10

Влияние золотых наночастиц на электрооптические параметры нематического жидкого кристалла

© И.С. Чекулаев, А.Д. Курилов, Д.Н. Чаусов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

e-mail: Chekulaev.I.S@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.12.2024 г.
В окончательной редакции 29.01.2025 г.
Принята к публикации 28.02.2025 г.

Исследовано влияние золотых наночастиц на электрооптические параметры нематического жидкого кристалла ЖК-1289. Наблюдается концентрационная зависимость смещения температуры просветления: концентрация 0.003 wt% приводит к уменьшению температуры просветления на 1 K, а 0.03 wt% — на 7 K. Исследование дисперсионных зависимостей электрооптических параметров показало, что наибольшее изменение анизотропии показателя преломления возникает в диапазоне 590−700 nm. Более того золотые наночастицы снижают пороговое напряжение Фредерикса до 15%. Полученные результаты демонстрируют перспективы применения наночастиц для улучшения характеристик жидкокристаллических устройств в области дисплейных технологий, антенн и биосенсорных систем.

Ключевые слова: электрооптические параметры, жидкие кристаллы, золотые наночастицы, дисперсия анизотропии показателя преломления.

DOI: 10.61011/OS.2025.03.60245.14-25

Введение

Применение жидкокристаллических (ЖК) материалов активно расширяется в последние десятилетия. В частности, длительное время на основе ЖК материалов производилась дисплейная техника [1–4]. В настоящее время активно развиваются новые области: фазовращатели в антеннах стандарта 5G [5,6], жидкокристаллические линзы [7,8], электронная бумага [9–11], системы для детекции патогенов и контроля качества продукции [12–15].

Расширение областей применения ЖК материалов требует улучшения характеристик и повышения эффективности разрабатываемых ЖК устройств. Для улучшения характеристик используют два ключевых подхода: разработку новых ЖК материалов и модификацию матрицы с помощью наноразмерных частиц. При этом второй подход активно развивается последние десятилетия [1,2,16–26].

Анализ литературных данных показывает, что влияние наночастиц на свойства ЖК композитов существенно зависит от их природы. Допирование наночастицами оксидов металлов ($BaTiO_3$, Fe_2O_3 и т.д.) [16–22] приводит к снижению анизотропии показателя преломления на 10–25%, увеличению порогового напряжения Фредерикса на 5–9%, а также к сокращению температурного диапазона нематической мезофазы. В отличие от этого добавление золотых наночастиц [1,23–25] и квантовых точек (CdSe, CdS:Mn и т.д.) [2,26–28] оказывает положительное влияние на характеристики ЖК системы. Наночастицы незначительно сокращают температурный диапазон нематической мезофазы (на 1–2 K), увеличивают анизотропию показателя преломления на 2−7% для золотых наночастиц и на 5−10% для квантовых точек, а также снижают пороговое напряжение Фредерикса на 5−20%. Наночастицы золота представляют больший интерес благодаря более экологичному процессу синтеза. Несмотря на положительный эффект, большинство исследований проводится в ограниченных спектральных и температурных диапазонах, что требует дальнейшего изучения для более глубокого понимания взаимодействия наночастиц с ЖК матрицей [1,2,16–28]. Влияние наночастиц на электрооптические характеристики ЖК систем активно исследуется в последние годы, подобные эффекты были описаны в ряде работ. Например, при добавлении золотых наночастиц в ЖК матрицу приводит к увеличению проводимости и изменение диэлектрических свойств, что существенно влияет на пороговые характеристики и переходные процессы в таких системах [29].

При разработке новых ЖК устройств важным направлением исследований является изучение влияния наночастиц на оптические параметры в широком спектральном диапазоне, а также определение электрооптических характеристик во всем температурном диапазоне существования нематической мезофазы. Для решения этой задачи был разработан аппаратно-программный комплекс исследования электрооптических параметров жидких кристаллов, синтезированы ЖК композиты с наночастицами золота и исследовано их влияние на электрооптические параметры нематического жидкого кристалла в широком диапазоне температур и длин волн.

