

# ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И НЖК С ДИСПЕРГИРОВАННЫМИ НАНОТРУБКАМИ: ИЗМЕРЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ И ЕМКОСТИ

*А.И. КОЧЕРЖИН, М.П. КУХТИН, Л.Н. ЛИСЕЦКИЙ, А.Г. НЕРУХ, Э.И. ЧЕРНЯКОВ*

Приведены результаты исследований электрофизических свойств нематических жидкокристаллов (ЖК) на основе цианобифенилов и азоксисоединений на частоте 1 МГц в интервале температур при наложении постоянных электрических и магнитных полей (толщина слоя 50–70 микрон). Анализировались свойства дисперсии углеродных нанотрубок в ЖК на основе цианобифенилов при наложении постоянного напряжения до 25 В. Поведение ЖК весьма чувствительно к концентрации нанотрубок (НТ). Полученные результаты интерпретируются на основе молекулярных моделей. Обсуждаются возможные применения ЖК в электронных устройствах.

The paper presents results of studying electrophysical properties of nematic liquid crystals (LC) based on cyanobiphenyls and azoxycompounds at a frequency of 1 MHz in the LC temperature range under the application of electrostatic and magnetostatic fields (the layer thickness is 50–70 microns). The properties of dispersions of carbon nanotubes (NT) in cyanobiphenyl LCs were analyzed under the application of d.c. voltage of up to 25 V. The LC behaviour is shown to be sensitive to NT concentration. The results obtained are interpreted in terms of molecular models. Possible related applications of LCs in electronic devices are discussed.

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время, наряду с хорошо известным применением жидкокристаллов (ЖК) в электрооптических дисплеях, растет интерес к их другим использованию, где принципиально важными являются зависимости их электрофизических характеристик от структурных особенностей мезофазы, частоты (включая микроволновую область) и эффектов наложенных электрических и магнитных полей. В частности, можно отметить использование ЖК в конденсаторах с перестраиваемой емкостью [1], фазосдвигающих устройствах [2], в частности, для варьирования фазового сдвига в микроволновых линиях задержки путем подачи напряжения на слой ЖК [3] и др. Вызывают интерес ЖК с возможностью частотной инверсии знака диэлектрической анизотропии, где максимальный эффект достигается при переключении на частоты порядка единиц МГц [4]. В связи с развитием нанотехнологий, особый интерес вызывают электрофизические и магнитные свойства ЖК с диспергированными в них микро- и наночастицами металлов [5], ферромагнетиков [6], сегнетоэлектриков [7], фуллеренов [8] и др. В методическом плане можно отметить работы [9, 10], в которых прецизионные измерения диэлектрических характеристик ЖК в широком частотном диапазоне (от 5 до  $10^9$  Гц) позволили уяснить ряд особенностей надмолекулярной структуры ЖК фаз.

С целью оценки возможного использования жидкокристаллов в устройствах, обладающих нелинейными характеристиками, были проведены исследования их электрофизических свойств в условиях воздействия ВЧ и постоянных электрических и магнитных полей, а также в случае дисперсии в них углеродных нанотрубок.

Как известно, жидкие кристаллы (ЖК) по своим реологическим свойствам похожи на обыч-

ные жидкости, в то время как их электрические, магнитные, оптические и др. свойства аналогичны свойствам твердых кристаллов. В данной работе исследовались нематические ЖК двух химических классов: 5СВ – типичный представитель НЖК класса цианобифенилов ( $\epsilon_{\parallel} = 19.9$ ,  $\epsilon_{\perp} = 6.9$ ,  $\Delta\epsilon = 13$ ) и ЖК-440 – класс (по номенклатуре НИОПИК, Россия) – смесь веществ класса азоксисоединений ( $\epsilon_{\parallel} = 4.9$ ,  $\epsilon_{\perp} = 5.25$ ,  $\Delta\epsilon = -0.35$ ). Здесь использованы обозначения:  $\epsilon, \sigma$  – диэлектрическая проницаемость и проводимость ЖК;  $\epsilon_{\parallel}, \sigma_{\parallel}$  – диэлектрическая проницаемость и проводимость ЖК в направлении преимущественной ориентации продольных осей молекул (в направлении директора);  $\epsilon_{\perp}, \sigma_{\perp}$  – в направлении, перпендикулярном директору;  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  и  $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$  (либо  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ ) – мера анизотропии диэлектрической проницаемости и электропроводности.

