

06

Влияние фуллеренов на временные характеристики системы нематической жидкий кристалл—полианилин—C₆₀

© Ю.А. Зубцова, Н.В. Каманина

Научно-производственная корпорация „ГООИ им. С.И. Вавилова“,
С.-Петербург
Государственный электротехнический университет („ЛЭТИ“), С.-Петербург
Санкт-Петербургский государственный университет информационных
технологий, механики и оптики („ИТМО“)
E-mail: nvkamanina@hotmail.com (N.V. Kamanina, Dr. Sci., PhD)
kamanin@ffm.ioffe.ru

В окончательной редакции 13 февраля 2006 г.

Исследованы временные параметры системы нематической жидкий кристалл—полианилин—фуллерен, что является новой областью применения полианилиновых структур для целей дисплейной техники и оптоэлектроники. Показано, что комплексообразование между молекулами полианилина и фуллере-на стимулирует переход нематического жидкого кристалла из нематической мезофазы в смектическую. Время отклика такой системы на два порядка лучше, чем исследовано для чистых жидкокристаллических ячеек аналогичной толщины и технологического процесса изготовления. Из миллисекундного диапазона был осуществлен переход в микросекундный интервал.

PACS: 61.25-f

Введение. В настоящее время жидкие кристаллы (ЖК) вызывают интерес исследователей из различных стран в силу того, что эти системы, с одной стороны, нашли широкое применение в биологии и медицине, поскольку многие биологические структуры (хлоропласты, мышечная и нервная ткани, мембраны, зрительные рецепторы и др.) обладают жидкокристаллическими свойствами, с другой стороны, ЖК активно применяются в оптоэлектронике, лазерной физике и дисплейной технике. Круг задач, решаемых с помощью ЖК-систем, очень емок. Это коррекция фазовых aberrаций с помощью жидкокристаллических пространственно-временных модуляторов света, использование

ЖК-устройств в качестве управляемых зеркал для внутрирезонаторного считывания изображения, жидкокристаллические системы для хранения оптической информации, создание ЖК-индикаторов и дисплеев. Являясь уникальной моделью, позволяющей оптимизировать ряд характеристик, таких как разрешение, чувствительность и быстродействие, ЖК-структуры в дисплейной технике и наноэлектронике постоянно модифицируются, характеристики их оптимизируются.

Быстродействие ЖК является весьма важной характеристикой, определяющей эксплуатационные параметры органических ЖК-элементов дисплейной техники и ЖК-модуляторов света в системах преобразования оптической информации. Основным требованием к временам переключения является их минимальная величина. Проблеме оптимизации времен переключения посвящена работа ряда научных групп, результаты исследований которых адекватно представлены в публикациях [1–5]. Из всего этого следует, что проблема оптимизации быстродействия не может быть решена путем простого подбора конструктивных параметров системы, а требует рассмотрения определенных физических механизмов, связанных с межмолекулярным взаимодействием в сложных композитных органических материалах. В этом направлении перспективным является введение фуллеренов C_{60} и C_{70} для ускорения процессов переориентации ЖК-молекул из состояния с максимальным двулучепреломлением в состояние с минимальной его величиной [6,7]. С физической точки зрения механизм действия фуллеренов на изменение оптических свойств органических нанокompозитов основан на изменении локальной поляризуемости единицы объема среды и макрополяризации системы в целом [8] при введении фуллеренов, что предполагает ускорение процессов переориентации анизотропных молекул при внешнем световом или электрическом воздействии, а с химической точки зрения результат взаимодействия основан на обратной модификации молекул фуллеренов при световом воздействии, связанном с переходом от нейтральной молекулы C_{60} и C_{70} в их ион-радикал [9].

Экспериментальные условия. Исследования проводились на ячейках S -типа с исходной планарной ориентацией, где в качестве электрооптического слоя были выбраны стандартные нематические ЖК-системы с положительной величиной оптической (Δn) и диэлектрической ($\Delta \epsilon$) анизотропии: НЖК 1282 ($\Delta n = 0.164$, $\Delta \epsilon = 9.9$), НЖК 1289 ($\Delta n = 0.168$, $\Delta \epsilon = 10$) и E7 VDH ($\Delta n = 0.224$, $\Delta \epsilon > 0$). При

изучении фуллерен-диспергированных ЖК-систем (FDLC — данный термин был введен в публикации [8]) в объем жидкого кристалла были введены молекулы донорно-акцепторного комплекса. В качестве донора использовалась органическая молекула полианилина, в качестве акцептора — фуллерен C₆₀.