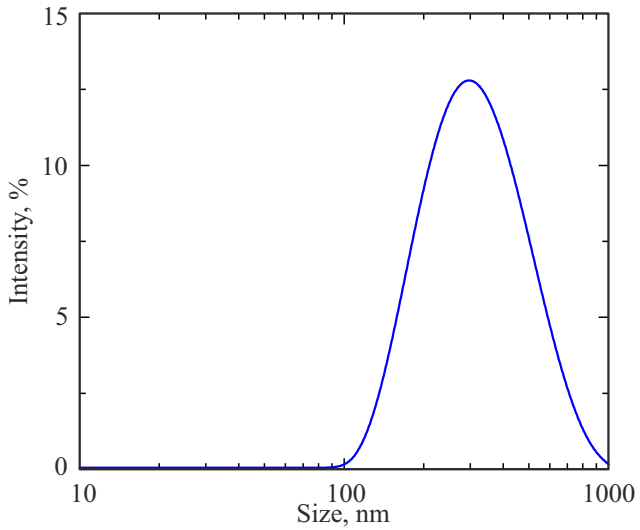

Рис. 1. Определение размера золотых наночастиц.

Материалы и методы

В качестве ЖК матрицы для исследования влияния золотых наночастиц был выбран хорошо исследованный нематический жидкий кристалл ЖК-1289, состоящий из 8CB (39 wt%), nOCB (30 wt%), эфира Демиуса (28 wt%), эфира Грея (3 wt%) [1,2,28]. Данная ЖК смесь характеризуется широким температурным диапазоном существования нематической мезофазы (237−337 K) и значением анизотропии показателя преломления (Δn) 0.156 при комнатной температуре и длине волны 632.8 nm. В смесь были добавлены золотые наночастицы размером 350 nm. Размер золотых наночастиц определялся методом динамического светорассеяния, на рис. 1 представлено распределение размеров золотых наночастиц.

Добавление золотых наночастиц осуществлялось путём смешивания раствора золотых наночастиц в хлороформе и нематического жидкого кристалла с последующим выпариванием растворителя. Затем отдельные ячейки из стекла с нанесённым тонкоплёночным покрытием ITO, заполнялись полученными ЖК смесями в следующих концентрациях: 0.03 и 0.003 wt%. Заполнение ячеек происходило под действием капиллярных сил в изотропной фазе ЖК-1289 ($T = 353$ K). Толщина слоя жидкого кристалла в ячейках составляла 6 μm.

Электрооптические параметры определялись с помощью разработанного аппаратно-программного комплекса [29,30]. Комплекс включает широкополосный источник излучения Ocean Insight DH-2000, спектрофотометр S3000, два скрещенных поляризатора, ЖК ячейку, располагаемую таким образом, чтобы угол между директором и разрешённым направлением каждого из поляризаторов был равен $\pm 45°$, а также генератор STM32F4, подающий синусоидальный сигнал с частотой 1 kHz и амплитудой от 0 до 20 V. Температура ЖК ячейки контролировалась с помощью ПИД-контроллера TCM-X107 с погрешностью задания температуры 0.01 K и стабилизацией 0.02 K.

Температуры фазовых переходов в режимах нагревания и охлаждения исследуемых образцов

Образец	$N \to Iso$	Режим
ЖК-1289	333	$T_{\text{нагрев}}$, K
ЖК-1289 + ЗНЧ (0.003 wt%)	332	$T_{\text{нагрев}}$, K
ЖК-1289 + ЗНЧ (0.03 wt%)	326	$T_{\text{нагрев}}$, K
Образец	$N \to Iso$	
ЖК-1289	332	$T_{\text{охлаждение}}$, K
ЖК-1289 + ЗНЧ (0.003 wt%)	331	$T_{\text{охлаждение}}$, K
ЖК-1289 + ЗНЧ (0.03 wt%)	325	$T_{\text{охлаждение}}$, K

Для определения разности фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами использовалось хорошо известное выражение для интенсивности света [1,28,31–33]:

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\Delta\Phi}{2},$$

где I — интенсивность прошедшего пучка, I_0 — максимальная интенсивность, $\Delta\Phi$ — фазовая задержка между обыкновенным и необыкновенным лучами.

