

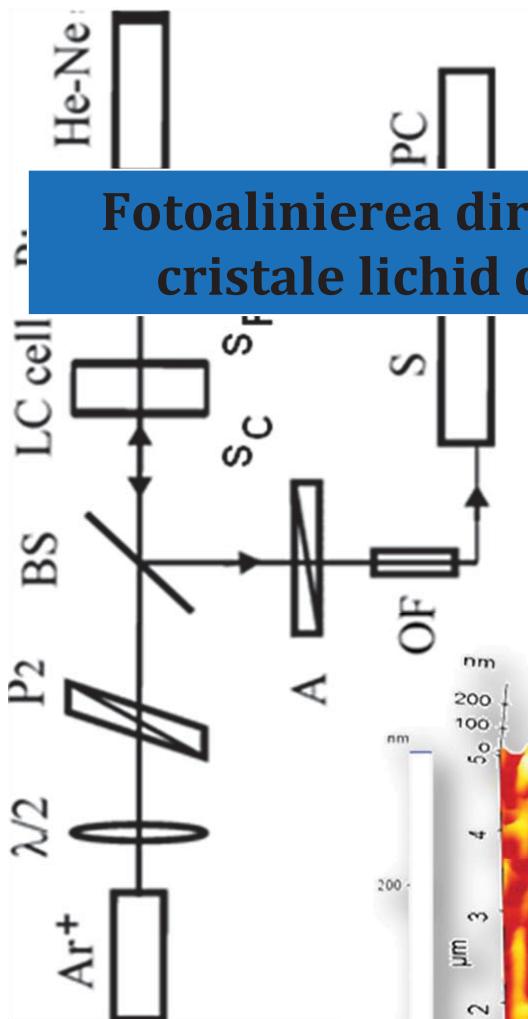
MARIUS CIPRIAN VĂRUȚ

ION PĂLĂRIE

**Fotoalinierea directorului nematic în cristale lichide
dopate cu colorant**

MARIUS CIPRIAN VĂRUȚ

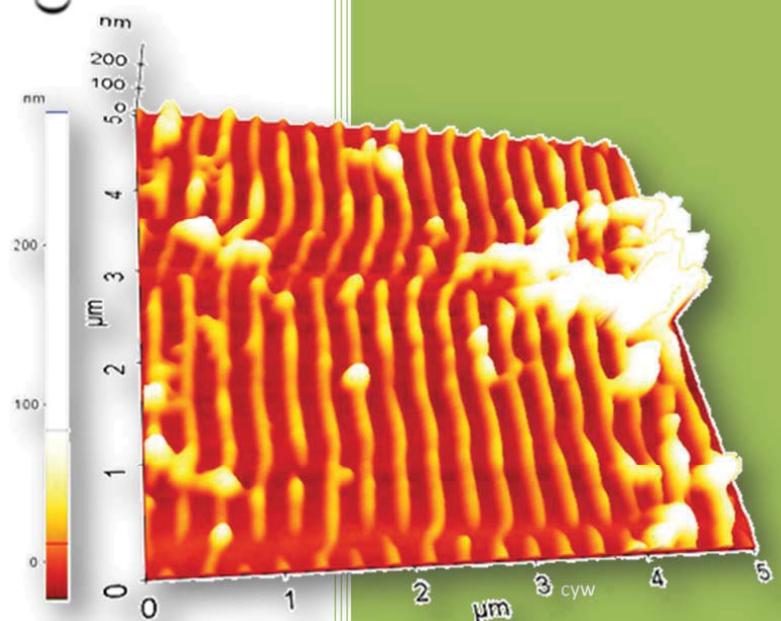
ION PĂLĂRIE



Fotoalinierea directorului nematic în cristale lichid dopate cu colorant



EDITURA UNIVERSITARIA
CRAIOVA, 2015



Referenții științifici:

Prof. univ. dr. Johny NEAMȚU

Conf. Univ. dr. Gabriela IACOBESCU

Copyright © 2015 Universitaria

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

VĂRUȚ, MARIUS CIPRIAN

Fotoalinierea directorului nematic în cristale lichide dopate cu colorant / Marius Ciprian Văruț, Ion Pălărie. - Craiova : Universitaria, 2015

Bibliogr.

