УДК 532.783

З.М. Микитюк[1], А.В. Фечан[1], О.Є. Сушинський[1], О.Й. Ясиновська[1], В.І. Коцун[1], В.В. Левенець[1], О.С. Заіченко[2], О.М. Шевчук[2]
Національний університет "Львівська політехніка",
[1]кафедра електронних приладів
[2]кафедра органічної хімії

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., Заіченко О.С., Шевчук О.М., 2010

Z.M. Mykytyuk, A.V. Fechan, O.Ye. Sushynskyy, O.Y. Yasynovska, V.I. Kotsun, V.V. Levenets, O.S. Zaichenko, O.M. Shevchuk

INFLUENCE OF METALLIC AG NANOPARTICLES ON ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF LIQUID CRYSTAL MATERIALS

© Mykytyuk Z.M., Fechan A.V., Sushynsky O.Ye., Yasynovska O.Y., Kotsun V.I., Levenets V.V., Zaichenko O.S., Shevchuk O.M., 2010

Експериментально досліджено вплив металічних наночастинок Ag на електрофізичні характеристики індукованих холестериків на основі нематичної матриці 5CB з добавкою закручуючої домішки. Виявлено вплив наночастинок на діелектричні властивості рідкокристалічних матеріалів.

Ключові слова: холестеричний рідкий кристал, крок спіралі, діелектрична анізотропія, наночастинки, холестерико-нематичний перехід, константи пружності.

The experimental investigations of influence of metallic Ag nanoparticles on the electrophysical characteristics of induced cholesterics, based on 5CB nematic matrix with twisted dopands are carry out. The influence of nanoparticles on the dielectric properties of liquid-crystal materials is shown.

Keywords: cholesteric-nematic liquid crystal, spiral pitch, dielectric anisotropy, nanoparticles, cholesteric-nematic transition, elastic constants.

Вступ

Холестерико-нематичні суміші є одним з найпоширеніших активних середовищ сучасних пристроїв відображення та оброблення інформації. За рахунок селективного відбивання планарних шарів рідкого кристала їх широко застосовують у відбиваючих кольорових дисплеях. Одним з вирішальних чинників, який визначає робочі характеристики пристроїв, є фізичні параметри матеріалів активних середовищ.

Додавання наночастинок до рідкокристалічного матеріалу призводить до модифікації майже всіх фізичних властивостей рідкого кристала, спричиняючи зміну як робочої напруги, так і часу відгуку та величини діелектричної анізотропії [1, 2].

Багато робіт присвячено дослідженням впливу різного роду наночастинок на властивості нематичного рідкого кристала [3]. На відміну від відомих робіт, метою наших досліджень було виявлення впливу наночастинок на фізичні параметри холестеричних рідких кристалів, такі, як

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

напруги переходів, величину діелектричної анізотропії, величину кроку надмолекулярної спіральної структури та констант пружності Франка.

Об'єкти досліджень

Базовою речовиною для синтезу дослідних немато-холестеричних сумішей (НХС) було вибрано нематичну матрицю 5 СВ (4-n-пентил-4-ціанобіфеніл) з такими параметрами: довжина молекули – 19,22 Å; Δe = +13,1 (при 288 К); $T_{пл}$ = 295 К; $T_{пр}$=308,3 К. Структурна формула нематичної матриці наведена нижче.

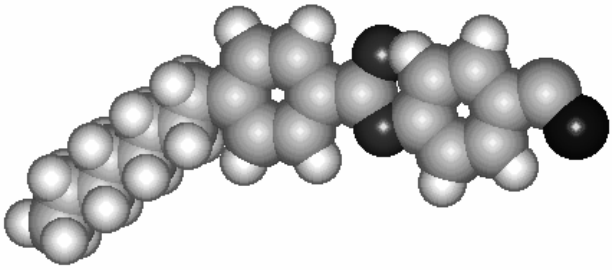

Рис. 1. Структурна формула нематичної матриці 5СВ (4 – октил – 4 – ціанобіфеніл)

Для отримання спіральної структури у нематичний рідкий кристал вводили хіральну домішку (ХДН-1) у відповідних вагових концентраціях.

У результаті було отримано суміші з відсотковим вмістом ХДН-1 від 1,97 до 6,04 %.

Для оцінювання впливу нанорозмірних частинок на параметри рідкокристалічного матеріалу у створені суміші вводили 0,25 % наночастинок Ag-120 (металічні наночастинки срібла) з середнім діаметром наночастинок d=8,6±1 нм.

