ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ТОМИЛКО СЕРГІЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ

Прим. № ____

УДК 532.738; 548-14

ДИСЕРТАЦІЯ

ДІЕЛЕКТРИЧНІ, ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ РІДКИХ КРИСТАЛІВ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

01.04.15 – Фізика молекулярних та рідких кристалів

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
(доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ С.В. Томилко

Науковий керівник:

Ярощук Олег Васильович,
кандидат фізико-математичних наук

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Томилко С. В. Діелектричні, електрооптичні та структурні особливості рідких кристалів з вуглецевими нанотрубками. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.15 “Фізика молекулярних та рідких кристалів”. Інститут фізики НАН України, Київ, 2018.

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

У вступі представлено літературний огляд та класифікацію композитних РК систем на основі наночастинок (НЧ) різноманітних матеріалів: феромагнітних, сегнетоелектричних, діелектричних, металевих та напівпровідникових. Далі зроблено огляд композитних систем на основі вуглецевомістких матеріалів – переважно на вуглецевих нанотрубках, які є базовим компонентом суспензій, досліджених у даній дисертаційній роботі.

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

Композити НРК–НЧ виготовлялися на основі однокомпонентних (4-н-пентил-4'-ціанобіфеніл (5ЦБ, Мерк), н-(п-етокси-бензиліден)-п-бутиланілін (ЕББА, НИОПИК) та багатокомпонентних (E7, MLC6608, MLC6609, Мерк) нематичних РК з позитивною та негативною діелектричною анізотропією $\Delta\varepsilon'_{РК}$. Для “закручування” нематичних структур (отримання хіральних нематиків) 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 вуглецеві нанотрубки 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 (НЧА) сферичної форми діаметром 8–10 нм. Метою їх залучення було порівняння впливу НЧ різних алотропних форм вуглецю на властивості РК матриць. Іншим важливим наповнювачем були нанопластинки лапоніту (НПЛ) діаметром 25–30 нм та товщиною 1 нм. Поверхня лапоніту була модифікована іонною поверхнево-активною речовиною – цетил-триметиламонієвим бромідом (ЦТАБ) – для забезпечення ефективної ексфоліації цих пластинок у рідких кристалах. Наповнювачами були і наночастинки звичайного та гідрофобізованого аеросилу, а також 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 хвилин 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 був закладений 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 чи магнітного поля);

3) оптична поляризаційна мікроскопія для вивчення мікроструктури фаз;

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

У другому розділі представлені результати діелектричних та структурних досліджень композитів НРК–ВНТ. Показано, що при зростанні концентрації ВНТ C_{HT} в НРК прослідковується кілька типів поведінки електропровідності, зокрема лінійне зростання (дуже розбавлені суспензії), насичення та двохетапне зростання перколяційного характеру. Ці етапи добре узгоджуються з етапами самоорганізації ВНТ, що змінюють один одного при зростанні C_{HT}: ізольовані ВНТ та їх малі агрегати, розгалужені агрегати, нещільна та щільна перколяційна сітка. Лінійну частину концентраційної залежності електропровідності було описано узагальненою формулою Максвелла для електропровідності, а двостадійний характер перколяції інтерпретовано в рамках моделі "оболонка–ядро", яка ґрунтується на припущенні про те, що ВНТ складаються із менш провідної оболонки та більш провідного ядра.

У третьому розділі висвітлено результати досліджень особливостей електрооптичного відгуку РК шарів при внесенні ВНТ. При цьому основна увага приділялася інтерпретації та підсиленню ефекту електрооптичної пам'яті, який був відкритий незадовго до початку наших досліджень. Встановлено, що ключовою

умовою виникнення цього ефекту є зміна конфігурації сітки ВНТ при прикладанні електричного поля. Внесенням хіральної домішки в НРК (перехід від НРК до НРК*) вдалося подвоїти ефективність пам'яті. Використання світлочутливих хіральних домішок для створення НРК* відкрило нові можливості, зокрема фотокероване входження в режим максимальної пам'яті та реверсивного відгуку, а також фотоперемикання цих режимів.

Четвертий розділ присвячений розгляду проблеми агрегації ВНТ в НРК та запропоновано метод її вирішення. Показано, що додавання органомодифікованого лапоніту до суспензій НРК–ВНТ приводить до кардинального покращення дисперсності ВНТ. Оскільки лапоніт демонструє високу ступінь спорідненості з ВНТ, його нанопластинки оточують ВНТ та запобігають інтенсивній агрегації останніх. Це приводить до лінійності залежності електропровідності суспензій від концентрації ВНТ, а отже, відсутності перколяційної поведінки у майже всьому вивченому діапазоні C_{HT}.

У п'ятому розділі досліджено діелектричні властивості та електрооптичний відгук рідкокристалічних суспензій наночастинок алмазу – відмінної від ВНТ алотропної форми вуглецю. На відміну від ВНТ, зміна електропровідності таких суспензій з концентрацією НЧА не має виражених ознак перколяційного переходу та переважно залежить від інтенсивних процесів іонного обміну між РК та НЧ, що передують встановленню термодинамічної рівноваги. Виявлено ефект іонного очищення рідких кристалів з великою електропровідністю при внесенні в них НЧА, який пояснено ефективним зв'язуванням цими наночастинками іонів провідності НРК. Спостережено суттєве зростання діелектричної проникності при додаванні до НРК наночастинок алмазу, що пов'язано із вкладом гігантської проникності останніх у ефективну проникність композитів.

Наукова новизна отриманих результатів

Показано, що зміни структури ВНТ у композитах НРК–ВНТ при збільшенні концентрації ВНТ від 10^{-5} до 3 ваг. % відбуваються у 4 етапи, які відображають формування перколяційної сітки в системі.

Вперше виявлено двостадійний характер електричної перколяції в системі НРК–ВНТ у широкому діапазоні концентрацій ВНТ та запропоновано його пояснення в моделі “оболонка–ядро”. Отримано залежність діелектричної проникності (ε') композитів НРК–ВНТ від концентрації ВНТ та виявлено одностадійний характер перколяції цієї залежності.

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.

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. %.

Досліджено діелектричні та структурні особливості НРК, наповнених наночастинками алмазу – відмінної від ВНТ алотропної форми вуглецю. Встановлено, що в таких суспензіях, на відміну від суспензій ВНТ, зміна електропровідності зі зміною концентрації НЧА не має виражених ознак перколяційного переходу та визначається процесами інтенсивного іонного обміну між НРК та НЧА, що виникають при змішуванні цих компонент.

Практичне значення отриманих результатів

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.

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

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

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

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

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

ABSTRACT

Tomylko S. V. Dielectric, electrooptical and structural peculiarities of liquid crystals with carbon nanotubes. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for a Physics and Mathematics Candidate's Degree (Doctor of Philosophy) by the speciality 01.04.15 "Molecular and Liquid Crystals Physics" Institute of Physics, the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

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

The introduction presents a literary review and classification of LC composite systems based on nanoparticles (NPs) of various materials: ferromagnetic, ferroelectric, dielectric, metallic and semiconducting. A review of composite systems based on carbon-containing materials is carried out mainly on carbon nanotubes, which are the basic component of suspensions studied in this dissertation.

The first chapter describes the research objects and the procedure of preparation of experimental samples as well as the methods of experimental research. NLC–NP composites were made on the basis of one-component (5CB, Merck), (EBBA, NIOPIK) and multi-component (E7, MLC6608, MLC6609, Merck) nematic LCs with positive and negative dielectric anisotropy $\Delta\varepsilon'_{LC}$. To obtain chiral nematic liquid crystals (NLCs*), chiral impurities (ChD) were added into liquid crystals, both stable to light irradiation

(S811 from Merck) and photoisomerizing (PBM). The twisting force and helical pitch of NLC* were controlled by the concentration of ChD and the dose of light irradiation.

The main filler of LCs matrices were multiwalled carbon nanotubes of different lengths: 0.5–2 μm (short) and 5–10 μm (long). Also, several additional fillers were used. One of them was nanodiamond consisting of the nanoparticles of a diamond (NPD) of a spherical shape with a diameter of 8–10 nm. The purpose of their involvement was to compare the influence of NPs of different allotropic forms of carbon on the properties of LC matrices. Another important filler was laponite, synthetic analogue of clay minerals, consisting of nanoplatelets with a diameter of 25–30 nm and a thickness of 1 nm. The surface of the laponite was modified by ionic surfactant cetyl-trimethylammonium bromide (CTAB) to provide effective exfoliation of these particles in liquid crystals. As additional fillers, such NPs as usual and hydrophobic aerosil as well as microparticles of carbon nitride (C_3N_4) were used.

These fillers were added to the liquid crystals in a certain proportion to obtain the needful particle concentrations. At first, the components were thoroughly mixed manually and then for 10 minutes with an ultrasonic crusher (22 kHz, 150 W). This made it possible to obtain homogeneous suspensions.

Such suspensions were filled in LC cells, which were of two types: with the application of the electric field parallel and perpendicular to the layer of suspension (hereinafter, PA and PE samples). In the preparation of PA cells, two glass substrates with oriented polyimide layers and two 50 μm thick copper strips utilized simultaneously as electrodes and spacers have been used. These strips were placed between the glass substrates so that the gap between them, which was filled with a suspension, was 200 μm. The convenience of such samples was that the electrical percolation in them was investigated in the same directions as the visual percolation observed with an optical microscope. The PE cells had a standard “sandwich”-type structure and were formed by two glass substrates with structured or continuous electrodes based on indium and tin oxides (ITO electrodes) and oriented polyimide layers. The size and homogeneity of the gap between the substrates, which was filled with a suspension, were provided by a glass spacer of a certain size. Since the electric field in such samples is characterized by high

homogeneity, they were used to more accurately measure dielectric and electro-optical characteristics. The cells were filled with suspensions under the action of capillary forces or by compression of a drop of suspension between the substrates. The first method was used for diluted suspensions and the second one for both diluted and concentrated suspensions.

To investigate the objects described above, the following experimental methods were used:

1) dielectric spectroscopy based on the oscilloscopic method, where the real (ε') and imaginary (ε'') parts of the complex permittivity in a wide frequency range (1–10^6 Hz) were calculated on the basis of the received values of capacitance and resistance of the composite layer;

2) electro-optical and magneto-optical research (mostly carried out by measurements of the light transmission of samples placed between a pair of crossed polarizers as function of the amplitude of the applied electric or magnetic field);

3) optical polarization microscopy for studying of the microstructure of samples;

4) polarization microRaman spectroscopy to determine the orientation of CNT in LC layers.

The second chapter presents the results of dielectric and structural studies of NLC–CNT composites. 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 (range of very diluted suspensions), saturation and two-step increase of percolation character. These stages are in good agreement with the stages of self-organization of CNTs interchanging each other with increasing of concentration of C_{NT}: isolated CNTs and their small aggregates, branched aggregates, non-compact and dense percolation network. The linear part of the $\sigma(C_{NT})$ curve was described by generalized Maxwell formula for electrical conductivity, and the two-stage character of percolation was interpreted within the “core–shell” model based on the assumption that the CNTs consist of a less conductive LC interfacial layers as shells and a highly conductive cores.

In the third, chapter the results of investigations of the features of the electro-optical response of LC layers doped by CNT are highlighted. Main attention was focused on the

interpretation and enhancement of the effect of electro-optical memory. It was found out that the key condition for the appearance of this effect is the reformatting of the CNT network when an electric field is applied. By introducing a chiral dopant (ChD) into the NLC (the transition from NLC to NLC*), we managed to double the memory efficiency. The use of photosensitive ChDs to create the NLC* opened up new possibilities for practical using, in particular, photocontrolled entry into the mode of maximal memory and the mode of reversive response, as well as photoswitching between these modes.

The fourth chapter is devoted to the problem of aggregation of CNTs in the LC and proposed a method for its solution. It is shown that the addition of organomodified laponite nanoplatelets to NLC–CNT suspensions leads to a dramatic improvement in the dispersion of CNTs. Since laponite demonstrates a high degree of affinity with CNT, its nanoplatelets surround the CNTs and prevent their intensive aggregation. This leads to a linear dependence of the $\sigma(C_{NT})$ curve and, consequently, absence of its percolation behavior in almost entire range of C_{NT} we studied.

In the fifth chapter, the dielectric properties and electrooptic response of NLC suspensions of nanoparticles of diamond, i.e., different from CNTs allotropic form of carbon, have been studied. It was found that in such suspensions, unlike CNT suspensions, a change in the electrical conductivity with a change in the concentration of NPD does not have pronounced signs of a percolation transition and is mainly determined by the intense ion exchange between NLC and NPD that arises when these components are mixed. The effect of very effective ionic purification of NLC with a large electrical conductivity was discovered and explained. Furthermore, significant increase in dielectric constant of these suspensions with concentration of NPD was observed, which was attributed to giant dielectric permittivity of the nanodiamond.

The scientific novelty of the results

It was shown that changes of CNT's structure in composites NLC–CNT with an increase of the concentration of CNT from 10^{-5} to 3 wt. % occur in 4 stages, which reflect the formation of a percolation network in the system.

For the first time, the two-stage character of percolation of electrical conductivity σ in the system of NLC–CNT in a wide range of concentrations of CNT was revealed and its

explanation in the “core–shell” model was proposed. Dependence of the dielectric permittivity (ε') of NLC–CNT composites on the concentration of CNT was obtained and the one-step percolation of this dependence was found.

The features of the electrooptical memory effect in NLC* were established and the method of optical control of this effect was proposed. Based on these studies, conclusions about the mechanisms and conditions appearance of the electrooptical memory were drawn.

The method of stabilization of highly dispersed states of CNT in LC matrix by introducing into them nanoplatelets of organomodified laponite, which demonstrates a great affinity with CNT is proposed. High efficiency of this method is shown in a wide range of concentrations of CNT – up to 0.2 wt. %.

The dielectric and structural features of NLC filled with diamond nanoparticles, different from allotropic forms of carbon nanotubes, were investigated. It is established that in such a system the change in electrical conductivity with the concentration of NPD has no pronounced signs of percolation transition and is highly dependent on the ionic purity of the NLC that is explained by the intense ion exchange between the NLC and NPD originating after their mixing.

The practical significance of the results

The studied peculiarities of the self-organization of CNT and the formation of their percolation structure in the LC matrices makes it possible to purposefully change the characteristics of such systems and optimize them for specific applications.

High efficiency of electrooptical memory in suspensions of CNT in chiral nematic LCs and the ability to control them by light opens the possibilities of applications of such materials in memory elements, displays, etc.

A unique method of improving dispergation of CNTs in LC is proposed. It is based on doping the LC–CNT suspension by nanoparticles of organomodified laponite, which demonstrates high affinity to CNTs. By this method it is possible to obtain highly dispersed states of CNT up to the concentrations of CNT C_{NT} = 0.2 wt. %.

A new method of purifying liquid crystals from ionic impurities is proposed, which consists in adding diamond nanoparticles to the LC.

Key words: nematic liquid crystals, carbon nanotubes, percolation, electrical conductivity, electro-optical memory effect, laponite, diamond nanoparticles, ionic purification.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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:

13*. 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.

14*. Tomylko S. Enhanced electro-optical memory of "liquid crystals–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.

15*. 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.

16*. 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.

17*. Kovalchuk O. Electric conductivity of “liquid crystal-carbon nanotubes” dispersions: percolation behavior and conductivity regimes / O. Kovalchuk, S. Tomylko, L. Dolgov, O. Yaroshchuk // The 1stUkrainian-FrenchSchool “Carbon nanomaterials: structure and properties”, September 14–18, 2009: abstract. – Beregove (Crimea, Ukraine), 2009.

18*. 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).

19*. 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.

20*. 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.

21*. 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.

22*. 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.

23*. Tomylko Sergiy Two-mode photo-switchable LCD on the base of liquid crystals with a minuteamount 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.

24*. 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.

25*. 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.

26*. 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.

27*. 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.

28*. 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.

29*. 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.

30*. 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.

31*. 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.

32*. Yaroshchuk O. Impact of Organically Modified Laponite on Liquid Crystal Dispersions of Carbon Nanotubes // O. Yaroshchuk, S. Tomylko, and N. Lebovka // 9th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-9), May 20-24, 2013: abstract. – Lviv (Ukraine), 2013.

33*. 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.

34*. 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.

35*. 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.

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

37*. 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.

38*. 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.

39*. 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.

40*. 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. P. - 269.

41*. 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.

42*. 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.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ……2
ЗМІСТ……19
СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ.22
ВСТУП……...25
Обґрунтування вибору теми дослідження…….25
Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами……27
Мета, задачі, об’єкт, предмет та методи досліджень……....27
Наукова новизна отриманих результатів……...29
Практичне значення отриманих результатів…….....30
Особистий внесок здобувача……...30
Апробація результатів дисертації……...30
Структура та обсяг дисертації…….32

РОЗДІЛ 1 ОБ’ЄКТИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ……33
1.1. Компоненти композитних систем НРК–НЧ……...33
1.2. Приготування дисперсій та експериментальних зразків……...37
1.3. Методи досліджень……...38
1.3.1. Методи діелектричних досліджень……...38
1.3.2. Методи електрооптичних та магнітооптичних досліджень……...41
1.3.3. Методи структурних досліджень……..45

РОЗДІЛ 2 СТРУКТУРНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РІДКИХ КРИСТАЛІВ, НАПОВНЕНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ……...46
2.1. Відомості про діелектричні властивості композитів НРК–ВНТ на початок наших досліджень…….47
2.2. Структурні та діелектричні характеристики рідких кристалів, наповнених вуглецевими нанотрубками…….51
2.2.1. Структура суспензій НРК–ВНТ та її трансформація при зростанні концентрації ВНТ…….51

2.2.2. Діелектричні дослідження НРК, наповнених вуглецевими нанотрубками в широкому діапазоні концентрацій ВНТ……53
2.2.2.1. Діелектричні спектри композитів НРК–ВНТ…….53
2.2.2.2. Електропровідність композитів НРК–ВНТ та її залежність від концентрації ВНТ……...54
2.2.2.3. Пояснення двоступінчастого характеру перколяції електропровідності в рамках структурної моделі “оболонка–ядро”…58
2.2.2.4. Частотна залежність електропровідності та механізми електропровідності композитів НРК–ВНТ при різних концентраціях ВНТ……..63
2.2.2.5. Ефективна діелектрична стала композитів НРК–ВНТ……..65
2.3. Висновки до РОЗДІЛУ 2……...66

РОЗДІЛ 3 ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НРК–ВНТ В ДІАПАЗОНІ ПІДВИЩЕНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ВНТ. ЕЛЕКТРООПТИЧНИЙ ЕФЕКТ ПАМ’ЯТІ……..68
3.1. Електрооптичні особливості композитів з малою концентрацією ВНТ……..68
3.2. Електрооптичний ефект пам’яті композитів НРК–ВНТ та його механізм……70
3.3. Підсилення ефекту електрооптичної пам’яті в композитах на основі хіральних нематиків……75
3.4. Фотокерований електрооптичний відгук композитів на основі фоточутливих хіральних нематиків……79
3.5. Висновки до РОЗДІЛУ 3……...85

РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРНІ, ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ РІДКИЙ КРИСТАЛ–ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ З ДОМІШКОЮ ГІДРОФОБІЗОВАНОГО ЛАПОНІТУ……....87
4.1. Проблема одержання високодисперсних систем ВНТ в РК та методи її вирішення……...87

4.2. Покращення диспергації ВНТ в НРК при внесенні гідрофобізованого лапоніту. Структурні особливості композитів НРК–ВНТ–НПЛ…….....90
4.3. Діелектричні властивості суспензій НРК–ВНТ–НПЛ…….....94
4.4. Раманівська спектроскопія композитів НРК–ВНТ та НРК–ВНТ–НПЛ……...97
4.5. Електрооптичний відгук суспензій НРК–ВНТ–НПЛ……..100
4.6. Висновки до РОЗДІЛУ 4……....102

РОЗДІЛ 5 ДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ЕЛЕКТРО- ТА МАГНІТОПТИЧНИЙ ВІДГУК РІДКИХ КРИСТАЛІВ, НАПОВНЕНИХ НАНОЧАСТИНКАМИ АЛМАЗУ…….104
5.1. Особливості алмазу в макро- та нанорозмірному стані……..105
5.2. Попередні дослідження композитів НРК–НЧА……...107
5.3. Структурні особливості композитів НРК–НЧА……...108
5.4. Діелектричні характеристики композитів НРК–НЧА……...…..109
5.4.1. Діелектрична проникність композитів НРК–НЧА……109
5.4.2. Електропровідність композитів НРК–НЧА……111
5.4.3. Обговорення діелектричних характеристик……..113
5.4.3.1. Діелектричні характеристики поверхневого шару макрозразків алмазу та його нанопорошків……..113
5.4.3.2. Діелектричні характеристики композитів НРК – НЧА……117
5.5. Особливості електрооптичного та магнітооптичного відгуку……120
5.6. Висновки до РОЗДІЛУ 5…….126

ВИСНОВКИ…….127

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ……128

СПИСОК ОСНОВНИХ УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

РК – рідкий кристал;

НРК – нематичний рідкий кристал;

НРК* – хірально-нематичний рідкий кристал;

$НРК_з$ – іонно забруднений рідкий кристал;

ВНТ – вуглецеві нанотрубки;

НЧ – наночастинки;

НЧА – наночастинки алмазу;

НП – нанопластинки;

НПЛ – нанопластинки лапоніту;

ХД – хіральна домішка;

ФХД – фоточутлива хіральна домішка;

ФП – фотополімер;

ММТ – монтморилоніт;

КРС – комбінаційне розсіяння світла;

ПЕ – тип зразка з прикладанням електричного поля перпендикулярно до шару рідкого кристалу;

ПА – тип зразка з прикладанням електричного поля паралельно до шару рідкого кристалу;

ЕОК – електрооптичний контраст перемикання;

d – товщина зразків;

$C_{НТ}$ – вагова концентрація вуглецевих нанотрубок у композиті;

$C_{НА}$ – вагова концентрація наночастинок алмазу у композиті;

$C_{ХД}$ – вагова концентрація хіральної домішки у композиті;

$C_{ФХД}$ – вагова концентрація фоточутливої хіральної домішки у композиті;

$C_{Л}$ – вагова концентрація лапоніту у композиті;

$C_{ФП}$ – вагова концентрація фотополімеру в композиті;

$C_{п}$ – порогова (критична) концентрація перколяції;

φ – об’ємна концентрація частинок у композиті;

φ_n – об’ємна порогова концентрація перколяції;

$\varphi_{НТ}$ – об’ємна концентрація вуглецевих нанотрубок;

p – показник перколяції електропровідності;

s – показник перколяції діелектричної проникності;

T – світлопропускання зразка;

T_0 – початкове світлопропускання зразка;

$T_н$ – світлопропускання зразка у стані насичення;

$T_{макс}$ – максимальне світлопропускання в електричному полі;

$T_п$ – пропускання зразка в стані пам'яті;

M – параметр електрооптичної пам’яті;

f_e – частота електричного поля;

C_e – електрична ємність;

R_e – електричний опір;

R – розмір агрегата;

R_c – середній радіус агрегата;

U – електрична напруга;

$U_{Фр}$ – електрична напруга Фредерікса РК композиту;

$U_{Фр,РК}$ – електрична напруга Фредерікса РК;

H – напруженість магнітного поля;

$H_{Фр}$ – магнітний поріг Фредерікса РК композиту;

$H_{Фр,РК}$ – магнітний поріг Фредерікса РК;

σ – електропровідність;

σ_i – іонна електропровідність;

$[\sigma]$ – власна електропровідність;

ε' – дійсна компонента діелектричної проникності РК наповненого наночастинками;

$\varepsilon'_{РК}$ – дійсна компонента діелектричної проникності рідкого кристалу;

ε'' – уявна компонента діелектричної проникності РК наповненого НЧ;

$\Delta\varepsilon'$ – анізотропія дійсної компоненти діелектричної проникності РК наповненого наночастинками;

$\Delta\varepsilon'_{PK}$ – анізотропія дійсної компоненти діелектричної проникності РК;

ε'_{A} – діелектрична проникність макроскопічних зразків алмазу;

ε'_{HA} – діелектрична проникність наноалмазу;

$\Delta\chi_{PK}$ – анізотропія магнітної сприйнятливості РК;

K – константа пружності Франка РК наповненого наночастинками;

K_{PK} – константа пружності Франка рідкого кристалу;

λ – довжина хвилі світла.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Останні два десятиріччя ознаменувались активними дослідженнями композитних систем на основі наночастинок (НЧ) неорганічних матеріалів, диспергованих в органічні матриці. Наповнення наночастинками дозволяє радикально розширити діапазон механічних, електричних, магнітних і оптичних характеристик таких органічних матеріалів [1, 2].

Надзвичайно цікавий клас органічних дисперсійних середовищ утворюють рідкі кристали (РК) – анізотропні рідини з орієнтаційним, а часто із 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 [3]. У подальшому, було досліджено суспензії феромагнітних [4, 5], сегнетоелектричних [6], діелектричних [7, 8] та металічних [9] 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 особливим інтересом користуються вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що демонструють унікальні механічні, електричні та оптичні властивості [1*, 10, 11]. 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 [12, 13]. Більше того, дисперговані ВНТ можуть легко переорієнтовуватися при переорієнтації РК в зовнішніх полях [14]. Подібний ефект, відомий як ефект “гість-господар” (guest-host effect), раніше широко вивчався для РК розчинів барвників [15]. Додаткові можливості для орієнтаційного впорядкування ВНТ, орієнтаційного та позиційного

впорядкування їх агрегатів, а також переміщення цих об'єктів, відкриває явище захоплення наночастинок орієнтаційними дефектами РК. Структура таких дефектів, яка може бути створена різними методами, наприклад шляхом структурування параметрів зчеплення РК на орієнтуючих підкладках, може бути використана як шаблон для збирання ВНТ [16]. Після отримання бажаних збірок ВНТ, рідкий кристал може бути вилучений, наприклад методом, описаним в [13].

З іншого боку, ВНТ значно покращують електрооптичні характеристики РК шарів при їх використанні в індикаторах та дисплеях. Зокрема, раніше було показано, що додавання ВНТ до РК приводить до зменшення часу відгуку на зовнішнє електричне поле [17-19] та керуючої напруги [20], послаблює такі небажані ефекти, як обернені потоки (back flows) та затримки зображення (image sticking) [20-22].

Окрім зазначених вище переваг для обох компонент, поєднання РК та ВНТ приводить до нових ефектів, зокрема ефектів електрооптичної [23, 24] та електромеханічної [25] пам’яті. Очікується, що поєднання РК та ВНТ, як і у випадку систем на основі полімерних матриць, відкриє шлях до створення нових метаматеріалів із унікальними механічними, електричними, електрооптичними та структурними характеристиками [26]. Зокрема, суспензії РК–ВНТ можуть бути надзвичайно цікавими з точки зору електричної перколяції, параметри якої залежать від орієнтаційного впорядкування ВНТ.

Такі незвичайні властивості суспензій РК–ВНТ та можливості, які вони відкривають, викликають значний науковий та прикладний інтерес. Останнім часом розроблено та вивчено серії унікальних композитів РК–ВНТ на основі як термотропних [27, 28], так і ліотропних [29, 30] РК матеріалів з різними мезофазами. В літературі обговорюються можливі застосування таких композитів, зокрема в широкосмугових оптичних поляризаторах [31, 32], газових сенсорах з широким динамічним діапазоном [33] та інші. Про покращення електрооптичних характеристик РК шарів при додаванні дуже малих концентрацій ВНТ зазначалося вище.

На початок наших досліджень, переважна більшість результатів, отриманих для композитів НРК–ВНТ, стосувалися розбавлених суспензій, у яких концентрація ВНТ C_{HT} не перевищувала 0,005 ваг. %. В той же час, залишалися слабо вивченими питання самоорганізації 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. Дана робота націлена на вивчення частини цих питань, а саме: впливу ВНТ на діелектричні та електрооптичні властивості РК шарів, а також особливостей структури таких суспензій в діапазоні концентрацій ВНТ 10^{-5}–3 ваг. %. Очікується, що проведені дослідження відкриють нові діапазони властивостей та нові потенційні застосування таких систем, а також нові можливості для створення стабільних та відтворюваних суспензій із характеристиками оптимізованими для конкретних застосувань.

Саме вирішення цих питань й було першочерговим завданням в даній дисертаційній роботі, що й обумовлює вибір даної теми дисертаційної роботи.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконувалась у Відділі фізики кристалів Інституту фізики Національної академії Наук України в рамках наступних 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, задачі, об'єкт, предмет та методи досліджень

Мета роботи полягала у експериментальному вивченні структурних, діелектричних та електрооптичних властивостей суспензій ВНТ в рідких кристалах

у широкому діапазоні концентрацій ВНТ (від 10^{-5} до 3 ваг. %) та встановленні унікальних рис ВНТ як наповнювачів РК у порівнянні із вже відомими типами наповнювачів.

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

1) дослідити структурну організацію ВНТ в нематичному рідкому кристалі (НРК) та її еволюцію зі зростанням концентрації ВНТ C_{HT} від 10^{-5} до 3 ваг. %;

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

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

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

5) дослідити діелектричні та структурні характеристики рідкокристалічних суспензій наночастинок алмазу, який є іншим, відмінним від ВНТ алотропом вуглецю. Порівняти отримані залежності із 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, 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 використання їх для визначення порогових напруг Фредерікса та керуючих напруг).

Наукова новизна отриманих результатів

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

1. Досліджено еволюцію структури ВНТ у композитах НРК–ВНТ при збільшенні концентрації ВНТ у діапазоні 10^{-5} – 3 ваг. % та виділено етапи цього процесу.

2. У широкому діапазоні концентрацій ВНТ (10^{-5} – 3 ваг. %) отримано залежність електропровідності композитів НРК–ВНТ від концентрації ВНТ та виділено етапи цього процесу, які передують та відповідають формуванню перколяційної сітки. Виявлено двостадійний характер електричної перколяції в дослідженій системі та запропоновано його пояснення в моделі “оболонка–ядро”.

3. Отримано залежність діелектричної проникності композитів НРК–ВНТ від концентрації ВНТ та виявлено перколяційний характер цієї залежності.

4. Досліджено особливості ефекту електрооптичної пам’яті в хірально-нематичних РК та запропоновано метод оптичного керування цим ефектом.

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 даного підходу в 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 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 дозволяють цілеспрямовано змінювати характеристики таких систем та оптимізувати їх для конкретних застосувань.

2. Отримання високої ефективності електрооптичної пам'яті в хірально-нематичних суспензіях ВНТ та керування нею за допомогою світла відкриває можливості застосувань таких матеріалів в елементах пам'яті, дисплеях та ін.

3. Запропоновано унікальний метод покращення диспергації ВНТ в РК, що полягає у внесенні в такі суспензії нанопластинок органомодифікованого лапоніту, що демонструє високий ступінь спорідненості з ВНТ. Метод дозволяє отримувати високодисперсні стани ВНТ включно до C_{HT} = 0,2 ваг. %.

4. Запропоновано новий метод очищення рідких кристалів від іонних домішок, що полягає у 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 проведені всіх експериментів, а саме: діелектричних, електрооптичних та магнітооптичних досліджень, структурних досліджень методами раманівської спектроскопії та поляризаційної оптичної мікроскопії. Дисертант брав активну участь в обговоренні поставлених завдань, інтерпретації отриманих результатів та розробці на основі них моделей спостережуваних явищ, підготовці наукових статей, а також регулярно виступав із доповідями на профільних конференціях.

Апробація результатів дисертації

Апробація результатів даної роботи 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).

Структура та обсяг роботи

Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків до кожного з розділів, списку цитованої літератури та загальних висновків.

Обсяг дисертації складає 144 сторінок машинописного тексту, з них 128 сторінок основного тексту, що містить 47 рисунків, 2 таблиці та 157 цитованих джерела.

РОЗДІЛ 1

ОБ'ЄКТИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У даному розділі розглядаються компоненти досліджуваних композитних систем, приведена процедура приготування цих композитів та експериментальних зразків, а також описано методи досліджень їх структурних, діелектричних, електрооптичних та магнітооптичних властивостей.

1.1 Компоненти композитних систем РК–НЧ

Композити РК–НЧ виготовлялися на основі однокомпонентних (4-н-пентил-4'-ціанобіфеніл (5ЦБ) (Мерк, Німеччина), н-(п-етокси-бензиліден)-п-бутиланілін (ЕББА) (НИОПИК, Росія)) та багатокомпонентних (E7, MLC6608, MLC6609 (Мерк)) нематичних РК з позитивною та негативною діелектричною анізотропією $\Delta\varepsilon'_{PK}$. Деякі важливі характеристики цих нематиків демонструє Таблиця 1.

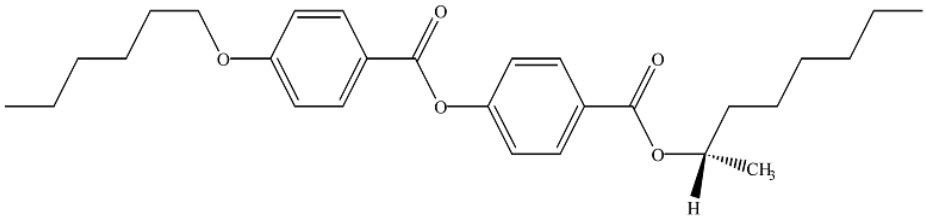
Таблиця 1.

РК	Нематична фаза	Діелектрична $\Delta\varepsilon'_{PK}$ та оптична Δn анізотропія
5ЦБ	22,5–35 ^{o}C	$\Delta\varepsilon'_{PK}$ = 13; Δn = 0,177 при 25 ^{o}C
MLC6608	$\leq$ 90 ^{o}C	$\Delta\varepsilon'_{PK}$ = - 4,2; Δn = 0,0830 при 20 ^{o}C
MLC6609	$\leq$ 91,5 ^{o}C	$\Delta\varepsilon'_{PK}$ = - 3,7; Δn = 0,0777 при 20 ^{o}C
E7	-10–58 ^{o}C	$\Delta\varepsilon'_{PK}$ = 13,8; Δn = 0,2253 при 20 ^{o}C
ЕББА	35–77 ^{o}C	$\Delta\varepsilon'_{PK}$ = - 0,13; Δn = 0,25 при 40 ^{o}C

Для закручування нематичних структур (отримання хіральних нематиків) в рідкі кристали вводилися хіральні домішки (ХД), як стабільна до дії світлового випромінювання (S811, Мерк) (рис. 1.1 а), так і така, що ізомеризувалася під дією світла (2-(4'-феніл бензиліден)-п-ментан-3-он (ФБМ), Інститут монокристалів НАН

України) (рис. 1.1 б). Сила закручування та крок спіралі регулювалися концентрацією ХД та дозою світлового опромінення.

а)



б)

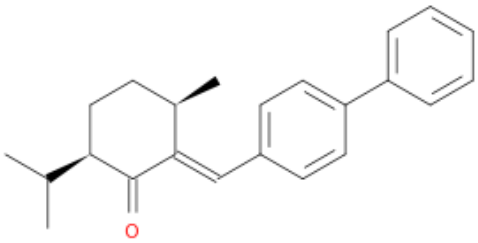


Рисунок 1.1. Структурні формули хіральних домішок: а) S811 та б) ФБМ.

Основним наповнювачем РК матриць були багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) (рис. 1.2 а) різної довжини: короткі, довжиною 0,5–2 мкм, та довгі, довжиною 5–10 мкм. Таблиця 2 показує важливі характеристики цих двох типів ВНТ.

Таблиця 2.

	$S_{НТ}$, м^2/г	$\sigma_{НТ}$, См/см	$L_{НТ}$, мкм	$d_{вн}$, нм	$d_{зв}$, нм
Спецмаш (Україна)	130	10	5–10	8–10	12–20
Cheap Tubes (США)	233	>100	0,5–2	3–5	8–15

Тут $S_{НТ}$ – питома площа поверхні, $\sigma_{НТ}$ – провідність пресованого порошку ВНТ, $L_{НТ}$ – довжина нанотрубок, а $d_{вн}$ та $d_{зв}$ – їх внутрішній та зовнішній діаметр.

Короткі ВНТ, надані компанією Cheap Tubes Inc. (США), були отримані методом хімічного вакуумного осадження у присутності каталізаторів та очищені в концентрованому кислотному середовищі [34]. Середній зовнішній діаметр цих нанотрубок складав 8–15 нм, а їх довжина – від 0,5 до 2 мкм. Нанотрубки були отримані у формі порошку з питомою електропровідністю близькою до 100 См/см у

стисненому стані. Питома площа поверхні порошку ВНТ складала 233 $м^2/г$, а густина – 2,1 $г/см^3$.

Довгі ВНТ, надані ТОВ Спецмаш (Київ, Україна), були отримані методом хімічного вакуумного осадження з парів етилену у присутності каталізаторів [35]. Питома електропровідність спресованого порошку ВНТ вздовж осі стиснення складала 10 См/см. Середній зовнішній діаметр нанотрубок (12–20 нм) та їх довжина (від 5 до 10 мкм) оцінювалися методом електронної мікроскопії. Характерна площа поверхні порошку ВНТ, визначена методом осадження атомів азоту, складала 130 ± 5 $м^2/г$, а густина – 2,045 $г/см^3$.

Окрім цього, використовувались кілька додаткових наповнювачів. Одним із них були наночастинки алмазу (НЧА) сферичної форми діаметром 8–10 нм [36] (рис. 1.2 б). Причиною їх залучення було порівняння впливу НЧ різних алотропних форм вуглецю на властивості РК матриць. Іншими важливими наповнювачами були нанопластинки лапоніту (НПЛ) дископодібної форми діаметром 25–30 нм та товщиною 1 нм компанії Rockwood Additives Ltd. з Великобританії (рис. 1.2 в). Унікальність вибору НПЛ полягала в тому, що вони демонструють високу ступінь спорідненості з ВНТ. Цей наноматеріал, що має хімічну формулу $Na_{0,7}[(Si_8Mg_{5,5}Li_{0,4})O_{20}(OH)_4]$, часто називають синтетичною глиною, оскільки структурно і хімічно він близький до глинистого мінералу монтморилоніту. На поверхні НПЛ міститься постійний негативний заряд, а поверхневий заряд на краях залежить від pH середовища, і є позитивним у кислотному середовищі [37]. Для забезпечення ефективної ексфоліації цих пластинок в рідких кристалах, поверхня НПЛ була модифікована іонною поверхнево-активною речовиною цетил-триметиламонієвим бромідом (ЦТАБ) із ступенем очистки 99,5 % [38]. Довжина молекули ЦТАБ становила 2,33 нм, що приводило до збільшення простору між нанопластинками лапоніту в стеках після модифікації.

Процедура отримання органомодифікованого лапоніту виглядала наступним чином. Водний розчин ЦТАБ з концентрацією 1 ваг. % змішувався з водною дисперсією лапоніту з концентрацією 1 ваг. % у співвідношенні 1:1, що забезпечувало необхідне стехіометричне відношення обмінних зарядів лапоніту,

сконцентрованих між його нанопластинками, та молекул ЦТАБ. Змішування проводилося в ультразвуковій ванні протягом доби при температурі 90 ^{o}C. Далі нанопластинки сепарували за допомогою центрифугування та відфільтровування. На завершальному етапі із отриманого модифікованого лапоніту проводилося виморожування води [38].

