НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

ТОМИЛКО СЕРГІЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ

УДК: 532.738; 548-14

ДІЕЛЕКТРИЧНІ, ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ РІДКИХ КРИСТАЛІВ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

01.04.15 - фізика молекулярних та рідких кристалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики Національної академії наук України

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук
Ярощук Олег Васильович
Інститут фізики НАН України,
старший науковий співробітник
відділу фізики кристалів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Лисецький Лонгін Миколайович
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу наноструктурних матеріалів

доктор фізико-математичних наук, професор
Клепко Валерій Володимирович
Інститут хімії високомолекулярних
сполук НАН України,
завідувач відділу фізики полімерів

Захист дисертації відбудеться “ 26 ” квітня 2018 року о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д.26.159.01 при Інституті фізики НАН України за адресою: 03680, Київ, проспект Науки, 46.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту фізики НАН України.

Автореферат розіслано “ 26 ” березня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої ради Чумак О. О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останні два десятиріччя ознаменувались активними дослідженнями композитних систем на основі наночастинок (НЧ) неорганічних матеріалів, диспергованих в органічні матриці. Наповнення наночастинками значно розширює діапазон механічних, електричних, магнітних і оптичних характеристик таких органічних матеріалів [1].

Надзвичайно цікавий клас органічних дисперсійних середовищ утворюють рідкі кристали (РК) - анізотропні рідини з орієнтаційним, а часто і з трансляційним впорядкуванням молекул у певних напрямках. Ідея рідкокристалічних суспензій належить класику фізики РК Де Жену, який ще у 70 рр. XX ст. запропонував додавати до таких органічних рідин частинки феромагнітних матеріалів для підвищення їх магнітної сприйнятливості [2]. Надалі було досліджено суспензії феромагнітних [3, 4], сегнетоелектричних [5], діелектричних [6] та металічних [7] наночастинок (НЧ) у рідких кристалах. Додавання невеликої кількості таких частинок, не порушуючи орієнтаційної впорядкованості шару РК, привносить в них нові та напрочуд цікаві в'язкопружні, діелектричні, оптичні, електро - та магнітооптичні властивості.

Останнім часом у фізиці композитних систем активно використовуються вуглецевомісткі матеріали, серед яких особливою популярністю користуються вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що демонструють унікальний механічний, електричний та оптичний відгук [1*, 8]. Рідкі кристали виявилися ідеальними дисперсійними середовищами для таких наночастинок: сильно анізометричні ВНТ (аспектне відношення ≥ 1000) добре інтегруються в орієнтаційно впорядкований шар рідкого кристалу та ефективно взаємодіють з його молекулами [9]. Крім того, дисперговані ВНТ можуть легко переорієнтовуватися при переорієнтації РК в зовнішніх полях [10].

З іншого боку, ВНТ значно покращують електрооптичні характеристики РК шарів при їх використанні в індикаторах та дисплеях. Зокрема, раніше було показано, що додавання вуглецевих нанотрубок до нематичних рідких кристалів (НРК) приводить до зменшення керуючої напруги [11] та часу відгуку на зовнішнє електричне поле [12], послаблює такі небажані ефекти, як обернені потоки (back flows) та затримки зображення (image sticking) [12, 13].

Окрім зазначених вище переваг для обох компонент, поєднання НРК та ВНТ приводить до нових ефектів, зокрема ефектів електрооптичної [1*] та електромеханічної [14] пам’яті.

На початок наших досліджень переважна більшість результатів, отриманих для зразків РК–ВНТ, стосувалася розбавлених суспензій, у яких концентрація ВНТ C_{HT} не перевищувала 0,005 ваг. %. Водночас самоорганізація ВНТ в РК матрицях та вплив ВНТ на діелектричні, електрооптичні, оптичні та в’язко-пружні властивості РК шарів при зміні концентрації ВНТ в широкому концентраційному діапазоні залишалися маловивченими. Дисертаційна робота націлена на вивчення частини цих питань, а саме: впливу ВНТ на діелектричні та електрооптичні властивості РК шарів, дослідження особливостей структури таких суспензій в широкому діапазоні

концентрацій ВНТ від 10^{-5} до 3 ваг. %. Очікується, що проведені дослідження відкриють нові властивості та нові потенційні застосування таких систем, а також нові можливості для створення стабільних та відтворюваних суспензій з характеристиками, оптимізованими для конкретних застосувань. Це й зумовлює **актуальність** теми дисертаційної роботи.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дослідження проводились у відділі фізики кристалів Інституту фізики Національної академії Наук України в рамках таких наукових тем та проектів: "Самоорганізація та структурування, фізичні властивості анізотропних наноколоїдних систем на основі рідкокристалічних матриць" (2008-2012 рр., № державної реєстрації 0108U000254), "Електро-, магніто- та нелінійно-оптичні властивості нанодисперсій частинок різної природи в орієнтованих рідких кристалах" (2013-2017 рр., № державної реєстрації 0113U002482), "Полімерностабілізовані композити "рідкий кристал–наночастинки" як новітні середовища для інформаційних дисплеїв" (2009-2010 рр., № М/16-2009) програми французько-української наукової співпраці "Дніпро".

Мета роботи полягала в експериментальному вивченні структурних, діелектричних та електрооптичних властивостей суспензій ВНТ в нематичних рідких кристалах у широкому діапазоні концентрацій ВНТ (від 10^{-5} до 3 ваг. %) та у встановленні унікальних рис ВНТ як наповнювачів РК у порівнянні з уже відомими типами наповнювачів.

Для реалізації мети дисертаційної роботи було поставлено такі **завдання**:

1) дослідити структурну організацію ВНТ в НРК та її зміни зі зростанням концентрації ВНТ;

2) досягти покращення дисперсності ВНТ в НРК при підвищених концентраціях ВНТ ($C_{HT} > 10^{-3}$ ваг. %);

3) отримати діелектричні спектри суспензій НРК–ВНТ в широкому діапазоні C_{HT} (10^{-5}– 3 ваг.%) та на їх основі встановити характер змін електропровідності та діелектричної проникності композитів зі зростанням C_{HT}. З'ясувати особливості електричної перколяції в таких системах;

4) дослідити електрооптичний відгук суспензій НРК–ВНТ в широкому діапазоні концентрацій ВНТ. Вияснити механізми електрооптичної пам'яті таких композитів та оптимізувати умови для його максимальної ефективності;

5) дослідити діелектричні та структурні характеристики нематичних суспензій наночастинок алмазу, який є іншим, відмінним від ВНТ алотропом вуглецю. Порівняти отримані залежності з відповідними залежностями для композитів РК–ВНТ.

Об'єктами досліджень є як двокомпонентні композитні системи типу РК–НЧ, так і трикомпонентні системи типу РК-НЧ$_1$-НЧ$_2$ на основі нематичних або хірально-нематичних РК та НЧ різного типу: багатошарових вуглецевих нанотрубок (основний наповнювач), НЧ алмазу (НЧА), органомодифікованого лапоніту (синтетичного аналога глинистих мінералів), аеросилу (пірогенного кремнезему) та деяких інших (додаткові наповнювачі).

Предметом дослідження була мікроструктура фаз, а також діелектричні, електрооптичні та магнітооптичні характеристики, зокрема концентраційні та частотні залежності електропровідності та діелектричної проникності, залежності

світлопропускання від інтенсивності прикладеного електричного чи магнітного поля.

Методи дослідження: поляризаційна мікроскопія для дослідження особливостей мікроструктури композитів, діелектрична спектроскопія (осцилоскопічний метод) для визначення електропровідності та діелектричної проникності, електрооптичні та магнітооптичні вимірювання (залежності світлопропускання від прикладеного поля та їх використання для визначення порогів Фредерікса та керуючих напруг).

Наукова новизна роботи полягає в тому, що в ній вперше:

1. Досліджено етапи структурної самоорганізації ВНТ у композитах НРК–ВНТ при збільшенні концентрації ВНТ у максимально широкому концентраційному діапазоні ВНТ (від 10^{-5} до 3 ваг. %).

2. Виявлено двостадійний характер електричної перколяції в системі НРК–ВНТ у широкому діапазоні концентрацій ВНТ та запропоновано його пояснення в моделі “оболонка-ядро”.

3. Отримано залежність діелектричної проникності (ε') композитів НРК–ВНТ від концентрації ВНТ та виявлено одностадійний характер перколяції цієї залежності.

4. Встановлено особливості ефекту електрооптичної пам’яті в хірально-нематичних РК та запропоновано метод оптичного керування цим ефектом. На основі цих досліджень зроблено висновки щодо механізмів та умов виникнення ефекту електрооптичної пам’яті.

5. Запропоновано метод стабілізації дрібнодисперсних станів ВНТ в РК середовищах шляхом введення в них нанопластинок органомодифікованого лапоніту, що демонструє велику спорідненість із ВНТ. Показано високу ефективність такого методу у широкому діапазоні концентрацій ВНТ – включно до 0,2 ваг. %.

6. Досліджено діелектричні та структурні особливості НРК, наповнених наночастинками алмазу – відмінної від ВНТ алотропної форми вуглецю. Виявлено вагомий вклад цих частинок в ефективну діелектричну проникність композиту, а також високу ефективність зв'язування наночастинками алмазу іонів провідності рідкого кристалу.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Досліджені особливості самоорганізації ВНТ та формування їх перколяційної структури в РК матрицях дають можливість цілеспрямовано змінювати характеристики таких систем та оптимізувати їх для конкретних застосувань.

2. Висока ефективність електрооптичної пам’яті в суспензіях ВНТ в хірально-нематичних РК та можливість керування нею за допомогою світла відкриває можливості застосувань таких матеріалів в оптичних елементах пам’яті, дисплеях та ін.

3. Запропоновано унікальний метод покращення диспергації ВНТ в РК, що полягає у внесенні в суспензії нанопластинок органомодифікованого лапоніту, який

демонструє високий ступінь спорідненості з ВНТ. Таким методом можна отримувати високодисперсні стани ВНТ аж до концентрацій ВНТ C_{HT} = 0,2 ваг. %.

4. Запропоновано новий метод очищення рідких кристалів від іонних домішок та стабілізації РК шарів, що полягає в додаванні до РК наночастинок алмазу.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики НАН України у відділі фізики кристалів під керівництвом старшого наукового співробітника, кандидата фізико-математичних наук О. В. Ярощука. Внесок здобувача полягав у виготовленні експериментальних зразків, підготовці та проведенні всіх експериментів, а саме: діелектричних, електрооптичних та магнітооптичних досліджень, структурних досліджень методами мікрораманівської спектроскопії та поляризаційної оптичної мікроскопії. Дисертант брав активну участь в обговоренні поставлених завдань, інтерпретації отриманих результатів та створенні моделей виявлених ефектів, підготовці наукових статей. Здобувач регулярно виступав з доповідями на профільних конференціях та школах-семінарах.