## 1. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖК

Экспериментальные исследования на частоте 1 МГц проводились с помощью измерительной ячейки типа «сендвич», изготовленной из фольгированного гетинакса с размерами емкостного зазора  $9.5 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Толщина зазора, заполненного ЖК, регулировалась с помощью диэлектрических прокладок. Ячейка помещалась в термостат с электрическим подогревом. Температура контролировалась термопарой. Толщина ЖК-пленки изменялась в пределах  $d=50-70$  мкм. При такой толщине, как показывает опыт работы с ЖК, еще обеспечивается однородность ориентации молекул (диполей) по поверхности измерительного конденсатора без приложения магнитного поля. Измерение емкости  $C$  и проводимости  $G$  осуществлялось цифровым измерителем имmittансов

E7-12. Рабочая частота 1 МГц. Прибор допускал возможность подачи на измерительную ячейку постоянного напряжения до 200 В от внешнего источника. Измерения проводились при уровне сигнала  $U_s=250$  мВ. Погрешность измерения  $C$  и  $G$  составляла около 5%. Время измерения не превышало 500 мс.

Принципиальным моментом данных исследований является то, что в одних и тех же условиях были проведены параллельные исследования двух принципиально разных типов ЖК с различным значением  $\Delta\epsilon$  ( $\Delta\epsilon < 0$  и  $\Delta\epsilon > 0$ ). Это дает возможность различать на качественном уровне влияние конкретной ориентации и текстуры ЖК на электрические свойства вещества в объеме.

На рис. 1 показаны результаты измерений ёмкости и проводимости измерительного конденсатора, заполненного ЖК-440 и ЖК-5СВ, в зависимости от постоянного напряжения смещения.

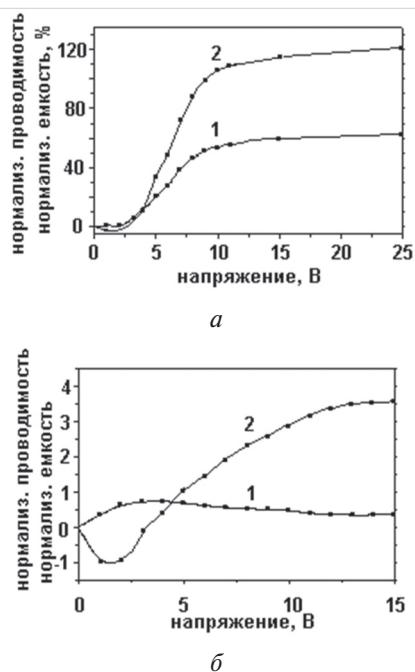


Рис. 1. Зависимость изменения ёмкости (1) и проводимости (2) измерительной ячейки от напряжения смещения: ЖК-5СВ (а), ЖК-440 (б)

При достижении значения пороговой напряженности постоянного электрического поля  $E_c$ , соответствующей пороговому напряжению  $U_c$ , наблюдается стабилизация измеряемых величин, связанная с окончательной переориентацией молекул. Значение  $E_c$  по порядку величин близко к типичному значению  $E_c$  для эффекта Фридрикса ( $S$ -эффекта), наблюдаемого в переменных электрических полях в электрооптике. Данный эффект имеет явно выраженный характер несмотря на наличие и возможное влияние как шунтирующих ёмкостей в приэлектродных областях, так и в определенной степени разориентации доменов, обусловленной наличием дефектов текстуры и несовершенством измерительной ячейки, а также эффектов, связанных с прохождением постоянного тока через НЖК. Данные зависимости  $C$  и  $G$

могут несколько отличаться в области низких напряжений при повторном приготовлении ячейки с ЖК-образцом, однако общий характер зависимости, связанный с ориентацией ЖК вдоль поля под воздействием  $U_c$ , сохраняется неизменным. Это, по-видимому, связано с качеством исходной ориентации, обусловленным особенностями поверхности металлического электрода. Принципиально важным является то, что для 5СВ при подаче напряжения смещения от 5 до 10 В четко наблюдается существенное (на ~60%) возрастание  $C$  (сопровождаемое возрастанием  $G$  более чем в 2 раза).