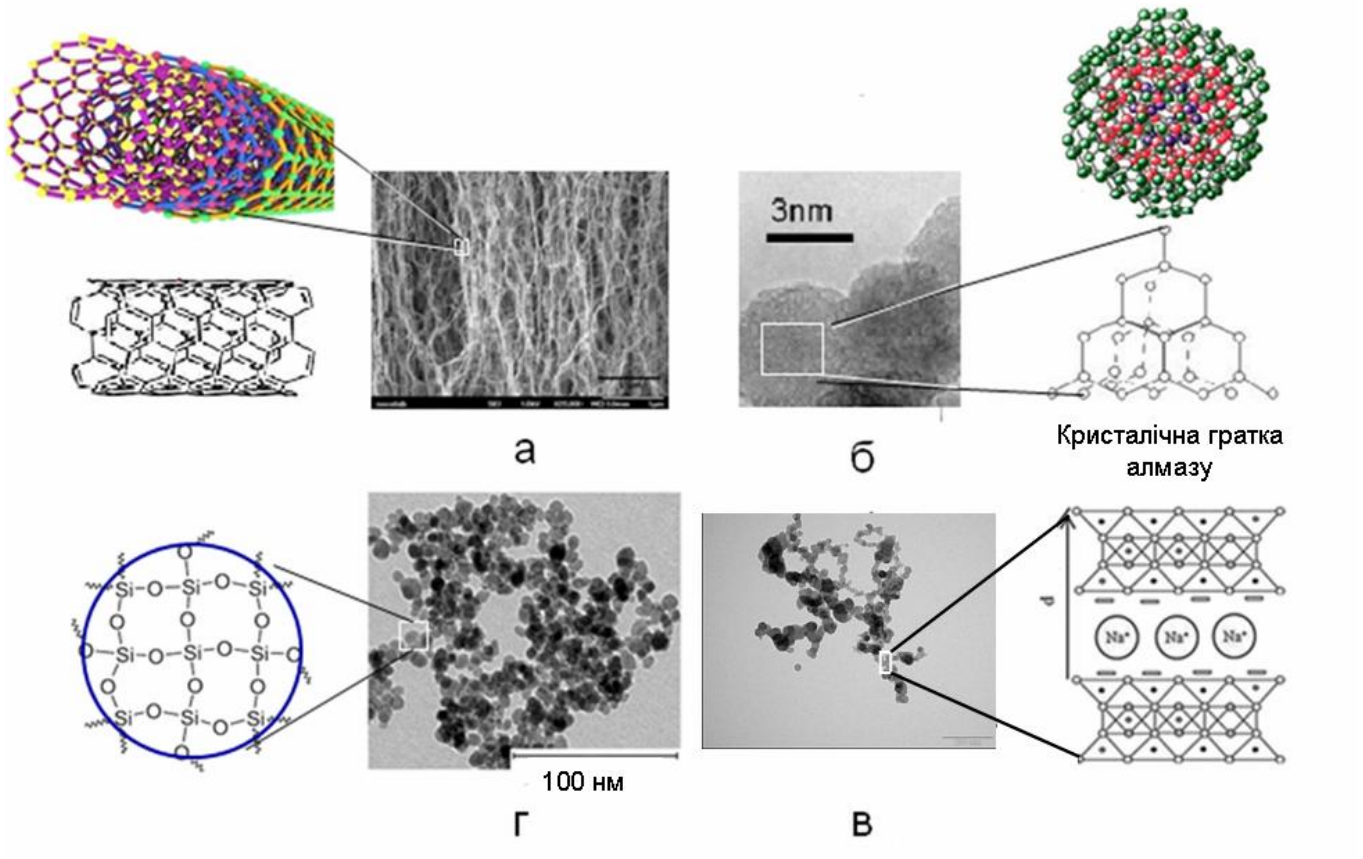


Рисунок 1.2. Схематичне представлення наповнювачів для РК матриці: а) ВНТ [39]; б) НЧА [40]; в) НЛП [41] та г) НЧ аеросилу [42].

Іншими допоміжними наповнювачами були сферичні наночастинки немодифікованого (A300) [43] та гідрофобізованого (R812) [44] пірогенного кремнезему (диоксиду кремнію) – аеросилу (рис. 1.2 г). Ці частинки являли собою дрібнодисперсну фазу кремнезему із середнім розміром частинок 7–11 нм. Аеросил R812 був отриманий методом хімічної модифікації поверхні A300 поліметилсилоксаном. Ще одним додатковим наповнювачем були мікрочастинки нітриду вуглецю з середнім розміром 1 мкм [45].

1.2 Приготування дисперсій та експериментальних зразків

Описані вище наповнювачі додавалися до РК у певній пропорції для отримання їх бажаних концентрацій у композитах. Компоненти спочатку ретельно змішувалися вручну, а потім протягом 10 хв за допомогою ультразвукового диспергатора (22 кГц, 150 Вт), що давало можливість отримувати однорідні суспензії.

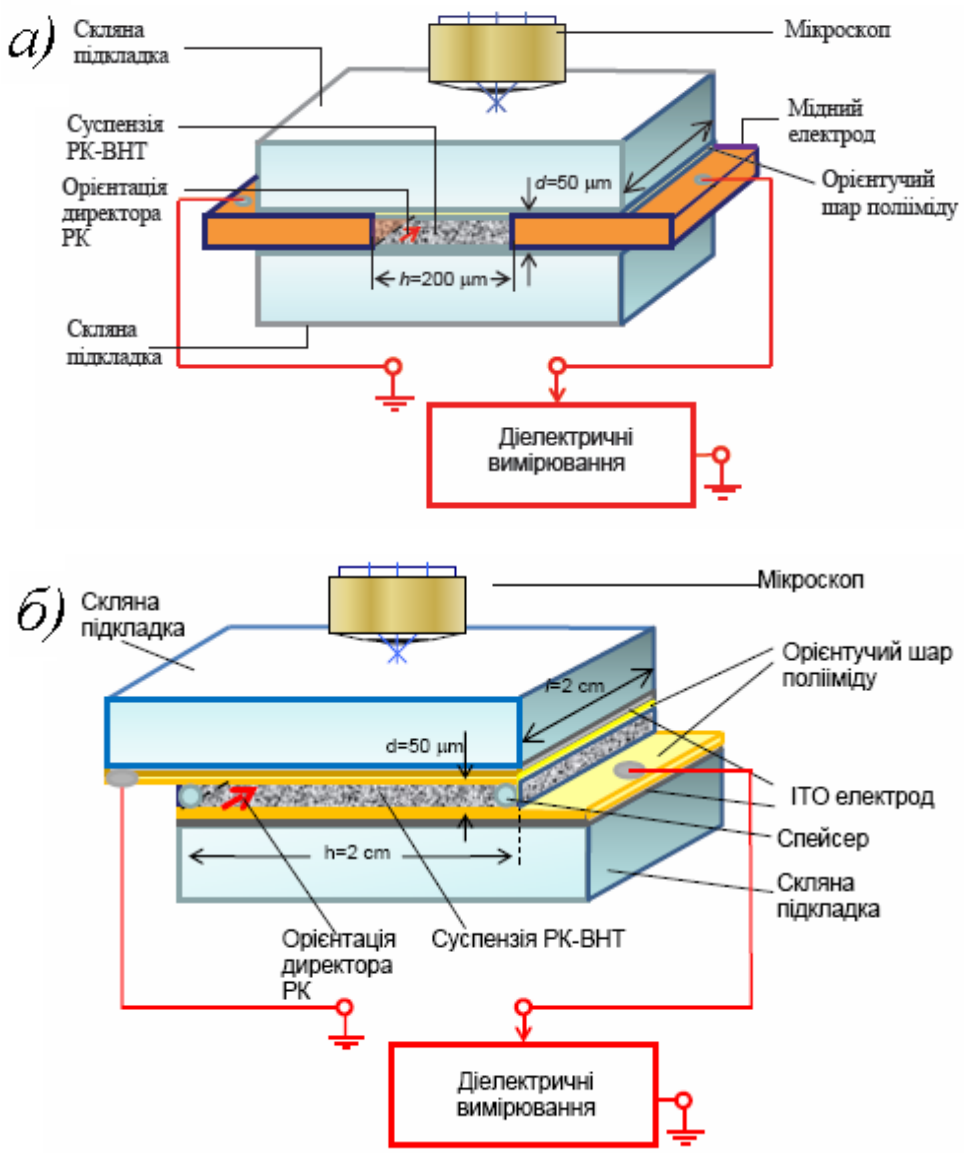


Рисунок 1.3. Схематичне представлення двох типів експериментальних зразків: а) ПА зразок та б) ПЕ зразок.

Такі суспензії заправлялися в РК комірки, які були двох типів – із прикладанням електричного поля паралельно та перпендикулярно шару суспензії (у подальшому, ПА та ПЕ комірки) (рис. 1.3 а, б).

При виготовленні ПА комірок (рис. 1.3 а) використовувались дві скляні підкладки із 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 стрічками, 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 (рис. 1.3 б) 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 у подальшому 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.

Досліджувані суспензії заповнювалися у комірки капілярними силами або шляхом стискання краплини суспензії між підкладками. Перший спосіб використовувався для розбавлених суспензій, а другий – як для розбавлених, так і для концентрованих суспензій.

1.3. Методи досліджень

1.3.1. Метод діелектричних досліджень

Діелектричні вимірювання проводилися за допомогою осцилоскопічного методу [46] блок-схема якого представлена на рис. 1.4. Вимірювання проводилися при різних температурах нематичної та ізотропної фаз.

Від генератора імпульсів Г6-34 на зразок подавалась змінна напруга U синусоїдальної форми:

$$U = U_o \sin(\omega_e t) \qquad (1.1)$$

де U – напруга прикладена до зразка в деякий момент часу, U_o – амплітуда сигналу прикладеної напруги, $\omega_e = 2\pi f_e$ – циклічна частота коливань вектора електричного

поля. В цих експериментах амплітуда U_o складала 0,25 В, а частота f_e змінювалася у широкому діапазоні від 1 до 10^6 Гц з кроком 1 Гц.

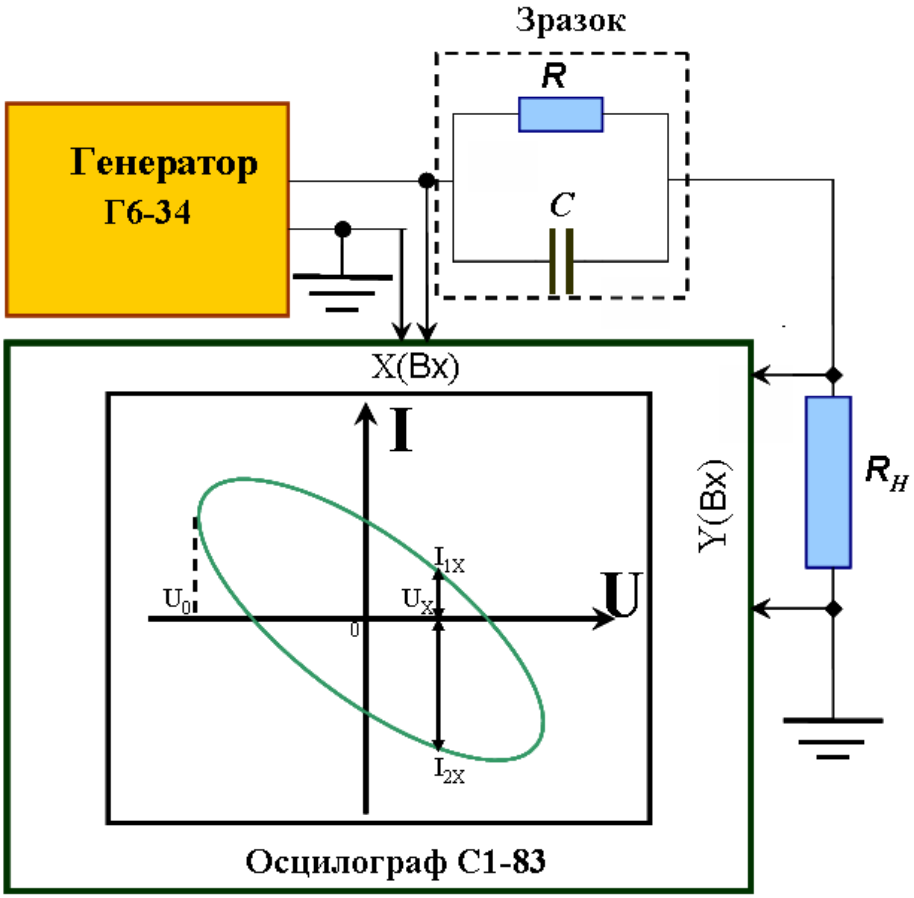


Рисунок 1.4. Блок-схема експериментального обладнання для діелектричних вимірювань.

Послідовно до зразка, який розглядався як паралельно з'єднані активний опір R_e та плоский конденсатор ємністю C_e, приєднувався магазин опорів навантаженням R_H = 10 Ом–300 кОм, сигнал з якого подавався на Y канал осцилографа С1-83. Одночасно на вхід X каналу осцилографа подавалася змінна напруга необхідної частоти безпосередньо від генератора Г6-34. В результаті на осцилографі С1-83 було отримано динамічну вольт-амперну криву (фігуру Ліссажу) у формі витягнутого еліпса (рис. 1.4).

Оскільки зразок має як активний так і реактивний опір, струм через нього залежить від фази сигналу напруги. При зростанні напруги з часом, струм через зразок описується рівнянням:

$$I_1 = \frac{U}{R_e} + C_e \frac{dU}{dt}, \tag{1.2}$$

а при спаданні напруги – рівнянням:

$$I_2 = \frac{U}{R_e} - C_e \frac{dU}{dt}. \tag{1.3}$$

В (1.2) та (1.3) перший доданок описує струм провідності, а другий – струм зміщення, який виникає в діелектриках у змінному електричному полі.

Додаючи та віднімаючи рівняння (1.2) та (1.3), а також використовуючи закон Ома для ділянки кола з ємнісним опором, можна отримати формули для ємності C_e та опору R_e шару композиту, що не включають у явному вигляді час [46]:

$$C_e = \frac{I_1 - I_2}{4\pi f_e \sqrt{U_0^2 - U^2}} \tag{1.4}$$

$$R_e = 2\frac{U}{I_1 + I_2}. \tag{1.5}$$

Розглянемо осцилограму на рис. 1.4. Для певного значення напруги $U = U_x$ значення струмів I_1 та I_2 дорівнюють, відповідно, I_{1x} та I_{2x}. Взявши значення U_x, I_{1x} та I_{2x} з осцилограми та підставивши в рівняння (1.4) та (1.5), можна визначити активний опір R_e та ємність C_e зразка.

На основі отриманих значень опору R_e та ємності C_e зразка проводився розрахунок дійсної ε' та уявної ε'' компонент комплексної діелектричної проникності $\varepsilon = \varepsilon' + i\,\varepsilon''$ згідно наступних формул:

$$\varepsilon' = \frac{C_e d}{\varepsilon_0 S} \tag{1.6}$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{2\pi\varepsilon_0 f_e S R_e}, \tag{1.7}$$

де d – товщина зразка, S – площа шару суспензії до якої прикладалось поле, C_e та R_e – опір та ємність цієї частини шару композиту, f_e – частота прикладеного поля, ε_o – діелектрична стала.

Для прикладу, на рис. 1.5 показано типові частотні залежності ε' та ε'' для РК 5ЦБ з додаванням 0,25 ваг. % ВНТ. Видно, що в діапазоні f_e = 10–10^6 Гц ε' не

залежить від частоти f_e, а ε'' змінюється лінійно та обернено пропорційно до f_e (відповідно до (1.7)). Саме цей частотний діапазон обирався для визначення діелектричної проникності ε' та електропровідності на змінному струмі σ_{AC} на основі співвідношення:

$$\sigma_{AC} = 2\pi\varepsilon_o\varepsilon''f_e \qquad (1.8)$$

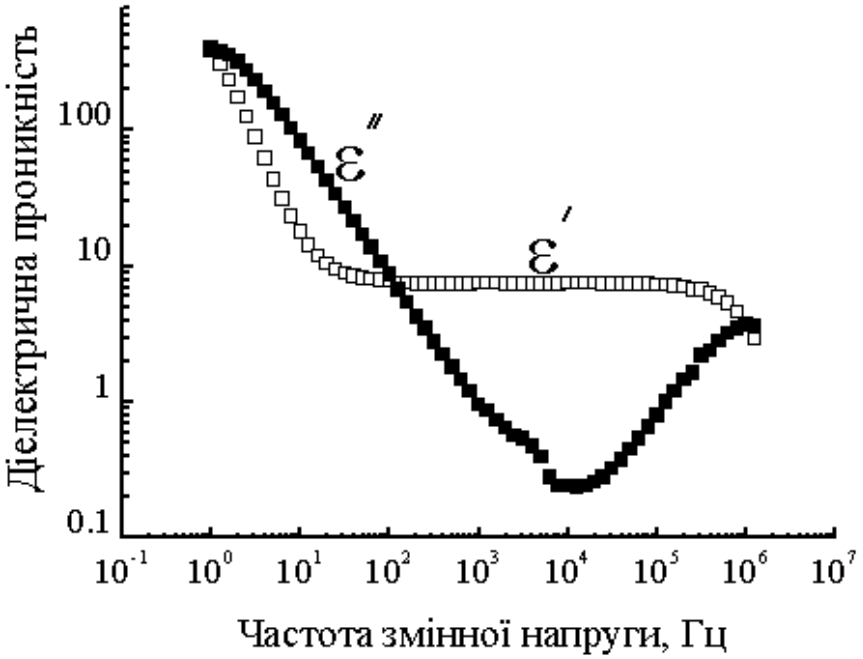


Рисунок 1.5. Частотна залежність дійсної (ε') та уявної (ε'') компонент діелектричної проникності ε суспензії 5ЦБ–ВНТ (0,25 ваг. %).

1.3.2. Методи електрооптичних і магнітооптичних досліджень

Електрооптичні дослідження зразків у даній роботі проводилися за допомогою устаткування, розробленого у відділі фізики кристалів [47]. Схема цього устаткування представлена на рис. 1.6.

Напівпровідниковий лазер (λ = 635 нм), поляризатори, досліджуваний зразок та фотодетектор складають оптичну частину даної експериментальної схеми. В залежності від конфігурації РК в комірках, поляризатори були схрещеними або паралельними. Інтенсивність світла лазера, що пройшло через дану схему, зазнає

змін при прикладанні електричного поля до зразка. Сигнал напруги певної форми, що прикладався до зразка, задавався програмно та генерувався звуковою платою персонального комп'ютера, після чого подавася на підсилювач, а далі – на зразок. Таке обладнання дозволяло змінювати амплітуду сигналу в межах від 0 до 200 В, а частоту електричного поля від 10 Гц до 2 кГц. Вимірювання проводилася при використанні синусоїдальної напруги частотою 2 кГц.

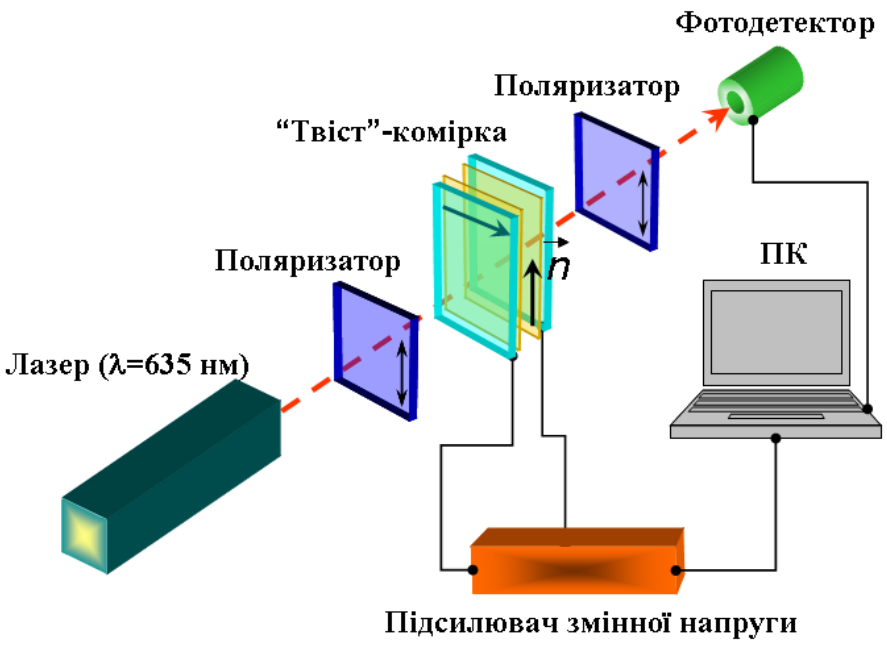


Рисунок 1.6. Схема експериментального обладнання для електрооптичних вимірювань. На схемі продемонстровано випадок вимірювання "твіст"-зразків.

Світлопропускання T зразків визначалося як відношення інтенсивності світла, яке пройшло крізь оптичну систему $I_{вих}$ до інтенсивності поляризованого світла на вході у зразок $I_{вх}$, тобто $T = (I_{вих} / I_{вх})*100$ %.

Головною вимірюваною характеристикою була залежність пропускання зразка T від прикладеної напруги U. На основі даної залежності визначалася порогова напруга переорієнтації РК (напруга Фредерікса), напруга перемикання, електрооптичний контраст та інші параметри.

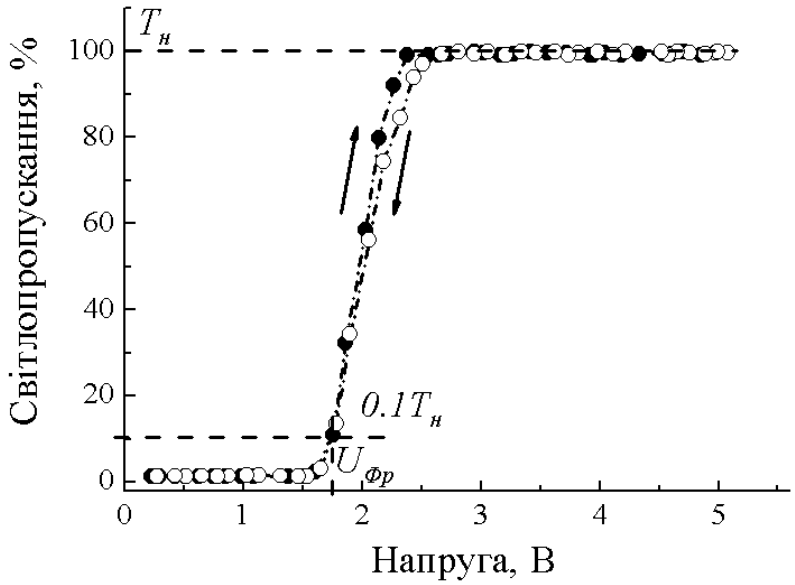


Рисунок 1.7. Залежність світлопропускання “твіст”-комірки ПЕ типу товщиною 20 мкм, заповненої суспензією РК Е7–ВНТ (0,1 ваг. %).

Для прикладу розглянемо типову залежність *T(U)* для суспензії РК–ВНТ, заправленої у “твіст”-комірку ПЕ типу (рис. 1.7). Така конфігурація відповідає “твіст-нематичній” моді (TN-mode), що використовується у більшості РК дисплеїв. При достатній товщині комірок (як правило, більшій за 10–20 мкм) у системі досягається так званий режим Могена при якому поляризація світла відслідковує “π/2-твістову” структуру директора РК для всіх довжин хвиль видимої області спектра [48, 49]. При розміщенні зразка між паралельними поляризаторами його пропускання у нульовому полі T_o близьке до нуля. При поступовому наростанні напруги досягається таке її значення, при якому розпочинається різке наростання пропускання. Цей параметр, що характеризує початок процесу переорієнтації, відомий як напруга Фредерікса. При подальшому наростанні напруги, значення *T* стає близьким до 100 %, а крива *T(U)* насичується. Значення пропускання у стані насичення позначатимемо $T_н$. Для однозначного визначення вважатимемо, що напруга Фредерікса це напруга при якій пропускання досягає значення $T = 0{,}1*T_н$. Напругу ж при якій досягається значення $T = 0{,}9*T_н$ називатимемо напругою перемикання. Відношення $T_н/T_o$ називатимемо електрооптичним контрастом (*ЕОК*) або контрастом перемикання зразків [50].

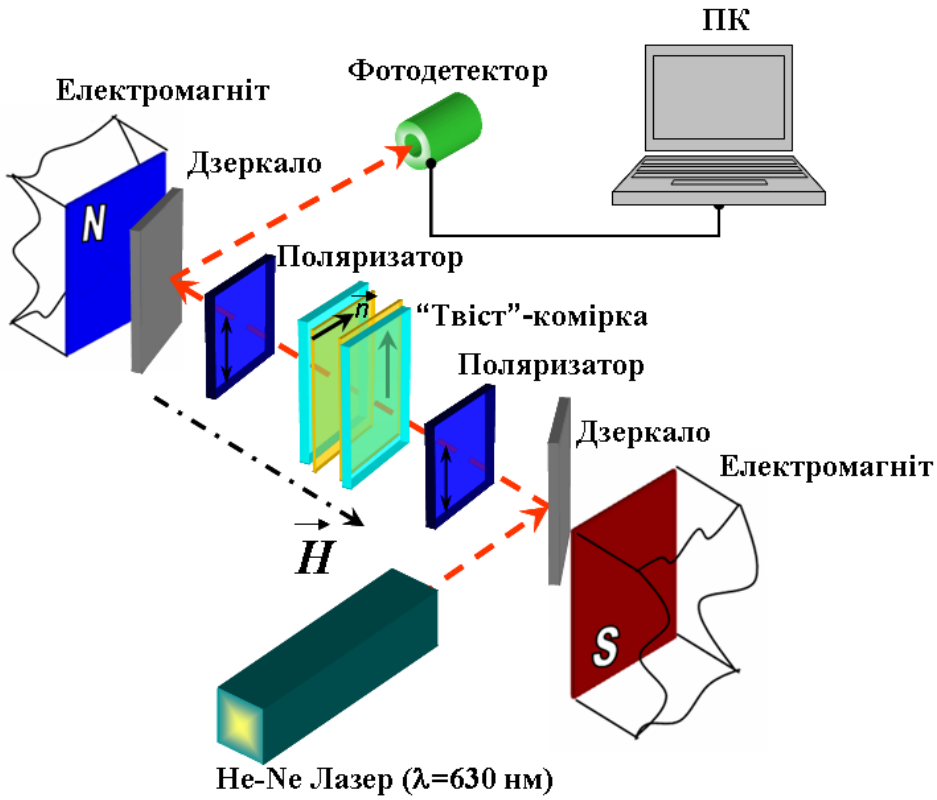


Рисунок 1.8. Схема експериментального обладнання для магнітооптичних вимірювань “твіст”-зразків [51].

Магнітооптичні характеристики композитів у “твіст”-зразках досліджувалися за допомогою устаткування схема якого представлена на рис. 1.8 [51]. “Твіст”-зразок товщиною 20 мкм було встановлено між полюсами електромагніта перпендикулярно до ліній індукції магнітного поля. Зразок знаходився між парою паралельних поляризаторів так, що директор РК $\vec{n}$ на вхідній підкладці був паралельний до вхідного поляризатора, а на виході з комірки – перпендикулярний до осі другого поляризатора. На комірку у напрямку її нормалі падав пучок тестуючого світла He-Ne лазера з довжиною хвилі λ = 630 нм. До прикладання магнітного поля, завдяки виконанню режиму Могена, вектор поляризації пучка світла при проходженні через зразок повертався на кут 90° і аналізатор блокував цей пучок. При прикладанні магнітного поля відбувалася переорієнтація молекул РК в напрямку поля, що приводило до виходу з режиму Могена та зростання інтенсивності світла, яке пройшло через зразок та

поляризатори. Експериментально вимірювалась залежність інтенсивності цього світла від напруженості прикладеного магнітного поля *H*, що змінювалась у діапазоні 0,2–300 мТ.

1.3.3. Методи структурних досліджень

Структурні властивості композитів досліджувалися за допомогою *оптичної мікроскопії*. Як основний інструмент використовувався оптичний поляризаційний мікроскоп Полам Л-213М фірми ЛОМО (Росія) роздільна здатність якого складала 0,2–0,5 мкм, а діапазон збільшень складав 30–1920. Мікроскоп було обладнано сучасною CCD камерою, сполученою з персональним комп'ютером. Це давало можливість спостерігати зображення на моніторі та проводити їх комп’ютерну обробку.

Для встановлення орієнтації ВНТ в РК використовувалась методика *поляризаційної мікрораманівської спектроскопії* (МРС). Спектри МРС реєструвалися в діапазоні 100–3000 см$^{-1}$, використовуючи мікрораманівський спектрометр фірми “Renishaw inVia”. Вимірювання проводили при кімнатній температурі в геометрії зворотного розсіювання (backscattering geometry) шляхом збудження зразків за допомогою випромінювання He-Ne лазера з довжиною хвилі 632 нм. Лазерний промінь фокусувався на комірку з шаром композиту за допомогою довгофокусного об'єктива. Вимірювання спектрів проводилося у двох геометріях: коли поляризації падаючого та розсіяного світла були паралельними директору РК (pp-геометрія) та коли обидві ці поляризації були перпендикулярними директору РК (oo-геометрія).

* * *

Таким чином, було використано широкий набір незалежних експериментальних методик, які дозволяли дослідити основні структурні, діелектричні та електрооптичні характеристики суспензій та встановити зв'язки між ними. Деякі додаткові можливості описаних методик та методи обробки даних буде розглянуто у наступних розділах при висвітленні конкретних експериментальних результатів.

РОЗДІЛ 2

СТРУКТУРНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕМАТИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ НАПОВНЕНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

В даному розділі представлено результати вивчення структурних і діелектричних особливостей суспензій НРК–ВНТ в широкому діапазоні концентрацій ВНТ – C_{HT} = 10^{-5}–3 ваг. %. Розглядаються етапи структурної організації ВНТ в рідкокристалічних матрицях при зростанні C_{HT}, а також зміни діелектричних властивостей, що передують перколяції електропровідності та особливості самого процесу перколяції в таких системах.

Використання ПА та ПЕ зразків, описаних в розділі 1, дало змогу дослідити ріст перколяційного кластера як у напрямку перпендикулярному до шару суспензії, так і в площині цього шару. Останній випадок відповідає спостереженню формування перколяційної структури в оптичний мікроскоп, а тому дає можливість співвіднести результати структурних та діелектричних досліджень. Буде показано, що результати цих досліджень добре узгоджуються між собою та дають змогу пояснити зміни діелектричних параметрів за допомогою структурних змін.

Таким чином, нові підходи у дослідженні дали змогу більш повно та якісно дослідити структурну еволюцію ВНТ в РК, передперколяційні явища та перколяційний перехід у таких системах у порівнянні з вже відомими літературними даними.

2.1 Відомості про діелектричні властивості композитів НРК–ВНТ на початок наших досліджень

Коротко проаналізуємо стан вивчення діелектричних властивостей суспензій РК–ВНТ на початок наших досліджень. Слід зауважити, що діелектричні властивості, поряд з електрооптичними властивостями, викликали найбільший інтерес із самого початку вивчення цих композитних систем та були розглянуті у ряді багатьох робіт [11, 17-19, 21, 28, 52-58]. Переважна більшість цих робіт стосується розбавлених суспензій, коли концентрація ВНТ в РК не перевищує $5*10^{-5}$ ваг. %. Найвагоміші результати цих досліджень наступні.

1. Вплив ВНТ на концентрацію іонів провідності. Встановлено, що дисперговані в РК нанотрубки суттєво впливають на концентрацію і просторовий розподіл зарядів в шарах цих композитів [20-22, 59, 60]. Показано, що внесення малої кількості ВНТ до РК (менше, аніж $5*10^{-5}$ ваг. %) приводить до зв'язування іонів провідності шляхом їх адсорбції на поверхню ВНТ. В результаті цього відбувається зменшення концентрації цих зарядів у приелектродних областях зразків та послаблення приелектродних подвійних електричних шарів. Це, в свою чергу, приводить до зменшення приелектродного спаду потенціалу, а отже, збільшення спаду потенціалу (напруженості електричного поля) в об’ємі зразка. З цієї причини спостерігається зниження електричного порогу Фредерікса та послаблення ефекту затримки зображень, про що мова піде у наступному розділі.

2. Вплив ВНТ на діелектричну сталу та її анізотропію. У деяких роботах зверталася також увага на зміни діелектричної сталої та її анізотропії при додаванні ВНТ. Було показано, що внесення ВНТ в нематичний РК приводить до зростання діелектричної сталої, що не можна пояснити збуренням орієнтації директора рідкого кристалу [61, 62]. Більше того, при внесенні ВНТ зростає діелектрична анізотропія $\Delta\varepsilon'_{РК}$, що часто пов'язують зі зростанням орієнтаційного порядку РК поблизу ВНТ [61, 63, 64].

3. Зміни діелектричних параметрів в електричному полі як індикатор переорієнтації ВНТ в суспензії. Експериментальні докази орієнтації ВНТ в РК матриці вперше привели Лінч та Патрік [13]. Кілька років по тому Діркінг та ін. [12,

54, 65] показали, що нанотрубки не лише орієнтуються рідким кристалом, а й ефективно переорієнтовуються разом з ним у зовнішньому електричному чи магнітному полі завдяки орієнтаційно-пружній взаємодії цих компонент. Про це свідчить різке наростання електропровідності композиту РК–ВНТ на основі нематичного РК з $\Delta\varepsilon'_{PK} > 0$ та, відповідно, різке спадання електропровідності композиту РК–ВНТ на основі нематика з $\Delta\varepsilon'_{PK} < 0$ при досягненні електричного порогу Фредерікса.

4. Концентраційна залежність та перколяція електропровідності. Нарешті, в основному в роботах моїх колег [23, 24, 56, 57, 62] було розпочато вивчення діелектричних властивостей композитів РК–ВНТ у розширеному діапазоні концентрацій ВНТ. Показано, що концентраційна залежність електропровідності σ таких композитів носить перколяційний характер: при досягненні певної критичної концентрації ВНТ C_n електропровідність σ починає різко зростати, що пов'язано з формуванням сітки ВНТ та перенесенням заряду такою сіткою, що має значно менший опір, ніж РК.

У роботі [56] було показано, що залежність $\sigma(C_{HT})$ добре описується скейлинговим законом, який є характерним як для структурних так і для перколяційних переходів [66]:

$$\sigma \propto (C - C_n)^p \tag{2.1}$$

де C_n – критична концентрація ВНТ, яка ще називається концентрацією перколяції або порогом перколяції; p – показник перколяції електропровідності. Отримане значення порогу перколяції було близьким до 0,01 ваг. %.

У роботі [56] було також показано, що у певному концентраційному проміжку залежність σ від частоти прикладеного поля f_e описується законом універсального динамічного відгуку [67]:

$$\sigma = \sigma_i + A f_e^{\,m} \tag{2.2}$$

де показник m може приймати значення від 0 до 1, а A – константа. В цій формулі перший доданок описує незалежну від частоти складову електропровідності, а другий – частотно залежну складову. Першу складову було віднесено до іонного

механізму провідності РК, а другу – до стрибкового механізму провідності у системі, що досягався при певному ступені контактів між нанотрубками.

* * *

З приведеного короткого огляду можна зробити висновок, що діелектричні дослідження були в основному спрямовані на вивчення впливу малих домішок ВНТ на діелектричні характеристики РК, такі як концентрація іонів провідності, електропровідність, діелектрична стала та її анізотропія. Разом з тим, вивчення впливу різних концентрацій ВНТ на характеристики РК знаходилося в зародковому стані та стосувалося в основному концентраційної залежності електропровідності та перколяційного характеру цієї кривої. Та навіть перколяційні явища в таких системах залишалися висвітленими надзвичайно слабо.

По-перше, діапазон досліджених концентрацій був досить вузьким і не включав малих концентрацій ВНТ (C_{HT} < 0,01 ваг. %). Навіть в цьому діапазоні кількість досліджених концентрацій була невеликою. Це не дозволяло якісно провести фітування та з достатньою точністю визначити поріг перколяції.

По-друге, через невелику кількість експериментальних точок кривої $\sigma(C_{HT})$, не була чітко визначена її форма, яка містить інформацію про стадійність процесу наростання електропровідності. Зокрема, більш детальне вивчення концентраційної залежності електропровідності композитів полімер–ВНТ показало, що перколяційний перехід у таких системах часто є розмитим і характеризується двома чи більше етапами перколяції, що відображають різні етапи формування перколяційної сітки [38, 68-71]. З цих досліджень було зроблено висновки, що значення C_n може залежати від ряду факторів: типу та аспектного відношення ВНТ [72], агломерації та сегрегації ВНТ [73], якості електричних контактів між ними та зміни цих контактів з концентрацією ВНТ [74], присутністю міжфазних оболонок навколо ВНТ в матриці [75], а також орієнтаційного порядку ВНТ в матриці [76-78].

По-третє, не проводилося порівняння діелектричних та структурних характеристик композитів при одних і тих же концентраціях ВНТ. Іншими словами,

залишалося нез'ясованим чи існує кореляція між етапами зростання електропровідності та етапами структурування ВНТ в РК.

По-четверте, зовсім не приділялася увага дослідженню концентраційної залежності ефективної діелектричної сталої композитів РК–ВНТ.

Нарешті, по-п'яте, не використано переваги рідких кристалів, як унікальних анізотропних матриць, для дослідження перколяції ВНТ в орієнтованому стані. Теоретичні розрахунки показують, що фактор орієнтації ВНТ суттєво впливає на параметри перколяції. Ідеально орієнтовані ВНТ руйнують перколяційні вузли, які утворюються між зв'язками нанотрубок. Як результат, це супроводжується зменшенням електропровідності. Згідно з оцінками, зробленими методом Монте-Карло, максимальна електропровідність спостерігається для злегка орієнтованих композитів. Такий висновок добре узгоджується зі зростанням електропровідності рідкокристалічних [12, 54, 65] та полімерних [79] композитів ВНТ в зовнішніх електричних та магнітних полях. Однак, як проявляється цей ефект при різних C_n залишалося нез'ясованим.

Слід відмітити, що рідкі кристали як дисперсійні середовища для ВНТ мають ряд переваг перед аморфними полімерними матрицями. Зокрема, орієнтаційний порядок в РК виникає спонтанно, завдяки самоорганізації молекул. Окрім того, структура РК мезофаз є більш чутливою до дії зовнішніх факторів таких як, тепло, електричне чи магнітне поле. Таким чином, впорядкування ВНТ та їх переорієнтація в РК можуть бути легко реалізовані шляхом м'якої дії (дії слабких зовнішніх чинників) на РК дисперсію.

Таким чином, на початок наших досліджень існували суттєві прогалини у розумінні особливостей структурування ВНТ в НРК та впливу цього процесу на діелектричні параметри РК та їх зміни у широкому діапазоні концентрацій ВНТ. З'ясуванню більшості цих питань і присвячений даний розділ.

2.2. Структурні та діелектричні характеристики рідких кристалів, наповнених вуглецевими нанотрубками

2.2.1. Структура суспензій НРК–ВНТ та її трансформація при зростанні концентрації ВНТ

Перш за все, зазначимо, що результати, отримані для обох серій зразків (ПА та ПЕ), добре узгоджувалися між собою та були добре відтворюваними. Головною метою цих досліджень було з'ясування етапів структуроутворення ВНТ в композитах нематичний РК–ВНТ при збільшенні концентрації вуглецевих нанотрубок у широкому діапазоні, починаючи від дуже розбавлених концентрацій (10^{-5} ваг. %) до максимальних концентрацій при яких композит ще утворює суцільне (вільне від бульбашок повітря) середовище в РК комірці (одиниці ваг. % ВНТ). Для цього виготовлялася серія композитів РК–ВНТ на основі класичного нематика 5ЦБ та ВНТ довжиною 0,5–2 мкм. Щойно приготовлені композити заправлялися в РК комірки ПЕ та ПА типу. Методика приготування суспензій та їх заправлення і РК комірки описана в розділі 1. Зразки, в яких спостерігалися грудки ВНТ, що з певних причин не руйнувалися при змішуванні, вибраковувались.

У подальшому ми продемонструємо зміни в організації ВНТ у зразках ПА типу. Однак зауважимо наперед, що результати отримані для зразків ПЕ типу були досить схожими.

