина D₃) обладают способностью гомеотропного упорядочения нематических ЖК. Линейно поляризованное УФ-облучение подложек с адсорбированными молекулами 7-ДГХ индуцирует планарную ориентацию НЖК. Следует отметить, что УФ-облучение заполненной ЖК-ячейки с гомеотропно ориентированными НЖК не приводит к изменению его ориентации, что может быть обусловлено специфическим взаимодействием 7-ДГХ с ЖК-молекулами и влиянием ЖК-фазы на механизм *цис-транс*-изомеризации [11, 12].

Кроме того, было достигнуто обратимое переключение двух типов ориентации ЖК ($H \Rightarrow P$ - и $P \Rightarrow H$ -переходы, которые являются фазовыми переходами второго рода), при приложении электрического поля и увеличения его напряжения вплоть до 10 В.

Обнаруженные эффекты УФ-облучения важны для обеспечения высокой контрастности светочувствительных оптических материалов, применяемых для записи информации, а в совокупности с обратимыми эффектами электрического поля – для достижения высокой контрастности и уменьшения размеров пикселей в технологии производства ЖК-дисплеев, управляемых внешним электрическим полем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чигринов В.Г. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 2. С. 404.
2. Де Жен П. Физика жидких кристаллов / Под ред. Сониной А.С. М.: Мир, 1977. 400 с.
3. Charbivovsky R., Kocmann G. // IEEE Transaction on Electron Devices ED-24. 1977. V. 7. P. 807.
4. Rousille L., Robert J. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 3975.
5. Vithana H., Johnson D., Bos P. // Jap. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. 320.

6. Terenetskaya I.P., Dmitrenko O.G., Eremenko A.M. // Research on Chemical Intermediates. 1995. V. 21. № 2. P. 653.
7. Гвоздовский И.А., Теренецкая И.П. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 2. С. 80.
8. Jacobs H.J.C. and Havinga E. // Advances in Photochemistry. 1979. V. 11. P. 305.
9. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. С. 384.
10. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей / Под ред. Некрасова Г.Л. Минск: Изд-во "Университетское", 1986. 104 с.
11. Liu R.S.H. and Asato A.E. // Proc. Nat. Acad. Sci. 1985. V. 82. P. 259.
12. Gvozдовsky I.A. and Terenetskaya I.P. // Abstr. XV Int. School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". Chernihiv, 2001. P. 200.

Институт физики НАН Украины
Киев

Поступила в редакцию
15.08.2001