

УДК 532.783

З. М. МИКИТЮК, А. В. ФЕЧАН, О. Є. СУШИНСЬКИЙ, О. Й. ШИМЧИШИН, В. І. КОЦУН

## ЗМІНА ДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХОЛЕСТЕРИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ ПІД ВПЛИВОМ НАНОРОЗМІРНИХ ДОМІШОК

Національний університет "Львівська політехніка",  
79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12,  
e-mail: zmykytyuk@polinet.lviv.ua

**Анотація.** У статті проведені експериментальні дослідження впливу нанорозмірних домішок, а саме  $C_{60}$ , AlN та Ag-120 на динамічні характеристики холестеричних рідких кристалів. Виявлено різний вплив нанорозмірних домішок на часи вмикання та вимкнення холестеричних рідких кристалів.

**Abstract.** This paper dedicated to the experimental investigation of influence of nanoparticle dopant such as  $C_{60}$ , AlN and Ag-120 on dynamic characteristics of cholesteric liquid crystals. The different influence of nanoparticle dopant on off/on times of cholesteric liquid crystals is defined.

**Аннотация.** В статье проведены экспериментальные исследования влияния наноразмерных примесей, а именно  $C_{60}$ , AlN и Ag-120 на динамические характеристики холестерических жидких кристаллов. Установлено различное влияние наноразмерных примесей на времена включения и выключения холестерических жидких кристаллов.

**Ключові слова:** холестеричні рідкі кристали, нанорозмірна домішка, динамічні характеристики, орієнтаційний порядок.

### ВСТУП

Модифікація властивостей рідких кристалів (РК) для створення на їхній основі оптично активних середовищ для різного типу оптоелектронних пристроїв здійснюється переважно за рахунок розроблення нових багатокомпонентних рідкокристалічних сумішей. Проте цей шлях модифікації практично вичерпав себе. Протягом останніх років особлива увага приділяється композитним системам на основі рідких кристалів, характеризуються унікальними електро- та магнітооптичними властивостями [1]. Перспективним є введення в анізотропне середовище об'єктів, розміри яких сумірні з радіусом дії міжмолекулярних сил, що забезпечує значні зміни всіх фізичних параметрів цього класу композитних матеріалів [2].

Додавання наночастинок до рідкокристалічного матеріалу призводить до модифікації фізичних властивостей рідкого кристала, що зумовлює зміну як робочих напруг, так і часів вмикання і вимкнення пристроїв, створених на основі систем такого роду. Тому дослідження характеру впливу розмірів та форми наночастинок на електрооптичні характеристики матеріалів системи "рідкий кристал-наночастинка" є важливою науковою задачею, вирішення якої уможливило створення нових електрооптичних елементів електронної техніки.

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

У рідкокристалічних системах характер взаємодії між частинками ускладнюється внаслідок орієнтаційної пружності, що виникають у рідкокристалічній матриці після додавання до неї твердих частинок. Наявність частинок в РК матриці призводить до далекодіючих викривлень поля директора, опосередкованих сильними пружними взаємодіями між частинками. Ця проблема широко вивчається як експериментально, так і теоретично [3-6]. Енергія пружного викривлення директора навколо частинки приблизно дорівнює  $KR$ , де  $K$  – пружна константа нематичного РК, а  $R$  – радіус частинки. Для термотропного РК  $K \sim 10^{11} \text{Н}$ , і для колоїдних частинок ( $R \sim 1 \mu\text{м}$ ) величина викривлення директора енергії на 3-4 порядки більша ніж  $k_B T$ . Для мінімізації цієї енергії дуже часто вигідною є агрегація частинок. Саме тому проблема отримання стабільної рідкокристалічної суспензії наночастинок ще складніша, ніж отримання стабільних суспензій в ізотропних рідинах.

Останнім часом доволі детально вивчаються процеси структуризації РК систем внаслідок

введення наночастинки; ці процеси супроводжуються самоорганізацією РК зі зміною ряду фізичних параметрів (температури фазового переходу в РК, параметра порядку системи, поляризаційних властивостей сенсibiliзованої матричної системи), а значить і зміною швидкодії пристроїв на основі вибраних електрооптичних компонентів.

У роботах [7, 8] показано ефективність введення фулеренів у смектичну РК-структуру. Модель зміни внутрішньомолекулярного порядку в смектику А представлена на рис. 1.

