УДК 544.25.022.5
doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-22-26

Жидкие кристаллы 5 CB, допированные наночастицами

А. В. Номоев[1,2], Н. А. Романов[1], С. В. Калашников[1,2], М. А. Цыренова[1]
[1]Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
e-mail: nromanovv@mail.ru
[2]Институт физического материаловедения СО РАН,
670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: nomoevav@mail.ru

Аннотация
В данной статье исследуются электрооптические свойства жидких кристаллов с добавлением наночастиц, а именно зависимость диэлектрической и оптической анизотропии жидких кристаллов от временных характеристик. Измерения диэлектрической проницаемости проводятся в постоянном поле и при низких частотах. Показаны расчеты по нахождению времен отклика. Проведены эксперименты по изучению влияния изменения диэлектрической анизотропии на время отклика жидких кристаллов.

Ключевые слова: нанотехнологии, нанопорошки, жидкие кристаллы, жидкокристаллические пленки, композитные наночастицы.

Liquid Crystals 5 CB Doped Nanoparticles

A. V. Nomoev[1,2], N. A. Romanov[1], S. V. Kalashnikov[1,2], M. A. Tsyrenova[1],
[1]Department of Physics and Engineering, Buryat State University,
Smolin Str., 24a, Ulan-Ude 670000, Russia, e-mail: nromanovv@mail.ru
[2]Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanova Str., 6,
Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: nomoevav@mail.ru

Abstract
This paper studies the electro-optical properties of liquid crystal with the addition of nanoparticles. The dependence of the dielectric and optical anisotropy of the liquid crystal on the response time were investigated. The measurement of the dielectric constant are conducted in a constant field at low frequencies. Calculations for finding the response times are presented. The study showed that higher dielectric anisotropies resulted in faster response times for the liquid crystals.

Keywords: nanotechnology, nanopowders, liquid crystals, liquid crystal films, composite nanoparticles/

1.1. Диэлектрическая и оптическая анизотропии в жидких кристаллах.

В работе были использованы нематические жидкие кристаллы из серии алкилцианобифенилов (4-н-пентил-4'-цианобифенил), для которых характерна положительная диэлектрическая анизотропия Δε и гомеотропная ориентация осей молекул [2]. Гомеотропная ориентация реализуется для жидких кристаллов с положительной диэлектрической анизотропией (Δε>0) . В этом случае длинные оси молекул ЖК с продольным дипольным моментом располагаются вдоль направления поля перпендикулярно поверхности ячейки.

Основная теория, описывающая диэлектрические свойства жидких кристаллов нематического типа, была предложена В. Майером и Г. Мейером.

Для этой модели В. Майер и Г. Мейер получили следующие выражения:

$$\varepsilon_{\parallel}-1=\frac{4\pi\rho}{M}N_A hF\left\{\langle\alpha\rangle+\frac{2}{3}\Delta\alpha S+F\frac{\mu^2}{3kT}\left[1-(1-3\cos^2\beta)S\right]\right\}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_{\perp}-1=\frac{4\pi\rho}{M}N_A hF\left\{\langle\alpha\rangle-\frac{1}{3}\Delta\alpha S+F\frac{\mu^2}{3kT}\left[1+\frac{1}{2}(1-3\cos^2\beta)S\right]\right\}, \quad (2)$$

$$\Delta\varepsilon=\frac{4\pi\rho}{M}N_A hF\left[\Delta\alpha-F\frac{\mu^2}{2kT}(1-3\cos^2\beta)\right]S, \quad (3)$$

где M – молярная масса, ρ - плотность, N_A - число Авогадро, k - постоянная Больцмана. Теория Майера-Мейера удовлетворительно объясняет случаи положительной и отрицательной анизотропии диэлектрической проницаемости, температурную зависимость диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$ [3].

