

Микро- и наноструктуры для пространственно-периодической ориентации жидких кристаллов, полученные травлением сфокусированным ионным пучком

С. П. Палто¹⁾, А. Р. Гейвандов, И. В. Касьянова, В. В. Артемов, М. В. Горкунов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова,

Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 ноября 2016 г.

После переработки 12 декабря 2016 г.

Травлением сфокусированным ионным пучком получены микро- и наноструктурированные поверхности, создающие пространственно-периодические граничные условия ориентации нематических жидких кристаллов в двух взаимно ортогональных направлениях – вдоль и перпендикулярно нормали к поверхности. Показано, что ионное травление обеспечивает легкую ось вдоль нормали и достаточно сильную энергию сцепления. Значение этой энергии может заметно превышать энергию планарного сцепления жидких кристаллов с типичными ориентирующими поверхностями на основе полимерных пленок. С помощью численного моделирования определены значения энергии сцепления, необходимые для реализации глубокой модуляции поля директора с пространственным периодом в сотни нанометров, что важно для создания фотонных жидкокристаллических систем.

DOI: 10.7868/S0370274X17030067

Сцепление молекул жидкого кристалла с поверхностями подложек является одним из ключевых факторов, определяющих механические и электрооптические свойства слоя жидкого кристалла (ЖК), а также режимы работы жидкокристаллических устройств. В зависимости от силы сцепления и того, как направлены легкие оси, задающие направление ориентации директора ЖК на ориентирующих поверхностях, реализуется множество режимов (мод) электрооптического переключения ЖК [1, 2]. Широко известны такие режимы работы как твист-мода, вертикальная мода (vertical alignment (VA) mode) и другие, где определяющим является направление легких осей на противоположных поверхностях, граничащих со слоем ЖК. Так, в случае твист-моды с закруткой директора на угол $\pi/2$ легкие оси лежат практически в плоскости подложек, но ортогональны на противоположных границах слоя ЖК. В случае VA-моды легкие оси направлены нормально к ориентирующим поверхностям, а соответствующая однородная ориентация молекул в слое ЖК называется “вертикальной” или гомеотропной. Во всех этих случаях энергия сцепления должна быть достаточно высокой, чтобы при сильной деформации поля директора ЖК в объеме слоя ЖК ориентационное

состояние директора у поверхностей существенно не изменялось.

В современных ЖК-устройствах, как правило, используют ориентанты, обеспечивающие однородную ориентацию ЖК у поверхности. В этом случае направление легкой оси и энергия сцепления не зависят от координат на поверхности. Типичными представителями применяемых ориентантов являются тонкие полимерные пленки, которые наносят на поверхность подложек, и после механического натирания они обеспечивают планарную ориентацию молекул ЖК с достаточно сильной энергией сцепления и с легкой осью вдоль направления натирания [3, 4].

Однако в последнее время возникает все большее количество задач, где требуется локальное управление как энергией сцепления, так и направлением легкой оси. Например, в ориентации холестерических жидких кристаллов с коротким шагом спирали [5, 6]. Огромную значимость контроль локальных граничных условий для ориентации ЖК приобретает в “недисплейных” применениях кристаллов. В качестве примера можно отметить фотонные жидкие кристаллы, которые, в частности, важны для жидкокристаллических микролазеров [7]. Отличительной особенностью фотонных кристаллов является наличие энергетических стоп-зон, где распространение фотонов с соответствующей энерги-

¹⁾e-mail: serguei.palto@gmail.com

ей запрещено. Стоп-зоны формируются благодаря пространственно-периодическим изменениям показателя преломления среды, и, соответственно, создание пространственно-периодических условий для ориентации ЖК у поверхности является одним из естественных способов придания жидкокристаллическому слою фотонных свойств.

