

06;07

Влияние добавления полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS в нематический жидкий кристалл на оптические и электрические характеристики ячеек

© Е.А. Коншина, Е.О. Гавриш, А.О. Орлова, М.В. Артемьев

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Россия
Институт физико-химических проблем, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
E-mail: eakonshina@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 мая 2011 г.

Исследованы характеристики ячеек, заполненных суспензией нематического жидкого кристалла (ЖК) на основе цианобифенилов с положительной диэлектрической анизотропией, с добавлением в него полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS размером 3.5 nm и концентрацией 0.1–0.2%. Наряду со снижением порога электрооптического эффекта наблюдалось уменьшение фазовой задержки света и эффективной диэлектрической проницаемости ячеек ЖК. Эти характеристики уменьшались в два раза со временем при хранении ячеек ЖК с концентрацией квантовых точек около 0.2% в результате процесса их самоорганизации.

Жидкие кристаллы (ЖК), благодаря их природе, являются подходящей матрицей и самоорганизующимся наноразмерным материалом, так как жидкокристаллическое состояние сочетает в себе упорядоченность и подвижность молекул наноразмерного уровня [1]. Оптические эффекты нематического ЖК при добавлении в него наночастиц определяются его свойствами. В то же время переключение суспензии наночастиц в ЖК и стабилизация переключенных состояний зависят от электрофоретического эффекта оптически невидимых наночастиц [2]. Введение коллоидных полупроводниковых квантовых точек (КТ) в ЖК влияет на ориентацию молекул, которая может изменяться от планарной до гомеотропной в зависимости от размера, природы, покрытия, а

также их концентрации [3]. Нематическая фаза может фиксировать самоорганизацию наночастиц, что позволяет выстраивать их агрегацию в одномерном порядке в заданном направлении при приложении электрического поля [4]. Добавка в нематический жидкий кристалл (НЖК) наночастиц может значительно снизить пороговое напряжение, которое зависит от их размера и концентрации [5]. Исследование взаимодействия наночастиц с ЖК и понимание принципов управления их агрегацией важно для создания новых оптических устройств на их основе.

Эта экспериментальная работа была посвящена исследованию оптических и электрических характеристик ячеек, заполненных НЖК с положительной диэлектрической анизотропией с добавлением в него полупроводниковых наночастиц. Основной задачей исследования было выяснение влияния концентрации добавленных наночастиц на изменение фазовой задержки и эффективной диэлектрической проницаемости ячеек НЖК.

Исследования проводили на ячейках, собранных из двух полированных стеклянных подложек диаметром 35 мм, которые были покрыты прозрачным проводящим слоем на основе окислов индия и олова и ориентирующим слоем. Ориентирующие слои получали химическим осаждением паров ацетона с помощью тлеющего разряда на постоянном токе при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ Па и мощности разряда 0.4 W. Подложки располагали наклонно относительно вертикальной оси вакуумной камеры под углом 5° для создания анизотропии свойств ориентирующей поверхности. Полученные слои представляли собой аморфный гидрогенизированный углерод, содержащий связанный кислород. Такие слои обеспечивали гомогенную ориентацию молекул НЖК с положительной диэлектрической анизотропией. Чтобы исключить влияние свойств ориентирующего диэлектрического слоя на характеристики ячеек ЖК [6], их толщина во всех ячейках была одинаковой.

В работе был использован ЖК-1282 (НИОПИК, Москва) с положительной диэлектрической анизотропией на основе цианобифенильных молекул. В ЖК были добавлены коллоидные полупроводниковые нанокристаллы, КТ, CdSe/ZnS типа ядро/оболочка, поверхность которых покрыта слоем молекул триоктилфосфиноксида, с диаметром ядра CdSe ~ 3.5 nm (полоса фундаментального поглощения с максимумом ~ 570 nm). Нанокристаллы CdSe/ZnS были синтезированы в Институте физико-химических проблем БГУ по методике, описанной в [7]. Эксперименты проводились с концентрациями нанокристаллов CdSe/ZnS

в НЖК, соответствующими 0.1, 0.125, 0.15, 0.18 и 0.2%. Здесь и далее указаны весовые проценты. Перед заполнением ячеек суспензию тщательно перемешивали в течение нескольких часов, используя для этого ультразвуковую ванну, так как нанокристаллы плохо смешивались с ЖК и выпадали в осадок. Вариация концентрации на 0.02–0.03% в эксперименте не привела к существенным изменениям определяемых характеристик. При обсуждении результатов экспериментов указана исходная концентрация суспензии КТ в НЖК. Заполнение ячеек суспензией проводили капиллярным методом на воздухе при комнатной температуре. Толщина слоя ЖК в ячейках составляла 16–17 μm . Во всех исследованных ячейках ЖК с КТ была получена однородная ориентация поля директора, что наблюдалось с помощью поляризационного микроскопа.

Для измерения оптического пропускания ячеек ЖК использовали стенд, подробно описанный в [8]. Ячейка ЖК размещалась между двумя скрещенными поляризаторами. Излучение с длиной волны 0.65 μm , прошедшее через ячейку, поступало на фотоприемник и далее регистрировалось с помощью осциллографа. Зависимости емкости и сопротивления ячеек измерялись с помощью специально разработанных электрической схемы и компьютерной программы. Синусоидальное напряжение, подаваемое с частотой 1 kHz, при этом изменялось от 0.3 до 10 V. Все измерения оптических и электрических характеристик проводились при комнатной температуре. Максимальную фазовую задержку и порог электрооптического эффекта оценивали по методикам, описанным в [9]. Результаты их определения приведены в таблице.

Кривые изменения фазовой задержки в зависимости от напряжения, полученные вскоре после заполнения ячеек ЖК с концентрацией

Характеристики ячеек ЖК

№ образца	Концентрация КТ в ЖК, %	d_{LC}^* , μm	$\Delta\Phi_{\text{max}}/\pi$		U_{th} , V	
			начальная	через полгода	начальная	через полгода
Эталон	0	15.7	10	10	2	2
1	0.1	16.7	4.3	4.6	1	1
2	0.2	16.6	4.25	2.4	0.2	0.6

* d_{LC} — толщина слоя ЖК в исследуемых ячейках.

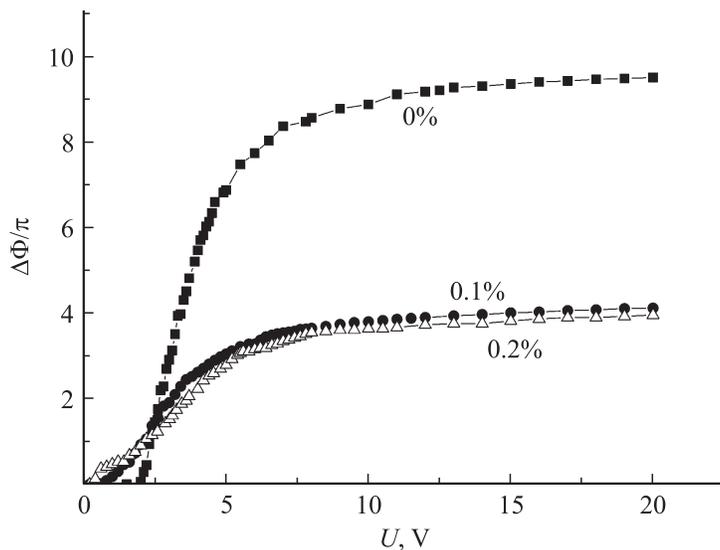


Рис. 1. Изменение фазовой задержки в зависимости от приложенного напряжения в эталонной ячейке ЖК и ячейках, заполненных этим ЖК с добавлением в него КТ в концентрации ~ 0.1 и $\sim 0.2\%$. Кривые рассчитаны по данным измерения пропускания ячеек непосредственно после их заполнения.

КТ 0.1 и 0.2%, показаны на рис. 1. Максимальное значение фазовой задержки света в этих ячейках было в 2.5 раза меньше по сравнению с эталонным образцом ячейки ЖК с нулевым начальным углом наклона директора (см. таблицу). Столь значительное изменение фазовой задержки возможно в результате увеличения начального угла наклона директора ЖК до 45° по сравнению с эталонным образцом. Наиболее вероятным объяснением наблюдаемых изменений фазовой задержки является уменьшение эффективного значения необыкновенного показателя преломления n_e^{eff} , которое связано с начальным углом наклона директора ЖК θ_p следующей формулой:

$$n_e^{eff}(\theta_p) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \theta_p + n_o^2 \cos^2 \theta_p}}, \quad (1)$$

где n_e и n_o соответствуют показателям преломления необыкновенного и обыкновенного лучей.

Однородная ориентация слоя НЖК, наблюдаемая с помощью поляризационного микроскопа, свидетельствовала о том, что добавленные КТ локально нарушают ориентацию молекул в области радиусом менее нескольких длин молекул ЖК, приблизительно около 20–30 nm. Добавление наночастиц сопровождается снижением параметра ориентационного порядка НЖК, что приводит к изменению его объемных свойств в целом: коэффициентов упругости, оптической и диэлектрической анизотропии [5]. В работах [3,5] было показано, что добавление наночастиц снижает порог электрооптического эффекта благодаря уменьшению коэффициента упругости ЖК для splay-деформации K_{11} в соответствии с формулой

$$U_{th} = \pi \frac{\sqrt{K_{11}}}{\sqrt{\epsilon_0 |\Delta\epsilon|}}, \quad (2)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, $\Delta\epsilon$ — диэлектрическая анизотропия жидкого кристалла.

Рис. 2 иллюстрирует изменение фазовой задержки в сравниваемых ячейках ЖК при напряженностях электрического поля ниже порога электрооптического эффекта для эталонной ячейки. Если порог электрооптического splay-эффекта в эталонной ячейке ЖК был явно выражен (рис. 1) и равен 2 V, то при добавлении КТ в НЖК изменения фазовой задержки, обусловленные переориентацией молекул, начинались при более низких напряжениях (рис. 2).

Добавление КТ в ЖК сопровождалось уменьшением емкости ячеек по сравнению с эталонным образцом, при этом сопротивление ячеек плавно увеличивалось. Это свидетельствует о том, что введение КТ уменьшает падение напряжения, приложенного к ячейкам, на слое НЖК. Уменьшение емкости ячейки коррелирует с понижением эффективной диэлектрической проницаемости ϵ , которая так же, как и эффективный показатель преломления необыкновенного луча, зависит от начального угла наклона директора и определяется соотношением

$$\epsilon = \epsilon_{\perp} \cos \theta_p + \epsilon_{\parallel} \sin \theta_p, \quad (3)$$

где ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} — перпендикулярная и параллельная директору ЖК диэлектрические проницаемости.

Экспериментально диэлектрическую проницаемость ячеек определяли как отношение емкости заполненной ячейки ЖК к емкости пустой ячейки. На рис. 3 показано изменение эффективной диэлектрической

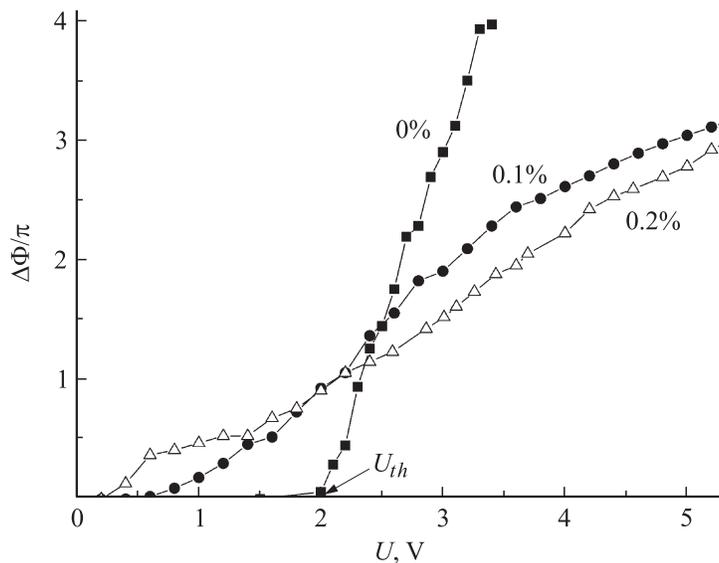


Рис. 2. Изменение фазовой задержки исследуемых ячеек в области напряженности электрического поля ниже порога электрооптического эффекта у эталонной ячейки ЖК.

проницаемости у исследуемых ячеек ЖК в зависимости от напряжения после их хранения в течение 2 месяцев. Если в ячейке с концентрацией КТ около 0.1% зависимость ϵ осталась без изменения, то в ячейке с концентрацией около 0.2% она уменьшилась в два раза. Исследования изменения параллельной и перпендикулярной составляющих диэлектрической проницаемости НЖК и коэффициента его упругости при этом, планируемые в дальнейшем, позволят более объективно проанализировать полученные результаты.

Фазовая задержка этих ячеек изменялась со временем подобным же образом. Величина $\Delta\Phi_{\max}$ уменьшалась приблизительно в два раза у ячейки с концентрацией КТ около 0.2% при повторных измерениях через два месяца и оставалась без изменения при последующих измерениях (см. таблицу). Изменялось и пороговое напряжение у исследуемых ячеек НЖК с КТ. Экспериментально наблюдаемые изменения характеристик ячеек со временем (см. таблицу) можно объяснить агрегацией

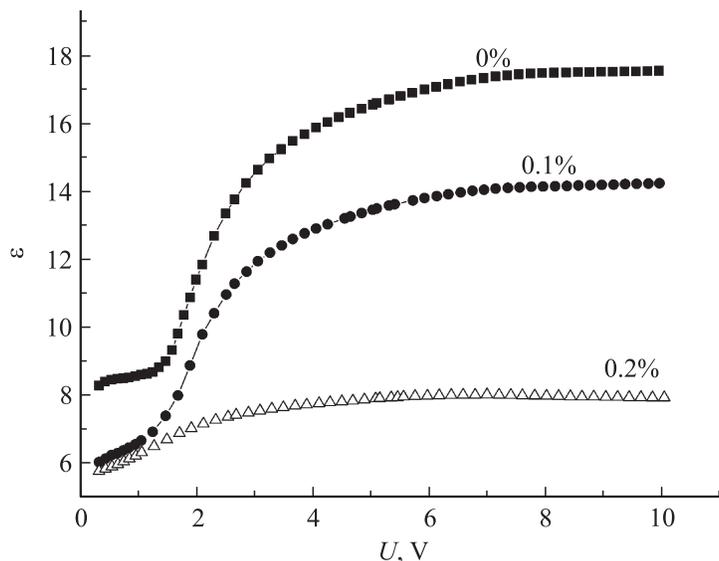


Рис. 3. Изменение эффективной диэлектрической проницаемости в зависимости от синусоидального напряжения, приложенного с частотой 1 kHz, у исследуемых ячеек ЖК после их хранения в течение 2 месяцев.

КТ CdSe/ZnS вблизи ориентирующей поверхности в результате их диффузии в направлении стенок ячейки. Для понимания изменения агрегации КТ в визуализации НЖК в исследуемых образцах необходимы дополнительные исследования.

Проведенные исследования характеристик ячеек НЖК с добавлением в него КТ CdSe/ZnS показали, что эта добавка приводит к понижению фазовой задержки света и уменьшению их диэлектрической проницаемости. Изменение характеристик ячеек, в которых концентрация КТ была около 0.2%, со временем, вероятнее всего, вызвано их агрегацией вблизи поверхности подложек. Об этом свидетельствовало уменьшение в два раза максимальной фазовой задержки и диэлектрической проницаемости ячеек при их хранении, а также изменение порога электрооптического эффекта. Понимание процессов самоорганизации КТ в суспензии с НЖК и влияние на нее их концентрации важно для практического использования таких структур в оптических устройствах.

Оптимизация концентрации КТ и технологии получения однородных их смесей с НЖК позволит направленно изменять его свойства и характеристики разрабатываемых устройств ЖК.

Список литературы

- [1] *Hegmann T., Qi H., Marx V.M.* // J. of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2007. V. 17. N 3. P. 483–508.
- [2] *Sikharulidze D.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 033507.
- [3] *Kintheadand B., Hegmann T.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 448–458.
- [4] *Basu R., Iannacchione G.S.* // Phys. Rev. E. 2009. V. 80. P. 010701.
- [5] *Zhang T., Zhong C., Xu J.* // Jap. J. Appl. Phys. 2009. V. 48. P. 055002.
- [6] *Коншина Е.А., Гавриш Е.О.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 10. С. 21–26.
- [7] *Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., Heine J.R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K.F., Bawend M.G.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 9463–9475.
- [8] *Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П., Исаев М.В., Костомаров Д.С.* // Опт. журн. 2008. Т. 75. В. 10. С. 73–80.
- [9] *Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П.* // Опт. журн. 2006. Т. 73. № 12. С. 9–13.