При этом большое значение также имеет степень упорядоченности S. Степень упорядоченности для твердых кристаллов S = 1, а для изотропно-жидкой фазы S = 0. В жидком кристалле с параллельным расположением молекул 0 < S < 1 и этот параметр полностью определяет анизотропию электрических и оптических свойств. Анизотропными являются так же вязкость и упругость жидких кристаллов. При S→0 монотонно снижаются оптическая Δn и диэлектрическая Δε анизотропии жидкого кристалла.

Нематические жидкие кристаллы, длинные оси молекул которых выровнены в одном направлении, являются анизотропной конденсированной средой. Диэлектрическая проницаемость анизотроп-

ной среды является тензором, характеризуемым двумя главными значениями диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$.

Диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon$ определяется как разность между $\varepsilon_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$. Знак диэлектрической анизотропии завит от химической структуры молекул.

Поведение жидких кристаллов в электрическом поле зависит от знака $\Delta\varepsilon$. Индуцируемая поляризация создает дипольный момент молекул, который в зависимости от знака диэлектрической анизотропии управляет переориентацией параллельно или перпендикулярно направлению поля [9]. При приложении электрического поля к слою ЖК происходит изменение поляризации молекул, которое приводит к переориентации директора n. Если ЖК имеет положительную диэлектрическую анизотропию, т. е. $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$ директор будет иметь тенденцию ориентироваться параллельно полю, приложенному перпендикулярно слою ЖК и, наоборот, при отрицательной диэлектрической анизотропии, когда $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$ приложение электрического поля приводит к ориентации директора перпендикулярно его направлению.

Жидкий монокристалл из-за анизотропии диэлектрической проницаемости и электропроводности испытывает вращающий момент, стремящийся понизить энергию анизотропного тела в электрическом поле.

Вследствие относительно небольшой вязкости и внутреннего трения жидкости вращающий момент приводит к переориентации директора жидкого монокристалла за относительно короткое время.

Анизотропная форма молекул вызывает отличие показателей преломления для необыкновенного и обыкновенного лучей n_e и n_o, что связано с поляризацией света в направлении параллельном и перпендикулярном директору нематического жидкого кристалла.

Оптическая анизотропия жидкого кристалла Δn, определяется как разница между показателем преломления для обыкновенного луча n_o и показателем преломления для необыкновенного луча n_e. Изменение директора жидкого кристалла в электрическом поле, вызванное вращением молекул, приводит к изменению величины составляющей n_e параллельной вектору поля, что вызывает осцилляции оптического пропускания света, проходящего через ЖК слой.

1.2. Релаксация диэлектрической проницаемости и временные характеристики жидких кристаллов.

Диполи жидких кристаллов при действии на них высокочастотного электрического поля не успевают соответственно изменяться вследствие быстрого изменения частоты данного поля. Это приводит к отставанию поляризации $\bar{P}$ от поля $\bar{E}$ [10].

При описании изменений $\bar{P}$ и $\bar{E}$ используют диэлектрическую проницаемость ε как:

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon} - \ddot{\varepsilon} \tag{4}$$

где $\dot{\varepsilon}$ – действительная часть, а $\ddot{\varepsilon}$ – мнимая часть диэлектрической проницаемости, характеризующая диэлектрические потери. Зависимости обеих частей диэлектрической проницаемости от частоты *f* приложенного электрического поля и времени релаксации τ описываются формулами Дебая.

Время релаксации можно определить полагаясь на теорию дисперсии и релаксации диэлектрической поляризации, так как время релаксации зависит от определенных молекулярных свойств жидких кристаллов.

$$\tau = \frac{\psi}{2kT} \tag{5}$$

$$\psi = 8\pi c^3 \eta f(c/r) \tag{6}$$

где ψ – диссипативный коэффициент, *a* – радиус молекулы, *η* – макроскопическая вязкость жидкости, в которой вращается молекула, c – половина длиной оси эллипсоида, r – радиус эллипсоида вращения, *f* (c/r) – функция Перрена.