Согласно выражению вольт-контрастная характеристика представляет собой зависимость с чередующимися минимумами и максимумами при $\Delta\Phi = 2\pi k$ и $\Delta\Phi = 2\pi k + \pi$ соответственно.

Результаты и обсуждение

Термограмма, представленная на рис. 2, *a*, показывает, что температура просветления для чистой нематической смеси ЖК-1289 соответствует литературным данным. Добавление наночастиц приводит к смещению температуры просветления в сторону уменьшения диапазона существования нематической мезофазы как показано на рис. 2, *b*.

Анализ полученных данных показывает, что при низкой концентрации (0.003 wt%) температура фазового перехода смещается на 1 K. С увеличением концентрации до 0.03 wt% влияние на температуру просветления становится более выраженным, что приводит к смещению температуры фазового перехода на 7 K. Полученные значения температуры фазового перехода из нематической мезофазы в изотропную и обратно приведены в таблице. Изменение температуры фазового перехода связано с тем, что размер золотых наночастиц (ЗНЧ) значительно больше, чем у молекул нематической жидкости ЖК-1289, что влияет на диполь-дипольные взаимодействие и снижает упорядоченность в композитах. Это приводит к уменьшению энергии, необходимой для разрушения ЖК системы.

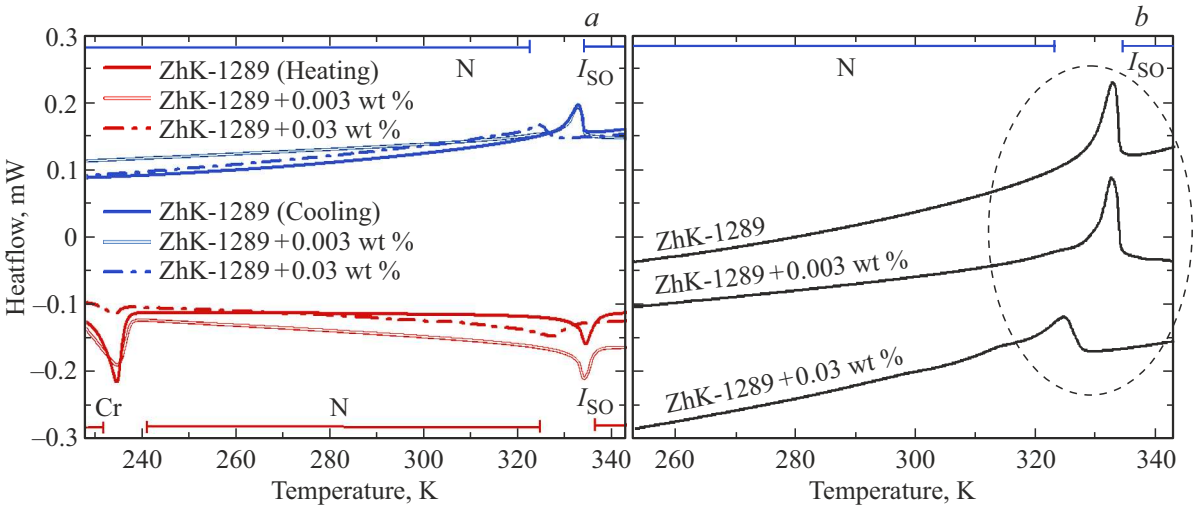

Рис. 2. Термограммы ЖК композитов с наночастицами золота.