ISBN 978-606-14-0938-9

I. Pălărie, Ion

INDEX

Index Figuri

Figura 1. 1 Dispunerea moleculelor de CL în funcție de starea de agregare.....	18
Figura 1. 2 Modul de aliniere al moleculelor de CL.....	20
Figura 1. 3 Geometrii fundamentale ale deformării structurii unui CL nematic.....	20
Figura 1. 4 Izomerizarea azobenzenului în urma fotoexcitației.....	23
Figura 2. 1 Ansamblul schematic al standului experimental.....	39
Figura 2. 2 Schema unui Microscop Optic cu lumină Polarizată.....	41
Figura 2. 3 Cantilever AFM.....	42
Figura 2. 4 Variația Forței Van der Waals cu distanța.....	42
Figura 2. 5 Reprezentare modului de funcționare a Microscopiei de Forță Atomică.....	43
Figura 2. 6 Variația frecvenței de rezonanță cu distanța față de probă.....	43
Figura 2. 7 Modul Contact AFM.....	44
Figura 3. 1 Construcția unei celule cu Cristal Lichid.....	45
Figura 3. 2 Reprezentare grafică pentru tehnica „spin-counting”	46
Figura 3. 3 O celulă cu CL înainte (stânga) și după iradiere (dreapta).....	47
Figura 3. 4 Spectrul de absorbție pentru 5CB dopat cu MR (izomer trans).....	49
Figura 3. 5 Reprezentare schematică pentru măsurarea unghiului de rotire.....	51
Figura 3. 6 Imagini înainte (stânga) și dupădezasamblarea celulei (dreapta).....	52
Figura 3. 7 Reprezentare schematică a efectuării.....	55
Figura 3. 8 a) Schema instalației experimentale; b) superpoziția fasciculelor.....	57

Contributii Personale

Figura 4. 1 Evoluția temporală a semnalului pump-probe, pentru celula cu grosimea de $8 \mu\text{m}$, având.....	59
Figura 4. 2 Experiment on-off-on; evoluții ale semnalului pump-probe pentru două zone diferite, iradiate cu puterea de 12mW pentru celula de $8 \mu\text{m}$, având $5\text{CB} + 1\%\text{MR}$	60
Figura 4. 3 Experiment on-off-on; evoluții ale semnalului pump-probe pentru două zone diferite, iradiate cu diferite puteri pentru celula de $8 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 1\% \text{ MR}$. În dreapta, imaginile POM asociate.....	61
Figura 4. 4 Celula de $8 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 1\% \text{ MR}$. Grupare a imaginilor POM (P_+) în funcție de puterea de iradiere.....	62
Figura 4. 5 Grupare de imagini AFM, de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, (celula de $8 \mu\text{m}, 1\% \text{ MR}$) pentru iradieri de diferite puteri și intervale de timp. (timpul de iradiere pe verticală, puterea de iradiere pe orizontală).....	64
Figura 4. 6 Evoluția semnalului pump-probe, pentru celula cu grosimea de $8 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 2\% \text{ MR}$. În dreapta este mărită zona inițială a evoluțiilor, fiind identificați și timpii de rupere a ancorării... ..	65
Figura 4. 7 Experiment on-off-on; evoluția semnalului pump-probe pentru celula de $8 \mu\text{m}$	66
Figura 4. 8 Celula de $8 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 2\% \text{ MR}$ Grupare a Imaginilor POM în funcție de puterea de iradiere.....	67
Figura 4. 9 Grupare de imagini AFM, de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, (celula de $8 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 2\% \text{ MR}$) pentru iradieri de diferite puteri și intervale de timp. (timpul de iradiere pe verticală, puterea de iradiere pe orizontală).....	68
Figura 4. 10 Evoluția semnalului pump-probe, pentru celula cu grosimea de $12 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 2\% \text{ MR}$. În dreapta este mărită zona inițială a evoluțiilor, fiind identificați și timpii de rupere ai ancorării... ..	69
Figura 4. 11 Imagini obținute cu POM pentru puterile $5, 20, 25$ și 30 mW , celula de $12 \mu\text{m}$	70
Figura 4. 12 Grupare de imagini AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$), (celula de $12 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 2\% \text{ MR}$) pentru iradieri de diferite puteri.....	71
Figura 4. 13 Achiziții ale semnalului pump-probe pentru proba de $23 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 0,5\% \text{ MR}$	72
Figura 4. 14 Evoluția semnalului pump-probe, pentru celula cu grosimea de $23 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 1\% \text{ MR}$, pentru puterile de iradiere de $5, 8, 10, 12, 15$ și 20 mW . În dreapta, graficele sunt decalate cu 250 u.a.	73
Figura 4. 15 Intensitatea transmisă, într-un experiment de tipul ON-OFF-ON pentru celula de $23 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 1\% \text{ MR}$. Se consideră puteri de pompaj optic: $3, 4, 25$ și 30 mW	74
Figura 4. 16 Imagini obținute cu POM pentru puterile $5, 8, 10, 12, 15, 20, 25$ și 30 mW pentru celula de $23 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 1\% \text{ MR}$	75
Figura 4. 17 Imagine AFM a unei iradieri la puterea de 12 mW ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$), celula de $23 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 1\% \text{ MR}$	76
Figura 4. 18 Evoluția semnalului pump-probe, pentru celula de $23 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 1,5\% \text{ MR}$	77
Figura 4. 19 Imagini obținute cu POM pentru puterile $5, 8, 10, 12, 15, 20, 25$ și 30 mW pentru celula de $23 \mu\text{m}$, $5\text{CB} + 1,5 \% \text{ MR}$	78