В целом если перейти к временным характеристикам ЖК, то нужно отметить, что эти характеристики делятся на 2 периода: τ_{on} – время включения ЖК и τ_{off} – время выключения ЖК, Сумма этих времен и дает в конечном счете время реакции жидких кристаллов [17].

$$\tau_{on} = \frac{4\pi\eta}{\Delta\varepsilon(f)\,\varepsilon_0(U^2 - U_0^2)}\,d^2 \tag{7}$$

где *η* – вязкость ЖК, Δε *(f)* – диэлектрическая анизотропия, зависящая от частоты, d – толщина слоя ЖК, U – приложенное напряжение, U_0 – пороговое напряжение электрооптического эффекта.

Пороговое напряжение U_0 зависит от свойств жидкого кристалла – диэлектрической анизотропии Δε и коэффициента упругости Франка [18]. В нашем случае, так как мы использовали жидкие кристаллы 5 СВ, диэлектрическая анизотропия которых Δε > 0:

$$U_0 = \pi\frac{\sqrt{K_{22}}}{\varepsilon_0\Delta\varepsilon} \tag{8}$$

В некоторых расчетах не учитывают анизотропию модулей упругости, тогда упругая энергия равна:

$$F = 1/2\ K\ (\vec{F} \cdot \vec{n})^2 \qquad (9)$$

После прекращения подачи электрического поля процесс естественной упругой релаксации характеризуется формулой:

$$\tau_{off} = \eta d^2/\pi^2 K \qquad (10)$$

Согласно данной формуле, ускорить процесс релаксации можно с помощью уменьшения вязкости жидкого кристалла, поднимая температуру ЖК и повышая коэффициент их упругости.

Наглядным образом времена переключения жидких кристаллов мы можем посмотреть на рис.1, где приведены примеры определения τ_{on} и τ_{off}. Здесь берутся времена изменения пропускания света на осциллограмме электрооптического отклика в пределах от 10% до 90% интенсивности.

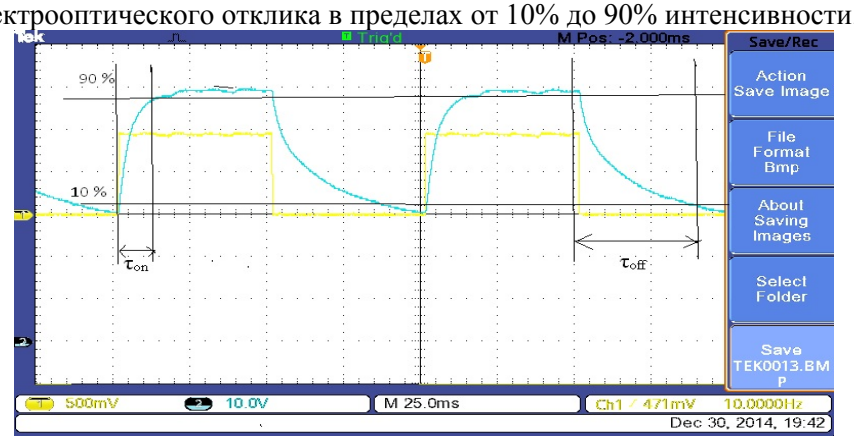

Рис. 1.2. Осциллограмма, показывающая определение времен включения и выключения τ_{on} и τ_{off}.

Уменьшение времени реакции до микросекундного уровня является актуальным как для дисплейных, так и других применений ЖК устройств. Поэтому большинство исследований и разработок в этой области направлены на поиск новых путей улучшения временных характеристик ЖК устройств. Наиболее простым способом уменьшения времени реакции является уменьшение толщины слоя жидкого кристалла. Изменение напряжения, прикладываемого к слою жидкого кристалла, влияет только на ускорение оптического отклика (время включения) нематического жидкого кристалла [21, 22].

Далее посмотрим на зависимость от подаваемой частоты тока на поведение времен релаксации жидких кристаллов, для этого сравниваем чистые ЖК и ЖК допированные наночастицами, также укажем зависимость от частоты оборотов при изготовлении ЖК с помощью центрифугирования.