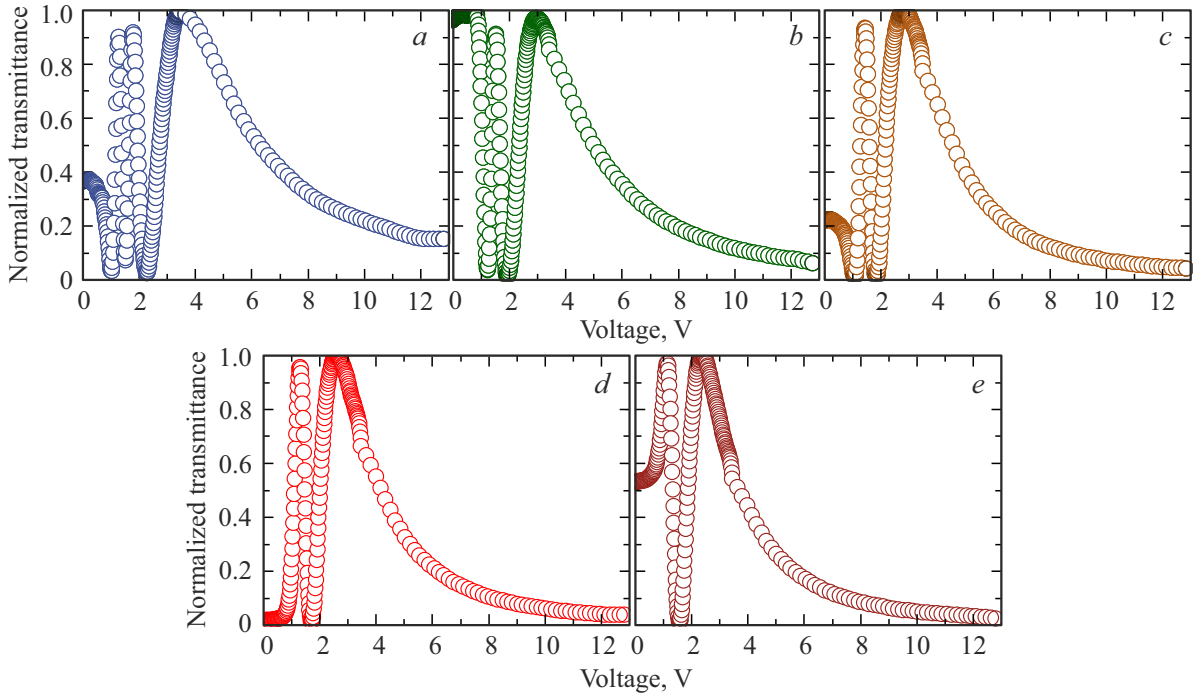

Рис. 3. Вольт-контрастные характеристики ЖК смеси ЖК-1289 с наночастицами золота (0.003 wt%) при разных длинах волн: 480 (*a*), 530 (*b*), 590 (*c*), 632.9 (*d*), 700 nm (*e*).

Анализ спектров пропускания света через исследуемый образец позволяет построить вольт-контрастные характеристики (ВКХ) для произвольных длин волн в видимом диапазоне. На рис. 3 представлены полученные ВКХ при температуре 303 K для широкого диапазона длин волн. На рисунке видно, что при переходе в длинноволновую область количество экстремумов уменьшается, что указывает на дисперсию анизотропии показателя преломления. Анализ полученных ВКХ указывает на изменение светопропускания ЖК смеси на разных длинах волн.

Максимальная задержка $\Delta\Phi$, которую можно определить с помощью вольт-контрастных кривых, связана с анизотропией показателя преломления жидкого кристалла Δn согласно известному выражению [28]:

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda}.$$

где d — толщина слоя жидкого кристалла, λ — длина волны.

Определённые значения дисперсии анизотропии показателя преломления представлены на рис. 4. Добавление

