

УДК 544.252.22

Е. А. Коншина, Д. П. Щербинин, Е. О. Гавриш, И. Ф. Галин, М. А. Курочкина

СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ CdSe/ZnS

Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики
Кронверкский пр., 49, 197101 Санкт-Петербург, Россия. E-mail: eakonshina@mail.ru

В статье приводятся экспериментальные результаты исследования суспензий нематических жидких кристаллов (НЖК) на основе алкилцианобифенилов с положительной диэлектрической анизотропией, допированных полупроводниковыми квантовыми точками (КТ) CdSe/ZnS типа ядро-оболочка, с размерами ядра 3,5 нм и 5 нм. Показана модификация компонентов диэлектрических проницаемостей НЖК в зависимости от концентрации наночастиц. Увеличение концентрации КТ сопровождается повышением проводимости суспензий для частот менее 1 кГц. Диэлектрическая анизотропия суспензий с концентраций КТ не более 0,3 вес. % слабо отклонялась от ее значения для НЖК в интервале частот от 1 до 10 кГц. Обнаружено, что вращательная вязкость суспензии, содержащей 10 вес. % КТ, увеличилась в 2,5 раза одновременно с повышением плотности ионов. Исследование динамических характеристик показало, что время оптического отклика уменьшалось в 1,5 раза с увеличением концентрации КТ до 0,15 вес. % по сравнению с исходным НЖК. Продемонстрировано тушение интенсивности люминесценции НЖК в зависимости от концентрации и размера КТ, а также управление интенсивностью люминесценции КТ в гомогенно-ориентированном слое НЖК путем приложения электрического поля.

Ключевые слова: нематический жидкий кристалл, квантовые точки, диэлектрические спектры, диэлектрическая анизотропия, коэффициент упругости, вращательная вязкость, динамические характеристики, люминесценция.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.3.64

E. A. Konshina, D. P. Shcherbinin, E. O. Gavrish, I. F. Galin, M. A. Kurochkina

PROPERTIES OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS DOPED WITH CdSe/ZnS SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES

National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics
Kronverkskii pr., 49, 197101 St. Petersburg, Russia. E-mail: eakonshina@mail.ru

The experimental results on the study of nematic liquid crystals (NLC) suspensions based on alkylcyanobiphenyl with positive dielectric anisotropy and doped with the semiconductor quantum dots (QDs) CdSe / ZnS of the core-shell type with the core size of 3,5 and 5 nm are presented. A modification of the dielectric permittivity components of the NLC depending on the nanoparticles concentration is shown. Increasing of the QDs concentration is accompanied by an increase in the conductivity of the suspensions for the frequencies below 1 kHz. Dielectric anisotropy of the suspensions with QDs concentrations less than 0,3 wt. % slightly deviated from its value for the NLC in the frequency range from 1 to 10 kHz. It has been found that the rotational viscosity of the suspension containing 10 wt. % of QDs increased by 2,5 times simultaneously with the ion density increasing. Examination of dynamic characteristics showed that the optical response time decreased 1,5 times with increasing of the QDs concentrations to 0,15 wt. % compared with the initial NLC. The quenching of the

luminescence intensity of the NLC, depending on the concentration and the size of the QDs is demonstrated. As well as the management of the QDs luminescence intensity in the homogeneously oriented NLC layer by application of an electric field is shown.

Key words: *nematic liquid crystal, quantum dots, dielectric spectra, dielectric anisotropy, elastic coefficient, rotational viscosity, dynamic characteristics, luminescence.*

Введение

Разработкой композитных материалов на основе жидкокристаллических сред, допированных наночастицами, и изучением их свойств активно занимаются в последнее время. Новые жидкокристаллические системы с уникальными свойствами создаются с целью совершенствования ЖК-устройств, изучения их свойств и расширения знаний об особенностях нанокompозитных сред. Для их практического использования необходимо исследовать изменение свойств ЖК в зависимости от размеров и концентрации, химического состава и структурных особенностей наночастиц, а также выяснить механизмы, вызывающие эти изменения. Интерес к композитным средам на основе ЖК связан, в первую очередь, с их научным и техническим потенциалом [1]. Была показана возможность электроуправляемого рассеяния наночастицами в ЖК-матрице [2], создания электроуправляемых переключателей [3] и плазмонных цветофильтров с подстройкой цвета в зависимости от приложенного напряжения [4], улучшения динамических [5] и электрических [6] характеристик ЖК-сред для дисплеев, а также создания 3D экранов [7].

Свойства ЖК-матрицы могут существенно изменяться в зависимости от свойств материала наночастиц и их особенностей. Полупроводниковые квантовые точки (КТ) обладают уникальными оптическими свойствами благодаря кванто-размерному эффекту. Средний размер КТ можно рассчитать, если известна длина волны максимума спектра поглощения. Разброс КТ по размерам в ансамбле наночастиц можно оценить по уширению полосы люминесценции [8]. Относительная простота синтеза и малый разброс по размерам является преимуществом использования КТ для допирования ЖК [9]. Было показано, что добавление КТ в НЖК понижает пороговое напряжение эффекта Фредерикса [10–12] и коэффициент упругости ЖК [10], а также увеличивается вязкость в результате самоорганизации наночастиц [13]. Вместе с тем добавление наночастиц в ЖК может вызывать изменение характера ориентации в результате

вариации начального угла наклона директора [6], уменьшение фазовой задержки [11], а также ускорение оптического отклика ЖК с увеличением их концентрации [5]. Добавление полупроводниковых КТ позволяет варьировать диэлектрические свойства жидких кристаллов в зависимости от размера и концентрации наночастиц [14, 15].

Основной задачей исследований, проводимых в этой работе, было изучение физических свойств суспензий на основе алкилцианоанилинов с положительной диэлектрической анизотропией, допированных полупроводниковыми квантовыми точками CdSe/ZnS типа ядро-оболочка с размерами ядра 3,5 нм и 5 нм и влияния размеров и содержания наночастиц на изменение диэлектрических, вязкоупругих, динамических и люминесцентных свойств этой среды, а также корреляции этих свойств с электрооптическими характеристиками ЖК-устройств.

1. Изменение диэлектрических и упругих свойств НЖК в зависимости от содержания в нем КТ

На диэлектрические свойства жидкокристаллических материалов влияют структурные факторы: величина и положение дипольного момента молекул, отношение продольного и поперечного их размера, длина, гибкость и жесткость или внутренняя свобода вращения молекулярного ядра. Важны также типы механизмов молекулярных взаимодействий в ЖК-фазе и термодинамические условия. Добавление наночастиц оказывает существенное влияние на диэлектрические свойства НЖК. При добавлении в НЖК небольшого количества ферроэлектрических наночастиц $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ статическая диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая анизотропия суспензии увеличилась в два раза. При этом наблюдалось уменьшение частоты релаксации, соответствующей повороту молекул ЖК вокруг своих коротких осей, и увеличение амплитуды и ширины полос поглощения. Это объясняется сильным взаимодействием между молекулами ЖК и частицами, вызванным большим дипольным моментом и поляризуемостью последних [16].

Снижение частоты релаксации НЖК было обнаружено при добавлении наночастиц золота и увеличение их вращательной вязкости [17]. Добавление наночастиц алмаза увеличивало диэлектрическую проницаемость и изменяло электропроводность ЖК. Это объясняли адсорбцией и десорбцией ионов поверхностью наночастиц и переносом ими ионов [18]. Напротив, добавление углеродных нанотрубок с высокой проводимостью привели к резкому снижению диэлектрической проницаемости в области низких частот ($<10^2$ Гц), что вызвано захватом ионных примесей [19]. НЖК, допированные наночастицами диоксида титана, имели низкую концентрацию ионов, коэффициент диффузии и энергию активации [20]. Добавление небольшого количества полупроводниковых наночастиц ZnO уменьшало диэлектрическую проницаемость НЖК в области низких частот [21]. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что диэлектрические и упругие свойства НЖК, допированного наночастицами, зависят от материала, структуры и концентрации наночастиц, а также их совместимости с молекулами НЖК и взаимодействия с ионами примеси.

Мы проводили исследования диэлектрических свойств суспензий НЖК с полупроводниковыми КТ CdSe/ZnS с помощью метода диэлектрической спектроскопии. Диэлектрическая спектроскопия является одним из наиболее подходящих методов для измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в НЖК с высокой точностью и чувствительностью [22–24].

Для приготовления суспензий жидкого кристалла с КТ использовали ЖК-1289 (НИОПИК, Москва) на основе алкилцианобифенилов с температурой межфазового перехода 62°C и гидрофобные сферические квантовые точки типа ядро/оболочка CdSe/ZnS, (БГУ, Минск). Нанокристаллы CdSe/ZnS имели ядро диаметром 5 нм CdSe и оболочку ZnS, толщиной около двух монослоев. Поверхность CdSe/ZnS квантовых точек была покрыта слоем поверхностно-активных молекул триоктилфосфин оксида (ТОРО). Суспензии получали путем добавления сухих навесок КТ в нематическую мезофазу и перемешиванием в ультразвуковой ванне в течение 10 часов, что позволяло получить однородное распределение наночастиц. Концентрацию КТ варьировали от 0,05 до 0,3 вес. %.