В данной работе мы сообщаем о создании, используя метод травления ионным пучком, микро- и наноструктурированных поверхностей, обеспечивающих пространственно-периодические условия ориентации ЖК. Для травления поверхности подложек применен электронно-ионный микроскоп FEI Scios с галлиевой ионной пушкой при ускоряющем напряжении 30 кВ и током пучка от 30 до 300 пА (в случае наноструктур) и выше (в случае микроструктур). В качестве исходных подложек были использованы стеклянные пластины, покрытые прозрачными ИТО (Indium Tin Oxide) электродами толщиной примерно 100 нм. На поверхности с ИТО-электродами методом центрифугирования формировалась тонкая (менее 100 нм) полиамидная пленка, которая полимеризовалась в процессе высокотемпературного отжига (180 °С) и механически натиралась для придания полиимидной поверхности свойств, обеспечивающих однородную планарную ориентацию. Затем осуществлялось травление ионным пучком, в результате которого удалялись тонкие полоски натертого полимерного слоя полиимида вместе с ИТО. Таким образом формировали решетки, где полоски ИТО со слоем полиимида чередуются с протравленными до стекла областями. На одной и той же подложке формировались решетки как с волновым вектором вдоль направления натирания так и перпендикулярно этому направлению, см. рис. 1. В данной работе мы демонстрируем ориентацию ЖК как на решетках с относительно большим периодом 20 мкм (решетки 3, 4 на рис. 1), так и на решетках с субмикронным периодом 400 нм (решетки 1, 2).

Для изучения ориентирующего действия поверхности решеток была изготовлена жидкокристаллическая ячейка, в которой в качестве второй подложки использовали стеклянную пластину, покрытую тонкой пленкой хромолана, обеспечивающего гомеотропную ориентацию директора ЖК у поверхности. Такая геометрия позволяет однозначно отделять гомеотропную ориентацию у поверхности решетки от ориентации с некоторым углом преднаклона, который при необходимости можно измерить. Толщина жидкокристаллического слоя задается тефлоновыми прокладками между двумя подложками, она составляла примерно 10 мкм. В качестве ЖК примене-

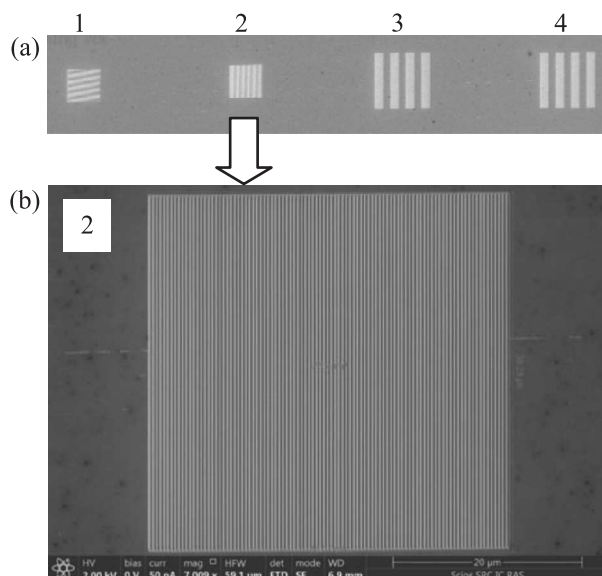


Рис. 1. Изображения решеток (а), полученные с помощью электронного микроскопа. 1 – решетка с периодом $p = 400$ нм и волновым вектором вдоль натирания; 2 – решетка с $p = 400$ нм и волновым вектором перпендикулярно направлению натирания; 3 – решетка с периодом $p = 20$ мкм получена при сканировании ионного пучка вдоль направления натирания; 4 – решетка с периодом 20 мкм получена при сканировании перпендикулярно направлению натирания. На изображениях решеток 1 и 2 проявляется эффект “муара”, связанный с близостью пространственной частоты решетки и частоты оцифровки изображения. (б) – Увеличенное изображение решетки 2

на известная смесевая композиция E7 от компании Merck.