Figura 4.20 Imagine AFM a unei iradieri, 5CB + 1,5 % MR	79
Figura 4.21 Evoluția semnalului pump-probe, pentru celula cu grosimea de $23 \mu\text{m}$, 5CB + 2% MR, pentru puterile de iradiere de 5, 8, 10, 12, 15, 20 și 25 mW. În dreapta, graficele sunt decalate cu 250 u.a.	80
Figura 4. 22 Imagini obținute cu POM pentru puterile 5, 8, 10, 12, 15, 20, 25 și 30 mW pentru celula de $23 \mu\text{m}$, 5CB + 2% MR.	80
Figura 4. 23 Variația transmisiei celulei pentru fasciculul laser He-Ne la diverse puteri. Celula de $23 \mu\text{m}$, 5CB + 2% MR. Structuri periodice se pot observa pentru puterile de 5 mW, 10 mW și 20 mW.	82
Figura 4.24 Grupare de Imagini AFM pentru celula de $23 \mu\text{m}$, 5CB + 2% MR	83
Figura 4. 25 Modul de variație a timpului de rupere cu puterea de pompaj pentru celule de grosimi diferite cu 2% MR. Pentru graficul celulei de $23 \mu\text{m}$ este indicat cu verde fitarea exponențială asociată.....	84
Figura 4. 26 Dependența diametrului zonei iradiate cu puterea de pompaj, pentru celule cu 5CB + 2% MR. Se poate vedea, cu linie întreruptă, tendința liniară pentru fiecare grafic.	85
Figura 4. 27 Imagine AFM a substratului de PVA de $45 \times 45 \mu\text{m}^2$. În dreapta se pot observa grafice ce redau densitatea de probabilitate pentru dimensiunea structurilor atât pe axa X (verde) cât și pe axa Y. De asemenea se poate vedea și densitatea de probabilitate pentru ariile structurilor întâlnite (roșu).	86
Figura 4. 28 Imagini AFM ale unor zone iradiate cu puterea de 12 mW pentru celule cu grosimea de $23 \mu\text{m}$ și concentrație de 1% (a) respectiv 2% (b) MR.	88
Figura 4. 29 Imagini AFM ale unor zone iradiate cu puterea de 20 mW pentru celule cu grosimea de $23 \mu\text{m}$ și concentrație de 1% (a) respectiv 2% (b) MR.	90
Figura 4. 30 Imaginea AFM a unei zone iradiate cu puterea de 25 mW, pentru celule cu grosimea de $23 \mu\text{m}$ și concentrație de 2% MR.	91
Figura 4. 31 Imagini AFM ale unor zone iradiate cu puterea de 25 mW, pentru celule cu grosimea de $23 \mu\text{m}$ și concentrație de 2% MR.	92
Figura 4. 32 Imagine AFM a unei zone iradiate cu puterea de 8 mW, pentru celule cu grosimea de $23 \mu\text{m}$ și concentrație de 2% MR. (imagine rotită cu 90°).	94
Figura 4. 33 Imagine AFM mărită, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, a zonei iradiate cu puterea de 8 mW, pentru celule cu grosimea de $23 \mu\text{m}$ și concentrație de 2% MR.	94
Figura 4. 34 Grafic pentru evoluția cu grosimea celulei cu 5CB a E_a , pentru celule cu grosimea de $23 \mu\text{m}$ și CL + 2% MR. Linia subțire, de culoare roșie, indică dreapta obținută prin regresie liniară.....	95
Figura 4. 35 Grupare de imagini AFM, de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, pentru iradieri de diferite puteri și intervale de timp, pentru celula de $8 \mu\text{m}$ (valorile puterii sunt pe verticală iar cele pentru timpul iradierii sunt pe orizontală).	97
Figura 4. 36 Grupare imagini AFM, de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, pentru iradieri de diferite puteri și intervale de timp, pentru celula de $19 \mu\text{m}$ (valorile puterii sunt pe verticală iar cele pentru timpul iradierii sunt pe orizontală).	98
Figura 4. 37 Grupare imagini AFM, de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, pentru iradieri de diferite puteri și intervale de timp, pentru celula de $23 \mu\text{m}$ (valorile puterii sunt pe verticală iar cele pentru timpul iradierii sunt pe orizontală).	99