Спектры диэлектрической проницаемости измерялись с помощью специальной титановой ячейки толщиной 250 мкм при наложении на нее ориентирующего магнитного поля $4 \cdot 10^5$ А/м и напряжении электрического поля на ее обкладках, равном 1 В. Спектры параллельной составляющей диэлектрической проницаемости и потерь измерялись при направлении вектора электрического поля вдоль линий магнитного поля, а перпендикулярной составляющей – поперек линий поля. Значения действительной части диэлектрической проницаемости ε' определялись по результатам измерения емкости ячейки с помощью измерителя LCR HiTester (НПОКИ 3532-50) в диапазоне от 100 Гц до 6,5 МГц и рассчитывались, как отношение емкости заполненной ячейки $C_{fullcell}$ к емкости пустой ячейки $C_{emptycell}$ с учетом емкости монтажных проводов C_{pc} :

$$\varepsilon'(f) = \frac{C_{fullcell}(f) - C_{pc}(f)}{C_{emptycell}(f)}. \quad (1)$$

Для расчета емкости проводов использовали бензол, как вещество с известными свойствами. Мнимую составляющую получали из измерений тангенса угла диэлектрических потерь δ

$$\varepsilon''(f) = \varepsilon'(f) \cdot \tan \delta(f). \quad (2)$$

Дипольный момент молекул ЖК из серии алкилцианобифенилов (*n*-CB) обусловлен $C \equiv N$ группой, расположенной с одной стороны жесткого молекулярного остова, в то время как подвижные алкильные группы находятся с другой стороны остова. При этом жесткий остов молекул ЖК состоит из двух соединенных вдоль одной оси фенильных колец, плоскости которых развернуты друг относительно друга на некоторый угол [25].

Спектры действительных частей параллельной ε'_{\parallel} и перпендикулярной ε'_{\perp} составляющих диэлектрической проницаемости исходного НЖК, а также его суспензий с разной концентрацией КТ приведены на рис. 1. В спектре параллельной составляющей (рис. 1, а) можно выделить три интервала частот. Низкочастотный интервал **I** – ниже 1 кГц, дисперсия в котором связана с проводимостью среды. Интервал **II** от 1 до 10 кГц, в котором диэлектрические свойства среды практически не изменяются и высокочастотный интервал **III** – выше 10 кГц, изменение диэлектрических свойств в котором связано с потерями, вызванными релаксационными процессами. В спектре ε'_{\perp} (рис. 1, б) дисперсия ориентационной поляризации обычно лежит в более высокочастотной области спектра.

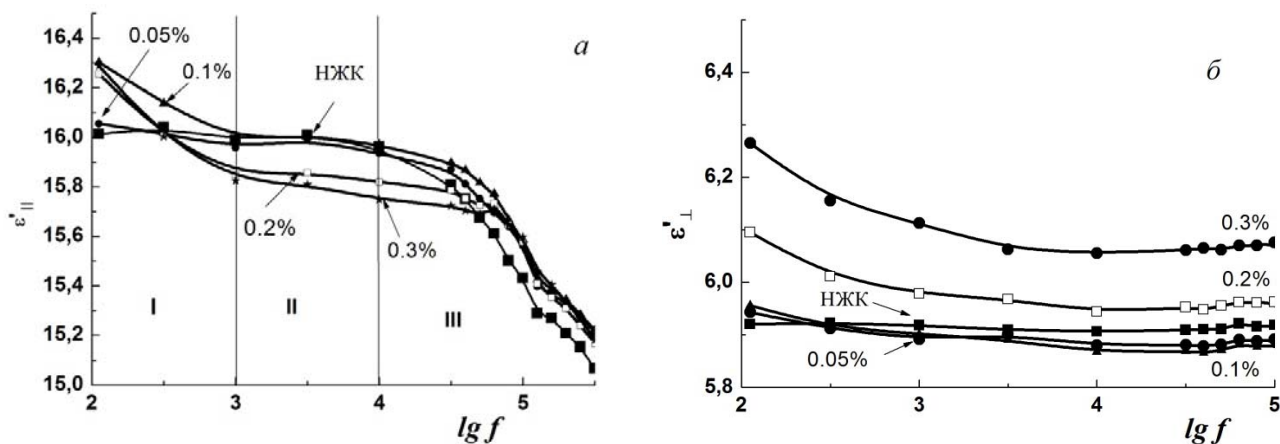


Рис. 1. Дисперсия параллельной (а) и перпендикулярной (б) составляющих действительной части диэлектрической проницаемости НЖК и его суспензий в зависимости от концентрации КТ CdSe/ZnS с диаметром ядра 5 нм

Нами наблюдался сдвиг максимума в высокочастотной интервале III (рис. 1, а) спектра параллельной составляющей мнимой части диэлектрических потерь и увеличение значений параллельной и перпендикулярной составляющих мнимых частей диэлектрической проницаемости в низкочастотном интервале II (рис. 1, а) при

увеличении концентрации КТ CdSe/ZnS. На рис. 2 показана дисперсия параллельной составляющей мнимой части диэлектрических потерь в высокочастотном интервале спектра. Пик, связанный с вращательной релаксацией молекул, сдвигался к высоким частотам с увеличением концентрации КТ (рис. 2).

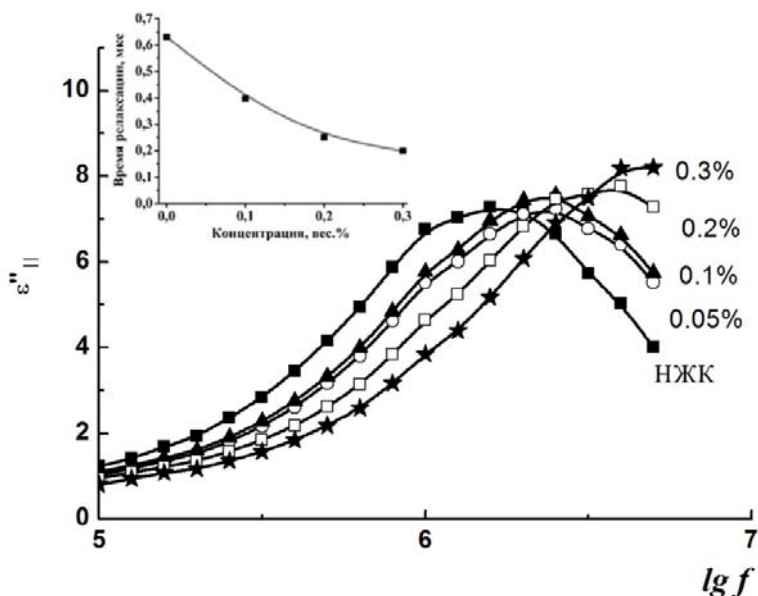


Рис. 2. Дисперсия параллельной составляющей мнимой части диэлектрических потерь в области высоких частот и соответствующее изменение времени дебаевской релаксации (вставка) в зависимости от концентрации КТ CdSe/ZnS с диаметром ядра 5 нм

Сдвиг максимума в спектре потерь свидетельствует об изменении структуры ЖК-матрицы при увеличении концентрации КТ и уменьшении времени релаксации Дебая согласно уравнению $\tau_D = 1/2\pi f_D$, где f_D – частота релаксации. Изменение времени дебаевской релаксации в зависимости от концентрации КТ, показанное на рис. 2 (вставка), возможно при увеличении свободы вращения молекул вдоль короткой оси и ранее наблюдалось с повышением температуры [26]. Из чего можно заключить, что присутствие КТ влияет на свободу вращения молекул НЖК вдоль короткой оси. Это может быть обусловлено локальным нарушением порядка в НЖК-матрице вблизи КТ, что снижает барьер для вращения

молекул относительно их короткой оси и приводит к сдвигу частоты релаксации в диэлектрических спектрах к более высоким частотам.

Значения параллельной и перпендикулярной составляющих мнимых частей диэлектрической проницаемости на частоте 100 Гц (рис. 3) повышались с увеличением концентрации КТ и затем понижались с увеличением частоты до 1 кГц. Величина потерь для параллельной составляющей (рис. 3, а) выше, чем для перпендикулярной (рис. 3, б), что связано с анизотропией проводимости НЖК. Движение ионных примесей в ЖК вдоль директора происходит легче по сравнению с их движением поперек его [27].

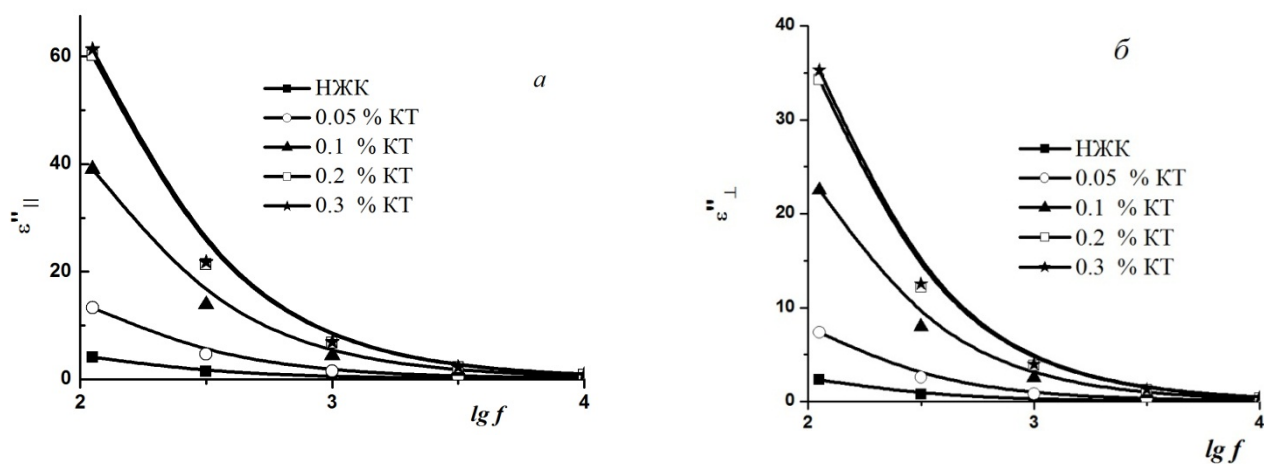


Рис. 3. Дисперсия параллельной (а) и перпендикулярной (б) составляющих мнимой части диэлектрической проницаемости в области низких частот для исходного НЖК и его суспензий в зависимости от концентрации КТ CdSe/ZnS с диаметром ядра 5 нм

Дисперсия диэлектрической анизотропии исходного НЖК и его суспензии с различными концентрациями КТ показана на рис. 4. Когда концентрация КТ менее 0,1 вес. % спектры суспензий совпадают со спектром диэлектрической анизотропии исходного НЖК в области частот 10^3 – 10^4 Гц. Отклонения спектров суспензий вызвано увеличением потерь на проводимость и ориентационную релаксацию с повышением концентрации КТ в НЖК. Изменение $\Delta\epsilon$ не превышало 4 % в этой области для суспензий с концентрацией 0,3 вес. %.