Зміни в організації ВНТ зі зростанням їх концентрації можна описати наступним чином. При $C_{HT} < 5*10^{-4}$ ваг. % у зразках спостерігаються лише одиничні мікроагрегати (1 – 3 в полі зору оптичного мікроскопа). Ми вважаємо, що більшість із них це рештки не повністю розбитих при змішуванні клубків нанотрубок. Інші ВНТ знаходяться у дрібнодисперсному стані і практично не детектуються за допомогою оптичного мікроскопа. При зростанні концентрації ВНТ до $C_{HT} \approx 1*10^{-3}$ ваг. % стають видимими невеликі анізотропні агрегати нанотрубок, що мають розмір кількох мікрометрів. Наступне збільшення концентрації ВНТ приводить до розгалуження цих агрегатів, які врешті-решт починають перекриватися приблизно

при C_{HT} ≈5*10^{-3} ваг. %. Це приводить до формування перколяційної сітки ВНТ. Через просторові обмеження, наступне збільшення концентрації C_{HT} приводить до ущільнення перколяційної структури ВНТ. При концентраціях ВНТ вище за 0,5 ваг. % щільно упаковані ВНТ заповнюють все поле зору оптичного мікроскопа.

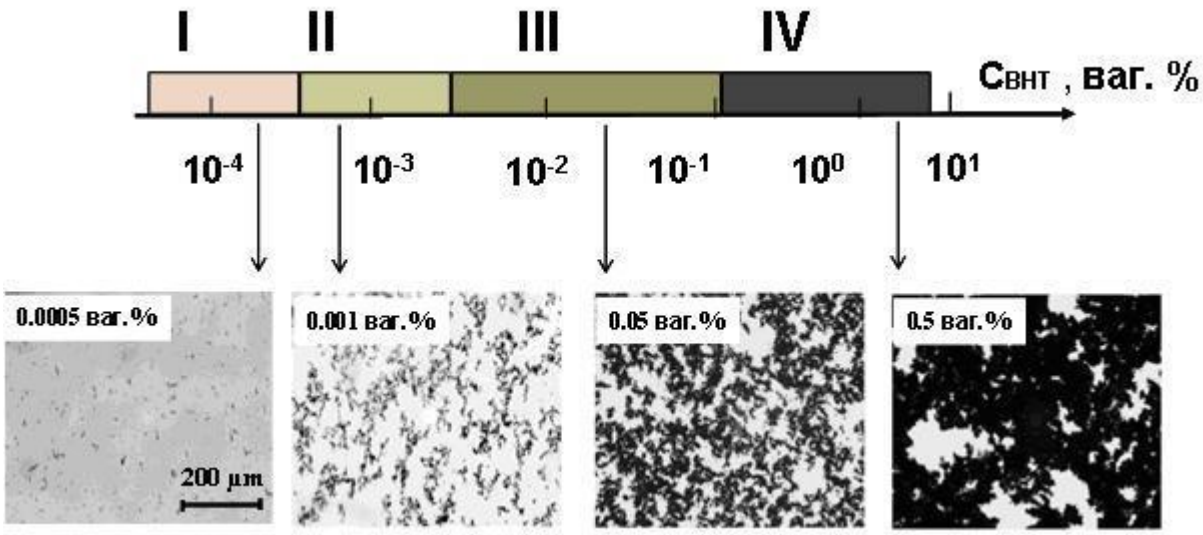


Рисунок 2.1. Умовний поділ шкали концентрацій ВНТ та типи структурної організації ВНТ, що спостерігаються для виділених діапазонів. Мікрофотографії відповідають серії ПА зразків.

Описані зміни демонструє рис. 2.1. На ньому приведено мікрофотографії чотирьох зразків ПА серії, які репрезентують типові структури, що спостерігаються в певних концентраційних діапазонах ВНТ. Видно, що досліджену область концентрацій ВНТ можна умовно розбити на 4 діапазони в межах яких спостерігаються подібні структури та однаковий закон їх змін. І-й діапазон (C_{HT} <5*10^{-4} ваг. %) – це діапазон розбавлених суспензій, у яких ВНТ знаходяться у вигляді окремих частинок та малих (< 2 мкм) агрегатів. ІІ-й діапазон (5*10^{-4} ваг. % < C_{HT} < 5*10^{-3} ваг. %) характеризується ростом та розгалуженням агрегатів ВНТ. ІІІ-й діапазон (5*10^{-3} ваг.% <C_{HT} <10^{-1} ваг. %) відповідає формуванню нещільної перколяційної сітки. IV-й діапазон (10^{-1} ваг. % < C_{HT} < 3 ваг. %) відповідає етапу структурних змін, коли виникають стеричні затруднення для ВНТ, в результаті чого відбувається формування щільної перколяційної сітки.

Зауважимо, що подібні зміни ми спостерігали для концентраційної серії композитів нематик Е7 – ВНТ.

2.2.2. Діелектричні дослідження НРК наповнених вуглецевими нанотрубками в широкому діапазоні концентрацій ВНТ

2.2.2.1. Діелектричні спектри композитів НРК–ВНТ

Діелектричні дослідження проводилися для тих же ПА та ПЕ серій зразків, що використовувалися в дослідженнях структури. Першим етапом у цих дослідженнях було отримання діелектричних спектрів, на основі яких у подальшому визначалися електропровідність і діелектрична стала.

Рисунок 2.2 демонструє типові діелектричні спектри композитів РК–ВНТ на основі РК 5ЦБ з $\Delta\varepsilon'_{PK} > 0$, поміряні в комірках ПА та ПЕ типу.

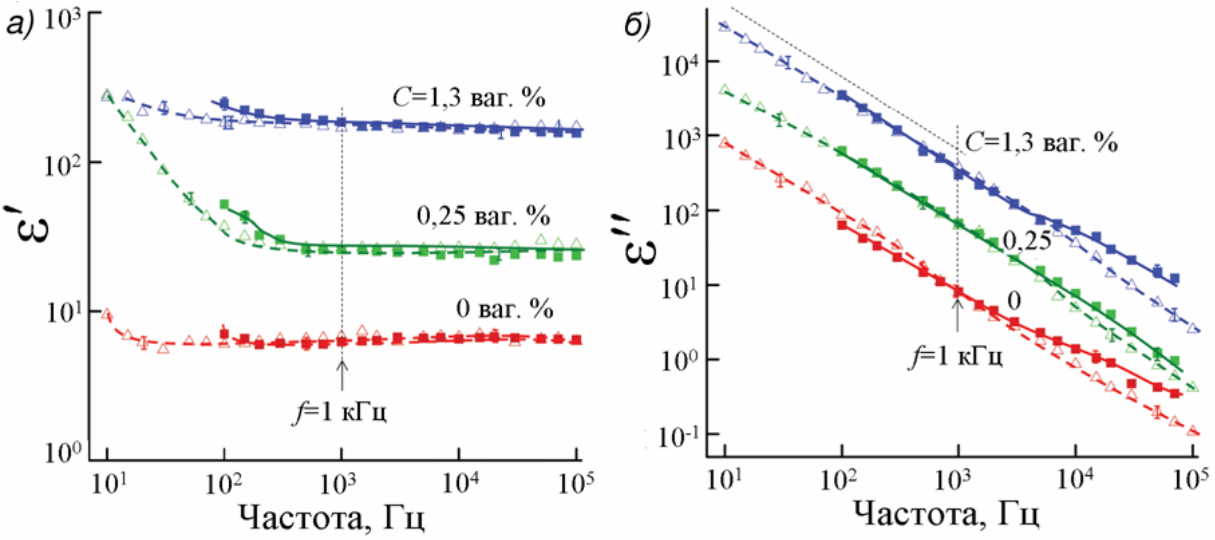


Рисунок 2.2. Частотні залежності а) дійсної ε' та б) уявної ε'' компонент діелектричної проникності композитів 5ЦБ–ВНТ. Концентрація ВНТ складає 0; 0,25 та 1,3 ваг. %. Заповнені та незаповнені символи відповідають серіям ПА та ПЕ зразків відповідно.

Згідно з рівнянням (1.8), на основі даних про уявну частину діелектричної проникності ε'' була розрахована електропровідність σ композитів та чистого РК. Всі розрахунки були виконані на частоті f_e = 1 кГц, що відповідає лінійній частині кривих $\varepsilon''(f_e)$ з нахилом -1 при представленні їх у подвійному логарифмічному

масштабі (рис. 2.2 б). Це означає, що електропровідність σ у цьому діапазоні, так само як і діелектрична проникність ε' (рис. 2.2 а), не залежить від частоти. Всі виміри проводились в нематичній фазі при температурі 25 °С.

2.2.2.2. Електропровідність композитів НРК–ВНТ та її залежність від концентрації ВНТ

Електропровідність σ ПЕ та ПА серій зразків у широкому діапазоні концентрацій ВНТ (10^{-5}–3 ваг. %) розраховувалася на основі значень ε''. Використовуючи значення σ при фіксованій частоті f_e = 1 кГц, було побудовано залежності $\sigma(C_{HT})$, які представлено на рис. 2.3 а.

Як і у випадку структурних змін, можна виділити чотири ділянки даної кривої, в межах яких крива $\sigma(C_{HT})$ описується одним і тим же законом. Важливо, що концентраційні межі зазначених ділянок співпадають з концентраційними межами описаних вище типів структур (рис. 2.1), а отже, відповідають цим типам структурної організації. У діапазоні розбавлених суспензій (діапазон I, $C_{HT}<10^{-4}$ ваг. %) із характерною структурою одиничних ВНТ та ізольованих малих агрегатів, спостерігається лінійний ріст електропровідності з концентрацією ВНТ (вставка до рис. 2.3 а).

Пояснимо цей лінійний процес. Точний розв’язок для електропровідності системи провідних ізольованих *ізотропних* включень (кульок), поміщених у непровідне середовище, отримав Максвелл [80]:

$$\sigma = \sigma_м \left(1 + 3\varphi \left[\frac{\sigma_ч - \sigma_м}{\sigma_ч + 2\sigma_м} \right] \right) \tag{2.3}$$

де $\sigma_м$ – електропровідність матриці, а $\sigma_ч$ – електропровідність частинок.

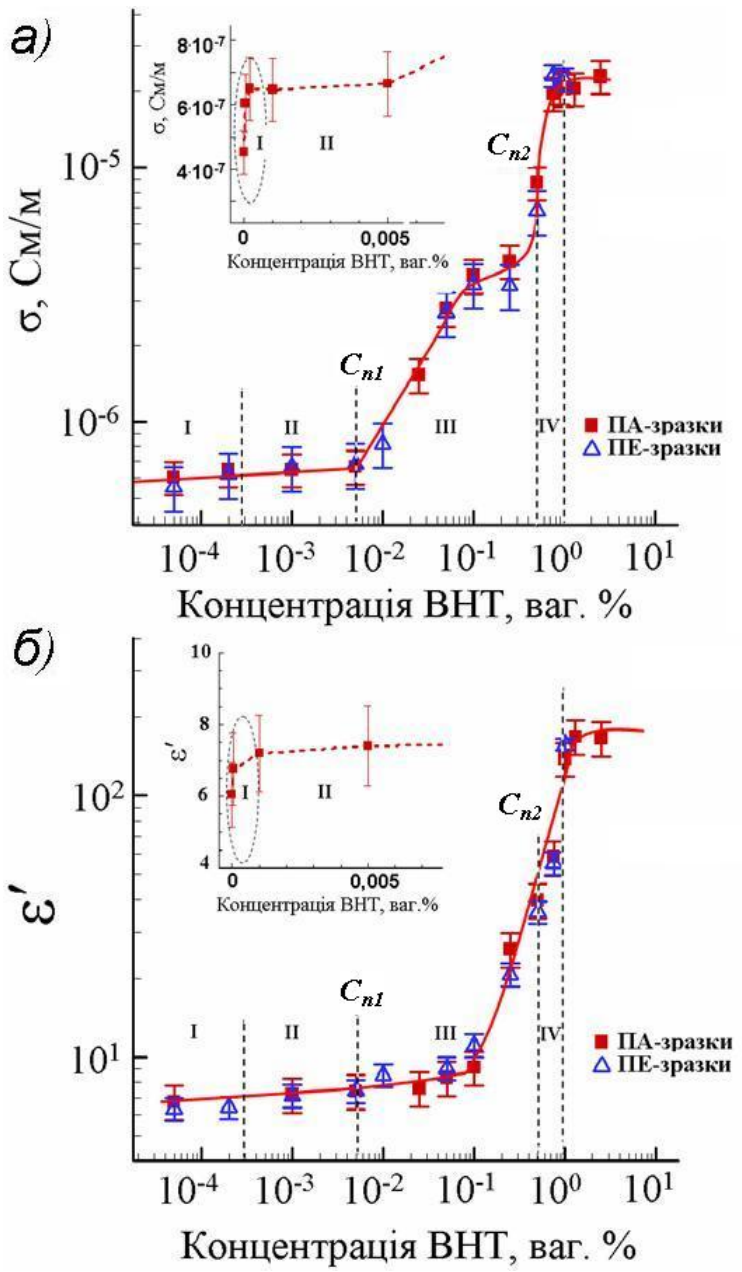


Рисунок 2.3. Концентраційні залежності а) електропровідності σ та б) діелектричної проникності ε' композитів 5ЦБ–ВНТ. Діапазони концентрацій ВНТ I, II, III і IV відповідають різним типам поведінки кривих $\sigma(C_{HT})$ та $\varepsilon'(C_{HT})$. Заповнені квадрати відповідають серії ПА зразків, а незаповнені трикутники – серії ПЕ зразків. Вставки демонструють I та II ділянки відповідних кривих у збільшеному масштабі.

Для *анізометричних* провідних включень, точний розв'язок існує лише для частинок певної форми. На практиці, як правило, користуються узагальненою формулою Максвелла [81]:

$$\sigma = \sigma_м (1 + [\sigma]\varphi) \qquad (2.4)$$

де $\sigma_м$ – електрична провідність матриці (РК матриці в нашому випадку), φ – об’ємна концентрація частинок. Безрозмірний коефіцієнт $[\sigma]$ у формулі (2.4) це так звана власна електропровідність, що може бути досить високою для анізометричних НЧ. Значення $[\sigma]$, як правило, визначається емпірично. Фітування експериментальної кривої $\sigma(C_{HT})$ в діапазоні $C_{HT}<10^{-4}$ ваг. % (вставка до рис. 2.3 а) за допомогою рівняння (2.4) дає значення $[\sigma]$ = 4900±1500.

Зв'язок між власною електропровідністю $[\sigma]$ та аспектним відношенням частинок r (відношенням їх поздовжнього розміру до поперечного), у вигляді таблиць приведено в роботі [82]. Побудувавши цю залежність (рис. 2.4) та профітувавши її можна отримати, що вона описується формулою:

$$r = 2{,}75*[\sigma]^{0{,}543} \qquad (2.5)$$

Підставляючи вище знайдене значення $[\sigma]$ = 4900±1500 у формулу (2.5), можна отримати оцінку $r \approx 280\pm50$ (рис. 2.4).

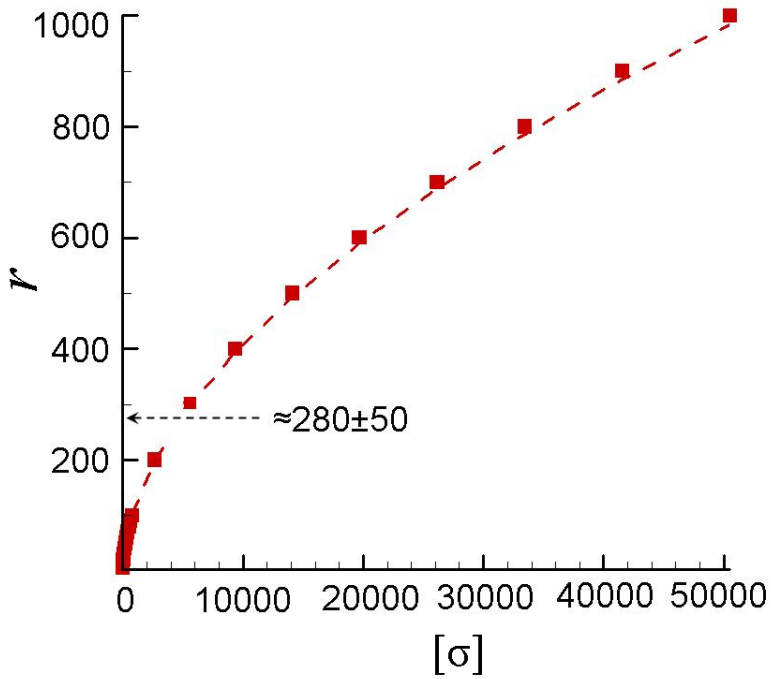


Рисунок 2.4. Залежність аспектного відношення, r від власної електропровідності, $[\sigma]$, для еліпсоїдів. Квадратами позначено результати взяті з роботи [82]. Пунктирна лінія – результат фітування за формулою (2.5).

Зазначимо, що ця оцінка добре узгоджується з діапазоном значень r = 35–250, отриманих на основі табличних значень довжини (500–2000 нм) та зовнішнього діаметра (8–15 нм) нанотрубок, що використовувалися в даних експериментах (див. розділ 1).

З переходом до діапазону II (C_{HT} = 3*10^{-4}–5*10^{-3} ваг. %) на рис. 2.3 стрімкий ріст кривої $\sigma(C_{HT})$ завершується і спостерігається лише її незначне зростання. 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. 2.3 а) спостерігається два етапи різкого наростання електропровідності. Відповідні частини кривої $\sigma(C_{HT})$ математично добре описуються скейлинговим законом (2.1) [66]. Було отримано такі параметри 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. 2.1), можна зробити висновок про перколяційний перехід у досліджуваній системі. Наявність двох стрибків кривої $\sigma(C_{HT})$ свідчить про два етапи цього перколяційного переходу, які, виходячи з мікроскопічних досліджень, можна пояснити формуванням перколяційного кластера, що 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.

В теорії перколяційних процесів інколи виникають певні дискусії стосовно інтерпретації параметрів C_{n1} та C_{n2}. Існує думка, про те, що як порогову концентрацію перколяції слід розглядати лише параметр C_{n1}, що відображає формування перколяційного кластера. У той же час, параметр C_{n2}, що характеризує структурний перехід у цьому перколяційному кластері, вже не є перколяційним порогом у класичному розумінні. Однак, такий підхід не відображає те, що структурна перебудова перколяційного кластера при C_{n2} приводить до нового

стрибка електропровідності, який часто розглядають як додатковий етап електричної перколяції. У даній роботі, як і у переважній більшості сучасних робіт на цю тему, ми притримуємося другого підходу, розглядаючи C_{n1} та C_{n2} як порогові концентрації двох етапів формування одного перколяційного процесу [72].

Зазначимо, що одержане значення C_{n1} = 0,004 ваг. % є досить малим, що є типовим для сильно анізометричних наночастинок в дисперсних середовищах з низькою в'язкістю [68]. У цьому випадку, наночастинки мають достатню кінетичну енергію для подолання потенційного бар'єру між ними і агломерацію в процесі дифузії та теплового зіштовхування. Оскільки РК має достатню кількість іонів, цей бар'єр може бути знижений завдяки частковій компенсації зарядів наночастинок і, таким чином, ослабленню кулонівського відштовхування між ними. Це додатково полегшує агрегацію і знижує значення C_{n1}.

Друга стадія перколяції характеризується порогом C_{n2} = 0,5 ваг. %, що на три порядки вищий, аніж C_{n1}. При концентраціях $C_{НТ}$ у безпосередній близькості до C_{n2}, виникає дефіцит простору для ВНТ, в результаті чого відбувається структурний перехід до більш щільної сітки. При цих концентраціях суспензії стають надто в'язкими, через що вони можуть бути заправлені у комірки тільки методом стискання. Ми вважаємо, що стискання концентрованих сумішей між підкладками спричиняє покращення електричних контактів між ВНТ, що у підсумку приводить до другої фази процесу перколяції електропровідності.

2.2.2.3. Пояснення двоступінчастого характеру перколяції електропровідності в рамках структурної моделі "оболонка – ядро"

Попередні дослідження двостадійності (мультистадійності) кривої $\sigma(C_{НТ})$ стосувалися лише суспензій ВНТ в полімерних матрицях. Для пояснення такого характеру кривої $\sigma(C_{НТ})$ (рис. 2.3 а) робилися різні припущення. Зокрема, припускалося, що існує певний розподіл опорів контактів між ВНТ [69]. Інший підхід ґрунтувався на врахуванні локальних відмінностей в концентрації та орієнтації наночастинок [72, 83].

Нещодавно можливість двостадійної перколяції електропровідності було передбачено теоретично [75], розглядаючи формулу Бруггемана для ефективного трьохкомпонентного середовища. Однією з компонент цієї системи є дисперсійне середовище, а решта – дві частини диспергованих сферичних частинок з різною провідністю. Для цього припускалося, що ці частинки складаються з більш провідних ядер та менш провідних оболонок (рис. 2.5). Останні, очевидно, включають як поверхневий шар частинок, так і шар адсорбованих молекул дисперсійного середовища.

Якісно пояснити двостадійність кривої $\sigma(C_{HT})$ системи РК–ВНТ в рамках такої моделі можна наступним чином. При зростанні концентрації ВНТ C_{HT}, вуглецеві нанотрубки спочатку дотикаються одна до одної своїми оболонками. При C_{n1} це приводить до формування перколяційного кластера зі слабкими електричними контактами між нанотрубками. Структурний перехід від нещільної до щільної сітки пов'язаний зі зближенням ВНТ та контактом їхніх ядер. Іншими словами, другий стрибок провідності при C_{n2} спричинений переформатуванням перколяційного кластера та посиленням електричних контактів між ВНТ.

Підхід, розвинений в роботі [75], було використано нами для теоретичного розгляду результатів, отриманих для системи РК–ВНТ [11*, 12*]. Для спрощення розрахунків ми нехтуємо анізотропією ВНТ у суспензії, припускаючи, що вони скручуються у сферичні клубки (рис. 2.5) [84, 85]. Розмір d на рис. 2.5 – ефективний діаметр таких клубків, а $\delta = \Delta d/d$ – відносне збільшення діаметра такого клубка через наявність оболонки навколо нього.

Рівняння Бруггемана для електропровідності σ композиту сферичних клубків ВНТ зі структурою "оболонка–ядро", може бути представлене у вигляді [75]:

$$\sum_{i=1}^{3} \varphi_i \frac{\sigma_i - \sigma}{\sigma_i + A\sigma} = 0 \qquad (2.6)$$

де φ_i та σ_i – відповідно, об'ємна частка та електропровідність i-ї компоненти. Домовимося, що індекс i для РК матриці дорівнює 1 ($\sigma_1 = \sigma_м$, $\varphi_1 = \varphi_м$), ядра частинок – 2 ($\sigma_2 = \sigma_{НТя}$, $\varphi_2 = \varphi_{НТя}$), а для оболонок – 3 ($\sigma_3 = \sigma_{НТо}$, $\varphi_3 = \varphi_{НТо}$).

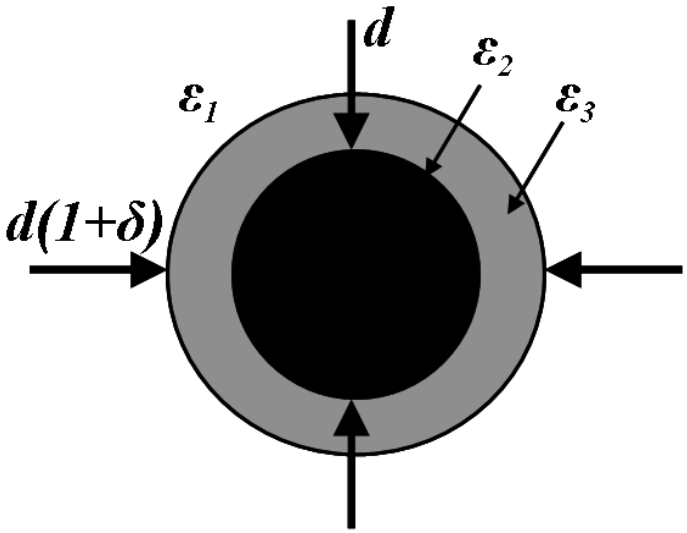


Рисунок 2.5. Схематичне представлення структури провідних частинок у вигляді менш провідної оболонки та більш провідного ядра. ε_1 – діелектрична проникність дисперсійного середовища (РК матриці), ε_2 – діелектрична проникність ядер, ε_3 – діелектрична проникність оболонок. d – ефективний діаметр частинки, $\Delta d/d$ – відносне збільшення діаметра частинок із-за наявності оболонки.

У формулі (2.6) коефіцієнт A це параметр, який визначається значенням порогу перколяції та формою частинки [86]. Для щільно упакованих сферичних наповнювачів, проаналізованих у роботі [75], параметр A дорівнює 2, тоді як поріг перколяції φ_{HTn} = 1/3. Варто відзначити, що сучасні феноменологічні теорії враховують також різні критичні показники як вище, так і нижче значень порогу перколяції і оцінюють параметр A як величину пропорційну $(1-\varphi_{HTn})/\varphi_{HTn}$, де φ_{HTn} – об'ємна порогова концентрація ВНТ [87]. Численні експериментальні результати показали, що для композитів наповнених ВНТ, значення φ_{HTn} може бути надзвичайно малим. Це може бути пояснено гігантським значенням аспектного відношення ВНТ, що може складати більше кількох тисяч [68].

Залежність $\sigma(\varphi_{HTя})$ була отримана шляхом розв’язання рівняння (2.6) чисельними методами, приймаючи що $\Sigma\varphi_i = 1$, $\varphi_{HT} = \varphi_{HTя}(1+\delta)^3$ та $\varphi_м = 1-\varphi_{HT} = 1-\varphi_{HTя}(1+\delta)^3$. Тут $\delta = \Delta d/d$ це відносне збільшення діаметра мотка ВНТ (рис. 2.5).

Також у розрахунках було взято до уваги, що параметр A пропорційний $(1-\varphi_{HTпя})/\varphi_{HTпя}$, де $\varphi_{HTпя}$ – об'ємна порогова концентрація перколяції ядер ВНТ [87].

Рисунок 2.6 а демонструє приклади кривих $\sigma/\sigma_{HTя}(\varphi_{HTя})$, розрахованих для різних значень параметра δ та випадку $\varphi_{HTпя}$ = 0,25 об. % (≈ 0,5 ваг. %). Розрахунки були виконані припускаючи, що $\sigma_м/\sigma_{HTя} = 10^{-6}$ та $\sigma_{HTо}/\sigma_{HTя} = 10^{-3}$.

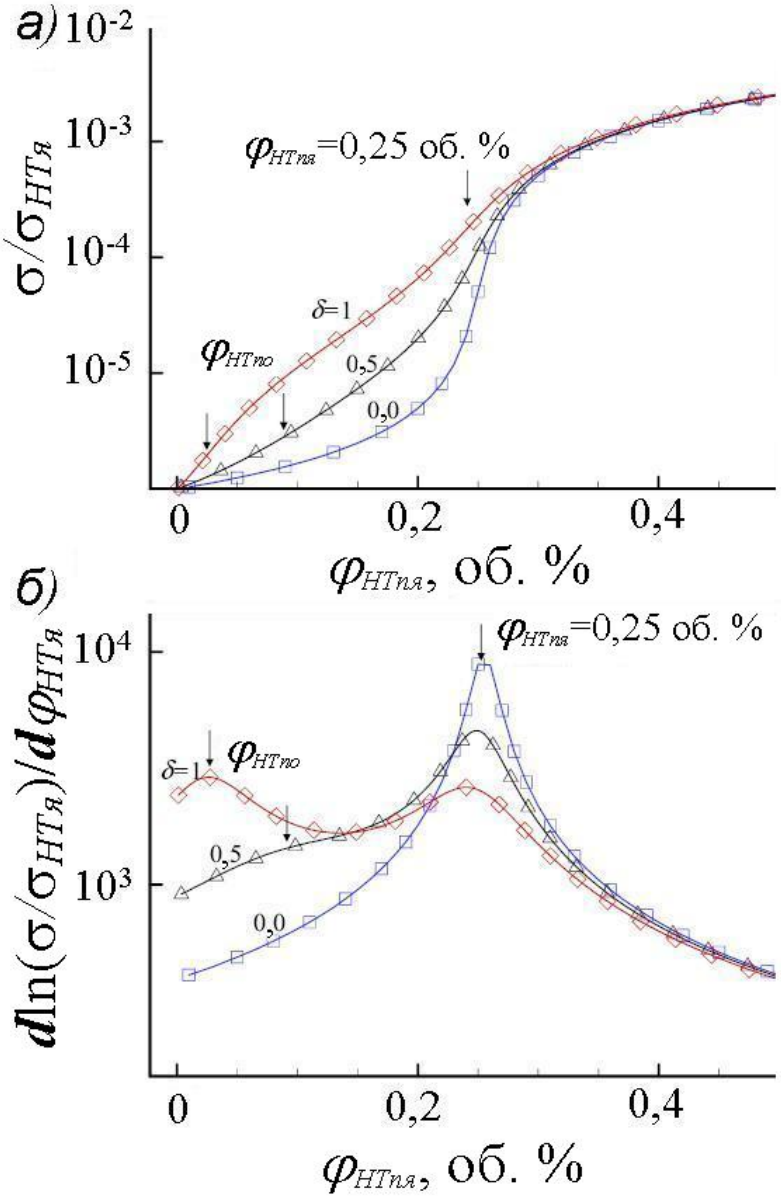


Рисунок 2.6. Залежність а) відносної електропровідності $\sigma/\sigma_{HTя}$ та б) її похідної $\boldsymbol{d}\ln(\sigma/\sigma_{HTя})/\boldsymbol{d}\varphi_{HTя}$ від об'ємної частки ВНТ, $\varphi_{HTя}$, розраховані для різних значень параметра δ, приймаючи, що $\varphi_{HTпя}$ = 0,25 об. %. Розрахунки були виконані припускаючи, що $\sigma_м/\sigma_{HTя} = 10^{-6}$ та $\sigma_{HTо}/\sigma_{HTя} = 10^{-3}$.

Для даного значення порогу перколяції ядер $\varphi_{HTпя}$, поріг перколяції оболонок $\varphi_{HTпо}$ може бути визначений як максимум похідної $dln(\sigma/\sigma_{HTя})/d\varphi_{HTя}$ (рис. 2.6 б). На рис. 2.7 показана залежність об'ємної концентрації порогу перколяції оболонок $\varphi_{HTпо}$ від відносної ширини оболонок δ, розрахованої для двох різних значень об'ємної концентрації перколяції через ядра $\varphi_{HTпя}$ = 0,25 об. % та $\varphi_{HTпя}$ = 33,3 об. %. З отриманих розрахунків випливає, що для товстих оболонок ($\delta \approx 1$) перший поріг перколяції $\varphi_{HTпо}$ є на порядок меншим, ніж другий $\varphi_{HTпя}$, що у свою чергу добре узгоджується з нашими експериментальними результатами.

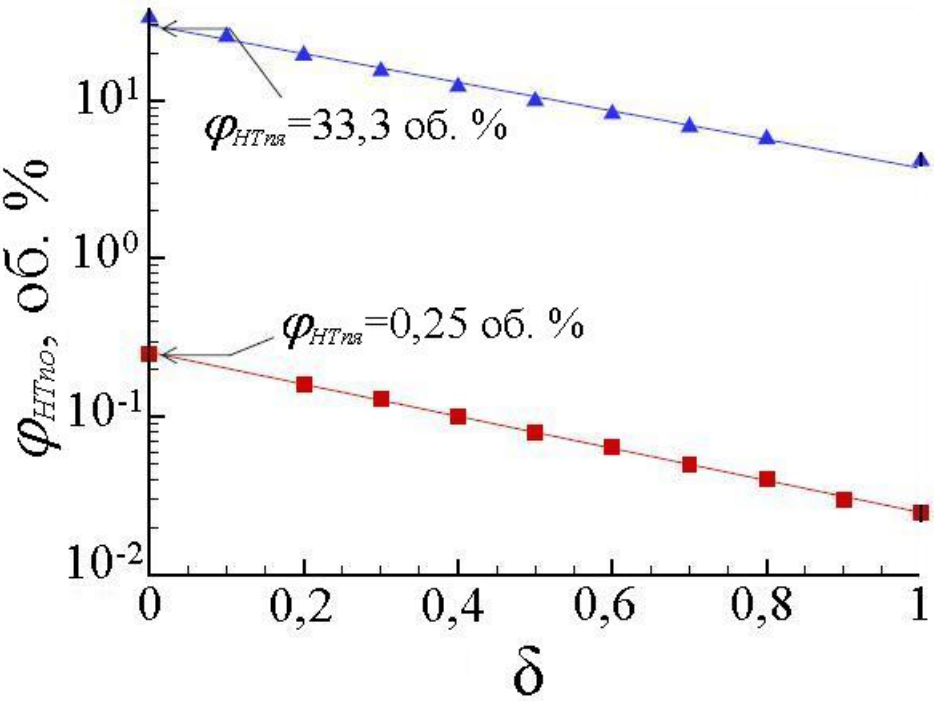


Рисунок 2.7. Залежність об'ємної концентрації порогу перколяції через оболонки $\varphi_{HTпо}$ від відносної ширини оболонок δ, розрахованої для двох різних значень об'ємної концентрації перколяції через ядра $\varphi_{HTпя}$ = 0,25 об. % та $\varphi_{HTпя}$ = 33,3 об. %. Розрахунки були виконані припускаючи, що $\sigma_м/\sigma_{HTя} = 10^{-6}$ та $\sigma_{HTо}/\sigma_{HTя} = 10^{-3}$.

Зауважимо, що проведені розрахунки та отримані оцінки є досить грубими, оскільки ґрунтуються на ряді не зовсім точних припущень, зокрема ізотропній формі утворень ВНТ. Як буде обговорено в розділі 4, ВНТ в РК матрицях характеризуються певним ступенем орієнтаційної впорядкованості. Це значить, що

ізотропна формула Бруггемана, використана нами для розрахунків, має бути модифікована для врахування анізотропії матриці та орієнтаційного впорядкування анізотропних включень. Проведений же вище розрахунок повинен радше розглядатися як демонстрація здатності моделі “оболонка–ядро” передбачати два етапи перколяційного процесу, виявлені експериментально.

2.2.2.4 Частотна залежність електропровідності та механізми електропровідності композитів РК–ВНТ при різних концентраціях ВНТ.

Для того, щоб краще розібратися в механізмах переносу заряду в досліджених композитах, були проаналізовані частотні залежності електропровідності. Такі залежності були отримані шляхом перерахунку значень ε'' по формулі (1.8) та з врахуванням дисперсії кривих $\varepsilon''(f_e)$ (рис. 2.2 б).

Отримане таким чином сімейство кривих $\sigma(f_e)$ представлене на рис. 2.8 а. Добре видно, що особливості поведінки цих кривих сильно залежать від концентрації ВНТ. Для чистого РК та композитів з малою концентрацією ВНТ значення σ практично не залежать від частоти прикладеного змінного електричного поля f_e (рис. 2.8 а). При поступовому збільшені ВНТ від 0,005 % до 1 % значення σ поступово зростає, а при C_{HT}>1,5 ваг. % знову практично не залежить від частоти.

Як правило, криві $\sigma(f_e)$ фітують степеневим законом (2.2), який ще називають законом універсального динамічного відгуку [67]. Отриманий таким чином параметр m демонструє виражену залежність від концентрації ВНТ C_{HT} (рис. 2.8 б). Як можна бачити, крива $m(C_{HT})$ демонструє двостадійне наростання та подальше різке спадання при C_{HT}> 1 ваг. %. Слід зазначити, що перше та друге зростання кривої $m(C_{HT})$ починає проявлятися при концентраціях, які відповідають критичним концентраціям C_{n1} і C_{n2}, відповідно. Це означає, що показник m також є чутливим до обох стадій перколяційних переходів.

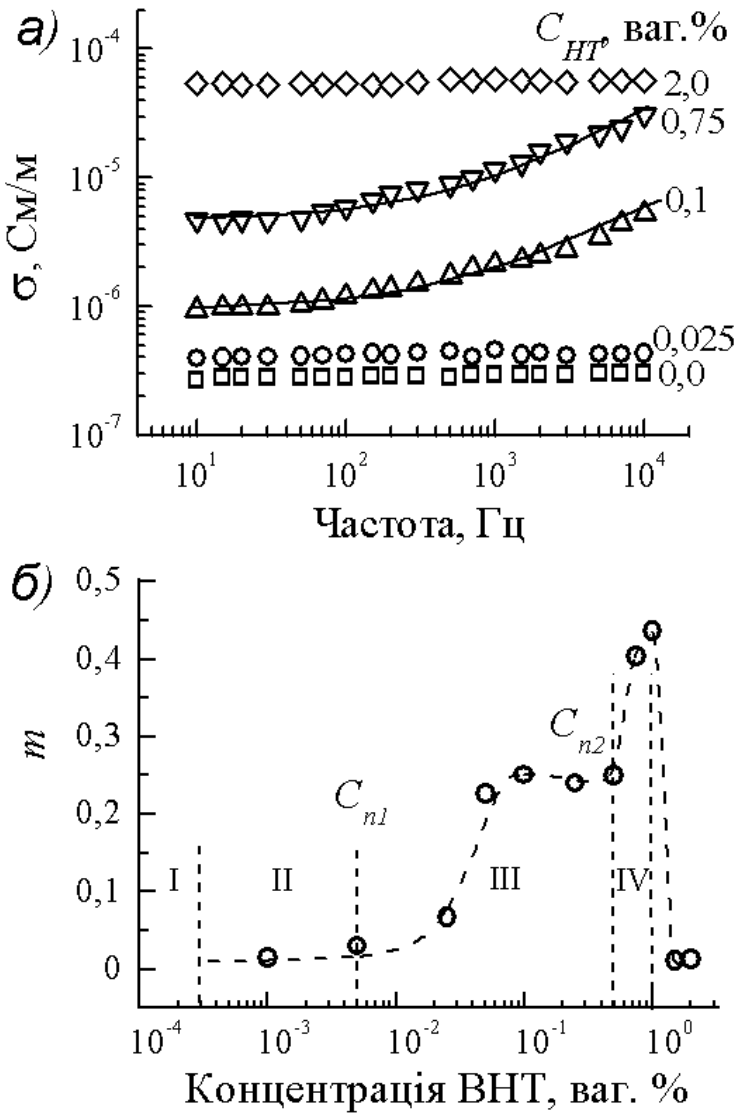


Рисунок 2.8. а) Частотна залежність електропровідності σ для різної концентрації ВНТ та б) концентраційна залежність показника частоти m композитів 5ЦБ–ВНТ.

Залежність електропровідності σ від частоти f_e (рис. 2.8 а) може бути пов'язана зі специфічними механізмами переносу заряду між сусідніми нанотрубками – стрибковим переносом та тунелюванням [1*]. При малих концентраціях ВНТ $C_{HT} < 0{,}005$ ваг. % частотна залежність компоненти σ_i переважно пов’язана з іонною провідністю РК матриці. Поступове збільшення σ_i з C_{HT} може бути викликано додатковими іонами, вивільненими з поверхні вуглецевих нанотрубок, і провідністю каналів, утворених добре контактуючими нанотрубками (діапазон II). Перехід від першої до другої стадії росту кривої $m(C_{HT})$ при $C_{HT} \approx C_{n2}$ відображає перехід від розгалуженої (діапазон III) до щільної (діапазон IV) сітки ВНТ і може

супроводжуватися переходом від стрибкового до переважно тунельного механізму електропровідності. Це добре узгоджується з даними для полімерних композитів ВНТ, де в цьому діапазоні концентрацій ВНТ домінує тунельний механізм електропровідності [88, 89]. Зменшення параметра m до 0 при C_{HT}> 1,5 ваг. % може бути викликане подальшим зміцненням контактів між ВНТ в агрегатах і переходом до домінування механізму омічної електропровідності (прямого контакту нанотрубок), аналогічно до випадку пресованих нанотрубок. Відомо, що цей механізм характеризується дуже слабкою частотною залежністю.