Figura 4. 38 Imaginea AFM, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, a unei achiziții la granița între zona iradiată și cea neiradiată, pentru o celulă de $23 \mu\text{m}$, cu 2% MR (a). Imaginea mărită $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ a respectivei zone (b)	100
Figura 4. 39 Imaginea optică a interfranjelor formate în jurul unui defect (a). Intersecția acestor reticulare pe imaginea optică indică locul unde anume acul cantileverului investighează proba. Analiza AFM a unei interfranje formate în jurul unui defect în celulă (b)	101
Figura 4. 40 Grupare de imagini AFM, de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, pentru iradieri de diferite puteri și intervale de timp, pentru celula de $36 \mu\text{m}$. Valorile puterii sunt pe verticală iar cele pentru timpul iradierii sunt pe orizontală.....	102
Figura 4. 41 Imagine AFM, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, obținută pentru iradierea la puterea de 15 mW , timp de 20 min , pentru celula de $36 \mu\text{m}$ cu 2% MR. În dreapta se pot vedea două profile din imagine AFM, indicate cu linii de aceeași culoare. Diferența dintre poziția cursoarelor este înscrisă în tabelul de sub grafic.	103

Index Tabele

Tabel 4. 1 Parametri experimentali, pentru celula de $8 \mu\text{m}$, 5CB +1%MR	63
Tabel 4. 2 Parametri experimentali, pentru celula de $8 \mu\text{m}$, 5CB +2%MR	67
Tabel 4. 3 Valori experimentale obținute pentru celula de $12 \mu\text{m}$, CL + 2% MR.....	70
Tabel 4. 4 Valori experimentale obținute pentru celula de $23 \mu\text{m}$, 5CB +1% MR.....	75
Tabel 4. 5 Valori experimentale obținute pentru celula de $23 \mu\text{m}$, CL cu 1,5 % MR	78
Tabel 4. 6 Valori experimentale obținute pentru celula de $23 \mu\text{m}$, 5CB cu 2% MR	81
Tabel 4. 8 Energia de Ancorare a structurilor ondulate pentru celula de $23 \mu\text{m}$,	93