Данный эффект является обратимым – при снижении напряжения смещения исходные значения  $C$  восстанавливаются с некоторым гистерезисом, свидетельствующим, очевидно, о полидоменной структуре слоя НЖК. Это создает дополнительные возможности для варьирования электрофизическими свойствами жидкокристаллического слоя. Для ЖК-440 переориентации молекул не происходит, а увеличение напряжения приводит, по-видимому, к стабилизации планарной текстуры.

Результаты исследования ЖК в магнитном поле приведены на рис. 2.

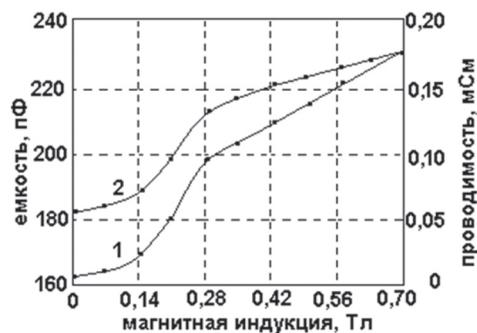


Рис. 2. Зависимость изменения ёмкости (1) и проводимости (2) измерительной ячейки от магнитного поля

Для оценки времени включения и выключения ориентационных эффектов были проведены измерения временных зависимостей изменений  $C$  и  $G$  ячейки с ЖК, результаты которых приведены на рис. 3. Время полного включения и выключения ориентационных эффектов обычно составляет от десятков миллисекунд до нескольких секунд. Уменьшить время включения сигнала  $S$ -эффекта возможно до сотен и десятков микросекунд при использовании импульсов напряжением 100–300 В со специально подобранный амплитудой и длительностью.

Были проведены измерения температурных зависимостей  $C$  и  $G$ , результаты которых приведены на рис. 4.

Ход зависимостей качественно совпадает с аналогичными зависимостями, полученными по стандартным методикам. Отчетливо наблюдаются характерные особенности для точек фазового перехода нематика в изотропную жидкость.

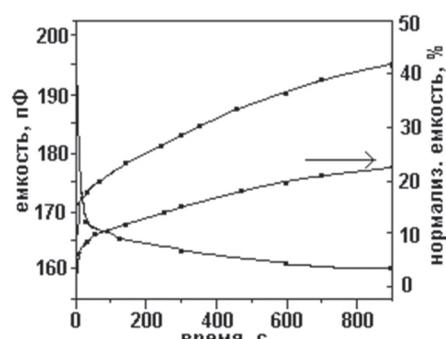
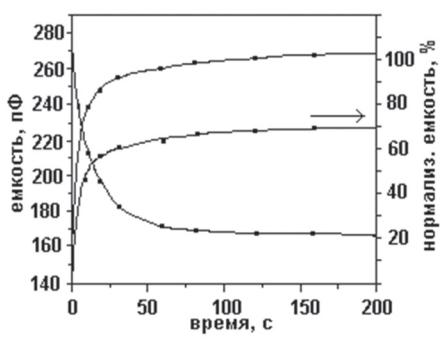
*а**б*

Рис. 3. Зависимость емкости измерительной ячейки ЖК-5СВ от времени нарастания и спада при  $U_{cm}=5$  В (а),  $U_{cm}=10$  В (б)

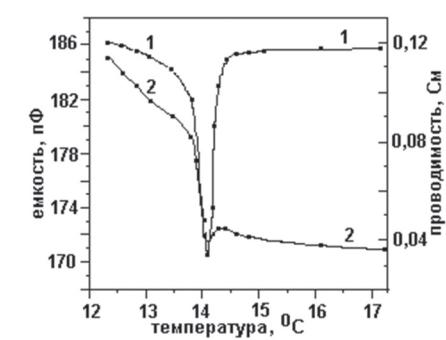
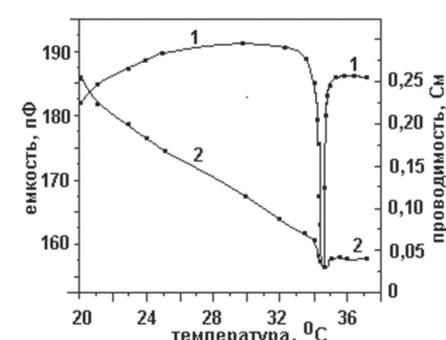
*а**б*

