

PACS numbers: 61.30.Gd, 61.30.Jf, 61.46.+w, 64.75.+g, 77.84.Nh, 78.20.Jq, 82.70.Kj

## Структура та електрооптичний відгук рідкого кристалу з негативною діелектричною анізотропією, допованого вуглецевими нанотрубками

Л. Долгов, О. Ярощук, М. Лебовка\*

Інститут фізики, НАН України,  
просп. Науки, 46,  
03028 Київ, Україна

\*Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 42,  
03142 Київ, Україна

Досліджено мікроструктуру та електрооптичний відгук рідкого кристалу (РК) з негативною діелектричною анізотропією *n*-(*n*-етокси-бензиліден)-*n*-бутиланіліну (ЕББА), допованого багат шаровими вуглецевими нанотрубками. Концентрація трубок в РК була невисокою ( $< 0,5$  ваг.%), щоб уникнути суттєвих порушень РК-орієнтації. Прикладання електричного поля призводило до переорієнтації РК з початкового гомеотропного у планарний стан. Встановлено, що, на відміну від чистого рідкого кристалу, в допованім нанотрубками РК планарний стан, що досягається в полі, залишається після його вимкнення. Це супроводжується залишковим світлопропусканням або пам'яттю. Ефективність такої пам'яті немонотонно залежить від концентрації нанотрубок і є найбільшою для суспензій із вмістом нанотрубок в діапазоні концентрацій 0,02–0,05 ваг.%, що відповідає перколяційному переходу із непровідного у провідний стан. Запропоновано модель електрооптичної пам'яті. Згідно з ним, нанотрубки формують у рідкім кристалі сітку агрегатів, яка підтримує певний орієнтаційний стан. При переорієнтації рідкого кристалу в електричному полі у планарний стан, сітка агрегатів перебудовується і стабілізує цей стан. Формування сітчастої структури нанотрубок підтверджується додатковими експериментами.

The microstructure and electrooptical response of *n*-(*n*-ethoxybenzylidene)-*n*-butylaniline (EBBA) liquid crystal (LC) with negative dielectric anisotropy doped with the multiwall carbon nanotubes are investigated. The concentration of the nanotubes in LC is small enough ( $C_{CNT} < 0.5$  wt.%) to avoid essential disturbance of LC orientation. The electric-field application results in reorientation of LC from the initial homeotropic state to planar one. As revealed, in contrast to the pure liquid crystal, in the LC doped with nanotubes,

the planar state, which is achieved under electric-field action, remains after the field is off. It is accompanied by residual light transmittance or memory. The efficiency of such memory depends non-monotonically on the nanotubes concentration with the maximum at concentrations  $C_{CNT} = 0.02-0.05$  wt.%, which corresponds to the percolation transition from non-conductive state to conductive one. The model of electrooptical memory is proposed. According to this model, the nanotubes form the aggregates' network in LC, which maintains a certain orientation state. During LC reorientation in the electric field, the network of aggregates rebuilds and stabilizes the planar state. The formation of nanotubes' network is confirmed by additional experiments.

Исследованы микроструктура и электрооптический отклик жидкого кристалла (ЖК) с отрицательной диэлектрической анизотропией *n*-(*n*-этоксипензилиден)-*n*-бутиланилина (ЭББА), допированного многослойными углеродными нанотрубками. Концентрация нанотрубок в ЖК была невысокой (<0,5 вес.%), чтобы избежать существенных нарушений ЖК-ориентации. Приложение электрического поля приводило к переориентации ЖК из начального гомеотропного в планарное состояние. Установлено, что, в отличие от чистого жидкого кристалла, в допированном нанотрубками ЖК планарное состояние, которое достигается в поле, остается после его выключения. Это сопровождается остаточным светопропусканием или памятью. Эффективность такой памяти немонотонно зависит от концентрации нанотрубок и является наибольшей для суспензий с содержанием нанотрубок в диапазоне концентраций 0,02–0,05 вес.%, что соответствует перколяционному переходу из непроводящего в проводящее состояние. Предложена модель электрооптической памяти. Согласно с ней, нанотрубки формируют в жидком кристалле сетку агрегатов, которая поддерживает определенное ориентационное состояние. При переориентации жидкого кристалла в электрическом поле в планарное состояние, сетка агрегатов перестраивается и стабилизирует это состояние. Формирование сетчатой структуры нанотрубок подтверждается дополнительными экспериментами.

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, рідкий кристал, електрооптична пам'ять, перколяція.