Наночастинки срібла отримували хімічним відновленням з водного розчину солі $AgNO_3$ в присутності кополімеру N-вінілпіролідону (N-ВП), 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МА). Як відновник було використано борогідрид натрію ($NaBH_4$), як комплексоутворювач – 25 % водний розчин аміаку. Концентрація [Ag^+] дорівнювала 1,9 г/л. Одержаний гідрозоль срібла центрифугували, синтезовані наночастинки срібла промивали ацетоном і етанолом від незв'язаного кополімеру і сушили до постійної ваги. Розмір наночастинок срібла визначали методом малокутового рентгенівського розсіювання на дифрактометрі DRON-30 (CoK_α – випромінювання).

Приготування композитних матеріалів виконували відповідно до методики, описаної в роботі [2].

Опис експерименту

Досліджували властивості НХС на стандартних комірках типу „сандвіч" з товщиною шару рідкого кристала d = 75 мкм за кімнатної температури.

Вимірювання залежності інтенсивності пропускання лазерного випромінювання, яке пройшло через комірку, від прикладеної напруги, а також дослідження величини діелектричної анізотропії виконували за методикою, описаною в [4, 5].

З отриманих залежностей оптичного пропускання визначали такі напруги U, а відносно них і напруженість поля E:

1) U_{kd} – напруга фокально-конічної деформації; $E_{kd}= U_{kd}/d$
2) U_{cn} – напруга прямого холестерико-нематичного переходу; $E_{cn}= U_{cn}/d$
3) U_{nc} – напруга зворотного нематико-холестеричного переходу; $E_{nc}= U_{nc}/d$.

Визначали діелектричну анізотропію за допомогою установки, описаної в роботі [6]. Вимірювали діелектричну проникність за допомогою моста ємностей Е8-2 на частоті 1 кГц.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Однорідної орієнтації РК щодо електродів комірки досягали дією магнітного поля індукцією B= 1 Тл.

Визначення величини кроку надмолекулярної спіральної структури виконували за спектроскопічним методом. Вимірювали на спектрофотометрі UR-20, що працює в діапазоні 2–25 мкм (5000–400 $см^{-1}$).

Величину пружних констант визначали відповідно до методики, описаної в роботах [7–9].

Результати досліджень

В результаті виконаних експериментів було отримано такі результати. На рис. 2–5 наведені концентраційні залежності порогових полів холестерико-нематичного переходу, анізотропії діелектричної проникності, констант пружності та кроку індукованої спіралі.

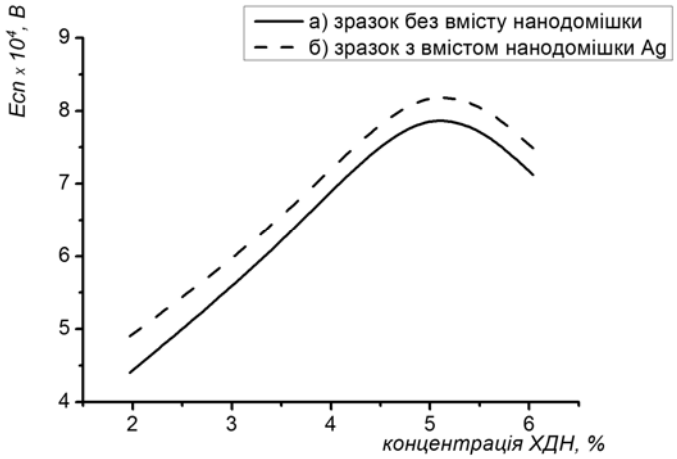

Рис. 2. Залежність напруженості поля холестерико-нематичного переходу від концентрації ХДН-1 для сумішей: а – без вмісту наночастинок; б – з вмістом наночастинок

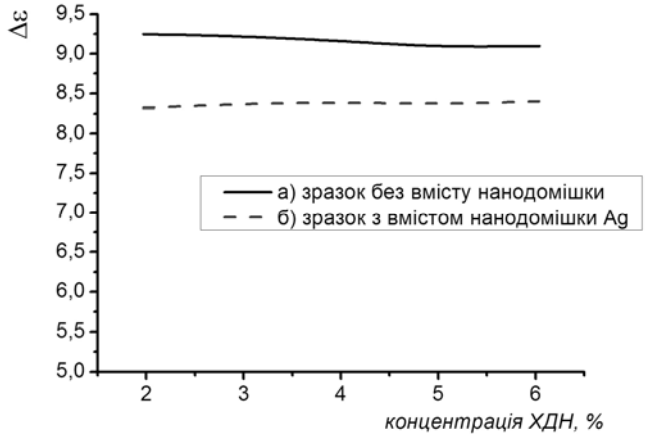

Рис. 3. Залежність величини діелектричної анізотропії від концентрації ХДН-1 для сумішей: а) без вмісту наночастинок; б) з постійною концентрацією наночастинок

