

УДК 544.773.4

ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ В СУСПЕНЗИЯХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

© 2009 г. Л. А. Долгов*, Н. И. Лебовка**, О. В. Ярощук*

*Институт физики Национальной академии наук Украины
Украина, 03028 Киев, проспект Науки, 46

**Институт биокolloидной химии Национальной академии наук Украины
Украина, 252680 Киев, проспект Вернадского, 42

Поступила в редакцию 30.08.2008 г.

Исследованы электрооптический отклик и микроструктура дисперсий многостенных углеродных нанотрубок в нематическом жидком кристалле (ЖК) N-(4-этоксипензилиден)-4-*n*-бутиланилине. В ориентированных слоях таких суспензий обнаружен нереверсивный отклик на приложенное электрическое поле (электрооптическая память). Суть данного эффекта состоит в том, что после приложения и последующего снятия поля оптическое пропускание слоя суспензии, помещенного между двумя скрещенными поляризаторами, существенно возрастает по сравнению с начальным значением, характерным для гомеотропной ориентации ЖК. Эффективность электрооптической памяти немонотонно зависит от концентрации нанотрубок в суспензии $c_{УНТ}$, достигая максимума при $c_{УНТ} = 0.02\text{--}0.05$ мас. %. Показано, что память суспензий обусловлена неполной релаксацией молекул ЖК из планарного в исходное гомеотропное состояние после снятия электрического поля. Предложена и обоснована модель, согласно которой планарное состояние ЖК стабилизируется сетью нанотрубок, формирующейся при дроблении их агрегатов под действием электрогидродинамических потоков. Обнаруженный эффект памяти является достаточно общим: он реализован в суспензиях углеродных нанотрубок на основе других ЖК, в которых развиваются электрогидродинамические неустойчивости.

1. ВВЕДЕНИЕ

Введение в органические вещества наночастиц позволяет радикально расширить диапазон механических, диэлектрических, магнитных и оптических характеристик таких материалов [1, 2]. В последнее время все большее внимание уделяется исследованию композитов на основе анизотропных дисперсионных сред, в первую очередь, жидких кристаллов (ЖК). Еще в 70-тые годы прошлого века де Жен с сотрудниками предложили добавлять в ЖК ферромагнитные частицы для повышения его магнитной восприимчивости [3]. Впоследствии были исследованы ЖК-суспензии магнитных [4, 5], диэлектрических [6, 7], металлических [8] и сегнетоэлектрических [9] наночастиц. Небольшие дозы таких частиц, не нарушая ориентационной упорядоченности ЖК-слоев, существенно модифицируют их вязкоупругие, диэлектрические, оптические, электро- и магнитооптические свойства.

Углеродные нанотрубки (УНТ) в силу ряда причин занимают особое место среди наполнителей ЖК. УНТ характеризуются очень большим отношением длины к диаметру (оно достигает величины 10^3 и выше), вследствие чего такие объекты могут идеально встраиваться в ЖК-матрицу, копируя ее ориентацию. Кроме того, обладая ярко выраженной анизотропией физических свойств, УНТ могут

сильно влиять на анизотропию свойств ЖК-матрицы, в которой они диспергированы.

Нематический ЖК оказался идеальной матрицей для получения высокодисперсных ориентационно упорядоченных ансамблей нанотрубок [10] с возможностью управления их ориентацией с помощью внешних полей [10, 11]. Весьма интересным представляется формирование сильно анизотропных агрегатов УНТ в нематическом ЖК, а также их дрейф в электрическом поле [12, 13]. С другой стороны, оказалось возможным использование упорядоченных слоев УНТ для ориентации ЖК [14, 15]. Кроме того, введение нанотрубок в объем жидкого кристалла позволяет понизить управляющее напряжение и времена отклика ЖК-дисплеев, ослабить ухудшающие работу таких дисплеев поверхностные поляризационные эффекты и обратные потоки [16, 17]. Таким образом, изучение электрооптических эффектов суспензий УНТ в ЖК, особенностей структурообразования и межфазного взаимодействия в таких системах вызывает большой научный и прикладной интерес.

Целью данной работы является изучение взаимосвязи и взаимовлияния структуры и электрооптического отклика суспензий УНТ в ЖК. В качестве базисной анизотропной дисперсионной среды для изучения этой проблемы мы использовали не-

матик N-(4-этоксипбензилиден)-4-*n*-бутиланилин (ЭББА). Этот ЖК обладает отрицательной диэлектрической анизотропией, что, наряду с присутствием достаточного числа ионов, является необходимым условием образования интенсивных электрогидродинамических (ЭГД) потоков [18]. В работе показано, что высокоэффективные ЭГД-потоки, реализующиеся в содержащем нанотрубки ЭББА, могут существенно модифицировать электрооптический отклик и диэлектрические свойства такой системы. В частности, они играют важную роль в реализации эффекта электрооптической памяти, обнаруженного в данной среде.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе в качестве основной дисперсионной среды использовали ЖК ЭББА (Реахим, Россия), очищенный путем многократной рекристаллизации. ЭББА проявляет нематические свойства в интервале температур 36–77.5°C, при 40°C его диэлектрическая анизотропия составляет $\Delta\epsilon = -0.13$. В качестве дополнительных применяли находящиеся в ЖК-состоянии при комнатной температуре две нематические смеси с отрицательной диэлектрической анизотропией: MLC6608 ($\Delta\epsilon = -4.2$) и MLC6609 ($\Delta\epsilon = -3.7$), а также нематик 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ) с позитивной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon = 11.7$). Данные ЖК были поставлены фирмой Merck (Германия) и использовались без предварительной очистки.

Многостенные УНТ (Спецмаш, Украина) получали методом вакуумного осаждения паров в присутствии катализатора [19]. Внешний диаметр (12–20 нм) и длину нанотрубок (около 5 мкм) оценивали методом электронной микроскопии. Удельная площадь поверхности УНТ составляла 190 м²/г, удельная электропроводность сжатого порошка вдоль оси деформации (при давлении 15 ТПа) – 10 См/см. Суспензии готовили путем смешения УНТ и ЖК с последующим ультразвуковым диспергированием в течение 5 мин. Исследовали ЖК-суспензии с содержанием УНТ 0.004, 0.02, 0.05, 0.1 и 0.5 мас. %, а также чистый ЖК.