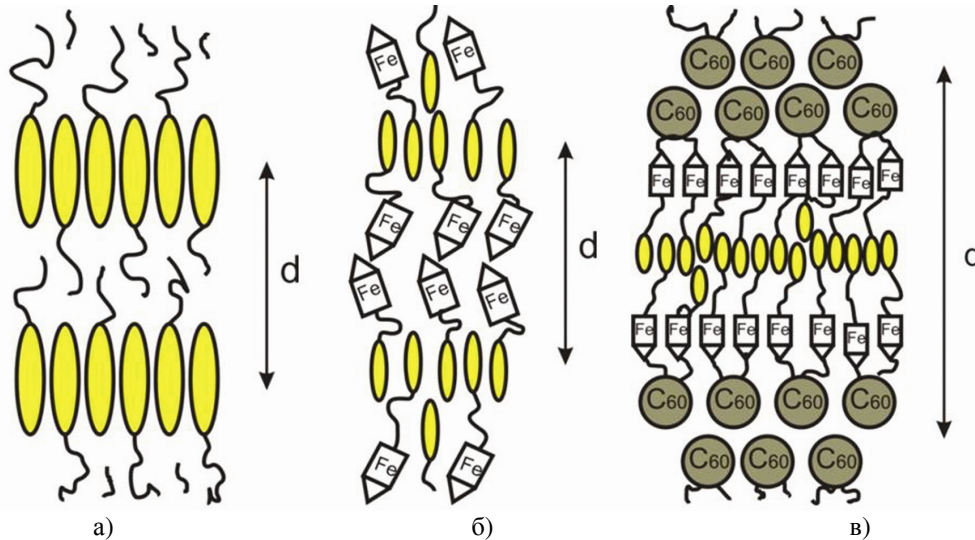


Рис. 1. Процес введення наночастинок у рідкокристалічні системи на основі смектика А:  $d=32,6$  Å (а);  $d=51,6$  Å (б);  $d=74,1$  Å (в)

У роботах [9-11] було запропоноване та вивчене явище зміни властивостей не смектичної, а простої модельної нематичної РК-системи після введення фулеренів і фулеренвмісних комплексів з перенесенням заряду на основі молекул піридинового ряду поліімідів, поліанілінів, наночастинок фталоціанінів, у яких величина спорідненості до електрона внутрішньомолекулярного акцептора була істотно меншою, ніж аналогічний параметр у наночастинці, що вводиться. Модельне представлення процесу структуризації нематика внаслідок введення наночастинки показано на рис. 2.

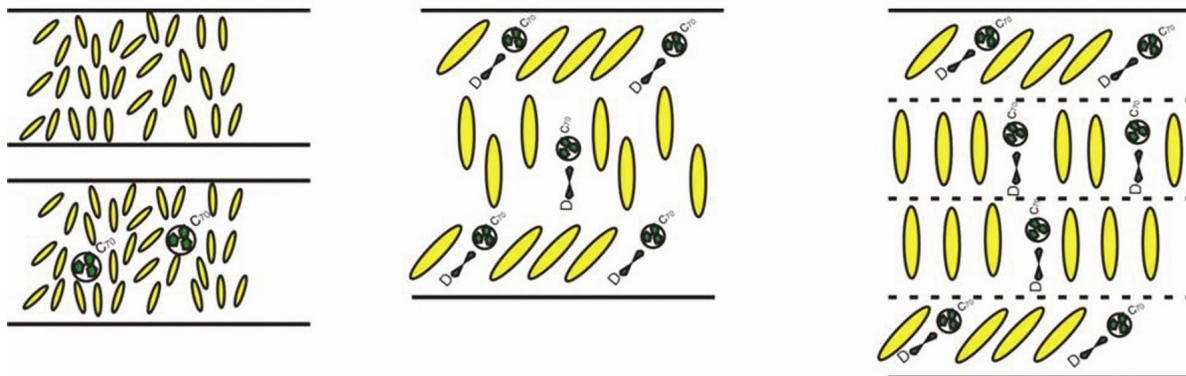


Рис. 2. Модельне представлення структуризації нематичного рідкого кристала внаслідок введення фулеренвмісних комплексів з перенесенням заряду [11]

Введення наночастинок у нематичні РК призводить до зменшення концентрації рухомих іонів у РК комітках і різко знижує перехідні струми, а також порогову напругу [12]. Такий метод покращує електрооптичні характеристики рідкокристалічних комірок. У роботі [12] використовувалось три види ізолюваних наночастинок – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> з діаметром приблизно 25 - 35 нм.