2.2.2.5 Ефективна діелектрична стала композитів РК–ВНТ

Концентраційна залежність діелектричної проникності ε' композитів 5ЦБ–ВНТ двох типів зразків (ПЕ та ПА) показані на рис. 2.3 б. Аналізуючи ці криві, можна виділити наступні особливості.

1. Спостерігається гігантське збільшення діелектричної проникності: значення діелектричної проникності ε' зростає на два порядки при зміні концентрації ВНТ C_{HT} від 0 до 1 ваг. %. Такий гігантський діелектричний відгук є досить поширеним для дисперсій провідних частинок в непровідних матрицях [90], включаючи дисперсії ВНТ [91, 92]. В усіх цих системах криві $\varepsilon'(C_{HT})$ нижче порогу перколяції $(C_{HT} \leq C_n)$ добре фітувалися наступним степеневим законом:

$$\varepsilon' \propto (C_n - C_{HT})^{-s} \qquad (2.7)$$

де C_n та s – відповідно, критична концентрація перколяції та показник діелектричної проникності. Різке збільшення ε' при $C_{HT} \rightarrow C_n$ можна пояснити зближенням ВНТ та зростанням ємності контактів між ними. Структуру композитів поблизу точки перколяції, з точки зору ємності, можна розглядати як мережу мікроконденсаторів, утворених сусідніми ВНТ та тонким діелектричним шаром між ними [93]. Система цих елементарних конденсаторів спричиняє аномально велику ємність композитного шару, що пояснює високі значення ε'.

2. Для нашої системи розбіжність діелектричної проникності ε' спостерігалася лише поблизу другого перколяційного переходу, тобто при концентраціях ВНТ

менших, аніж C_{n2}. Фітування експериментальних кривих $\varepsilon'(C_{HT})$ в цьому діапазоні концентрацій згідно з рівнянням (2.6) дає значення C_{n2} = 0,5 ваг. % та s = 1,6. Отримане значення параметра s перевищує як теоретичні значення (s = 0,8 – 1,3) [90, 94], так і експериментальні значення для дисперсій ВНТ в полімерах (s = 1,05–1,23) [95]. Це може бути частково обумовлено специфікою природи дисперсій на основі РК середовищ, які згадувалися раніше.

Нечутливість ε' до першої стадії перколяції електропровідності (рис. 2.3) можна пояснити тим, що відстань між частинками у випадку розгалуженої сітки ВНТ, яка існує поблизу C_{n1}, є завеликою, а отже, значення ємностей таких мікроконденсаторів є занадто малими. Ситуація кардинально змінюється, коли $C_{HT} \rightarrow C_{n2}$. Тут проміжки між частинками стають невеликими, в той час як їх ємність стає досить високою. Ці мікроконденсатори накопичують істотну кількість зарядів, які значно підвищують локальні електричні поля. При подальшому зближенні ВНТ їхні заряди релаксують: спочатку за рахунок механізму тунелювання (коли досягається відстань характерна для тунелювання), а потім через омічний механізм, коли частинки безпосередньо дотикаються одна до одної.

2.3 Висновки до РОЗДІЛУ 2

Методами поляризаційної мікроскопії та діелектричної спектроскопії досліджено особливості структурування ВНТ в НРК та вплив зміни структури ВНТ на електропровідність та діелектричну проникність РК матриці.

1. Досліджено еволюцію структурної організації ВНТ в НРК при зростанні концентрації ВНТ C_{HT}. Показано, що умовно можна виділити чотири типи структур ВНТ, що змінюють одна одну при зростанні C_{HT}:

1) у дуже розбавлених суспензіях (C_{HT}<5*10^{-4} ваг. %) ВНТ переважно знаходяться у формі дрібних утворень: одинарних ВНТ, їх джгутів та малих агрегатів;

2) при наступному зростанні C_{HT} у діапазоні 5*10^{-4} ваг. % < C_{HT} <5*10^{-3} ваг. % агрегати ВНТ зростають у розмірах та розгалужуються;

3) зростання $C_{НТ}$ у діапазоні $5*10^{-3}$ ваг. % < $C_{НТ}$ <10^{-1} ваг. % приводить до дотикання розгалужених агрегатів та формування нещільної перколяційної сітки;

4) при подальшому зростанні $C_{НТ}$ спостерігається структурний перехід до більш щільної сітки ВНТ.

2. У широкому діапазоні концентрацій ВНТ (10^{-5}–3 ваг. %) проведено вимірювання електропровідності композитів НРК–ВНТ:

1) для залежності електропровідності від концентрації ВНТ виділено 4 етапи, які передують та відповідають формуванню перколяційної структури. Ці етапи чітко узгоджуються з етапами еволюції структури ВНТ (пункт 1);

2) показано, що залежність $\sigma(C_{НТ})$ в концентраційній області розбавлених суспензій добре описується узагальненим рівнянням Максвелла. Фітування експериментальних даних цим законом дає значення аспектного відношення нанотрубок близьке до його табличного значення;

3) встановлено, що перколяція електропровідності системи НРК–ВНТ має двостадійний характер, причому відповідні порогові концентрації складають C_{n1} = 0,001–0,005 ваг. % та C_{n2} = 0,5–0,7 ваг. %. Такий характер перколяції інтерпретовано в рамках моделі “оболонка–ядро” та описано за допомогою рівняння Бруггемана, модифікованим з урахуванням даної моделі;

4) встановлено, що зі зростанням концентрації ВНТ змінюється домінуючий механізм електропровідності. В діапазоні розбавлених суспензій домінує іонний механізм електропровідності, типовий для чистих РК. Після першого перколяційного порогу набирають сили стрибковий та тунельний механізм електропровідності, а після другого перколяційного порогу – стає переважаючим тунельний механізм електропровідності.

3. У широкому діапазоні концентрацій ВНТ (10^{-5}–3 ваг. %) проведено вимірювання діелектричної проникності композитів НРК–ВНТ. Показано, що на відміну від електропровідності, діелектрична проникність системи РК–ВНТ демонструє одностадійний характер перколяції з перколяційним порогом близьким до C_{n2}.

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НРК–ВНТ В ДІАПАЗОНІ ПІДВИЩЕНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ВНТ. ЕЛЕКТРООПТИЧНИЙ ЕФЕКТ ПАМ'ЯТІ

В даному розділі розглядаються електрооптичні властивості суспензій ВНТ в рідких кристалах. На відміну від попередніх досліджень, що переважно стосувалися електрооптичного відгуку розбавлених суспензій ($C_{HT} < 10^{-3}$ ваг. %), досліджується діапазон підвищених концентрацій ($C_{HT} > 10^{-2}$ ваг. %). Основна увага зосереджена на вивченні електрооптичного ефекту пам'яті, який було відкрито незадовго до початку наших досліджень. Ми розглядаємо механізм даного ефекту та приводимо нові аргументи для раніше запропонованої моделі. Після цього продемонструємо результати підвищення ефективності електрооптичної пам'яті в системах з індукованою хіральністю НРК*–ВНТ. В кінці розділу, розглянемо фотокерований електрооптичний відгук композитів НРК*–ВНТ на основі фоточутливих хіральних нематиків (НРК*). На звершення зазначимо, що деякі результати електрооптичних досліджень також приведено в розділі 4 в руслі розгляду впливу ефективності диспергації ВНТ на властивості композитів НРК–ВНТ.

3.1 Електрооптичні особливості композитів з малою концентрацією ВНТ

Принцип дії електрооптичних пристроїв на базі нематичних РК оснований на ефектах реверсивного відгуку шару РК на прикладену напругу [15]. Характеристики цього відгуку, такі як керуюча напруга, часи ввімкнення та вимкнення, контрастність і т.п. – важливі експлуатаційні параметри РК пристроїв. Основні тенденції в покращенні цих параметрів пов'язані із розробкою більш досконалих РК сумішей, а також електричних схем керування шарами РК.

Інший напрямок вдосконалення РК пристроїв з'явився в епоху розвитку нанотехнологій і полягає у додаванні до РК невеликих концентрацій наночастинок. Деякі типи НЧ виявилися дуже корисними наповнювачами, які принципово розширили діапазон механічних, діелектричних і оптичних характеристик РК [52]. Серед наночастинок, як наповнювачів для РК, особливе місце займають вуглецеві нанотрубки. Маючи велику анізотропію форми, вони характеризуються сильною анізотропією поляризованості. Тому додавання невеликої кількості ВНТ (C_{HT} < 0,05 ваг. %) в РК матрицю істотно збільшує (РК з $\Delta\varepsilon'_{PK}$ > 0) [20] або зменшує (РК з $\Delta\varepsilon'_{PK}$ < 0) [17] діелектричну анізотропію РК $\Delta\varepsilon'_{PK}$. Величина керуючої напруги обернено пропорційна модулю діелектричної анізотропії $(\Delta\varepsilon')^{1/2}$, а тому значення керуючої напруги може істотно змінюватись при внесенні ВНТ.

Як було показано в розділі 2, вуглецеві нанотрубки при концентраціях C_{HT} ≥0,01 ваг. % суттєво підвищують електропровідність рідких кристалів. Однак, при дуже малій кількості ВНТ (~ 10^{-4} ваг. %), цей ефект не є суттєвим. У той же час, нанотрубки значно впливають на концентрацію іонів провідності в РК та їх розподіл всередині комірки. Вважається, що це відбувається за рахунок адсорбції іонів на ВНТ і шунтування нанотрубками приелектродних подвійних електричних шарів [20]. Як результат, додавання малої кількості ВНТ значно зменшує або й повністю усуває вплив іонних паразитних ефектів на електрооптичні властивості шарів НРК, таких як екранування прикладеного електричного поля [20], залипання зображень [21], виникнення перехідних струмів [22], обернених потоків та пов'язаних з ними оптичних стрибків (optical bounces) [17, 18], гістерезису ємності та світлопропускання [20, 21]. У свою чергу, внесення ВНТ до РК матриці приводить до зниження напруги Фредерікса [20] та часу відгуку РК шарів [18]. Поруч із НРК, додавання ВНТ також покращує електрооптичні характеристики рідкокристалічних дисплеїв на основі фероелектричних РК. Показано, що внесення ВНТ пришвидшує відгук деформованої спіралі фероелектричного РК [96]. Зміни в структурі та опорі подвійних електричних шарів, а також в’язкості шару фероелектричного РК в присутності ВНТ, розглядаються як можливі причини прискореного електрооптичного відгуку.

3.2. Електрооптичний ефект пам’яті композитів НРК–ВНТ та його механізм

Збільшення концентрації ВНТ приводить до нових електрооптичних ефектів у композитах НРК–ВНТ, найбільш цікаві із яких пов’язані з нереверсивним відгуком на електричне поле. Як відомо, нереверсивний електрооптичний відгук не є типовим для нематичних РК, які зазвичай використовуються в електрооптичних пристроях. Однак, додавання наночастинок до РК матриці може привести до появи такої властивості [97, 98]. Щодо системи НРК–ВНТ, то в ній спостерігався нереверсивний відгук в ізотропній фазі НРК, що полягав у нереверсивній зміні діелектричної проникності композиту при прикладанні електричного поля [25]. Даний ефект, названий авторами ефектом електромеханічної пам’яті, пояснювався формуванням псевдонематичних доменів навколо переорієнтованих агрегатів ВНТ в електричному полі. Оскільки після вимкнення поля в ізотропній фазі відсутні сили, які здатні повертати систему в початковий стан, всі ці домени зберігали орієнтацію, спричинену електричним полем.

Нижче піде мова про інший електрооптичний ефект, який спостерігається тільки в гомеотропно орієнтованих шарах РК з $\Delta\varepsilon'_{РК} < 0$ при температурі нематичної мезофази. Крім того, цей ефект спостерігається у певному діапазоні концентрацій ВНТ, що розглядатиметься нижче.

Вперше ефект електрооптичної пам’яті спостерігали для суспензій багатошарових ВНТ в НРК ЕББА з $\Delta\varepsilon'_{РК} < 0$ [23, 24]. Ефект було відкрито у нашому відділі безпосередньо перед моїм залученням до цих досліджень. Як видно з рис. 3.1, на відміну від референтного шару НРК ЕББА, пропускання композиту ЕББА–ВНТ не повертається до початкового стану після зняття прикладеного електричного поля, а залишається на досить високому рівні. В цьому сенсі можна говорити про пам’ять даного композиту на прикладання електричного поля.

Для кількісної оцінки даного ефекту було введено параметр ефективності пам’яті M [23, 24]:

$$M = \frac{T_n - T_0}{T_{макс} - T_0} * 100\,\%, \qquad (3.1)$$

де T_o – світлопропускання зразка, розміщеного в схрещених поляризаторах, до прикладання поля, $T_{макс}$ – максимальне пропускання в електричному полі та T_n – залишкове пропускання після вимкнення поля (пропускання стану пам'яті) (рис. 3.1). При M = 0 відгук зразка повністю реверсивний, а при M = 100 % цей відгук повністю нереверсивний, тобто досягається максимальна ефективність пам'яті.

Такий вид кривих $T(U)$ пояснюється орієнтаційними змінами РК. Якщо прикласти напругу до ПЕ комірки з гомеотропно орієнтуючими підкладками, заправленої суспензією РК–ВНТ на основі РК із $\Delta\varepsilon'_{РК} < 0$, то цей РК переорієнтується у планарний стан. Цей стан певним чином стабілізується та частково зберігається після вимкнення електричного поля, що пояснює нереверсивний відгук таких зразків. Часткове збереження планарного стану приводить до $T_n > T_o$ ($M \neq 0$), тобто до ефекту пам'яті.

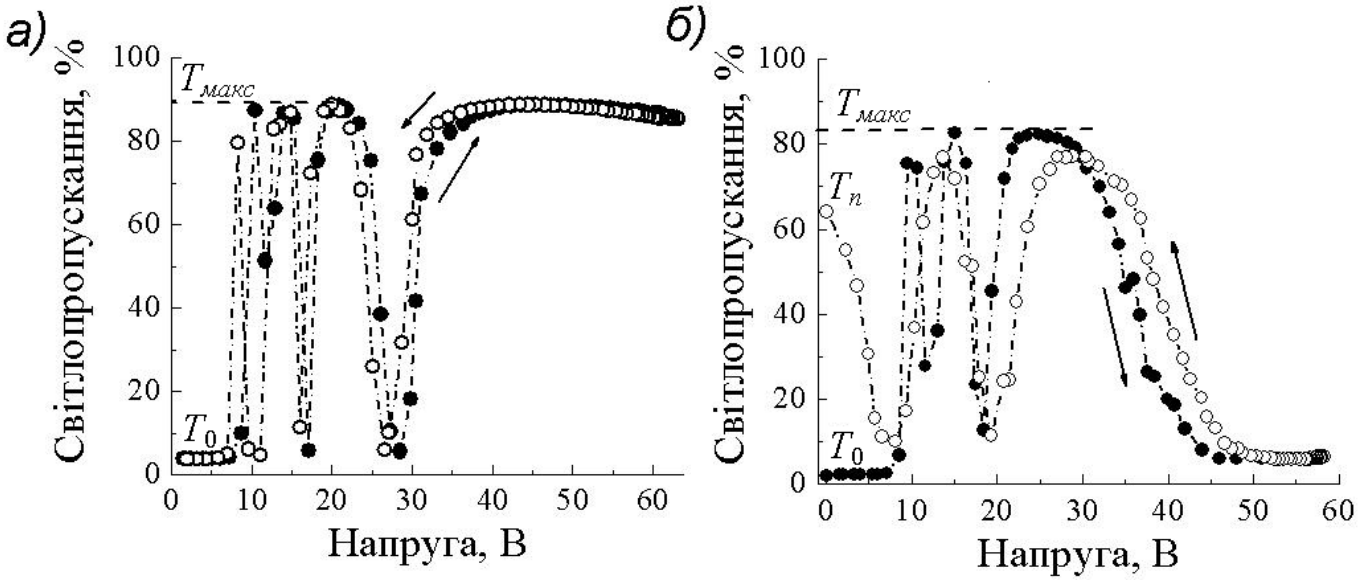


Рисунок 3.1. Залежність світлопропускання від прикладеної напруги для а) НРК ЕББА та б) композиту ЕББА–ВНТ ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %) в ПЕ комірках товщиною 16 мкм із гомеотропно орієнтуючими підкладками. Стрілками показано зростання та спадання синусоїдальної напруги частотою 2 кГц [23, 24]. Вимірювання проводилися при температурі 40 ^{o}C, що відповідала нематичній фазі ЕББА.

Причини пам'яті, тобто причини стабілізації планарного стану РК після вимкнення електричного поля, обговорювалися в роботах [23, 24]. Було висловлено припущення про те, що переорієнтація РК в електричному полі приводить до

перебудови сітки ВНТ та стабілізації новою сіткою планарного стану РК при вимкненні 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 електропровідністю. В той же час, доказів переформатування сітки ВНТ при прикладанні поля приводилось недостатньо. Тому наші перші зусилля в цьому напрямку були спрямовані на поглиблене вивчення та уточнення механізму пам'яті.

Нові аргументи для обґрунтування приведеної вище моделі пам'яті ми приводимо в роботі [7*]. Перш за все, ми показали, що у зразках на основі суспензій ЕББА–ВНТ після прикладання напруги, що викликає ЕГД потоки та електрооптичний ефект пам'яті, та зняття цієї напруги на декілька порядків зростає електропровідність. Це пояснюється руйнуванням початкової зв'язної сітки ВНТ та формуванням нової, дрібнодисперсної сітки, що характеризується більшою кількістю контактів та переважною орієнтацією ВНТ вздовж поля. Ці структурні зміни приводять до суттєвого збільшення електропровідності. Однак, розвиток ЕГД потоків і, як результат, виникнення ефекту пам'яті, має певне "концентраційне" обмеження: найбільша ефективність пам'яті реєструється в діапазоні C_{HT} = 0,02–0,05 ваг. % (рис. 3.2) [23, 24].

Можна бачити певну кореляцію між залежностями $M(C_{HT})$ та $\sigma(C_{HT})$, приведеними на рис. 3.2: ефективність пам'яті зростає разом зі зростанням електропровідності. Однак, при наближенні до C_{HT} = 0,05 ваг. % електропровідність продовжує зростати, в той час як M досягає свого максимуму, а потім поступово зменшується перетворюючись в 0 при $C_{HT} \approx$ 0,5 ваг. %.

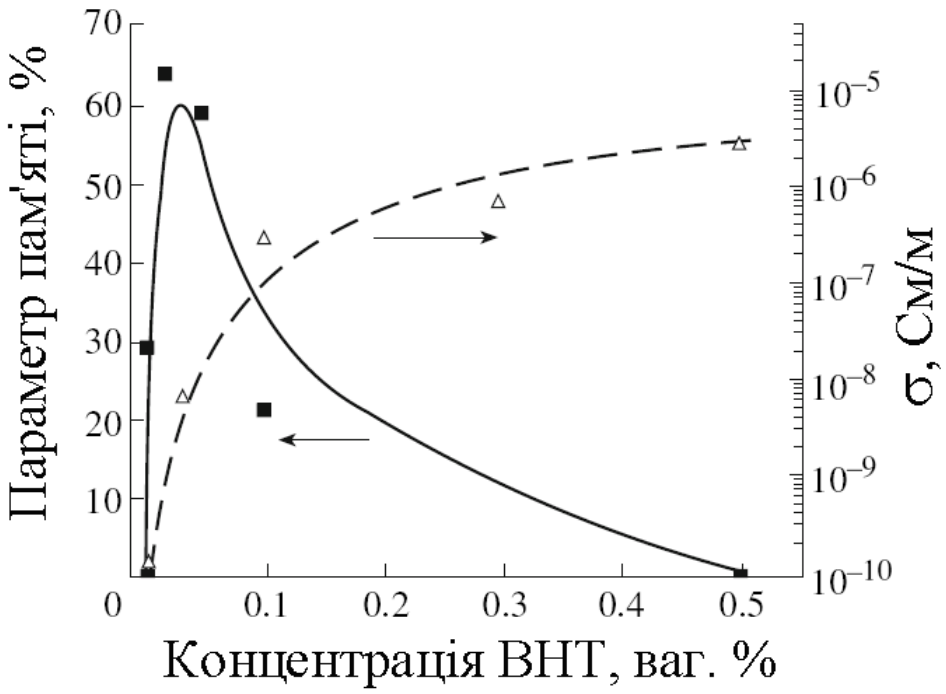


Рисунок 3.2. Залежність параметра пам’яті *M* (крива 1) та електропровідності σ (крива 2) від концентрації ВНТ C_{HT} для серії композитів ЕББА–ВНТ в ПЕ зразках товщиною 16 мкм [23, 24]. Вимірювання проводилися при температурі 40 ^{o}C, що відповідала нематичній фазі ЕББА.

Розуміння такої поведінки дає детальне вимірювання залежності $\sigma(C_{HT})$, проведене нами в широкому діапазоні концентрацій (рис. 2.3 а). Не дивлячись на те, що ця крива отримана для серії суспензій на основі іншого РК, вона може бути прийнята для аналізу, оскільки була добре відтворюваною для кількох типів рідких кристалів. Порівняння залежностей $\sigma(C_{HT})$ (рис. 2.3 а) та $M(C_{HT})$ (рис. 3.2) приводить до висновку, що діапазон ефективної пам’яті накладається на діапазон першого етапу перколяції електропровідності, а отже, концентраційний діапазон нещільної перколяційної сітки ВНТ в РК (ІІІ-й діапазон, рис. 2.1). Це означає, що орієнтаційному переформатуванню підлягає тільки нещільна сітка ВНТ. Щільна ж сітка, що формується на другому етапі перколяційного процесу, вже досить міцна і не руйнується при прикладанні електричного поля. Відсутність переформатування такої сітки пояснює відсутність ефекту пам’яті в області $C_{HT} \geq C_{n2}$.

В іншому експерименті, у суспензію ЕББА–ВНТ додавалась невелика кількість (0,1 ваг. %) фотополімеру (ФП) NOA65 фірми Norland, що полімеризувався та формував сітку при світловому опроміненні [7*]. Така полімерна сітка стабілізувала структуру ВНТ, яка втрачала здатність до перебудови у зовнішньому полі. Як видно з рис. 3.3, інтенсивні ЕГД потоки не впливають на застабілізовану полімером структуру громіздких агрегатів ВНТ.

Очевидно, що сформована полімерна сітка міцно зв'язує вуглецеві нанотрубки всередині агрегатів, фіксуючи їх початкову структуру. Оскільки громіздкі агрегати не подрібнюються, дрібна сітка ВНТ не виникає. В результаті фактор, що стабілізує орієнтацію РК та відповідає за виникнення ефекту електрооптичної пам'яті, відсутній. Це й пояснює повний реверсивний електрооптичний відгук (відсутність електрооптичної пам'яті), отриманий в таких зразках (рис. 3.4). Таким чином, запропонована вище модель дозволила нам спрогнозувати поведінку композитів РК–ВНТ із вмістом полімерної сітки.

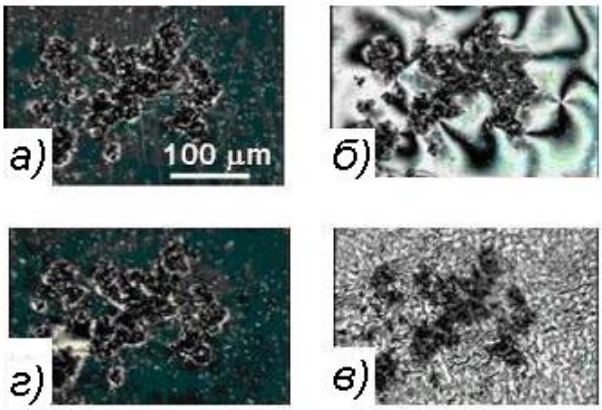


Рисунок 3.3. Зміна мікроструктури композита ЕББА–ВНТ–ФП ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %, $C_{ФП}$ = 0,1 ваг. %) в електричному полі: а) структура до прикладання електричного поля; б, в) структура в електричному полі 15 В та 35 В відповідно; г) структура після прикладання до зразка напруги 35 В протягом 60 с та зняття цієї напруги. Вимірювання проводилися при температурі 40 ^{o}C, що відповідала нематичній фазі ЕББА.

Отже, з цих двох експериментів випливає, що переформатування структури ВНТ є необхідною умовою для виникнення ефекту електрооптичної пам'яті в

системах на основі НРК та ВНТ. Таке переформатування можливе лише на етапі нещільної сітки (перша фаза перколяції), яка піддається маніпуляції електричним полем через посередництво рідкого кристалу.

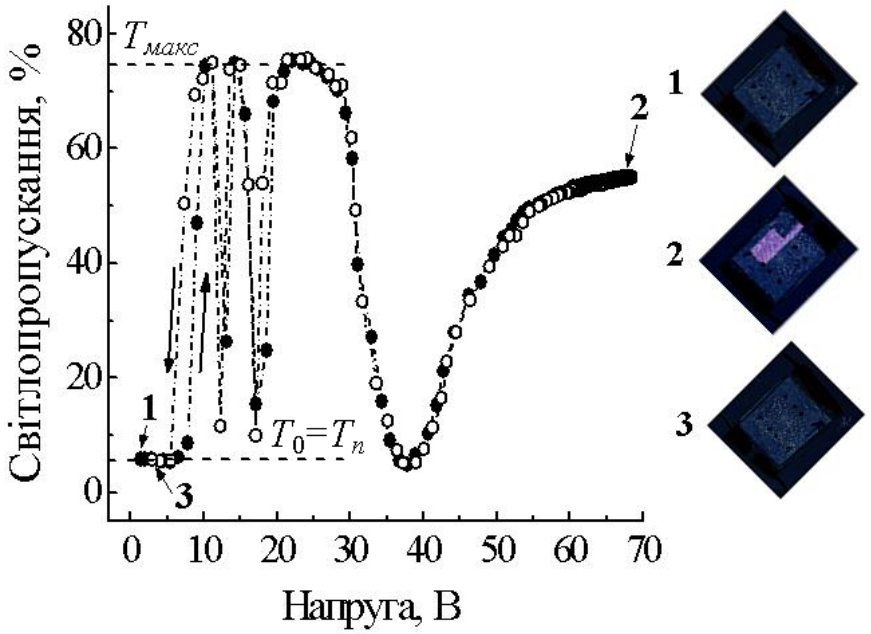


Рисунок 3.4. Залежність світлопропускання від прикладеної напруги для композитів НРК ЕББА–ВНТ–ФП ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %, $C_{ФП}$ = 0,1 ваг. %). Суцільна крива відповідає зростанню напруги, а пунктирна – спаданню напруги. Вставки демонструють фотографії відповідних зразків у схрещених поляризаторах до прикладання електричного поля (1), у полі 20 В (2) та після зняття електричного поля (3). Вимірювання проводилися при температурі 40 ^{o}C, що відповідала нематичній фазі ЕББА.

3.3 Підсилення ефекту електрооптичної пам’яті в композитах на основі хіральних нематиків

Максимальне значення параметра пам’яті *M* в роботах [23, 24] було досягнуте для композитів НРК ЕББА–ВНТ. Воно складало 60–65 % (рис. 3.2), що не відповідає жорстким практичним вимогам, зокрема високому оптичному контрасту. Сам ЕББА також не зручний для практичних застосувань, оскільки має нематичну мезофазу лише при підвищених температурах, що вимагає нагрівання та температурної

стабілізації зразків. Окрім того, ЕББА легко піддається окисленню та деградації, що, зазвичай, супроводжується утворенням великої кількості іонних домішок.

Тому ми поставили за мету суттєво покращити перспективи практичних застосувань даного ефекту, що означало: 1) значне підвищення параметра пам'яті M та 2) використання добре збалансованих, іонно чистих, стійких до окислення нематичних сумішей з високою негативною діелектричною анізотропією $\Delta\varepsilon'_{РК}$, а також з широкою областю нематичної мезофази, що включає кімнатні температури. Як такий НРК, ми найчастіше використовували комерційно доступну нематичну суміш MLC6608 компанії Мерк, розроблену для РК дисплеїв з вертикальною орієнтацією.

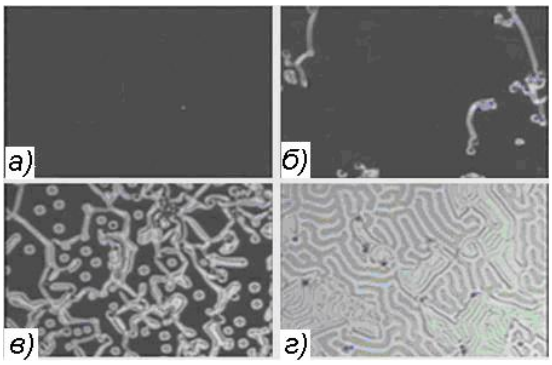


Рисунок 3.5. Мікроструктура шарів НРК MLC6608 з різною концентрацією ХД S811. У випадках а), б), в), та г) $C_{ХД}$ складає 0, 0,1, 0,15 та 0,2 ваг. % відповідно. Товщина шарів складає 16 мкм.

Для підвищення ефективності пам'яті, ми звернулися до композитів ВНТ на основі слабо хіральних нематиків (НРК*) (тобто нематиків зі слабким закручуванням). Для пояснення такого вибору розглянемо текстури НРК* з різною концентрацією хіральної домішки $C_{ХД}$ в НРК MLC6608 з $\Delta\varepsilon'_{РК} < 0$ (рис. 3.5).

Якщо концентрація ХД є незначною (мала сила закручування), початкове гомеотропне зчеплення не дозволяє домішці закрутити нематик (рис. 3.5 б). Але зі зростанням концентрації ХД гомеотропний стан руйнується: спочатку формуються ниткоподібні домени (рис. 3.5 в), а потім – повноцінна текстура відбитків пальців (рис. 3.5 г). Отже, закручування молекул НРК та формування спіральної структури руйнує його гомеотропний стан.

Ми припустили, що і навпаки, слабке закручування молекул буде додатково стабілізувати планарний стан, досягнутий в електричному полі. На додаток до цього, якщо гомеотропне зчеплення не усуває повністю сітку ниткоподібних доменів, що стабілізується нанотрубками локалізованими в її вузлах, то ці домени утримують куски планарної текстури, сформованої в електричному полі, від зворотного переходу в гомеотропний стан (рис. 3.6). Ці фактори, що стабілізують планарний стан, повинні привести до суттєвого збільшення залишкового пропускання, а отже, параметра пам'яті.

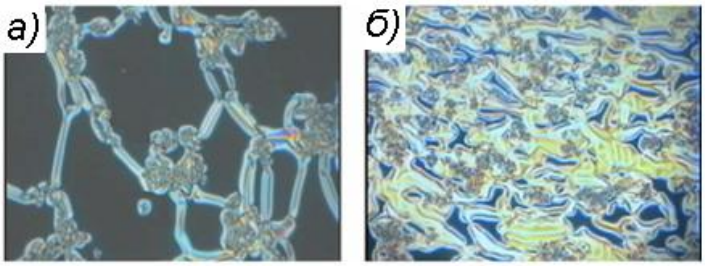


Рисунок 3.6. Мікрофотографії ПЕ комірки товщиною 16 мкм з гомеотропно орієнтуючими підкладками, заповненої композитом НРК MLC6608–ХД S811 ($C_{ХД}$ = 0,1 ваг. %)–ВНТ ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %) та розміщеної між схрещеними поляризаторами а) до та б) після прикладання електричного поля (15 В, 2 кГц) відповідно.

На рис. 3.7 наведені залежності світлопропускання *T* від прикладеної напруги *U* для чотирьох типів зразків: а) НРК MLC6608 без додаткових домішок, б) цей же НРК з 0,05 ваг. % ВНТ, в) НРК MLC6608 з 0,1 ваг. % ХД S811 (хіральний НРК* MLC6608) та г) цей же НРК* з 0,05 ваг. % ВНТ.

Зазвичай, НРК демонструє реверсивний електрооптичний відгук (рис. 3.7 а). Додавання до нього 0,1 ваг. % ХД S811 не впливає на реверсивність відгуку, однак спричиняє гістерезис кривої *T(U)* (рис. 3.7 в). Зразки з нанотрубками на основі обох цих рідких кристалів (ахірального НРК MLC6608 та хірального НРК* MLC6608) демонструють нереверсивний відгук (пам'ять) (рис. 3.7 б та 3.7 г), однак пропускання в стані пам'яті T_n значно вище у випадку зразка на основі хірального НРК*. Якщо у випадку композиту НРК–ВНТ параметр пам'яті *M* складає 44 %, то у випадку композиту НРК*–ВНТ *M* = 89 %.

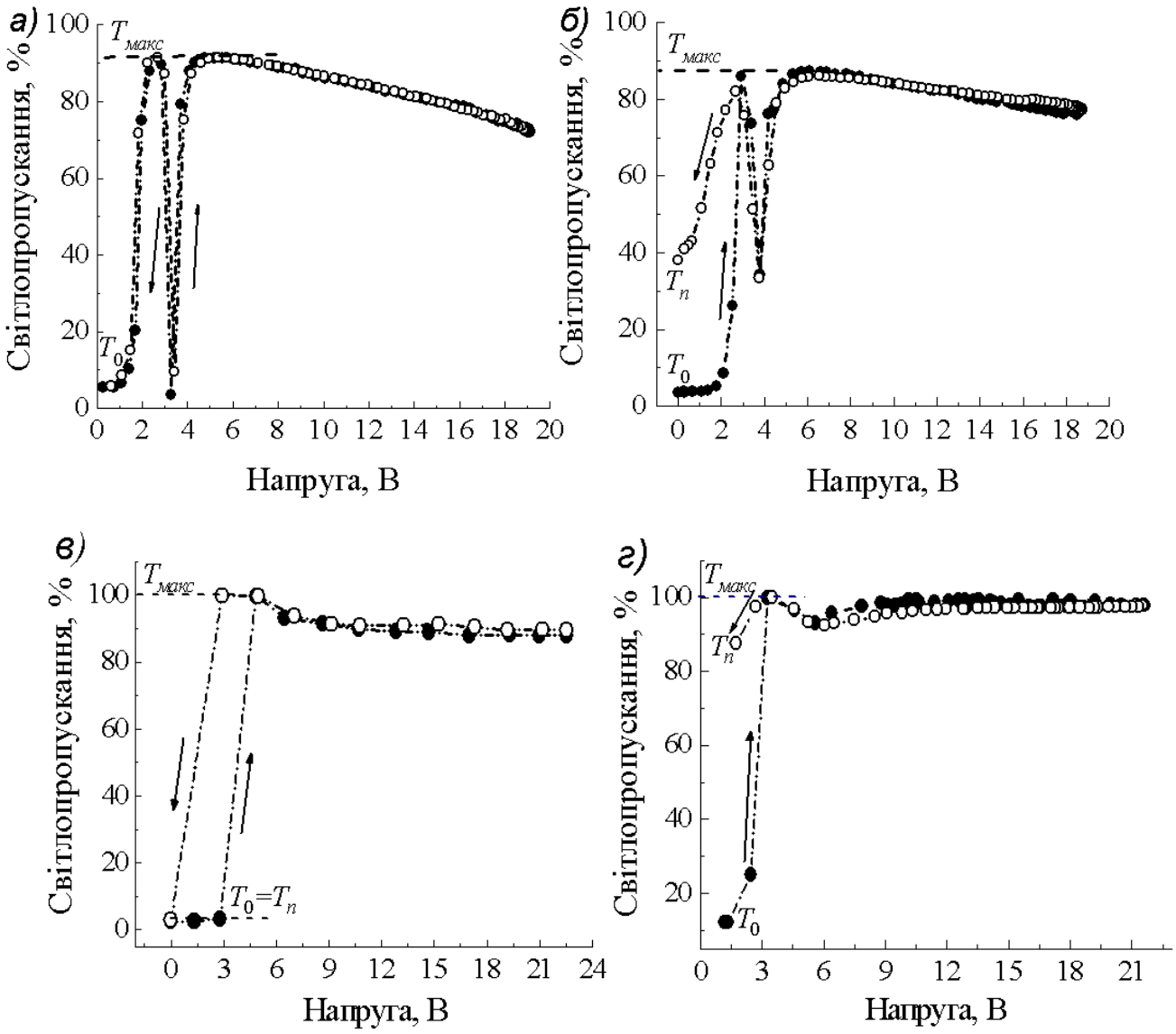


Рисунок 3.7. Залежність світлопропускання від прикладеної синусоїдальної напруги частотою 2 кГц для композитів: а) НРК MLC6608; б) НРК MLC6608–ВНТ ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %); в) НРК MLC6608–ХД S811 ($C_{ХД}$ = 0,1 ваг. %) та г) НРК MLC6608–ХД S811–ВНТ ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %, $C_{ХД}$ = 0,1 ваг. %), заправлених в ПЕ комірки товщиною 16 мкм з гомеотропно орієнтуючими шарами. Стрілками показано зростання та спадання напруги. Дослідження проводилися при температурі 25 ^{o}C, при якій НРК MLC6608 перебував у нематичній мезофазі.

Зауважимо, що подібні результати було також отримано для серії зразків на основі іншого нематика – MLC6609. Таким чином, у випадку технологічно придатних нематичних сумішей з $\Delta\varepsilon'_{РК} < 0$ досягається більш, ніж дворазове підвищення

ефективності пам'яті, причому коефіцієнт *M* наближається до 90 %. Порівняння з раніше дослідженим НРК ЕББА не має великого сенсу, оскільки через хімічну нестійкість, високу провідність та високі температури нематичної мезофази він не має технологічних перспектив. Однак, навіть порівнюючи з цим НРК досягнуто значного (≈1,4 раза) покращення параметра *M*.

Підсилення ефекту пам'яті в композитах, що містять ХД, також добре видно неозброєним оком при спостереженні зразків у схрещених поляризаторах (рис. 3.8 в). Також видно, що текстура зразка у стані пам'яті стає практично неперервною.

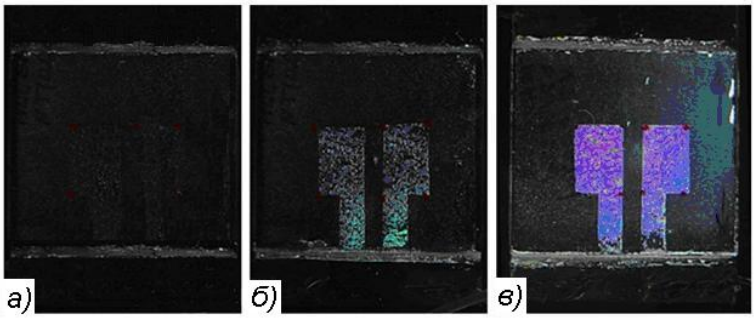


Рисунок 3.8. Фотографії гомеотропно орієнтуючих ПЕ комірок товщиною 16 мкм, заповнених: а) НРК MLC6608; б) НРК MLC6608 –ВНТ ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %) і в) НРК MLC6608–ВНТ–ХД S811 ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %, $C_{ХД}$ = 0,1 ваг. %). Комірки розміщені між схрещеними поляризаторами. Вигляд після прикладання електричної напруги (30 В, 2 кГц, 1 хв) до двох прямокутних областей в центрі комірок. Дослідження проводилися при температурі 25 ^{o}C, при якій НРК MLC6608 перебував у нематичній мезофазі.

3.4. Фотокерований електрооптичний відгук композитів на основі фоточутливих хіральних нематиків

Раніше було показано, що ефективність електрооптичної пам'яті може бути подвоєною і наближена до максимального значення, вводячи оптимізовану кількість хіральної домішки (ХД) в РК матрицю [2*, 3*]. Індукована таким чином хіральність викликає додаткову силу, яка стабілізує стан планарної орієнтації, реалізованої в електричному полі (стан пам'яті). Розвиваючи цю ідею, ми замінили нефоточутливу

ХД на фоточутливу ХД (ФХД). Таким чином, система отримує додатковий параметр контролю. Це може бути з успіхом використано для оптимізації закручуючої сили для отримання максимальної ефективності ефекту пам'яті та оптичного перемикання зразків між різними електрооптичними режимами [5*, 8*].