(Отримано 15 грудня 2006 р.)

## 1. ВСТУП

Композитні системи рідкий кристал (РК)–вуглецеві нанотрубки останнім часом викликають підвищений науковий та технологічний інтерес. Особливо цікавою є можливість взаємного орієнтування нанотрубок та рідких кристалів. Нанотрубки взаємодіють між собою за допомогою Ван дер Ваальсових сил, тому важко диспергуються у РК-середовищі і існують у ньому в формі агрегатів. Нещодавно повідомлялося про досягнення упорядкування агрегатів нанотрубок у орієнтованому шарі рідкого кристалу [1]. У роботах [2,

З] описано обернену ситуацію, коли покриття із упорядкованих агрегатів нанотрубок здатні орієнтувати рідкий кристал. В роботі [4] вказується на можливість керування формою агрегатів вуглецевих нанотрубок у рідкому кристалі за допомогою електричного поля. В зазначених роботах предметом наукових досліджень є механізми взаємодії нанотрубок із рідким кристалом та зумовлені цим явища впорядкування. З точки зору застосувань у дисплейних технологіях важливим є те, що додавання нанотрубок в РК послаблює поляризаційні ефекти, зменшує керуючу напругу та часи відгуку РК шару на електричне поле [5–7].

До цього часу у переважній більшості робіт досліджувалася електрооптична поведінка композитів на основі рідких кристалів із додатною діелектричною анізотропією ( $\Delta\epsilon > 0$ ), молекули яких орієнтуються довгими осями вздовж напрямку електричного поля. В той же час, лише в роботі [6] частково розглядається електрооптичний відгук рідкого кристалу з  $\Delta\epsilon < 0$ . Цілком очевидно, що інша геометрія переорієнтації молекул (перпендикулярно електричному полю), що реалізується у випадку РК з  $\Delta\epsilon < 0$ , може призвести до нових орієнтаційних та електрооптичних ефектів. Метою даної роботи було дослідження електрооптичного відгуку системи на основі РК з  $\Delta\epsilon < 0$ , яка попередньо вивчалася іншими методами [8].

## 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Композити готувалися на основі нематичного рідкого кристалу *n*-(*n*-етоксибензиліден)-*n*-бутиланіліну (ЕББА,  $\Delta\epsilon = -0,13$ ) (Реакім, Росія) та багатостінних вуглецевих нанотрубок (ООО Спецмаш, Київ). Нанотрубки виготовлялися методом вакуумного осадження парів у присутності каталізатора [9]. За результатами електронної мікроскопії отримані трубки характеризуються певним розкидом за діаметром та довжиною. Середній зовнішній діаметер нанотрубок знаходиться в межах 12–20 нм при довжині трубок порядку десятків мікрон. Площа поверхні порошку з нанотрубок складає 190 м<sup>2</sup>/г. Питома електропровідність (при тиску 15 ТПа) 10 См/см вздовж осі деформації. Концентрація нанотрубок в РК  $C_{CNT}$  складала 0, 0,004, 0,02, 0,05, 0,1 та 0,5 ваг.%. Змішування РК та нанотрубок проводилося за допомогою ультразвукового диспергатора (УЗДН-2Т, Росія) протягом 5 хв. при частоті 22 кГц і потужності 150 Вт.

Для орієнтування ЕББА використовувалися скляні підкладки із прозорим провідним покриттям та шаром гомеотропно орієнтуючого полііміду AL2021 корпорації JSR (Японія). Шар полііміду на підкладках натирався ворсистю тканиною для забезпечення однорідної планарної орієнтації на ньому рідкокристалічного шару при ввімкненому електричному полі. З підготовлених таким чином пі-

дкладок виготовлялися оптичні комірки товщиною 16 мкм, в які капілярним методом заправлявся рідкий кристал або його суміш із нанотрубками.