Прямые наблюдения ориентации ЖК в слое над решетками большого периода (20 мкм) с помощью поляризационного микроскопа (рис. 2) показали, что

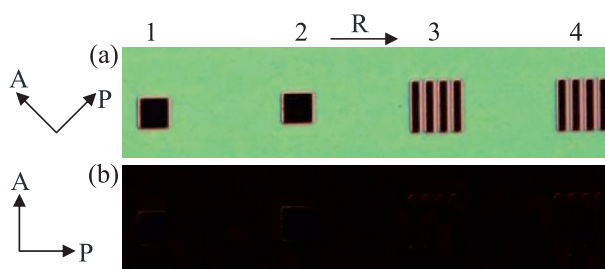


Рис. 2. (Цветной онлайн) Изображения текстуры ориентированного решетками жидкокристаллического слоя, полученные в поляризационном микроскопе при различной ориентации осей пропускания поляризатора (P) и анализатора (A) по отношению к направлению натирания (R)

над областями ионного травления реализуется высококачественная гомеотропная ориентация, в то время как в областях, не подверженных ионной обработке, возникает традиционная для натертых пленок полиимида планарная ориентация, когда легкая ось у поверхности полиимидной пленки находится почти в ее плоскости (типичный угол преднаклона легкой оси по отношению к плоскости составляет всего несколько градусов) и направлена вдоль направления натирания. В силу того, что легкая ось на противоположной поверхности (вторая подложка) ориентирована вдоль нормали, в слое реализуется гибридное (гомеопланарное) распределение поля директора. Сказанное хорошо иллюстрируется изображениями, полученными в поляризационном микроскопе при скрещенных поляризаторах (см. рис. 2): если направление натирания составляет угол 45° с осями пропускания скрещенных поляризаторов, непротравленные области являются яркими, т.е. свет проходит через оптическую систему из поляризаторов и слоя ЖК. Это связано с тем, что, благодаря гомеопланарной ориентации, слой ЖК изменяет состояние поляризации света, который не блокируется вторым поляризатором (анализатором). Над протравленными областями, в силу гомеотропной ориентации ЖК, оптическая ось совпадает с направлением распространения света, и слой ЖК не вносит оптической задержки между двумя модами с взаимно ортогональным состоянием поляризации. Таким образом, линейно поляризованный свет на выходе первого поляризатора не меняет свое состояние поляризации после прохождения слоя ЖК и блокируется анализатором, ось пропускания (А) которого перпендикулярна оси пропускания первого поляризатора (Р). Отметим также, что при вращении ячейки между поляризаторами протравленные гомеотропно ориентированные области сохраняют непрозрачное состояние, в то время как гомеопланарные участки блокируют свет лишь в том случае, если плоскость ориентации директора ЖК (плоскость, определяемая направлением директора и нормалью к слою) параллельна или перпендикулярна оси пропускания поляризатора (Р) (см. рис. 2b). В этом случае слой ЖК также не меняет состояния поляризации света.

Непрозрачный вид областей над решетками малого периода ($p = 400$ нм) показывает, что независимо от того, направлен волновой вектор решетки вдоль направления натирания пленки полиимида или перпендикулярно ему, реализуется высококачественная гомеотропная ориентация. Значит, можно сделать вывод о том, что гомеотропная ориентация в областях ионного травления характеризуется до-

статочно сильной энергией сцепления, которая превышает энергию сцепления на полиимидной поверхности. Более того, сам факт подавления планарной ориентации над полиимидными областями решетки с коротким периодом позволяет нам оценить верхний предел зенитальной энергии сцепления у полиимидной поверхности. Действительно, тот факт, что над решеткой с малым периодом отсутствуют признаки наклонной ориентации директора, свидетельствует о том, что экстраполяционная длина сцепления K/W (K – эффективный модуль упругости ЖК, W – амплитуда энергии сцепления) заметно превышает половину периода решетки:

$$K/W > p/2. \quad (1)$$

Полагая $K = 10$ пН и $p = 400$ нм, получаем оценку для энергии сцепления $W < 0.05$ мДж/м².