Ориентирование ЖК-слоев проводили на стеклянных подложках с прозрачным проводящим покрытием и слоем ориентанта, в качестве которого для ЖК с негативной диэлектрической анизотропией (ЭББА, MLC6608 и MLC6609) использовали слои гомеотропно ориентирующего полиимида AL2021 корпорации JSR (Япония). Слой полиимида натирали ворсистой тканью в одном направлении для обеспечения однородной планарной ориентации ЖК при включенном электрическом поле. ЖК 5ЦБ ($\Delta\epsilon > 0$) ориентировали планарно с помощью полиимида SE150 (Nissan Chemicals, Япония) с тем, чтобы получить переориентацию в гомеотропное состояние при включении электрического поля. Из подготовленных таким способом подложек изго-

тавливали антипараллельные (антипараллельная ориентация направлений натирания) оптические ячейки толщиной 16 мкм, в которые капиллярным методом вводили исследуемые суспензии или чистый ЖК.

Присутствие УНТ в изученных в работе ЖК не влияет заметно на температурные диапазоны существования их мезофаз. Исследования образцов на основе ЭББА проводили при температуре 45°C, которая достаточно удалена как от температуры кристаллизации, так и от температуры перехода в изотропное состояние. Температуру поддерживали с точностью 0.1°C с помощью системы термостабилизации, управляемой компьютером. Образцы на основе других ЖК исследовали при комнатной температуре.

Электрооптические измерения проводили при помощи оригинальной установки, сконструированной в нашей лаборатории [20]. Образцы помещали между двумя скрещенными поляризаторами таким образом, что направление натирания подложек составляло 45° с осями поляризаторов. Измеряли интенсивность света (лазер, $\lambda = 628$ нм) на выходе из такой оптической схемы в зависимости от приложенного к образцу синусоидального электрического напряжения частотой $f = 2$ кГц. Светопропускание образца рассчитывали как отношение интенсивностей света, проходящего сквозь (I_{out}) и нормально падающего на образец (I_{in}): $T = (I_{\text{out}}/I_{\text{in}}) \times 100\%$.

Магнитооптический отклик суспензии исследовали путем измерения пропускания гомеотропно ориентированных ячеек в скрещенных поляризаторах при приложении магнитного поля. Тестирующий пучок лазерного излучения направляли по нормали к ячейке, а вектор индукции магнитного поля – перпендикулярно директору ЖК. Максимальное значение интенсивности магнитного поля составляло 5 кГс.

Структуру и ориентацию образцов контролировали посредством их наблюдения в скрещенных поляризаторах как невооруженным глазом, так и при помощи оптического поляризационного микроскопа.

Для измерения электропроводности слой дисперсии заключали между двумя горизонтальными платиновыми электродами диаметром 12 мм с межэлектродным расстоянием 0.5 мм. К такой ячейке прикладывали переменное напряжение от 0.1 до 1.2 В, величина которого была заведомо ниже порога переориентации ЖК. Частота приложенного поля составляла 1 кГц. Дополнительно проверяли, что она не попадает в частотную область диэлектрической релаксации образцов. Достаточно высокая частота позволяла избежать поляризационных эффектов на электродах и индуцированного полем асимметричного перераспределения нанотрубок между электродами [21, 22]. Электропроводность образцов σ измеряли методом регистрации

индуктивности, емкости и сопротивления прибором LCRmeter-819 (Instek, Германия). Измерения производили при температуре 45°C. На основании, по меньшей мере, 5 измерений рассчитывали среднее значение измеряемой величины.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Отклик суспензий на электрическое поле и эффект электрооптической памяти

Под действием внешнего электрического поля гомеотропно ориентированные образцы ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией переориентируются из начального гомеотропного состояния в планарное. Это сказывается на величине оптического пропускания образцов, помещенных между скрещенными поляризаторами. Типичные зависимости пропускания от величины приложенного напряжения U для образцов ЭББА–УНТ приведены на рис. 1. В данных экспериментах напряжение плавно повышали до 60 В и затем понижали до 0 В. Наблюдаемая зависимость $T(U)$ имеет осциллирующий характер, что связано с нарастанием набега фазы существенно большим, чем $\pi/2$, при переориентации ЖК под действием внешнего поля. Насыщение кривой $T(U)$ наблюдается при достаточно больших полях, когда возможна переориентация не только объема, но и приповерхностной области ЖК, формирующейся вблизи подложки. Для чистого ЖК, а также для образцов с малым содержанием УНТ ($c_{\text{УНТ}} < 0.01$ мас. %) наблюдается реверсивный отклик с небольшим гистерезисом (рис. 1а), который, как правило, связывают с формированием на подложках адсорбционных ионных слоев [16].

При повышении концентрации наночастиц изменяется форма кривой $T(U)$. Прежде всего, осцилляции пропускания для кривой, соответствующей уменьшению напряжения, проявляются менее четко. Кроме того, при снятии электрического поля пропускание образца T_m существенно больше, чем начальное T_0 перед приложением поля (рис. 1б, 1в). Таким образом, проявляется эффект электрооптической памяти, который будем характеризовать параметром

$$M = \frac{T_m - T_0}{T_{\max} - T_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где $T_{\max}$ – максимальное значение светопропускания (см. рис. 1а).

Зависимость величины параметра памяти M от концентрации УНТ в суспензии $c_{\text{УНТ}}$ имеет немонотонный характер: сначала M резко возрастает при увеличении $c_{\text{УНТ}}$, достигает максимального значения при $c_{\text{УНТ}} = 0.02\text{--}0.05$ мас. %, а затем постепенно уменьшается (рис. 2). Причина резкого роста $M(c_{\text{УНТ}})$ обсуждается ниже, а спад, по-видимому, связан с уменьшением эффективного напряжения, приложенного к слою суспензии, за счет существен-