Рис. 4. Зависимость емкости (1) и проводимости (2) измерительной ячейки ЖК-5СВ от температуры

## 2. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА СВОЙСТВА НЖК С ДИСПЕРГИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НТ

Одно из направлений исследований, стимулируемых недавним интересом к нанотехнологиям и наноматериалам, связано с дисперсиями углеродных нанотрубок в ЖК [11-13]. В частности, дисперсии многостеночных нанотрубок (МСНТ) в нематиках известны в качестве перспективных материалов как для традиционных применений ЖК (электрооптика), так и для других возможных применений [14, 15, 16]. Отмечалось, что малые количества МСНТ могут существенно снизить паразитные токи, возникающие при приложении постоянного напряжения к нематической ячейке; при этом также возникает эффект снижения времен срабатывания [17].

Дисперсии МСНТ в нематической матрице на основе цианобифенилов были получены с помощью ультразвукового диспергатора типа УЗДН и введены между металлическими электродами, предварительно покрытыми поливиниловым спиртом, натертом в одном направлении для обеспечения планарной текстуры. Толщина ЖК-слоя в сэндвич-ячейке – 50 мкм, что обеспечивалось диэлектрическими прокладками. Ячейка терmostатировалась электронагревом с контролем температуры термопарой. Емкость  $C$  и проводимость  $G$  определялись измерителем имитанса Е7-12 на частоте 1 МГц. Установка позволяла подавать на ячейку постоянное напряжение до 200 В. Измерения проводились на уровне сигнала  $U_s=250$  мВ ( $E_s=5$  В/см). Погрешность измерения  $C$  и  $G$  не превышала 5%; время измерений – до 500 мс.

При наложении постоянного напряжения значения  $G$  и  $C$  возрастали после достижения  $\sim 5$  В, с тенденцией к насыщению выше  $\sim 15$  В аналогично переходу Фредерикса из планарной в гомеотропную ориентацию. Возрастание для  $C$  около 30%, тогда как для  $G$  относительное увеличение было от 40% до 350%, в зависимости от концентрации НТ (рис. 5).

Длительность переходных токов составляла около (0.5–2) с и заметно снижалась в присутствии НТ, как и отмечалось в [18].

При достижении порогового значения поля  $E_c$  соответствующего  $U_c$ , измеряемые значения стабилизируются, что связано с завершением молекулярной переориентации. Наблюдаемые  $E_c$  того же порядка (хотя и выше), что и типичные  $E_c$  для  $S$ -эффекта Фредерикса в переменном поле.

Наблюдаемый эффект вполне четкий и однозначный, несмотря на возможное влияние паразитных емкостей у электродов, разориентации ЖК доменов, поверхностных эффектов, переноса заряда и т.д.

Зависимость возрастания  $G$  и  $C$  от концентрации нанотрубок показана на рис. 6. Можно отметить, что зависимость  $G$  аналогична поведению

электропроводности нематиков с МСНТ при переменном напряжении [19, 20]. Что касается емкости  $C$ , она слегка увеличивалась с добавлением МСНТ, но дальнейший рост концентрации не приводил к изменениям  $C$ .

В другой серии экспериментов, выполненных в аналогичных условиях, была использована нематическая матрица другого типа, а именно, смесь азоксисоединений. В отличие от смеси цианобифенилов, у которой анизотропия диэлектрической проницаемости положительна вследствие продольного дипольного момента молекулы, в последнем случае направление молекулярного диполя поперечное, и диэлектрическая анизотропия отрицательна. При таких же величинах напряжений не отмечалось практически никаких изменений в проводимости и емкости, что, очевидно, связано со стабилизацией планарной структуры полем и отсутствием причин для молекулярных переориентаций.