Апробація результатів дисертації була проведена шляхом представлення матеріалів роботи на таких міжнародних наукових конференціях та школах: 10-й Європейській конференції з рідких кристалів (Кольмар, Ельзас, Франція, 2009); 20-й Європейській конференції з алмазоподібних матеріалів, вуглецевих нанотрубок та нітридів (Афіни, Греція, 2009); 13-й Міжнародній конференції з оптики рідких кристалів (Еріче, Італія, 2009); 19-й та 20-й Міжнародній школі-семінарі ім. Галини Пучковської: Спектроскопія молекул та кристалів (Берегове, АР Крим, Україна, 2009 та 2011); 1-й Українсько-французькій школі «Вуглецеві наноматеріали: структура та властивості» (Берегове, АР Крим, Україна, 2009); 23-й Міжнародній конференції з рідких кристалів (Краків, Польща, 2010); 8-й Міжнародній конференції з електронних процесів в органічних та неорганічних матеріалах (Івано-Франківськ, Україна, 2010); Українсько-німецькому симпозіумі з фізики та хімії наноструктур та нанобіотехнологій (Берегове, АР Крим, Україна, 2010); Семінарі імені Планера-Смолуховського з м’якої речовини "Рідкокристалічні колоїди" (Львів, Україна, 2011); 14-му Міжнародному тематичному зібранні з оптики рідких кристалів (Єреван, Вірменія, 2011); 1-й літній школі «Нанотехнології: від фундаментальних досліджень до інновацій» (Буковель, Україна, 2012); 13-му Міжнародному симпозіумі з колоїдної та молекулярної електрооптики (Гент, Бельгія, 2012); 24-й Міжнародній конференції з рідких кристалів (Майнц, Німеччина, 2012); 9-й Міжнародній конференції з електронних процесів в органічних матеріалах (Львів, Україна, 2013); 1-й Міжнародній дослідницькій та практичній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2013) (Буковель, Україна, 2013); 15-му Міжнародному тематичному зібранні з оптики рідких кристалів (Гонолулу, Гаваї, США, 2013); 3-й Міжнародній літній школі «Нанотехнології: від фундаментальних досліджень до інновацій» (Яремче, Україна, 2014); 2-й Міжнародній дослідницькій та практичній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2014) (Львів, Україна, 2014); українсько-німецькому симпозіумі з фізики та хімії наноструктур та з нанобіотехнологій (Київ, Україна, 2015); 4-й Міжнародній дослідницькій та практичній конференції «Нанотехнології

та наноматеріали» (НАНО-2016) (Львів, Україна, 2016); 26-й Міжнародній конференції з рідких кристалів (Кент, Огайо, США, 2016); 5-й Міжнародній дослідницькій та практичній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2017) (Чернівці, Україна, 2017); 23-й Міжнародній школі-семінарі ім. Галини Пучковської: Спектроскопія молекул та кристалів (Київ, Україна, 2017).

Публікації. Результати дисертаційної роботи викладено в 42 наукових роботах, зокрема в 12 статтях в міжнародних фахових наукових журналах [1*-12*] та 30 тезах доповідей, представлених на профільних наукових конференціях [1^0-30^0].

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків та списку цитованої літератури. Обсяг дисертації складає 145 сторінок машинописного тексту, з них 129 сторінок основного тексту, що містить 47 рисунків, 2 таблиці та 157 бібліографічних джерела.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** представлено літературний огляд та класифікацію композитних РК систем на основі різноманітних колоїдних частинок: феромагнітних, сегнетоелектричних, діелектричних, металевих та напівпровідникових. При цьому основну увагу зосереджено на впливі таких наповнювачів на діелектричні, електричні та електрооптичні властивості РК матриці. Далі зроблено огляд композитних систем на основі вуглецевомістких матеріалів – переважно на вуглецевих нанотрубках, які є базовим компонентом суспензій, досліджених у даній дисертаційній роботі. Також обґрунтовується актуальність роботи, сформульовані її мета та завдання, визначено практичну цінність та новизну, наведено перелік опублікованих статей та виступів на тематичних конференціях.

У **першому розділі** детально описано об’єкти досліджень та процедуру виготовлення експериментальних зразків, методики експериментальних досліджень.

Композити РК–НЧ виготовлялися на основі однокомпонентних (4-н-пентил-4'-ціанобіфеніл (5ЦБ) (Мерк), н-(п-етокси-бензиліден)-п-бутиланілін (ЕББА) (НИОПИК, Росія)) та багатокомпонентних (E7, MLC6608 MLC6609 (Мерк)) нематичних РК з позитивною та негативною діелектричною анізотропією $\Delta\varepsilon'$. Для “закручування” нематичних структур (отримання хіральних НРК (надалі НРК*)) в рідкі кристали вводилися хіральні домішки (ХД), як стабільні до дії світлового випромінювання (зокрема, S811 фірми Мерк), так і такі, що ізомеризувалися під дією світла (2-(4’-феніл бензиліден)-п-ментан-3-он (ФБМ)). Сила закручування та крок спіралі регулювалися концентрацією ХД та дозою світлового опромінення.

Основним наповнювачем РК матриць були багатошарові ВНТ різної довжини: короткі, довжиною 0,5-2 мкм, та довгі, довжиною 5-10 мкм. Окрім цього використовувалося кілька додаткових наповнювачів. Одним із них були наночастинки алмазу сферичної форми діаметром 8-10 нм. Метою залучення НЧА було порівняння впливу НЧ різних алотропних форм вуглецю на властивості РК матриць. Іншим важливим наповнювачем були нанопластинки лапоніту (НПЛ) – глиноподібного шаруватого матеріалу діаметром 25-30 нм та товщиною 1 нм,

поверхня яких була модифікована іонною поверхнево-активною речовиною цетилтриметиламонієвим бромідом (ЦТАБ) для забезпечення ефективної ексфоліації цих пластинок у рідких кристалах. Унікальність лапоніту полягає в тому, що він демонструє високу ступінь спорідненості з ВНТ. Наповнювачами були і НЧ звичайного та гідрофобізованого аеросилу, мікрочастинки нітриду вуглецю.

Зазначені наповнювачі додавалися до РК у певній пропорції для отримання бажаних концентрацій частинок. Спочатку компоненти ретельно змішувалися вручну, а потім протягом 10 хв за допомогою ультразвукового диспергатора (22 кГц, 150 Вт). Це давало можливість отримувати однорідні суспензії.

Такі суспензії заправлялися в РК комірки, які були двох типів: з прикладанням електричного поля паралельно та перпендикулярно шару суспензії (у подальшому, ПА та ПЕ зразки). При виготовленні ПА комірок використовувались дві скляні підкладки з орієнтуючими поліімідними шарами та дві мідні стрічки товщиною 50 мкм, які слугували електродами та спейсерами. Ці стрічки розміщувались між скляними підкладками так, що проміжок між ними, який заповнювався суспензією, складав 200 мкм. Зручність таких зразків полягала в тому, що електрична перколяція в них досліджувалася у тих же напрямках, що і геометрична перколяція, яка спостерігалася за допомогою оптичного мікроскопа. ПЕ комірки мали стандартну сендвіч-структуру і формувалися двома скляними підкладками зі структурованими чи неперервними електродами на основі оксидів індію та олова (ITO електроди) та орієнтуючих поліімідних шарів. Величина та однорідність проміжку між підкладками, що заповнювався суспензією, забезпечувалися спейсером певного розміру. Оскільки електричне поле в таких зразках характеризується високою однорідністю, вони використовувалися для більш точного вимірювання діелектричних та електрооптичних характеристик. Комірки заповнювалися суспензіями під дією капілярних сил або ж стисканням краплини суспензії між підкладками. Перший спосіб використовувався для розбавлених суспензій, а другий – і для розбавлених, і для концентрованих суспензій.

Для дослідження описаних вище об’єктів були застосовані такі експериментальні методи:

1) діелектрична спектроскопія, в основі якої лежав так званий осцилоскопічний метод, коли на основі отриманих значень ємності та опору шару композиту розраховувалась дійсна (ε') та уявна (ε'') частина комплексної діелектричної проникності у широкому діапазоні частот ($1–10^6$ Гц);

2) електрооптичні та магнітооптичні дослідження (здебільшого проводилися вимірюванням залежності світлопропускання зразків, розміщених між парою схрещених поляризаторів, від амплітуди прикладеного електричного поля);

3) оптична поляризаційна мікроскопія для вивчення мікроструктури фаз;

4) поляризаційна мікрораманівська спектроскопія для визначення орієнтації ВНТ в РК шарах.

Другий розділ присвячений дослідженню структурних та діелектричних особливостей суспензій НРК–ВНТ у широкому діапазоні концентрацій ВНТ (C_{HT}=10^{-5}–3 ваг. %). У цих дослідженнях використовувалися як ПА, так і ПЕ зразки,

описані вище. Зазначимо, що результати, отримані для обох серій зразків, добре узгоджувалися між собою та добре відтворювались.

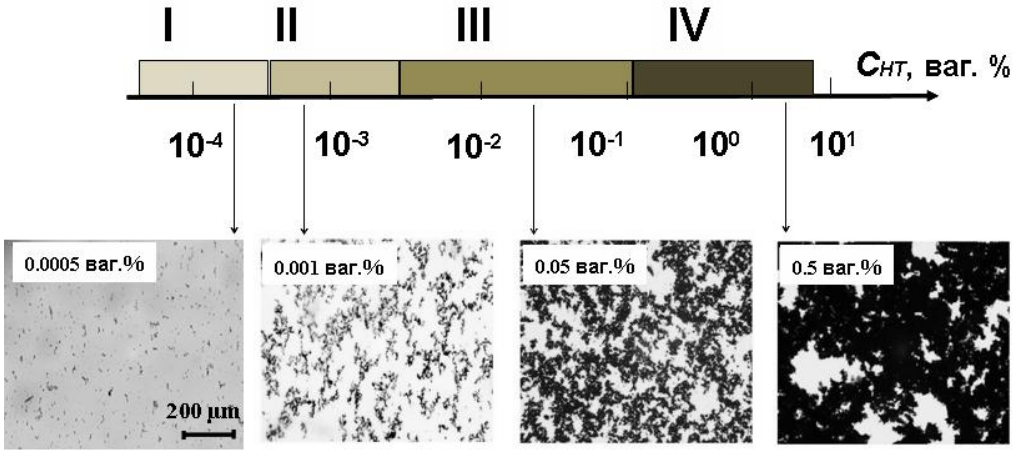

Рис. 1. Умовний поділ шкали концентрацій ВНТ та типи структурної організації ВНТ, що спостерігаються для виділених діапазонів. Мікрофотографії відповідають серії ПА зразків.

На початку розділу розглянуто дослідження еволюції структури композитів 5ЦБ–ВНТ при зростанні концентрації ВНТ C_{HT} у зазначеному вище діапазоні. Типові мікрофотографії таких структур та відповідні концентраційні діапазони представлено на рис. 1. Умовно шкалу концентрацій можна розбити на 4 діапазони та виділити 4 типи самоорганізації ВНТ в суспензіях:

I-й діапазон (C_{HT}<5*10^{-4} ваг. %) – це діапазон розбавлених суспензій, у яких ВНТ виглядають як окремі частинки та малі (< 2 мкм) агрегати;

II-й діапазон (5*10^{-4} ваг. %<C_{HT}<5*10^{-3} ваг. %) характеризується ростом та розгалуженням агрегатів;

III-й діапазон (5*10^{-3} ваг. %<C_{HT}<10^{-1} ваг. %) відповідає сполученню окремих розгалужених агрегатів та формуванню нещільної перколяційної сітки;

IV-й діапазон (10^{-1} ваг. % <C_{HT}< 3 ваг. %) відповідає етапу структурних змін, коли виникають стеричні затруднення (брак простору) для ВНТ, в результаті чого відбувається ущільнення агрегатів та формування щільної перколяційної сітки.

Надалі у цьому розділі вивчаються концентраційні залежності електропровідності σ та діелектричної проникності ε' для тих же концентраційних серій композитів 5ЦБ–ВНТ. Отримана залежність σ від C_{HT} представлена на рис. 2 а. Можна виділити чотири типи поведінки даної кривої, концентраційні межі яких добре збігаються з концентраційними межами описаних вище типів структур, а отже, відповідають цим типам структурної організації.