При этом возникает важный вопрос о минимальной энергии сцепления, при которой может быть реализована достаточно глубокая пространственно-периодическая модуляция поля директора ЖК у поверхности субволновой ($p \sim 400$ нм) нанорешетки. Именно решетки с коротким периодом, сравнимым с длинами волн видимого диапазона, интересны для фотонных приложений. Для прояснения этого вопроса мы провели численное моделирование, чтобы получить информацию о трехмерном неоднородном распределении поля директора у поверхности решетки. Моделирование основано на решении уравнений Эйлера–Лагранжа в объеме

$$-\frac{\partial F}{\partial n_i} + \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial (\partial n_i / \partial x)} \right) + \frac{d}{dy} \left(\frac{\partial F}{\partial (\partial n_i / \partial y)} \right) + \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial F}{\partial (\partial n_i / \partial z)} \right) = 0, \quad (2)$$

$$i \in \{x, y, z\},$$

и у поверхности

$$\frac{\partial F}{\partial (\partial n_i / \partial x)} + \frac{\partial F}{\partial (\partial n_i / \partial y)} + \frac{\partial F}{\partial (\partial n_i / \partial z)} \pm \frac{\partial W}{\partial n_i} = 0, \quad (3)$$

где n_i – компоненты директора ЖК $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, который является единичным вектором ($n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$); единичность директора требует добавления в (2) и (3) дополнительного члена $n_i \lambda$ с множителем Лагранжа λ , который мы опустили, так как в численных расчетах он автоматически учитывается, благодаря нормировке длины директора, F – упругая составляющая плотности свободной энергии

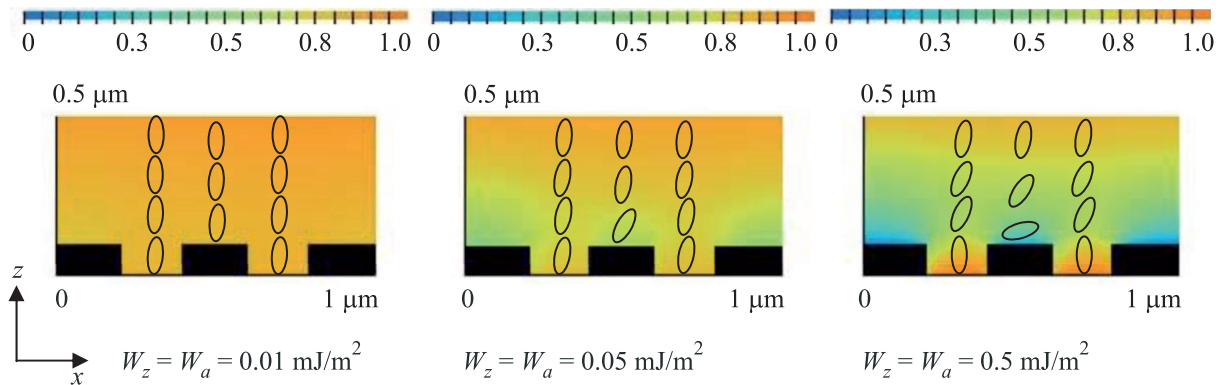


Рис. 3. (Цветной онлайн) Результаты численного моделирования распределения z -компоненты (n_z) поля директора ЖК для различных значений энергии сцепления над поверхностью решетки с периодом 400 нм. Моделирование выполнено в условиях, когда легкая ось в щелях между электродами ориентирована вдоль z , а на поверхности электродов (черные прямоугольники) – под незначительным углом $\sim 4^\circ$ к оси x . Длинные оси эллипсов показывают примерное направление директора

в объеме ЖК, а знак “+” и “–” в (3) относятся к противоположным поверхностям

$$F = \frac{1}{2} [K_1(\nabla \cdot \mathbf{n}^2 + K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2], \quad (4)$$

где K_{1-3} – константы упругости для различных типов деформации поля директора, а W – потенциал плотности энергии сцепления, который имеет вид [8]:

$$W = \frac{1}{2} (\mathbf{W}\mathbf{n})\mathbf{n}, \quad (5)$$

где \mathbf{W} – тензор энергии сцепления, элементы которого отражают зенитальный и азимутальный вклады в общий потенциал взаимодействия. Представление (5) является расширенной модификацией известного потенциала Рапини [9]. В собственной локальной системе координат $x^*y^*z^*$, где ось y^* направлена вдоль легкой оси, x^* перпендикулярна плоскости, образуемой легкой осью и нормалью к поверхности, а ось z^* дополняет систему до правой тройки, имеются только два, отличных от нуля, диагональных элемента (W_a и W_z) в матрице \mathbf{W} , отражающие соответственно амплитуды азимутальной и зенитальной энергий сцепления так, что $W = (W_a n_{x^*}^2 + W_z n_{z^*}^2)/2$. Хотя существуют и другие способы задания потенциала сцепления [10], тензорное представление (5) удобно тем, что в случае, если собственная система координат, связанная с направлением легкой оси, не совпадает с лабораторной системой (что типично для профилированных поверхностей), соответствующая матрица компонент энергии сцепления легко преобразуется к лабораторной системе с помощью известного преобразования подобия, используя прямую и обратную матрицы вращения.