РК ЕББА має лише нематичну мезофазу, що проявляється у температурнім інтервалі 36–77,5°C. Допування рідкого кристалу нанотрубками суттєво не впливало на діапазон температур мезофазі. Електрооптичні вимірювання проводилися при температурі 45°C. Гомеотропно орієнтована оптична комірка розміщувалася між схрещеними поляризаторами таким чином, щоб у полі її оптична вісь складала кут 45° із осями поляризаторів. Вимірювалася інтенсивність лазерного променя ( $\lambda = 635$  нм) на виході з аналізатора в залежності від прикладеної до зразка синусоїдальної електричної напруги частотою  $f = 2$  кГц. Світлопропускання зразка розраховувалося як відношення інтенсивностей світла, що нормально падає на зразок ( $I_{in}$ ) та що пройшло крізь нього ( $I_{out}$ ):  $T = I_{out}/I_{in}$ . Структура та орієнтація зразків досліджувалися шляхом спостереження зразків у схрещених поляризаторах, як неозброєним оком так і в оптичному поляризаційному мікроскопі.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У початковім стані кожен із зразків характеризувався певним початковим світлопропусканням  $T_0$ . Зі зростанням напруги рідкий кристал переорієнтовувався із гомеотропного стану в планарний. Це зумовлювало появу фазового набігу зростаючого із інтенсивністю поля. В нашій експерименті це проявлялося у пульсаціях світлопропускання із зміною напруги (рис. 1). Криві  $T(U)$  демонструють гістерезис. Крім того, у зразках із нанотрубками спостерігалася чітка відмінність між початковим пропусканням  $T_0$  та пропусканням після зняття поля  $T_m$  (рис. 1, б). Такий ефект ми назвали ефектом електрооптичної пам'яті та характеризували параметром пам'яті  $M$ :

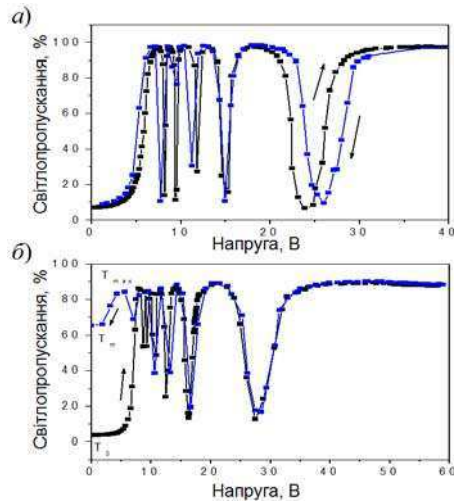
$$M = \frac{T_m - T_0}{T_{\max} - T_0} \cdot 100\% , \quad (1)$$

де  $T_{\max}$  — максимальне значення пропускання. При повній реверсивності відгуку  $T_m = T_0$  і  $M = 0\%$ . У випадку повної неререверсивності  $T_m = T_{\max}$  і  $M = 100\%$ .

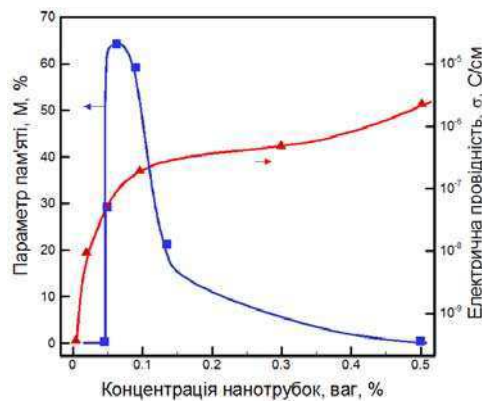
Параметр пам'яті було досліджено для зразків із різною концентрацією нанотрубок. З'ясовано, що залежність  $M$  від вмісту нанотрубок має немонотонний характер. Максимальне значення  $M$  характерне для зразків із вмістом нанотрубок 0,02–0,05 ваг.% (рис. 2).

Мікроструктура та характер перемикування у полі зразків ЕББА та ЕББА–нанотрубки відрізняються. Для недопованого ЕББА характерними є монодоменні стани. Початковий гомеотропний стан у по-

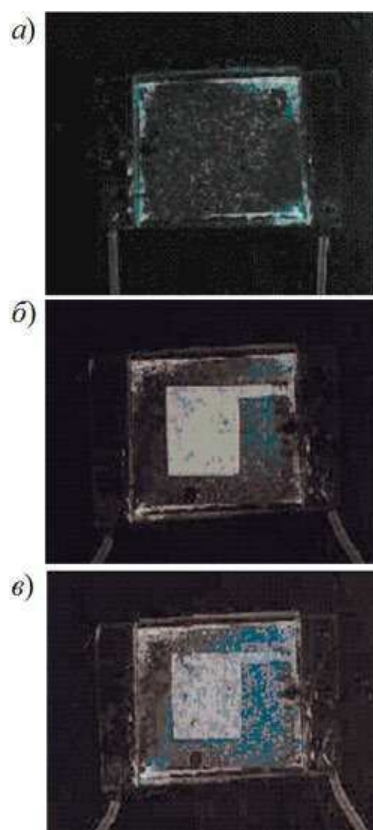
лі переходить у планарний, який повертається в гомеотропний після вимкнення поля. Композити ЕББА–нанотрубки з початкового монодоменого гомеотропного стану під дією поля перемикаються у полідомений планарний стан і залишаються в ньому (крім зразків з  $C_{CNT} \geq 0,5$  ваг.%) після вимкнення поля. Макроскопічні фото комірок з пам'яттю на різних етапах прикладання поля наведені на рис. 3, а мікроскопічні — на рис. 4.