У діапазоні розбавлених суспензій (діапазон I, C_{HT}<10^{-4} ваг. %) з характерною структурою ізольованих ВНТ та малих агрегатів спостерігається лінійний ріст електропровідності з концентрацією ВНТ (вставка до рис. 2 а). Точний розв'язок для електропровідності системи провідних ізольованих кульок, поміщених в непровідне середовище, отримав Максвелл [15]. Для анізометричних включень, як правило, користуються узагальненою формулою Максвелла [16]:

$$\sigma=\sigma_{м}\,(1+[\sigma]\varphi)\,, \qquad (1)$$

де $\sigma_м$ – електрична провідність матриці (РК матриці в нашому випадку), коефіцієнт [σ] – так звана власна електропровідність, що може бути досить високою для анізометричних НЧ, φ – об'ємна концентрація НЧ. Співставлення експериментальної кривої $\sigma(C_{HT})$ в діапазоні $C_{HT}<10^{-4}$ ваг. % (вставка до рис. 2а) та виразу 1 дає значення [σ]=4900±1500.

Зв'язок між власною електропровідністю [σ] та аспектним відношенням частинок r (відношенням їх поздовжнього розміру до поперечного) був одержаний в роботі [17]:

$$r=2{,}75*[\sigma]^{0{,}543} \qquad (2)$$

Підставляючи значення параметра [σ] у формулу (2), отримуємо оцінку r ≈280±50. Зазначимо, що ця оцінка добре узгоджується з діапазоном значень r = 35÷250, отриманих на основі табличних значень довжини (500-2000 нм) та діаметра (8-15 нм) нанотрубок, що використовувалися в наших експериментах.

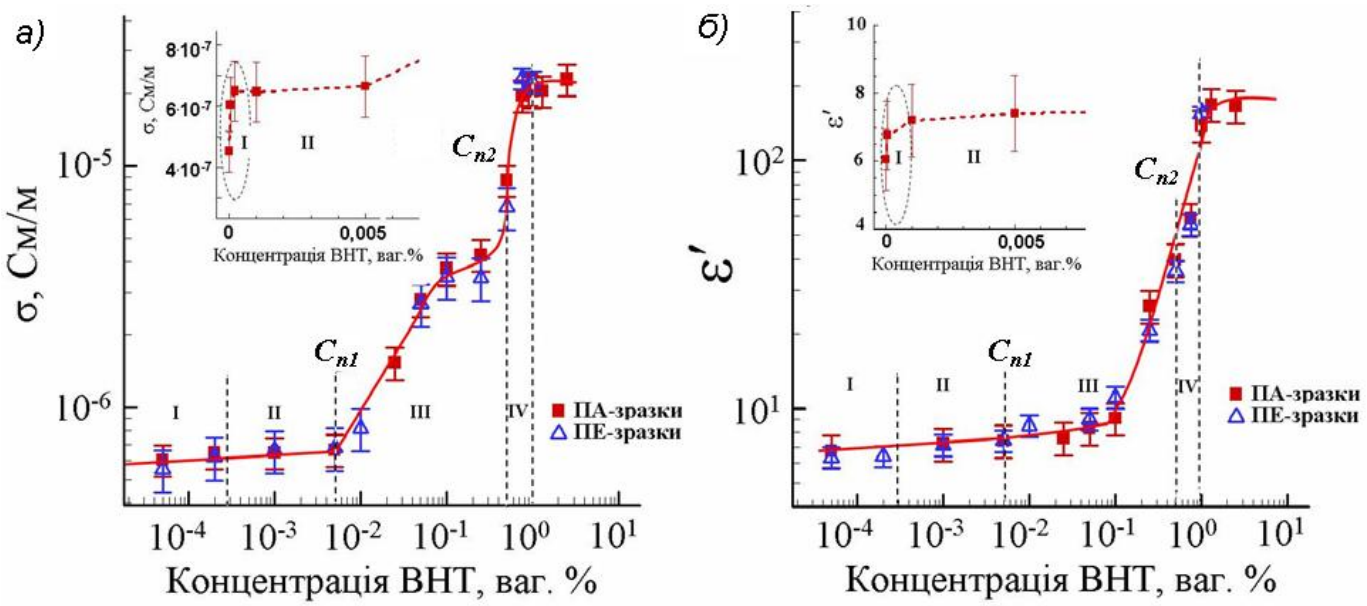

Рис. 2. Концентраційні залежності (а) електропровідності σ та (б) діелектричної проникності ε′ композитів 5ЦБ–ВНТ. Діапазони концентрацій ВНТ I, II, III і IV відповідають різним типам поведінки кривих $\sigma(C_{HT})$ та $\varepsilon'(C_{HT})$. Заповнені квадрати відповідають серії ПА зразків, а незаповнені трикутники – серії ПЕ зразків. Вставки демонструють I та II ділянки відповідних кривих у збільшеному масштабі.

З переходом до діапазону II ($C_{HT}=3*10^{-4}$–$5*10^{-3}$ ваг. %) стрімкий ріст кривої $\sigma(C_{HT})$ завершується і спостерігається лише незначне її зростання (рис. 2а). Таку поведінку можна пояснити початком фази інтенсивного розростання агрегатів, коли поступово зникають умови, необхідні для реалізації механізму Максвелла.

У наступних двох діапазонах C_{HT} (діапазони III та IV, рис. 2а) спостерігаються два етапи різкого наростання електропровідності. Відповідні частини кривої $\sigma(C_{HT})$ добре описуються скейлинговим законом, характерним для різних структурних переходів, зокрема й перколяційних [18]:

$$\sigma \propto (C - C_n)^p \qquad (3)$$

У формулі (3) C_n – порогова концентрація перколяції електропровідності, а p – показник перколяції. Отримано такі значення параметрів фітування: C_{n1} = 0,004 ваг. %, p_1 = 0,33 (перша стадія наростання) та C_{n2} = 0,5 ваг. %, p_2 = 0,07 (друга стадія наростання). Беручи до уваги таку поведінку кривої $\sigma(C_{HT})$, а також візуальне спостереження формування сітки агрегатів (рис. 1), можна зробити висновок про перколяційний перехід у системі. Наявність двох стрибків кривої $\sigma(C_{HT})$ свідчить про два етапи перколяційного переходу, які, виходячи з мікроскопічних досліджень, можна пояснити формуванням перколяційного кластера. Він складається з розгалуженої мережі взаємопроникаючих некомпактних агрегатів ВНТ (1-й етап) та його ущільненням і реструктуризацією при зростанні C_{HT} (2-й етап). Таке ущільнення має приводити до покращення електричних контактів між окремими ВНТ, що впливає на електропровідність.

Є різні інтерпретації параметрів C_{n1} та C_{n2}. Існує думка, що пороговою концентрацією перколяції є лише значення C_{n1}, що відображає формування перколяційного кластера. Водночас параметр C_{n2}, що характеризує структурний перехід у цьому перколяційному кластері, вже не є перколяційним порогом у класичному розумінні. Проте такий підхід не відображає ту обставину, що структурна перебудова перколяційного кластера при C_{n2} приводить до нового стрибка електропровідності, який можна розглядати як додатковий етап електричної перколяції. Тому в нашій роботі, як і у переважній більшості сучасних робіт на цю тему, C_{n1} та C_{n2} розглядаються як порогові концентрації двох етапів єдиного перколяційного процесу.

Зазначимо, що одержане значення C_{n1} = 0,004 ваг. % є досить малим, що типово для сильно анізометричних наночастинок в дисперсних середовищах з низькою в’язкістю [19]. У цьому випадку наночастинки мають достатню кінетичну енергію для подолання потенціального бар’єру між ними та агломеризацією в процесі дифузії та теплових зіткнень. Оскільки РК мають достатню кількість іонів, цей бар’єр може зменшитись завдяки частковій компенсації зарядів наночастинок, а отже, і ослабленню кулонівського відштовхування між ними. Це додатково сприяє процесу агрегації і зменшенню значення C_{n1}.

Друга стадія перколяції характеризується порогом C_{n2} = 0,5 ваг. %, що на три порядки вищий, ніж C_{n1}. При концентраціях C_{HT} у безпосередній близькості до C_{n2} виникає дефіцит простору для ВНТ. Суспензії стають надто в'язкими, через що їх можна помістити в комірки тільки методом стискання. Ми вважаємо, що стискання концентрованих сумішей між підкладками покращує електричні контакти між ВНТ, що в підсумку приводить до другої фази перколяції.

Покращення якості контактів між ВНТ та виникнення двостадійної перколяції можна пояснити в рамках моделі ядро-оболонка [11*, 12*]. Відповідно до цієї моделі, ВНТ складаються з низькопровідної оболонки та високопровідного ядра [20]. При зростанні C_{HT} спочатку формується перколяційний кластер, у якому нанотрубки дотикаються одна одної своїми оболонками. Це відповідає першій фазі перколяції електропровідності C_{n1}. При подальшому зростанні C_{HT} та переході до ущільненої структури перколяційного кластера ВНТ дотикаються одна одної своїми ядрами, що спричинює другий стрибок електропровідності C_{n2}. За такими

уявленнями, досліджені суспензії є трьохкомпонентними системами, електропровідність σ яких задовольняє рівнянню Бруггемана:

$$\sum_{i=1}^{3} \varphi_i \frac{\sigma_i - \sigma}{\sigma_i + A\sigma} = 0 , \qquad (4)$$

де індекси 1, 2 та 3 відповідають дисперсійному середовищу (РК), оболонкам та ядрам нанотрубок, σ_i – провідність i -ї компоненти, A – коефіцієнт. Формула (4) добре описує експериментальну залежність $\sigma(C_{HT})$ (рис. 2 а), де її зростання відбувається у два етапи [11*].

Схожу до кривої $\sigma(C_{HT})$ поведінку демонструє концентраційна залежність діелектричної проникності $\varepsilon'(C_{HT})$ (рис. 2 б). Додавання ВНТ до РК приводить до колосального збільшення діелектричної проникності (на 2 порядки при великих C_{HT}), внаслідок великої поляризованості провідних ВНТ. Діелектрична проникність також стрімко наростає з C_{HT}, однак цей перколяційний перехід є більш розмитим і розвивається у околі концентрації $C_{n2} \approx 0{,}5$ ваг. %. Ми це пояснюємо тим, що істотна ємність контактів ВНТ досягається лише при дуже малій відстані між ВНТ, що можливо лише у випадку їх щільної упаковки.

У **третьому розділі** описані дослідження електрооптичного відгуку суспензій РК–ВНТ. Переважна більшість отриманих результатів стосується ефекту електрооптичної пам’яті зразків РК–ВНТ на основі гомеотропно орієнтованих шарів РК із $\Delta\varepsilon'<0$. Цей ефект спостерігався незадовго до початку наших досліджень [21, 22] і полягає у наступному. Якщо прикласти напругу до ПЕ комірки, заправленої суспензією РК–ВНТ на основі гомеотропно орієнтованого РК із $\Delta\varepsilon'<0$, то РК переорієнтуються у планарний стан. Цей стан запам’ятовується і зберігається після вимкнення напруги, що пояснює нереверсивний відгук таких зразків. Для кількісної оцінки цього ефекту вводиться параметр ефективності пам’яті M:

$$M = \frac{T_n - T_0}{T_{макс} - T_0} * 100\,\%, , \qquad (5)$$

де T_0 - світлопропускання зразка, розміщеного в схрещених поляризаторах, до прикладання поля, $T_{макс}$ - максимальне пропускання в електричному полі та T_n - залишкове пропускання після вимкнення поля (рис. 3). При M=0 відгук зразка повністю реверсивний (рис. 3 а), а при M=100% цей відгук повністю нереверсивний, тобто досягається максимальна ефективність пам’яті (рис. 3 б).