Результаты численного моделирования показывают, что для сохранения планарной ориентации над ИТО-электродами с полиимидной пленкой в случае решеток с коротким периодом ($p = 400$ нм) и обеспечения глубокой модуляции поля директора у поверхности, амплитуда зенитальной энергии сцепления должна быть на уровне 0.5 мДж/м² (рис. 3).

На рис. 4 показано пространственное распределение коэффициента пропускания вдоль волнового вектора решетки (ось x) при нормальном падении света (вдоль оси z) для распределений директора ЖК, представленных на рис. 3. Это пропускание рассчитано матричным методом Берремана [11], используя алгоритм [12]. Отметим, что метод Берремана становится приближенным в случае двумерно неоднородной системы. Тем не менее, сравнение с методом конечных разностей FDTD (finite difference time domain), используемым для решения уравнений Максвелла, показало, что в данном конкретном случае, когда боковая утечка энергии не очень значительна, метод Берремана приемлем.

Как следует из рис. 4, глубина модуляции пропускания – невысокая даже для сильного сцепления из-за того, что значительное изменение направления директора реализуется лишь в очень тонком слое (~ 100 нм) над поверхностью (см. рис. 3). В противоположность ожиданиям, даже при высокой энергии сцепления среднее пропускание через область с ИТО-электродом близко к пропусканию через щели, что объясняется высоким показателем преломления ИТО (~ 1.92), и, как следствие, более высоким отражением. Отметим, что асимметричность кривых пропускания по отношению к $x = 0$ связана с углом накло-

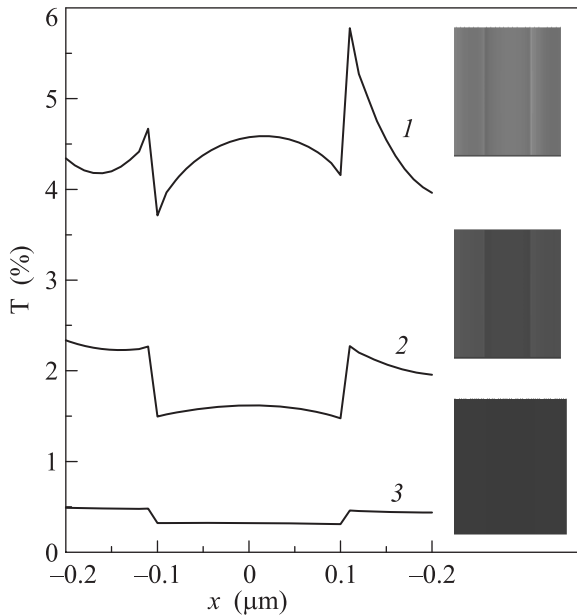


Рис. 4. Пространственное распределение локального пропускания T на длине волны 550 нм для жидкокристаллического слоя толщиной 1 мкм над структурированной поверхностью с разной энергией сцепления: 1 – 0.5 мДж/м², 2 – 0.05 мДж/м², 3 – 0.01 мДж/м². Справа показаны изображения в виртуальном поляризационном микроскопе ближнего поля, которые соответствуют кривым 1–3. ИТО-электрод (толщина 0.1 мкм) локализован в диапазоне x от -0.1 до $+0.1$ мкм. Оси пропускания поляризатора и анализатора ориентированы соответственно под углами $+45^\circ$ и -45° по отношению к оси x . В расчетах использованы главные показатели преломления ЖК ($n_{\perp} = 1.52$, $n_{\parallel} = 1.74$) и показатели преломления и поглощения ИТО соответственно $n = 1.92$ и $k = 0.05$ мкм⁻¹. Полиимидное покрытие учитывалось как пленка толщиной 100 нм с показателем преломления $n = 1.6$