У літературних джерелах описано декілька видів наночастинок, які використовуються для модифікації властивостей рідкого кристала, зокрема метали, неорганічні матеріали, оксиди (наприклад MgO, SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>), феромагнітні матеріали [13], полімерні матеріали, C<sub>60</sub> [14] тощо.

З наведених вище робіт випливає беззаперечно актуальність дослідження впливу нанорозмірних матеріалів на електрооптичні властивості рідкокристалічних матеріалів.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Нами були проведені експериментальні дослідження динамічних характеристик системи рідкий кристал-нанодомішка. Як рідкокристалічну матрицю було використано 5СВ із додаванням 5 % холестеричного рідкого кристала. Ми використали в якості нанорозмірних частинок Ag-120, С<sub>60</sub> та АІN, причому середній діаметр наночастинок Ag-120 становив  $d = 8,6 \pm 1$  нм, наночастинок С<sub>60</sub> –  $d = 1,018$  нм, а наночастинок АІN були циліндричної форми з середньою довжиною частинки  $l \approx 10,2$  нм та середнім діаметром  $d \approx 4$  нм.

Динамічні характеристики досліджувались за допомогою багатофункціонального АЦП-ЦАП LabJack U3. Для отримання динамічних характеристик на експериментальну комірку подавали сигнал прямокутної форми з виходу мікроконтролера. Параметри керуючого імпульсу були фіксованими для забезпечення відтворюваності результатів і простоти їх порівняння. Величина амплітуди керуючого імпульсу в 1,2 рази більша за значення величини критичної напруги прямого холестерико-нематичного переходу [15, 16].

Типовий вигляд вікна програми та результуючого сигналу АЦП-ЦАП LabJack U3 показано на рис. 3.

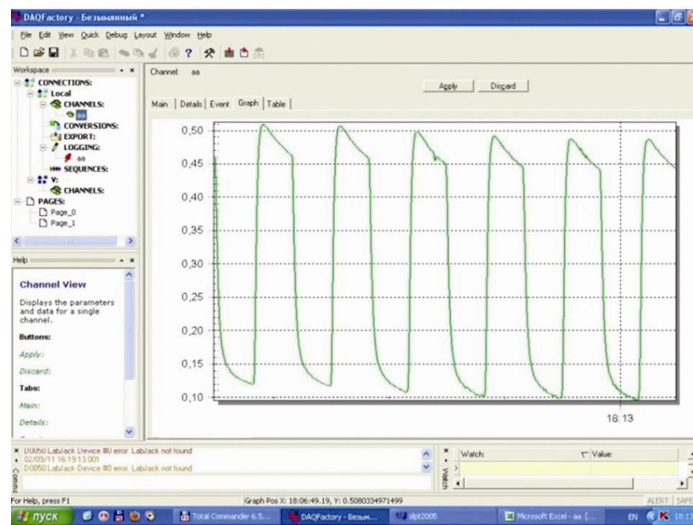


Рис. 3. Типовий вигляд вікна програми DAQFactory, що обробляє дані з АЦП-ЦАП LabJack U3

Результати вимірювань динамічних характеристик програма DAQFactory пише у файл програми Excel, з якого ми отримуємо числові дані для побудови динамічних характеристик. Результати представлено на рис. 4.