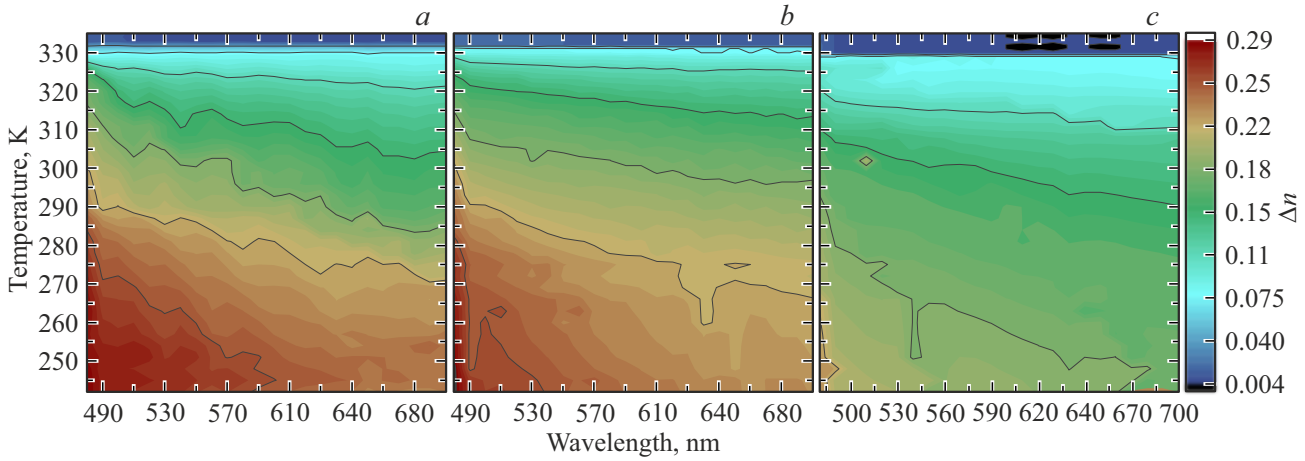

Рис. 4. Дисперсионная зависимость анизотропии показателя преломления от температуры: (*a*) ЖК-1289, (*b*) ЖК-1289 + 0.003 wt%, (*c*) ЖК-1289 + 0.03 wt%.

золотых наночастиц снижает анизотропию показателя преломления для обеих концентраций. Наибольшее влияние наночастицы оказывают в диапазоне длин волн 590–700 nm, где наблюдается максимальное снижение анизотропии показателя преломления ЖК композитов по сравнению с чистой нематической смесью. В числовом выражении снижение анизотропии показателя преломления для ЖК композита с концентрацией 0.003 wt% золотых наночастиц составляет 1.3% во всём спектральном диапазоне по сравнению с чистой нематической смесью. Увеличении концентрации до 0.03 wt% приводит к образованию агрегатов и снижению молекулярного порядка в смеси и, как следствие, к уменьшению анизотропии показателя преломления на 20%.

Одним из важнейших эксплуатационных параметров ЖК материалов наряду с анизотропией показателя преломления является рабочее напряжение, определяющее энергетическую эффективность конечного устройства. Пороговое напряжение Фредерикса определялось в точке пересечения горизонтального плато при $\Delta\Phi(U \to 0)$ и линейного участка зависимости $\Delta\Phi/\pi(U)$. На рис. 5 представлен график зависимости порогового напряжения Фредерикса жидкокристаллических композитов от температуры. Анализ экспериментальных данных по пороговому напряжению Фредерикса для исследуемых ЖК композитов выявил тенденцию к снижению этого параметра с увеличением концентрации золотых наночастиц. В частности, при концентрации 0.003 wt% наблюдается снижение порогового напряжения Фредерикса на 10%, в то время как при концентрации 0.03 wt% этот эффект становится более выраженным и снижение составляет 15%.

Данное явление связано с влиянием золотых наночастиц на электрические свойства ЖК матрицы. Золотые наночастицы способны адсорбировать свободные ионы, что приводит к изменению распределения электрического поля в композитах. Как следствие, к снижению

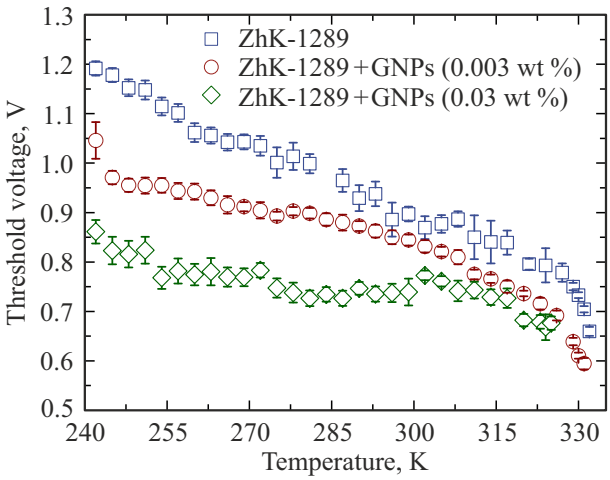

Рис. 5. Температурная зависимость порогового напряжения Фредерикса чистой нематической смеси ЖК-1289 и полученных на её основе ЖК композитов с концентрациями наночастиц 0.003 и 0.03 wt%.