Для пояснення ефекту пам’яті в роботах [21, 22] було висловлено припущення про те, що переорієнтація РК в електричному полі приводить до перебудови сітки ВНТ та стабілізації новою сіткою планарного стану РК після вимкнення електричного поля. Нова сітка, сформована при планарній орієнтації РК, діє як просторово розподілена поверхня, яка не дозволяє орієнтуючим шарам підкладок комірки повернути систему у початковий гомеотропний стан. Також припускалося, що важливу роль у руйнуванні гомеотропно орієнтованої сітки агрегатів ВНТ відіграють електрогідродинамічні (ЕГД) потоки, особливо у зразках на основі РК з високою електричною провідністю. Проте доказів переформатування сітки ВНТ при прикладанні поля було недостатньо.

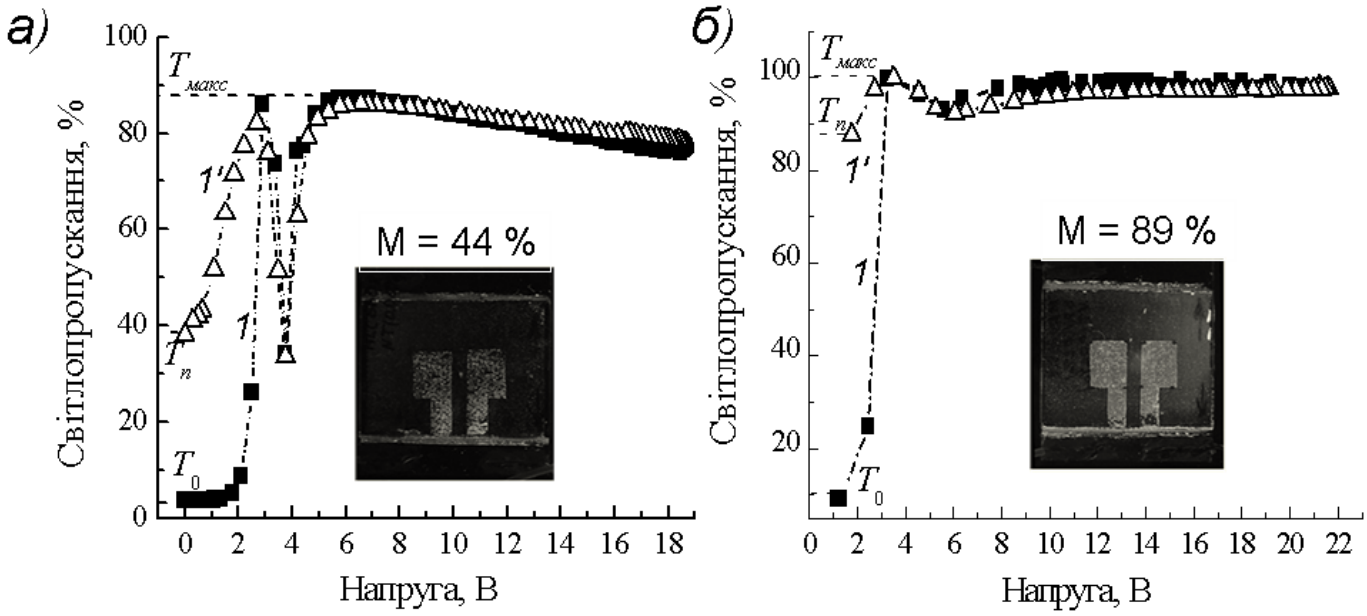

Рис. 3. Залежність світлопропускання від прикладеної напруги для двох типів композитів: (а) НРК MLC6608 – ВНТ ($C_{НТ}$= 0,05 ваг. %); (б) НРК MLC6608 – ВНТ – ХД S811 ($C_{НТ}$= 0,05 ваг. %, $C_{ХД}$ = 0,1 ваг. %). Крива 1 відповідає зростанню напруги, а крива 1' – спаданню напруги. Вставки демонструють фотографії відповідних зразків у схрещених поляризаторах після зняття електричного поля. Прямокутні області в центрі зразків відповідають витравленим електродам, а отже, областям прикладання поля.

Нові аргументи для пояснення такої моделі пам’яті ми наводимо в роботі [7*]. Насамперед ми показали, що в зразках на основі суспензій ЕББА–ВНТ після прикладання поля, що спричинює ефект пам’яті, на порядок зростає електропровідність. Це пояснюється руйнуванням початкової грубої сітки ВНТ та формуванням ними нової, дрібнодисперсної сітки, що характеризується більшою кількістю контактів, а отже, більшою електропровідністю. В іншому експерименті у суспензію ЕББА–ВНТ додавалась невелика кількість РК полімеру, що полімеризувався та формував сітку при світловому опроміненні. Така полімерна сітка стабілізувала структуру ВНТ, яка втрачала здатність до перебудови у зовнішньому полі. При цьому цілком очікувано зникав ефект електрооптичної пам’яті.

Іншим завданням було посилення ефекту електрооптичної пам’яті для покращення його прикладних перспектив. Нам вдалося досягнути цього, використовуючи нематики зі слабкою хіральністю. Добре відомо, що закручуюча сила, що виникає в таких РК під впливом хіральної домішки, руйнує їх гомеотропну орієнтацію. Виходячи з цього, ми припустили, що слабка хіральність може бути додатковим чинником стабілізації планарного стану РК після зняття електричного поля. Для створення хірального нематика, в НРК MLC6608 ($\Delta\varepsilon'<0$), розроблений для практичних застосувань, додавалась ХД S811. Значення концентрації ХД оптимізувалося таким чином, щоб створити максимальне закручування, яке ще не руйнує або ж лише мінімально руйнує початковий гомеотропний стан РК. Ця умова

у нашому випадку найкраще виконувалась при концентрації $C_{ХД}$ =0,1 ваг. %. Як видно з рис. 3 б, після внесення ХД у композит MLC6608–ВНТ, параметр пам’яті *M* зріс більше, ніж у два рази. Дослідження причин посилення ефективності пам’яті показало, що ниткоподібні дефекти хірального РК, що стабілізуються нанотрубками, є ще одним чинником стабілізації планарного стану у нульовому полі.

Наступним кроком модифікації такої системи була заміна в композитах НРК* MLC6608–ВНТ нефоточутливої ХД S811 на фоточутливу ХД ФБМ, закручуюча сила якої кардинально змінювалася при УФ опроміненні. Таким чином, можна було неперервно змінювати закручуючу силу в хіральному нематику, переводячи систему в режим максимальної пам’яті або в режим реверсивного відгуку. Виходячи з цього результату, нами запропоновано новий принцип двомодового РК дисплея з оптичним перемиканням мод [5*, 8*].

У **четвертому розділі** розглядається проблема агрегації ВНТ в рідких кристалах та пропонується унікальний метод покращення диспергації цих НЧ в РК матрицях. Типовим прийомом, що використовується для послаблення агрегації НЧ, зокрема і ВНТ, в рідкокристалічних середовищах є хімічна модифікація їх поверхні певними органічними сполуками, що найчастіше мають гідрофобні властивості. Однак така процедура створює додаткові дефекти на поверхні частинок, що небажано для ВНТ і критично небажано для одностінних ВНТ. Такі дефекти є додатковими центрами розсіяння електронів провідності, що погіршують унікальні провідні властивості ВНТ. Для ВНТ відомі також фізичні методи диспергації, пов'язані з розбиванням агрегатів ЕГД потоками [22] або високими електричними полями [23], однак такі методи не забезпечують стабільності отриманих дисперсних станів.

Запропонований нами метод покращення диспергації ВНТ в РК полягає в тому, що органічний модифікатор прикріплюється не до ВНТ (для запобігання їх руйнації), а до допоміжних частинок, які, в свою чергу, ефективно взаємодіють з ВНТ (рис. 4) [9*, 10*].

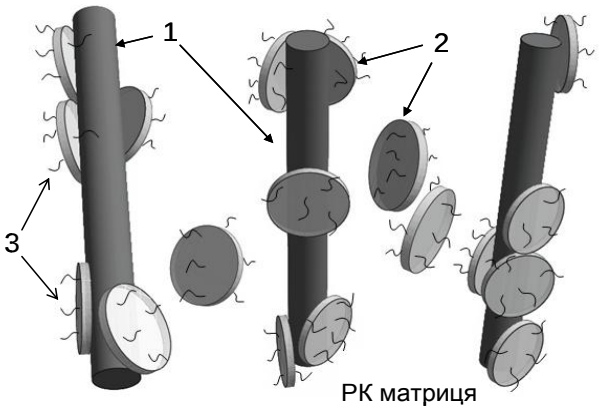

Рис. 4. Схематичне представлення структурної самоорганізації наночастинок в системі НРК–ВНТ–НПЛ. 1 – вуглецеві нанотрубки, 2 – нанопластинки лапоніту, 3 – поверхнево-активна речовина ЦТАБ.

Такими частинками були нанопластинки лапоніту, що демонструють високу спорідненість з ВНТ [24]. Ці пластинки мали дископодібну форму (товщина ~ 1 нм, діаметр 25-30 нм) та модифікувалися гідрофобним сурфактантом ЦТАБ. Пластинки гідрофобізованого лапоніту групувалися навколо ВНТ завдяки ефективній взаємодії з останніми, чим запобігали зближенню ВНТ одна з одною. Концентрація лапоніту ($C_Л$) оптимізувалася таким чином, щоб при мінімальному додаванні цієї речовини отримати максимальний ефект диспергації. Для суспензій на основі НРК Е7 це значення було 0,1 ваг. %. Рис. 5а демонструє мікрофотографії двох серій зразків – суспензій Е7–ВНТ (серія I) та Е7–ВНТ–НПЛ (0,1 ваг. %) (серія II).

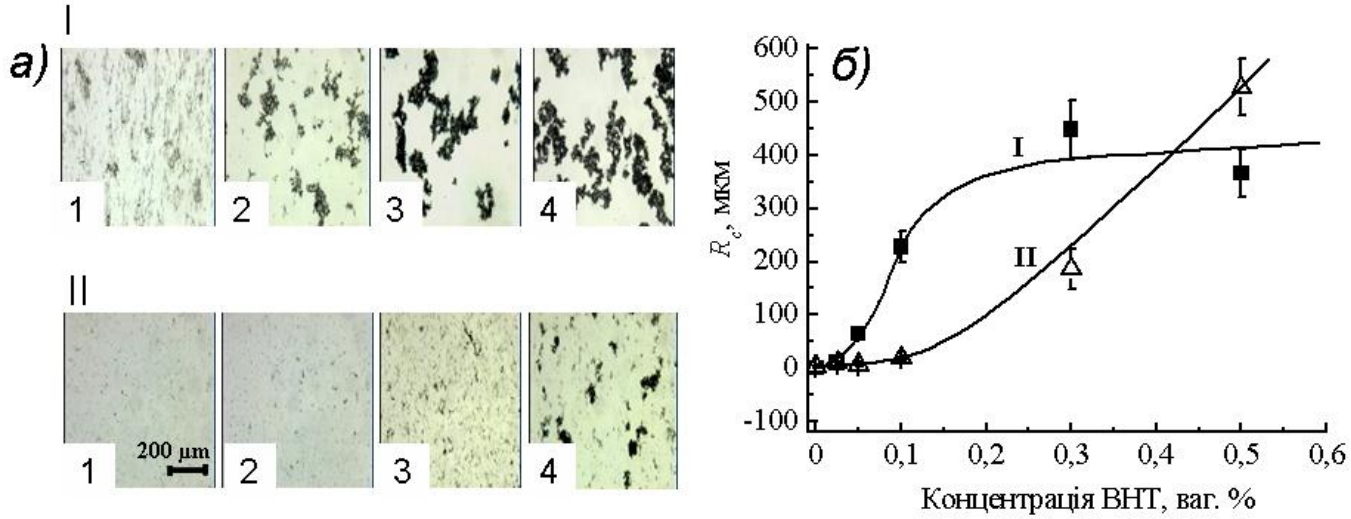

Рис. 5. (а) Мікрофотографії зразків НРК Е7–ВНТ (серія I) та НРК Е7–ВНТ з додаванням 0,1 ваг. % лапоніту (серія II). Концентрація ВНТ в зразках 1, 2, 3 і 4 складає 0,025, 0,05, 0,1 та 0,3 ваг. %, відповідно. (б) Залежність середнього радіуса агрегату від концентрації ВНТ для серій I та II.