Рассмотрим подробнее влияние введенного комплекса на динамические характеристики фуллерен-диспергированного ЖК на примере системы НЖК—полианилин—фуллерен C₆₀. При смешивании и последующем диспергировании была получена однородная смесь, причем показатель преломления для обыкновенного луча у НЖК был согласован с показателем преломления введенной фоточувствительной добавки. Размер капель фоточувствительной компоненты в НЖК составлял 30–100 nm. Толщина ячейки была 10 μm. Концентрация фуллерена по отношению к сухому веществу полианилина составляла 0.5–6 wt.% в случае исследования временных параметров. Сенсibilизация была выполнена для того, чтобы сместить спектр поглощения полианилина к длине волны излучения лазера, используемого в данном эксперименте, а также чтобы получить управление структурой за счет создания дополнительного дипольного момента, легко контролируемого внешним электрическим полем. Заметим, что процесс взаимодействия полианилина с фуллереном может быть осуществлен, например, через неподеленную пару электронов в соединительном элементе бензольных колец либо через элемент NH путем преварительного депротонирования полианилина. Для подтверждения процесса комплексообразования использовались спектральные и масс-спектрометрические измерения системы полианилин—фуллерен, масс-спектр представлен в публикации [10].

НЖК за счет капиллярных сил втягивался в созданный зазор, фиксированный с помощью изолирующих прокладок (слюда, тефлон, полиэтилен). Для ориентации молекул НЖК использовалась методика натирания. В исследуемых структурах в качестве ориентирующих покрытий были использованы нефоточувствительные полиимиды 81А и 81В.

При исследовании временных и модуляционных характеристик изучаемой системы регистрировалось изменение пропускания излучения He–Ne-лазера ($\lambda = 633 \text{ nm}$) через ячейку, помещенную между скрещенными поляризаторами. В эксперименте исследовались времена нарастания электрооптического отклика по первой осцилляции пропускания,

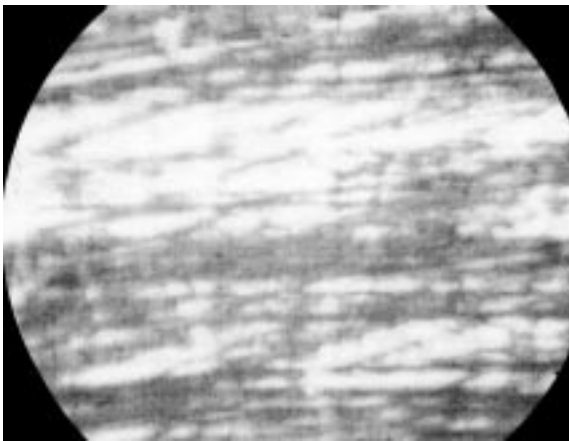


Рис. 1. Микрофотография структуры жидкий кристалл–полианилин–фуллерен C_{60} . Размер кадра по оси X составляет $\sim 220 \mu m$.

четко фиксировался переход в соседнее экстремальное положение на S -кривой, что соответствовало изменению фазовой задержки на π . Также изучалось изменение электрооптического отклика структуры в зависимости от длительности и частоты следования импульсов напряжения питания. К ячейкам прикладывалось напряжение питания в форме прямоугольных импульсов с амплитудой (A) 10–60 В, длительностью (τ_{sup}) от 5 до 100 ms и частотой следования ($1/T$) от 0.5 до 2000 Hz. В комплексе экспериментов, результаты которых обсуждаются ниже, длительность импульса питания составляла 30 ms, частота следования 0.5 Hz.

Результаты и обсуждение. На рис. 1–3 показаны основные результаты работы. Приведены данные микроскопического исследования, представлена возможная модель разбиения нематика на квазисмектические слои, приведены зависимости временных характеристик исследуемой FDLC-системы от амплитуды импульса питания. Для других мономерных и нанокристаллических структур на основе системы органическая молекула–фуллерен–жидкий кристалл были получены аналогичные результаты по временам переключения [см. например, 8, 10, 11].