ABREVIERI

5CB	– (engl.) 4-cyano-4-n-pentylbiphenyl
AFM	– (engl.) Atomic Force Microscopy
CL	– Cristal Lichid
DDLC	– (engl.) Dye Dopped Liquid Crystal
E7	– amestec 5CB - 51%, 7CB - 25%, 8OCB - 16%, 5CT 8%
E_A	– Energie de Ancorare
He-Ne	– Heliu-Neon
LCD	– (engl.) Liquid Crystal Display
LCMO	– (engl.) Light Control Molecular Orientation
MR	– (engl.) Methyl Red
POM	– (engl.) Polarised Optical Microscope
PVA	– Alcool Polivinilic
S_c	– Suprafață de Control
SEM	– (engl.) Scanning Electronic Microscop
S_R	– Suprafață de Referință
TN	– (engl.) Twist Nematic
UV	– Ultraviolet
ITO	– (engl.) Indium Thin Oxyde
P+	– Polarizori încrucișați
P=	– Polarizori paraleli

INTRODUCERE

În contextul actual dezvoltarea unor sisteme video și de videoproiecție, cu o afișare de mare rezoluție cu o rată de împrospătare a imaginii de asemenea mare, se bucură de un interes crescut în rândul producătorilor de sisteme audio-video. În acest sector, pe lângă faptul că se vrea realizarea unor sisteme de afișaj cu o calitate a imaginii mai mare, se mai dorește îmbunătățirea timpilor de răspuns și a unghiului de vizualizare maxim permis de astfel de sisteme. Substanțele ce posedă starea de Cristal Lichid (CL) ocupă un rol important în realizarea unor astfel de ecrane de vizualizare prin simplitatea modului de comandă dar și a posibilităților de scalare foarte bune pentru rezoluții și dimensiuni din ce în ce mai mari ale ecranelor LCD (Liquid Crystal Display). Una din tehnologiile ce pot sta la baza construcției unui astfel de ecran poartă numele de „twist nematic”. Moleculele de CL între fețele interioare ale ecranului LCD, pentru fiecare pixel, prezintă o structură torsadată ce realizează rotirea vectorului asociat polarizării luminii de fundal [1,2].

Metodele clasice pentru orientarea cristalelor lichide în interiorul ecranelor LCD presupun frecarea suprafețelor interioare cu un material asemenea pâslei, astă după ce au fost acoperite cu un strat subțire de polimer. Acest tip de metode prezintă o serie de dezavantaje printre care putem enumera electricitatea statică, producerea de particule micrometrice în interiorul celulei. Acest tip de metodă nu asigură o calitate constantă la nivel micrometric cât despre o anizotropie la acest nivel nici că poate fi vorba. Acest lucru este esențial în proiectarea ecranelor cu un unghi de vizualizare extins. Un alt neajuns al acestui tip de aliniere inițială este acela că nu asigură crearea de structuri cu aceiași parametri pentru arii foarte mari [3].

Alte sectoare tehnologice în care se pot găsi sisteme ce utilizează CL sunt cele implicate în realizarea de sisteme de control optic în tehnologia holografică și a calculatoarelor fotonice [4]. Structuri 3D de CL sunt utilizate pentru comutarea stărilor logice ce înlocuiesc unitățile de memorie, caz în care fibrele optice și ghiduri de undă, înlocuiesc conductorii metalici și semiconducțorii [5,6].

În general este nevoie de o poziționare inițială a moleculelor de CL, în cadrul microtopologiei ecranului LCD, pentru realizarea de pixeli. Modul de controlare al intensității luminoase prin fiecare pixel este cunoscut sub denumirea de „twist nematic” (TN). Aceste microtopologii presupun microstriații pe fețele interioare ale ecranelor ce vor forța alinierea CL. Dorința de a putea crea microstriații, ale căror orientări să poată fi ușor de controlat, a împins tehnica spre dezvoltarea unor metode de fotoaliniament care să permită structuri ordonate la nivel microscopic prin simpla variere a diferenților parametri ai fasciculului de iradiere.

Cristalele lichide nematice au proprietatea de a fi lichide într-un interval de temperatură (intervalul nematic de temperatură) și în același timp de a-și păstra un anumit grad de orientare spațială a moleculelor (precum în cristalele obișnuite). La temperaturi inferioare celor din intervalul nematic, respectiva substanță va deveni un cristal anizotrop iar pentru temperaturi superioare substanța va trece într-un lichid izotrop. Schimbările de fază odată cu temperatura pot cuprinde și alte faze intermedie decât cea nematică, numite faze mezomorfe [7].