Мы оценили изменение коэффициента упругости K_{11} для поперечной деформации дирек-

тора НЖК в зависимости от концентрации КТ, используя известную формулу для порогового напряжения эффекта Фредерикса $U_{th} = \pi\sqrt{K_{11}}/\sqrt{\epsilon_0\Delta\epsilon}$.

Для определения порогового напряжения использовались экспериментальные зависимости емкости ЖК и его суспензий, полученные с помощью измерителя LCR HiTester в интервале напряжений от 0 до 5 В и частоте 5 кГц, при которых в диэлектрических спектрах были наименьшие потери при температуре около 25 °С (рис. 4). С увеличением концентрации КТ коэффициент упругости НЖК понижался в соответствии со снижением порогового напряжения (рис. 5).

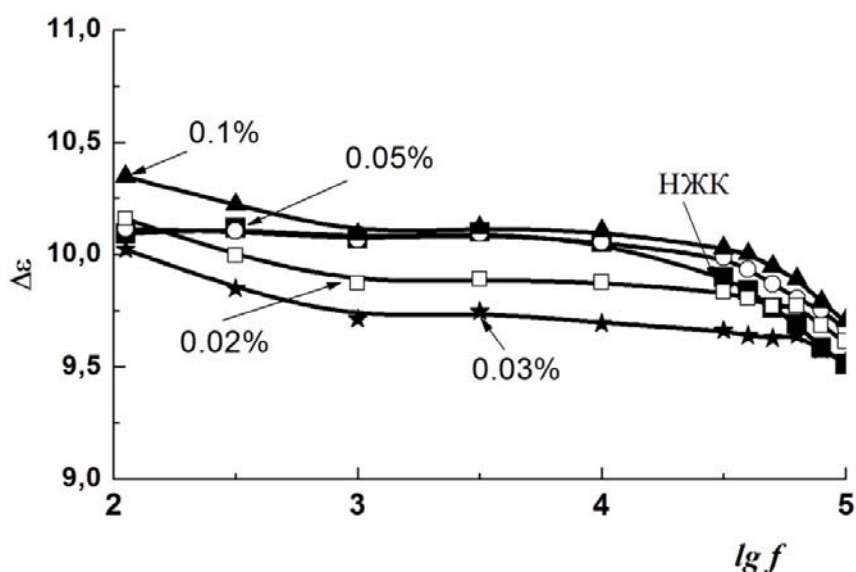


Рис. 4. Дисперсия диэлектрической анизотропии исходного НЖК и его суспензий в зависимости от концентрации с КТ CdSe/ZnS с диаметром ядра 5 нм

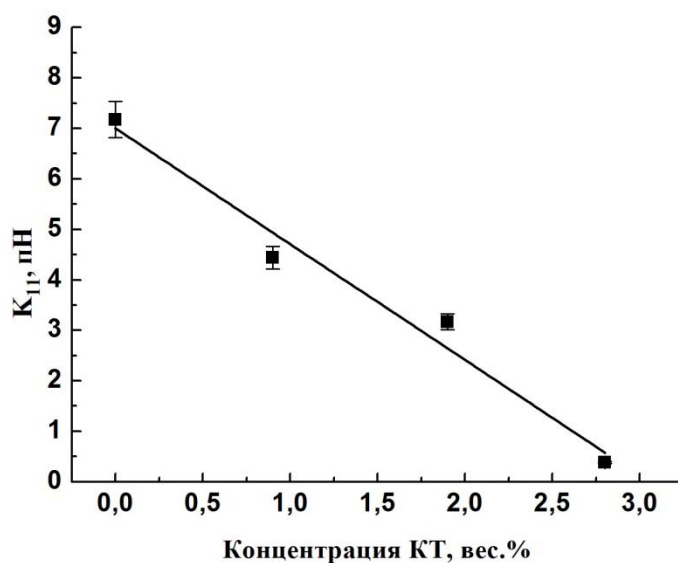


Рис. 5. Изменение коэффициента упругости K_{11} в зависимости от концентрации КТ CdSe/ZnS в НЖК при температуре 25 °С

Снижение порогового напряжения в твист-ячейках в результате допирования НЖК-наночастицами MgO и SiO₂ объясняли уменьшением значений упругих констант и диэлектрической анизотропии [28]. Уменьшение порогового напряжения НЖК при добавлении наночастиц

Si₃N₄, ZnO, TiO₂ с диаметром 25–35 нм объясняли захватом ионов наночастицами в результате кулоновских сил [6]. Понижение K_{11} (рис. 5) свидетельствует об ослаблении межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий между молекулами НЖК в присутствии КТ CdSe/ZnS.

2. Изменение вращательной вязкости НЖК при добавлении КТ

Исследования вращательной динамической вязкости проводились с НЖК 5СВ (фирмы Sigma-Aldrich) и его суспензией с КТ CdSe/ZnS с диаметром ядра 3,5 нм и концентрацией 10 вес. %, которая перемешивалась в течение 5 часов перед заполнением ячейки. Плоскопараллельные ячейки с фиксированным зазором, собирались из двух стеклянных подложек, на поверхность которых были нанесены слои прозрачного проводящего электрода на основе оксидов индия и олова (ИТО). В качестве ориентирующего слоя использовали полиимид, который наносили центрифугированием на поверхность ИТО, затем отжигали при 180 °С и натирали в одном направлении для создания гомогенной ориентации НЖК. Толщина зазора контролировалась путем измерения емкости ячеек и составляла $23,85 \pm 0,05$ мкм.

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

Углы преднаклона директора исходного НЖК и его суспензии с КТ, которые оценивались по максимальному значению фазовой задержки [29], составляли 3,5° и 12,3°, соответственно. Диэлектрическую анизотропию определяли из зависимости емкости ЖК-ячеек от приложенного напряжения [30, 31]. Диэлектрическая анизотропия суспензии НЖК с 10 вес. % КТ была ниже, чем у исходного НЖК и соответствовала ~10,7 [31].

Когда на ЖК-ячейку подается постоянный импульс с напряжением, превышающим пороговое напряжение, через нее течет ток смещения, связанный с переориентацией диполей. Без учета тока дрейфа ионных зарядов, флексоэлектрического эффекта и обратного потока, ток переориентации молекул выражается формулой [32]:

$$I(t) = AE \frac{\partial \varepsilon(\theta(t))}{\partial t} = AE \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_0 (\varepsilon_{\perp} + \Delta \varepsilon \cos^2 \theta(t))], \quad (3)$$

где A – площадь ЖК-слоя, E – напряженность электрического поля, приложенного к ЖК-слою, ε_0 – диэлектрическая постоянная, $\Delta \varepsilon$ – диэлектрическая анизотропия, ε_{\perp} – перпендикулярная составляющая диэлектрической проницаемости, t – время, θ – угол между директором и плоскостью электрода. Когда угол $\theta = 45^\circ$, ток достигает своего максимума [30]

$$I_p = \frac{A(\Delta \varepsilon \varepsilon_0)U^3}{\gamma d^3}, \quad (4)$$

где U – приложенное напряжение, d – толщина ЖК-слоя, γ – вращательная динамическая вязкость. В момент времени t_p ток смещения будет максимальным согласно формуле:

$$t_p = \left[\frac{\gamma d^2 (-\ln(\tan \theta_p))}{\Delta \varepsilon \varepsilon_0} \right] \frac{1}{U^2}, \quad (5)$$

где θ_p – угол преднаклона директора НЖК. Время t_p зависит от вращательной вязкости среды. Зная угол θ_p и диэлектрическую анизотропию, можно оценить вращательную вязкость НЖК по току смещения, определив время пика для нескольких амплитуд напряжения. На рисунке 6 показаны осциллограммы электрического отклика ячейки, заполненной НЖК 5СВ при приложении импульсов напряжения с разной амплитудой.

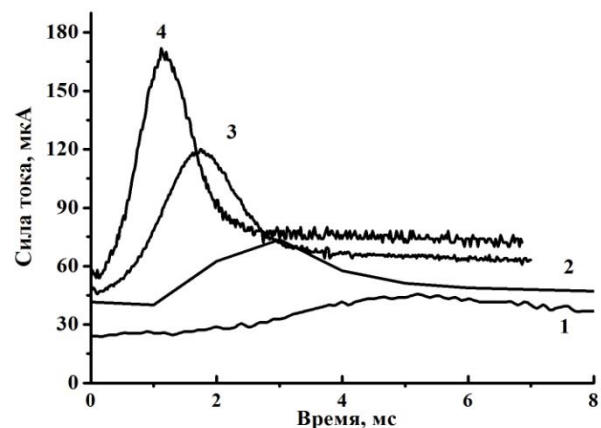


Рис. 6. Осциллограммы электрического отклика ячейки с НЖК 5СВ при приложении прямоугольных импульсов с амплитудой: 1 – 15 В, 2 – 20 В, 3 – 25 В и 4 – 30 В

Динамическую вращательную вязкость рассчитывали из зависимости времени пика от квадрата обратного напряжения, приложенного к ЖК-ячейке. Как видно из формулы (5), такую зависимость можно аппроксимировать прямой вида $y = kx$, где y – это время пика, $x=1/V^2$, k – коэффициент, зависящий от параметров НЖК, приведенных в формуле (5). На рис. 7 показаны зависимости времени пика электрического отклика от квадрата обратного напряжения, полученные аппроксимацией расчетных значений с использованием программы OriginPro 8.