на (4°) легкой оси по отношению к оси x на поверхности электродов с полиимидной пленкой. Конечно, такую тонкую структуру распределения локального светового поля на столь малых расстояниях нельзя наблюдать с помощью обычного микроскопа в силу дифракционных ограничений. Тем не менее, эти результаты показывают, что в случае сильной энергии сцепления (~ 0.5 мДж/м²) над поверхностью электродов с полиимидными пленками среднее пропускание над решеткой должно составлять примерно 5% (кривая 1 на рис. 4), что превышает 12% от максимально возможного пропускания в скрещенных поляризаторах (в моделировании использовались поляризаторы, обеспечивающие пропускание 40% при параллельной ориентации их главных осей). Такое пропускание легко наблюдать экспериментально. В

нашем эксперименте пропускание было значительно ниже, что указывает на энергию сцепления около 0.05 мДж/м² или даже меньше (см. соответствующие кривые 2, 3 и виртуальные изображения на рис. 4).

Все же есть основания считать, что такие значения энергии сцепления ~ 0.5 мДж/м² достижимы над металлическими поверхностями. Например, в работе [13] нами получена планарная ориентация над алюминиевой решеткой с периодом 330 нм, которая также была изготовлена методом ионного травления. Факт возникновения планарной ориентации указывает на подавление гомеотропной ориентации в протравленных щелях нанорешетки, а это позволяет предположить, что над алюминиевой поверхностью реализуется достаточно сильное сцепление. Недавние сообщения об управлении значением локального сцепления [14] дают основания оптимистично смотреть на новые возможности получения и исследования ЖК-систем с пространственно-периодическим распределением поля директора.

В заключение отметим, что нами продемонстрирована возможность локального формирования сцепления с взаимно ортогональным направлением легких осей, используя метод ионно-лучевой литографии, который обеспечивает пространственное разрешение в десятки нанометров. На шкалах десятков микрометров нами получена ориентационная модуляция директора ЖК и сформулированы требования для зенитальной энергии сцепления, чтобы аналогичная модуляция имела место в субмикронном диапазоне. Все это открывает перспективы создания и изучения новых фотонных жидкокристаллических систем с пространственно-периодическим изменением показателя преломления.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ офи_м # 16-29-11754.

1. V. G. Chigrinov, *Liquid Crystal Devices, Physics and Applications*, Artech House (1999).
2. P. Yeh and C. Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays*, John Wiley & Sons, Inc. (1999).
3. S. Faetti and P. Marianelli, *Phys. Rev. E* **72**, 051708 (2005).
4. M. Vilfan and M. Copic, *Phys. Rev. E* **68**, 031704 (2003).
5. L. Komitov, G. P. Bryan-Brown, E. L. Wood, and A. B. J. Smout, *J. Appl. Phys.* **86**, 3508 (1999).
6. G. Hegde and L. Komitov, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 113503 (2010).
7. *Liquid Crystal Microlasers*, Ed. by L. M. Blinov, and R. Bartolino, Kerala, India (2010).

8. С. П. Палто, Кристаллография **48**, 130 (2003); S. P. Palto, Crystallography Reports **48**, 124 (2003).
9. A. Rapini and M. Papoular, J. Phys. (Paris), Colloq. **30**, C-4 (1969).
10. V. A. Belyakov, I. W. Stewart, and M. A. Osipov, Phys. Rev. E **71**, 051708 (2005).
11. D. W. Berreman, J. Opt. Soc. Am. **62**, 502 (1972).
12. S. P. Palto, ЖЭТФ **92**, 552 (2001)
13. S. P. Palto, M. I. Barnik, V. V. Artemov, N. M. Shtykov, A. R. Geivandov, S. G. Yudin, and M. V. Gorkunov, J. Appl. Phys. **117**, 223108 (2015).
14. C. Gear, K. Diest, V. Liberman, and M. Rothschild, Optics Express **23**, 807 (2015).