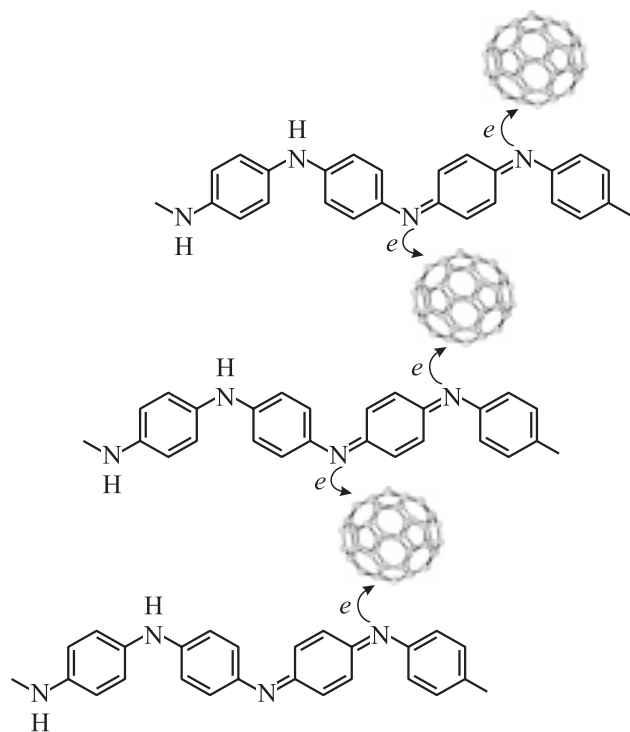


Рис. 2. Модельное представление комплекса PANI — C₆₀, ответственного за разбиение нематического жидкого кристалла на квазисмектические слои.

Необходимо отметить, что при работе с ЖК-структурами с введенным чистым полианилином, не содержащими фуллерены в объеме мезофазы, наблюдалось разупорядочивание системы при включении электрического импульса. В этом случае при отсутствии фуллерена не образуется донорно-акцепторный комплекс, участвующий в процессе переориентации молекул жидкого кристалла. Вероятно, образование донорно-акцепторного комплекса, т. е. образование структур с большим дипольным моментом и большей поляризуемостью, способствует более регулярному и равномерному распределению (растворению) в объеме жидкого кристалла введенного в него вещества; введение же несен-

сублимированных молекул полианилина, по-видимому, может быть рассмотрено в данном случае как введение в среду локальных дефектов, ведущих к простому разупорядочению системы. Была предложена следующая интерпретация ускорения динамических процессов в системе полианилин–фуллерен–жидкий кристалл. Основная идея состоит в том, что введение в нематическую ЖК-мезофазу комплекса с переносом заряда органический донор-фуллерен, обладающего дополнительным дипольным моментом и повышенной локальной поляризуемостью единицы объема сенсублимированной среды, способно ускорить процессы переориентации молекул в системе. Заметим, что созданию этого дополнительного момента, возможно, также способствует эффективная генерация зарядов в структурах, например, на основе полианилина при световом воздействии, что увеличивает и эффективное разделение зарядов между донором (полианилином) и фуллереном, приводя к увеличению поляризации системы в целом. То есть ориентирование ЖК происходит при дополнительном введении в объем мезофазы распределенной системы органический донор–фуллерен, имеющей повышенную поляризацию и ориентирующей директор ЖК вдоль вектора диполя комплекса, что приводит к существенному увеличению быстрой реакции системы. Исследования зависимости времени включения и выключения электрооптического отклика от введенной фуллереновой добавки достаточно хорошо подтверждают указанный факт (см. данные работы [8]). Было показано, что с увеличением концентрации фуллеренов, по крайней мере, в диапазоне 0.5–5 wt.% по отношению к матричному полианилину, наблюдается резкое снижение времен переключения, что, возможно, и связано с увеличением числа комплексов с переносом заряда, участвующих в переориентации ЖК-диполей. Данная зависимость была проверена на прямом и обратном ходе изменения амплитуды импульса питания. Гистерезиса обнаружено не было при указанных выше экспериментальных условиях.