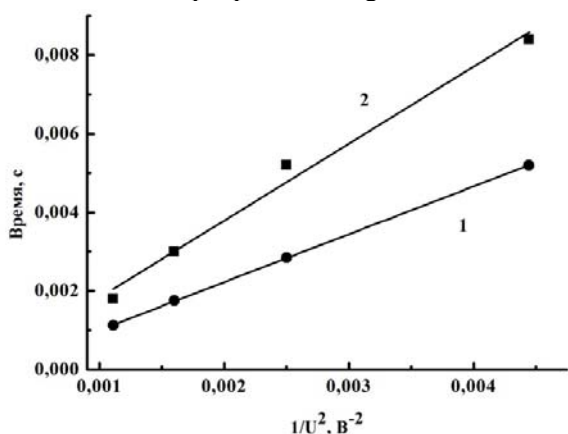


Рис. 7. Зависимости времени пика электрического отклика от квадрата обратного напряжения, приложенного к ЖК-ячейкам с НЖК 5СВ (1) и его суспензии с 10 вес. % КТ CdSe/ZnS (2)

Коэффициенты k составили $1,2203 \pm 0,0070$ для НЖК и $1,95953 \pm 0,1466$ для суспензии НЖК с КТ. Расчет эффективной вращательной вязкости по формуле (5) показал, что для НЖК она была равна 86 мПа с. В результате добавления 10 вес. % КТ вязкость НЖК увеличилась в 2,5 раза до 222 мПа с. Изменение вязкости суспензии с КТ сопровождалось увеличением свободных носителей заряда. На рис. 8 приведены осциллограммы токов диффузии для ячеек с НЖК (а) и его суспензией с КТ (б).

Отрицательные значения ионного тока на осциллограммах связаны с тем, что направление тока диффузии заряда после снятия напряжения противоположно направлению тока дрейфа при приложении напряжения. Как известно в результате диссоциации примесей или отдельных компонентов в жидкокристаллической смеси могут образовываться ионы обоих знаков. Процесс диссоциации и рекомбинации в объеме жидкого кристалла ионов находится в равновесии, так что

плотность положительных и отрицательных зарядов в нем постоянна [33]. По изменению токов диффузии можно заключить, что добавление КТ в НЖК привело к значительному замедлению стекания заряда (рис. 8, кривая б).

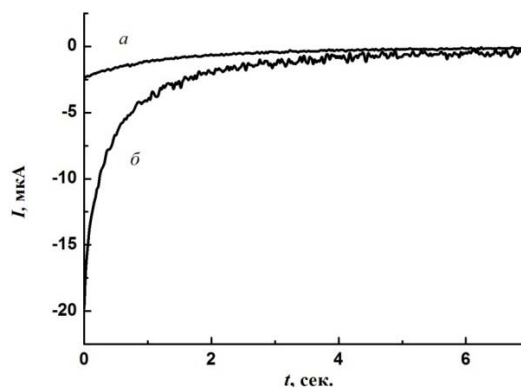


Рис. 8. Осциллограмма стекания заряда в ЖК-ячейках с НЖК (а) и его суспензией с 10 вес. % КТ CdSe/ZnS (б) после снятия прямоугольного импульса напряжения амплитудой 20 В и длительностью 300 мс

В процессе диффузии участвуют заряды, образовавшиеся при приложении импульса электрического поля. Эффективную плотность свободных носителей заряда можно оценить по формуле [34]:

$$c_i = \frac{1}{eAd} \int_0^{t_s} I(t) dt, \quad (6)$$

Эффективная плотность ионов увеличилась приблизительно в три раза в результате добавления 10 вес. % КТ CdSe/ZnS в НЖК [31]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавление в НЖК КТ в этой концентрации сопровождается увеличением вращательной вязкости и ионных примесей. Оптимизация концентрации КТ позволит избежать негативного влияния их присутствия на ионные токи в НЖК.

3. Влияние допирования на динамические характеристики ЖК-ячеек

Для практического использования композитных материалов на основе НЖК с наночастицами особенно важно изучить их влияние на функциональные характеристики ЖК-устройств и особенно динамику процесса переключения оптического сигнала в результате переориентации молекул НЖК. Допирование 5СВ наночастицами

CdS со средним размером 3–5 нм и концентрацией 0,1 и 0,2 % приводило к уменьшению параметра ориентационного порядка и времени оптического отклика твист-ячеек, но и увеличению времени релаксации ЖК [5].

Мы исследовали динамику отклика и релаксации НЖК с положительной диэлектрической анизотропией в зависимости от концентрации полупроводниковых КТ CdSe/ZnS и влияние на время включения формы сигнала переменного электрического поля, прикладываемого к ЖК-ячейкам.

Для исследования электрооптических характеристик использовался ЖК-1282 (НИОПИК) с оптической анизотропией $\Delta n = 0,17$ на длине

волны 632,8 нм и $\Delta \epsilon = 9,9$ на частоте 1 кГц и его суспензии с КТ CdSe/ZnS размером 3,5 нм с тремя концентрациями 0,05; 0,1 и 0,15 вес. %. Время перемешивания перед заполнением ячеек суспензией НЖК с КТ было около 1,5 часа. Все исследования проводились на плоскопараллельных ячейках с фиксированным зазором, состоящих из двух стеклянных подложек с прозрачным проводящим ITO электродом и натертым полиимидным слоем для создания гомогенной ориентации ЖК. Толщина зазора ЖК-ячеек была около 13 мкм (табл.). Ориентации суспензий в антипараллельно собранных ячейках была гомогенной, как показали исследования с помощью поляризационного микроскопа.

Характеристики ЖК-ячеек с разной концентрацией КТ CdSe/ZnS

№ ячейки	Концентрация КТ, вес. %	Толщина, мкм	$\Delta\Phi$, π	θ_p , град.
1	0,05	13,2	5,9	21
2	0,1	13,7	5,4	28
3	0,15	13,6	5,2	29

Электрооптические характеристики ЖК-ячеек исследовались с использованием классической оптической схемы. Ячейка с ЖК размещалась между двумя скрещенными поляризаторами. В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазерный светодиод с длиной волны 0,65 мкм. Многокомпонентная система управления на основе LTR34 применялась для управления параметрами электрического поля. Модульная многоканальная компьютеризированная система, предназначенная для автоматического ввода/вывода и обработки аналоговых и цифровых данных и управления откликом ЖК-устройств, включала в себя базовый блок установки модулей и специализированные съемные блоки-модули для выполнения необходимых задач, в том числе ЦАП, блок усилителя, а также компьютер. С помощью этой системы можно варьировать параметры электрических полей, такие как: форма колебаний, длительность, частоту заполнения, амплитуду, полярность, количество сигналов и промежутки времени между сигналами, а также последовательность подачи пакетов сигналов постоянного и переменного напряжения на ячейку [35].

Измерения динамики ЖК-ячеек проводились при приложении переменного электрического поля в форме двухполярного и однополярных прямоугольных импульсов с амплитудой напряжения 30 В и частотами в интервале 1–8 кГц. Однополярный прямоугольный импульс отличается от двухполярного чередованием периодов, в которых к слою ЖК прикладывается напряжение одного знака с периодом той же длительности, но с нулевым потенциалом [36]. Интенсивность модулированного оптического сигнала в зависимости от приложенного напряжения, а также временные зависимости оптического отклика и релаксации регистрировались с помощью специальной компьютерной программы для тестирования ЖК-ячеек [37]. Все измерения проводились при комнатной температуре. Результаты расчета фазовой задержки ($\Delta\Phi$) на длине волны 0,65 мкм и начального угла наклона в ячейках (θ_p), рассчитанного по ее максимальному значению, при увеличении концентрации КТ от 0,05 до 0,15 вес. %, приведены в таблице.

Допуская, что отклонение показателей преломления НЖК для столь малых концентраций КТ будут незначительными, при расчетах мы

использовали значения $n_o = 1,5090$ и $n_e = 1,6785$ исходного НЖК. Угол преднаклона директора в суспензиях увеличился на $\sim 8^\circ$ при повышении концентрации до 0,15 вес. % (табл.). Увеличение начального угла наклона директора является одним из факторов, влияющим на уменьшение времени отклика ЖК [38]. Одновременно с увеличением

угла θ_p уменьшалось и пороговое напряжение, определяемое экстраполяцией зависимости фазовой задержки от напряжения [29]. Изменение времени оптического отклика τ_{on} и времени релаксации ЖК τ_{off} при фазовой задержке, равной 2π , в зависимости от концентрации КТ CdSe/ZnS в НЖК, показаны на рис. 9.

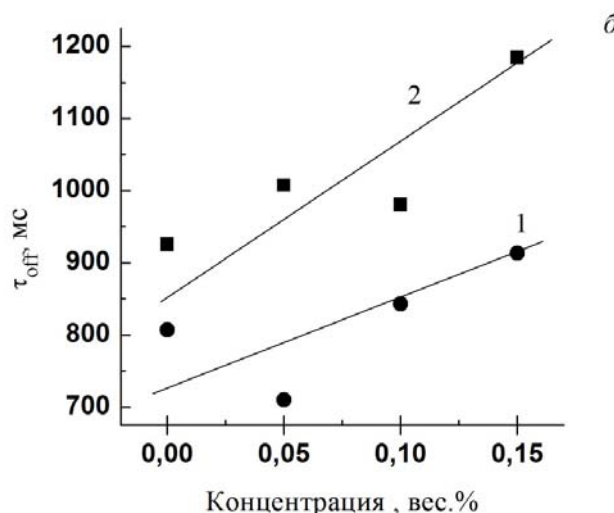
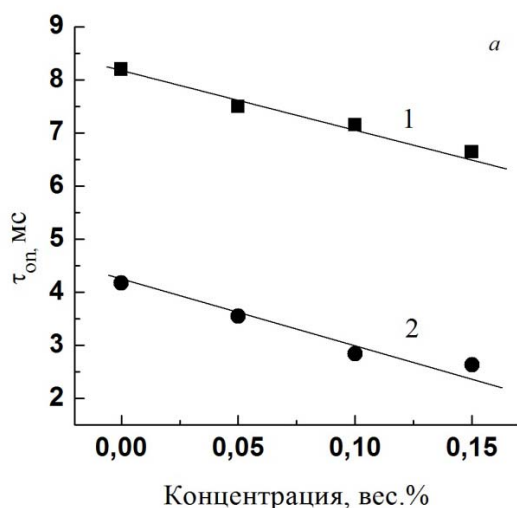


Рис. 9. Изменение времени τ_{on} (а) и τ_{off} (б) в зависимости от концентрации КТ CdSe/ZnS в НЖК при приложении напряжения переменного электрического поля в форме двухполярного (1) и однополярного (2) прямоугольных импульсов с частотой 1 кГц

Измерения проводились при приложении к ЖК-ячейкам напряжения переменного электрического поля в форме двухполярного прямоугольного импульса 1 (меандра) и однополярного импульса 2 с частотой 1 кГц. Время отклика τ_{on} уменьшалось не зависимо от формы и частоты сигнала приложенного напряжения с увеличением концентрации КТ от 0,05 до 0,15 вес. % (рис. 9, а). При этом τ_{on} было в два раза меньше при приложении электрического поля в форме однополярного импульса, по сравнению с двухполярным меандром для частоты 1 кГц. С увеличением частоты до 8 кГц преимущество однополярного меандра сохранялась [39]. Ускорению процесса переориентации способствовало как уменьшение угла преднаклона директора (табл.), так и понижение порогового напряжения.