Аналізуючи наведені результати, можемо стверджувати, що, на відміну від досліджень, описаних у роботі [2], де використовувалися наночастинки широкозонного напівпровідника, введення наночастинок Ag у немато-холестеричні суміші призводить до зменшення величини анізотропії діелектричної проникності, яке, своєю чергою, зумовлює зростання величини порогових напруг холестерико-нематичного переходу.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

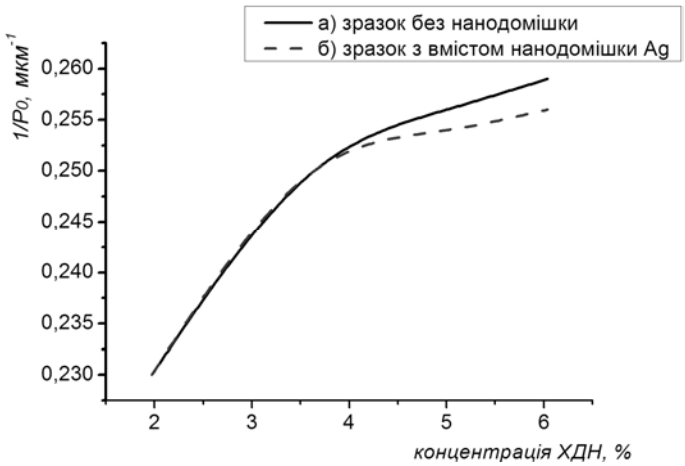

Рис. 4. Залежність величини кроку надмолекулярної спіральної структури від концентрації ХДН-1 для сумішей: а – без вмісту наночастинок; б – з вмістом наночастинок

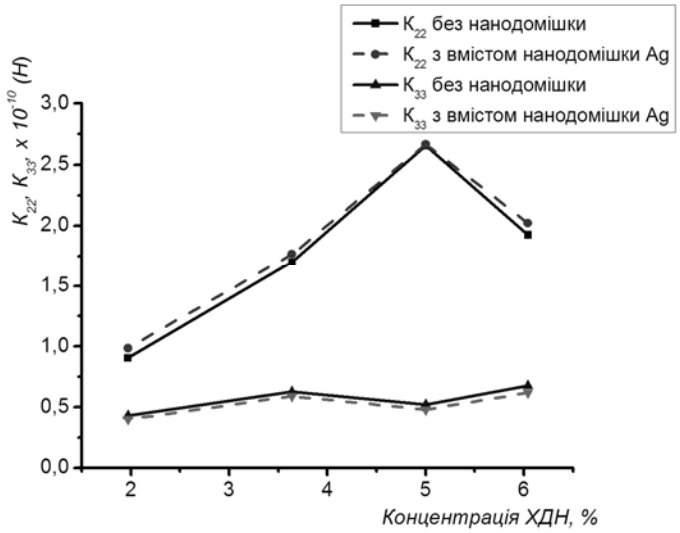

Рис. 5. Залежність констант пружності Франка (K_{22}, K_{33}) від концентрації ХДН-1

Для пояснення фізичного змісту отриманих результатів розглянемо модель [3] взаємодії наночастинок срібла з молекулами рідкокристалічної матриці, яка зображена на рис. 6.