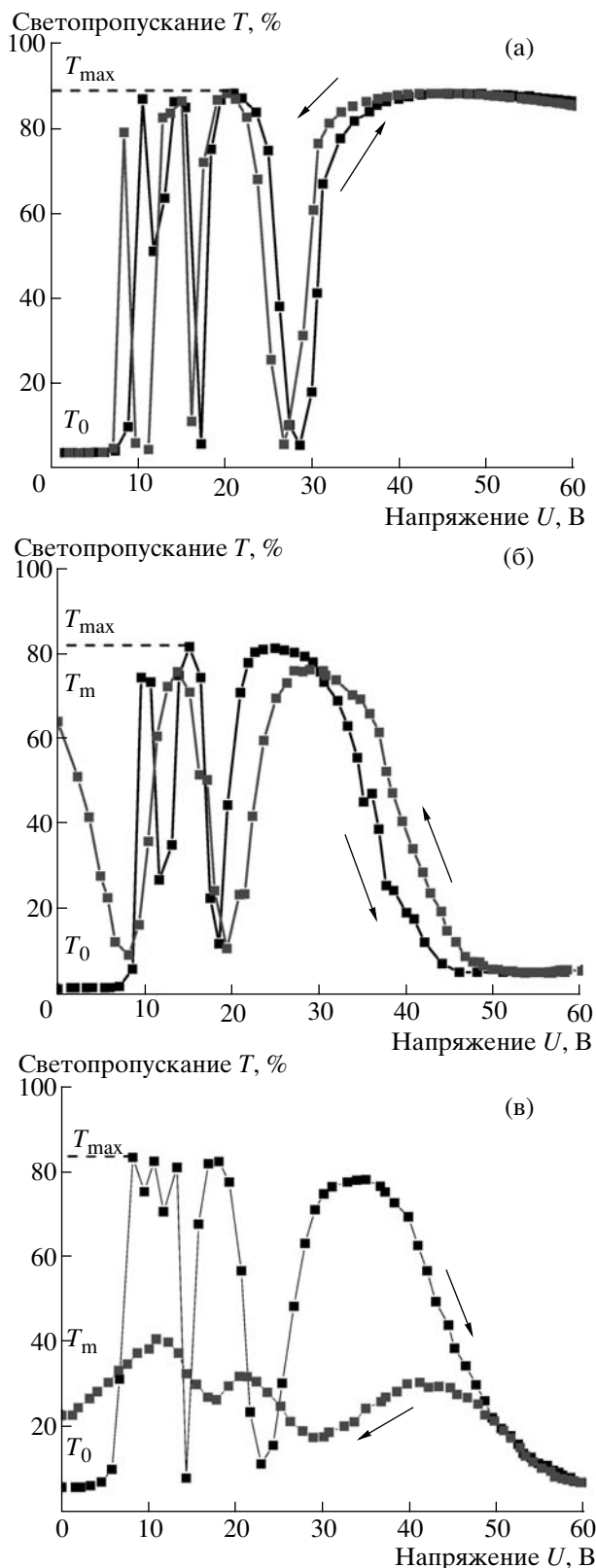


Рис. 1. Зависимости светопропускания T от напряжения U для суспензий УНТ в ЭББА при концентрациях УНТ: (а) – 0, (б) – 0.05, (в) – 0.1 мас. %. Стрелки указывают на возрастание и падение напряжения.

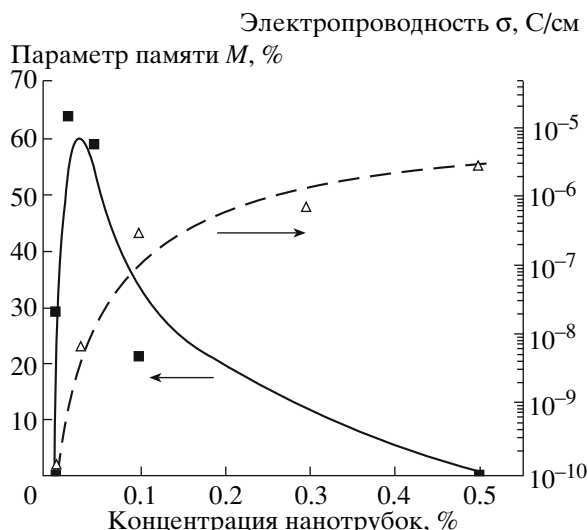


Рис. 2. Зависимости параметра памяти M и проводимости σ суспензий УНТ в ЭББА от концентрации УНТ.

ного увеличения проводимости образца при больших концентрациях УНТ.

Эффективность памяти зависит от величины приложенного напряжения и времени его воздействия τ (рис. 3). При уменьшении напряжения время формирования состояния с памятью увеличивается. Величина τ составляет примерно 60 с при 50 В и 270 с при 20 В. При напряжениях, меньших 10 В, эффект электрооптической памяти не наблюдается, т.е. отклик системы на приложенное напряжение является полностью реверсивным.

На рис. 4 представлены фотографии ячеек, помещенных между скрещенными поляризаторами и заполненных чистым ЖК (а, в, д) и суспензией УНТ в ЖК ($c_{\text{УНТ}} = 0.05$ мас. %) (б, г, е) перед включением поля (а, б), в поле 60 В (в, г) и после выключения поля (д, е). Для чистого ЖК наблюдаются однородное переключение из начального (гомеотропного) состояния в планарное при включении электрического поля и возвращение в начальное состояние после снятия поля (аналогично ведет себя ЖК с малым содержанием УНТ (<0.01 мас. %)). В случае суспензий возникает планарное ориентационно неоднородное состояние, которое при выключении поля не полностью релаксирует в начальное гомеотропное состояние, что обуславливает высокое остаточное пропускание ячейки, т.е. эффект электрооптической памяти.

Отметим, что память можно частично или полностью “стереть” путем приложения к образцу механического напряжения, электрического напряжения низкой частоты ($f = 10\text{--}50$ Гц, $U > 30$ В) или перевода ЖК композита в кристаллическое или изо-

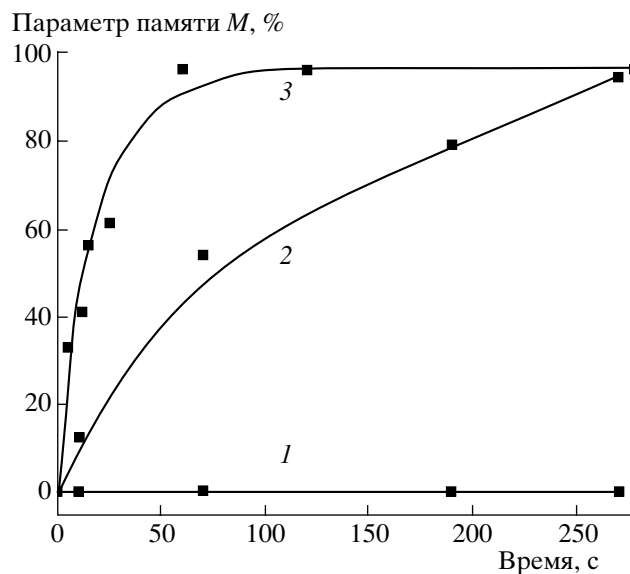


Рис. 3. Зависимости параметра памяти M от времени воздействия на суспензию УНТ в ЭББА ($c_{\text{УНТ}} = 0.02$ мас. %) электрического поля ($f = 2$ кГц) напряженностью 10 (1), 20 (2) и 50 В (3).