Однако с увеличением концентрации КТ в НЖК наблюдалась тенденция к замедлению процесса релаксации, не зависимо от формы управляющего сигнала переменного электрического поля (рис. 9, б). Увеличению времени релаксации НЖК способствует понижение коэффициента

упругости (рис. 5) и увеличение динамической вязкости в соответствии с формулой

$$\tau_{off} = \frac{\gamma \cdot d^2}{K_{ii} \cdot \pi^2}. \quad (7)$$

Время релаксации при приложении однополярного меандра больше, как видно на рис. 9, б. При приложении к ЖК-ячейке переменного электрического поля в форме синусоиды или двухполярного меандра ионы, присутствующие в НЖК, перемещаются между электродами в соответствии со знаком их заряда и частотой переменного электрического поля. После снятия напряжения в ЖК-ячейке остается внутреннее электрическое поле объемного заряда, стекание которого замедляет процесс релаксации директора и увеличивает время выключения ЖК-ячейки. Медленный дрейф носителей заряда после снятия электрического поля, приложенного к ячейке, может затруднять переориентацию диполей молекул НЖК в процессе релаксации и, тем самым, замедлять его.

Одним из возможных путей решения этой проблемы является использование двухчастотных НЖК-смесей с инверсией знака диэлектрической анизотропии в зависимости от частоты. Это позволит ускорить процесс релаксации ЖК, допированного КТ, путем управления этим процессом с помощью электрического поля.

Время оптического отклика в твист-ячейке толщиной 8 мкм, заполненной суспензией НЖК с 0,1 вес. % КТ CdSe/ZnS было около 200 мкс на длине волны 1,55 мкм [40]. Этот результат свидетельствует о перспективности использования суспензий НЖК с КТ для улучшения динамики переключения ЖК-устройств, включая переключатели и аттенюаторы для телекоммуникационных систем.

4. Влияние допирования квантовыми точками на фотолюминесценцию НЖК

Спектральные исследования оптических свойств суспензий НЖК с полупроводниковыми квантовыми точками представляет научный и практический интерес. Увеличение концентрации квантовых точек CdSe в жидкокристаллической полимерной матрице вызывало красный сдвиг экситонного пика фотолюминесценции (ФЛ) и трансформацию его длинноволнового плеча. Эти явления связывали с эффектом перепоглощения света КТ, влиянием электронных состояний на границе КТ CdSe – ЖК и переносом энергии от квантовых точек в полимерную ЖК-матрицу [41].

Нами были исследованы спектры поглощения и ФЛ НЖК с КТ CdSe/ZnS, которые обладают узким (менее 5 %) распределением по размерам и хорошим квантовым выходом люминесценции до 20 %. Для приготовления суспензий использовался ЖК-1289 (НИОПИК, Москва) и КТ с размером ядра 5 нм и 3,5 нм. Суспензии перемешивали в течение 2 часов. Концентрация КТ варьировалась в интервале 0,07 – 0,22 вес. %. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре UV «Probe 3600» (Shimadzu, Япония). Спектры ФЛ записывались с помощью спектрофлуориметра «Сагу Eclipse» (Varian, Australia). Все измерения проводились при комнатной температуре. На рис. 10 приведены спектры поглощения и ФЛ жидкого кристалла (1 и 2) и КТ в толуоле (3, 4). Спектр люминесценции НЖК регистрировался при воз-

буждении светом с длиной волны 320 нм, а квантовых точек КТ – 405 нм.

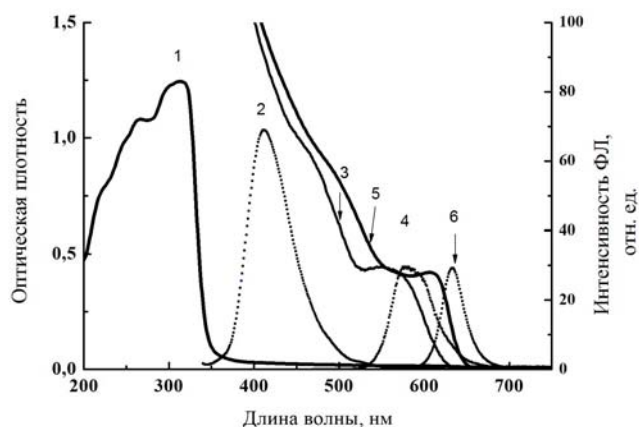


Рис. 10. Спектры поглощения (сплошная) ЖК-1289 (1) и КТ CdSe/ZnS с диаметрами ядра 3,5 нм (3) и 5,0 нм (5) и спектры ФЛ (прерывистая) (2), (4) и (6), соответственно. Длина волны возбуждения 320 нм для НЖК и 405 нм для КТ

В спектре поглощения НЖК наблюдаются 2 пика на длинах волн 265 нм и 314 нм (рис. 10). Такая структура полосы обусловлена составом смеси, включающей в себя молекулы с разными концевыми алкильными группами. Максимуму люминесценции ЖК соответствует длина волны 414 нм (1), а квантовых точек – 570 нм (4) и 630 нм (6) [42]. На рис. 11 приведены спектры ФЛ исходного НЖК и его суспензий с разной концентрацией КТ с размером ядра 5 нм (а) и 3,5 нм (б), полученные при возбуждении светом с длиной волны 320 нм. С увеличением концентрации КТ от 0,07 до 0,22 вес. % наблюдалось тушение интенсивности люминесценции НЖК, которое сопровождалось гипсохромным (синим) сдвигом максимума интенсивности на длине волны 414 нм.

В спектрах ФЛ суспензий НЖК с КТ, имеющими размер ядра 5 нм при возбуждении светом с длинами волн 410, 420 и 430 нм одновременно с тушением ФЛ жидкого кристалла наблюдалось смещение максимума люминесценции КТ. Независимо от длины волны возбуждения на спектрах ФЛ наблюдалась полоса, соответствующая КТ с максимумом на длине волны 595 нм, а не характерный для них максимум на длине волны 630 нм, что свидетельствует о взаимодействии между квантовыми точками и молекулами жидкого кристалла [42].

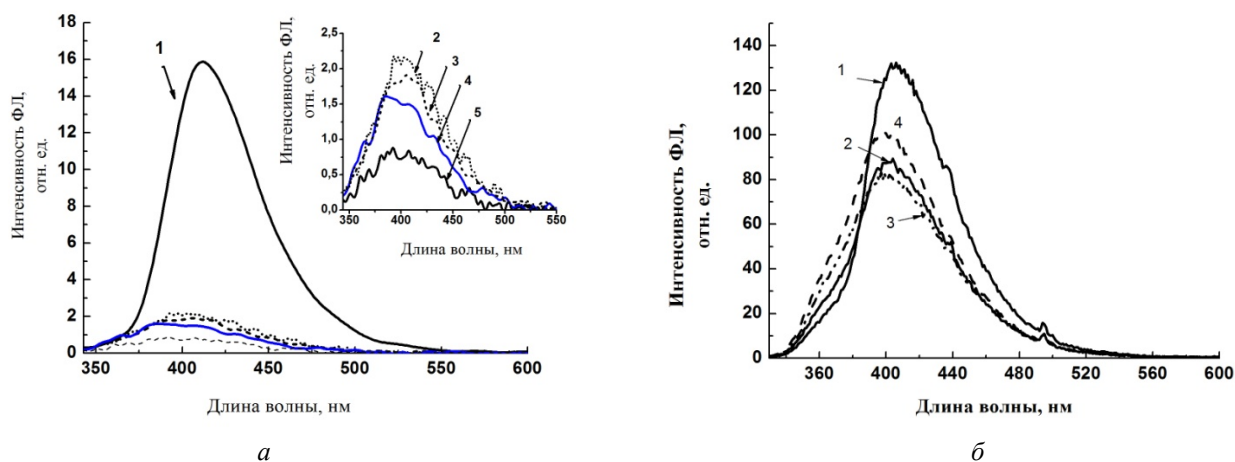


Рис. 11. Спектры ФЛ суспензий НЖК и КТ CdSe/ZnS с размером ядра 5 нм (а) и 3,5 нм (б) с концентрациями в вес. %:

1 – 0, 2 – 0,07; 3 – 0,09; 4 – 0,13; 5 – 0,22. Длина волны возбуждения ФЛ 320 нм

Влияние размера ядра КТ на тушение интенсивности люминесценции НЖК иллюстрирует рис. 12, на котором приведены зависимости относительной интенсивности люминесценции жидкого кристалла на длине волны 320 нм от концентрации КТ CdSe/ZnS с размером ядра 3,5 нм и 5 нм. Для КТ с размером ядра 5 нм процесс тушения интенсивности люминесценции ЖК имеет экспоненциальный характер и при

концентрации около 0,22 вес. % интенсивность снижается значительно до 94 % по сравнению с начальным значением (рис. 12). В то время как в суспензиях с КТ меньшего размера ядра, интенсивность ФЛ снижалась медленнее и не превышала 40 %. Из чего можно заключить, что увеличение размера ядра КТ способствует тушению люминесценции ЖК [43].

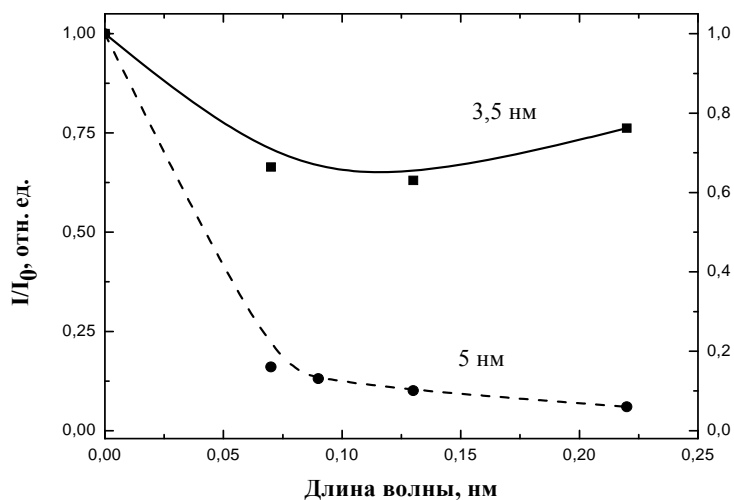


Рис. 12. Изменения относительной интенсивности ФЛ НЖК в зависимости от концентрации КТ при возбуждении ФЛ на длине волны 320 нм

Подобные изменения наблюдались при взаимодействии наночастиц золота с молекулами 5СВ. Значительное тушение ФЛ наиболее сильно выражалось в спектральной области излучения эксимеров, а также в преддимерных состояниях цианобифенила. Такой эффект связан с безизлучательным переносом энергии возбуждения от молекулярных ассоциатов ЖК к металлическим наночастицам. Наблюдаемый эффект обусловлен высокой эффективностью молекул 5СВ в возбужденном состоянии и сильным взаимодействием их с металлическими наночастицами [44]. Результаты исследований люминесценции НЖК, допированного наночастицами серебра, свидетельствовали о зависимости интенсивности ФЛ от концентрации наночастиц. Пик интенсивности ФЛ жидкого кристалла увеличивался с повышением концентрации наночастиц, а затем при определенной концентрации начинал уменьшаться [45]. В нашем случае изменение в спектрах ФЛ жидкого кристалла при допировании его полупроводниковыми КТ CdSe/ZnS может быть связано как с переносом электрона или дырки, так и экситона от донора к акцептору, где в качестве донора могут выступать молекулы жидкого кристалла, а акцептором – служить квантовые точки.

5. Управление фотолюминесценцией КТ путем переориентации НЖК в электрическом поле

Особый интерес вызывает исследование возможности управления ФЛ квантовых точек, используя функциональные возможности НЖК, изменять диэлектрическую проницаемость анизотропной среды на межфазной границе в результате переориентации молекул в электрическом поле. Для исследований мы использовали суспензии КТ CdSe/ZnS с размером 3,5 нм и концентрацией 10 вес. % на основе ЖК-1289, которую перемешивали ультразвуком в течение 3 часов при температуре 55 °С. Для спектральных исследований использовали плоско-параллельную ячейку, собранную из двух кварцевых подложек с фиксированным зазором толщиной $20 \pm 0,5$ мкм, на внутренние поверхности которой был нанесен слой ИТО и ориентирующий слой полиимида. Для получения спектров ФЛ КТ в гомогенно-ориентированном слое НЖК к электродам ЖК-ячейки последовательно прикладывалось постоянное напряжение с амплитудой от 5 В и до 40 В от источника питания Б5=71/3 (Россия).

Сравнение спектров ФЛ для КТ в толуоле и в гомогенно-ориентированном НЖК-слое при возбуждении на длине волны 380 нм показало, что максимум полосы спектра ФЛ для КТ в гомогенно-ориентированном слое НЖК сместился от 593 нм к 676 нм (рис. 13).

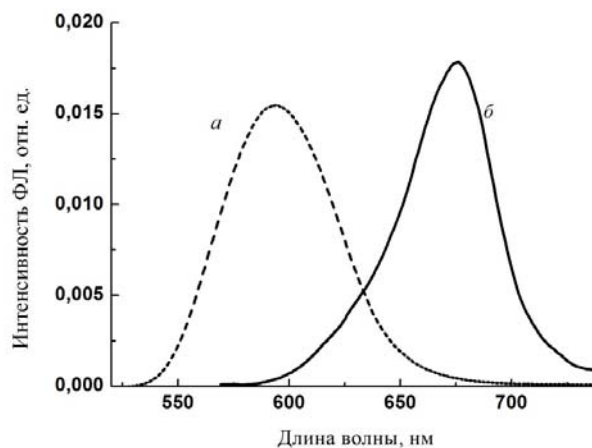


Рис. 13. Сравнение спектров ФЛ квантовых точек CdSe/ZnS с диаметром 3,5 нм и концентрацией 10 вес. % в толуоле (а) и в гомогенно-ориентированном НЖК-слое (б). Спектры ФЛ нормированы по площади

Значительный bathochromный (красный) сдвиг на ~ 83 нм максимума и уменьшение полуширины полосы спектра до 24 нм по сравнению со спектром КТ в толуоле могут быть обусловлены действием упругих сил в НЖК, которые могут приводить к образованию агрегатов КТ в результате дипольного взаимодействия [9]. Свойства агрегатов КТ отличаются от свойств отдельных полупроводниковых КТ. Спектры ФЛ, полученные при напряженностях электрического поля до 2 В/мкм, представлены на рис. 14, а. При напряженности электрического поля 0,25 В/мкм наблюдался незначительный сдвиг пика люминесценции КТ в синюю область на ~5 нм и при последующем увеличении напряженности положение максимума не изменялось. Увеличение напряженности электрического поля от 0,25 до 2 В/мкм приводило к тушению интенсивности люминесценции КТ.

Зависимость относительной интенсивности ФЛ квантовых точек от напряженности поля имела экспоненциальный характер (рис. 14, б). При напряженности внешнего поля 1 В/мкм интенсивность понижалась до 55 % и при дальнейшем увеличении напряжения существенных изменений не наблюдалось. Изменение диэлектрических

свойств НЖК на межфазной границе с наночастицами из-за переориентации молекул в электрическом поле приводит к изменению граничных условий для волновых функций электронов и дырок и смещению спектров ФЛ

наночастиц [46–48]. Одновременно приложение электрического поля способствует выравниванию молекул НЖК, что может приводить к упорядочиванию КТ в агломератах и уменьшению разброса их по размерам.

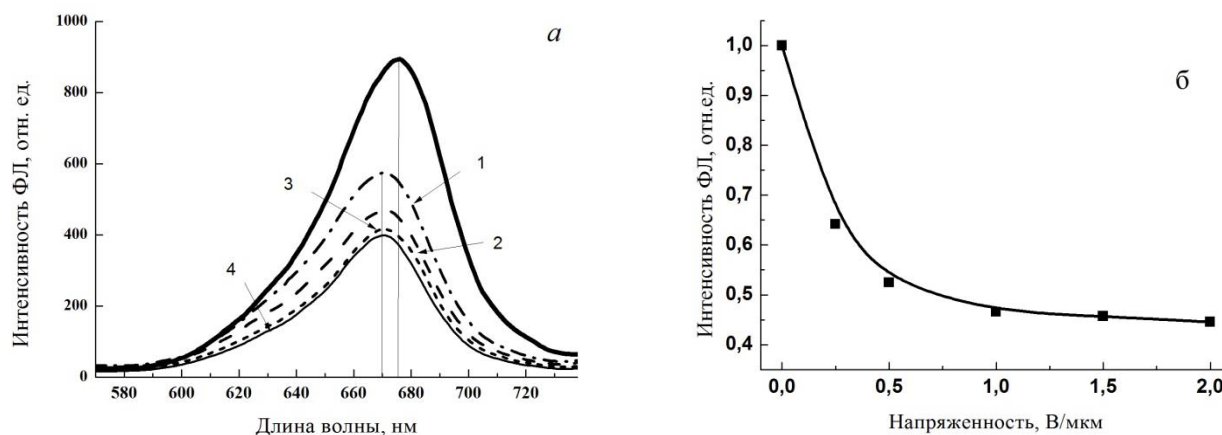


Рис. 14. Спектры ФЛ КТ CdSe/ZnS в гомогенно-ориентированном слое НЖК, полученные при приложении к ячейке постоянного электрического поля напряженностью: 1 – 0,25 В/мкм, 2 – 0,5 В/мкм, 3 – 1 В/мкм, 2 – В/мкм (а).

б – изменение относительной интенсивности ФЛ КТ CdSe/ZnS от напряженности электрического поля

Тушение интенсивности ФЛ в нашем случае может быть связано с уменьшением вероятности прямой излучательной рекомбинации электрона и дырки [49–51] в результате уменьшения перекрытия их волновых функций при приложении внешнего электрического поля. Более того, на межфазной границе органических молекул НЖК с малым электронным сродством и полупроводниковых нанокристаллов с большим сродством может происходить эффективное разделение заряда [46, 52].

Выводы

Результаты сравнения свойств исходных НЖК на основе алкилцианобифенилов и их суспензий с КТ CdSe/ZnS с размерами ядра 3,5 и 5 нм показали возможность их модификации в зависимости от концентрации и размера наночастиц. Увеличение концентрации КТ от 0,05 до 0,3 вес. % в НЖК приводило к существенному увеличению проводимости суспензий в интервале частот менее 1 кГц. Это вызвано увеличением плотности ионных примесей, как показали исследования электрических свойств суспензий. При

концентрациях менее 0,3 вес. % изменения диэлектрической анизотропии в интервале частот от 1 до 10 кГц не превышали 4%. В то время как коэффициент упругости, рассчитанный из значений пороговых напряжений для продольной деформации НЖК, понижался на порядок в этом интервале концентраций КТ. В высокочастотной области диэлектрических спектров параллельной составляющей мнимой части диэлектрических потерь наблюдалось смещение пика в красную область, что свидетельствует о снижении барьера для вращения молекул НЖК вокруг короткой оси и уменьшении времени дебаевской релаксации.