Як фоточутливу ФХД було використано домішку ФБМ, структура якої представлена на рис. 1.1 б. Рисунок 3.9 демонструє фотографію розміщеного між схрещеними поляризаторами ПЕ зразка, наповненого хіральною нематичною сумішшю НРК MLC6608 – ФХД ФБМ ($C_{ФХД}$ = 1,4 ваг. %). Різні прямокутні області зразка відповідають різним дозам УФ опромінення. Інтенсивне розсіювання світла до опромінення і після короткої (1–3 хв) дози УФ опромінення (рис. 3.9 а, області 1 та 2) було викликане наявністю типової для холестеричної фази текстури ниткоподібних холестеричних доменів, яка називається текстурою "відбитків пальців".

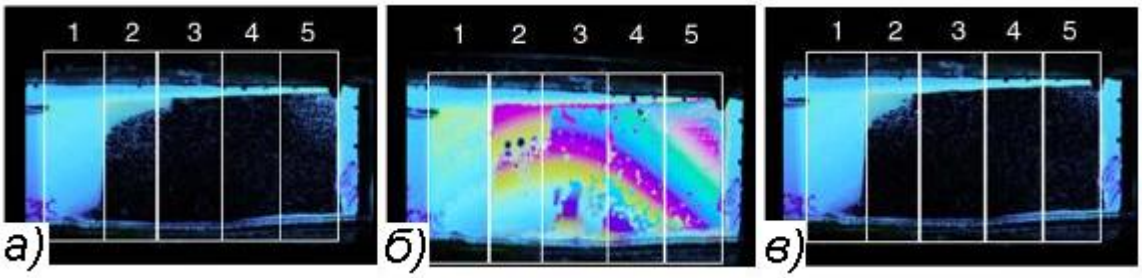


Рисунок 3.9. Фотографії ПЕ зразка товщиною 16 мкм з гомеотропно-орієнтуючими підкладками, наповненого хірально-нематичною сумішшю НРК MLC6608–ФХД ФБМ ($C_{ФХД}$ = 1,4 ваг. %): а) до прикладання електричного поля; б) в електричному полі змінної напруги 25 В; в) після вимкнення поля. Заповнений зразок був опромінений УФ світлом через маску. Час опромінення в областях 1, 2, 3, 4 та 5 склав 1, 3, 5, 8 та 20 хв відповідно. Зразок знаходиться між двома схрещеними поляризаторами. Дослідження проводилися при температурі 25 ^{o}C, при якій НРК MLC6608 перебував у нематичній мезофазі.

Формування структури “відбитків пальців” означає, що вісь холестеричної спіралі паралельна до площини РК комірки. Після збільшення дози УФ опромінення (області 3–5), ця текстура різко змінюється на гомеотропну (квазінематичну) текстуру, що дає темне поле при розгляді між схрещеними поляризаторами. Такий перехід відбувається тоді, коли ослаблена закручуюча сила більше не може долати пружній момент, що визначається орієнтаційною пружністю та енергією зчеплення НРК з обмежуючими поверхнями.

На рис. 3.10 показано аналогічні фотографії для зразка НРК MLC6608 – ФХД ФБМ ($C_{ФХД}$ = 1,4 ваг. %)–ВНТ ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %). Відповідні мікроскопічні фотографії цього зразка приведено на рис. 3.11. Порівнюючи зразки з чистим НРК* (рис. 3.9) та композитом НРК*–ВНТ (рис. 3.10, 3.11) можна бачити уповільнення кінетики структурних перетворень під дією ультрафіолетового опромінення при внесенні в НРК* нанотрубок. Діапазон експозиції, що відповідає існуванню текстури “відбитків пальців” є значно ширшим у випадку зразка з ВНТ. На початковій фазі опромінення (1–3 хв.) текстура “відбитків пальців” є неперервною. При більш високих дозах УФ опромінення (5–20 хв.), текстура холестеричної фази переходить у квазінематичну текстуру, що містить сітку ниткоподібних доменів холестеричного РК (рис. 3.11, область 4). При подальшому опроміненні ці домени майже зовсім зникають (рис. 3.11, область 5).

Уповільнення динаміки структурних перетворень у зразках, що містять ВНТ може бути частково викликано поглинанням світла нанотрубками. Проте, оскільки концентрація ВНТ є надзвичайно низькою, цей фактор навряд чи відіграє важливу роль у нашому випадку. Ми вважаємо, що важливішою причиною такого ефекту є стабілізуюча роль вуглецевих нанотрубок для ниткоподібних утворень НРК* (рис. 3.11, область 4). При опроміненні зменшується концентрація ефективних ізомерів ХД, а отже, закручуюча сила в НРК*. Холестерична спіраль поступово починає розкручуватися під впливом гомеотропно орієнтуючих шарів. При цьому суцільна структура холестеричних доменів замінюється сітчастою, яка в чистому НРК* також швидко релаксує із-за напруженості в самих цих доменах, які скорочуються у поздовжньому розмірі та зникають.

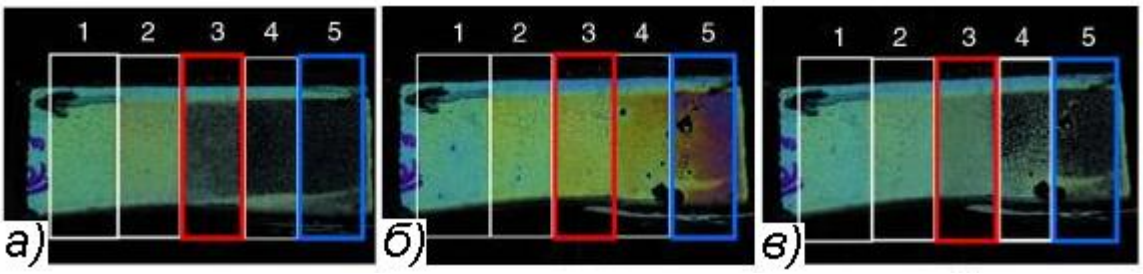


Рисунок 3.10. Фотографії ПЕ зразка товщиною 16 мкм з гомеотропно орієнтуючими підкладками, наповненого композитом НРК MLC6608 – ФХД ФБМ ($C_{ФХД}$ = 1,4 ваг. %) – ВНТ ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %): а) до прикладання електричного поля; б) в електричному полі змінної напруги 25 В; в) після вимкнення поля. Заповнений зразок був опромінений УФ світлом через маску. Час опромінення в областях 1, 2, 3, 4 та 5 склав 1, 3, 5, 8 та 20 хв.. Комірка знаходиться між двома схрещеними поляризаторами. Червоні і сині прямокутники позначають опромінені області, що відповідають нереверсивному (ефект пам'яті) та реверсивному електрооптичному відгуку відповідно. Дослідження проводилися при температурі 25 ^{o}C, при якій НРК MLC6608 перебував у нематичній мезофазі.

Ситуація у зразку з нанотрубками дещо інша. В цьому випадку, багато лінійних доменів НРК* чіпляються до агрегатів нанотрубок і не скорочуються. Як результат, сітка цих доменів стає більш стабільною. Такі домени не зникають повністю навіть після досить тривалого опромінення УФ світлом (принаймні в 5 разів довшого, ніж те, що викликало перехід текстури "відбитків пальців" у гомеотропну текстуру у випадку чистого НРК*).

Важливу роль наночастинок у стабілізації сітки лінійних холестеричних доменів НРК* було вперше відзначено Запотоцьким та ін. [99]. Авторами було показано, що за рахунок стабілізованої сітки доменів, НРК* ведуть себе як гелі з пружними властивостями типовими для твердих тіл [100]. Вище наведені результати показують, що в нашій системі густина сітки доменів, а отже пружність цієї сітки, можуть керуватися світлом. У цьому сенсі наш композит можна розглядати як фоточутливий гель з оптично керованою пружністю.

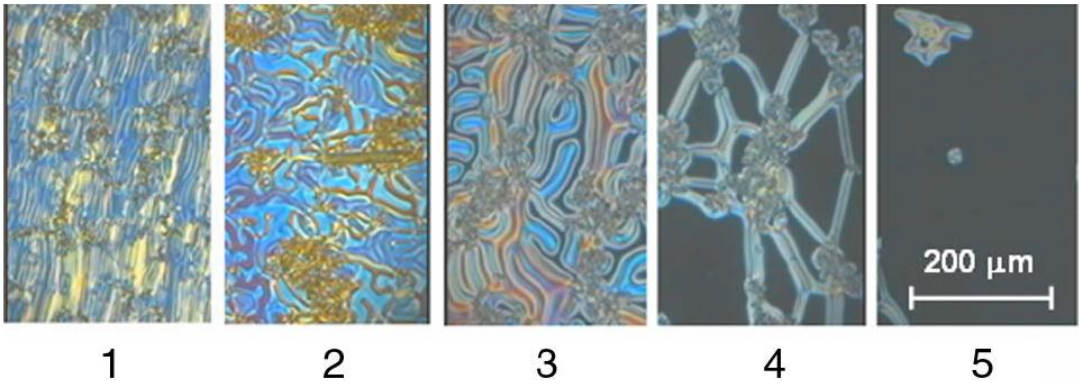


Рисунок 3.11. Мікрофотографії, які відповідають різним областям опромінення зразка НРК MLC6608–ФХД ФБМ ($C_{ФХД}$ = 1,4 ваг. %)–ВНТ ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %), представленого на рис. 3.10. Фотографії 1, 2, 3, 4, і 5 відповідають часу експозиції 1, 3, 5, 8 і 20 хв. відповідно. Фотографії були отримані до прикладання електричного поля при температурі 25 ^{o}C, при якій НРК MLC6608 перебував у нематичній мезофазі.

Ще однією перевагою досліджуваних композитів є те, що вони демонструють декілька типів електрооптичного відгуку. Як видно з рис. 3.9, у НРК* не наповненому ВНТ відбуваються реверсивні зміни під дією електричного поля у всіх областях гомеотропної текстури. У той же час, електрооптичний відгук зразків НРК*–ВНТ сильно залежить від дози опромінення. Короткочасне опромінення областей 1 та 2, як це показано на рис. 3.10, приводило до того, що після прикладання електричного поля, система НРК*–ВНТ демонструвала слабкий електрооптичний відгук. Разом з тим, в області 3 було досягнуто сприятливі умови для ефекту пам’яті. До прикладання електричного поля ця область демонструвала майже ідеальну гомеотропну орієнтацію (невелике розсіювання було викликане наявністю в ній ниткоподібних доменів). Після прикладання електричного поля, гомеотропна орієнтація НРК* змінювалася на планарну. Це макроскопічно проявлялось у залишковому просвітленні, яке реєструвалося як візуально, так і в електрооптичних дослідженнях (рис. 3.12 а).

Індуковану таким чином пам’ять можна було стерти декількома методами: нагріванням зразка вище температури просвітлення НРК*, додатковим УФ опроміненням або механічним впливом. Подальше збільшення дози опромінення

приводило до ще кращого темного поля, а отже, якіснішого гомеотропного стану (область 5, рис. 3.10). Це означає, що сітка ниткоподібних дефектів була практично усунута. При цьому зразок у цій області демонстрував реверсивний електрооптичний відгук (рис. 3.12 б).

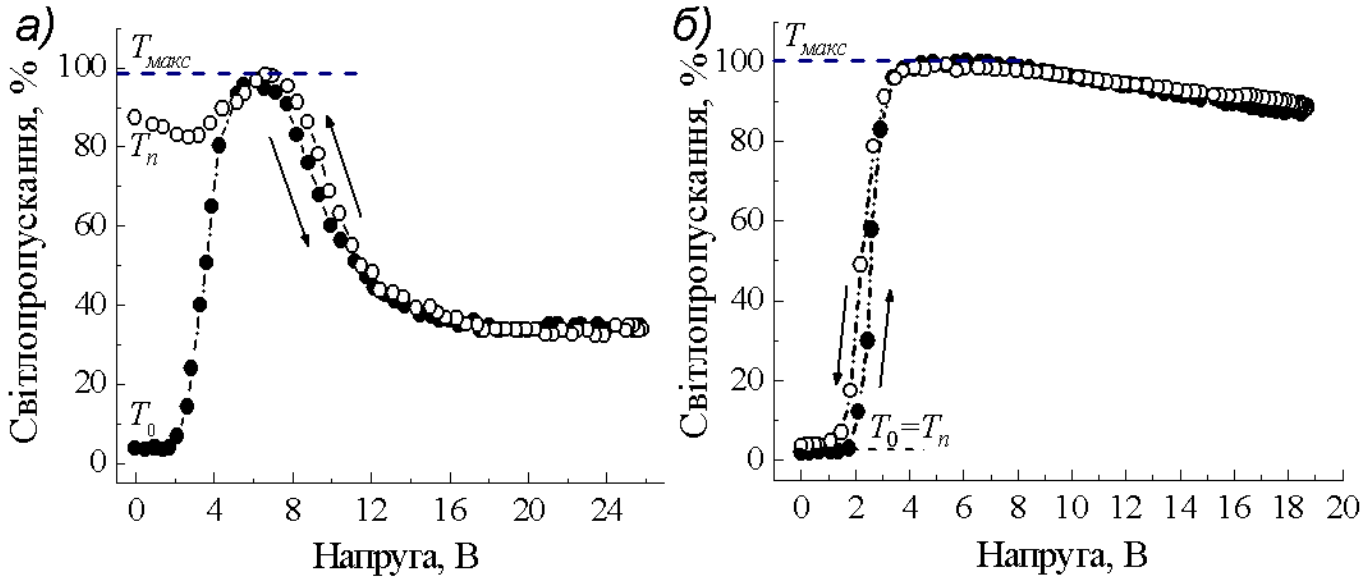


Рисунок 3.12. Залежність світлопропускання від прикладеної напруги для опромінених областей “3” (а) та “5” (б) зразка, представленого на рис. 3.10 в.

Результати, що описані вище, пропонують новий принцип бістабільного РК дисплея з оптичним перемиканням між режимом пам’яті та режимом реверсивного електрооптичного відгуку. Ці два режими можуть бути реалізовані одночасно в різних частинах одного і того ж РК дисплея, використовуючи електричну адресацію для формування зображення. З іншого боку, можна запропонувати унікальний пристрій відображення інформації з оптичною адресацією та електричною активацією. Для оптичного запису, можна використовувати метод маскування, як показано на рис. 3.13, або принцип прямого запису за допомогою скануючого лазерного променя [97].

Рисунок 3.13. Принцип двомодового оптично керованого РК дисплея. ПЕ комірка з гомеотропним зчепленням товщиною 16 мкм, наповнена композитом НРК MLC6608–ФХД ФБМ ($C_{ФХД}$ = 1,4 ваг. %)–ВНТ ($C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %), була опромінена в зонах 1 і 2 ультрафіолетовим світлом 15 та 5 хв. відповідно. Опромінення здійснювалося через маску у формі цифри 2. Фотографії відповідають а) початковому стану, б) увімкненому та в) вимкненому електричному полю 6 В. Зразок розглядається між парою схрещених поляризаторів. Видно, що область 1 працює в режимі реверсивного відгуку, а область 2 – в режимі пам’яті.

3.5. Висновки до Розділу 3

В результаті проведених електрооптичних досліджень можна виокремити наступні висновки:

1. Вдосконалено модель електрооптичної пам’яті в композитах НРК–ВНТ. Показано, що переформатування структури ВНТ при прикладанні поля відіграє ключову роль у стабілізації планарної орієнтації, досягнутої в електричному полі, як причини пам’яті. Також встановлено, що ефект пам’яті спостерігається в діапазоні концентрацій ВНТ, що відповідає першому етапу перколяції (етапу слабкої перколяційної сітки).

2. Досліджено ефект електрооптичної пам’яті в композитах НРК*–ВНТ на основі хіральних нематиків з від’ємною діелектричною анізотропією. Оптимізовано умови приготування таких зразків, при яких ефективність пам’яті зростає більше ніж у два рази (з 44 % до 89 %) у порівнянні з композитами на основі відповідних нехіральних НРК, розроблених для практичних потреб. Цей факт пояснено тим, що закручуюча сила в РК, спричинена хіральною домішкою, є додатковим

стабілізуючим фактором планарного стану РК, а отже, стану пам’яті. Ще одним таким фактором є сітка ниткоподібних дефектів хірального нематика, стабілізована ВНТ.

3. При використанні фоточутливої хіральної домішки реалізовано фотокерування ефективністю пам’яті системи НРК*–ВНТ. На основі даного ефекту запропоновано новий принцип двомодового дисплея із фотоперемиканням між реверсивним та нереверсивним режимом електрооптичного відгуку.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНІ, ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ РІДКИЙ КРИСТАЛ–ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ З ДОМІШКОЮ ГІДРОФОБІЗОВАНОГО ЛАПОНІТУ

Слабкою стороною дисперсій ВНТ в рідких кристалах є ефективна агрегація цих наночастинок, яка часто знижує прикладний потенціал цих матеріалів. Даний розділ присвячений висвітленню процесу агрегації, підходів до зменшення його інтенсивності та отримання високодисперсних станів. Спочатку обговорюються проблеми, що пов’язані з агрегацією ВНТ та приводиться короткий огляд методів вирішення даної проблеми. Далі розглядається запропонований нами підхід, пов’язаний з внесенням у систему НРК–ВНТ другого типу наночастинок як носіїв гідрофобного модифікатора. Показано дієвість даного підходу та висвітлено вплив поліпшених характеристик диспергації на діелектричні та електрооптичні властивості композитів.

4.1. Проблема одержання високодисперсних станів ВНТ в НРК та методи її вирішення

Як зазначалося раніше, основні переваги ВНТ у порівнянні з іншими наповнювачами пов’язані, перш за все, з їх величезною анізометрією форми, що визначає велику анізотропію їх електричних, теплових та механічних характеристик. Завдяки цим властивостям, ВНТ привертають до себе увагу як інноваційні матеріали, що мають перспективи практичного застосування в наноелектроніці, теплотехніці, наносенсориці біологічних молекул тощо [101, 102].

Для багатьох застосувань ВНТ мають бути добре впорядкованими та сепарованими. Зокрема, впорядкування системи окремих ВНТ є ключовим питанням в технології виготовлення польових емітерів і сенсорів. Орієнтування ВНТ може бути досягнуто на етапі їх отримання шляхом направленого росту [103] або дією на ансамблі вирощених нанотрубок за допомогою зовнішніх чинників, таких як електричне або магнітне поле, механічне напруження тощо [104, 105].

Дана робота розвиває інший підхід, пов'язаний із диспергуванням ВНТ в анізотропні органічні матриці [106-108]. Різні самоорганізовані речовини, такі як поверхнево-активні речовини та блок-кополімери, були випробувані як органічні матриці для вуглецевих нанотрубок. Однак найбільший інтерес викликає поєднання ВНТ з РК як речовинами, що характеризується спонтанним орієнтаційним впорядкуванням в макроскопічних масштабах.

Проте перепоною для практичного застосування подібних суспензій є інтенсивна агрегація ВНТ в РК матрицях, пов'язана із великими силами притягання ВНТ між собою. Не дивлячись на те, що ВНТ взаємодіють через слабкі сили Ван дер Ваальса, інтегральна енергія взаємодії двох нанотрубок сягає 10^3 еВ через значну витягнутість цих частинок. Це приводить до утворення агрегатів ВНТ та, як результат, послаблення орієнтаційного порядку ВНТ в РК матриці. Отже, орієнтаційне впорядкування ВНТ в РК та покращення властивостей РК шарів шляхом внесення ВНТ пов'язані з вирішенням проблеми сильної агрегації нанотрубок.

Типовим прийомом, що використовується для послаблення агрегації ВНЧ, у тому числі і в РК середовищах, є хімічна модифікація їх поверхні певними органічними фрагментами, що, як правило, мають гідрофобні властивості [109, 110]. Однак, така процедура створює додаткові дефекти на поверхні цих частинок, що не бажано для ВНТ і особливо критично для одностінних ВНТ. Такі дефекти, зокрема, є додатковими центрами розсіяння електронів провідності, що погіршує унікальні провідні властивості ВНТ. З літератури відомі також фізичні методи покращення диспергації ВНТ, які пов'язані з оптимізацією РК матеріалів [111], розбиттям агрегатів нанотрубок ЕГД потоками [23, 24] або інтенсивними електричними

полями [112]. Однак, такі методи не забезпечують стабільності отриманих дисперсних станів ВНТ. Таким чином, незважаючи на різноманіття методів, проблема отримання високодисперсних і стабільних суспензій ВНТ в РК до кінця не вирішена і залишається актуальною.

Ми пропонуємо принципово інший підхід, який є менш інвазійним та, одночасно, високоефективним. Він полягає у диспергуванні вуглецевих нанотрубок в РК разом з іншими наночастинками, що демонструють високу спорідненість з ВНТ. Ці додаткові наночастинки служать носіями гідрофобних фрагментів, що послаблюють процеси притягання між ВНТ.

Цей підхід має свою історію, що налічує понад 10 років. У роботі [113] вчені спостерігали стабілізуючий ефект сильно заряджених наночастинок для водних дисперсій колоїдних частинок. Результатом такого змішування, було те, що заряджені НЧ групувалися навколо колоїдних частинок, утворюючи так зване частинкове гало, що запобігло коагуляції мікрочастинок в колоїді.

Такий принцип виявився також досить ефективним для посилення диспергації ВНТ. Виявилося, що високу спорідненість з ВНТ демонструють нанопластинки (НП) неорганічних матеріалів. Зокрема, було показано, що ВНТ можуть легко диспергуватися у водному розчині при додаванні нанопластинок (НП) фосфату цирконію (ZrP) [114] або НП лапоніту [115]. Стабілізуючий ефект нанопластинок, також чітко простежується в полімерних суспензіях ВНТ [38, 114,116-118].

В роботі [119] аналогічний підхід застосували для диспергування ВНТ в рідкому кристалі. Як наночастинки споріднені з ВНТ було використано мікрочастинки природної глини – монтморилоніту (ММТ). Ці частинки були носіями молекул гідрофобного сурфактанту. Завдяки тому, що ММТ ефективно взаємодіє з нанотрубками, сурфактант максимально наближався до ВНТ та запобігав їх інтенсивній агрегації. Разом з тим, відтворюваності таких результатів досягнуто не було і результат суттєво залежав від того, з якого родовища використовувалася глинистий мінерал.

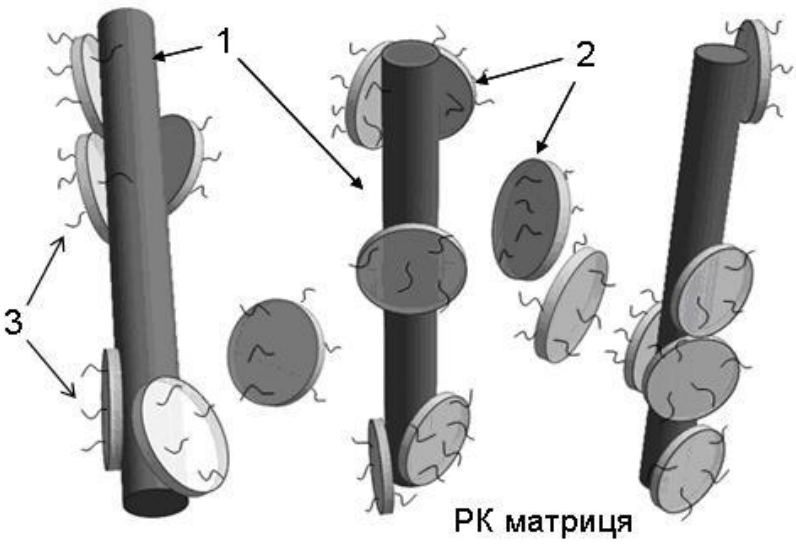


Рисунок 4.1.Схематичне пояснення самоорганізації наночастинок в системі НРК–ВНТ–НПЛ. 1 – вуглецеві нанотрубки, 2 – нанопластинки лапоніту, 3 – фрагменти поверхнево-активної речовини ЦТАБ.

У наших дослідженнях природній мінерал ММТ, що являв собою очищену форму глини, було замінено синтетичним продуктом схожої будови – лапонітом [9*, 10*]. Нанопластинки лапоніту (НПЛ) мали дископодібну форму (товщина ~ 1 нм, діаметр 25–30 нм) та модифікувалися гідрофобним сурфактантом ЦТАБ [37]. Детальніше цей наноматеріал описано в розділі 1. Головними перевагами вибору лапоніту, є те, що синтез таких частинок є добре відтворюваним, що дає добру відтворюваність результатів для суспензій. Окрім цього, НПЛ є значно меншими за частинки ММТ (~ 25 нм проти ~ 10 мкм), що робить їх співмірними з нанотрубками. Пластинки гідрофобізованого лапоніту групувалися навколо ВНТ, завдяки ефективній взаємодії з ними, чим запобігали зближенню ВНТ та формуванню великих агрегатів (рис. 4.1).

4.2. Покращення диспергації ВНТ в НРК при внесенні гідрофобізованого лапоніту. Структурні особливості композитів НРК–ВНТ–НПЛ

Головними компонентами композитів у дослідженнях описаних в цьому розділі були НРК Е7, довгі багатошарові ВНТ компанії Спецмаш та органомодифікований лапоніт, характеристики яких приведено в розділі 1.

Перш за все зауважимо, що частинки немодифікованого лапоніту погано ексфоліювалися в НРК та знаходилися у вигляді досить великих зерен (десятки мікрометрів за розміром) [119]. Такі зерна ефективно агрегували, зростали за розмірами та утворювали сітчасту структуру при збільшенні концентрації лапоніту. Ефективна ексфоліація стеків НПЛ та їх стабілізація досягалася лише у випадку використання лапоніту модифікованого іонним сурфактантом. Отриманий НПЛ дуже добре диспергувався в НРК до концентрації $C_Л$ = 0,2 ваг. %.

Надалі такі нанопластинки гідрофобізованого лапоніту використовувалися для приготування сумішей НРК–ВНТ–НПЛ на основі нематичної РК суміші Е7 з різною концентрацією ВНТ (0,025 – 0,5 ваг. %) та постійною кількістю НПЛ (0,1 ваг. %).

Рисунок 4.2 демонструє мікрофотографії серій зразків – суспензій Е7–ВНТ (а) та Е7–ВНТ з додаванням 0,1 ваг. % НПЛ (б). Добре видно, що внесення в систему НПЛ значно поліпшує диспергацію ВНТ, які при цьому знаходяться у формі малих агрегатів включно до концентрації 0,2 ваг. %. Забігаючи наперед, зазначимо, що дрібнодисперсна структура ВНТ в досліджуваних зразках Е7–ВНТ–НПЛ (0,1 ваг. %) була стабільною в часі.

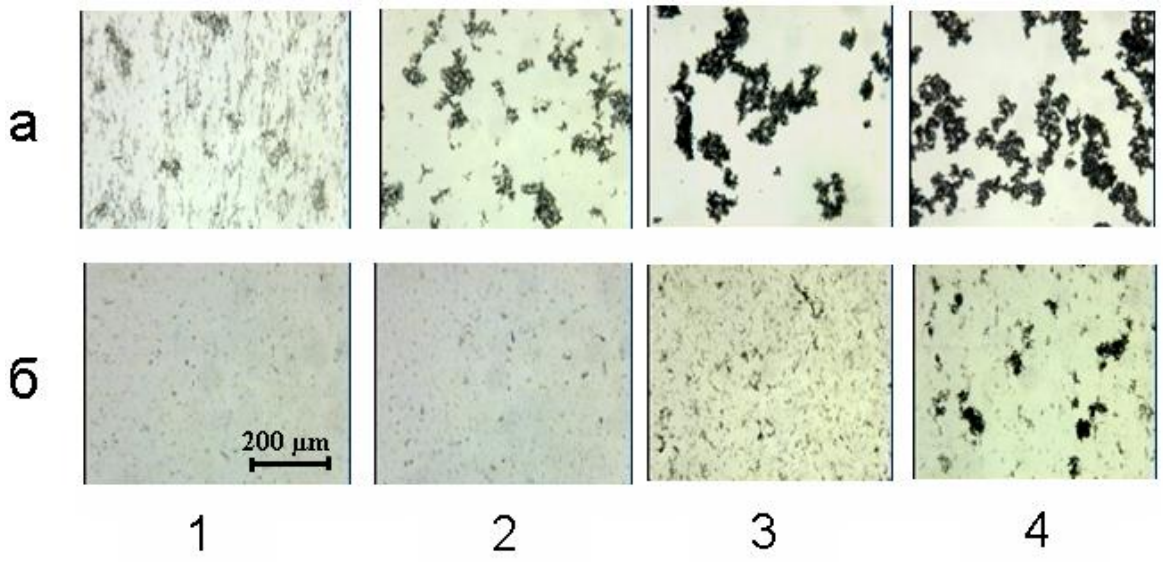


Рисунок 4.2. Мікроскопічні фотографії суспензій: а) Е7–ВНТ та б) Е7–ВНТ–НПЛ (0,1 ваг. %). Концентрація ВНТ в зразках 1, 2, 3 і 4 становить 0,025; 0,05; 0,1 та 0,3 ваг. % відповідно.

Темні та світлі ділянки на мікроскопічних картинках (рис. 4.2) були проаналізовані з використанням алгоритму Гошен-Копельмана [120], для визначення середнього радіусу агрегатів R_c та їх розподілу за розмірами *f(R)*.

В рамках цього підходу кластери є фіксованими, при цьому радіус *k*-го фіксованого кластера визначав його радіус гірації:

$$\vec{R}_k = \sqrt{\frac{1}{N_k}\sum_{i=1}^{N_k}\left(\vec{r}_i^{\,k} - \vec{r}_m^{\,k}\right)^2} \tag{4.1}$$

де $\vec{r}_m^{\,k} \equiv \left\{x_i^k, y_i^k\right\}$ – радіус-вектор, який визначає позицію *i*-го пікселя з координатами x_i^k та y_i^k, N_k – число пікселів, а значення

$$\vec{r}_m^{\,k} = \frac{1}{N_k}\sum_{i=1}^{N_k}\vec{r}_i^{\,k} \tag{4.2}$$

визначає позицію центра *k*-го кластера.

Ці дані використовувалися для отримання кумулятивної *F(R)* та диференціальної *f(R) = dF/dr* функцій розподілу кластерів з мікроскопічної картинки. Тоді середній радіус R_c агрегатів визначався як:

$$R_c = \frac{\int Rf(R)dR}{\int f(R)dR} \tag{4.3}$$

Функція розподілу за розмірами агрегатів ВНТ, *f(R)* та їх середнього радіусу, R_c, визначені з кластерного аналізу картинок мікроструктур (рис. 4.2) за алгоритмом Гошен-Копельмана, представлені на рис. 4.3. Відповідно до рис. 4.3, збільшення концентрації ВНТ в НРК C_{HT} приводить до зростання середнього розміру агрегатів ВНТ R_c та розширення функції розподілу за розмірами *f(R)*. Це зростання особливо виражене для серії зразків НРК–ВНТ (криві 1 та 3), де розмір агрегатів при C_{HT} = 0,1 ваг. % є порівняним з товщиною зразків (*d* = 20 мкм) і досягає сотень мікрон при C_{HT} > 0,3 ваг. %. Окрім того, при C_{HT} > 0,3 ваг. % об’ємні агрегати перекриваються, утворюючи видиму перколяційну сітку, яка охоплює весь зразок.

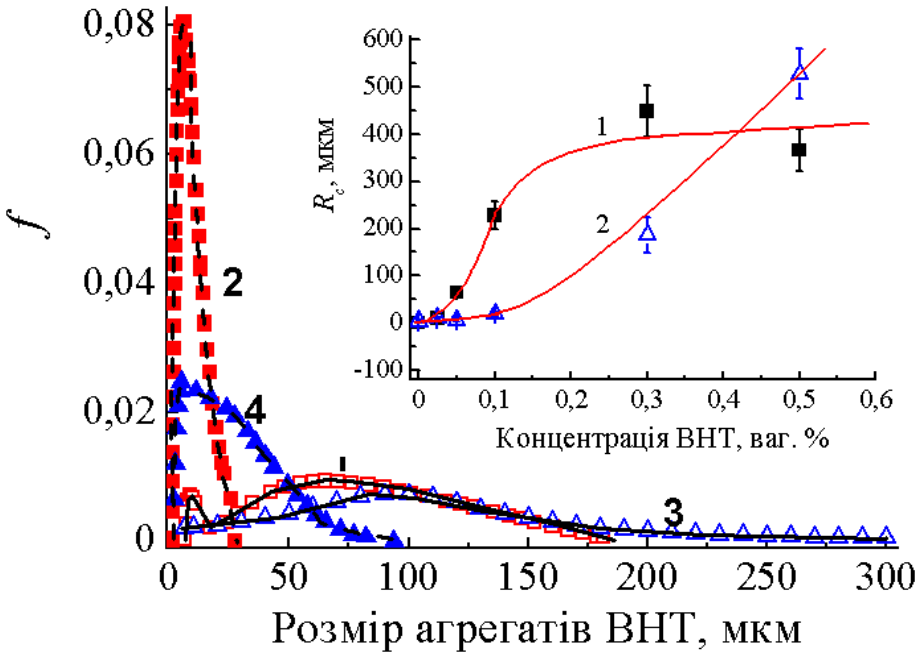


Рисунок 4.3. Функція розподілу розмірів агрегатів ВНТ в композитах Е7–ВНТ та Е7–ВНТ–НПЛ для різних пропорцій ВНТ і НПЛ. Крива 1 – $C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %, $C_Л$ = 0; крива 2 – $C_{НТ}$ = 0,05 ваг. %, $C_Л$ = 0,1 ваг. %; крива 3 – $C_{НТ}$ = 0,1 ваг. %, $C_Л$ = 0 та крива 4 – $C_{НТ}$ = 0,1 ваг. %, $C_Л$ = 0,1 ваг. %. Вставка показує залежність середнього радіусу агрегатів ВНТ R_c від концентрації ВНТ $C_{НТ}$.

Мікрофотографії зразків та їх цифровий аналіз дають також можливість порівняти еволюцію структури для серії зразків Е7–ВНТ та Е7–ВНТ–НПЛ (0,1 ваг. %). У випадку серії Е7–ВНТ–НПЛ ($C_Л$ = 0,1 ваг. %) розміри агрегатів ВНТ стають відчутними тільки при $C_{НТ}$ > 0,1 ваг. %, натомість структурна сітка агрегатів не утворюється навіть при $C_{НТ}$ = 0,3 ваг. % (рис. 4.2). Окрім того, як добре видно з рис. 4.3, функції розподілу *f(R)* композитів при додаванні НПЛ звужуються (криві 2 та 4). Різниця в структурі суспензій Е7–ВНТ та Е7–ВНТ–НПЛ є особливо помітною в діапазоні концентрацій $C_{НТ}$< 0,1 ваг. %. Отже, ці результати показують, що внесення гідрофобізованих НПЛ є перспективним методом стабілізації дисперсій ВНТ в РК, який є ефективним в досить широкому діапазоні концентрацій нанотрубок.

Сильна руйнація агрегатів ВНТ у присутності НПЛ пояснюється з точки зору ефекту частинкового гало [113]. Очевидно, цей ефект реалізується також в нашій системі, тому що частинки лапоніту мають високу спорідненість з обома

компонентами суспензій НРК–ВНТ. Добра спорідненість органомодифікованого лапоніту з молекулами РК приводить до того, що стеки НПЛ ефективно розшаровуються та диспергуються в РК [121]. Висока спорідненість НПЛ з ВНТ приводить до сильної взаємодії між цими частинками, що мають приблизно однаковий діаметр [115]. Хоча механізм такого ефекту поки що не вияснений, можна припустити, що енергія цієї взаємодії є набагато вищою, ніж енергія слабкої взаємодії сил Ван дер Ваальса між нанотрубками. Зважаючи на це, ми припускаємо, що завдяки високій спорідненості, НПЛ концентруються навколо ВНТ, можливо навіть огортають нанотрубки, руйнуючи їх громіздкі агрегати та розщеплюючи згустки нанотрубок, а також перешкоджаючи їх агрегуванню з часом (рис. 4.1).

Однак слід зазначити, що цей метод покращення диспергації ВНТ має певні обмеження. Як випливає зі вставки до рис. 4.3, при C_{HT} = 0,5 ваг. % розміри агрегатів в суспензіях Е7–ВНТ та Е7–ВНТ–НПЛ стають порівнянними, що є підтвердженням слабкого стабілізуючого ефекту нанопластинок лапоніту. Додатковими дослідженнями ми спробували підвищити стабілізуючий ефект НПЛ, збільшуючи їх концентрацію до 0,5 ваг. %. Однак, у цьому випадку ми не спостерігали істотного покращення диспергації ВНТ. Можливо, це пов’язано з перенасиченням пластинок лапоніту в НРК, що обмежує повне розшаровування їх стеків.

На додаток до цих результатів, відмітимо питання стабільності зразків на основі НПЛ. Відповідно до попередніх досліджень [28, 119], старіння зразків НРК–ВНТ часто приводило до поступового росту агрегатів ВНТ і зміни електрооптичного відгуку таких композитів. Тривалі експерименти з суспензіями Е7–ВНТ–НПЛ не виявили таких змін [9*, 10*].

4.3. Діелектричні властивості суспензій НРК–ВНТ–НПЛ

З’ясувавши структурні зміни композитів НРК–ВНТ під дією НПЛ, перейдемо до висвітлення впливу НПЛ на діелектричні властивості цих суспензій. Залежності електропровідності від концентрації ВНТ $\sigma(C_{HT})$ для композитів НРК–ВНТ–НПЛ в

ПЕ зразках представлені на рис. 4.4. Видно, що поведінка цих кривих суттєво відрізняється від поведінки кривих $\sigma(C_{HT})$ для серії зразків НРК–ВНТ (рис. 2.3 а).

Відмінність полягає в тому, що криві $\sigma(C_{HT})$ для серії зразків НРК–ВНТ–НПЛ (у даному випадку, на основі НРК Е7) не описуються перколяційним законом (2.1). Замість цього, вони описуються лінійним законом аж до C_{HT} = 0,3 ваг. % (рис. 4.4). На додаток, вставка до рис. 4.4 демонструє, що у подвійному логарифмічному масштабі ця крива не має лінійності, характерної для перколяційних переходів. Лінійність кривої $\sigma(C_{HT})$ 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. 4.2).

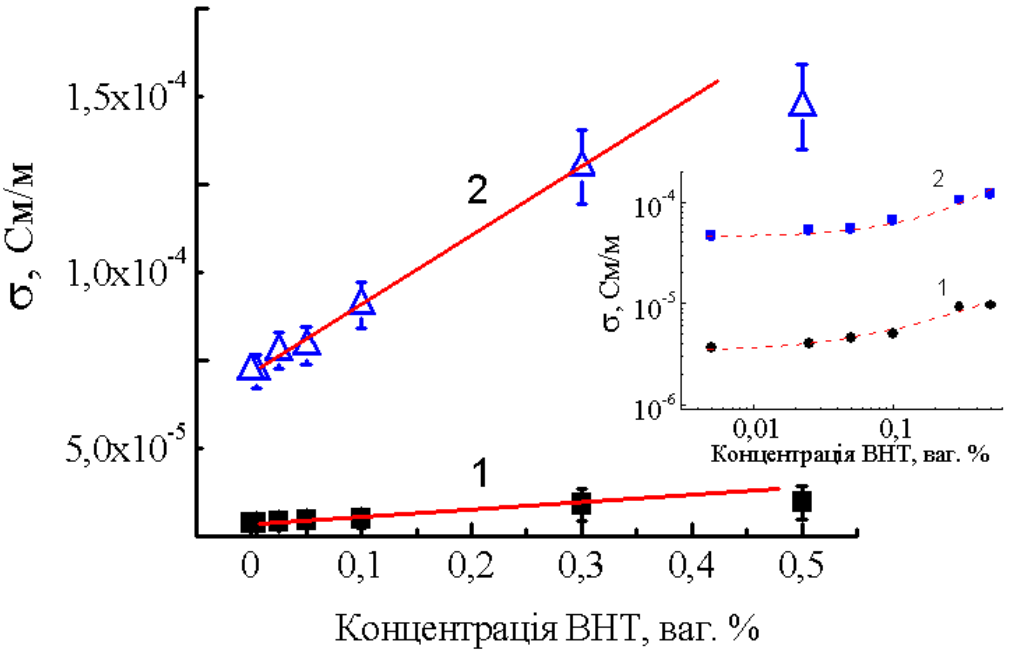


Рисунок 4.4. Залежності електропровідності σ композитів НРК Е7–ВНТ–НПЛ ($C_Л$ = 0,1 ваг. %) від концентрації C_{HT} при температурі 20 °С (крива 1) та 80 °С (крива 2). Вставка демонструє ті самі залежності у подвійному логарифмічному масштабі.

Відповідно до ефекту частинкового гало, відсутність перколяції електропровідності обумовлена слабкою агрегацією ВНТ. На додаток до цього, непровідні пластинки лапоніту, які огортають нанотрубки, запобігають провідним

контактам між ними. У цьому випадку, іонний механізм електропровідності, який характеризується лінійною залежністю електропровідності від концентрації іонів, стає домінуючим.

Слід зазначити, що такий характер кривих $\sigma(C_{HT})$ в композитах НРК Е7–ВНТ–НПЛ спостерігається на фоні різкого збільшення електропровідності (приблизно на два порядки у порівнянні з чистим РК). Ми припускаємо, що це викликано десорбцією води з поверхні лапоніту, молекули якої в основному локалізуються між пластинками в стеках НПЛ [122]. Ця вода не може бути ефективно вилучена за допомогою глибокої заморозки у вакуумі, яка використовувалась в нашому дослідженні в якості методу висушування [38]. Справа в тому, що звичайний метод висушування при високій температурі не може бути застосований до порошків лапоніту, через високий ризик структурних змін. Під час ексфоліації стеків лапоніту, накопичена вода виділяється в РК. Згідно [123], розчинена вода дисоціює та сприяє дисоціації інших домішок, які є основним джерелом збільшення іонної провідності. Іншим фактором може бути міграція заряду вздовж поверхні сітки частинок лапоніту, яка може бути досить істотною при концентрації лапоніту 0,1 ваг. % [124].

На рис. 4.5 показано концентраційну залежність діелектричної проникності $\varepsilon'(C_{HT})$ композитів НРК Е7–ВНТ–НПЛ. Видно, що криві $\varepsilon'(C_{HT})$ для цієї серії в досліджуваному діапазоні концентрацій ВНТ описуються лінійним законом. У свою чергу, це вказує на те, що ці серії композитів далекі від перколяції.

Крива $\varepsilon'(C_{HT})$ фітується рівнянням Максвелла-Вагнера, яке в наближенні $C_{HT} << 1$ має вигляд [125]:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{PK} + \alpha C_{HT} \qquad (4.4)$$

де α – константа, яка поєднує діелектричну проникність РК ε'_{PK} та ВНТ ε'_{HT}.

Формула (4.4) передбачає лінійну залежність ε' від C_{HT}, яка в повній мірі відповідає результату серії НРК Е7–ВНТ–НПЛ. У свою чергу, криві $\varepsilon'(C_{HT})$ серії НРК Е7–ВНТ, де перколяція досягається значно швидше, можуть бути профітовані лінійною функцією тільки на початковій стадії її наростання ($C_{HT} < 0{,}1$ ваг. %, рис. 2.3 б).

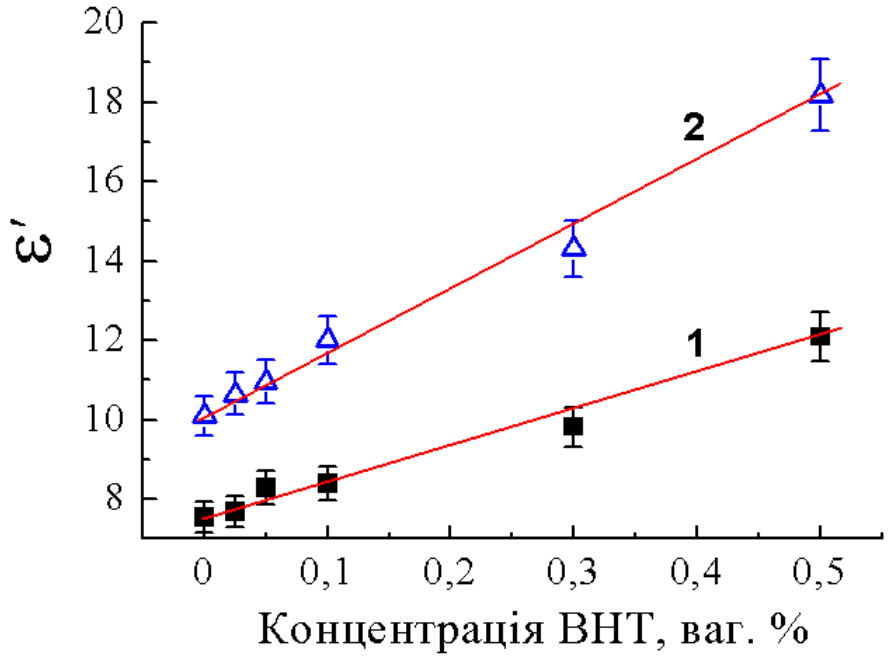


Рисунок 4.5. Залежності діелектричної проникності ε' композитів НРК Е7–ВНТ–НПЛ ($C_Л$ = 0,1 ваг. %) від концентрації $C_{НТ}$, які відповідають температурам 20 ^oC (крива 1) та 80 ^oC (крива 2). Символи відповідають отриманим експериментальним результатам, криві – результат фітування відповідно до рівняння (4.4).

4.4. Раманівська спектроскопія композитів НРК–ВНТ та НРК–ВНТ–НПЛ

Одним із найбільш відомих методів характеризації ВНТ є спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС) (раманівська спектроскопія), яка дає можливість визначати орієнтаційне впорядкування нанотрубок в РК матриці [126, 127].

Виміряні КРС спектри для ВНТ та РК Е7 показані на рис. 4.6 а та б. Спектр РК Е7 (рис. 4.6 б) демонструє чотири яскраво виражені смуги, які практично ідентичні смугам РК 5ЦБ, який є основним компонентом нематичної суміші Е7 [126]. Найбільш інтенсивна смуга при 1606 см$^{-1}$ відповідає розтягу С–С зв'язків в ароматичних кільцях молекул. Інші три смуги при 1180, 1282 і 2228 см$^{-1}$ відповідають деформації С–Н зв'язків у площині кілець, розтягу С–С біфенільного зв'язку та коливанням С≡N зв'язку.

У спектрі КРС вуглецевих нанотрубок (рис. 4.6 а) було виявлено три характерні інтенсивні смуги. Смуга при 1578 см$^{-1}$ (G смуга) є типовою для

графітових матеріалів, яка характеризує коливання атомів вуглецю в площині sp^2-гібридизації. Смуга 2650 $см^{-1}$ (G' смуга) є типовою для графенових структур, а смуга D при 1330 $см^{-1}$ пов'язана з порушенням структури графенових шарів, не рівною відстанню між стінками всередині багатошарових ВНТ та між сусідніми ВНТ в агрегатах [128].

Проблема детектування смуг КРС ВНТ в композитах Е7–ВНТ виникала через те, що смуга КРС ВНТ (рис. 4.6 а) перекривалась зі смугами РК Е7 (рис. 4.6 б). Для підсилення сигналу від ВНТ, їх концентрація в композитах була встановлена на досить високому рівні – 0,1 ваг. %, при якому, однак, ще не відбувалася ізотропізація структури ВНТ.

На рис. 4.6 в представлені поляризаційні спектри КРС композита НРК Е7–ВНТ (0,1 ваг. %)–НПЛ (0,1 ваг. %), виміряні в рр та оо геометрії. Позначення оо та рр означають, що напрямки поляризації збуджуючого та експериментально реєстрованого розсіяного світла співпадають та є, відповідно, перпендикулярними та паралельними до напрямку орієнтації РК. Іншими словами, символи оо та рр означають звичайну та незвичайну поляризацію збуджуючого та розсіяного світла. В цих спектрах поряд з інтенсивними смугами РК Е7 можуть бути виокремленні слабкі рефлекси ВНТ. Найбільш вираженою з них є смуга D (1330 $см^{-1}$), яка не перекривається зі смугою 1282 $см^{-1}$ РК Е7. Варто відзначити, що в наших дослідженнях не можна було чітко ідентифікувати смугу G, яка була використана в роботах [126, 127] для визначення орієнтації ВНТ. Це, очевидно, пов'язано з різною інтенсивністю цієї смуги для одношарових ВНТ, використаних в [126, 127] та багатошарових ВНТ, що використовувалися в наших дослідженнях.

У зв'язку з цим, для ідентифікації орієнтації нанотрубок в композиті була вибрана смуга D. Можна бачити, що разом зі спектральними лініями, які відповідають РК Е7, D смуга чітко проявляє дихроїзм. Аналогічний результат був отриманий для композитів без НПЛ. Це додатково підтверджує орієнтаційне впорядкування ВНТ в композитах НРК–ВНТ та НРК–ВНТ–НПЛ. У той же час, порівняння спектрів КРС для чистого РК та РК наповненого ВНТ та/або частинками

лапоніту показує, що дихроїзм смуг РК падає з додаванням цих частинок. Це пов'язано зі збуренням орієнтації РК поблизу агрегатів наночастинок.

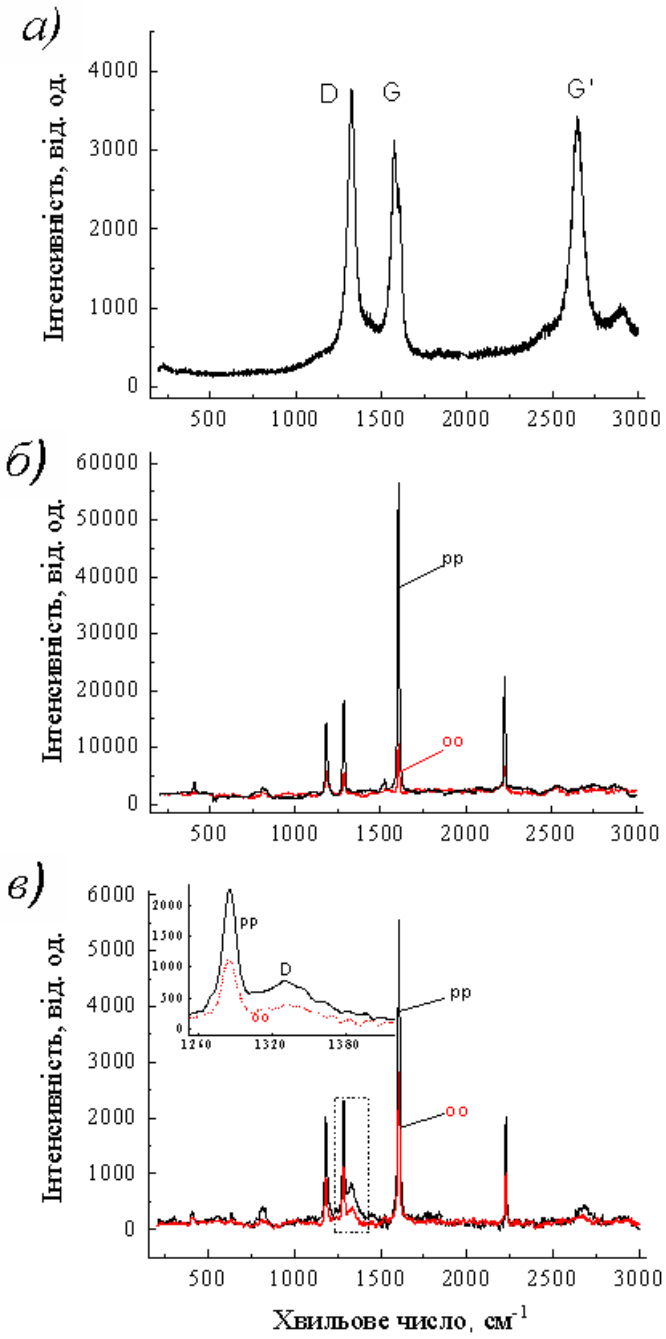


Рисунок 4.6. Спектри комбінаційного розсіювання світла: а) ВНТ; б) РК Е7 та в) композиту НРК Е7–ВНТ (0,1 ваг. %)–НПЛ (0,1 ваг. %). Для випадків б) і в) спектри представлені для pp та oo поляризації. Вставка на рис. 4.6 в показує збільшену частину спектру, яка виділена штриховим прямокутником.

4.5. Електрооптичний відгук суспензій НРК–ВНТ–НПЛ

Зміни в структурі композитів НРК–ВНТ приводять до змін електрооптичних характеристиках цих суспензій. На рис. 4.7 представлено залежності світлопропускання від прикладеної напруги для ПЕ зразків твістової конфігурації на основі НРК Е7 без наночастинок (1), НРК Е7–ВНТ (0,1 ваг. %) (2) та НРК Е7–ВНТ (0,1 ваг. %)–НПЛ (0,1 ваг. %) (3). Видно, що особливо велика різниця спостерігається в значеннях насичення світлопропускання. Так, це значення істотно менше для композитів НРК Е7–ВНТ у порівнянні з чистим НРК Е7, однак наближається до значення НРК Е7 при додаванні НПЛ.

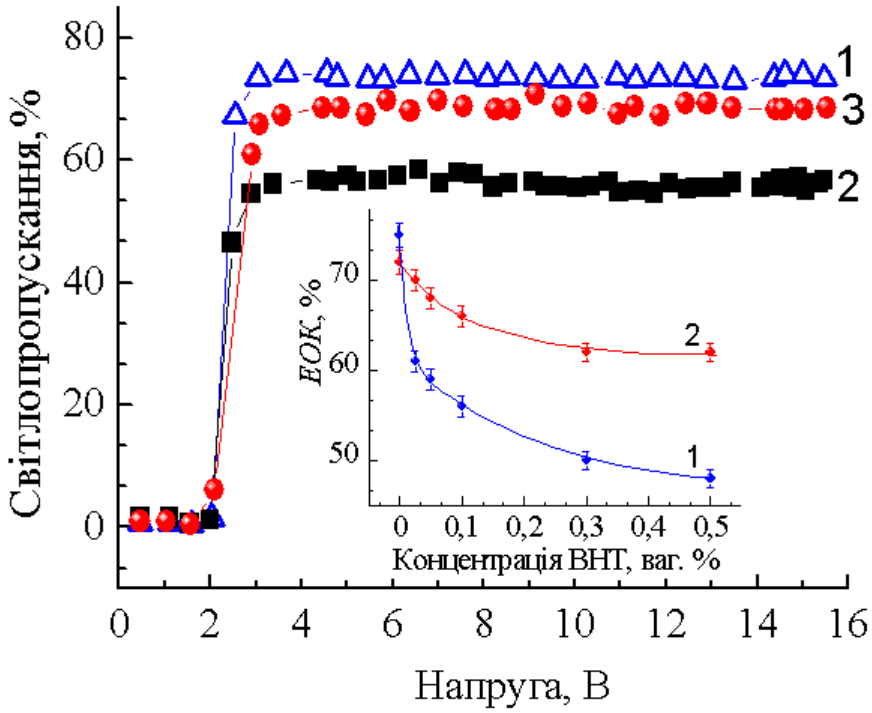


Рисунок 4.7. Залежність світлопропускання T від прикладеної напруги U для (1) чистого НРК Е7, (2) НРК Е7–ВНТ (0,1 ваг. %) та (3) НРК Е7–ВНТ (0,1 ваг. %)–НПЛ (0,1 ваг. %) у “твіст”-комірках товщиною 20 мкм. Вставка показує концентраційну залежність електрооптичного контрасту перемикання для серії композитів (1) НРК Е7–ВНТ та (2) НРК Е7–ВНТ–НПЛ (0,1 ваг. %).

При цьому електрооптичний контраст (ЕОК) перемикання, який розраховується як відношення пропускання насичення, $T_н$ до початкового пропускання T_o, істотно вищий для суспензій НРК Е7–ВНТ–НПЛ за рахунок

покращення дисперсності ВНТ в Е7 у присутності НПЛ. Як видно зі вставки до рис. 4.7, зміни контрасту перемикання з концентрацією ВНТ для серії, що містить НПЛ значно слабші, ніж для серії НРК Е7–ВНТ. Ці особливості безпосередньо пов'язані зі структурними змінами (рис. 4.2): ЕОК перемикання падає з додаванням ВНТ за рахунок поглинання світла громіздкими агрегатами ВНТ.

Цей ефект є значно слабшим, для суспензій з органомодифікованим лапонітом, оскільки ці частинки сприяють дезінтеграції ВНТ. При цьому індивідуальні ВНТ та їхні маленькі агрегати не є суттєвими перешкодами для тестуючого світла, як у суспензіях НРК Е7–ВНТ, де домінують великі агрегати. 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 НТ.

Також виявлено несуттєве зниження порогу Фредерікса ($\Delta U_{Фр}$ ~ 0,1 В) в зразках, які містять НПЛ, у області концентрацій $C_{НТ} \leq$ 0,1 ваг. % (рис. 4.8).

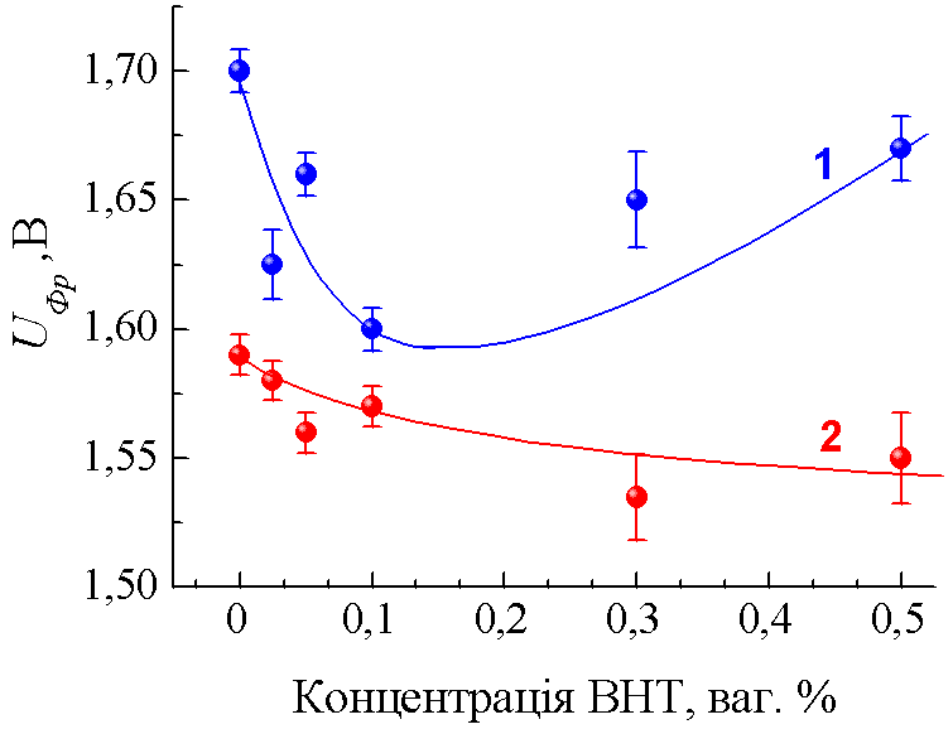


Рисунок 4.8. Концентраційна залежність напруги Фредерікса двох серій композитів Е7–ВНТ (крива 1) та Е7–ВНТ–НПЛ (0,1 ваг. %) (крива 2).

Це може бути пов'язано з впливом НПЛ на подвійні електричні шари в зразках за рахунок перерозподілу іонів між електродами та поверхнею наночастинок, як це було раніше помічено в інших роботах для суспензій РК–ВНТ [22] і РК – НПЛ [129]. При кращій диспергації ВНТ сумарна площа їх поверхні стає більшою, а тому більше іонів з приелектродних шарів перерозподіляється на нанотрубки. Це послаблює ці шари, а отже, посилює електричне поле прикладене до шару композиту. Зміна цієї тенденції та поступове наростання $U_{Фр}$ при $C_{НТ}$ > 0,2 ваг. % очевидно пов'язані з посиленням процесів агрегації ВНТ (рис. 4.2 та 4.3) та зростанням ефективної константи Франка. Детальне вивчення такої немонотонної поведінки приведене в розділі 5 для композитів НРК–НЧА, для яких спостерігалася подібна концентраційна залежність.

4.6. Висновки до Розділу 4

В даному розділі вивчено вплив наночастинок органомодифікованого лапоніту на дисперсійні властивості багатошарових вуглецевих нанотрубок в НРК. Продемонстровано, що покращення дисперсності ВНТ в НРК кардинально змінює діелектричні та електрооптичні властивості цих композитів. Можна виокремити такі основні висновки.

1. Запропоновано новий метод покращення диспергації ВНТ в НРК, що полягає у розміщенні гідрофобного агента на допоміжних частинках, які демонструють високу спорідненість з ВНТ. У ролі таких допоміжних НЧ використано нанопластинки лапоніту. Показано, що додавання невеликої кількості органомодифікованого лапоніту до системи НРК–ВНТ приводить до радикального покращення диспергації ВНТ в широкому діапазоні їх концентрацій в рідкому кристалі. Цей діапазон простягається аж до 0,2 ваг. %, що майже сягає другого порога перколяції для композитів НРК – ВНТ без лапоніту. Запропоновано модель, яка пояснює посилення диспергації ефектом частинкового гало.

2. Встановлено, що покращення диспергації в композитах з органомодифікованим лапонітом приводить до відсутності перколяційної поведінки кривої $\sigma(C_{НТ})$ аж до другого порогу перколяції. Натомість залежність $\sigma(C_{НТ})$

описується лінійним законом Максвелла, що добре узгоджується зі структурою ізольованих агрегатів ВНТ.

3. Показано, що посилення диспергації в композитах з гідрофобізованим лапонітом приводить до різкого послаблення розсіяння та поглинання світла і, як результат – до покращення характеристик електрооптичного відгуку, а також до значного (більш, ніж у 1,5 раза) підвищення контрасту перемикання та деякого зниження напруги Фредерікса ($\Delta U_{Фр}$ ~ 0,1 В).

РОЗДІЛ 5

ДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ЕЛЕКТРО- ТА МАГНІТОПТИЧНИЙ ВІДГУК РІДКИХ КРИСТАЛІВ, НАПОВНЕНИХ НАНОЧАСТИНКАМИ АЛМАЗУ

В попередніх розділах ми комплексно дослідили структурні, діелектричні та електрооптичні властивості композитів НРК–ВНТ [1*-3*, 7*-12*]. У цьому розділі приведено результати досліджень рідкокристалічних композитних систем на основі деяких інших НЧ, основними з яких є наночастинки алмазу (НЧА). Головна ідея цих досліджень полягала в тому, щоб порівняти властивості РК композитів на основі ВНТ та НЧ алмазу, який є іншою, відмінною від ВНТ, однак не менш цікавою, алотропною формою вуглецю. Вивчалися структурні особливості НЧА в РК, а також плив наноалмазу на діелектричні, електрооптичні та магнітооптичні властивості кількох НРК. Відмітимо, що алмаз, у якому вуглець знаходиться в sp^3-гібридизованому стані, має властивості електричного ізолятора, на відміну від багатошарових ВНТ на основі sp^2-гібридизованого вуглецю, що мають квазіметалічну провідність. Враховуючи це, очікувалося, що композити на основі НЧА будуть демонструвати властивості явно відмінні від властивостей композитів на основі ВНТ. Однак ці очікування справдилися лише частково. З'ясувалося, що у суспензіях НРК–НЧА, як і в суспензіях НРК–ВНТ, заряд може переноситися через агрегати частинок чи їх сітчасту структуру. Однак такий перенос набагато слабший, ніж у системах з ВНТ, оскільки він відбувається лише по поверхні частинок. Через це важко ідентифікувати процес електричної перколяції в таких системах. Окрім того, як і в зразках НРК–ВНТ, спостерігається помітне зростання діелектричної сталої при збільшенні концентрації НЧА. Відмінність НЧА проявилася в тому, що ці НЧ можуть надзвичайно ефективно зв'язувати іони провідності у рідкому кристалі, що впливає на його електрооптичний відгук. Порівняння з НЧ ряду інших матеріалів показало, що НЧА у цьому сенсі є унікальними.

5.1. Особливості алмазу в макро- та нанорозмірному стані

Вуглець – надзвичайно цікавий елемент з точки зору різноманіття алотропних форм та їх властивостей. Для нього відомо найбільше (понад 10) алотропних модифікацій, найбільш відомі з яких представлені на рис. 5.1 [130]. У верхньому ряду розташовані його кристалічні форми алмаз (а) та лонсдейліт (гексагональний алмаз) (б), в яких вуглець знаходиться в стані sp^3 гібридизації, а також аморфний вуглець (в), що належить до змішаних sp^3/sp^2 форм. Наступний ряд об'єднує різні молекулярні сполуки у формі випуклих багатогранників, такі як C_{60} (фулерен) (г), фулерен C_{70} (д) та фулерен C_{540} (е). Нарешті, у нижньому ряду зібрані sp^2 форми вуглецю: графіт (є), графен (ж) та вуглецева нанотрубка (з).

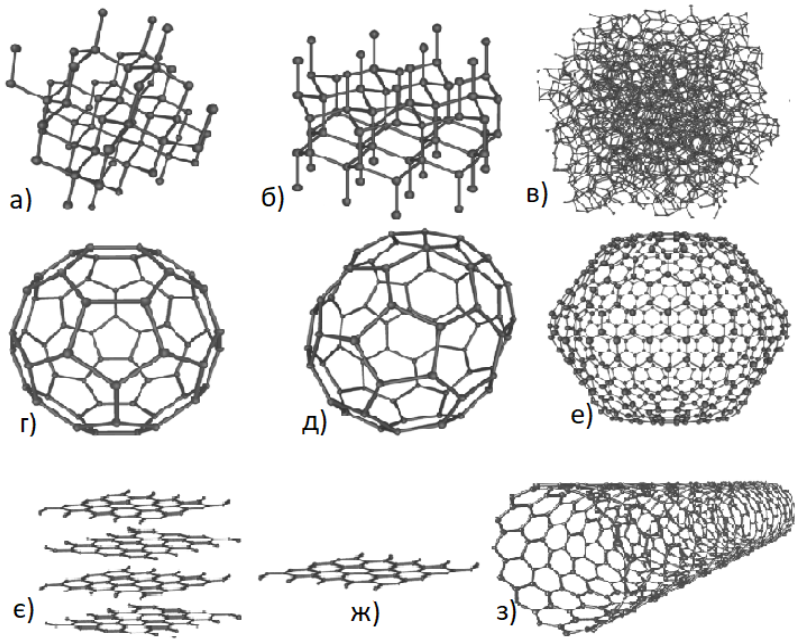


Рисунок 5.1. Алотропні форми вуглецю [130]: а) алмаз; б) лонсдейліт; в) аморфний вуглець; г) фулерен C_{60}; д) фулерен C_{70}; е) фулерен C_{540}; є) графіт; ж) графен та з) ВНТ.

У попередніх розділах проводилися дослідження рідкокристалічних суспензій ВНТ. У даному розділі ми дещо розширюємо коло алотропів вуглецю як наповнювачів для РК, перш за все для того, щоб виокремити унікальні риси

композитів на основі ВНТ. Зважаючи на те, що РК системи з молекулярними утвореннями типу фулерену знайшли висвітлення в попередніх роботах, зокрема в [20, 131, 132], ми звернулися до алотропу на основі sp^3 гібридизованого вуглецю – алмазу.

Добре відомо, що алмаз є найбільш твердою речовиною в природі, що має найвищий модуль пружності та найнижчий коефіцієнт стискання. Він має найвищий серед відомих твердих тіл коефіцієнт теплопровідності та одночасно є типовим діелектриком, ширина забороненої зони якого складає порядку 5,45 еВ. Окрім того, алмаз характеризується високою хімічною інертністю, а його поверхня має виражені гідрофобні властивості. Поверхня алмазу також демонструє унікальні електричні властивості, які ми розглянемо окремо при обговоренні результатів діелектричних досліджень композитів НРК–НЧА.

Зазначені вище властивості алмазу визначають його основні застосування, такі як різка надтвердих матеріалів, гранування та полірування. Не менш важливим є використання алмазу як біологічно сумісного матеріалу. Наприклад, розглядається використання порошків алмазів як сорбентів при детоксикації організму [133].

Нанорозмірний алмаз, як правило, отримують методом детонування, тому його ще називають детонаційним наноалмазом (detonated nanodiamond). Кристалічна решітка наноалмазу, як і макрозразків, кубічна, однак не є досконалою [134]. Крім того, у нанорозмірному стані, коли цей матеріал має велику відносну площу поверхні – 250-500 $м^2/г$ [135], надзвичайно важливу роль починають відігравати молекулярні групи на поверхні цих частинок та фізично адсорбовані шари.

В результаті розвинутої поверхні та специфічних поверхневих властивостей частинок, вони є чудовими сорбентами. Зокрема, наноалмаз легко адсорбує молекули води та вуглекислого газу з атмосфери [136-139]. Це, в свою чергу, створює умови для унікального механізму поверхневої провідності, про що мова піде нижче.

5.2. Попередні дослідження композитів НРК–НЧА

Перш за все зазначимо, що на початок наших робіт було відоме єдине дослідження системи НРК–НЧА [140], яке стосувалося вимірювання перехідних струмів при прикладанні постійної напруги та електрооптичних характеристик. Вимірюваний струм кардинально зменшувався при додаванні малих концентрацій (0,3–0,5 ваг. %) НЧА. Автори прийшли до висновку, що інкорпоровані непровідні наночастинки алмазу приводять до зменшення концентрації іонів провідності в РК, послаблюючи тим самим приелектродні шари та спричинений ними ефект екранування зовнішнього електричного поля. Таким чином, було пояснено зменшення керуючої напруги, а також суттєве збільшення коефіцієнта утримання напруги (voltage-holding ratio (VHR)) при додаванні НЧА.

Також відзначимо роботу, що з'явилася після публікації наших перших результатів з даної проблеми [141]. В цій роботі було показано, що на діелектричні властивості композитів НРК–НЧА впливає розмір НЧА, а також модифікація їх поверхні. Зокрема, було показано, що значні зміни електричних властивостей рідкого кристалу відбуваються при додаванні алмазних наночастинок, модифікованих різними фенільними групами, коли розмір агломератів наночастинок зростає до 100 нм. Зокрема, хімічне пришивання фрагментів Тиціану-4,4’-дифенілу та 4-октілфенілу до поверхневі НЧА приводить до зменшення діелектричної анізотропії НРК та зростання часу його відгуку на зовнішнє електричне поле. Зазначається, що вплив модифікатора на ці характеристики композиту суттєво залежить від його структури та полярності.

* * *

Як бачимо, ці дослідження давали певні уявлення про вплив НЧА на РК, у першу чергу його діелектричні та електрооптичні характеристики. Зокрема, в них було вперше відзначено вплив НЧА на концентрацію іонів провідності та електрооптичні характеристики РК. У той же час, багато важливих питань залишалося не з'ясованими, зокрема:

1) наскільки сильним є ефект зв'язування іонів у порівнянні з НЧ інших матеріалів, які також демонструють такі властивості [20-22, 142, 143];

2) як суттєво цей ефект залежить від концентрації НЧА;

3) як суттєво залежить ефект зв'язування іонів наночастинками алмазу від чистоти НРК;

4) як НЧА змінюють ефективну діелектричну проникність композиту;

5) які особливості структурування НЧА в НРК;

6) які фізичні процеси викликають зміни властивостей НРК при внесенні НЧА.

Відповіді на ці та інші питання ми шукали у наших дослідженнях, результати яких висвітлені у наступних підрозділах. Спочатку зупинимося на структурній організації НЧА в НРК матрицях, далі розглянемо зміни діелектричних властивостей РК при внесенні НЧА та висвітлимо процеси, що можуть їх спричиняти. На завершення, розглянемо вплив НЧА та ініційованих ними діелектричних змін на електрооптичні характеристики композитів НРК–НЧА, а також магнітооптичні характеристики цих систем.

5.3. Структурні особливості композитів НРК–НЧА

При дослідженні композитів НРК–НЧА ми головним чином використовували суспензії НЧА в НРК 5ЦБ та Е7, заправлені в ПЕ комірки товщиною 16 мкм з планарними та гомеотропними граничними умовами. Структурні дослідження базувалися на спостереженні зразків у поляризаційний мікроскоп, одразу після приготування та через певний час. Перш за все зазначимо, що суттєвої трансформації структури композитів після заправлення в комірки не спостерігалося.

На рис. 5.2 показані мікрофотографії деяких планарно орієнтованих зразків серії НРК Е7–НЧА у схрещених та паралельних поляризаторах. Як видно з приведених фотографій, НЧА, як і інші НЧ неорганічних матеріалів, агрегують в РК матриці. На фотографіях, що відповідають низьким концентраціям (C_{HA} < 0,25 ваг. %), можна побачити, що мікроагрегати НЧА впорядковуються в ланцюжки. В міру зростання C_{HA} ці ланцюжки розгалужуються та утворюють неперервну сітку, яка надалі суттєво ущільнюється. Отже, еволюція структурної організації НЧА у

великій мірі подібна до еволюції структури аналогічних композитів на основі ВНТ. У подальшому з'ясуємо, чи прослідковується подібність також для діелектричних характеристик цих двох типів композитів.

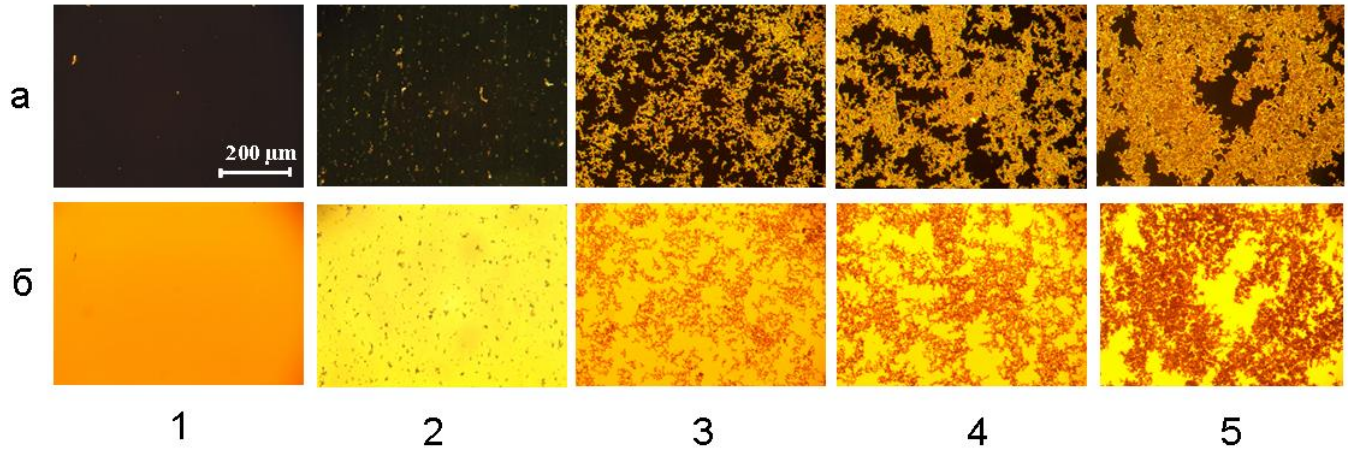


Рисунок 5.2. Мікроскопічні фотографії планарно орієнтованих зразків НРК Е7–НЧА (0–4 ваг. %), розміщених у а) схрещених та в б) паралельних поляризаторах. Концентрація НЧА у зразках 1, 2, 3, 4, 5 складає 0, 0,05, 0,5, 2 та 4 ваг. % відповідно. Дослідження проводилися при температурі 25 ^{o}C, при якій НРК Е7 перебував у нематичній мезофазі.

5.4. Діелектричні характеристики композитів НРК–НЧА

5.4.1. Діелектрична проникність композитів НРК–НЧА

Діелектричні вимірювання проводилися для планарно та гомеотропно орієнтованих шарів композитів НРК–НЧА на основі НРК Е7 та 5ЦБ при температурах 20 ^{o}C та 80 ^{o}C, що відповідають нематичній та ізотропній фазі використаних НРК. При цьому використовувалися як чисті зразки цих РК, так і зразки, що тривалий час піддавалися атмосферному впливу (про них йдеться більш детально у наступних підрозділах). Зауважимо, що у випадку планарної орієнтації прикладене електричне поле було перпендикулярним до директора НРК, тому вимірювалися перпендикулярні компоненти провідності та діелектричної сталої, відповідно $\sigma_{\perp}$ та $\varepsilon'_{\perp}$. У випадку ж гомеотропної орієнтації були отримані паралельні компоненти цих величин – $\sigma_{\parallel}$ та $\varepsilon'_{\parallel}$.

Розглянемо спочатку результати вимірювань перпендикулярної складової $\varepsilon'_{\perp}$ (рис. 5.3). Видно, що з додаванням НЧА до планарно орієнтованого НРК Е7 спостерігається монотонне зростання константи $\varepsilon'_{\perp}$, яке може бути зумовлене кількома причинами:

1) вкладом НЧА у загальну діелектричну проникність композиту;

2) розупорядкуванням молекул НРК при внесенні НЧА, в результаті чого має зростати складова діелектричної проникності вздовж електричного поля – $\varepsilon'_{\parallel}$.

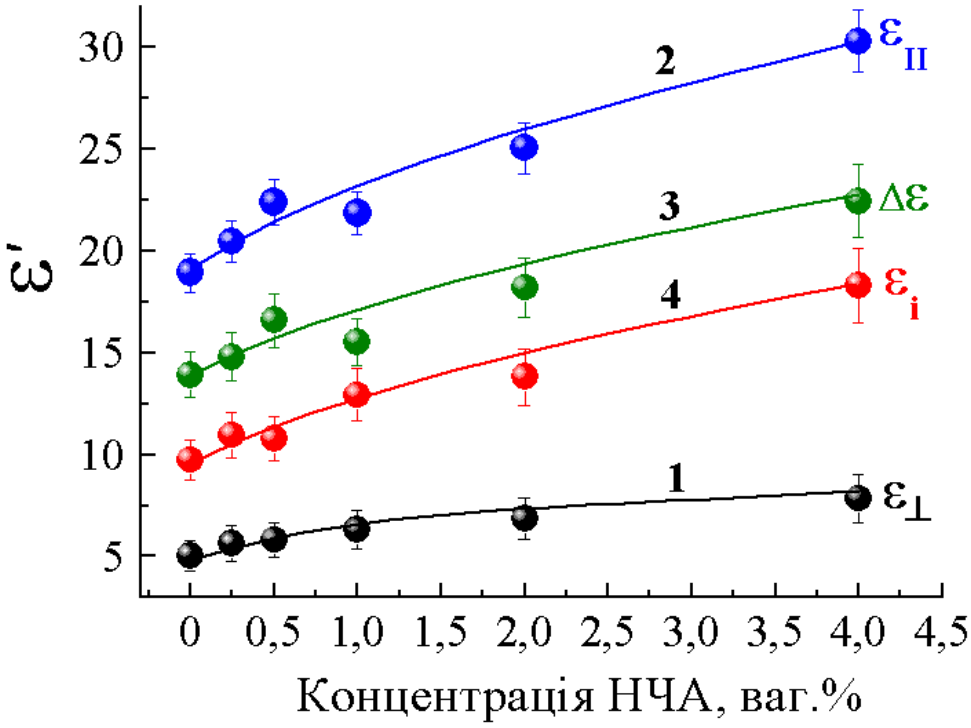


Рисунок 5.3. Концентраційні залежності компонент ефективної діелектричної проникності $\varepsilon'_{\parallel}$ та $\varepsilon'_{\perp}$ в нематичній фазі (25 ^{o}C), в ізотропній фазі (80 ^{o}C), та анізотропії ефективної діелектричної проникності $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_{\parallel} - \varepsilon'_{\perp}$ при 25 ^{o}C, отримані для композитів НРК Е7–НЧА. Параметри $\varepsilon'_{\parallel}$ та $\varepsilon'_{\perp}$ вимірювалися в ПЕ комірках з, відповідно, гомеотропною та планарною орієнтацією. Значення ε'_{I} в ізотропній фазі представлені для зразків з гомеотропною орієнтацією, які в межах похибки експерименту не відрізнялися від відповідних значень для зразків з планарною орієнтацією.

Для вияснення головної причини наростання кривої $\varepsilon'(C_{HA})$ для серії планарних зразків ми провели дві серії експериментів. По-перше, були проведені вимірювання діелектричної проникності ε'_I в ізотропній фазі РК (рис. 5.3, крива 4). Як можна бачити, крива $\varepsilon'_I(C_{HA})$ зростає, не дивлячись на відсутність орієнтаційного впорядкування в ізотропній фазі. Це дало можливість відкинути перший механізм. По-друге, були проведені вимірювання для зразків на основі гомеотропно орієнтованих РК шарів (рис. 5.3, крива 2). У цьому випадку складова діелектричної проникності вздовж електричного поля $\varepsilon'_{\parallel}$ мала б зменшуватися при розупорядкуванні РК. Але, як бачимо, в гомеотропно орієнтованих зразках також спостерігається зростання кривої $\varepsilon'_{\parallel}(C_{HA})$, як в нематичній (крива 2), так і в ізотропній (крива 4) фазі. Все це дозволяє зробити висновок про те, що причиною зростання кривої $\varepsilon'(C_{HA})$ є внесок самих наночастинок алмазу в ефективну діелектричну сталу композитів.

На завершення зауважимо, що в рамках похибки вимірювань не спостерігалося різниці між кривими $\varepsilon'(C_{HA})$, отриманими для серії композитів на основі чистого НРК Е7 та зразка Е7, що піддавався атмосферному впливу. До цього результату ми повернемося у пункті 5.4.3.

5.4.2. Електропровідність композитів НРК–НЧА

У експериментах по електропровідності композитів НРК–НЧА ми використовували кілька типів нематиків: ZLI4792, Е7 та 5ЦБ, серед яких зразки Е7 та 5ЦБ були двох видів: такі, що зберігалися у герметично закритих контейнерах при температурі 5–8 ^{o}C та такі, що зберігалися у негерметичних контейнерах при кімнатній температурі протягом трьох місяців.

Результати вимірювань електропровідності композитів на основі зразків Е7 приведено на рис. 5.4. Перш за все, звернемо увагу на те, що провідність зразків НРК Е7 без домішки НЧА сильно залежала від умов зберігання: витримування Е7 при контакті з атмосферою на порядок збільшувало його електричну провідність, що свідчило про появу великої кількості додаткових іонів провідності. Встановлено, що основною причиною появи іонів є поступове розчинення молекул води у рідкому

кристалі. Концентрація іонів провідності в РК залежить від концентрації розчиненої в ньому води, яка дає іони сама та сольватує іони сольової домішки [144, 145]. У подальшому зразки з високим вмістом іонів називатимемо “іонно забрудненими” та позначатимемо нижнім індексом “з”, як наприклад $E7_з$. На противагу цьому, зразки, що зберігалися у герметичному стані та мали значно меншу провідність, у подальшому називатимемо “іонно чистими” та використовуватимемо для них позначення без індексів, наприклад E7.

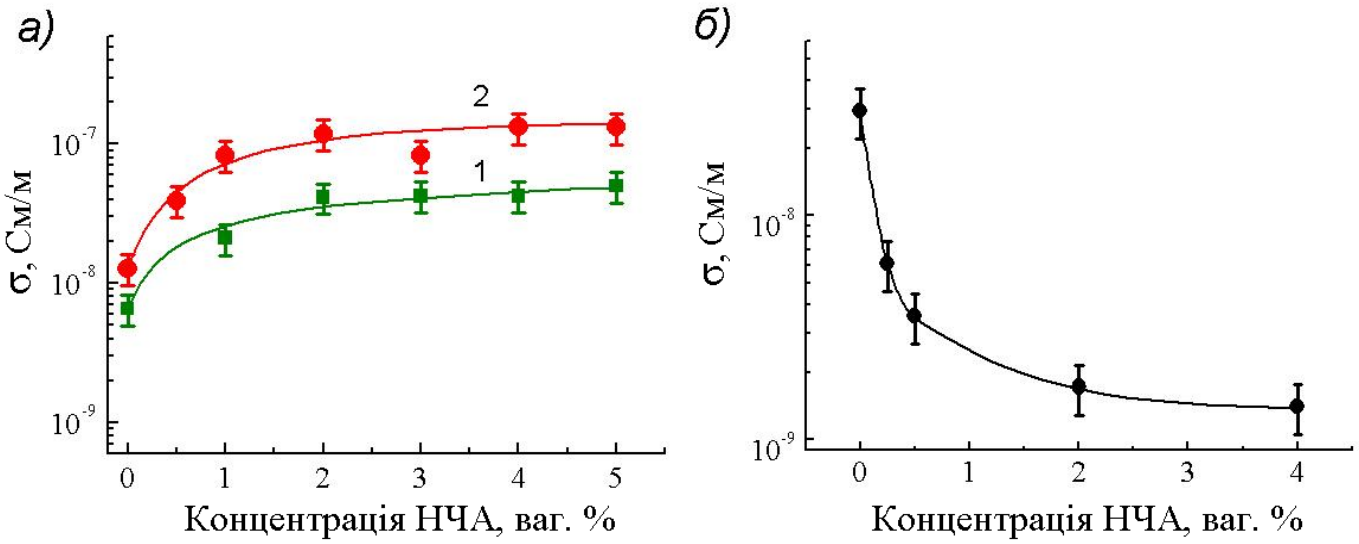


Рисунок 5.4. Концентраційна залежність електропровідності композитів НРК–НЧА на основі а) іонно чистих НРК ZLI4792 (крива 1) та E7 (крива 2), та б) іонно забрудненого НРК $E7_з$.

По-друге, із рис. 5.4 видно, що ефект НЧА в композитах НРК E7 –НЧА кардинально залежить від іонної чистоти рідкого кристалу. У випадку іонного чистого E7, провідність композиту зростає з концентрацією НЧА C_{HA} та демонструє тенденцію до насичення. У той же час, додавання НЧА у зразок $E7_з$ кардинально зменшує його провідність: при C_{HA} = 2–4 ваг. % досягається зменшення провідності більше, ніж на порядок. Такий ефект ми називаємо ефектом іонної очистки [6*].

Вплив частинок різних матеріалів на провідність іонно збагаченого НРК $5ЦБ_з$ демонструє рис. 5.5. Можна бачити, що серед використаних частинок лише НЧА спричиняють ефект іонного очищення, що свідчить про їх унікальність. У

подальшому розглянемо можливі причини таких визначних властивостей цих наночастинок.

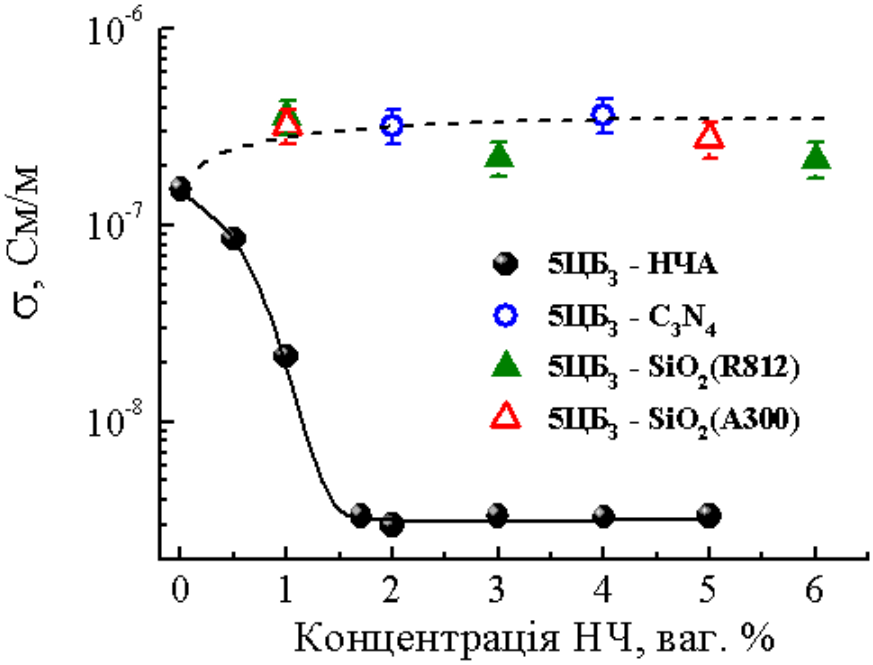


Рисунок 5.5. Концентраційна залежність електропровідності НРК 5ЦБ$_3$, наповненого наночастинками алмазу (заповнені кружки), мікрочастинками (~1 мкм) нітриду вуглецю (C_3N_4) (не заповнені кружки), наночастинками гідрофобізованого аеросилу R812 (SiO_2) (заповнені трикутники) та не модифікованого аеросилу A300 (SiO_2) (не заповнені трикутники).

5.4.3. Обговорення діелектричних характеристик

5.4.3.1. Діелектричні характеристики поверхневого шару макрозразків алмазу та його нанопорошків

Для пояснення характеристик композитів НРК–НЧА, звернемося до властивостей наноалмазу та проаналізуємо процеси, що спричиняють унікальність його діелектричного відгуку. Як зазначалося вище, алмаз є природним діелектриком із шириною забороненої зони 5,45 еВ. Однак, гідрогенізація поверхні алмазу приводить до значної провідності цього матеріалу *p*-типу, дивним чином локалізованої у його тонкому приповерхневому шарі [146]. До подібних змін провідності приводить також тривалий контакт алмазу з атмосферою [135]. Вважається, що причиною цього є дисоціація молекул води, адсорбованої на

поверхню алмазу, що приводить до формування поверхневих C–H та C–OH груп попри відому високу хімічну стабільність даного матеріалу [147]. При витримуванні при високих температурах виникає також ряд інших груп, таких як C–O–C та C=O, які однак менш стабільні, ніж групи названі вище [148]. Дипольний поверхневий шар, сформований групами C–H та C–OH, знижує електронну спорідненість та енергію іонізації алмазу. Однак, виникнення цих груп не достатньо для запуску механізму поверхневої провідності. Для цього необхідна наявність на поверхні алмазу адсорбованої води [149]. Також важливу роль відіграють певні особливості алмазу, який на сьогодні є єдиним матеріалом, у якому спостерігається такий ефект.

Не зважаючи на те, що основні умови виникнення поверхневої провідності алмазу вже встановлені та згадані вище, механізм виникнення та переносу зарядів все ще знаходиться на стадії інтенсивних дискусій. Нижче ми розглянемо модель допування шляхом переносу заряду через поверхню (surface transfer doping model) [137, 150], до якої схиляється більшість дослідників.

Важливою особливістю даної моделі є розгляд хімічних процесів у адсорбованому шарі води. Відомо, що при потраплянні газів з повітря у воду відбувається серія хімічних реакцій. Зокрема, розчинення присутнього в атмосфері вуглекислого газу у воді приводить до утворення певної кількості карбонатної кислоти H_2CO_3, яка дисоціює з утворенням іона HCO_3^-. Ці іони спричиняють слабку кислотність води, та визначають її pH, який при нормальних атмосферних умовах близький до 6. Вивільнені протони, у свою чергу, можуть приєднуватися до молекул води, утворюючи іони гідроксонію H_3O^+ (рис. 5.6 а).

В рамках даної моделі, перенесення заряду відбувається наступним чином. Модифікація поверхні алмазу та формування адсорбованого шару приводять до негативної електронної спорідненості поверхні алмазу, внаслідок чого електрони вивільняються із валентної зони алмазу у адсорбований шар. Там вони захоплюються іонами гідроксонію і спричиняють реверсивну відновлювальну реакцію:

$$2H_3O^+ + 2e^- = H_2 + 2H_2O \qquad (5.1)$$

При перенесенні електронів у поверхневому шарі алмазу спостерігається надлишок дирок, заряд яких компенсується негативним зарядом іонів HCO_3^-, що став не скомпенсованим після відновлення частини іонів гідроксонію.

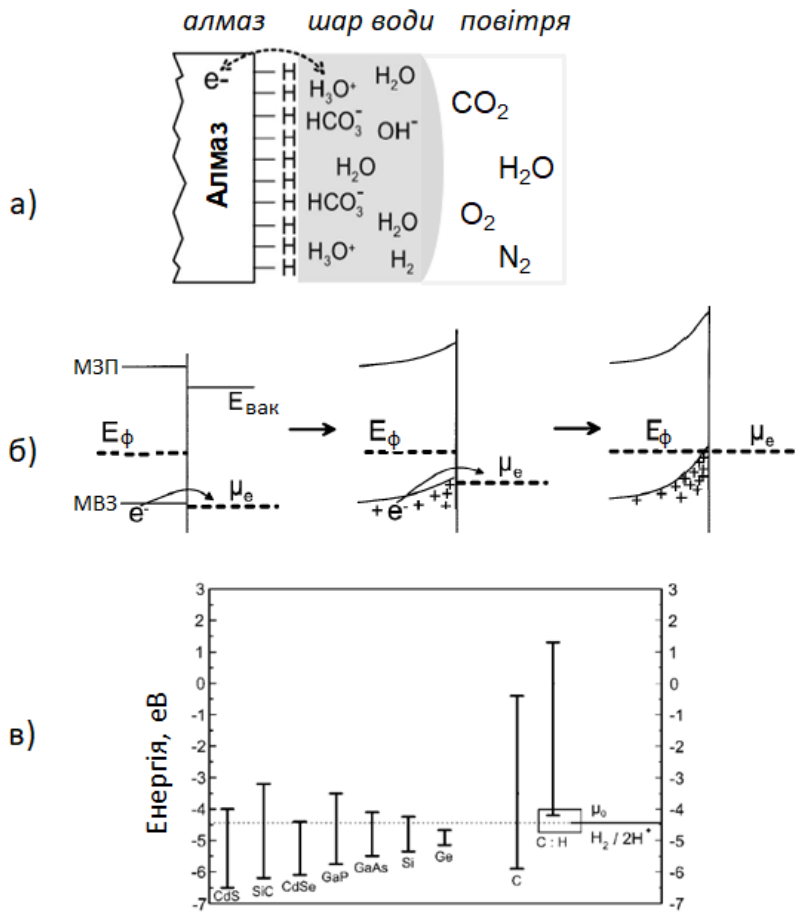


Рисунок 5.6. Схематичне пояснення процесу переносу електронів з поверхні алмазу в адсорбований шар [137]: а) схематичне зображення поверхні розділу алмаз – повітря; б) зміна енергетичних рівнів при перенесенні електронів із поверхні алмазу у адсорбований шар води. $E_Ф$ – енергія Фермі алмазу, μ_e – хімічний потенціал електронів у адсорбованому шарі, МВЗ та МЗП – максимум валентної зони та мінімум зони провідності алмазу; в) заборонені зони типових напівпровідників, чистого (С) та гідрогенізованого (С:Н) алмазу. Енергії відраховані відносно енергії у вакуумі. Пунктир показує рівень хімічного потенціалу електронів в адсорбованому шарі при стандартному водневому електроді (μ_0).

Розглянемо цей процес, використовуючи енергетичну схему на рис. 5.6 б. Модифікація поверхні алмазу приводить до того, що максимум валентної зони

алмазу стає дещо вищим за хімічний потенціал електронів в адсорбованому шарі. Це й спричиняє перетікання частини електронів з алмазу у цей шар. Утворення надлишку дирок та виникнення потенціалу пов'язаного з ними просторового заряду приводить до вигинання вверх енергетичних рівнів алмазу в його поверхневому шарі одночасно зі зростанням хімічного потенціалу електронів в адсорбованому шарі μ_e. При досягненні стану рівноваги рівень Фермі алмазу та хімічний потенціал μ_e зрівнюються. Рисунок 5.6 в показує, що серед типових напівпровідників лише у випадку поверхнево модифікованого алмазу максимум валентної зони знаходиться вище хімічного потенціалу електронів адсорбованого шару, що необхідно для запуску описаного вище механізму переносу. Це пояснює унікальність алмазу з точки зору виникнення поверхневої електропровідності.

Що стосується механізму цієї провідності, то перш за все розглядається диркова провідність приповерхневого шару алмазу, який за оцінками має розмір одиниць чи десятків нанометрів. Однак, окремими авторами припускається, що заряд переноситься і через адсорбований шар води. Зокрема, в роботі [151] обговорюється стрибковий перенос протона від іона гідроксонію H_3O^+ до сусідньої молекули води.

Все, що розглядалося вище для поверхні об'ємного алмазу, у повній мірі стосується НЧА, у яких, завдяки величезній площі поверхні, згадані властивості проявляються особливо яскраво. Цікаво, що такі частинки при контакті з атмосферою, адсорбують до 4 % води.

Причини колосальних значень діелектричної проникності (зростання від $\varepsilon'_A \approx 5{,}7$ для макрозразків до $\varepsilon'_{HA} \sim 10^6$ для наночастинок розміром 8–10 нм) обговорювалися в роботах [135, 152]. Встановлено, що ключовою умовою є взаємодія молекул води з поверхневими групами. Великі значення ε'_{HA} можуть досягатися завдяки поверхневій провідності цих частинок (ε' концентрованих суспензій провідних частинок прямує до нескінченості), сильній поляризації подвійних електричних шарів навколо НЧА, а також структурного впорядкування молекул адсорбованої води [151].

5.4.3.2. Діелектричні характеристики композитів НРК–НЧА

Беручи до уваги викладені вище унікальні властивості НЧА, спробуємо пояснити результати вимірювань діелектричної проникності та електропровідності композитів.

Звертаючись до результатів діелектричній проникності, спочатку оцінимо значення діелектричної проникності НЧА ε'_{HA} припускаючи, що ефективна діелектрична проникність композиту ε' формується в результаті пропорційного вкладу компонент:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{PK}*\varphi_{PK} + \varepsilon'_{HA}*\varphi_{HA} \qquad (5.2)$$

Хоча така оцінка є дещо заниженою, оскільки не враховує міжфазної поляризації в системі, вона дає уявлення про порядок величини ε'_{HA}. Для оцінки використаємо значення проникності композиту, отримане при C_{HA} = 0,25 ваг. %, що відповідає об'ємній концентрації НЧА φ_{HA} = 0,08 об. %. Для уникнення орієнтаційного вкладу візьмемо значення, отримане для цієї концентрації в ізотропній фазі – ε'_I = 10,7. Використаємо також експериментально отримане значення $\varepsilon'_{PK,I}$ = 9,9, яке виявилося близьким до табличного. Підставляючи ці значення у формулу (5.2), було отримано $\varepsilon'_{HA} \approx 1000$, яке майже на 3 порядки більше, ніж для макроскопічних зразків алмазу (ε'_A = 5,67–5,87 [152]). Якщо співвіднести це значення із залежністю ε'_{HA} від розміру НЧА [152], то побачимо, що йому відповідає розмір 8–15 нм, що чудово узгоджується зі значенням розміру частинок, представленим у специфікації, розробленій виробником. Таким чином, гігантські значення ε'_{HA}, отримані з вимірів проникності композитів НРК–НЧА добре узгоджуються з оцінками інших авторів.

У світлі разючих відмінностей провідності композитів на основі чистих та іонно забруднених РК видається дивним, що значення ефективної проникності цих композитів ε' суттєво не залежить від чистоти РК. Однак, як показано в роботі [145], такі відмінності повинні спостерігатися у низькочастотній області діелектричного спектру (f_e<1 Гц), тобто в області релаксації подвійних електричних шарів, що у нашій системі виникають у приелектродних областях та на межі розділу фаз. Однак, у області таких малих частот нами вимірювань не проводилось.

Тепер розглянемо відмінності у змінах провідності чистих та іонно забруднених РК при внесенні в них НЧА. Як видно з рис. 5.4 а, при додаванні НЧА провідність рідкого кристалу зростає, причому σ змінюється майже на порядок при концентрації НЧА у кілька ваг. %. При цьому, основні зміни відбуваються при концентраціях C_{HA} < 2 ваг. %. Для пояснення такої поведінки кривої $\sigma(C_{HA})$ ми повинні, перш за все, проаналізувати можливість розвитку електричної перколяції у такій системі. Дійсно, враховуючи поверхневу провідність НЧА, можна припустити, що вони дещо подібні до ВНТ.

Теоретично, утворення перколяційної сітки НЧА може супроводжуватися стрибком електропровідності завдяки перенесенню заряду по поверхні цієї сітки. Як можна бачити з рис. 5.2, формування зв'язної структури в композитах НРК–НЧА досягається при C_{HA} = 0,5–1,0 ваг. %. Тому варто було очікувати стрибка електропровідності системи в діапазоні цих концентрацій, подібно до того як це відбувалося в системі НРК–ВНТ (рис. 2.3). Однак, в цій області концентрацій залежність $\sigma(C_{HA})$ не має жодних особливостей. Зауважимо, що поверхнева провідність алмазу все ж на порядки менша за провідність ВНТ [137]. Тому перколяційні стрибки провідності повинні бути набагато менш виражені, ніж у системі НРК–ВНТ. У зразках же на основі іонно забрудненого НРК$_3$ взагалі спостерігається тенденція протилежна до перколяційної: провідність композиту суттєво спадає з концентрацією НЧА. В силу цих особливостей, перколяційний механізм переносу зарядів у системі НРК–НЧА є малоефективним і не є визначальним для поведінки залежностей $\sigma(C_{HA})$. В той же час, не можна виключати, що перенесення зарядів по поверхні агрегатів НЧА та їх сітчастій структурі вносить певний вклад у провідність композитів НРК–НЧА.

Більш важливим процесом, що визначає вигляд кривих $\sigma(C_{HA})$, як у випадку чистих, так і іонно забруднених РК ми вважаємо міжфазний іонний обмін. Як зазначалося вище, поверхня НЧА містить адсорбований шар води із присутніми в ньому іонами обох знаків. З іншого боку, розчинення води в рідкому кристалі суттєво збільшує його провідність, як за рахунок дисоціації самих молекул води, так

і за рахунок полегшення дисоціації сольових домішок присутніх в РК [145, 153]. При змішуванні РК та НЧА розпочинається іонний обмін між цими компонентами, причому до моменту досягнення термодинамічної рівноваги переважає певний напрямок цього переносу. У випадку чистого РК, частина іонів та молекул води з поверхні НЧА вивільняється в РК, який у даному випадку є збідненим на іони середовищем (рис. 5.7 а). При цьому зростає провідність композиту. З іншого боку, у випадку багатого на іони $РК_з$, частина його іонів зближається з НЧА та зв'язується ними (рис. 5.7 б), що приводить до суттєвого зменшення провідності системи.

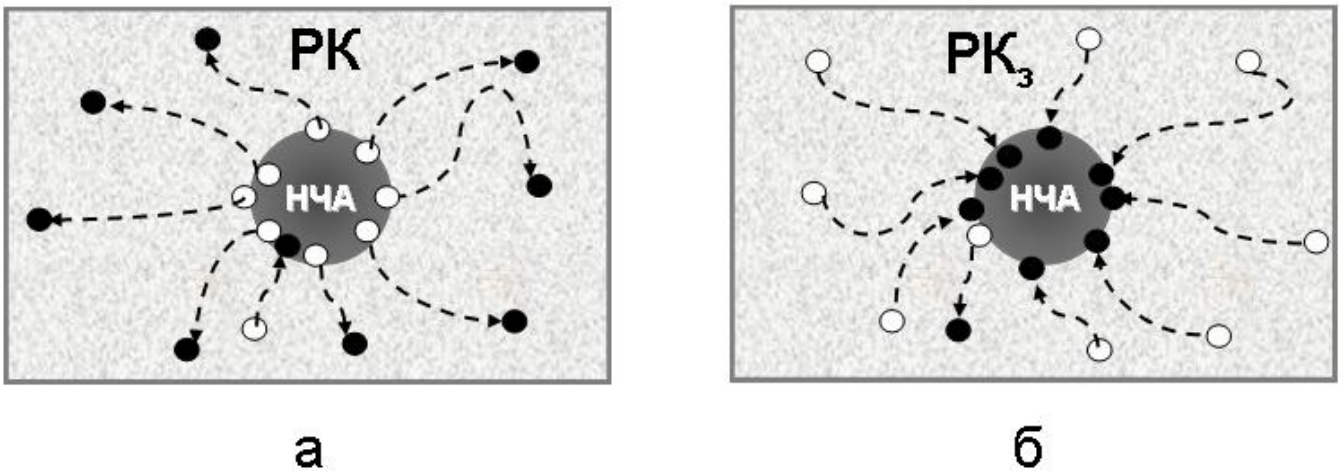


Рисунок 5.7. Модельне представлення процесів вивільнення іонів провідності з поверхні наночастинок (а) та в'язування іонів провідності наночастинками з рідкого кристалу (б). Білі кружки відображають початкове положення іонів, а чорні – їх кінцеве положення.

Для виявлення локалізації таких зв'язаних іонів ми провели наступний експеримент. Суспензію НРК $5ЦБ_з$–НЧА, у якій реєструвалося суттєве падіння провідності у порівнянні з НРК $5ЦБ_з$, піддали центрифугуванню для сепарації диспергованих частинок алмазу. У подальшому було поміряно провідність РК фракції цієї сепарованої суміші. Виявилося, що провідність цього РК майже повернулася до свого початкового значення, поміряного до диспергації НЧА. Це значить, що іони при зв'язуванні практично не адсорбуються на поверхню НЧА. Швидше всього, вони групуються навколо НЧА, компенсуючи їх заряд та заряд

іонів адсорбованого шару води. Таким чином, при сепарації НЧ, вони залишаються в рідкому кристалі.

Завершуючи зауважимо, що виявлений нами ефект іонного очищення може знайти важливе практичне застосування. Наприклад, на його основі може бути розроблений метод очищення рідких кристалів від іонних домішок. Альтернативно, його можна використати для стабілізації РК шарів та збільшення терміну їх експлуатації в РК приладах шляхом внесення незначної кількості НЧА.

5.5. Особливості електрооптичного та магнітооптичного відгуку

На завершення, коротко розглянемо відгук шарів НРК з НЧА на зовнішнє електричне та магнітне поле.

Електрооптичні дослідження проводилися для композитів НРК $E7_3$ – НЧА, заповнених у “твіст”-комірки ПЕ типу з планарними граничними умовами. Для підсилення впливу НЧА використовувався в основному іонно забруднений зразок НРК $E7_3$. Типові залежності світлопропускання *T* від прикладеної напруги *U* для цих зразків показано на рис. 5.8.

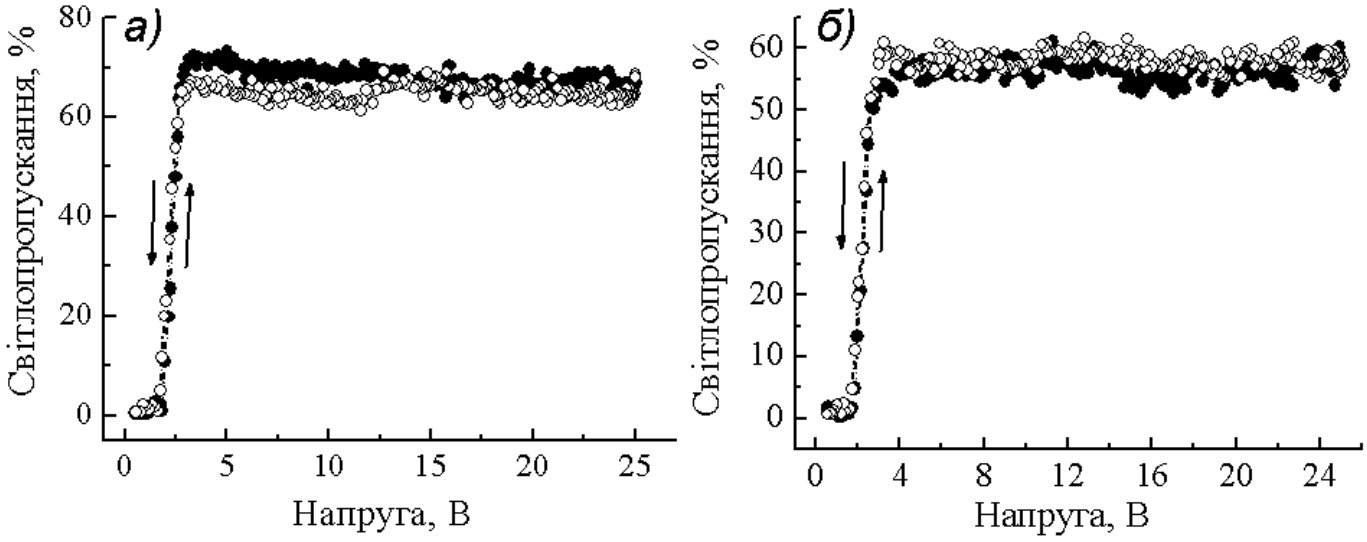


Рисунок 5.8. Залежність світлопропускання від прикладеної напруги для “твіст”-зразків а) НРК $E7_3$ та б) композиту НРК $E7_3$–НЧА (0,5 ваг. %). Стрілками показано наростання та спадання прикладеної напруги (f_e = 2 кГц).

Як бачимо, внесення 0,5 ваг. % НЧА в РК дещо зменшує (до 10 %) максимальне пропускання за рахунок більших втрат на розсіяння, однак мало змінює форму кривої *T(U)*. Такі виміри було проведено для всієї концентраційної серії, що досліджена вище.

На основі кривих *T(U),* отриманих для кожної концентрації, було визначено порогову напругу Фредерікса $U_{Фр}$. Відповідна залежність $U_{Фр}(C_{НА})$ приведена на рис. 5.9.

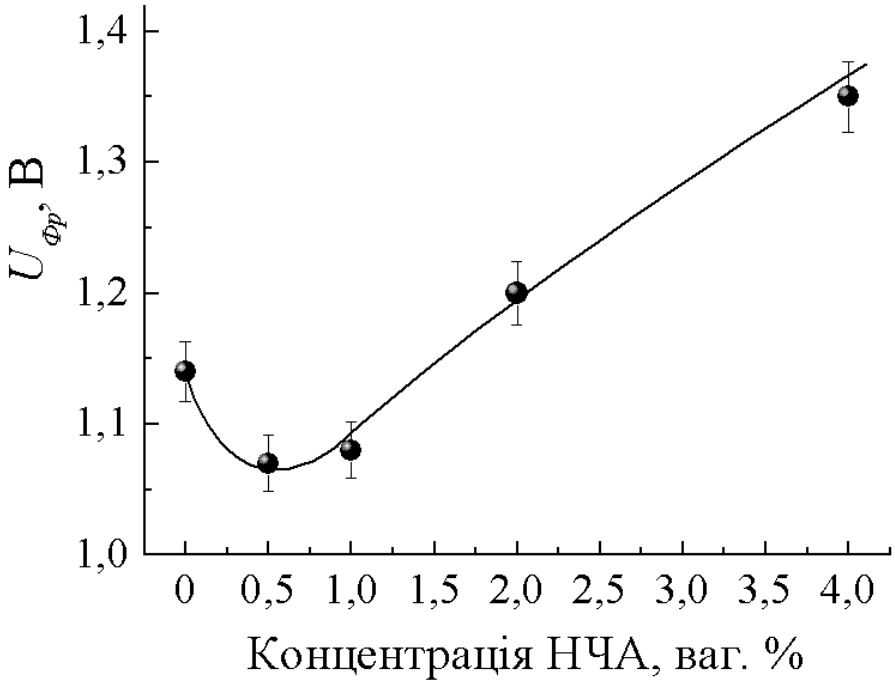


Рисунок 5.9. Концентраційна залежність напруги Фредерікса ($U_{Фр}$) композитів НРК $E7_з$–НЧА з твістовою конфігурацією директора РК в планарно орієнтуючих зразках товщиною 20 мкм.

Можна бачити, що при внесенні НЧА напруга Фредерікса НРК змінюється не суттєво. Це узгоджується з літературними даними, які говорять про те, що найбільший вплив диспергованi НЧ справляють на поріг Фредерікса $U_{Фр}$ в постійному полі [11]. В той же час, у змінному полі ($f_e \approx 1$ кГц) такі зміни незначні. Це пояснюється тим, що зв'язування іонів наночастинками приводить до послаблення подвійних діелектричних шарів при електродах комірки, які частково екранують прикладене поле, а отже, впливають на поріг Фредерікса. Такі подвійні шари суттєво впливають на відгук РК на постійну напругу та напругу низької

частоти (f_e < 10 Гц). При прикладанні напруги більшої частоти (f_e > 500 Гц), що значно перевищує частотну область релаксації цих шарів, їх вплив стає незначним. Тим не менше, ми розглядаємо саме цей випадок, оскільки саме діапазон цих частот використовується в РК приладах (постійні струми згубно впливають на РК).

Не дивлячись на малі зміни $U_{Фр}$ (≤ 1,5 раза), вони виходять за межі похибки вимірювань та добре відтворюються. Тому спробуємо проаналізувати залежність $U_{Фр}(C_{НА})$ та пояснити її немонотонну поведінку. Відомо, що напруга Фредерікса РК $U_{Фр,РК}$ у випадку електричного поля описується наступним співвідношенням [15]:

$$U_{Фр,РК} \infty \sqrt{\frac{K_{РК}}{\Delta\varepsilon'_{РК}}} \tag{5.3}$$

де $K_{РК}$ – константа Франка або константа орієнтаційної пружності РК (розглядаємо одноконстантне наближення); $\Delta\varepsilon'_{РК}$ – діелектрична анізотропія РК. Як і в інших дослідженнях [61, 154, 155] припустимо, що така формула виконується і у випадку РК з незначною домішкою НЧ. Для такого композиту використовуватимемо позначення без індексів – K та $\Delta\varepsilon'$. Виходячи з залежності (5.3), початкове спадання напруги Фредерікса може бути пов’язане зі зменшенням ефективної константи Франка K або збільшенням ефективної діелектричної анізотропії $\Delta\varepsilon'$. До концентраційної залежності K ми повернемося дещо пізніше, а щодо $\Delta\varepsilon'$ зазначимо, що цей параметр дійсно дещо зростає з додаванням НЧА (рис. 5.3). Така поведінка дуже схожа до тієї, що раніше спостерігалася для НРК наповнених фероелектричними НЧ [6, 155, 156]. Це не дивно, оскільки обидва ці типи НЧ характеризуються гігантськими значеннями діелектричної проникності та схожою самоорганізацією в РК матрицях (впорядкування у вигляді ланцюжків). Як і для композитів на основі фероелектричних НЧ можна припустити, що збільшення ефективної діелектричної анізотропії композитів НРК–НЧА пов’язано з міжфазною взаємодією та поляризацією РК в околі наночастинок алмазу, які характеризуються великою поляризовністю та постійним дипольним моментом за рахунок впорядкованого шару адсорбованої води [135, 151, 157]. Однак, вияснення механізмів такої взаємодії вимагає додаткових досліджень, які проводитимуться вже за рамками даної роботи.

Іншим фактором зменшення $U_{Фр}$ є згадане вище послаблення приелектродних подвійних електричних шарів при зв'язуванні зарядів наночастинками. Вклад цього фактору не має бути значним, оскільки ці шари ефективно шунтуються при частоті f_e = 2 кГц, використаній у наших електрооптичних експериментах. Однак, повністю відкидати цим вклад не можна, оскільки реактивний опір цих шарів не нульовий навіть при підвищених частотах, що спричиняє певне падіння потенціалу. Це особливо важливо при незначних змінах $U_{Фр}$.

Згідно з формулою 5.3, зростання напруги Фредерікса при підвищених концентраціях $C_{НА}$ може бути зумовлено зростанням ефективної константи Франка K та зменшенням діелектричної анізотропії $\Delta\varepsilon'$. Останній фактор можна відкинути: як видно з рис. 5.3, $\Delta\varepsilon'$ не демонструє спадання при збільшенні концентрації НЧА.

Оскільки електричний поріг Фредерікса залежить від поляризаційних ефектів у комірках, ми додатково поміряли магнітний поріг Фредерікса $H_{Фр}$, для якого вплив поляризаційних ефектів відсутній. Залежність $H_{Фр}$ від концентрації НЧА приведена на рис. 5.10.

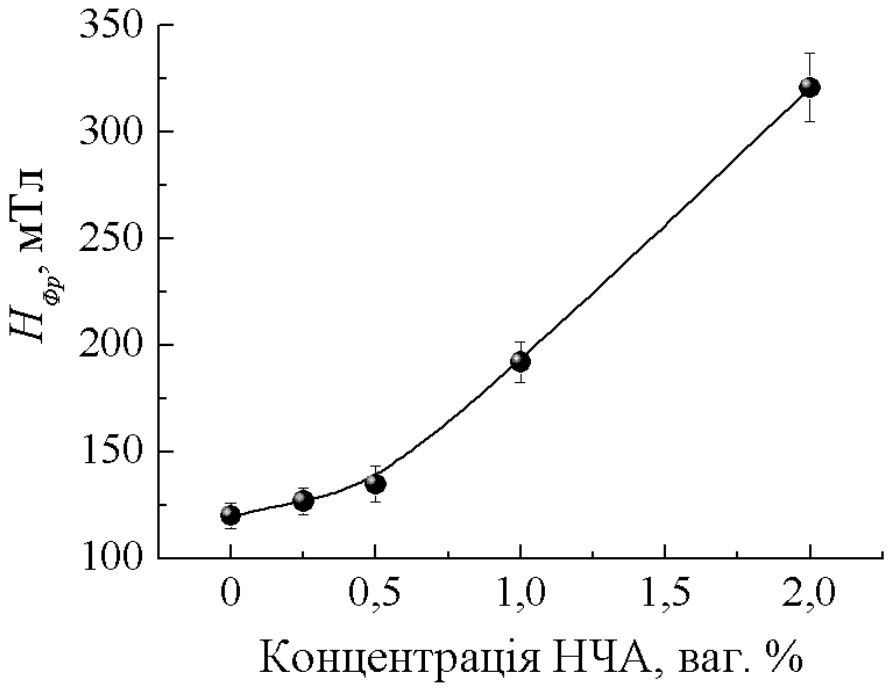


Рисунок 5.10. Концентраційна залежність магнітного порогу Фредерікса ($H_{Фр}$) композитів НРК Е7$_з$–НЧА у комірках товщиною 20 мкм з планарними граничними умовами.

Можна бачити, що на відміну від немонотонної залежності $U_{Фр}(C_{НА})$, залежність $H_{Фр}(C_{НА})$ демонструє монотонне зростання. Це перш за все пояснюється нечутливістю магнітного порогу до поляризаційних ефектів. Окрім того, виходячи з формули для $H_{Фр,РК}$ [15]:

$$H_{Фр,РК} \infty \sqrt{\frac{K_{РК}}{\Delta\chi_{РК}}} \tag{5.4}$$

($K_{РК}$ – константа пружності Франка РК, а $\Delta\chi_{РК}$ – анізотропія магнітної сприйнятливості РК), монотонне зростання кривої $H_{Фр}(C_{НА})$ свідчить про відсутність конкуренції вкладів параметрів K та $\Delta\chi$. Оскільки алмаз є типовим діамагнетиком, логічно припустити, що він суттєво не змінює магнітні параметри РК, тобто $\Delta\chi \approx \Delta\chi_{РК}$. У такому випадку, концентраційна залежність $H_{Фр}$ в основному визначається концентраційною залежністю константи Франка. Таким чином, монотонне зростання кривої $H_{Фр}(C_{НА})$ може свідчити про монотонне зростання константи Франка зі зростанням концентрації НЧА в РК.