**Рис. 1.** Залежність світлопропускання  $T$  від напруги  $U$  для бездомішкового ЕББА (а) та ЕББА, допованого вуглецевими нанотрубками (0,05 ваг.%) (б). Стрілки вказують на зростання та спадання напруги.



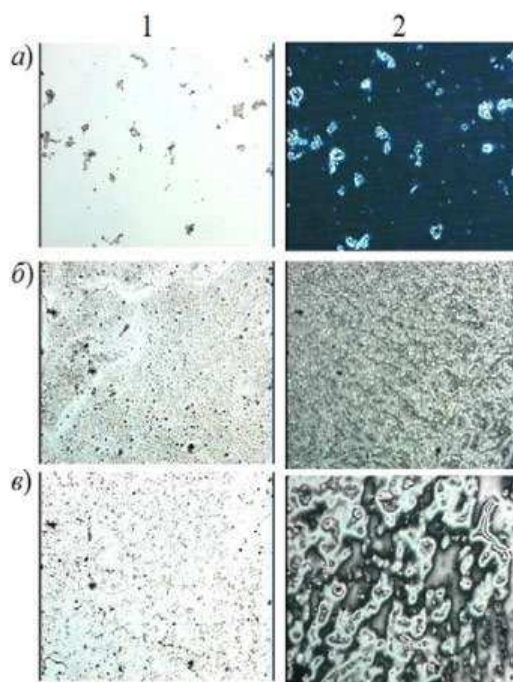
**Рис. 2.** Залежність параметра пам'яті  $M$  від вагової концентрації нанотрубок  $C$ . Для порівняння також приведена концентраційна залежність електричної провідності  $\sigma$  одержана в [8].



**Рис. 3.** Шар композита ЕББА–вуглецеві нанотрубки між схрещеними поляризаторами: *a* — у відсутності поля; *б* — в електричному полі ( $U = 60$  В,  $f = 2$  кГц); *в*) після вимкнення поля. Напряга прикладається до прямокутної ділянки посередині зразка.

Зразки із пам'яттю можна перевести в початковий стан за допомогою прикладання напруги низької частоти (10–50 Гц). Стан пам'яті можна також стерти шляхом переведення системи в кристалічний або ізотропний стан із наступним поверненням в мезофазу.

Спостереження за перемиканням зразків із пам'яттю у поляризаційний мікроскоп показали, що переорієнтований із гомеотропного у планарний стан рідкий кристал залишається планарно орієнтованим після вимкнення поля. Оптико-мікроскопічні дослідження свідчать про те, що нанотрубки, наявні у рідкому кристалі, формують агрегати, найбільші з яких сягають кількох десятків мікрон (рис. 4, *a*). Спостереження за останніми показало, що під час прикладання поля, в результаті переорієнтації рідкого кристалу в планарний стан, структура агрегатів змінюється. Агрегати під дією



**Рис. 4.** Мікроструктура шару композита РК–вуглецеві нанотрубки у неполяризованім (1) та поляризованім (2) світлі: *a* — до прикладання поля; *б* — в електричному полі ( $U = 60$  В,  $f = 2$  кГц); *в* — після вимкнення поля.

високочастотного поля подрібнюються і рівномірніше розподіляються по зразку (рис. 4, б). Одержані нами результати частково корелюють із спостереженнями авторів роботи [4], які описують *реверсивні* зміни в електричному полі форми агрегатів нанотрубок, диспергованих у рідкому кристалі. На відміну від описаного ними випадку, ми спостерігаємо переорієнтацію РК разом із *нереверсивними* змінами в полі структури агрегатів. Ми вважаємо, що такі агрегати, взаємодіючи між собою, формують тривимірну сітчасту структуру, яка стабілізує планарний стан рідкого кристалу після зняття поля. Іншими словами, зчеплення РК з ансамблем нанотрубок перевершує зчеплення із орієнтуючими підложжями.