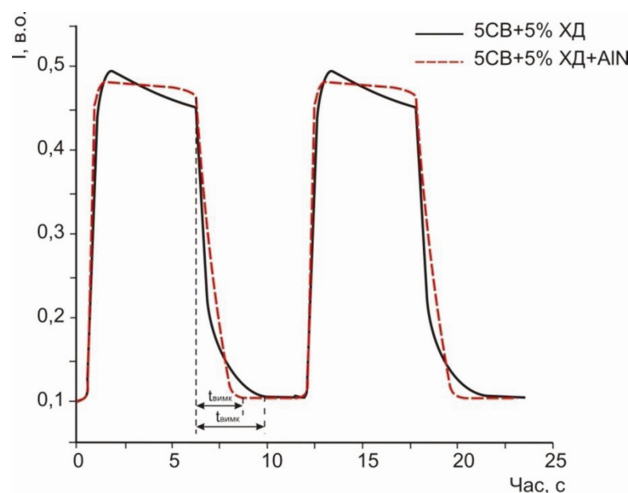


Рис. 4. Оптичний відгук для суміші 5СВ+5% ХД і 5СВ+5% ХД+АІN

Загалом час увімкнення зразка визначається різницею між часом встановлення інтенсивності на рівні 90 % від максимальної інтенсивності пропускання ( $t_{90}$ ) та початковим часом прикладення напруги ( $t_{поч}$ ):

$$t_{\text{вмик}} = t_{90} - t_{\text{поч}}$$

Для ХНП використовують такі вирази для часів увімкнення і вимкнення [17]:

$$t_{\text{вмик}} = \frac{\eta}{\Delta \epsilon E^2 / 4\pi - K_{22} q^2}$$

$$t_{\text{вимкн}} = \frac{\eta \rho^2}{\pi K_{22}}$$

де  $q$  – хвильовий вектор. Але часом для  $t_{\text{вимкн}}$  використовують інший вираз [18]:

$$t_{\text{вимкн}} = \frac{\eta}{K_{22} q^2}$$

У цьому разі час вимкнення зразка визначається різницею між часом, коли інтенсивність пропускання мінімальна ( $t_{\text{мін}}$ ), та часом вимкнення напруги на зразку ( $t_{\text{кін}}$ ):

$$t_{\text{вимкн}} = t_{\text{кін}} - t_{\text{мін}}$$

Форми оптичного відгуку для рідкокристалічних сумішей із наночастинками Ag-120, та C<sub>60</sub> представлені на рис. 5 і 6.

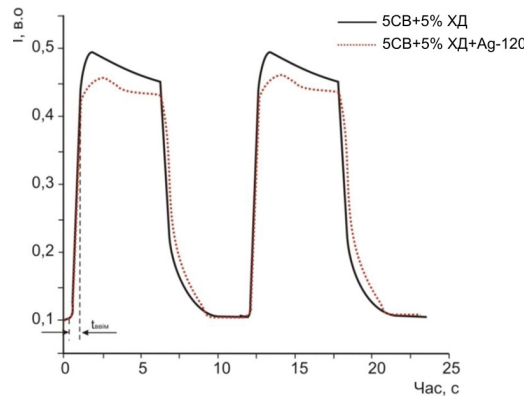


Рис.5. Оптичний відгук для суміші 5CB+5% ХД і 5CB+5% ХД+Ag-120

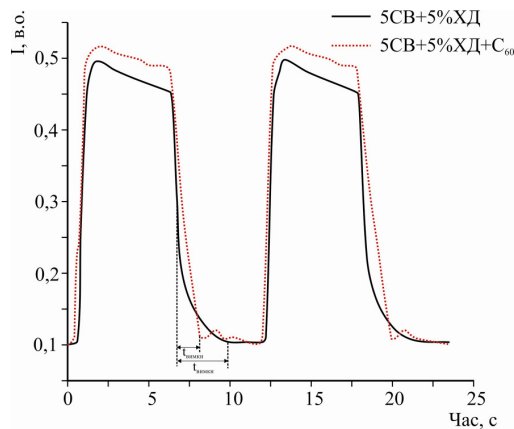


Рис. 6. Оптичний відгук для суміші 5CB+5% ХД і 5CB+5% ХД+C<sub>60</sub>

Результати експериментальних досліджень динамічних характеристик системи рідкий кристал-нанодомішка приведені в табл. 1.

Таблиця 1.