Можна побачити, що внесення в систему НПЛ кардинально поліпшує дисперсність ВНТ, які при цьому знаходяться у формі малих агрегатів включно до концентрації 0,2 ваг. %. Це також видно з рис. 5 б, що демонструє залежність середнього радіуса агрегатів, розрахованого шляхом аналізу приведених мікрофотографій, від концентрації ВНТ в системі. Зазначимо, що дрібнодисперсна структура ВНТ в зразках не змінювалася з часом.

Зміна структури композитів приводить до зміни їх діелектричних характеристик. Як видно з рис. 6, концентраційна залежність електропровідності суспензій Е7–ВНТ з домішкою лапоніту ($C_Л$ = 0,1 ваг. %) є лінійною у широкому діапазоні концентрацій ВНТ – до 0,3 ваг. %. Водночас, вставка до рис. 6 демонструє, що у подвійному логарифмічному масштабі ця крива не має лінійних ділянок, характерних для перколяційних переходів. Лінійність кривої $\sigma(C_{НТ})$ у широкій концентраційній області свідчить про виконання умов теорії Максвелла, побудованої для структури ізольованих провідних частинок чи їх агрегатів. Це чудово узгоджується з прямими спостереженнями структури за допомогою оптичного мікроскопа (рис. 5 а).

Електрооптичні дослідження показали, що збереження структури малих компактних агрегатів у широкому діапазоні $C_{НТ}$ у зразках з домішкою лапоніту

приводить до суттєвого покращення контрасту перемикання. Цей ефект особливо відчутний при підвищених концентраціях ВНТ ($C_{НТ}$ = 0,05–0,3 ваг. %). Причинами такого покращення є зменшення світлових втрат на поглинання та розсіяння при подрібненні великих агрегатів ВНТ.

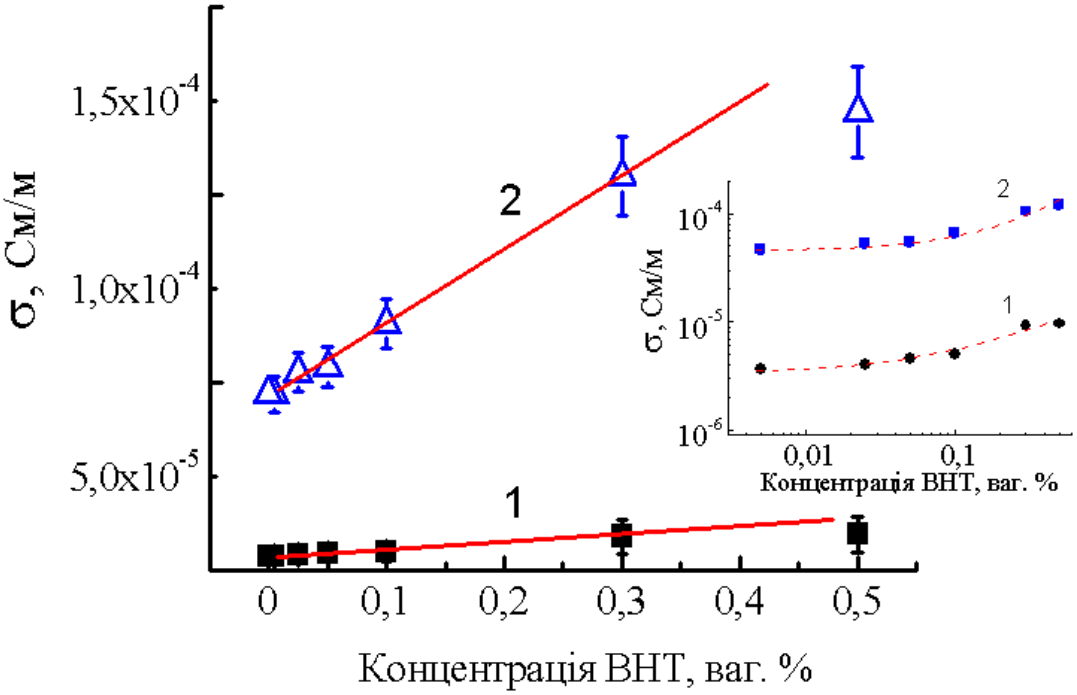

Рис. 6. Концентраційна залежність електропровідності σ композитів Е7–ВНТ–НПЛ (0,1 ваг. %) при температурі 20 °С (1) та 80 °С (2). Вставка демонструє ці залежності у подвійному логарифмічному масштабі.

Отже, комплексні дослідження РК наповнених ВНТ виявили ряд важливих ефектів і властивостей таких систем. Далі ми намагалися зрозуміти, наскільки унікальними є ВНТ для отримання цих властивостей. Тому, використовуючи такі ж методики вимірювань, ми дослідили рідкокристалічні суспензії на основі інших типів частинок, основними з яких були НЧА, який є іншим алотропом вуглецю. Результати цих досліджень наведені в **п'ятому розділі** дисертації.

Мікроскопічні дослідження суспензій РК–НЧА вказують на формування ланцюжків агрегатів НЧА, які при 0,5 ваг. % вже формують сітчасту структуру. Однак, на відміну від дослідженого вище випадку ВНТ, формування такої сітки не приводить до особливостей залежності $\sigma(C_{НА})$, характерних для перколяції електропровідності (рис. 7 а). Заначимо, що перколяційний механізм переносу заряду в такій системі можливий завдяки поверхневій провідності НЧА, однак, якщо він і реалізується, то є надто слабким на фоні сильних процесів міжфазного іонного обміну.

В залежності від ступеня іонної чистоти РК, додавання НЧА може приводити як до зростання, так і до зменшення електропровідності РК [6*]. Якщо РК іонно чистий (має малу власну електропровідність), то внесення НЧА збільшує його електропровідність (рис. 7 а). Водночас, якщо РК є іонно збагаченим (має підвищену власну електропровідність), то внесення НЧА суттєво (до двох порядків) зменшує іонну електропровідність даного РК (у даному випадку 5ЦБ$_3$ (рис. 7 б)). Такий ефект

ми називаємо ефектом іонної очистки. Цікаво, що якщо збільшення електропровідності спостерігалося при додаванні різних наповнювачів, то її зменшення спостерігалося лише для НЧА (рис. 7 б). Це свідчить про унікальність НЧА, яку ми пов'язуємо із специфікою адсорбованого ними шару молекул.

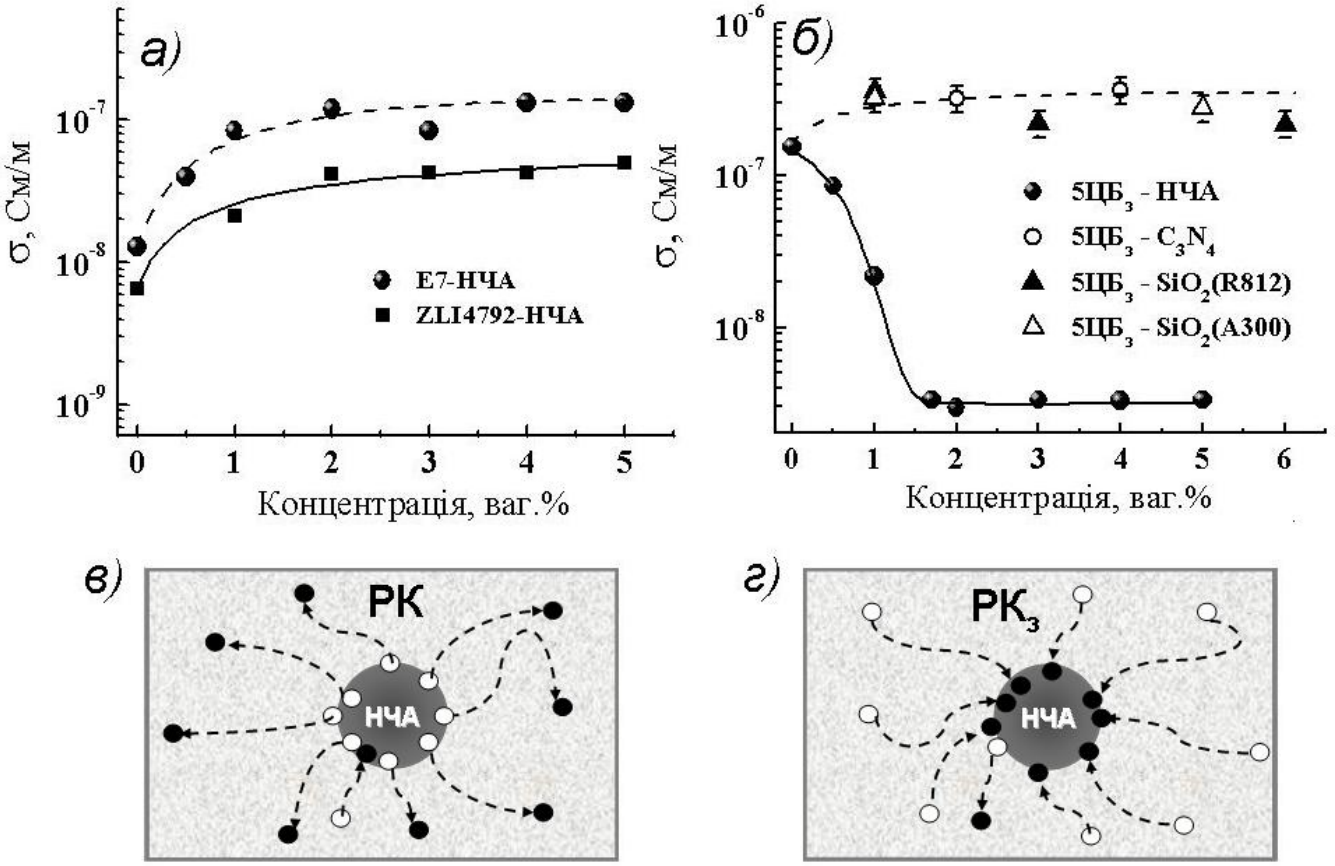

Рис. 7. Концентраційні залежності електропровідності композитів НРК–НЧ на основі: (а) нематиків Е7 та ZLI4792 з низькою електропровідністю (іонно чистих РК) і НЧА та (б) НРК 5ЦБ$_3$ з високою електропровідністю (іонно збагаченого РК) з домішкою наночастинок алмазу (заповнені кружки), мікрочастинок (~1 мкм) нітриду вуглецю (незаповнені кружки), наночастинок модифікованого аеросилу R812 (заповнені трикутники) та не модифікованого аеросилу А300 (незаповнені трикутники). (в) та (г) Модельне представлення процесів вивільнення іонів провідності з поверхні наночастинок у рідкий кристал (в) та зв'язування іонів провідності наночастинками (г). Білі кружки відображають початкове положення частинок, а чорні – кінцеве.