Существует дальнейшее развитие идеи, связанное с тем, что введение данного комплекса через некоторое время приводит к разбиению нематика на квазисмектические слои, т.е. происходит самоорганизация системы, стимулированная межмолекулярным комплексобразованием. Такая интерпретация была проверена на ряде полимерных и мономерных материалов (см., например, [8,10]) с внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием в матричном веществе. Аналогичное разбиение нематической жидкокристаллической структуры на домены

фиксировалось и при введении системы полианилин–фуллерен. На рис. 1 представлена микрофотография фуллеренсодержащего нематика с комплексом на основе PANI–C₆₀, а на рис. 2 показана возможная модель такого разбиения при переходе электрона с донорного фрагмента PANI на фуллерен C₆₀. Показано изменение в укладке молекул ЖК (квазипереход нематик–смектик) на основе микроскопических данных и представлены основное структурное звено молекулы полианилина, путь переноса заряда между PANI и C₆₀, а также формирование сетки в квазисмектическом слое. На рис. 3 приведены времена включения НЖК-структур до самоорганизации структуры и после нее. Как видно из представленных экспериментальных данных, временные характеристики НЖК существенно сокращены при введении фоточувствительных комплексов с переносом заряда, более сильно влияющих на скорость переориентации ЖК-диполей при самоорганизации структуры. Заметим, что приготовленные из самоорганизующихся систем ячейки показали времена переключения на два порядка лучше, чем было исследовано ранее. Из миллисекундного диапазона был осуществлен переход в микросекундный интервал (десятки микросекунд при управляющем напряжении с амплитудой 50 V), что характерно именно для смектического жидкокристаллического состояния вещества. В дальнейшем планируется исследовать изменение параметра порядка в структуре НЖК–полианилин–C₆₀ методом ядерного магнитного резонанса. Заметим, что с использованием данного метода уже были получены данные по увеличению параметра порядка в жидкокристаллической системе на основе комплекса с переносом заряда мономерная молекула 2-циклооктиламин-5-нитропиридин-фуллерен [12].

Заключение. Таким образом, исследовано влияние фуллеренсодержащих комплексов с переносом заряда на основе системы полианилин–фуллерен на времена переключения нематических жидких кристаллов; достигнуты времена переключения в микросекундном диапазоне; показаны структурные изменения, происходящие в ЖК-мезофазе при сенсibilизации фуллеренсодержащими донорно-акцепторными комплексами.

Стоит сказать, что проявляемые параметры по быстрдействию и фоторефракции новых органических материалов зачастую существенно превосходят таковые для матричных компонентов и ставят фуллеренсодержащие композиции в ряд структур наряду с кремниевыми, широко используемыми как в нелинейной оптике, так и в солнечной энергетике,