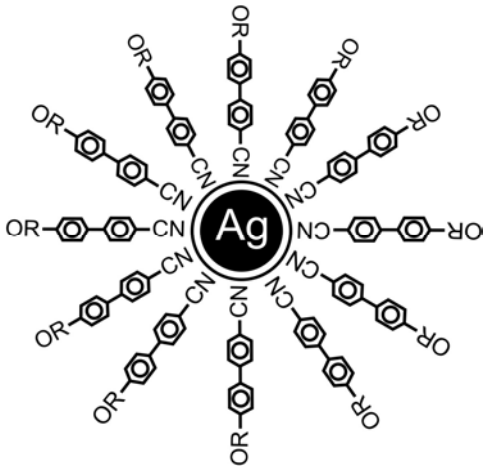

Рис. 6. Модель впливу наночастинок срібла на молекули рідкого кристала

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Наночастинки срібла вкриті полімерним шаром, який забезпечує отримання однотипних частинок заданого розміру. Після впровадження наночастинок срібла розміром 8,6 нм в рідкокристалічну матрицю відбувається розупорядкування молекул рідкого кристала, що призводить до утворення дефекту в рідкому кристалі. Як бачимо з рисунка молекули рідкого кристала "чіпляються" CN-групами до поверхні металічної наночастинки по периферії, утворюючи при цьому область, яка відповідає дефектній. Результатом такої взаємодії є падіння величини параметра порядку, що безпосередньо впливає на значення діелектричної анізотропії та констант пружності Франка. Падіння параметра порядку приводить до падіння величини діелектричної анізотропії та зростання величини пружних констант, що видно з рис. 3 та рис. 5. Своєю чергою, факт зменшення величини діелектричної анізотропії підтверджує ріст напруг прямого ХНП (рис. 2)

Зростання кроку надмолекулярної спіральної структури пояснюється тим, що наночастинки срібла впроваджуються між нематичними псевдошарами, послаблюючи при цьому сили міжмолекулярної взаємодії. Величина зростання кроку менша, ніж у випадку з напівпровідниковими наночастинками, що зумовлено меншим розміром наночастинок срібла.

Висновки

Експериментально дослідивши вплив металічних наночастинок Ag на електрофізичні характеристики індукованих холестериків на основі нематичної матриці 5CB з добавкою закручувальної домішки, можемо зробити такі висновки.

В обраному діапазоні концентрацій ХДН-1 від 0–3,64 % спостерігаємо лінійну залежність оберненої величини кроку 1/P від концентрації ХДН-1, незалежно від того присутні чи ні наночастинки в суміші. При малих величинах 1/P (велике значення кроку) наночастинки, впроваджені в РК-речовину, не впливають на крок спіралі, практично не порушуючи порядок пакування молекул. Зі збільшенням концентрації домішки в інтервалі від 3,64–6,04 %, коли крок індукованої спіралі малий, наночастинки, впроваджуючись між нематичними шарами РК-речовини зменшують величину міжмолекулярної взаємодії, приводячи до збільшення кроку. Це своєю чергою приводить до падіння параметра порядку, що підтверджує зменшення величини анізотропії діелектричної проникності та зростання величини пружних констант, які безпосередньо впливають на значення напруг переходу (відбувається їх зростання).

Підсумовуючи вищенаведене, можна зробити висновок, що виконані дослідження ще раз підтверджують сприятливі перспективи для модифікації параметрів рідкокристалічних матеріалів за допомогою наночастинок.

1. 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. – 81(15). – P. 2845–2847. 2. Микитюк З.М., Фечан А.В., Сушинський О.Є., Коцун В.І., Вараниця А.В. Рідкокристалічні матеріали з наночастинками як активне середовище дисплеїв // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології6 Міжнар. наук.-техн. журн. – 2009/2(18). – С. 135–140. 3. Nanoparticles and LCDs: It's a Surprising Word / Kobayashi S., Toshima N. // Information Display. – 2007. – Vol. 23, Number 9. – P. 26–32. 4. Study of Elastic Constants of Cholesteric-Nematic Mixtures / Z. Mykytyuk, A. Fechan, M. Shymchyshyn [та ін.] // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2008. – Vol. 493. – P. 3–16. 5. Liquid crystal modulator of laser radiation for high power lasers of infrared range of spectrum / Z. Mikityk, O. Semenova, O. Sushinsky, M. Nutskovsky // Molecular Crystal Liquid Crystal. – 1998. – Vol. 1123. – P. 1–5. 6. Determination of Elastic Constans of Nematic – Cholesteric Mixtures / M. Kurik , Z. Mikityk, A. Fechan, O. Nevmerzhitska // Mol.Cryst. Liq.Cryst. – 1997. – Vol. 293. – P. 1–6. 7. The peculiarities of temperature dependence of nematic-cholesteric mixtures constants / Z. Mikityuk, O. Nevmerzhitska // European Conference on Liquid Crystals (ECLC-93). – Flims (Switzerland). – 1993. 8. On an ultrasonic method for liquid crystal elastic constants determination / M. Tintaru, R. Moldovan, A. Iuga, T. Beica, I. Enache // Romanian Reports in Physics. – 2003. – Vol. 55, N. 1. – P. 124–129. 9. Study of Elastic Constants of Cholesteric-Nematic Mixtures / Z. Mykytyuk, A. Fechan, V. Gural, M. Shymchyshyn, O. Yasynovska // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2008. – Vol. 493. – P. 3–16.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua