

07:09

## **Изменение вращательной вязкости нематического жидкого кристалла и плотности зарядов при добавлении квантовых точек CdSe/ZnS**

© Д.П. Щербинин, Е.А. Коншина, Д.Е. Солодков

Университет информационных технологий механики и оптики,  
Санкт-Петербург  
E-mail: eakonshina@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2015 г.

Динамическая вращательная вязкость нематического жидкого кристалла 5СВ при добавлении полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS с диаметром ядра 3.5 nm и концентрацией 10 wt% увеличилась в 2.5 раза. Сравнение токов диффузии в ячейках с чистым 5СВ и его суспензией с квантовыми точками показало, что плотность носителей зарядов при этом увеличилась.

В последнее время активно изучаются композитные среды на основе нематических жидких кристаллов (НЖК), допированных различными наночастицами, в том числе и полупроводниковыми квантовыми точками [1–7]. Наши исследования динамических характеристик суспензий НЖК с полупроводниковыми квантовыми точками CdSe/ZnS показали, что допирование приводит к уменьшению времени включения и порогового напряжения, но при этом время релаксации увеличивается [8–10]. Изменение динамических свойств композитных сред на основе жидких кристаллов с наночастицами объясняют вариацией диэлектрических свойств [11], коэффициентов упругости [12], а также уменьшением ориентационного порядка [1]. В этой работе мы исследовали изменение вращательной вязкости НЖК и плотности зарядов при добавлении полупроводниковых квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS.

НЖК 5СВ (фирмы Aldrich) и КТ CdSe/ZnS (БГУ, Минск) типа ядро–оболочка с размером ядра 3.5 nm были использованы для проведения исследований. Навеска сухих КТ добавлялась в НЖК в нематической мезофазе для получения концентрации 10 wt%. Перед заполнением ячейки суспензию НЖК с КТ перемешивали в течение 5 h.

Плоскопараллельные ячейки с фиксированным зазором собирались из двух стеклянных подложек, на поверхность которых были нанесены слои прозрачного проводящего электрода на основе окислов индия и олова. Натертый слой полиимида использовался для создания гомогенной ориентации НЖК. Толщину зазора ячеек контролировали путем измерения емкости пустой ячейки. Толщина ячеек с чистым жидким кристаллом (ЖК) и его суспензией с КТ составляла  $23.85 \pm 0.05 \mu\text{m}$ .

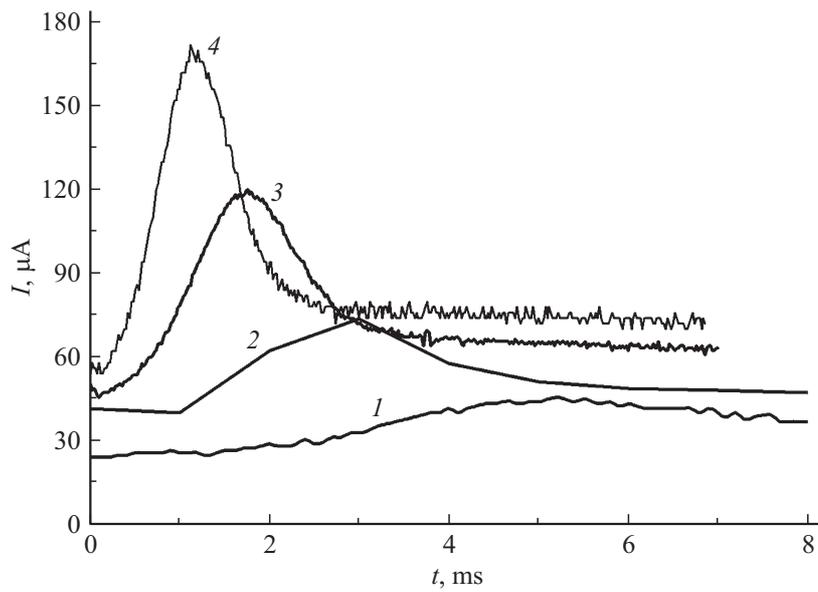
Для определения вращательной вязкости измерялись токи в ячейках при приложении прямоугольных импульсов электрического поля с разной амплитудой напряжения. Последовательно с ячейкой в электрическую цепь был включен резистор с сопротивлением  $10 \text{ k}\Omega$ , которое было на 2 порядка меньше сопротивления ячейки. Это позволило не учитывать влияние измерительного резистора на ток в цепи. Падение напряжения на резисторе измерялось с помощью осциллографа. Ток в цепи рассчитывался в соответствии с законом Ома.