Згідно із сучасними уявленнями, молекули H_2O, CO_2 та ін. сполук адсорбуються з атмосфери на поверхню НЧА, вступають в хімічні реакції та дисоціюють, продукуючи іони. В результаті НЧА набувають поверхневий заряд [25]. Цей заряд може частково вивільнятися в РК, якщо РК збіднений на іони (рис. 7 в), що приводить до збільшення електропровідності. Якщо ж РК має надлишок власних зарядів, то відбувається притягання та зв'язування цих зарядів з НЧ (рис. 7 г), тобто у зразку зменшується концентрація іонів провідності.

Для з'ясування механізмів такого зв'язування було проведено експеримент із центрифугуванням композитів на основі іонно збагаченого РК та НЧА. В результаті сепарації НЧА, електропровідність РК збільшувалася, практично відновлюючи своє початкове значення (до диспергації НЧА). Враховуючи це ми прийшли до висновку, що домінуючим процесом зв'язування зарядів у таких системах є не адсорбція іонів на поверхню НЧА, а їх нагромадження в РК навколо наночастинок.

Електрооптичні дослідження продемонстрували немонотонний характер залежності напруги Фредерікса ($U_{Фр}$) від концентрації НЧА ($C_{НА}$) для суспензій на основі іонно збагаченого РК. При зростанні концентрації НЧА $U_{Фр}$ спочатку дещо спадала, а потім демонструвала істотне зростання. Спад кривої $U_{Фр}(C_{НА})$ можна пояснити незначним збільшенням діелектричної анізотропії $\Delta\varepsilon'$ та зв'язуванням зарядів провідності наночастинками, а отже, послабленням приелектродних шарів, що зменшують прикладене до зразка електричне поле. Водночас область зростання на кривій $U_{Фр}(C_{НА})$ можна пояснити збільшенням ефективної константи Франка, що підтверджено результатами магнітооптичних досліджень.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі досліджено структурні, діелектричні та електрооптичні властивості нанокомпозитних систем на основі нематичних рідких кристалів та багатошарових вуглецевих нанотрубок.

Основні результати роботи полягають у наступному:

1. Досліджено особливості структурної організації ВНТ в НРК у широкому діапазоні концентрацій ВНТ (10^{-5}– 3 ваг. %). Показано, що зміну структури ВНТ при зростанні їх вмісту в НРК можна розбити на 4 етапи: 1) етап окремих трубок, їх джгутів та малих агрегатів (< 3 мкм), 2) етап зростання агрегатів та їх розгалуження, 3) етап нещільної сітки та 4) етап щільної сітки.

2. Досліджено концентраційну поведінку електропровідності та діелектричної сталої композитів НРК–ВНТ у широкому діапазоні концентрацій ВНТ (10^{-5}–3 ваг. %). Виявлено 4 етапи кривої електропровідності, які добре узгоджуються з етапами структурних змін (див. пункт 1). В діапазоні одинарних ВНТ та ізольованих агрегатів (сильно розбавлені суспензії) залежність $\sigma(C_{НТ})$ є лінійною та описується узагальненою формулою Максвелла. Далі ця крива демонструє перколяційний характер, причому перколяція електропровідності відбувається двома етапами, які відповідають етапам нещільної та щільної сітки. Наявність двох етапів перколяції електропровідності інтерпретовано, використовуючи модель контактів ВНТ "оболонка-ядро". Виявлено перколяційний характер кривої $\varepsilon'(C_{НТ})$ та її чутливість лише до другого процесу перколяції електропровідності.

3. Розвинено модель електрооптичної пам'яті системи НРК–ВНТ в комірках з гомеотропним зчепленням. Зокрема встановлено, що ефект пам'яті спостерігається лише в концентраційних рамках першого етапу перколяції. Також показано, що зміна структури ВНТ в електричному полі є необхідною умовою формування стану пам'яті.

4. Виявлено ефект електрооптичної пам'яті композитів НРК*–ВНТ зі слабкою хіральністю. Показано, що внесення невеликої та оптимізованої

концентрації хіральної домішки в НРК не руйнує його початкового гомеотропного стану, проте значно посилює стабільність планарного стану (стану пам'яті), досягнутого в електричному полі. Таким чином вдалося підвищити параметр пам'яті системи у 2 рази та довести його майже до 90%. Шляхом використання світлочутливої хіральної домішки отримано композити НРК*–ВНТ зі світловим керуванням силою закручування НРК та перемиканням між режимами нереверсивного та реверсивного електрооптичного відгуку.

5. Запропоновано новий принцип покращення диспергації ВНТ в РК, що полягає у використанні допоміжних, високоспоріднених з ВНТ наночастинок як носіїв молекул модифікатора. Такий неінвазивний підхід запобігає створенню дефектів структури ВНТ та є ефективним у широкій області концентрацій ВНТ. При цьому у системі відсутнє перколяційне зростання електропровідності. Натомість електропровідність зростає лінійно з концентрацією ВНТ та описується узагальненою формулою Максвелла.

6. Вивчено діелектричні властивості та електрооптичний відгук рідкокристалічних суспензій наночастинок алмазу, тобто відмінної від ВНТ алотропної форми вуглецю. Встановлено, що зміни електропровідності НРК при додаванні НЧА залежать від його іонної чистоти: у випадку чистого РК електропровідність зростає, а у випадку забрудненого – спадає (ефект іонної очистки). Така поведінка визначається балансом процесів зв'язування та вивільнення іонів провідності наночастинками. Виявлено немонотонний характер залежності порогової напруги Фредерікса, який пояснено конкуренцією кількох різнонапрямлених процесів: з одного боку, іонного зв'язування та зростання діелектричної анізотропії, а з іншого – збільшення ефективної константи Франка.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових журналах:

1*. Tomylko S. Liquid crystal dispersions of carbon nanotubes: dielectric, electro-optical and structural peculiarities / L. Dolgov, S. Tomylko, O. Koval'chuk, N. Lebovka and O. Yaroshchuk // In book "Carbon nanotubes", Jose Mauricio Marulanda (Ed.), ISBN: 978-953-307-054-4, INTECH. – 2010. – Chapter 24. – P. 451 – 484.

2*. Tomylko S. Carbon nanotube doped liquid crystals: Robust composites with a function of electro-optic memory / L. Dolgov, S. Tomylko, T. Semikina, O. Koval'chuk and O. Yaroshchuk // Diamond and Related Materials – 2010. – Vol. 19, № 5 – 6. – P. 567 – 572.

3*. Tomylko S. Liquid Crystal-Carbon Nanotubes Composites with the Induced Chirality: The Way Towards Enhancement of Electro-Optic Memory / S. Tomylko, L. Dolgov, T. Semikina, O. Yaroshchuk // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2010. – Vol. 527, №1. – P. 130–136.

4*. Tomylko S. Dielectric and electro-optical properties of liquid crystals doped with diamond nanoparticles / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, O. Kovalchuk, U. Maschke, and R. Yamaguchi // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – V. 541, №1. – P. 35/[273]-43/[281].

5*. Tomylko S. Two-mode photoswitchable LCD on the base of liquid crystal with a minute amount of carbon nanotube / S. Tomylko, I. Gvozdovskyy, O. Yaroshchuk, and R. Yamaguchi // IMID'11 Proceed, Seoul. – 11-15 Oct., 2011. – P. 681–682.

6*. Tomylko S. Dielectric properties of nematic liquid crystal modified with diamond nanoparticles / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, O. Kovalchuk, U. Maschke, R. Yamaguchi // Ukr. J. Phys. – 2012. – V. 57, №2. – P. 239–243.

7*. Tomylko S. Electro-optical memory of the nematic liquid crystal doped by multi-walled carbon nanotubes / L. Dolgov, O. Yaroshchuk, S. Tomylko, N. Lebovka // Condensed Matter Physics – 2012. – V. 15, №3. – P. 33401–33413.

8*. Tomylko S. Cholesteric liquid crystal–carbon nanotube composites with photo-settable reversible and memory electro-optic modes / Oleg Yaroshchuk, Sergiy Tomylko, Ihor Gvozdovskyy, Rumiko Yamaguchi // Applied Optics. – 2013. – V. 52, №22. – P . 53–59.

9*. Tomylko S. Liquid Crystal Suspensions of Carbon Nanotubes Assisted by Organically Modified Laponite Nanoplatelets / O. Yaroshchuk, S. Tomylko, O. Kovalchuk and N. Lebovka // Carbon – 2014. – V. 68. – P . 389 – 398.

10*.Tomylko S. Great Effect of Laponite Nanoplatelets on Structure and Optical Properties of Liquid Crystal – Carbon Nanotube Composites / O. Yaroshchuk, S. Tomylko, and N. Lebovka // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2014. – V. 595, №1. – P. 75/[225]-82/[232].

11*.Tomylko S. Two-step percolation transition in nematic liquid crystal filled by multiwalled carbon nanotubes / O. Yaroshchuk, S. Tomylko, O. Koval'chuk and N. Lebovka // Phys. Rev. E – 2015. – V. 92, №1. – P. 012502 (1 – 8).

12*.Tomylko S. Structural Evolution and Development of Electrical Percolation in Suspension of Carbon Nanotubes in Nematic Liquid Crystal / S. Tomylko, A. Koval'chuk, O. Yaroshchuk, and N. Lebovka // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – V. 19, №25. – P. 16456-16463.

Тези доповідей на наукових конференціях:

1^0. Tomylko S. Doping by chiral agent as a method to enhance electro-optic memory of "Liquid Crystal-Carbon Nanotubes" composites / S. Tomylko, T. Semikina, L. Dolgov, and O. Yaroshchuk // 10th European Conference on Liquid Crystals, April 19-24, 2009: abstract. - Colmar (Alsace, France), 2009. P. - 090.

2^0. Tomylko S. Enhanced electro-optical memory of "liquid crystal-carbon canotubes" composites doped by minute amount of chiral agent / S. Tomylko, T. Semikina, L. Dolgov, O. Yaroshchuk // Delegate Manual of 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, "20th Anniversary", September 6–10, 2009: abstract. – Athens (Greece), 2009. P. - 2.7.09.

3^0. Yaroshchuk O. Effect of Electro-Optic Memory in Liquid Crystals doped by Carbon Nanotubes / O. Yaroshchuk, L. Dolgov, S. Tomylko, N.I. Lebovka // 13th International Topical Meeting Optics of Liquid Crystals, September 28 – October 2, 2009: abstract. – Erice (TP, Italy), 2009. O. - 32.

4^0. Yaroshchuk O. Deep integration of liquid crystal molecules and carbon nanotubes: effect of electro-optic memory / O.Yaroshchuk, L. Dolgov, S. Tomylko, N. Lebovka //

XIX International School-Seminar “Spectroscopy of molecules and crystals”, September 20–27, 2009: abstract. – Beregove (Crimea, Ukraine), 2009. P. - 8.

5^0. Kovalchuk O. Electric conductivity of “liquid crystal-carbon nanotubes” dispersions: percolation behavior and conductivity regimes / O. Kovalchuk, S. Tomylko, L. Dolgov, O. Yaroshchuk // The 1st Ukrainian-French School “Carbon nanomaterials: structure and properties”, September 14–18, 2009: abstract. – Beregove (Crimea, Ukraine), 2009.