Останній висновок дозволяє нам уточнити причини немонотонності кривої $U_{Фр}(C_{НА})$. Додавання НЧА в РК приводить до зростання ефективної константи пружності $K_{РК}$ та діелектричної анізотропії $\Delta\varepsilon'_{РК}$ рідкого кристалу, які спричиняють протилежні зміни параметра $U_{Фр}$. Початкове спадання кривої $U_{Фр}(C_{НА})$ пов’язане з більш істотним зростанням $\Delta\varepsilon'$, ніж K, а також послабленням приелектродних шарів. Проходження кривої $U_{Фр}(C_{НА})$ через мінімум та наступний ріст зумовлені тим, що домінуючу роль у поведінці залежності $U_{Фр}(C_{НА})$ починає відігравати зростання константи Франка. Цікаво, що домінування вкладу K відбувається при $C_{НА} \geq 0{,}5$ ваг. %, коли формується сітчаста структура НЧА (рис. 5.2).

Зробимо оцінку відношення електричних порогів Фредерікса чистого РК $U_{Фр,РК}$ та композиту РК–НЧА $U_{Фр}$. Розглянемо формули (5.3) для чистого РК та композиту та візьмемо їх відношення. Аналогічно, за формулою (5.4) знайдемо відношення магнітних порогів Фредерікса, прийнявши, що параметр $\Delta\chi_{РК}$ при внесенні НЧА не змінюється. Комбінація цих двох формул приведе до наступного виразу:

$$\frac{U_{Фр,РК}}{U_{Фр}} = \sqrt{\frac{\Delta\varepsilon'}{\Delta\varepsilon'_{РК}}\frac{K_{РК}}{K}} = \frac{H_{Фр,РК}}{H_{Фр}}\sqrt{\frac{\Delta\varepsilon'}{\Delta\varepsilon'_{РК}}}\ , \qquad (5.5)$$

де параметри з індексом РК відповідають чистому РК, а без індекса – композиту. Знайдемо відношення електричних порогів Фредерікса РК Е7 та РК Е7 з 0,5 ваг. % НЧА, що відповідає мінімуму кривої $U_{Фр}(C_{НА})$ (рис. 5.9). З одного боку, це відношення можна оцінити напряму, використовуючи експериментальні дані для $U_{Фр}$ (рис. 5.9): $U_{Фр,РК}/U_{Фр}(C_{НА}$ = 0,5 ваг. %) ≈ 1,08. З іншого боку, знайдемо це відношення, використовуючи праву частину рівності (5.5). Відношення діелектричних параметрів $\Delta\varepsilon'$ можна оцінити, використовуючи експериментальні точки кривої $\Delta\varepsilon'(C_{НА})$ (рис.5.3): $\Delta\varepsilon'(C_{НА}$ = 0,5 ваг. %)/$\Delta\varepsilon'_{РК}$ ≈ 1,1. Відношення ж магнітних порогів можна взяти із залежності на рис. 5.10: $H_{Фр,РК}/H_{Фр}(C_{НА}$ = 0,5 ваг. %) ≈ 1,115. В результаті, $U_{Фр,РК}/U_{Фр}(C_{НА}$ = 0,5 ваг. %) ≈ 1,17. Як бачимо, оцінка $U_{Фр,РК}/U_{Фр}$ за формулою (5.5) близька до експериментально поміряного значення, що узгоджується з нашою моделлю та свідчить про несуперечливість результатів отриманих різними методами.

Зауважимо, що залежність $U_{Фр}(C_{НА})$ для серії зразків на основі чистого НРК Е7 демонструвала подібну тенденцію, однак мінімум цієї кривої був менше вираженим. Окрім того, всі зазначені вище вимірювання проводилися для композитів на основі НРК 5ЦБ. При цьому результати були якісно подібні до описаних вище для Е7 серії. Це дає нам підстави стверджувати, що викладені в даному розділі результати є об’єктивними та відтворюваними.

На завершення відзначимо, що покращення електрооптичного відгуку РК при додаванні невеликої кількості НЧА є прикладом позитивного впливу цих частинок на характеристики РК шарів та їх стабілізації у процесі експлуатації, що є цікавим для практичних застосувань.

5.6. Висновки до Розділу 5

Таким чином, у процесі комплексного дослідження діелектричних, електрооптичних та магнітооптичних характеристик композитів НРК–НЧА встановлено такі закономірності:

1. Додавання алмазних наночастинок до нематичної матриці приводить до суттєвого збільшення діелектричної проникності (більш як в 1,5 рази при концентрації частинок 2–4 ваг. %). Це відбувається як за рахунок вкладу проникності самих НЧА, так і за рахунок міжфазної поляризації. Отримана на основі цих даних оцінка діелектричної проникності НЧА $\varepsilon'_{НА} \approx 1000$ добре узгоджується з оцінками інших авторів.

2. Зміни електропровідності НРК при додаванні НЧА залежать від його іонної чистоти: у випадку іонно чистого РК електропровідність зростає, а у випадку іонно забрудненого – суттєво спадає (ефект іонної очистки). Така поведінка пояснюється конкуренцією домінуючих процесів зв'язування та вивільнення іонів провідності наночастинками. Важливо відмітити, що серед дослідженого ряду наночастинок яскраво виражений ефект іонної очистки спостерігався лише для наночастинок алмазу. Це свідчить про їх унікальність, яка може бути пов'язана зі специфічними зарядообмінними процесами між цими частинками та шаром адсорбованої ними води.

3. Виявлено немонотонний характер залежності порогової напруги Фредерікса $U_{Фр}$ для шарів композитів НРК–НЧА від концентрації останніх. Таку залежність пояснено конкуренцією кількох процесів: з одного боку, іонного зв'язування та зростання діелектричної анізотропії (що приводять до зниження $U_{Фр}$), а з іншого – збільшення ефективної константи Франка (що приводить до зростання $U_{Фр}$).

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 $\sigma(C_{HT})$ є лінійною та описується узагальненою формулою Максвелла. Далі ця крива демонструє перколяційний характер, причому перколяція електропровідності відбувається у два етапи, які відповідають етапам нещільної та щільної сітки. Наявність двох етапів перколяції електропровідності інтерпретовано, використовуючи модель контактів ВНТ “оболонка–ядро”. Виявлено перколяційний характер кривої $\varepsilon'(C_{HT})$ 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, зростання діелектричної анізотропії та іонного зв'язування, а з іншого – збільшення ефективної константи Франка.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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. Dubois P. Performant clay – carbon nanotube polymer nanocomposites. / P. Dubois and M. Alexandre // Advanced Engineering Materials. – 2006. – Vol. 8, № 3. – P. 147 – 154.
3. Brochard F. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals. / F. Brochard, P.G. de Gennes // Journal de Physique (Paris). – 1970. – Vol. 31, № 7. – P. 691 – 708.
4. 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. – Vol. 51. – P. 2298–2301.
5. 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. – Vol. 252. – P. 159 – 161.
6. 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. – Vol. 97. – P. 147801.
7. Glushchenko A. Multistable alignment of LC doped with aerosol / A. Glushchenko and O. Yaroshchuk // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1999. – Vol. 330. – P. 415 – 422.

8. Boxtel M. Viscoelastic liquid crystal colloids for the continuous processing of twisted nematic electro-optical cells / M. Boxtel, R. Janssen, C. Bastiaansen, and D. Broer // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89, № 2. – P. 838–842.

9. 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. – Vol. 81. – P. 2845–2847.

10. Lagerwall J. Carbon nanotubes in liquid crystals / J. Lagerwall, G. Scalia // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18, № 25. – P. 2890–2898.

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

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

13. Lynch M. D. Organizing carbon nanotubes with liquid crystal solvents / M. D. Lynch & D.L. Patrick // Nano Letters. – 2002. – Vol. 2, № 11. – P. 1197–1201.

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

15. Blinov L. M. Electrooptic Effects in Liquid Crystal Material / L. M. Blinov, & V. G. Chigrinov // Springer, New York. – 1996.

16. Kasyanyuk D. Light manipulation of nanoparticles in arrays of topological defects / D. Kasyanyuk, P. Pagliusi, A. Mazzulla, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov, C. Provenzano, M. Giocondo, M. Vasnetsov, O. Yaroshchuk & G. Cipparrone // Scientific Reports (Nature Publishing Group). – 2016. – Vol. 6. – P. 20742.

17. Huang C-Y. Electrooptical Responses of Carbon-Nanotube Doped Liquid Crystal Devices / C-Y. Huang, C-Y. Hu, H-C. Pan, & Lo K-Y. // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 44, № 11. – P. 8077 – 8081.

18. Chen H-Y. Faster electro-optical response characteristics of a carbon – nanotubes – nematic suspension / H-Y. Chen, W. Lee, & N. A. Clark // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90, № 3. – P. (033510 – 1) – (033510 – 3).

19. 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. – Vol. 16, № 7. – P. 733 – 741.

20. 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. – Vol. 85, № 4. – P. 513 – 515.

21. Baik In-Su Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell / In-Su Baik, Sang Youn Jeon, Seung Hee Lee, K. Ah Park, S. H. Jeong, K. H. An, & Y. H. Lee // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87, № 26. – P. (263110 – 1) – (263110 – 3).

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

23. 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. – Vol. 496. – P. 212 –229.

24. 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. – Vol. 71, № 5. – P. 603 – 611.

25. Basu R. Carbon nanotube dispersed liquid crystal: A nano electromechanical system / R. Basu and G. S. Iannacchione // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93, № 18. – P. (183105 – 1) – (183108 – 3).

26. Du F. Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotubes – polymer composites / F. Du, J. E. Fischer and K. I. Winey // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72, № 12. – P. 121404(R).

27. Goncharuk A. I. Aggregation, percolation and phase transitions in nematic liquid crystal EBBA doped with carbon nanotubes / A. I. Goncharuk, N. I. Lebovka, L. N. Lisetski, S. S. Minenko // J Phys D Appl Phys. – 2009. – Vol. 42. – P. (165411): 1–8.

28. Lisetski L.N. Microstructure and incubation processes in composite liquid crystalline material (5CB) filled with multi walled carbon nanotubes / L. N. Lisetski, S. S.

Minenko, V. V. Ponevchinsky, M. S. Soskin, A. I. Goncharuk, N. I. Lebovka // Materialwiss und Werkstofftech (WILEY – VCH Verlag). – 2011. – Vol. 42, № 1. – P. 5 – 14.

29. Weiss V. Preparation and Characterization of a Carbon Nanotube – Lyotropic Liquid Crystal Composite / V. Weiss, R. Thiruvengadathan, O. Regev // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P. 854 – 856.

30. Lagerwall J. Nanotube alignment using lyotropic liquid crystals / J. Lagerwall, G. Scalia, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, F. Giesselmann // Adv. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 359 – 372.

31. Cervini R. Aligned silane-treated MWCNT/liquid crystal polymer films / R.Cervini, G.P. Simon, M. Ginic-Markovic, J.G. Matisons, C. Huynh, S. Hawkins // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19. – P. 175602.

32. Kang B. G. A tunable carbon nanotube polarizer / B. G. Kang, Y. J. Lim, K. U. Jeong, K. Lee, Y. H. Lee, and S. H. Lee // Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21. – P. 405202.

33. Chang C. K.Cholesteric liquid crystalcarbon nanotube hybrid architectures for gas detection / C. K. Chang, H. L. Kuo, K. T. Tang, S. W. Chiu // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 100. – P. 043501.

34. Cheap Tubes Inc. (Cambridgeport, VT, USA) [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://www.cheaptubes.com/product/short-multi-walled-carbon-nanotubes-8-15nm/.

35. Melezhyk A. Synthesis of thin carbon nanotubes by copricipitation of metal oxide catalysts / A. Melezhyk, Yu. Sementsov, V. Yanchenko // Zhurnal Prikladnoi Khimii. – 2005. – Vol. 78, № 6. – P. 938 – 943.

36. Asta Mark Inorganic Nanoparticles– Unique Properties and Novel Applications / Mark Asta, Susan M. Kauzlarich, Kai Liu, Alexandra Navrotsky, and Frank E. Osterloh // Material Matters (AldrichChemicalCo., Inc.). – 2007. – Vol. 2, № 1. – P. 3-9.

37. Zebrowski J. Shake-gels: shear-induced gelation of laponite-PEO mixtures / J. Zebrowski, V. Prasad, W. Zhang, L.M. Walker & D.A. Weitz // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – Vol. 213, № 2–3. – P. 189–197.

38. Lysenkov E. Percolation behaviour of polypropylene glycol filled with multiwalled carbon nanotubes and Laponite / E. Lysenkov, N. I. Lebovka, Y. V. Yakovlev, V. V. Klepko, N. S. Pivovarova // Compos. Sci. Technol.. – 2012. – Vol. 72, № 10. – P. 1191–1196.

39. Xu, F. Carbon nanotube synthesis on catalytic metal alloys in methane/air counter flow diffusion flames / F. Xu, H. Zhao, S. D. Tse // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – Vol. 31. – P. 1839 – 1847.

40. Vul A. Carbon at the Nanoscale / A. Vul, O. Shenderova // In book “Detonation Nanodiamonds: Science and Applications”, A. Vul, O. Shenderova (Ed.), ISBN: 978-981-441-12-71, Pan Stanford Publishing. – 2014. – Chapter 1. – P. 1 – 35.

41. Leach Edward S. H. Nonaqueous Suspensions of Laponite and Montmorillonite / Edward S. H. Leach, Andrew Hopkinson, Kevin Franklin, Jeroen S. van Duijneveldt // Langmuir. – 2005. – Vol. 21. – P. 3821 – 3830.

42. Noraihan Azila Synthesis of nanosilica fillers for experimental dental nanocomposites and their characterizations / Azila Noraihan, Mohamad Asmawati, Ismail Abdul Rashid, Md Akil Hazizan // Journal of Physical Science. – 2011. – Vol. 22, № 1. – P. 93–105.

43. Evonik Industries AG (Essen, Germany) [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-300-EN.pdf.

44. Evonik Industries AG (Essen, Germany) [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-R-812-EN.pdf.

45. Shcherban N. D. Synthesis, structure and adsorption properties of nonstoichiometric carbon nitride in comparison with nitrogen-containing carbons / N. D. Shcherban, S. M. Filonenko, P. S. Yaremov, M. Skoryk, V. G. Ilyin, A. Aho and D. Yu. Murzin // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – Vol. 34. – P. 292-299.

46. Twarowski A. J. Depletion layer in organic films: Low frequency measurements in polycrystalline tetracene / A. J. Twarowski, A. C. Albrecht // J. Chem. Phys.. – 1979. – Vol. 20, №5. – P. 2255 – 2261.

47. Koval'chuk A. V. Electrooptical properties of three–component compositions “liquid crystal–aerosol–photopolymer” / A. V. Koval'chuk, S. S. Zakrevska, O. V. Yaroshchuk and U. Maschke // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2001. – Vol. 368. – P. 129 – 136.

48. Mauguin C. Sur les cristaux liquides de Lehman / C. Mauguin // Bull. Soc. Fr. Miner. – 1911. – Vol. 34. – P. 71 – 117.

49. Blinov L. Structure and Properties of Liquid Crystals / L. Blinov // Dordrecht: Springer. – 2011. – P. 1 – 439.

50. Drzaic P. S. Liquid crystals dispersions: Series on liquid crystals / P. S. Drzaic // Singapore:World Scientific. – 1995. – Chapter 3. – P. 1 – 448.

51. Buluy O. Magnetic sensitivity of a dispersion of aggregated ferromagnetic carbon nanotubes in liquid crystals / O. Buluy, S. Nepijko, V. Reshetnyak, E. Ouskova, V. Zadorozhnii, A. Leonhardt, M. Ritschel, G. Schönhense and Yu. Reznikov // Soft Matter. – 2011. – Vol. 7 – P. 644 – 649.

52. Qi H. Impact of nanoscale particles and carbon nanotubes on current and future generation of liquid crystal displays / H. Qi and T. Hegmann // J. Mat. Chem. – 2008. – Vol. 18, № 28. – P. 3288–3294.

53. Yadav S. P. Carbon nanotube dispersion in liquid crystals: An overview / S. P. Yadav, S. Singh // Progress in Materials Science. – 2016. – Vol. 80. – P. 38–76.

54. Dierking I. Liquid crystal–carbon nanotube dispersions / I. Dierking, G. Scalia, P. Morales // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 044309/1–5.

55. Lisetski L. N. Spectrophotometry and electrical conductivity studies of multiwalled dispersed in nematic liquid crystals / L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, O. Ts. Sidletskiy, V. D. Panikarskaya, N. A. Kasian, S. S. Kositsyn, M. O. Lisunova and O. V. Melezhyk // Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, № 2. – P. 233–237.

56. Koval'chuk A. V. Dielectric studies of dispersions of carbon nanotubes in liquid crystals 5CB / A. V. Koval'chuk, L. Dolgov and O. Yaroshchuk // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2008. – Vol. 11. – P. 337–341.

57. Lebovka N. Phase transitions, intermolecular interactions and electrical conductivity behavior in carbon multiwalled nanotubes/nematic liquid crystal composites / N. Lebovka, T. Dadakova, L. Lysetskiy, O. Melezhyk, G. Puchkovska, T. Gavrilko, J. Baran and M. Drozd // J. Mol. Struct. – 2008. – Vol. 877, № 1-3. – P. 135–143.

58. Lisetski L. N. Dispersions of multiwalled carbon nanotubes in different nematic mesogens: The study of optical transmittance and electrical conductivity / L. N. Lisetski, S. S. Minenko, A. P. Fedoryako and N. I. Lebovka // Physica E. – 2009. – Vol. 41, № 3. – P. 431–435.

59. Schindler A. Suspension-deposited carbon-nanotube networks for flexible active-matrix displays / A. Schindler, S. Spiessberger, S. Hergert, N. Fruehauf, J. P. Novak, Z. Yaniv // Journal of the SID. – 2008. – Vol. 16, № 5. – P. 651–658.

60. Lee Chian-Wen Quantification of ion trapping effect of carbon nanomaterials in liquid crystals / Chian-Wen Lee, Wen-Pin Shih // Materials Letters. – 2010. – Vol. 64. – P. 466–468.

61. Basu R. Orientational coupling enhancement in a carbon nanotube dispersed liquid crystal / R. Basu and G. S. Iannacchione // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 81, № 5. – P. 051705/1–5.

62. Jber Nasreen Raheem Effects of carbon nanotubes on the physical properties of a nematic liquid crystal N-(4′-methoxybenzylidene)-4-butylaniline / Nasreen Raheem Jber, Alaa Adnan Rashad, Mehdi Salih Shihab // Journal of Molecular Structure. – 2013. – Vol. 1043. – P. 28–36.

63. Huang Chi-Yen Electrooptical Properties of Carbon-Nanotube-Doped Twisted Nematic Liquid Crystal Cell / Chi-Yen Huang, Hung-Chih Pan and Chia-Ting Hsieh // Jpn. J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 45, № 8A. – P. 6392–6394.

64. Köysal Oguz Conductivity and dielectric properties of cholesteric liquid crystal doped with single wall carbon nanotube / Oguz Köysal // Synthetic Metals. – 2010. – Vol. 160. – P. 1097–1100.

65. Dierking Ingo Magnetically steered liquid crystal–nanotubes switch / Ingo Dierking and S. Eren San // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87, № 23. – P. 233507/1–3.

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

67. Barrau S. DC and AC conductivity of carbon nanotubes - polyepoxy composites / S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent and C. Lacabanne // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. – P. 5187–5194.

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

69. Kovacs J. Z. Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites / J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, & W. Bauhofer // Composites Science and Technology. – 2007. – Vol. 67, № 5. – P. 922–928.

70. Lysenkov E. A. Percolation properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes / E. A. Lysenkov, Y. V. Yakovlev, V. V. Klepko // Ukr. J. Phys. – 2013. – Vol. 58, № 4. – P. 381–387.

71. Lysenkov E. A. Influence of the filler's surface functionalization on percolative behavior of systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes / E. A. Lysenkov, Y. V. Yakovlev, V. V. Klepko // Phys. Surf. Engineering. – 2014. – Vol. 12, № 1. – P. 31–38.

72. Nettelblad B. Two percolation thresholds due to geometrical effects: experimental and simulated results / B. Nettelblad, E. Martensson, C. Onneby, U. Gafvert & A. Gustafsson // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – Vol. 36, № 4. – P. 399–405.

73. Aguilar J. O. Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films / J. O. Aguilar, J. R. Bautista-Quijano & F. Avilés // Express Polymer Letters. – 2010. – Vol. 4, № 5. – P. 292–299.

74. Calberg C. Electrical and dielectric properties of carbon black filled co-continuous two-phase polymer blends / C. Calberg, S. Blacher, F. Gubbels, F. Brouers, R. Deltour & R. Jerome // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1999. – Vol. 32, № 13. – P. 1517–1525.

75. 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. – Vol. 16, № 1. – P. 1–10.

76. Haggenmueller R. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods / R. Haggenmueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer & K. I. Winey // Chemical Physics Letters. – 2000. – Vol. 330, № (3-4). – P. 219–225.

77. Behnam A. Computational study of geometry-dependent resistivity scaling in single-walled carbon nanotube films / A. Behnam & A. Ural // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2007. – Vol. 75, № 12. – P. 125432/1–8.

78. Behnam A. Effects of nanotube alignment and measurement direction on percolation resistivity in single-walled carbon nanotube films / A. Behnam, J. Guo and A. Ural // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 102, № 4. – P. 044313/1–7.

79. Choi E. S. Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing / E. S. Choi, J. S. Brooks, D. L. Eaton, M. S. Al-Haik, M. Y. Hussaini, H. Garmestani, D. Li et al. // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, № 9. – P. 6034–6039.

80. 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. – Vol. 76, № 6. – P. 062501 – 062506.

81. 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. – Vol. 91. – P. 85–154.

82. Garboczi E. J. Intrinsic conductivity of objects having arbitrary shape and conductivity / E. J. Garboczi and J. F. Douglas // Phys. Rev. E. – 1996. – Vol. 53. – P. 6169 – 6180.

83. McQueen D. H. Multiple threshold percolation in polymer/filler composites / D. H. McQueen, K.-M. Jager & M. Pelskova // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2004. – Vol. 37. – P. 2160–2169.

84. Lee H. S. Nanotechnology and Nanomaterials “Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites” / H. S. Lee // In S. Suzuki (Ed.), InTech–Open Access Company. – 2013. – P. 39–53.

85. Lisetski L. N. Optical transmission of nematic liquid crystal 5CB doped by single-walled and multi-walled carbon nanotubes / L. N. Lisetski, A. P. Fedoryako, A. N. Samoilov, S. S. Minenko, M. S. Soskin & N. I. Lebovka // European Physical Journal E: Soft Matter. – 2014. – Vol. 37, № 68. – P. 1-7.

86. Cai W.-Z. A physically based percolation model of the effective electrical conductivity of particle filled composites / W.-Z. Cai, S.-T. Tu & J.-M. Gong // Journal of Composite Materials. – 2006. – Vol. 40. – P. 2131–2142.

87. McLachlan D. S. The AC and DC conductivity of nanocomposites / D. S. McLachlan & G. Sauti // Journal of Nanomaterials. – 2007. – Vol. 2007. – P. 30389/1-9.

88. Lysenkov E. A. Features of Charge Transfer in the Polyethylene Glycol/Carbon Nanotubes System / E. A. Lysenkov, V. V. Klepko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – Vol. 5, № 3. – P. 03052(1-6).

89. Lysenkov E. A. Theoretical analysis of electrical conductivity of polymeric nanocomposites based on oligoglycols and carbon nanotubes / E. A. Lysenkov, V. V. Klepko // Journal of Surface Physics and Engineering. – 2016. – Vol. 1, № 1. – P. 17–26.

90. Efros A. L. Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-non-metal transition threshold / A. L. Efros and B. I. Shklovskii // Physica Status Solidi B. – 1976. – Vol. 76. – P. 475–485.

91. Dang Z.-M. Giant dielectric permittivities in functionalized carbon-nanotube/electroactive-polymer nanocomposites / Z-M Dang, L Wang, Y I Yin, Q Zhang and Q-Q Lei // Advanced Materials. – 2007. – Vol. 19. – P. 852–857.

92. Nan C.-W. Physical properties of composites near percolation / C-W Nan, Y Shen and J Ma // Annual Review of Materials Research. – 2010. – Vol. 40. – P. 131–51.

93. Dubrov V. E. Permittivity anomaly in metal-dielectric transitions. Theory and simulation / Dubrov V. E., Levinshtein M. E. and Shur M. S. // Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1976. – Vol. 43. – P. 1050 - 1056.

94. Benguigui L. Dielectric scaling near a percolation threshold / L. Benguigui // Journal de Physique Lettres. – 1985. – Vol. 46. – P. 1015–1021.

95. Li Q. Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites / Q. Li, Q. Xue, L. Hao, X. Gao and Q. Zheng // Composites Science and Technology. – 2008. – Vol. 68. – P. 2290–2296.

96. Prakash J. Effect of carbon nanotubes on response time of ferroelectric liquid crystals / J. Prakash, A. Choudhary, D. S. Mehta & Biradar A. M. // Phys. Rev. E. – 2009. – Vol. 80, № 1. – P. 012701/1-4.

97. Kreuzer M. Erasable optical storage in bistable liquid crystal cells / M. Kreuzer, T. Tschudi, R. Eidenschink // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1992. – Vol. 223. – P. 219-227.

98. Glushchenko A. Memory effect in filled nematic liquid crystals / A. Glushchenko, H. Kresse, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov & O. Yaroshchuk // Liq. Cryst. – 1997. – Vol. 23, №2. – P. 241-246.

99. Zapotocky M. Particle-stabilized defect gel in cholesteric liquid crystals / M. Zapotocky, L. Ramos, P. Poulin, T. C. Lubensky and D. A. Weitz // Science. – 1999. – Vol. 283. – P. 209–212.

100. Wood T. A. A self-quenched defect glass in a colloid-nematic liquid crystal composite / T. A. Wood, J. S. Lintuvuori, A. B. Schofield, D. Marenduzzo, and W. C. K. Poon // Science. – 2011. – Vol. 334. – P. 79–83.

101. De Volder M. F. L. Carbon nanotubes: present and future commercial applications / M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart // Science. – 2013. – Vol. 339. – P. 535–539.

102. Schnorr J. M. Emerging applications of carbon nanotubes / J. M. Schnorr, T. M. Swager // Chem. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 646–657.

103. Wang X Controlled growth of well-aligned carbon nanotubes with large diameters / X. Wang, Y. Liu, D. Zhu // Chem Phys Lett. – 2001. – Vol. 340, № 5–6. – P. 419–424.

104. Smith B. W. Structural anisotropy of magnetically aligned single wall carbon nanotube films / B. W. Smith, Z. Benes, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, et al. // Appl. Phys. Lett.. – 2000. – Vol. 77, № 5. – P. 663–668.

105. Hertel T. Manipulation of individual carbon nanotubes and their interaction with surfaces / T. Hertel, R. Martel, P. Avouris // J. Phys. Chem. B. – 1998. – Vol. 102, № 6. – P. 910–915.

106. Zakri C. Phase behavior of nanotube suspensions: from attraction induced percolation to liquid crystalline phases / C. Zakri, P. Poulin // J. Mater. Chem. – 2006. Vol. 16. – P. 4095–4003.

107. Han T. H. Liquid crystalline peptide nanowires / T. H. Han, J. Kim, J. S. Park, C. B. Park, H. Ihee, S. O. Kim // Adv. Mater. – 2007. Vol. 19. – P. 3924–3931.

108. Kim J. E. Craphene oxide liquid crystals // J. E. Kim, T. H. Han, S. H. Lee, J. Y. Kim, C. W. Ahn, J. M. Yun, et al.. // Angew. Chem. Int. Ed.. – 2011. – Vol. 50. – P. 3043–3050.

109. Nakashima N. Soluble carbon nanotubes: fundamentals and applications / N. Nakashima // Int. J. Nanosci. – 2005. – Vol. 04, № 01. – P. 119–156.

110. Kuhnast M. Tailor-designed polyphilic promotors for stabilizing dispersions of carbon nanotubes in liquid crystals / M. Kuhnast, C. Tschierske, J. Lagerwall // Chem. Commun. – 2010. – Vol. 46. – P. 6989–6991.

111. Schymura S. Towards efficient dispersion of carbon nanotubes in thermotropic liquid crystals / S. Schymura, M. Kuhnast, V. Lutz, S. Jagiella, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, et al.. // Adv. Funct. Mater. – 2010. – Vol. 20, № 19. – P. 3350–3357.

112. 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.

113. Tohver V. Nanoparticle halos: a new colloid stabilization mechanism / V. Tohver, J. E. Smay, A. Braem, P. V. Braun, J. A. Lewis // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS). – 2007. – Vol. 104, № 8. – P. 2585–2590.

114. Sun D. Simple approach for preparation of epoxy hybrid nanocomposites based on carbon nanotubes and a model clay / D. Sun, C.-C. Chu, H.-J. Sue // Chem. Mater. – 2010. – Vo. 22, № 12. – P. 3773–3778.

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

116. Peeterbroeck S. Polymer-layered silicate-carbon nanotube nanocomposites: unique nanofiller synergistic effect / S. Peeterbroeck, M. Alexandre, J. B. Nagy, C. Pirlot, A. Fonseca, N. Moreau, et al.. // Compos. Sci. Technol. – 2004. – Vol. 64, № 15. – P. 2317–2323.

117. Liu L. Clay assisted dispersion of carbon nanotubes in conductive epoxy nanocomposites / L. Liu, J. C. Grunlan // Adv. Funct. Mater. – 2007. Vol. 17, № 14. – P. 2343–2348.

118. Zhang J. P. Synergistic effects of Na+-montmorillonite and multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of chitosan film / J. P. Zhang, A. Q. Wang. // eXPRESS. Polym. Lett. – 2000. – Vol. 3, № 5. – P. 302–308.

119. Bezrodna T. Effects of montmorillonite modification on optical properties of heterogeneous nematic liquid crystal–clay mineral nanocomposites // T. Bezrodna, I. Chashechnikova, L. Dolgov, G. Puchkovska, Y. Shaydyuk, N. Lebovka, et al.. // Liq. Cryst.. – 2005. - Vol. 32, № 8. – P. 1005–1012.

120. Hoshen J. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm / J. Hoshen & R. Kopelman // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 14. – P. 3438 – 3445.

121. Van Duijneveldt J. S. Large scale structures in liquid crystal/clay colloids / J. S. Van Duijneveldt, S. Klein, E. Leach, C. Pizzey, R. M. Richardson // J. Phys. Condens. Matter. – 2005. – Vol. 17, № 15. – P. 2255–2267.

122. Hensen E. Why clays swell / E. Hensen, B. Smit // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106, № 49. – P. 12664-12667.

123. Huang Y. Characterization of ionic empurities adsorbed onto a 5°SiOx alignment film / Y. Huang, A. Bhowmik, P. Bos // Jpn. J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 51. – P. 031701–031709.

124. Lebovka N. Microstructure and electrical conductivity of hybrid liquid crystalline composites including 5CB, carbon nanotubes and clay platelets / N. Lebovka, A. Goncharuk, T. Bezrodna, I. Chashechnikova, V. Nesprava // Liq. Cryst. – 2012. – Vol. 39, № 5. – P. 531–538.

125. Choy Tuck C. Effective Medium Theory:Principles and Applications / Tuck C. Choy // Oxford: Clarendon Press. – 1999. – P. 1 – 188.

126. Scalia G. Polarized Raman spectroscopy study of SWCNT orientational order in an aligning liquid crystalline matrix / G. Scalia, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, F. Giesselmann, S. Roth // AIP Conf. Proc. – 2005. – Vol. 786. – P. 114 – 117.

127. Scalia G. Spontaneous macroscopic carbon nanotube alignment via colloidal suspension in hexagonal columnar lyotropic liquid crystals / G. Scalia, C. von Buehler, C. Haegele, S. Roth, F. Giesselmann, J. P. F. Lagerwall // Soft Matter. – 2008. – Vol. 4, № 3. – P. 570 – 576.

128. Dresselhaus M. S. Raman spectroscopy of carbon nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. R. Jorio // Phys. Rep. – 2005. – Vol. 409, № 2, 47 – 99.

129. Tsai T.-Y. Electro-optical properties of a twisted nematic-montmorillonite-clay nanocomposite / T.-Y. Tsai, Y.-P. Huang, H.-Y. Chen, W. Lee, Y.-M. Chang, W.-K. Chin // Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16, № 8. – P. 1053 – 1058.

130. Hoffmann R. Homo Citans and Carbon Allotropes: For an Ethics of Citation/ R. Hoffmann, A. Kabanov, A. Golov, D. Proserpio // Angewandte Chemie. – 2016. – Vol. 55, №37. –P. 10962–10976.

131. Lee W. Experimental studies of diffraction by photoinduced permanent gratings in nanotube-doped liquid crystals / W. Lee and Y.-L. Wang // J. Phys. D. – 2002. – Vol. 35. – P. 850.

132. Kim Gun Yeup Orientational order parameter and rotational viscosity in C_{60} doped E7 nematic liquid crystal /Gun Yeup Kim, Chong Hoon Kwak //Optics Communications. – 2011. – Vol. 284, № 21. – P. 5157-5163.

133. Williams O. A. Nanocrystalline diamond / O. A. Williams // Diamond & Related Materials. - 2011. – Vol. 20. – P. 621–640.

134. Iakoubovskii K. Structure and defects of detonation synthesis nanodiamond / K. Iakoubovskii, M. V. Baidakova, B. H. Wouters, A. Stesmans, G. J. Adriaenssens, A. Ya. Vul, P. J. Grobet // Diamond and Related Materials. – 2000. – Vol. 9, № 3-6. – P. 861-865.

135. Batsanov Stepan S. Giant dielectric permittivity of detonation-produced nanodiamond is caused by water / Stepan S. Batsanov, Sergei M. Gavrilkin, Andrei S. Batsanov, Konstantin B. Poyarkov, Inna I. Kulakova, David W. Johnson and Budhika G. Mendis // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. –P. 11166-11172.

136. Ji Shengfu FTIR study of the adsorption of water on ultradispersed diamond powder surface /Shengfu Ji, Tianlai Jiang, Kang Xu, Shuben Li // Appl. Surf. Sci. – 1998. – Vol. 133, № 4. – P. 231-238.

137. Maier F. Origin of Surface Conductivity in Diamond / F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85, № 16, 3472 -3475.

138. Batsanov S. S. Orientation of water molecules by the diamond surface / S. S. Batsanov,K. B. Poyarkov,S. M. Gavrilkin,E. V. Lesnikov,V. R. Schlegel //Russian Journal of Physical Chemistry. – 2011. – Vol. 8, №4. – P. 794-797.

139. Sokolina G. A. Effect of water adsorption on electrical conductivity and permittivity of diamond nanopowders / G. A. Sokolina, S. A. Denisov, O. A. Kiseleva, B. V. Spitsyn // Joint International Conference, Advanced Carbon Nanostructures (ACN'2011), Nanodiamonds, St. Petersburg, Russia. – 2011. – P 3.37. – P. 198.

140. Chen Pei-Shiang Effect of insulating-nanoparticles addition on ion current and voltage-holding ratio in nematic liquid crystal cells / Pei-Shiang Chen, Chiu-Chung Huang, Yung-Wei Liu, and Chih-Yu Chao // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 211111/1-3.

141. Lapanik Valeri Influence of the size and the attached organic tail of modified detonation nanodiamond on the physical properties of liquid crystals / Valeri Lapanik, Anatoliy Lugouskiy, Sergei Timofeevand Wolfgang Haase // Liquid Crystals. – 2014. – Vol. 41, № 9. – P. 1332–1338.

142. Zhang Tianyi CdS-Nanoparticle-Doped Liquid Crystal Displays Showing Low Threshold Voltage / Tianyi Zhang, Chengmei Zhong and Jun Xu // Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 48, № 5R. – P. 055002.

143. Chen Wei-Ting Effect of Doped Insulating Nanoparticles on the Electro-Optical Characteristics of Nematic Liquid Crystals / Wei-Ting Chen, Pei-Shiang Chen and Chih-Yu Chao // Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 48, № 1R. – P. 015006.

144. Lee W. Recovery of the electrically resistive properties of a degraded liquid crystals / W. Lee, C.-T. Wang, and C.-H. Lin // Displays. – 2010. – Vol. 31, №3. – P. 160-163.

145. Huang Yi The effect of salt on ion adsorption on a SiOx alignment film and reduced conductivity of a liquid crystal host / Yi Huang, Achintya Bhowmik, and Philip J. Bos // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111, № 2. – P. 024501/1-6.

146. Landstrass M. I. Resistivity of chemical vapor deposited diamond films / M. I. Landstrass, K. V. Ravi // Appl. Phys. Lett. – 1989. – Vol. 55, № 10. – P. 975-977.

147. Gao Xingyu Water-Induced Negative Electron Affinity on Diamond (100) / Xingyu Gao, Lei Liu, Dongchen Qi, Shi Chen, and A. T. S. Wee // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, №7. – P. 2487-2491.

148. Struck L. M. Interaction of hydrogen and water with diamond (100): Infrared spectroscopy / L. M. Struck, and M. P. D'Evelyn // J. Vac. Sci. Technol. A – 1993. – Vol. 11. – P. 1992-1997.

149. Williams O. A. Surface conductivity on hydrogen terminated diamond / O. A. Williams and R. B. Jackman// Semicond. Sci. Technol. – 2003. – Vol. 18. – S34–S40.

150. 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. – Vol. 69, №12. – P. 125338/1-8.

151. Sommer Andrei P. Surface Conductivity on Hydrogen-Terminated Nanocrystalline Diamond: Implication of Ordered Water Layers / Andrei P. Sommer, Dan Zhu, and Kai Brühne // Crystal Growth & Design. – 2007. – Vol. 7, № 11. –P. 2298.

152. Gavrilkin S. M. Dielectric properties of diamond powder / S. M. Gavrilkin, K. B. Poyarkov, B. V. Matseevich, S. S. Batsanov // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45, № 9. – P. 980-981.

153. Kravchuk R. Filling initiated ion transport processes in liquid crystal cell / R. Kravchuk, O. Koval'chuk and O. Yaroshchuk // Mol. Cryst. Liq. Cryst.. – 2002. - Vol. 384, № 1. – P. 111–119.

154. Reznikov Yurii Ferroelectric nematic suspension / Yurii Reznikov, Olexander Buchnev, and Olexander Tereshchenko // Appl. Phys. Lett.. – 2003. – Vol. 82, № 12. –P. 1917.

155. Reshetnyak V. Y. Freedericksz transition threshold in nematic liquid crystals filled with ferroelectric nano-particles / V. Y. Reshetnyak, S. M. Shelestiuk, T. J. Sluckin // Mol. Cryst. Liq. Cryst.. – 2006. – Vol. 454, №1. – P. 201–206.

156. Buchnev O. Enhanced Dielectric Response of Liquid Crystal Ferroelectric Suspension / O. Buchnev, E. Ouskova, Yu. Reznikov, V. Reshetnyak, H. Kresse & A. Grabar // Mol. Cryst. Liq. Cryst.. – 2004. – Vol. 422, №1. – P. 47–55.

157. Batsanov S. S. Orientational polarization of molecular liquids in contact with diamond crystals / S. S. Batsanov, K. B. Poyarkov, S. M. Gavrilkin // JETP Letters. – 2008. – Vol. 88, № 9. – P. 595–596.