тропное состояние с последующим возвращением в мезофазу.

3.2. Электропроводность композитов

Зависимость электропроводности σ от концентрации нанотрубок представлена на рис. 2. На монотонно возрастающей кривой $\sigma(c_{\text{УНТ}})$ можно выделить два участка. На начальном участке наблюдается резкий рост электропроводности, скорость роста резко замедляется при достижении концентрации 0.03–0.05 мас. %. Такое поведение объясняется достижением порога электрической перколяции, когда УНТ образуют связную сетчатую структуру, пронизывающую слой ЖК от одного электрода до другого. Поскольку УНТ характеризуются высокой проводимостью в направлении своей оси, образовавшаяся сетка становится основным каналом протекания тока. При этом в масштабах одной УНТ реализуется высокоэффективный, характерный для УНТ перенос заряда, тогда как перенос заряда от одной нанотрубки к другой, предположительно, реализуется по прыжковому механизму [22, 23].

3.3. Макро- и микроструктура композитов

Известно, что структура суспензий УНТ в ЖК зависит от методики приготовления суспензии, характеристик УНТ, функционализации их поверхности, концентрации УНТ в суспензии, вязкоупругих и ориентационных характеристик ЖК, а также наличия внешних полей [11, 12, 16, 17, 23].

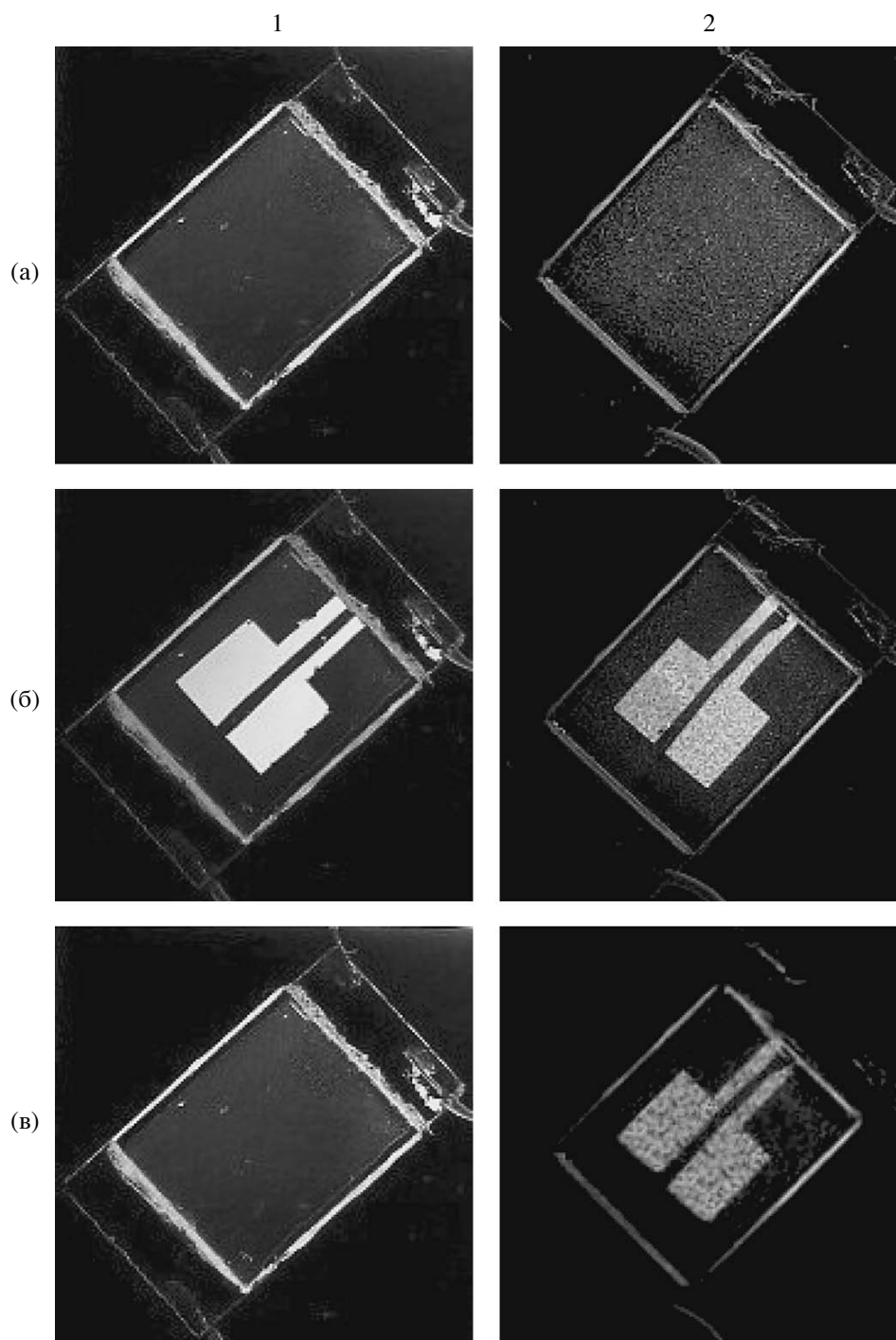


Рис. 4. Фотографии помещенных между скрещенными поляризаторами ячеек, которые заполнены чистым ЖК ЭББА (колонка 1) и суспензией УНТ в ЭББА ($c_{\text{УНТ}} = 0.02$ мас. %) (колонка 2): (а) – перед включением поля, (б) – в поле ($U = 60$ В, $f = 2$ кГц), (в) – после выключения поля. Напряжение прикладывали к прямоугольным областям посередине образца в течение 1 мин.