6^0. Yaroshchuk O.V. Effect of Electro-Optic Memory in the Vertically Aligned Layers of Liquid Crystals doped by Carbon Nanotubes / O.V. Yaroshchuk, L.O. Dolgov, S.V. Tomylko, M.I. Lebovka // The 23rd International Liquid Crystal Conference, July 11-16, 2010: abstract. – Krakow(Poland), 2010. O. - 72(7).

7^0. Tomylko S. Dielectric and electro-optical properties of liquid crystals doped by diamond nanoparticles / S. Tomylko, O. Kovalchuk, O. Yaroshchuk and U. Maschke // The 23rd International Liquid Crystal Conference, July 11-16, 2010: abstract. – Krakow(Poland), 2010. P. - 3.104.

8^0. Yaroshchuk O. Pecularities of liquid crystals doped by carbon nanotubes / O. Yaroshchuk, L. Dolgov, O. Kovalchuk, S. Tomylko, N. Lebovka // 8th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials, May 17-22, 2010: abstract. – Ivano-Frankivsk (Ukraine), 2010.

9^0. Tomylko S. Effect of diamond nanopaticles on dielectric and electro-optical properties of liquid crystals / S. Tomylko, O. Kovalchuk, O. Yaroshchuk, U. Maschke // 8th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials, May 17-22, 2010: abstract. – Ivano-Frankivsk (Ukraine), 2010.

10^0. Yaroshchuk O.V. Effect of electro-optic memory in the nematic liquid crystals doped by carbon nanotubes: towards enhancement and controlling of the memory efficiency / O.V. Yaroshchuk, L.O. Dolgov, S.V. Tomylko, M.I. Lebovka // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, September 6-10, 2010: abstract. – Beregove (Crimea, Ukraine), 2010. O. - 2.10.

11^0. Tomylko Sergiy Two-mode photo-switchable LCD on the base of liquid crystals with a minute amount of carbon nanotubes / Sergiy Tomylko, Igor Gvozdovskyy, Oleg Yaroshchuk and Rumiko Yamaguchi // SID (IMID), May 15-20, 2011: abstract. – Los Angeles (California, USA), 2011. P. - 1-72.

12^0. Tomylko S.V. Dielectric properties of liquid crystal E7 doped by diamond nanoparticles / S.V. Tomylko, O. V. Kovalchuk, and O. V. Yaroshchuk // XX International School-Seminar of Galyna Puchkovska on “Spectroscopy of molecules and crystals”, September 20-27, 2011: abstract. – Beregove (Crimea, Ukraine), 2011.

13^0. Yaroshchuk O. Memory type colloids based on liquid crystals and carbon nanotubes / O. Yaroshchuk, S. Tomylko, O. Kovalchuk, N. Lebovka and R. Yamaguchi // Planer-Smoluchowski Soft Matter Workshop on Liquid Crystal Colloids “Emergent Phenomena and Functional Materials”, October 5-7, 2011: abstract. – Lviv (Ukraine), 2011. C.- 6.

14^0. Tomylko S. Effect of Diamond Nanopaticles on Electro-Optic Response of the Layers of LC and PDLCs / S. Tomylko, O. Kovalchuk, O. Yaroshchuk, U. Maschke, and R. Yamaguchi // 14th International Topical Meeting Optics of Liquid Crystals “25th

Anniversary”, September 25 – October 1, 2011: abstract. – Yerevan (Armenia), 2011. P.-14.

15^0. Tomylko S. Photo-Switchable Electro-Optic Memory of Liquid Crystals with a Minute Amount of Carbon Nanotubes / S. Tomylko, I. Gvozdovskyy, O. Yaroshchuk and R. Yamaguchi // 14th International Topical Meeting Optics of Liquid Crystals “25th Anniversary”, September 25 – October 1, 2011: abstract. – Yerevan (Armenia), 2011. P-43.

16^0. Tomylko S. Liquid Crystal Dispersions of Carbon Nanotubes Assisted by Organically Modified Laponite Platelets / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, and N. Lebovka // The International Summer School "NANOTECHNOLOGY: from fundamental research to innovations", August 26 – September 2, 2012: abstract. – Bukovel (Ukraine), 2012. O.-21.

17^0. Tomylko S. Electro-optic and dielectric peculiarities of nematic liquid crystals doped with diamond nanoparticles / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, U. Maschke and R. Yamaguchi // 13th International Symposium on Colloidal and Molecular Electrooptics, September 2-5, 2012: abstract. – Ghent University (Belgium), 2012. P.-22.

18^0. Yaroshchuk O. Memory type electro-optic response of nematic liquid crystals doped with carbon nanotubes / O. Yaroshchuk, S. Tomylko, L. Dolgov, and N. Lebovka, R. Yamaguchi // 13th International Symposium on Colloidal and Molecular Electrooptics, September 2-5, 2012: abstract. – Ghent University (Belgium), 2012. O.-24.

19^0. Tomylko S. Highly Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquid Crystals Assisted by Organically Modified Laponite Platelets / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, and N. Lebovka // 24th International Liquid Crystal Conference (ILCC-2012), August 19-24, 2012: abstract. – Mainz (Germany), 2012. P.III - 109.

20^0. Tomylko S. Effect of the Dopant of Synthetic Clay on Dielectric Properties of Liquid Crystal 5CB / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, and N. Lebovka // 9th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-9), May 20-24, 2013: abstract. – Lviv (Ukraine), 2013.

21^0. Tomylko S. The impact of nanoplatelets of synthetic clay on dielectric and electro-optic properties of nematic liquid crystal 5CB / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, and N. Lebovka // The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2013), August 25 – September 1, 2013: abstract. – Bukovel (Ukraine), 2013. P. – 285.

22^0. Yaroshchuk O. Structural Transformations in the Cholesteric Liquid Crystal Doped with Carbon Nanotubes under UV Light and Electric Field / O. Yaroshchuk, and S. Tomylko // 15th Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals (OLC-2013), September 29-October 4, 2013: abstract. – Honolulu (Hawaii, USA), 2013. O. - 20.

23^0. Tomylko S. Two-stage percolation of carbon nanotubes in nematic liquid crystal / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, and N. Lebovka // 3rd International Summer School "NANOTECHNOLOGY: from fundamental research to innovations", August 23-27, 2014: abstract. – Yaremche (Ukraine), 2014. O.-29.

24$^{0.}$ Tomylko S. Two-stage percolation of carbon nanotubes in nematic liquid crystal / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, and N. Lebovka // The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2014), August 27-30, 2014: abstract. – Lviv (Ukraine), 2014. P.-297.

25^0. Tomylko S. In-Plane Percolation of Carbon Nanotubes in Nematic Liquid Crystal Confined in a Flat Cell / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, and N. Lebovka // Ukrainian-German Symposium on Phisycs and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, September 21-25, 2015: abstract. – Kyiv (Ukraine), 2015. P.-217.

26^0. Tomylko S. Three Stages of Development of Electrical Percolation of Carbon Nanotubes in Nematic Liquid Crystals / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, and N. Lebovka // The 4th International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2016), August 24 – 27, 2016: abstract. – Lviv (Ukraine), 2016.

27^0. Yaroshchuk O. Geometrical and Electrical Percolation of Carbon Nanotubes in Nematic Liquid Crystals / O. Yaroshchuk, S. Tomylko, and N. Lebovka // The 26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016), July 31–August 5, 2016: abstract. – Kent State University, LCI (Ohio, USA), 2016.

28^0. Kasyanyuk Denis Manipulation of nanoparticles in arrays of topological defects / Denis Kasyanyuk, Pasquale Pagliusi, Alfredo Mazzulla, Victor Reshetnyak, Yuriy Reznikov, Clementina Provenzano, Michele Giocondo, Serhii Tomylko, Michail Vasnetsov, Oleg Yaroshchuk & Gabriella Cipparrone // The 26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016), July 31–August 5, 2016: abstract. – Kent State University, LCI (Ohio, USA), 2016.

29^0. Tomylko S.V. Impact of diamond nanoparticles on electrical conductivity of nematic liquid crystals: ion capturing and ion releasing effects / S.V. Tomylko, O.V. Koval'chuk, and O. V. Yaroshchuk // The 5th International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. – Chernivtsi (Ukraine), 2017.

30^0. Tomylko S. Dielectric Spectra and Development of Electric Percolation in the Nematic Liquid Crystal Suspensions of Carbon Nanotubes / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, O. Kovalchuk and N. Lebovka // Book of abstracts of XXIII International School – Seminar of Galyna Puchkovska on "Spectroscopy of molecules and crystals", 20-25 September 2017: abstract. – Kyiv (Ukraine), 2017.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

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

2. Brochard F. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals. / F. Brochard, P. G. de Gennes // Journal de Physique (Paris). – 1970. – V. 31, № 7. – P. 691 – 708.

3. Chen S.-H. Observation of macroscopic collective behavior and new texture in magnetically doped liquid crystals / S.-H. Chen and N. M. Amer // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V. 51. – P. 2298–2301.

4. Buluy O. Magnetically induced alignment of FNS / O. Buluy, E. Ouskova, Yu. Reznikov, A. Glushchenko, J. West, V. Reshetnyak // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – V. 252. – P. 159 – 161.

5. Li F. Orientational coupling amplification in ferroelectric nematic colloids / F. Li, O. Buchnev, C. I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, T. Sluckin, and J. West // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 97. – P. 147801.

6. Glushchenko A. Multistable Alignment of LC doped with aerosol / A. Glushchenko and O. Yaroshchuk // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1999. – V. 330. – P. 415-422.

7. Shiraishi Y. Frequency modulation response of liquid crystal electro-optic device doped with nanoparticles / Y. Shiraishi, N. Toshima, K. Maeda, H. Yoshikawa, J. Xu, and S. Kobayashi // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. – P. 2845–2847.

8. Rahman M. Scientific duo of carbon nanotubes and nematic liquid crystals / M. Rahman and W. Lee // J. Phys. D. – 2009. – V. 42. – P. 063001.

9. Dierking I. Aligning and Reorienting Carbon Nanotubes with Nematic Liquid Crystals / I. Dierking, G. Scalia, P. Morales, & D. LeClere // Adv. Mat. – 2004. – V. 16, № 11. – P. 865 – 869.

10. Dierking I. Reorientation Dynamics of Liquid Crystal–Nanotube Dispersions / I. Dierking, K. Casson & R. Hampson // Jpn. J. Appl. Phys. – 2008. – V. 47, № 8R. – P. 6390 – 6393.

11. Lee W. Reduced dc offset and faster dynamic response in a carbon-nanotube-impregnated liquid-crystal display / W. Lee, H–Y. Chen, & Y–C. Shih // J. Soc. Info. Display. – 2008. – V. 16, № 7. – P. 733 – 741.

12. Lee W. Effects of carbon nanosolids on the electro-optical properties of a twisted nematic liquid-crystal host / W. Lee, Chun-Yu Wang, & Yu-Cheng Shih // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85, № 4. – P. 513 – 515.

13. Chen H –Y. Suppression of field screening in nematic liquid crystals by carbon nanotubes / H –Y. Chen, & W. Lee // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88, № 22. – P. 222105/1– 3.

14. Basu R. Carbon nanotube dispersed liquid crystal: A nano electromechanical system / R. Basu and G. S. Iannacchione // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 93, №18. – P. 183105/1-3.