Допирование КТ привело к увеличению угла преднаклона и уменьшению диэлектрической проницаемости. Углы преднаклона директора, полученные методом, описанным в [13], составляли от  $3.5$  до  $12.3^\circ$  для чистого НЖК и его суспензии с КТ соответственно. Увеличение угла преднаклона может быть связано с тем, что на поверхности КТ имеется органическая оболочка, которая может взаимодействовать с молекулами ЖК и изменять ориентацию директора [14]. Существование кластеров КТ в суспензии тоже может вызывать локальное нарушение ориентации молекул. Следует отметить, что увеличение угла преднаклона способствует уменьшению времени включения [15].

Изменение ориентационного порядка НЖК в результате допирования приводит к изменению диэлектрической проницаемости среды. Оценка величины диэлектрической анизотропии с использованием зависимости емкости от приложенного напряжения [16] показала, что диэлектрическая анизотропия суспензии НЖК с  $10 \text{ wt}\%$  КТ была около  $10.7$ , а с чистым ЖК — около  $12.75$ .

Когда на ячейку подается постоянный импульс с напряжением, превышающим пороговое напряжение, через ячейку течет ток смещения, связанный с переориентацией диполей. Ток переориентации молекул без учета тока дрейфа ионных зарядов, флексоэлектрического эффекта и обратного потока выражается формулой [17]

$$I(t) = AE \frac{\partial \varepsilon(\theta(t))}{\partial t} = AE \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_0(\varepsilon_{\perp} + \Delta\varepsilon \cos^2 \theta(t))], \quad (1)$$



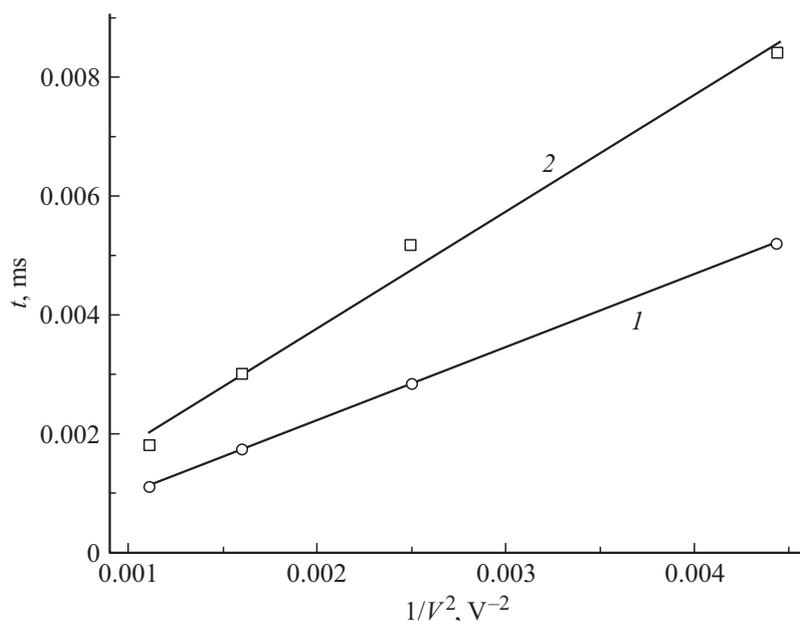
**Рис. 1.** Осциллограммы электрического отклика ячейки с чистым ЖК при применении прямоугольных импульсов с амплитудой: 1 — 15, 2 — 20, 3 — 25 и 4 — 30 В.