При увеличении концентрации КТ до 0,15 вес. % наблюдалось уменьшение времени оптического отклика в 1,5 раза по сравнению с исходным НЖК. Этому способствует понижение порогового напряжения и увеличение угла преднаклона НЖК. Однако повышение концентрации КТ сопровождается увеличением вращательной динамической вязкости, что привело к замедлению процесса релаксации. Экспериментально показано, что повышение концентрации КТ размером ядра 3,5 нм до 10 вес. % вызывало увеличение динамической вращательной вязкости суспензий в 2,5 раза

по сравнению с исходным НЖК. Было установлено, что уменьшить время оптического отклика в два раза можно при приложении к ЖК-ячейкам однополярного импульса переменного электрического поля по сравнению с двухполярным меандром, независимо от частоты поля.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств ЖК-матрицы с КТ CdSe/ZnS показало, что интенсивность люминесценции НЖК может понижаться при вариации размеров и концентрации наночастиц. Тушение интенсивности люминесценции НЖК наблюдалось уже при низких концентрациях около 0,07 вес. % КТ с размером ядра 5 нм и достигало 94 % при концентрации около 0,22 вес. %. Для КТ с меньшим размером ядра 3,5 нм в интервале этих концентраций изменение интенсивности ФЛ не превышало 40 %. Эффект тушения люминесценции сопровождался гипсохромным сдвигом максимума интенсивности в спектре ФЛ НЖК и bathochromным сдвигом максимума в спектре КТ, что свидетельствует об эффективном взаимодействии между КТ и молекулами ЖК в возбужденном состоянии. Объяснение механизмов наблюдаемых явлений в НЖК в результате добавления полупроводниковых КТ требует проведения дальнейших исследований этих композитных сред.

Было осуществлено управление интенсивностью ФЛ полупроводниковых КТ CdSe/ZnS с размером ядра 3,5 нм с помощью электрического поля, приложенного к гомогенно-ориентированной НЖК-ячейке. Интенсивность ФЛ понижалась экспоненциально с повышением напряженности поля и уменьшилась в два раза при напряженности поля 1 В/мкм. Экспериментально было показано, что вариация размеров и концентрации КТ CdSe/ZnS, добавленных в НЖК открывает дополнительные возможности для вариации и улучшения динамических и оптических характеристик ЖК-устройств. Оптимизация концентрации КТ и подбор оптимальных режимов управления переориентацией молекул ЖК с помощью электрического поля будут способствовать этому. Полученные результаты свидетельствуют о новых возможностях для практического использования НЖК, допированного полупроводниковыми квантовыми точками, в оптических устройствах с управляемой фотолюминесценцией.

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

Список литературы / References

1. Choudhary A., Singh G., Biradar A. M. Advances in gold nanoparticle-liquid crystal composites // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6. P. 7743–7756. DOI: 10.1039/C4NR01325E.
2. Muller J., Sonnichsen C., von Poschinger H., von Plessen G., Klar T. A., Feldmann J. Electrically controlled light scattering with single metal nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81. P. 171–173. DOI: 10.1063/1.1491003.
3. Kumar R., Raina K. K. Enhanced ordering in polymer stabilised ferroelectric liquid crystal guest-host composites: evidence by polarised fluorescence spectroscopy // *Liquid Crystals*. 2014. Vol. 41, Issue 5. P. 694–700 DOI: 10.1080/02678292.2013.875228.
4. Si G., Zhao Y., Eunice Sok Ping Leong, Liu Y. J. Liquid-Crystal-Enabled Active Plasmonics: A Review // *Materials*. 2014. Vol. 7. P. 1296–1317. DOI: 10.3390/ma7021296.
5. Zhang T., Zhong C., Xu J. CdS-Nanoparticle-Doped Liquid Crystal Displays Showing Low Threshold Voltage // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 48. P. 055002(5). DOI:10.1143/JJAP.48.055002.
6. Chen W.-T., Chen P.-S., C.-Y. Chao C.-Y. Effect of Doped Insulating Nanoparticles on the Electro-Optical Characteristics of Nematic Liquid Crystals // *Jpn. J. of Appl. Phys.* 2009. Vol. 48. P. 015006(4). DOI: 10.1143/JJAP.48.015006.
7. Li H., Xu S., Wang H., Gu Y., Lombardi, J. R., Xu W. Active-Tuned Plasmonic Angle Modulator of Light Beams for Potential Application of 3D Display // *ACS Photonics*. 2014. Vol. 1, Iss. 8. P. 677–682. DOI: 10.1021/ph5000902.
8. Mandal A., Nakayama J., Tamai N., Biju V., Isikawa M. Optical and dynamic properties of water-soluble highly luminescent CdTe quantum dots // *J. Phys. Chem. B* 2007. Vol. 111, Iss. 44. P. 12765–12771. DOI: 10.1021/jp074603+.
9. Rodarte A. L., Ferri C. G. L., Gray C., Hirst L. S., Ghosh S. Directed assembly and in situ manipulation of semiconductor quantum dots in liquid crystal matrices // *Proc. of SPIE*. 2012. Vol. 8279. P. 82790H (10). DOI: 10.1117/12.906235.
10. Kinkead B., Hegmann T. Effects of size, capping agent and concentration of CdSe and CdTe quantum dots doped into a nematic liquid crystal on the optical and electro-optic properties of the final colloidal liquid crystal mixture // *J. of Mater. Chemistry* 2010. Vol. 20, Iss. 3. P. 448–458. DOI: 10.1039/B911641A.

11. Коншина Е. А., Гавриш Е. О., Орлова А. О., Артемьев М. В. Влияние полупроводниковых квантовых точек на оптические и электрические характеристики жидкокристаллических ячеек // Письма ЖТФ. 2011. Т. 37, № 21. С. 47–54 [Konshina E. A., Gavrish E. O., Orlova A. O., Artem'ev M. V. Effect of dispersed CdSe/ZnS quantum dots on optical and electrical characteristics of nematic liquid crystal cells // Tech. Phys. Lett. 2011. Vol. 37 № 11. P. 1011–1014. DOI: 10.1134/S1063785011110071].
12. Lee W. K., Hwang S. J., Cho M. J., Park H. G., Han J. W., Song S., Jang J. H., Seo D-S. CIS–ZnS quantum dots for self-aligned liquid crystal molecules with superior electro-optic properties // Nanoscale. 2013. Vol. 5, Iss. 1. P. 193–199. DOI: 10.1039/C2NR32458J.
13. Basu R., Iannacchione G. S. Evidence for directed self-assembly of quantum dots in a nematic liquid crystal // Phys. Rev. E. 2009. Vol. 80, Iss. 1. P. 010701 (4). DOI: 10.1103/PhysRevE.80.010701.
14. Kumar A., Biraadar A. M. Effect of cadmium telluride quantum dots on the dielectric and electro-optical properties of ferroelectric liquid crystals // Phys. Rev. E. 2011. Vol. 83, Iss. 4. P. 041708(8). DOI: 10.1103/PhysRevE.83.041708.
15. Singh D. P., Gupta S. K., Manohar R., Varia M. C., Kumar S., Kumar A. Effect of cadmium selenide quantum dots on the dielectric and physical parameters of ferroelectric liquid crystal // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 116, Iss. 3. P. 034106 (6). DOI: 10.1063/1.4890352.
16. Ouskova E., Buchnev O., Reshetnyak V., Reznikov Y. U. Dielectric relaxation spectroscopy of a nematic liquid crystal doped with ferroelectric Sn₂P₂S₆ nanoparticles // Liq. Cryst. 2003. Vol. 30, Iss. 10. P. 1235–1239. DOI: 10.1080/02678290310001601996.
17. Zakerhamidi M. S., Shoarinejad S., Mohammadpour S. Fe₃O₄ nanoparticle effect on dielectric and ordering behavior of nematic liquid crystal host // J. Mol. Liq. 2014. Vol. 191. P. 16–19. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.11.020.
18. Tomylo S., Yaroshchuk O., Kovalchuk O., Maschke U., Yamaguchi R. Dielectric properties of nematic liquid crystal modified with diamond nanoparticles // Ukr. J. Phys. 2012. Vol. 57, № 2. P. 239–243.
19. Lin F. C., Wu P. C., Jian B. R. Dopant effect and cell-configuration-dependent dielectric properties of nematic liquid crystals // Advances in Condensed Matter Physics. 2013. Vol. 2013. P. 271574 (5). DOI:10.1155/2013/271574.
20. Tang C. Y., Huang S. M., Lee W. Electrical properties of nematic liquid crystals doped with anatase TiO₂ nanoparticles // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. Vol. 44, Iss. 35. P. 355102(5). DOI:10.1088/0022-3727/44/35/355102.
21. Kumar P. K., Tripathi P. K., Misra A. K., Pandey K. K., Manohar R. Study on dielectric and optical properties of ZnO doped nematic liquid crystal in low frequency region // Chem. Rapid Commun. 2013. Vol. 1, № 1. P. 20–26.
22. Kedziora P. Dielectric relaxation modes in cholesteryl oleyl carbonate observed by non-linear dielectric spectroscopy // Liq. Cryst. 2014. Vol. 41, Iss. 5. P. 626–634. DOI: 10.1080/02678292.2013.869880.
23. Lal S., Tripathi S. K., Nitin Sood N., Khosla S. Study of dielectric parameters of liquid crystal elastomer // Liq. Cryst. 2014. Vol. 41, Iss. 10. P. 1402–1409. DOI: 10.1080/02678292.2014.923535.
24. Tripathi P., Dixit S., Manohar R. Effect of bridging group on the dielectric properties of liquid crystal // Chem. Rapid Commun. 2013. Vol. 1, № 2. P. 50–55.
25. Беляев Б. А., Дрокин Н. А., Кумахов М. А., Шабанов В. Ф. Диэлектрические свойства жидких кристаллов в поликапиллярных матрицах // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 6. С. 1233–1239 [Belyaev B. A., Drokin N. A., Kumakhov M. A., Shabanov V. F. Dielectric properties of liquid crystals in polycapillary matrices // Phys. Solid State. 2010. Vol. 52, Iss. 6. P. 1315–1322. DOI: 10.1134/S1063783410060314].
26. Baumant D., Haase W. Dielectric measurements of guest-host systems // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. Vol. 168. P. 155–168. DOI: 10.1080/00268948908045968.
27. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с. [Blinov L. M. Elektro- i magnitooptika zhidkikh kristallov (Electro- and magneto-optical liquid crystals). M.: Nauka, 1978. 384 p. (in Russian)].
28. Haraguchi F., Inoue K., Toshima N., Kobayashi S., Takatoh K. Reduction of the threshold voltages of nematic liquid crystal electrooptical devices by doping inorganic nanoparticles // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. Vol. 46, Iss. 33. P. L796–L797. DOI: 10.1143/JJAP.46.L796.
29. Коншина Е. А., Федоров М. А., Амосова Л. П. Определение угла наклона директора и фазовой задержки жидкокристаллических ячеек оптическими методами // Опт. журн. 2006. Т. 76, № 12. С. 10–14 [Konshina E. A., Fedorov M. A., Amosova L. P. Determining the director tilt and phase lag of liquid-crystal cells by optical methods // Journal of Optical Technology. 2006. Vol. 73, Iss. 12. P. 830–833 DOI: 10.1364/JOT.73.000830].
30. Basu R. Effect of carbon nanotubes on the field-induced nematic switching // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103, Iss. 24. P. 241906 (4). DOI:10.1063/1.4846676.