**Динамічні характеристики системи рідкий кристал-нанодомішка**

Суміш	Час увімкнення, с	Час вимкнення, с
5CB+5% ХД	1,237	3,58
5CB+5% ХД+ C <sub>60</sub>	1,022	1,89
5CB+5% ХД+AlN	1,042	2,46
5CB+5% ХД+ Ag-120	1,237	3,59

Як впливає з отриманих експериментальних досліджень динамічних характеристик системи рідкий кристал-нанодомішка, суттєве покращення часів увімкнення та вимкнення спостерігається при додаванні в рідкий кристал нанодомішки  $C_{60}$ . Оскільки розмір наночастинок  $C_{60}$  значно менший у порівнянні із іншими досліджуваними наночастинами (AlN, Ag-120) і становить 1,018 нм, що приводить до незначного розупорядкування системи. Наночастинок однакової (сферичної) форми, а саме, Ag-120 та  $C_{60}$ , по-різному впливають на характеристики рідкокристалічних матеріалів. На відміну від наночастинок Ag-120, які приводять до зростання порогових напруг, часів увімкнення-вимкнення та зменшення величини діелектричної анізотропії, внесення наночастинок  $C_{60}$  зумовлює зменшення порогових напруг, часів увімкнення-вимкнення та зростання величини діелектричної анізотропії, залишається постійним лише характер зміни величини кроку індукованої спіралі. Своєю чергою, наночастинок AlN та  $C_{60}$  приводять до падіння порогових напруг, часів увімкнення-вимкнення та зростання діелектричної анізотропії, що спричинено однаковою природою (матеріалом) наночастинок (напівпровідник) [19-21].

### ВИСНОВКИ

Показано можливість покращення динамічних характеристик, а саме, часів увімкнення та вимкнення рідкокристалічних матеріалів шляхом введенням нанорозмірних домішок.

Встановлено, що додавання наночастинок  $C_{60}$  приводить до зростання величини анізотропії діелектричної проникності, яке, своєю чергою, зумовлює спадання величини порогових напруг, наночастинок  $C_{60}$  впроваджуючись між шарами рідкого кристала, що приводить до зменшення величини міжмолекулярної взаємодії і, як наслідок, до збільшення кроку надмолекулярної спіральної структури.

Виявлено, що внесення наночастинок Ag-120 в рідкий кристал не приводить до покращення динамічних характеристик дослідних зразків, оскільки крутизна динамічних характеристик після внесення наночастинок Ag-120 не змінюється, зменшується лише величина інтенсивності оптичного відгуку, що пояснюється впливом наночастинок срібла на характеристики розсіювання зразків.

Показано, що внесення в рідкий кристал наночастинок AlN циліндричної форми відбувається зменшення часів увімкнення та вимкнення, оскільки зменшуються критичні напруги та збільшується діелектрична анізотропія, що зумовлено послабленням сил міжмолекулярної взаємодії.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Liquid Crystal Colloids: A Novel Composite Material Based on Liquid Crystals / Fukuda J. // J. Phys. Soc. Jpn. – 2009. – Vol. 78. – p. 041003-041011.
2. Link Plasmonic Nanoparticles-Liquid Crystal Composites / Khatua S., Manna P., Chang W., Tcherniak A., Friedlander E., Zubarev E. // J. Phys. Chem. – 2010. – Vol. 114. – p. 7251-7257.
3. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals / Stark H. // Phys. Rev. – 2001.– Vol. 351.– p. 387-474.
4. Crystal Structure in Nematic Emulsion / Nazarenko V.G., Nych A.B., and Lev B.I. // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol.87. – p. 075504-075508.
5. Yamamoto R. Simulating Particle Dispersions in Nematic Liquid-Crystal Solvents / Yamamoto R. // Phys. Rev. Lett. – 2001. –Vol.87. –p. 075502-075506.
6. Symmetry breaking and interaction of colloidal particles in nematic liquid crystals / Lev B.I., Chernyshuk S.B., Tomchuk P.M., Yokoyama H. // Phys. Rev. E. – 2002. – Vol. 65. – p. 021709–021722
7. A Mixed Fullerene – Ferrocene Thermotropic Liquid Crystal: Synthesis, Liquid-Crystalline Properties, Supramolecular Organization and Photoinduced Electron Transfer / Even M., Heinrich B., Guillonet D. // Chem. Eur. J. – 2001. –Vol.7 – p. 2595-2604.
8. Fullerene-containing thermotropic liquid crystals / Chuard T., Dardel B., Deschenaux R., Even M.// Carbon. – 2000. – Vol. 38. – p.1573-1576.
9. Optical investigations of a  $C_{70}$ -doped 2-cyclooctylamino-5 nitropyridine-liquid crystal system / Kamanina N. V. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. – 2002. – Vol. 4, No. 4. – p. 571-574.
10. Self-organization and dynamic characteristics study of nanostructured liquid crystal compounds / Kamanina N.V., Zubtsova Yu. A., Shulevet V. A.// Solid State Phenomena. – 2005. – Vol.106. – p.145-148.
11. Possible transition of fullerene-containing nematic liquid crystal to smectic phase / Kamanina N.V., Mikhailova M.M., Denisyuk A.I., Sapurina I.Yu.// Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2005. – Vol. 426. – p.129-135.
12. Effect of Doped Insulating Nanoparticles on the Electro-Optical Characteristics of Nematic Liquid Crystals/ Chen W.-T., Chen P.-S., Chao C.-Y. // Jap. Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol.48. – p. 015006-1– 015006-5.