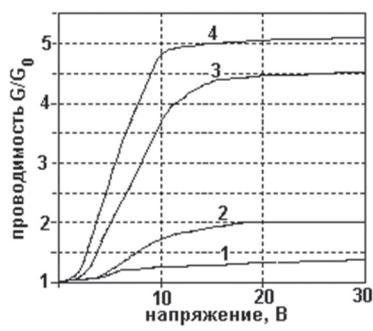


Рис. 5. Относительное возрастание проводимости ЖК матрицы с НТ в зависимости от постоянного напряжения для различных концентраций НТ:  
1 – 0%, 2 – 0.01%, 3 – 0.05%, 4 – 1%  
( $G_0$  – значение при нулевом напряжении)

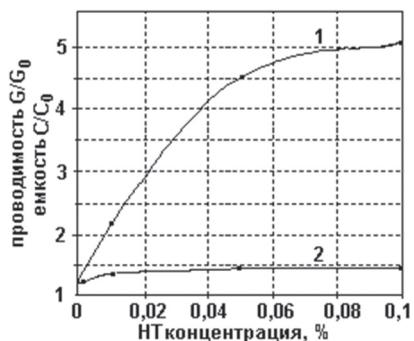


Рис. 6. Относительное возрастание проводимости  $G$  (1) и емкости  $C$  (2) нематической матрицы, легированной НТ, при подаче постоянного напряжения в зависимости от концентрации. Значения  $G$  и  $C$  взяты для напряжений вблизи насыщения

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве общего соображения можно отметить, что постановка эксперимента данной работы отличается от стандартной для работ по применению ЖК для дисплеев, где постоянные напряжения и сопровождающие их постоянные

токи считаются источниками паразитных эффектов (накопление заряда и формирование двойного слоя на электродах, деградация ЖК из-за протекания тока и электрохимических процессов). Полученные результаты показывают наличие целого ряда вполне четких и воспроизводимых эффектов, проявляемых исследованными ЖК-системами в данных условиях, и, по нашему мнению, перспективным является поиск областей применения, где развиваемый нами принцип может быть использован при суперпозиции постоянных и высокочастотных электрических полей.

## Литература.

- [1] J.A.Yeh, C.A.Chang, C.-C.Cheng, J.-Y.Huang, S.S.H.Hsu, "Microwave characteristics of liquid crystal tunable capacitors", *Electron.Device Lett.*, vol.26, No.7, pp.451-453, 2005.
- [2] F.Dubois, F.Krasinski, B.Splingart, N.Tentillier, C.Legrand, A.Spadlo, R.Dabrowski, "Large microwave birefringence liquid crystal characterization for phase-shifter applications", *Jap.J.Appl.Phys.*, vol.47, No.11, pp.3564-3567, 2008.
- [3] H.Fujikake, T.Kuki, H.Kamoda, F.Sato, T.Nomoto, "Voltage-variable microwave delay line using ferroelectric liquid crystal with aligned submicron polymer films", *Appl.Phys.Lett.*, vol.83, No.9, pp.1815-1819, 2003.
- [4] D.Ziobro, P.Kula, J.Dziaduszek, M.Filipowicz, R.Dabrowski, J.Parka, J.Czub, S.Urban, S.T.Wu, "Mesomorphic and dielectric properties of esters useful for formulation of nematic mixtures for dual frequency addressing system", *Opto-Electron.Rev.*, vol.17, No.1, pp.16-19, 2009.
- [5] J.Thisayukta, H.Shiraki, Y.Sakai, T.Masumi, S.Kundu, Y.Shiraishi, N.Toshima, S.Kobayashi, "Dielectric properties of frequency modulation twisted nematic LCDs doped with silver nanoparticles", *Jap.J.Appl.Phys.*, vol.43, No.19, pp.5430-5434, 2004.
- [6] C.Da Cruz, O.Sandre, V.Cabuil, "Phase behavior of nanoparticles in a thermotropic liquid crystal", *J.Phys.Chem.B*, vol.109, No.30, pp.14292-14299, 2005.
- [7] F.Li, O.Buchnev, C.I.Cheon, A.Glushchenko, V.Reshetnyak, Yu.Reznikov, T.J.Slackin, J.L.West, "Orientational coupling amplification in ferroelectric nematic colloids", *Phys.Rev.Lett.*, vol.97, No.14, pp.147801-4, 2006.
- [8] A.V.Koval'chuk and T.N.Koval'chuk, "Photodielectric properties of  $C_{60}$  solution in ferroelectric liquid crystal", *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, vol.496, p.269-277, 2008.
- [9] A.Andonovski and M.Ginovatska, "Electro-optical investigation of nematic liquid crystals using dielectrometry", *Proc.SPIE*, vol.4017, pp.230-237, 1999.
- [10] D.A.Dunmur, G.R.Luckhurst, M.R.de la Fuente, S.Diez, M.A.Perez Jubindo, *J.Chem.Phys.*, vol. 115, No.18, pp.8681-8689.
- [11] M.D.Lynch and D.I.Patrick, "Organizing carbon nanotubes with liquid crystals", *Nano Lett.*, vol. 2, no. 11, pp. 1197-1201, 2002.
- [12] I.Dierking, G.Scalia, P.Morales, "Liquid crystal – carbon nanotube dispersions", *J.Appl.Phys.*, vol. 97, p. 044309, 2005.
- [13] M.Rahman and W.Lee, "Scientific duo of nematic liquid crystals and carbon nanotubes", *J.Phys.D: App.Phys.*, vol.42, No.6, pp.063001-12, 2009.