31. Шербинин Д. П., Конишина Е. А., Солодков Д. Е. Изменение вращательной вязкости нематического жидкого кристалла и плотности зарядов при добавлении квантовых точек CdSe/ZnS // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41, № 16. С. 36–42 [Shcherbinin D. P., Konshina E. A., Solodkov D. E. The effect of CdSe/ZnS quantum dots on the rotational viscosity and charge carrier concentration of a nematic Liquid Crystal // Technical Physics Letters. 2015. Vol. 41, Iss. 8. P. 781–783. DOI: 10.1134/S1063785015080313].
32. Hui-Yu Chen, Wei Lee. Faster electro-optical response characteristics of a carbon-nanotube-nematic suspension // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90, Iss. 3. P. 033510 (3). DOI: 10.1063/1.2432294.
33. Turnbull R. J. Theory of electrohydrodynamic behaviour of nematic liquid crystals in a constant field // J. Phys. D: Appl. Phys. 1973. Vol. 6. P. 1745–1754.
34. James R., Stojmenovic G., Vermael S., Anibal Fernandez F., Day S. E., Neyt K. Influence of Ion Transport on Liquid Crystal Switching // J. of Display Technol. 2006. Vol. 2, Iss. 3. P. 237–246. DOI: 10.1109/JDT.2006.879839.
35. А. с. № 2011615197. Программа для управления параметрами электрического поля в ЖК-устройствах / Д. А. Вакулин, Д. А. Френкель; Официальная регистрация программы для ЭВМ в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам от 09.09.2011. М., 2011 [А. с. № 2011615197. Programma dlya upravleniya parametrami elektricheskogo polya v ZhK-ustroystvakh (The program for controlling the parameters of the electric field in the liquid crystal devices) / D.A. Vakulin, D.A. Frenkel; Ofitsial'naya registratsiya programmy dlya EVM v Federal'noy sluzhbe po intellektual'noy sobstvennosti, patentam i tovarnym znakam 09.09.2011. М., 2011 (in Russian)].
36. Патент № 2523110: Способ управления модуляцией оптического сигнала в жидкокристаллическом устройстве / Галин И. Ф., Конишина Е. А.; Федеральная служба по интеллектуальной собственности от 22.05.2014. Бюл. № 20.07.2014 [Patent № 2523110. Sposob upravleniya modulyatsiey opticheskogo signala v zhidkokristallicheskom ustroystve (Method of controlling optical signal modulation in liquid crystal device / Galin I. F., Konshina E. A.; Federal'naya sluzhba po intellektual'noy sobstvennosti ot 22.05.2014. Byul. № 20.07.2014 (in Russian)].
37. А. с. № 288988399. Программа для тестирования оптических жидкокристаллических компонентов / Д. А. Вакулин; Официальная регистрация программы для ЭВМ, опублик. 19.04.2012. М., 2014 [А.с. № 288988399. Programma dlya testirovaniya opticheskikh zhidkokristallicheskich komponentov (Program for testing optical components of liquid crystal) / D.A. Vakulin; Ofitsial'naya registratsiya programmy dlya EVM, issued 19.04.2012. М., 2014 (in Russian)].
38. Nie X., Xianyu H., Lu R., Wu T. X. Pretilt angle effects on liquid crystal response time // J. of Display Technology. 2007. Vol. 3, Iss. 3. P. 280–283. DOI: 10.1109/JDT.2007.900926.
39. Konshina E. A., Galin I. F., Shcherbinin D. P., Gavrish E. O. Study of dynamics and relaxation optical response of nematic liquid crystals doped with CdSe/ZnS quantum dots // Liq. Cryst. 2014. Vol. 41, Iss. 9. P. 1229–1234. DOI: 10.1080/02678292.2014.912764.
40. Galin I. F., Konshina E. A. Optical response features of LC cells doped with CdSe/ZnS quantum dots // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2015. Vol. 615. P. 57–62. DOI: 10.1080/15421406.2015.1066955.
41. Целиков Г. И., Тимошенко В. Ю., Пленге Ю., Рюль Э., Шаталова А. М., Шандрюк Г. А., Мерекалов А. С., Тальрозе Р. В. Фотолюминесцентные свойства квантовых точек селенида кадмия в жидкокристаллической полимерной матрице // ФТП. 2013. Т. 47. С. 633–636 [Tselikov G. I., Timoshenko V. Yu., Plenge J., Rühl E., Shatalova A. M., Shandryuk G. A., Merekalov A. S., Tal'roze R. V. Photoluminescence properties of cadmium-selenide quantum dots embedded in a liquid-crystal polymer matrix // Semiconductors 2013. Vol. 47, Iss. 5. P. 647–649. DOI: 10.1134/S1063782613050217].
42. Курочкина М. А., Конишина Е. А. Тушение люминесценции нематического жидкого кристалла при допировании квантовыми точками CdSe/ZnS // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118, № 1. С. 94–96 [Kurochkina M. A., Konshina E. A. Luminescence quenching of nematic liquid crystal upon doping with CdSe/ZnS quantum dots. Optics and spectroscopy. 2015. Vol. 118, Iss. 1. P. 111–113. DOI: 10.7868/S003040341501016X].
43. Kurochkina M. A., Shcherbinin D. P., Konshina E. A. Spectral and dielectric properties of nematic liquid crystal doped semiconductor quantum dots CdSe/ZnS // Proc. SPIE. 2015. Vol. 9519. P. 95190Z (5). DOI: 10.1117/12.2179024.
44. Пирятинский Ю. П., Вахнин А. Ю., Вербицкий А. Б., Кадашчук А. К. Флуоресцентные свойства композитного материала на основе нематического жидкого кристалла 5CB с наночастицами золота // ФТТ. 2011. Т. 53, № 11. С. 2216–2221 [Piryatinski Yu. P., Vakhnin A. Yu., Verbitskii A. B., Kadashchuk A. K. Fluorescence properties of a composite material based on the 5CB nematic liquid crystal with gold nanoparticles // Physics of the Solid State. 2011. Vol. 53, Iss. 11. P. 2333–2338. DOI: 10.1134/S1063783411110242].
45. Huang S.-Y., Peng C.-C., Tu L.-W., Kuo C.-T. Enhancement of Luminescence of Nematic Liquid Crystals Doped with Silver Nanoparticles // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2009. Vol. 507. P. 301–306. DOI: 10.1080/15421400903054071.

-
-
46. Greenham N. C., Peng X., Alivisatos A. P. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54, Iss. 24. P. 17628–17637. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.17628.
47. Fedorov A. V., Baranov A. V., Masumoto Y. Acoustic phonon problem in nanocrystal-dielectric matrix systems // *Solid State Commun.* 2002. Vol. 122, Iss. 3. P. 139–144. DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00108-4.
48. Mirzaei J., Reznikov V., Hegmann T. Quantum dots as liquid crystal dopants // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, Iss. 42. P. 22350–22365. DOI: 10.1039/C2JM33274D.
49. Gurinovich L. I., Litic A. A., Stupak A. P., Artemyev M. V., Gaponenko S. V. Effect of an electric field on photoluminescence of cadmium selenide nanocrystals // *J. Appl. Spectr.* 2010. Vol. 77, Iss. 1. P. 120–125. DOI: 10.1007/s10812-010-9302-z.
50. Muller J., Lupton J. M., Lagoudakis P. G., Schindler F., Koeppel R., Rogach A. L., Feldmann J., Talapin D. V., Weller H. Wave function engineering in elongated semiconductor nanocrystals with heterogeneous carrier confinement // *Nano Lett.* 2005. Vol. 5, Iss. 10. P. 2044–2049. DOI: 10.1021/nl051596x.
51. Muller J., Lupton J. M., Rogach A. L., Feldmann J., Talapin D. V., Weller H. Monitoring surface charge migration in the spectral dynamics of single CdSe/CdS nanodot/nanorod heterostructures // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72, Iss. 20. P. 205339(12). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.205339.
52. Martínez-Miranda L. J., Traister K. M., Meléndez-Rodríguez I., Salamanca-Riba L. Liquid crystal-ZnO nanoparticle photovoltaics: Role of nanoparticles in ordering the liquid crystal // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97, Iss. 22. P. 223301(3). DOI: 10.1063/1.3511736.

Поступила в редакцию 15.08.2015 г.