где  $A$  — площадь слоя ЖК,  $E$  — напряженность электрического поля, приложенного к слою ЖК,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\Delta\varepsilon$  — диэлектрическая анизотропия,  $\varepsilon_{\perp}$  — перпендикулярная составляющая диэлектрической проницаемости,  $t$  — время,  $\theta$  — угол между директором и плоскостью электрода. Когда угол  $\theta = 45^{\circ}$ , ток достигает своего максимума [2]

$$I_p = \frac{A(\Delta\varepsilon\varepsilon_0)^2 V^3}{\gamma d^3}, \quad (2)$$

где  $V$  — приложенное напряжение,  $d$  — толщина слоя ЖК,  $\gamma$  — вращательная динамическая вязкость. В момент времени  $t_p$  ток смещения будет иметь максимум согласно формуле

$$t_p = \left[ \frac{\gamma d^2 (-\ln(\tan \theta_0))}{\Delta\varepsilon\varepsilon_0} \right] \frac{1}{V^2}, \quad (3)$$

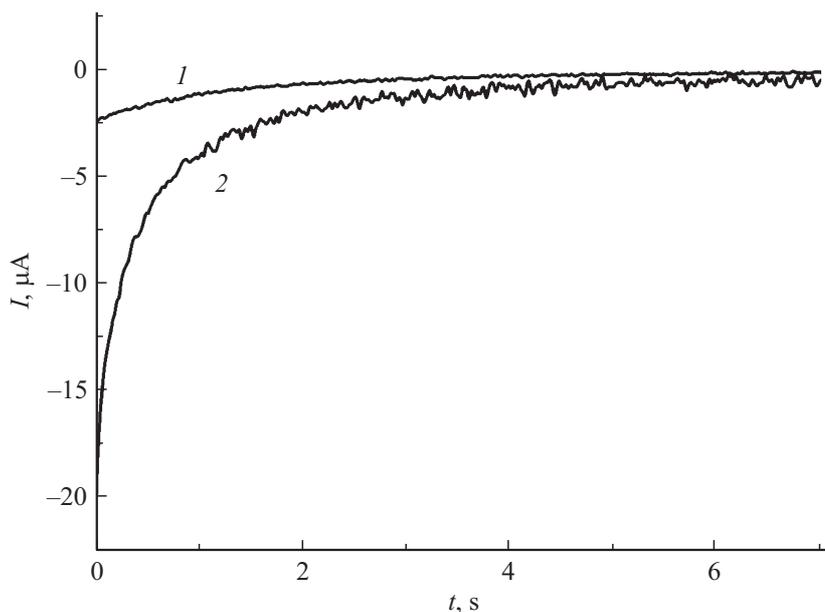


**Рис. 2.** Зависимости времени пика электрического отклика от квадрата обратного напряжения, приложенного к ячейкам с чистым НЖК (1) и НЖК с 10 wt% КТ CdSe/ZnS (2).

где  $\theta_0$  — угол преднаклона директора НЖК. Время  $t_p$  зависит от вращательной вязкости среды. Зная угол  $\theta_0$  и диэлектрическую анизотропию, можно оценить вращательную вязкость по току смещения. Для этого нужно определить время пика для нескольких амплитуд напряжения.

На рис. 1 показаны осциллограммы электрического отклика ячейки с чистым НЖК, которые были получены при приложении импульсов напряжения с разной амплитудой. Динамическую вращательную вязкость рассчитывали с помощью зависимости времени пика от квадрата обратного напряжения, приложенного к ячейке. Как видно из формулы (3), такую зависимость можно аппроксимировать прямой вида  $y = kx$ , где  $y$  — это время пика,  $x = 1/V^2$ ,  $k$  — коэффициент, зависящий от параметров НЖК, приведенных в формуле (3).

На рис. 2 показаны зависимости времени пика электрического отклика от квадрата обратного напряжения, полученные аппроксима-



**Рис. 3.** Осциллограмма стекания заряда в ячейке ЖК после снятия прямоугольного импульса с напряжением 20 V и длительностью 300 ms, приложенного к ячейкам с чистым НЖК (1) и допированным 10 wt% КТ CdSe/ZnS (2).

цией расчетных значений с использованием программы OriginPro 8. Коэффициенты  $k$  составили  $1.2203 \pm 0.0070$  для чистого НЖК и  $1.95953 \pm 0.1466$  для суспензии НЖК с КТ. Расчет эффективной вращательной вязкости по формуле (3) показал, что для чистого НЖК она была равна  $86 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . В результате добавления 10 wt% КТ вязкость увеличилась в 2.5 раза до  $222 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .

Наблюдаемые изменения вязкости исследуемых сред сопровождались увеличением свободных носителей заряда. На рис. 3 приведены осциллограммы токов диффузии для ячеек с чистым НЖК (1) и с его суспензией с КТ (2). Отрицательные значения ионного тока на осциллограммах связаны с тем, что направление тока диффузии заряда после снятия напряжения противоположно направлению тока дрейфа при приложении напряжения. По изменению токов диффузии можно заключить, что допирование НЖК привело к значительному замедлению стекания заряда в ячейке с КТ (рис. 3, кривая 2). В процессе

диффузии участвует то же количество зарядов, которые образовались при приложении импульса электрического поля. Эффективную концентрацию свободных носителей заряда можно оценить по формуле [18]

$$c_i = \frac{1}{eAd} \int_0^{t_s} I(t) dt. \quad (4)$$

Как показала оценка  $c_i$ , эффективная плотность ионов увеличилась приблизительно в 3 раза в ячейке с суспензией по сравнению с чистым НЖК, из чего следует, что увеличение  $c_i$  в суспензии связано с содержанием в НЖК примеси в виде КТ CdSe/ZnS. Медленный дрейф носителей заряда после снятия электрического поля, приложенного к ячейке, может затруднять переориентацию диполей молекул НЖК в процессе релаксации и тем самым замедлять его. Замедлению релаксации будет способствовать остаточное напряжение, которое уменьшается при стекании заряда.

Проведенные исследования показали, что добавление КТ в НЖК приводит к изменению как динамической вязкости, так и плотности ионов. Для объяснения механизмов наблюдаемых явлений необходимо проведение дальнейших исследований электрических и вязкоупругих свойств композитных сред на основе НЖК с наночастицами. Это позволит оптимизировать динамические характеристики таких композитных сред для их практического использования в оптических устройствах.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания 3.92.2014/К.

## Список литературы

- [1] Zhang T., Zhong C., Xu J. // Jpn. J. Appl. Phys. 2009. V. 48. P. 055 002 (6).
- [2] Basu R., Iannacchione G.S. // Phys. Rev. E. 2009. V. 80. P. 010 701 (4).
- [3] Kinkead B., Hegmann T. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 448–458.
- [4] Шурно Н.А., Вакутейн М.С., Каманина Н.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 7. С. 54–58.
- [5] Kumar A., Biradar A.M. // Phys. Rev. E. 2011. V. 83. P. 041 708 (8).
- [6] Кошкина Е.А., Гавриш Е.О., Орлова А.О., Артемьев М.В. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 21. С. 47–54.
- [7] Lee W.-K., Hwang S.J., Cho M.-J., Park H.-G., Han J.-W., Song S., Jang J.H., Seo D.-S. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 193–199.

- [8] *Konshina E.A., Galin I.F., Gavrish E.O., Vakulin D.A.* // AIP Advances. 2013. V. 3. P. 082 104 (5).
- [9] *Konshina E.A., Galin I.F., Gavrish E.O.* // Universal J. Mater. Science. 2014. V. 2 (1). P. 1–4.
- [10] *Konshina E.A., Galin I.F., Shcherbinin D.P., Gavrish T.O.* // Liquid Crystal. 2014. V. 41. P. 1229–1234.
- [11] *Singh D.P., Gupta S.K., Manohar R., Varia M.C., Kumar S., Kumar A.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 034 106 (6).
- [12] *Nayek P., Karan S., Kundu S., Lee S.H., Gupta S.D., Roy S.K.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45. P. 235 303 (9).
- [13] *Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П.* // Опт. журн. 2006. Т. 76. № 12. С. 10–14.
- [14] *Shivakumar U., Mirzaei J., Feng X., Sharma A., Moreira P., Hegmann T.* // Liquid Crystal. 2011. V. 38. P. 1495–1514.
- [15] *Galín I.F., Konshina E.A.* // Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 2012. V. 553. N 1. P. 21–27.
- [16] *Basu R.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 241 906 (4).
- [17] *Hui-Yu Chen, Wei Lee* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 033 510 (3).
- [18] *James R., Stojmenovik G., Vermael S., Anibal Fernandez F., Day S.E., Neyt K.* // J. Display Technol. 2006. V. 2. N 3. P. 237–246.