Для того чтобы понять какие наночастицы будут улучшать свойства ЖК, возьмем чистые ЖК и будем допировать их несколькими видами наночастиц, такие как Ag-Si и Ta-Si2/Si. Для того чтобы увидеть изменения свойств ЖК, в основном временных, достаточно добавления 1% наночастиц от общей массы.

Все данные для сравнения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость от подаваемой частоты тока и частоты оборотов при центрифугировании

Образец	Напряжение	Частота	T on,ms	Toff, ms
5CB+ПВА(без доб)	150	10	0,4	5
	150	50	0,4	4
Ta-Si2/Si 1%	200	10	0,4	40
	200	50	0,2	10
Ta-Si2/Si 1%	130	10	0,2	10
	130	50	0,2	5
Ag-Si 5mA 1%(2500)	120	10	0,2	10
	130	50	0,4	2,5
Ag-Si 5mA 1%(3000)	120	10	0,2	5
	130	50	0,4	2
Ag-Si 5mA 1%(4000)	140	10	0,2	4
	130	50	0,2	2

1.3. Механизм влияния наночастиц на электрооптические свойства ЖК пленок

Исходя из экспериментальных данных по измерению дипольного момента частиц, можно судить о высоком значении дипольного момента для янусподобных наночастиц. Это объясняет увеличение

диэлектрической анизотропии ПДЖК пленок и соответственно улучшение их временных характеристик, приведенных выше. Например, нанопорошок Ag-Si состоит как из частиц ядро-оболочка, так и из частиц, представляющих из себя соединенные между собой частицы серебра и кремния, подобные так называемым двуликим частицам Януса. Так как кремний и серебро имеют разную химическую природу, происходит разделение заряда, что приводит к появлению большого дипольного момента. Прикладываемое электрическое поле разворачивает эти частицы в соответствии с их дипольным моментом, тем самым способствуя и ускоряя поворот молекул нематических жидких кристаллов. Кроме того, электрическое поле создает поляризацию зарядов в металлической частице и частице оксидов. Соответственно, создается дипольный электрический момент. Ввиду отсутствия разделения зарядов у остальных частиц, наличие дипольного момента у них не выявлено.

Наночастица, обладающая дипольным моментом, имеет собственное электрическое поле. В этом электрическом поле выстраиваются молекулы нематического жидкого кристалла, тем самым уменьшая свободную энергию системы (рис. 1). Уменьшение свободной энергии системы НЖК + наночастица происходит вследствие дополнительного выравнивания молекул НЖК относительно оси директора. Как показывают теоретические оценки, проведенные в работе [34] величина этой энергии прямо пропорциональна квадрату дипольного момента наночастицы.

1) На рис. 1 показано расположение молекул НЖК с наночастицами и без них в отсутствии и при подаче электрического напряжения. В отсутствии электрического поля (рис.1а) молекулы ЖК выстраиваются горизонтально вдоль осевых линий директора. Картина на рис. 1б создается после одного включения – выключения управляющего напряжения, поэтому без поля частица выстраивается вдоль линий директора как все остальные, так как это выгодно энергетически. В этом случае в электрическом поле наночастицы Ag/Si находятся молекулы ЖК дополнительно выстраиваясь вдоль линий директора, увеличивая степень их горизонтальной ориентации. На рис. 1в представлено изображение ЖК без наночастиц во внешнем электрическом поле. После подачи управляющего напряжения, частица Ag/Si, увлекая за собой молекулы ЖК, находящиеся в электрическом поле наночастицы, поворачивается на 90 градусов вдоль силовых линий электрического поля (рис.1г). Такой поворот обусловлен созданием момента электрических сил М на диполь, с моментом μ, находящийся в электрическом поле Е. Расчет момента сил по формуле М= $\mu * E$ дает величину $2{,}33 * 10^{-23}$ Н/м.