На користь такого пояснення говорить той факт, що стан пам'яті швидко зникає при прикладанні до зразків низькочастотних електричних полів. Під дією таких полів у зразках формуються гідродинамічні нестійкості, які руйнують сітчасту структуру агрегатів нанотрубок, що стабілізує планарний стан РК. Цікаво, що при зростанні концентрації нанотрубок пам'ять формується при концентраціях близьких до перколяційного порогу провідності системи (рис. 2). Це також свідчить про важливу роль перколяційної «сіт-

ки» нанотрубок у формуванні ефекту пам'яті. Зникнення пам'яті при більших концентраціях нанотрубок у композиті можна пояснити формуванням досить міцної зв'язної сітки, яка не руйнується при переорієнтаціях рідкого кристалу.

Загалом, ситуація досить схожа до тієї, що раніше була описана для рідких кристалів допованих наночастинками аеросилу. В таких композитах також спостерігався ефект пам'яті, який пов'язувався із формуванням сітчастої структури наночастинок [10, 11]. Однак, концентрації наночастинок, при яких спостерігалася пам'ять, а отже, і формувалася сітка, були значно вищими. Відомо, що в композитах з нанотрубками наднизькі концентрації структуроутворення і перколяції можна пояснити високим ступенем анізотропії форми нанотрубок та їх схильністю до сегрегації [12]. Цілком можливо, що суттєве зниження концентрації наночастинок, що відповідає сіткоутворенню, також може бути пов'язано із поляризацією нанотрубок в електричному полі. На з'ясування цього, а отже, на більш чітке розуміння механізму пам'яті, будуть спрямовані наші подальші зусилля.

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено електрооптичний відгук орієнтованих шарів рідкого кристалу з від'ємною діелектричною анізотропією, допованих багаточисельними вуглецевими нанотрубками. Виявлено нереверсивний відгук таких суспензій на прикладене високочастотне електричне поле (ефект електрооптичної пам'яті). Ефективність такої пам'яті немонотонно залежить від концентрації нанотрубок. Концентраційний діапазон найбільшої пам'яті складає 0,01–0,05 ваг.%, що відповідає перколяційному переходу провідності. Запропоновано модель електрооптичної пам'яті, пов'язаної із формуванням сіткової структури агрегатів нанотрубок.

Дослідження виконані в рамках проекту 10-07-Н «Оптичні, електричні та структурні особливості нанорозмірних гетерогенних систем вуглецеві нанотрубки–рідкі кристали» НАН України.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Lynch and D. Patrick, *Nano Lett.*, **2**, No. 11: 1197 (2002).
2. M. Russel, S. Oh, I. LaRue, O. Zhou, and E. Samulski, *Thin Solid Films*, **509**: 53 (2006).
3. П. Я. Васильев, Н. В. Каманина, *Письма в ЖТФ*, **33**, вып. 18: 8 (2007).
4. Seok Jin Jeong, Kyung Ah Park, Seok Ho Jeong, Hee Jin Jeong, Kay Hyeok An, Chang Woon Nah, Didier Pribat, Seung Hee Lee, and Young Hee Lee, *Nano Lett.*, **7**, No. 8: 2178 (2007).
5. In-Su Baik, Sang Youn Jeon, Seung Hee Lee, Kyung Ah Park, Seok Ho Jeong,



- Kay Hyeok An, and Young Hee Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 263110-1 (2005).
6. Chi-Yen Huang, Chao-Yuan Hu, Hung-Chih Pan, and Kuang-Yao Lo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, No. 11: 8077 (2005).
  7. Wei Lee, Chun Yu Wang, and Yu-Cheng Shih, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No. 4: 513 (2004).
  8. N. Lebovka, T. Dadakova, L. Lysetskiy, O. Melezhyk, G. Puchkovska, T. Gavrilko, J. Baran, and M. Drozd (submitted to *J. Mol. Struct.*).
  9. A. Melezhyk, Yu. Sementsov, and V. Yanchenko, *Appl. Chem.*, **78**: 938 (2005).
  10. A. Glushchenko, H. Kresse, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov, and O. Yaroshchuk, *Liq. Cryst.*, **23**, No. 2: 241 (1997).
  11. A. Glushchenko and O. Yaroshchuk, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **330**: 415 (1999).
  12. M. O. Lisunova, Ye. P. Mamunya, N. I. Lebovka, and A. V. Melezhyk, *European Polymer Journal*, **43**, No. 3: 949 (2007).