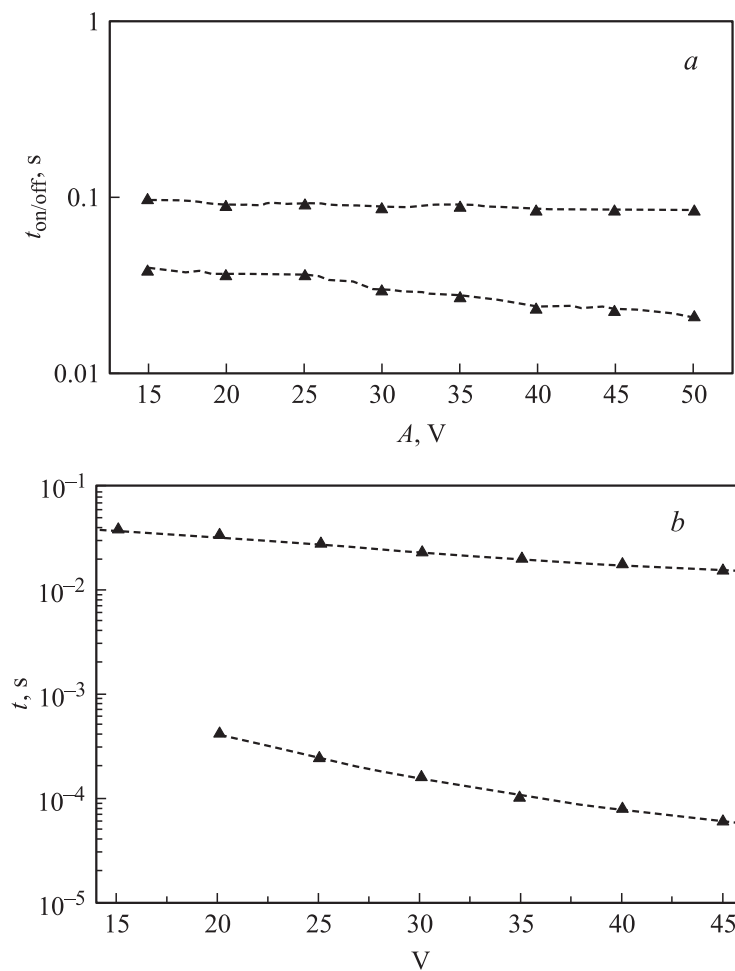


Рис. 3. *a* — зависимость времен переключения от амплитуды приложенного импульса питания до самоорганизации FDLC структуры на основе молекулы PANI с фуллереном C_{60} (нижняя кривая соответствует времени включения, верхняя — времени выключения). *b* — зависимость времени включения фуллерен-диспергированной НЖК-структуры, содержащей комплекс полианилин–фуллерен, до и после установления процесса самоорганизации (верхняя и нижняя кривая соответственно).

абсорбционной спектроскопии, медицине, фотонике. В канве работ, проводимых нашей группой, существенное место занимают именно исследования, направленные на улучшение динамических характеристик ЖК-устройств при введении в нематическую ЖК-мезофазу наноструктурных объектов, в частности фуллереносодержащих комплексов с переносом заряда и нанотрубок. Данное направление работ представляет интерес не только в силу практического использования наноматериалов нового поколения, то также может быть полезно для изучения фундаментальных процессов, протекающих в сенселизованных ЖК-средах при их взаимодействии: со светом, в том числе с лазерным излучением; с поверхностью — при наличии различных ориентантов на основе неорганических окислов и полимерных покрытий; в общем случае с органическими и неорганическими включениями в мезофазу, в том числе биологическими объектами.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 04-03-32249, ФЦП НТБ программы (проект „Лимитер“ 2003–2006 гг.), ведомственной программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ на 2005 г., направление „Новые материалы и химические технологии, в том числе наноматериалы и нанотехнологии“, проект № 75112.

Авторы благодарят И.Ю. Сапурину (Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия) за синтез полианилиновых структур, С.В. Мурашова (Санкт-Петербургский государственный университет) за проведение масс-спектрометрических исследований. Авторы выражают признательность своим коллегам, в частности профессору Е.Ф. Шека (Университет дружбы народов, Москва, Россия) за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] *Simoni F., Cipparrone G., Umeton C., Arabia G., Chidichimo G.* // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. P. 896–897.
- [2] *Vicari L.* // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. P. 6612–6615.
- [3] *Lucchetta D.E., Karapinar R., Manni A., Simoni F.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 6060–6065.
- [4] *Simoni F., Cipparrone G., Mazzulla A., Pagliusi P.* // *Chem. Phys.* 1999. V. 245. P. 429–436.

- [5] Wang Y.-J., Carlisle G.O. // J. Mater. Science: Mater. Electron. 2002. V. 13. P. 173–178.
- [6] Ракчеева Л.П., Каманина Н.В. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 11. С. 29–36.
- [7] Каманина Н.В. Жидкие кристаллы — перспективные материалы оптоэлектроники. Свойства и области применения. Учебн. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2004. 84 с.
- [8] Каманина Н.В. // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 4. С. 445–454.
- [9] Каманина Н.В., Шека Е.Ф. // Оптика и спектроскопия. 2004. Т. 96. № 4. С. 659–673.
- [10] Katanina N.V., Zubtsova Yu.A., Shulev V.A., Mikhailova M.M., Denisyuk A.I., Butyanov S.V., Murashov S.V., Sapurina I.Yu. // Solid State Phenomena. 2005. V. 106. P. 145–148.
- [11] Каманина Н.В., Денисюк И.Ю., Михайлова М.М., Бутянов С.В., Московских Д.А., Мезенов А.В., Зубцова Ю.А., Шулев В.А., Погарева В.Г., Сапурина И.Ю. // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 3. С. 72–76.
- [12] Каманина Н.В., Комолкин А.В., Евлампиева Н.П. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 11. С. 65–70.