Pentru prima dată în 1984 a fost pusă în evidență orientarea directorului unui cristal lichid nematic după direcția de polarizare a unei radiații electromagnetice (UV-VIS) polarizate liniar, fenomen datorat cuplului optic ce îl generează radiația luminoasă asupra moleculelor de cristal lichid [8]. Recent cuplul optic exercitat de o radiație monocromatică coerentă precum este radiația laser, este utilizat pentru

manevrarea la nivel nanometric a moleculelor de ADN, nanoparticule și chiar organite cu ajutorul unei tehnologii denumită „laser tweezers”.

Metodele de fotoaliniere au devenit din ce în ce mai diversificate cu scopul de a putea dirija anumite substanțe ce sunt atrase pe un substrat într-un mod ordonat. Putem enumera, printre multe altele, ca procese distincte prin care se poate face fotoaliniere următoarele metode:

1. **fotopolimerizare [9]**
2. **fotodescompunere [10]**
3. **fotoizomerizare [11]**
4. **aliniament al cristalelor lichide în câmp de radiații UV-VIS polarizate**

Cea mai interesantă variantă este ultima, ce poate avea o aplicabilitate rapidă și importantă în industria afișajelor cu cristale lichide de înaltă definiție [12,13]. Efectul de fotoaliniere, în această speță, poate fi realizat de utilizarea unor coloranți dizolvăți în cristalul lichid folosit. Dacă metoda de formare a structurilor ordonate poate fi variată în funcție de substanță ce se dorește depusă ordonat, o caracteristică avută în comun de toate cercetările este înglobarea cristalului lichid într-o celulă de sticlă. Celula este formată din două plăcuțe de sticlă suprapuse, între plăcuțe introducându-se distanțieri cu grosime de câteva zeci de micrometri. Metodele de producere a structurilor ordonate, din punct de vedere al metodei de pompaj optic, s-au bazat în general pe reflexiile multiple în interiorul celulei, pe pereții de sticlă, ducând la zone cu interferență constructivă sau destrucțivă [14].

O altă metodă de a realiza aceste structuri ordonate, numite **structuri ondulate**, este aceea de a suprapune două fascicule laser provenite de la aceeași sursă laser. O condiție impusă acestei metode este ca defazajul inducă de drumurile optice diferite să nu fie mai mare decât lungimea de coerență a laserului utilizat. În urma interferenței rezultând zone cu maxime și cu minime de interferență pe suprafața de incidentă a celulei, zona cu interferență multiplă traversând întreaga celulă [15,16].

În cadrul experimentelor realizate pentru această monografie, moleculele de cristal lichid nematic dintre plăci erau forțate să se **orientize perpendicular pe direcția de polarizare a radiației electromagnetice** [17]. Odată cu adăugarea de colorant MR, a crescut și sensibilitatea de orientare după direcția de polarizare a radiației UV, mai mult decât atât orientarea după direcția de polarizare are acum o **direcție paralelă** [18]. Sensibilitatea crescută a orientării se datorează apariției unui nou cuplu în cristalul lichid nematic ce acționează asupra directorului, numit *"cuplu inducă de colorant"*.

Monografia își propune studierea unor efecte (variația Energiei de Ancorare datorită pompajului optic, deplăția și difuzia colorantului) care apar sub acțiunea cuplului optic exercitat de o radiație laser, în mixturi de cristale lichide de tip nematic ce sunt dopate cu colorant azo-. S-au elaborat modele teoretice posibile și corelații între parametrii de iradiere și parametrii aliniamentelor, create pe suprafața interioară a celulei, ca urmare a procesului de fotoaliniere.

În cadrul experimentelor realizate pentru această monografie, modalitatea de producere a iradierilor în vederea creării de structuri orientate, aşa cum sunt structurile ondulate, a fost prin iradierea directă a celulelor cu cristal lichid nematic (5CB) cu un fascicul laser cu lungimea de undă 476,5 nm. Structurile ondulate formate vor dicta orientarea moleculelor de cristal lichid din imediata vecinătate a suprafeței de control (Sc). Formarea acestor structuri este datorată îndeosebi colorantului cu care este dopat cristalul lichid care este absorbit progresiv din volum pe suprafață pe care cade fasciculul laser de pompaj (476,5 nm).