- [14] I.Dierking, G.Scalia, P.Morales, D.LeClere, "Aligning and re-orienting carbon nanotubes by nematic liquid crystals", *Adv. Materials*, vol. 36, No. 2, p.865-869, 2004.
- [15] J.M.Russell, S.Oh, I.LaRue, G.Zhou, E.T.Samulski, "Alignment of nematic liquid crystals using carbon nanotube films", *Thin Solid Films*, vol.509, No.3, p.53-57, 2006.
- [16] I.S.Baik, S.Y.Jeon, S.H.Lee, K.A.Park, S.H.Jeong, K.H.An, Y.H.Lee, "Electrical field effects on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell", *Appl. Phys.Lett.*, vol.87, p.263110-3, 2005.
- [17] H.-Y.Chen, W.Lee, N.A.Clark, "Faster electro-optical response characteristics of a carbon nanotube-nematic suspension", *Appl.Phys.Lett.*, vol.90, No.3, pp.033510-3, 2007.
- [18] W.Lee, H.-Y.Chen, "Observation of transient current in a nanotube-doped liquid-crystal cell induced by a polarity-reversed field", *Jap.J.Appl.Phys.*, vol.46, No.5A, pp.2962-2967, 2007.
- [19] L.N. Lisetski, N.I. Lebovka, O.Ts. Sidletsky, V.D. Panikarskaya, N.A. Kasian, S.S. Kositsyn, M.O. Lisunova, O.V. Melezhyk, "Spectrophotometry and electrical conductivity studies of multiwall nanotubes dispersed in nematic liquid crystals", *Functional Materials*, vol.14, No.2, pp.233-237, 2007.
- [20] L.Lysetskiy, V.Panikarskaya, O.Sidletskiy, N.Kasian, S.Kositsyn, P.Shtifanyuk, N.Lebovka, M.Lisunova, O.Melezhyk, "Optical transmission and conductivity of nematic liquid crystals containing dispersed carbon nanotubes", *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, vol.478, pp.127-133, 2007.



Поступила в редколлегию 20.04.2009

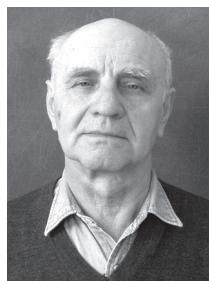
**Лисецкий Лонгин Николаевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института сцинтилляционных материалов НАН Украины. Область научных интересов: физика, физическая химия кристаллов и сенсорных материалов на их основе.



**Кочержин Александр Ильич**, ведущий инженер Института сцинтилляционных материалов НАН Украины. Область научных интересов: техника и физика СВЧ, взаимодействие электромагнитных волн с веществом.



**Кухтин Михаил Павлович**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры ФОЭТ Харьковского национального университета радиоэлектроники. Область научных интересов: оптотехника, физика и техника СВЧ.



**Черняков Эдуард Иванович**, кандидат физико-математических наук, профессор кафедры ФОЭТ Харьковского национального университета радиоэлектроники. Область научных интересов: оптотехника, дифракционная электроника, электронная микроскопия



**Нерух Александр Георгиевич**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой высшей математики ХНУРЭ. Область научных интересов: радиофизика, оптотехника.