УНТ характеризуются высокой склонностью к агрегации, эффективность которой зависит от перечисленных выше факторов. Большие агрегаты хорошо видны в поляризационный микроскоп (рис. 5).

Размеры агрегатов растут с концентрацией УНТ, достигая десятков и даже сотен микрон. При малом содержании нанотрубок ($c_{\text{УНТ}} < 0.02$ мас. %) наблюдаются отдельные агрегаты, которые при увеличе-

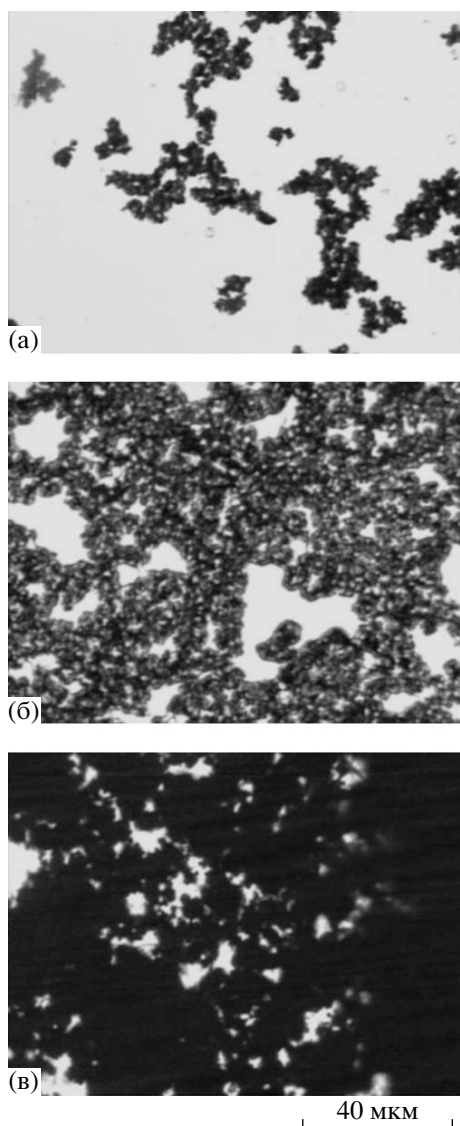


Рис. 5. Микрофотографии структуры суспензий УНТ в ЭББА с разным содержанием УНТ: (а) – 0.05, (б) – 0.1, (в) – 0.5 мас. %. Состояние до включения поля.

нии концентрации УНТ связываются друг с другом, образуя развитую сетчатую структуру. Разумеется, в поляризационный микроскоп мы наблюдаем самые большие агрегаты. Одновременно существует высокодисперсная фаза УНТ с характерным размером, граничащим с разрешением оптического микроскопа.

Эволюция структуры суспензий УНТ–ЭББА под действием высокочастотного электрического поля ($f = 2$ кГц) существенно зависит от концентрации УНТ. В чистом ЖК ЭББА, а также в ЭББА с ничтожно малой концентрацией нанотрубок ($c_{\text{УНТ}} < 0.002$ мас. %) изначально гомеотропная ориентация (рис. 6а) трансформируется в планарную (рис. 6б) при напряжении порядка 10 В. При даль-

нейшем повышении напряжения в этих образцах развиваются ЭГД-неустойчивости классического типа. Сначала, при $U \approx 80$ В, в ЖК появляются ламинарные течения, проявляющиеся как домены Капустина–Вильямса [18] (рис. 6в). При увеличении напряжения доменная картина усложняется, а при напряжении 110–120 В она сменяется картиной “кипения” ЖК, свидетельствующей о развитии турбулентных потоков (рис. 6г). При выключении электрического поля система возвращается в начальное состояние (рис. 6д).

В образцах с большей концентрацией УНТ (0.02–0.05 мас. %) развитие ЭГД-неустойчивостей является иным. Сначала, при $U \approx 10$ В происходит переход из гомеотропной в планарную ориентацию (рис. 7а, 7б). Но уже при этом напряжении вблизи агрегатов УНТ появляются турбулентные ЭГД-потоки. При повышении напряжения области ЭГД-возмущений расширяются (рис. 7в), сливаются и при $U > 40$ В захватывают весь объем образца. При этом в некоторых местах образца можно наблюдать домены Капустина–Вильямса, хотя регулярная структура такого типа не проявляется. Из рис. 7 видно, что ЭГД-стимулированное “кипение” ЖК приводит к дроблению агрегатов и эффективному диспергированию УНТ. После снятия поля ЖК в таких образцах продолжает оставаться в неориентированном планарном состоянии, демонстрирующем шлирен-текстуру при наблюдении в поляризационный микроскоп (рис. 7г). Наличие такой текстуры обуславливает остаточное пропускание T_m или эффект памяти.

В образцах с еще большей концентрацией нанотрубок ($c_{\text{УНТ}} > 0.1$ мас. %) также наблюдаются ЭГД-неустойчивости, однако они не оказывают существенного разрушающего действия на ЖК-агрегаты. Причина этого обсуждается ниже. В таких средах параллельно с низкой эффективностью ЭГД-диспергирования наблюдается гораздо более слабое удерживание планарной ориентации после снятия поля: шлирен-текстура возникает только в небольших, малочисленных доменах, тогда как в остальных областях ячейки детектируется гомеотропная ориентация.

Отметим, что природа наблюдаемого эффекта ЭГД-диспергирования нанотрубок в ЖК-средах существенно отличается от природы исследованного ранее дробления агрегатов вследствие поляризации УНТ и действия диэлектрорфоретических сил [12, 13]. Описанный нами эффект диспергирования сильнее и наблюдается исключительно в суспензиях с выраженными ЭГД-процессами.