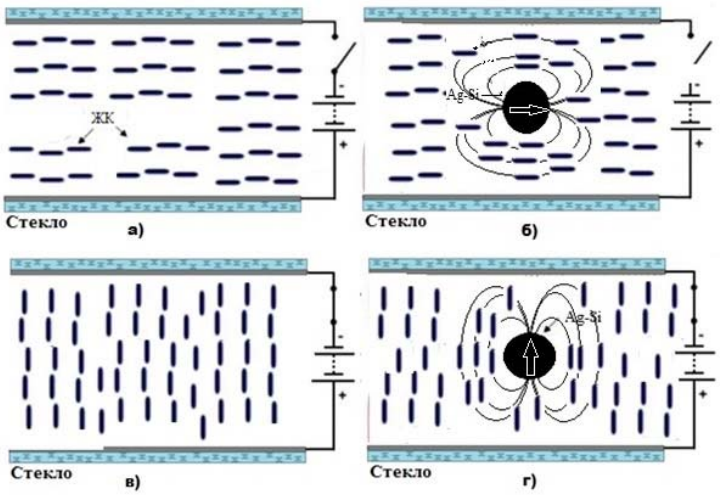

Рис. 1.3. Расположение молекул НЖК в электрическом поле: а) при отсутствии наночастиц без подачи электрического напряжения; б) с добавлением наночастиц без подачи электрического напряжения; в) при отсутствии наночастиц после подачи электрического напряжения; г) с добавлением наночастиц, обладающих дипольным моментом, после подачи электрического напряжения

Создаваемое диполем электрическое поле, вычисленное по выражению $E = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} * \frac{E}{r^3}$ дает значение $4 * 10^4 \frac{В}{м}$, что порядку величины сравнимо с напряженностью внешнего управляющего электрического поля E =U/d, с пороговым напряжением срабатывания U = 2В, расстоянием между стеклянными пластинами d= 25 мкм. Подстановка этих значений дает величину поля E=$8 * 10^4 \frac{В}{м}$. Следовательно, наличие композитных наночастиц создает дополнительный к внешнему, момент электрических сил, тем самым ускоряя поворот молекул жидких кристаллов в электрическом поле.

Рассмотрим механизмы влияния других типов наночастиц на электрооптические свойства ПДЖК. Металлические проводящие частицы приводят к локализации электрического поля на них. При этом электрического поля в проводящей частице не существует. Плотность поверхностного заряда прово-

дящих наночастиц, таким образом, изменяет локальную напряженность электрического поля в ПДЖК. Явление усиления электрического поля в результате этого делает подвижными молекулы, ускоряя их переориентацию, а также приводит к понижению порогового напряжения. Экранирующий эффект, вызванный адсорбированными на поверхности подложек ионными зарядами, создает внутреннее поле постоянного тока, понижая эффективное напряжение на ЖК слое. Наночастицы металла в жидком кристалле могут стать ловушками ионов, которые способствуют эффективному уменьшению ионов примесей на ориентирующем слое, таким образом снижая эффект экранирования [рис. 1.4]. Диэлектрические наночастицы SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Y_2O_3 не изменяют локальную напряженность электрического поля в ПДЖК. Очевидно, адсорбция или десорбция ионных примесей в жидких кристаллах на подложке и поверхности наночастиц являются основными процессами, влияющими на электрофизические свойства модифицированных диэлектрическими наночастицами жидких кристаллов.