15. Eapen J. Beyond the Maxwell limit: Thermal conduction in nanofluids with percolating fluid structures / J. Eapen, J. Li and S. Yip // Phys. Rev. E. – 2007. – V. 76, № 6. – P. 062501 – 062506.

16. Garboczi E. J. Intrinsic conductivity of objects having arbitrary shape and conductivity / E. J. Garboczi and J. F. Douglas // Phys. Rev. E. – 1996. – V. 53. – P. 6169.

17. Douglas J. F. Intrinsic viscosity and the polarizability of particles having a wide range of shapes / J. F. Douglas and E. J. Garboczi // Advances in chemical physics. – 1995. – V. 91. – P. 85–154.

18. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory / D. Stauffer and A. Aharony // Taylor & Francis, London. – 1992. – P. 1–181.

19. Bauhofer W. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites / Bauhofer W. and Kovacs J. Z. // Composites Science and Technology. – 2009. – V. 69. – P. 1486–1498.

20. Sushko M. Y. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Y. Sushko and A. K. Semenov // Condensed Matter Physics. – 2013. – V. 16, №1. – P. 1–10.

21. Dolgov L. Effect of electro-optical memory in liquid crystals doped with carbon nanotubes / L. Dolgov, O. Yaroshchuk and M. Lebovka // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2008. – V. 496. – P. 212–229.

22. Dolgov L. A. Effect of electrooptical memory in suspensions of carbon nanotubes in liquid crystals / L. A. Dolgov, N. I. Lebovka, O.V. Yaroshchuk // Colloid J. – 2009. – V. 71, № 5. – P. 603 – 611.

23. Tie W. Electric-field-induced dispersion of multiwalled carbon nanotubes in nematic liquid crystals / W. Tie, G. H. Yang, S. S. Bhattacharyya, Y. H. Lee, S. H. Lee // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115, №44. – P. 21652 – 21660.

24. Loginov M. Laponite assisted dispersion of carbon nanotubes in water / M. Loginov, N. Lebovka, E. Vorobiev // J. Colloid Interface Sci. – 2012. – V. 365, №1. – P. 127–136.

25. Riedel M. Recovery of surface conductivity of H-terminated diamond after thermal annealing in vacuum / M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, №12. – P. 125338/1–8.

АНОТАЦІЯ

Томилко С. В. Діелектричні, електрооптичні та структурні особливості рідких кристалів з вуглецевими нанотрубками. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.15 – фізика молекулярних та рідких кристалів. - Інститут фізики Національної академії наук України, Київ, 2018.

В роботі досліджено вплив багатошарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) на діелектричні, електрооптичні та структурні характеристики нематичних рідких кристалів (НРК) та хіральних нематичних рідких кристалів (НРК*).

Дослідження методом діелектричної спектроскопії показали, що при зростанні концентрації ВНТ C_{HT} в НРК прослідковуються кілька типів поведінки електропровідності, зокрема лінійне зростання, насичення та двоетапне зростання перколяційного характеру. Ці етапи відповідають змінам структури ВНТ в НРК.

При вивчені електрооптичних особливостей композитів НРК–ВНТ основна увага приділялася інтерпретації механізмів виникнення ефекту електрооптичної пам’яті та підсиленню його ефективності.

Показано, що додавання органомодифікованого лапоніту до суспензій НРК – ВНТ приводить до значного покращення дисперсності ВНТ. Це стає причиною лінійної залежності електропровідності суспензій від концентрації ВНТ та відсутності перколяційної поведінки в дослідженій області концентрацій.

Досліджено діелектричні властивості та електрооптичний відгук рідкокристалічних суспензій наночастинок алмазу – відмінної від ВНТ алотропної форми вуглецю. Виявлено ефект іонного очищення рідких кристалів з великою електропровідністю при додаванні таких наночастинок.

Ключові слова: нематичні рідкі кристали, вуглецеві нанотрубки, перколяція, електропровідність, ефект електрооптичної пам’яті, лапоніт, алмазні наночастинки, іонна очистка.

АННОТАЦИЯ

Томилко С. В. Диэлектрические, электрооптические и структурные особенности жидких кристаллов с углеродными нанотрубками. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.15 – физика молекулярных и жидких кристаллов. - Институт физики Национальной академии наук Украины, Киев, 2018.

В диссертационной работе исследовано влияние многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) на диэлектрические, электрооптические и структурные характеристики нематических жидких кристаллов (НЖК) и хиральных нематических жидких кристаллов (НЖК*).

Во введении представлен литературный обзор и классификация композитных ЖК систем на основе различных коллоидных частиц: ферромагнитных, сегнетоэлектрических, диэлектрических, металлических и полупроводниковых. Далее сделан обзор композитных систем на основе углеродосодержащих материалов – преимущественно углеродных нанотрубок, которые являются базовым компонентом суспензий, исследованных в данной диссертационной работе.

В первом разделе рассматриваются компоненты композитных систем, приведена процедура приготовления этих композитов и экспериментальных образцов, описаны методы исследований их структурных, диэлектрических, электрооптических и магнитооптических свойств.

Во втором разделе представлены результаты диэлектрических и структурных исследований композитов НЖК–УНТ.

1. Исследовано изменение структуры УНТ в НЖК при росте концентрации УНТ C_{HT}. Показано, что можно выделить четыре типа структур УНТ, сменяющих друг друга при росте C_{HT}:

1) В очень разбавленных суспензиях (C_{HT}<5*10^{-4} вес. %) УНТ преимущественно находятся в форме мелких образований: одинарных УНТ и малых агрегатов.

2) При следующем росте C_{HT} в диапазоне 5*10^{-4} вес. % <C_{HT}<5*10^{-3} вес. % агрегаты УНТ растут в размерах и разветвляются.

3) Рост C_{HT} в диапазоне 5*10^{-3} вес. % <C_{HT}<10^{-1} вес. % приводит к соприкосновению разветвленных агрегатов и формированию неплотной перколяционной сетки УНТ.

4) При дальнейшем росте C_{HT} наблюдается структурный переход к более плотной сетке УНТ.

2. В широком диапазоне концентраций УНТ (от 10^{-5} до 3 вес. %) проведено измерение электропроводимости композитов НЖК–УНТ:

1) Для зависимости электропроводности от концентрации УНТ выделено 4 этапа, которые предшествуют и соответствуют формированию перколяционной структуры УНТ. Эти этапы четко согласуются с этапами изменения структуры УНТ, названными в предыдущем пункте.

2) Показано, что зависимость $\sigma(C_{HT})$ в концентрационной области разбавленных суспензий хорошо описывается обобщенным уравнением Максвелла.

Сопоставление экспериментальных данных с этим уравнением дает значение аспектного отношения для нанотрубок близкое к его табличным значениям.

3) Установлено, что перколяция электропроводимости системы НЖК–УНТ имеет двухстадийный характер, причем соответствующие пороговые концентрации составляют C_{n1} = 0,001-0,005 вес. % и C_{n2} = 0,5-0,7 вес. %. Такой характер перколяции интерпретировано в рамках модели "оболочка-ядро" и описано с помощью уравнения Бруггемана, модифицированного с учетом данной модели.

3. В широком диапазоне концентраций УНТ (от 10^{-5} до 3 вес. %) проведены измерения диэлектрической проницаемости композитов НЖК–УНТ. Показано, что в отличие от электропроводимости, диэлектрическая проницаемость системы НЖК–УНТ демонстрирует одностадийный характер перколяции с перколяционным порогом близким к C_{n2}.

В третьем разделе освещены результаты исследований особенностей электрооптического отклика ЖК слоев при внесении УНТ. При этом основное внимание уделялось интерпретации механизмов возникновения и увеличения эффективности электрооптической памяти. Установлено, что ключевым условием его возникновения является изменение конфигурации сетки УНТ после приложения электрического поля. Такая сетка выступает в роли пространственно распределенной поверхности, которая стабилизирует планарную ориентацию молекул НЖК после выключения электрического поля. Внесением хиральной примеси в НЖК (переход от НЖК к НЖК*) удалось удвоить эффективность такой памяти. Использование светочувствительных хиральных примесей для создания НЖК* открывает новые применения, в частности фотоуправление вхождением в режим максимальной памяти и режим реверсивного отклика, а также фотопереключение между этими режимами.

Четвертый раздел посвящен рассмотрению проблемы агрегации УНТ в НЖК. Предложен метод ее решения. Показано, что добавление органомодифицированного лапонита к суспензиям НЖК–УНТ приводит к кардинальному улучшению дисперсности УНТ. Поскольку лапонит демонстрирует высокую степень сродства с УНТ, его нанопластинки окружают УНТ и предотвращают интенсивную агрегацию последних. Это становится причиной линейной зависимости электропроводимости суспензий НЖК–УНТ от концентрации УНТ и отсутствия ее перколяционного поведения почти во всем изученном диапазоне $C_{НТ}$.

В пятом разделе исследованы диэлектрические свойства и электрооптический отклик жидкокристаллических суспензий наночастиц алмаза – отличной от УНТ аллотропной формы углерода. В отличие от УНТ, изменение электропроводимости суспензий при изменении концентрации наночастиц не имеет выраженных признаков перколяционного перехода и существенно зависит от ионной чистоты ЖК, что объясняется ионным обменом между ЖК и НЧ алмаза. Выявлен эффект ионной очистки жидких кристаллов с большой электропроводимостью.

Ключевые слова: нематические жидкие кристаллы, углеродные нанотрубки, перколяция, электропроводимость, эффект электрооптической памяти, лапонит, алмазные наночастицы, ионная очистка.

SUMMARY

Tomylko S. V. Dielectric, electrooptical and structural peculiarities of liquid crystals with carbon nanotubes. – Manuscript.

Thesis for a Doctor of Philosophy degree (Candidate of science in Physics and Mathematics) by specialty 01.04.15 – Molecular and Liquid Crystal Physics. – Institute of Physics, the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

This work studied effect of multiwalled carbon nanotubes (CNTs) on dielectric, electrooptical and structural peculiarities of nematic liquid crystals (NLCs) and chiral nematic liquid crystals (NLCs*).

According to results of dielectric spectroscopy, several types of changes of electrical conductivity σ with CNT concentration C_{NT} can be distinguished, namely, linear growth, saturation and two-step increase of percolation character. These stages are in good agreement with the changes of structure of CNTs.

When studying the electrooptic features of NLC–CNT composites, main attention was focused on the interpretation and enhancement of the effect of electrooptical memory.

It is further shown that the addition of organomodified laponite nanoplatelets to the NLC–CNT suspensions leads to a dramatic improvement in the dispersion of CNTs. It causes a linear dependence of the $\sigma(C_{NT})$ curve and absence of its percolation behavior.

The dielectric properties and electro-optic response of NLC suspensions of nanoparticles of diamond (NPD), i.e., different from CNTs allotropic form of carbon, have been studied. Unlike the case of CNTs, electrical percolation did not clearly manifest itself in these suspensions. The effect of ionic purification and stabilization of NLCs by NPD was discovered.

Key words: nematic liquid crystals, carbon nanotubes, percolation, electrical conductivity, electrooptical memory effect, laponite, diamond nanoparticles, ion purification.

Підписано до друку 20.02.2018 р. Формат паперу $60 \times 84 / 16$
Папір офсетний 80 г/м^2. Друк цифровий.
Обсяг 0,9 ум.-друк. арк. Наклад 100 прим. Замовлення №П-2017-369

Надруковано у ЦОП «Глобус» ФОП Кравченко Я.О.
02094, м. Київ, вул. Мініна, буд. 12.
Тел. (044) 561-95-31, (067) 506-57-55, (050) 57-06-555