3.4. Эффект ЭГД диспергирования и механизм электрооптической памяти

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о существовании прямой связи между

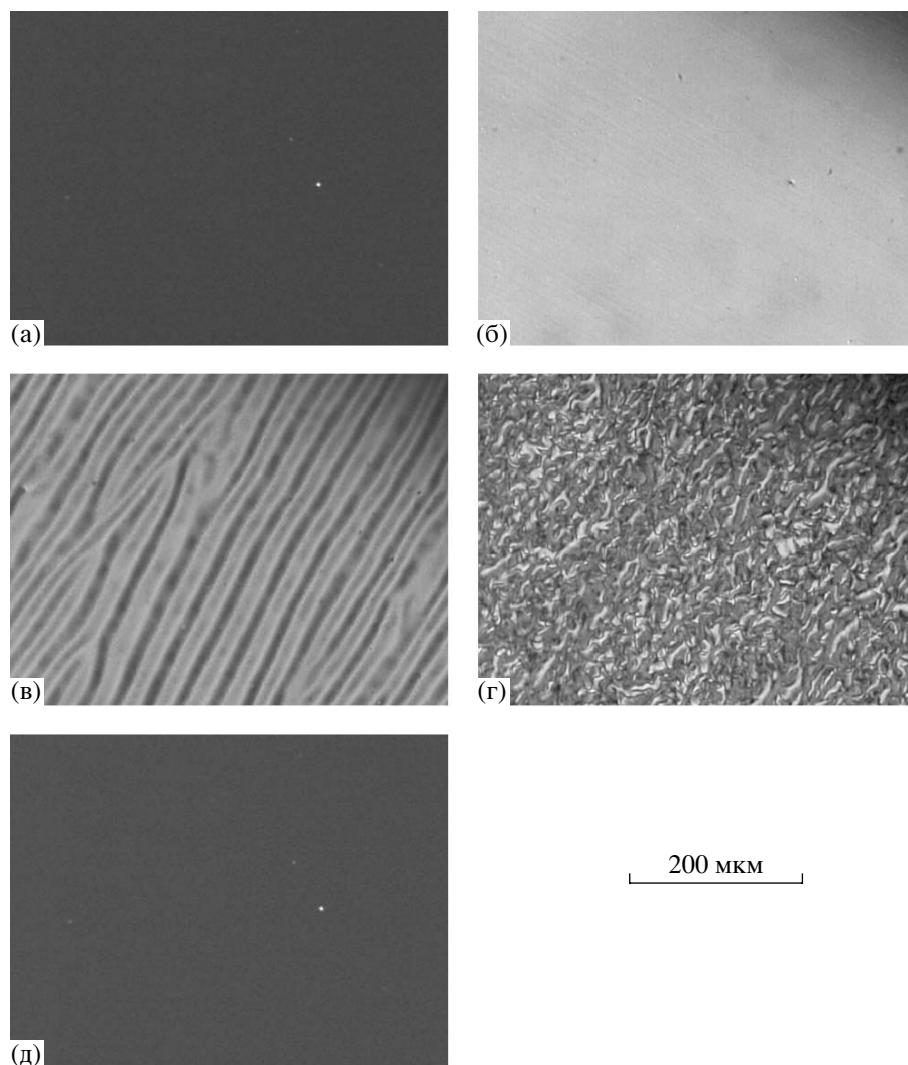


Рис. 6. Микрофотографии, демонстрирующие изменение структуры сильно разбавленных суспензий УНТ в ЭББА ($c_{\text{УНТ}} = 0.001$ мас. %) под действием электрического поля ($f = 2$ кГц): (а) – перед включением поля, (б) – $U = 10$ В, $t = 1$ с, (в) – $U = 80$ В, $t = 5$ с, (г) – $U = 110$ В, $t = 5$ с, (д) – после выключения поля. t – время воздействия. Ячейки размещены в скрещенных поляризаторах, так что направление натирания составляет угол 45° с осями поляризаторов.

эффектом электрооптической памяти и явлением стабилизации хаотической планарной ориентации, наблюдаемой в суспензиях УНТ в ЖК после выключения внешнего электрического поля.

Одной из причин такой стабилизации может быть пространственный дрейф углеродных УНТ к электродам и их адсорбция на ориентирующих слоях под влиянием внешнего электрического поля. Адсорбированные слои УНТ могут экранировать гомеотропно ориентирующее действие ориентанта. Вследствие этого после снятия ориентирующего поля действие ориентанта может ослабляться или исчезать, и ЖК-ячейка не будет возвращаться в изначальное гомеотропное состояние. Однако такой механизм маловероятен в силу нескольких причин. Во-первых, адсорбция УНТ на поверхности подложек должна приводить к частичному очищению

слоя ЖК от ионов, а следовательно, к уменьшению электрической проводимости образцов. В то же время, мы зарегистрировали существенное (почти на порядок) увеличение проводимости системы ЭББА–УНТ после приложения поля. Во-вторых, этому противоречит следующий эксперимент. УНТ были намеренно нанесены на гомеотропно ориентирующий слой путем центрифугирования их суспензии в толуоле. Оказалось, что осажденные на поверхность УНТ не влияют существенно на гомеотропную ориентацию ЖК даже в областях их максимального скопления.

Другой, и более вероятной, причиной возникновения состояния памяти может быть формирование связанной трехмерной сетки УНТ в ЖК, подобно тому, как это имеет место в ЖК, наполненных наночастицами других типов. Известно, что такая сетка