числа свободных ионов, что приводит к изменению диэлектрических свойств жидких кристаллов и снижению порогового напряжения Фредерикса.

Заключение

Установлено влияние золотых наночастиц на электрооптические параметры ЖК-1289 в широком спектральном (480–700 nm) и температурном (242–335 K) диапазонах. Результаты показали, что добавление наночастиц приводит к изменению температуры фазового перехода, анизотропии показателя преломления и порогового напряжения Фредерикса.

При концентрации наночастиц 0.003 wt% температура фазового перехода снижалась на 1 K, а при 0.03 wt% —

на 7 K, что связано с изменением диполь-дипольных взаимодействий и снижением упорядоченности системы. Также зафиксировано снижение анизотропии показателя преломления, особенно в области длин волн 590–700 nm, с наибольшим эффектом при концентрации 0.03 wt%.

Кроме того, наблюдалось снижение порогового напряжения Фредерикса, особенно при концентрации 0.03 wt%, что связано с адсорбцией свободных ионов на золотых наночастицах, влияющих на электрическое поле и диэлектрические свойства матрицы. Это открывает возможности для создания более эффективных ЖК устройств с улучшенными характеристиками для дисплейных технологий, антенн и систем детектирования.

Список литературы

[1] D.N. Chausov, A.D. Kurilov, R.N. Kucherov, A.V. Simakin, S.V. Gudkov. J. Phys. Condens. Matter, **32** (39), 395102 (2020). DOI: 10.1088/1361-648X/ab966c

[2] Д.Н. Чаусов, А.Д. Курилов, В.В. Беляев. Жидк. крист. и их практич. использ., **20** (2), 6 (2020). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.2.6

[3] V.V. Belyaev, K.D. Nessemon, A.A. Belyaev. Svetotekhnika, (2), 61 (2019).

[4] V.V. Belyaev, K.D. Nessemon, A.A. Belyaev. J. Soc. Inform. Display, **20** (9), 536.542 (2019). DOI: 10.1002/jsid.766

[5] Y. Xia, A. Mouhamad, J. Yang, B. Xiong, J. Xu, Q.'Yu, M. Lu, D. Li, P. Sawa. Nano Select, **4** (8), 513 (2023). DOI: 10.1002/nano.202300057

[6] H. Kim, J.-E. Lee, S.-J. Kim, B.-K. Oh, S.-H. Han. IEEE Trans. Antennas Propag., **71** (8), 6683 (2023). DOI: 10.1109/TAP.2023.3285218

[7] J.F. Algorri, B. García-Cámara, J. Urruchi, F.J. del Pozo, D. Sánchetz-Pena. Crystals, **9** (5), 272 (2019). DOI: 10.3390/cryst9050272

[8] A. Modin, R.L. Leheny, F. Serra. Adv. Mater., **36** (4), 2310083 (2024). DOI: 10.1002/adma.202310083

[9] V. Chigrinov, A. Kudreyko, J. Sun. Crystals, **13** (8), 1283, (2023). DOI: 10.3390/cryst13081283

[10] V. Chigrinov, A. Kudreyko, J. Sun. Crystals, **12** (2), 364, (2022). DOI: 10.3390/cryst12030364

[11] A. Kudreyko, V. Chigrinov. Liquid Crystals, **49** (4), 436–441, (2022) DOI: 10.1080/02678292.2021.1975837

[12] I. Pani, S. Sil, S.K. Pal. Langmuir, **39** (3), 909 (2023). DOI: 10.1021/acs.langmuir.2c02870

[13] Y. Fu, J. Li, Y. Chen, X. Zhao, S. Chen, J. Sun, P. Liu. Proc. SPIE, Adv. Sensor Syst. Appl. XIII, **12771**, 7 (2023). DOI: 10.1117/12.2644723

[14] A. Sulfianti et al. ADMET and DMPK, **12** (1), 193–208 (2024). DOI: 10.5599/admet.2079

[15] D.S.M. Dziedzic et al. Materials, **16** (3), 1034 (2023). DOI: 10.3390/ma16031034

[16] R. Vafaei, M. Ghanbari, M. Karimi, M. Minaiyan. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **723** (1), 93 (2021). DOI: 10.1080/15421406.2021.1921100.