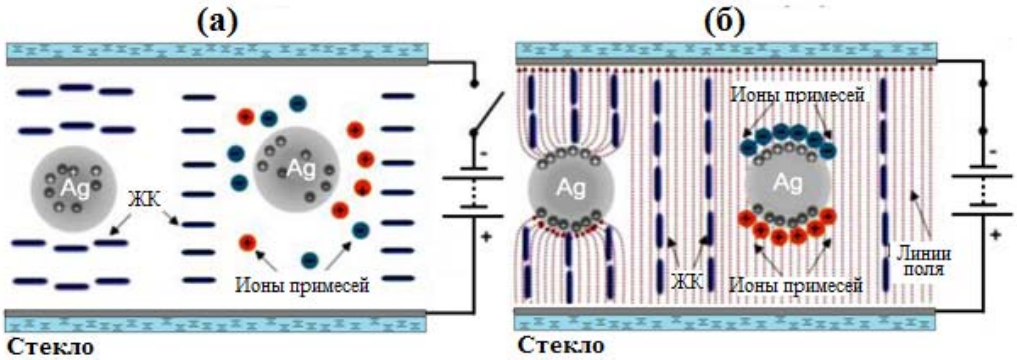

Рис. 1.4. Наночастицы в ПДЖК пленках

Выводы

Таким образом, действие наночастиц на электрооптические свойства жидкого кристалла, приводящее к увеличению их быстродействия обусловлено несколькими механизмами. Наличие, преобладание их действия зависит от электрофизических свойств внедренных наночастиц:

1) в случае проводящих наночастиц Cu, Ag

а) явление усиления электрического поля за счет изменения локальной напряженности электрического поля, созданного на проводящих наночастицах;

б) в результате снижения экранирующего эффекта, создаваемого ионами примесей, адсорбированных на поверхности подложек, вследствие притяжения заряженных примесей к наночастицам;

2) в случае непроводящих наночастиц, оксидов (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Y_2O_3), полупроводника Si – взаимоотношение процессов адсорбции и десорбции ионных примесей в жидких кристаллах и на поверхности наночастиц является основным механизмом, влияющим на их электрофизические свойства;

3) в случае композитных наночастиц – собственный дипольный момент наночастиц создает электрическое поле по величине, сравнимое с внешним, ориентирующим полем, что в итоге увеличивает быстродействие ЖК.

Литература

1.Блинов Л.М., Пикин С.А.Жидкокристаллическое состояние вещества. – М.: Знание, 1986.

2.Де Жен П. Физика жидких кристаллов. – Пер. с англ. под ред. А.Ф.Сонина. – М.: Мир, 1977.

3.Tsung-Ju Lin, Chin-Chang Chen,Wenchao Lee, Soofin Cheng, Yang-Fang Chen, Electrical manipulation of magnetic anisotropy in the composite of liquid crystals and ferromagnetic nanorods, APPLIED PHYSICS LETTERS 93, 013108 (2008)

4.Романов В.П., Пороговые эффекты в жидких кристаллах, Соросовский образовательный журнал, том 7, №1 2001

5.Романов В.П., Скляренко Г.К. Флуктуации в жидких кристаллах при наличии флексоэлектрического эффекта. ЖЭТФ, 1997, V.112, p.1675-1693

Сведения об авторах

Номоев Андрей Валерьевич – доктор физико-математеческих наук, доцент, E-mail: nomoevav@mail.ru

Романов Николай Александрович – научный сотрудник лаборатории физики наносистем Бурятского государственного университета, E-mail: nromanovv@mail.ru

Цыренова Марина Александровна – аспирант Бурятского государственного университета, E-mail: mtcyrenova93@mail.ru

Калашников Сергей Васильевич – научный сотрудник лаборатории физики наносистем Бурятского государственного университета, E-mail: betch_kail@mail.ru

Nomoev Andrey Valerievich. – Doctor of Physical and Mathematical sciences, associate professor, E-mail: nomoevav@mail.ru

Romanov Nikolai Alexandrovich – Researcher, Laboratory of Physics of nanosystems Buryat State University, E-mail: nromanovv@mail.ru

Tsyrenova Marina Alexandrovna – post-graduate student of the Buryat State University, E-mail: mtcyrenova93@mail.ru

Kalashnikov Sergey Vasilievich. – Researcher, laboratory of physics of nanosystems of the Buryat State University, E-mail: betch_kail@mail.ru