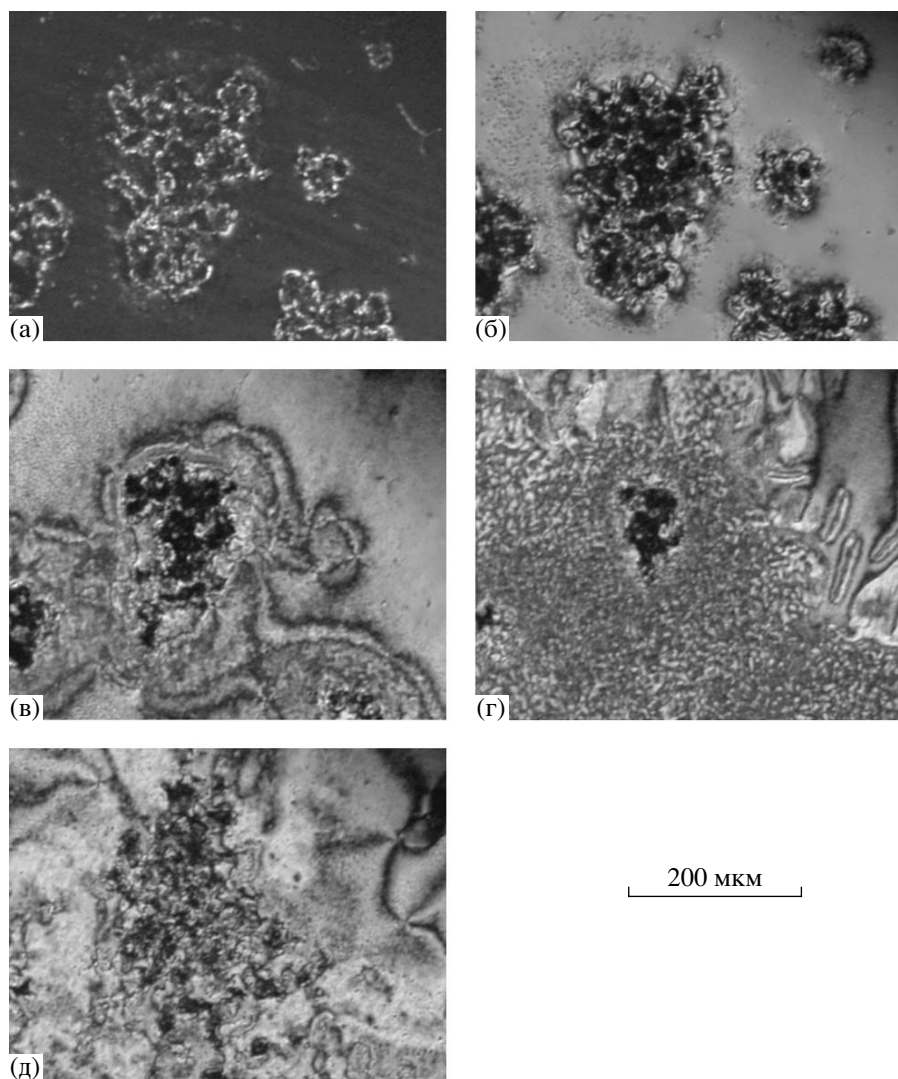


Рис. 7. Микрофотографии, демонстрирующие изменение структуры суспензий УНТ в ЭББА ($c_{\text{УНТ}} = 0.05$ мас. %) под действием электрического поля ($f = 2$ кГц): (а) – перед включением поля, (б) – $U = 10$ В, $t = 5$ с, (в) – $U = 10$ В, $t = 300$ с, (г) – $U = 40$ В, $t = 3$ с, (д) – после выключения поля. t – время воздействия. Ячейки размещены в скрещенных поляризаторах, так что направление натирания составляет угол 45° с осями поляризаторов.

может стабилизировать ориентированные состояния ЖК и, как следствие, приводить к эффекту памяти. Наиболее детально такой механизм памяти был исследован для суспензий аэросила в ЖК [6, 24, 25]. Наночастицы аэросила, взаимодействуя между собой посредством поверхностных силанольных (Si–OH) групп, образуют водородные связи. При этом в диспергирующей матрице ЖК формируется разветвленная сетка из частиц аэросила. В переориентацию ЖК в электрическом поле вовлекаются агрегаты аэросила, при этом разрываются слабые водородные связи между ними и сетка аэросила разрушается. Вместо нее в ориентированном состоянии ЖК формируется новая сетка, стабилизирующая новое ориентационное ЖК-состояние. Подобный механизм может осуществляться и в жидкокристаллических суспензиях УНТ.

О формировании связанной сетки в суспензиях УНТ–ЭББА свидетельствует перколяционное поведение проводимости (рис. 5). Сравнивая ход кривых $M(c_{\text{УНТ}})$ и $\sigma(c_{\text{УНТ}})$, можно видеть, что эффект электрооптической памяти проявляется при концентрациях УНТ, превышающих порог перколяции (>0.05 мас. %).

Формирование больших связанных агрегатов можно наблюдать и на микрофотографиях (рис. 6). Динамика структурообразования УНТ в ЖК-матрице при включении электрического поля может быть достаточно сложной, но, в отличие от аэросила, не сводится к простому разрыву связей между фрагментами такой сетки при переориентации ЖК. При напряжении 10 В уже происходит эффективная переориентация молекул ЖК в электрическом поле (рис. 1 и рис. 7б), однако эффект памяти при этом

напряжении еще не наблюдается. Он появляется при больших напряжениях, когда развиваются ЭГД-потоки и происходит дробление больших агрегатов. Последний эффект, который мы называем эффектом ЭГД-диспергирования, вносит очень важный (и, по-видимому, решающий) вклад в реструктуризацию сетки УНТ, стабилизирующей планарное состояние ЖК. Новая сетка состоит из агрегатов УНТ меньшего размера и, очевидно, является более разветвленной и связной, чем исходная. Усиление связности подтверждается наблюдаемым увеличением электропроводности образцов (более чем на порядок) после их переключения в режим ЭГД-неустойчивости и последующего формирования состояния памяти.

О важной роли ЭГД-неустойчивостей в развитии эффекта памяти свидетельствуют и эксперименты с магнитным полем. Показано, что под действием магнитного поля с индукцией $H = 5$ кГс объемная часть ЖК эффективно переориентируется в планарное состояние. В то же время кривая $T(H)$ демонстрирует реверсивность. Мы полагаем, что отсутствие эффекта памяти при магнитной переориентации ЖК связано с отсутствием конвекционных потоков, запускающих механизм памяти.

Таким образом, состояние памяти формируется не просто при переориентации ЖК, а при развитии в системе конвекционных потоков, разрушающих старую сильно агрегированную структуру УНТ. Эффект ЭГД-стимулированной реструктуризации коллоидной системы приводит к формированию сетки с большим числом связей, состоящей из мелких агрегатов УНТ. В свою очередь, эта сетка может стабилизировать планарное состояние ЖК, сформированное в электрическом поле, что и объясняет возникновение эффекта электрооптической памяти в исследованных анизотропных суспензиях.

Вполне возможно, что ЭГД-диспергирование УНТ для наблюдения эффекта памяти необходимо только в случае нанотрубок с нефункционализированной поверхностью. В некоторых других случаях, например, в случае УНТ с гидрофобизированной поверхностью их высокодисперсная связная структура будет формироваться и без дополнительного влияния ЭГД-потоков. Однако такая структура может оказаться недостаточно прочной для уравнивания сил сцепления и стабилизации планарного состояния ЖК. Исследование ЖК-суспензий нанотрубок с модифицированной поверхностью будет следующим этапом этой работы.