[17] G. Yadav, P. Roy, S. Agarwal, A. Pandey, S.K. Pal. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **680** (1), 65 (2019). DOI: 10.1080/15421406.2019.1587718

[18] R. Katiyar et al. J. Theor. Appl. Phys., **14**, 237–243, (2020) DOI: 10.1007/s40094-020-00374-5

[19] R. Katiyar, G. Pathak, A. Srivastava, J. Herman, R. Manohar. Soft Materials, **16** (2), 126–133, (2018). DOI: 10.1080/1539445X.2018.1436562

[20] F.P. Pandey, A. Das, R. Basu, R.K. Verma. Liq. Cryst., **47** (7), 1025 (2020). DOI: 10.1080/02678292.2020.1758464

[21] B.P.R. Pati, P.K. Srivastava, K. Pathak, S.K. Chaturvedi. J. Mol. Liq., **325**, 115130 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115130

[22] U. Singh, R. Dhar, R. Dabrowski, M. Pandey. Liq. Cryst., **41** (7), 953 (2014). DOI: 10.1080/02678292.2014.909139

[23] C.J. Hsu, T.Y. Tsai, W.J. Yeh, Y.C. Liu. Crystals, **7** (10), 287 (2017). DOI: 10.3390/cryst7100287

[23] M. Mishra, S. Barman, D. Mandal, S. Roy, S. Basu. Liq. Cryst., **42** (11), 1580 (2015). DOI: 10.1080/02678292.2015.1051863

[24] L.A. Abdullah, S. Farooq, N. Ahmad, M. Ibrahim, S. Rauf, K. Mahmood. J. Opt., **52** (4), 1 (2023). DOI: 10.1007/s12596-023-00981-9

[25] U.B. Singh, R. Dhar, A.S. Pandey, S. Kumar, R. Dabrowski, M.B. Pandey. AIP Adv., **4** (11), 117112 (2014). DOI: 10.1063/1.4902658

[26] J. Kumar, A. Singh, N. Sharma, M. Rawat. Macromol. Symp., **357** (1), 47 (2015). DOI: 10.1002/masy.201500001

[27] A. Roy, M.K. Bera, R. Sharma, A. Saha. Appl. Phys. A, **124** (3), 237 (2018). DOI: 10.1007/s00339-018-1617-y

[28] A.D. Kurilov, D.N. Chausov, V.V. Osipova, D.O. Sagdeev, I.S. Chekulaev, R.N. Kucherov, Y.G. Galyametdinov. Soft Matter, **19** (11), 2110 (2023). DOI: 10.1039/d3sm00172h

[29] И.С. Чекулаев, Н.С. Паращук, А.Д. Курилов, А.Е. Трубин, Т.А. Буланова, В.А. Буланов, М.К. Кузьмин, Д.Н. Чаусов. Инж. физика, (10), 11 (2024). DOI: 10.34920/engphys.2024.10.11

[30] Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 202368839. Российская Федерация Программа для автоматического измерения и расчёта электрооптических параметров жидкокристаллических материалов/ Паращук Н.С., Чекулаев И.С., Курилов А.Д., Чаусов Д.Н., Беляев В.В., Усачев В.В., заявитель и правообладатель Москва, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования „Государственный университет просвещения“ 2023687917; заявл. 15.12.2023; опубл. 21.12.2023.

[31] C.Y. Kuo, A.V. Emelyanenko, S.C. Hung, W.C. Chen, C.Y. Liu. Polymer Journal, **56** (5), 541–551 (2024). DOI: 10.1038/s41428-023-00879-1

[32] Y. Garbovskiy, A.V. Emelyanenko, A. Glushchenko. CLEO: QELS_Fundamental Science. (2021). DOI: 10.1364/CLEO_AT.2021.JTh3A.14

[33] S.M. Kelly, M. O'Neill. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices, **7**, 1–66 (2001). DOI: 10.1016/B978-012513745-4/50057-3