13. Frequency modulation response of a liquid-crystal electro-optic device doped with nanoparticles / Shiraishi Y., Maeda K., Yoshikawa H., Xu J., Toshima N. and Kobayashi S. // Appl. Phys. Lett. - 2002. – Vol. 81, No. 15. – p. 2845-2847.
14. Nanoparticles and LCDs: It's a Surprising Word / Kobayashi S., Toshima N. // Information Display. – 2007. – Vol.23, No. 9. – p. 26-32.
15. The Cholesteric-Nematic Transition in Thin Layers of Nematic-Cholesteric Mixtures / Hotra Z., Mykytyuk Z., Hotra O., Fechan A., Syshynskyy O., Yasynovska O., Kotsun V. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. – 2011. – Vol. 534. – p. 32-40.
16. Method for Determining of Threshold Voltages of Cholesteric-Nematic Transition / Z. Hotra, Z. Mykytyuk, A. Fechan, O. Sushynsky, O. Yasynovska, V. Kotsun // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. – 2011.– Vol. 535. – p. 225-232.
17. Модуляция излучения CO<sub>2</sub>-лазера с использованием фазового холестерического перехода / В.В.Данилов, Д.А.Савельев // Труды ГОИ. – 1986 – т. 60, вып.194. – с. 81-91.
18. Динамика холестерико-нематического перехода в жидкокристаллических композициях / Мьльников В.С., Морозова Е.А. // Журнал технической физики. – 1984 – т. 54, № 10. – с.1980-1985.
19. Application possibilities of nanoparticles for modification of parameters of liquid crystal materials / Hotra Z., Mykytyuk Z., Fechan A., Sushynskyy O., Yasynovska O., Kotsun V., Levenets V., Kalita W., Vlod G. // Elektronika. – 2010. – No. 8. – p.125–128.
20. Вплив металічних наночастинок Ag на електрооптичні властивості рідкокристалічних матеріалів / Микитюк З.М., Фечан А.В., Сушинський О.Є., Ясиновська О.Й., Коцун В.І., Левенець В.В., Заїченко О.С., Шевчук О.М. // Вісник НУ “Львівська політехніка” Електроніка. – № 681. – 2010. – с. 139–143.
21. Рідкокристалічні матеріали з наночастинками як активне середовище дисплеїв / З. М. Микитюк, А. В. Фечан, О. Є. Сушинський, В. І. Коцун, А. В. Вараниця // Міжнародний Науково-Технічний Журнал "Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології". – 2009. – № 2(18). – с. 135–140.

Надійшла до редакції 29.11.2012 р.

**МИКИТЮК ЗІНОВІЙ МАТВІЙОВИЧ** – д.ф.-м.н., професор кафедри електронних приладів, Національного університету “Львівська політехніка”, м. Львів, Україна.

**ФЕЧАН АНДРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ** – к.ф.-м.н., професор кафедри електронних приладів, Національного університету “Львівська політехніка”, м. Львів, Україна.

**СУШИНСЬКИЙ ОРЕСТ ЄВГЕНОВИЧ** – к.ф.-м.н., докторант кафедри електронних приладів, Національного університету “Львівська політехніка”, м. Львів, Україна.

**ШИМЧИШИН ОЛЬГА ЙОСИФІВНА** – асистент кафедри електронних приладів, Національного університету “Львівська політехніка”, м. Львів, Україна.

**КОЦУН ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ** – Львівська філія Європейського університету, старший викладач кафедри математики на комп'ютерних дисциплін, м. Львів, Україна.