В заключение рассмотрим, насколько общим является эффект памяти для ЖК, содержащих УНТ. Для выяснения этого мы провели эксперименты по "наведению" памяти в нематических смесях MLC6608 и MLC6609 с отрицательной диэлектрической анизотропией и в нематике 5ЦБ с $\Delta\epsilon > 0$. В случае MLC6608 и MLC6609 при $c_{УНТ} > 0.05$ мас. %, как и в случае ЖК ЭББА, наблюдается эффектив-

ная память. Интересно, что в образцах без нанотрубок ЭГД-неустойчивость не развивается. Это связано с малой концентрацией ионов в ЖК, применяемых в современных ЖК-дисплеях. При добавлении нанотрубок ЭГД-неустойчивости возникают, но, в отличие от ЭББА, локально, преимущественно в окрестности больших агрегатов УНТ. Это способствует дроблению агрегатов и запуску описанного выше механизма памяти. В случае ЖК 5ЦБ эффект памяти отсутствует как в отсутствие, так и в присутствии УНТ (0.01–0.50 мас. %). Эти факты подтверждают важную роль ЭГД-неустойчивостей в реализации эффекта памяти. С другой стороны, они свидетельствуют о большой вероятности развития такого эффекта в суспензиях ЖК–УНТ с эффективными ЭГД-потоками.

4. ВЫВОДЫ

Проведены исследования электрооптического отклика анизотропных суспензий многослойных нефункционализированных УНТ в нематическом ЖК ЭББА ($\Delta\epsilon < 0$) при переориентации последнего из начального гомеотропного состояния в планарное. Введение в ЖК нанотрубок приводит к появлению неререверсивного отклика на приложенное электрическое поле (эффекта электрооптической памяти). Этот эффект проявляется в существенном возрастании пропускания света образцами в скрещенных поляризаторах после приложения и последующего снятия электрического поля. Наблюдаемое остаточное светопропускание связано с неполным переключением ЖК-компоненты суспензии из планарной шлирен-текстуры, возникающей в электрическом поле, в начальное гомеотропное состояние.

Стабилизация шлирен-текстуры ЖК может достигаться вследствие формирования связной сетки мелких агрегатов УНТ. Важным фактором диспергирования УНТ и, следовательно, формирования такой сетки, являются ЭГД-потоки, развивающиеся в системе при приложении поля. Показано, что обнаруженный эффект памяти также проявляется для суспензий УНТ в других нематиках с $\Delta\epsilon < 0$, что свидетельствует о его достаточной распространенности.

Исследования выполнены в рамках проекта НАН Украины 10-07-Н "Оптические, электрические и структурные особенности наноразмерных гетерогенных систем углеродные нанотрубки–жидкие кристаллы". Авторы выражают благодарность А.В. Мележику за предоставление образцов нанотрубок, которые использованы в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chae H.G., Liu J., Kumar S. // Carbon nanotubes. Properties and applications / Ed. by O'Connell M.J. New York: Taylor and Francis, 2006. P. 213.

2. Dubois P., Alexandre M. // *Adv. Eng. Materials*. 2006. V. 8. P. 147.
3. Brochard F., de Gennes P.G. // *J. Phys. (Paris)*. 1970. V. 31. P. 691.
4. Chen S.-H., Amer N.M. // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 51. P. 2298.
5. Buluy O., Ouskova E., Reznikov Yu., Glushchenko A., West J., Reshetnyak V. // *J. Magnet. Magnet. Mater.* 2002. V. 252. P. 159.
6. Glushchenko A., Yaroshchuk O. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. V. 330. P. 415.
7. Boxtel M., Janssen R., Bastiaansen C., Broer D. // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. P. 838.
8. Shiraishi Y., Toshima N., Maeda K., Yoshikawa H., Xu J., Kobayashi S. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 2845.
9. Li F., Buchnev O., Cheon C.I., Glushchenko A., Reshetnyak V., Reznikov Y., Sluckin T.J., West J.L. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. P. 147801.
10. Lynch M.D., Patrick D.L. // *Nano Lett.* 2002. V. 2. P. 1197.
11. Dierking I., Scalia G., Moralez P., LeClere D. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 865; *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 044309.
12. Jeong S.J., Park K.A., Jeong S.H., Jeong H.J., An K.H., Nah C.W., Pribat D., Lee S.H., Lee S.Y.H. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 2178.
13. Srivastava A.K., Jeong S.J., Lee M.-H., Lee S.H., Jeong S.H., Lee Y.H. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 043503.
14. Russel M., Oh S., LaRue I., Zhou O., Samulski E. // *Thin Solid Films*. 2006. V. 509. P. 53.
15. Васильев П.Я., Каманина Н.В. // *Письма в ЖТФ*. 2007. Т. 33. С. 8.
16. Lee W., Wang C.-Yu., Shih Yu.-C. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 513.
17. Baik I.-S., Jeon S.Y., Lee S.H., Park K.A., Jeong S.H., An K.H., Lee Y.H. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 263110.
18. Блинов Л. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
19. Melezhyk A., Sementsov Yu., Yanchenko V. // *Appl. Chem.* 2005. Т. 78. С. 938.
20. Kovalchuk O., Zakrevska S., Yaroshchuk O., Maschke U. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A*. 2001. V. 368. P. 129.
21. Liu L., Yang Y., Zhang Y. // *Physica E*. 2004. V. 24. P. 343.
22. Kovalchuk A., Dolgov L., Yaroshchuk O. // *Semicond. Phys. Quant. Electronics Optoelectronics*. 2008. V. 11. P. 337.
23. Lisetski L., Lebovka N., Sidletskiy O.Ts., Panikarskaya V.D., Kasian N.A., Kositsyn S.S., Lisunova M.O., Melezhyk O.V. // *Funct. Mater.* 2007. V. 14. P. 233.
24. Kreuzer M., Tschudi T., Eidenschink R. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1992. V. 223. P. 219.
25. Glushchenko A., Kresse H., Reshetnyak V., Reznikov Yu., Yaroshchuk O. // *Liq. Cryst.* 1997. V. 23. P. 241.