

УДК: 532.783; 535; 535.3; 535.5; 539.4; 53.04

Н. В. Каманина^{1,2}, *Ю. А. Зубцова*¹, *С. В. Лихоманова*^{1,3}, *А. А. Кухарчик*^{1,2},
*А. С. Lazar*⁴, *Ileana Rau*⁴

**ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ
НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
МАТРИЦЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЦЕРИЯ И ПРАЗЕОДИМА**

¹АО «Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»,
Кадетская линия, д. 5, корп. 2, 199053 Санкт-Петербург, Россия. E-mail: nvkamanina@mail.ru

² Санкт-Петербургский электротехнический университет (ЛЭТИ),
ул. проф. Попова, 5, 197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,
Кронверкский пр., д. 49, 197101 Санкт-Петербург, Россия

⁴University Polytechnica of Bucharest, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science,
Polizu Str. no. 1, Bucharest, Romania. E-mail: ileana_brandusa@yahoo.com

Рассмотрено влияние наноструктурированного рельефа поверхности на границе раздела: твердая стеклянная подложка с прозрачным проводящим покрытием ИТО – жидкий кристалл (ЖК) на спектр пропускания и структуру ЖК-ячеек, сенсibilизированных наночастицами церия и празеодима. Особенностью рельефа является его создание за счет бесконтактного лазерного метода нанесения покрытий, а его модификация связана с применением как поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ), так и углеродных нанотрубок (УНТ), обработанных ПЭВ. Указанный рельеф позволяет ориентировать ЖК-диполи без применения прямого ориентирующего полимерного покрытия, а также выполняет функцию проводящих контактов. Данное обстоятельство позволяет существенно снизить сопротивление проводящих слоев, уровень приложенного напряжения питания, повысить прозрачность ЖК-элемента и сдвинуть спектр пропускания ячейки в целом в ИК-область.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, рельеф поверхности границы раздела, сенсibilизация, наночастицы церия и празеодима, углеродные нанотрубки, поверхностная электромагнитная волна, ИК-сдвиг спектра.

N. V. Kamanina^{1,2}, *Yu. A. Zubtsova*¹, *S. V. Likhomanova*^{1,3}, *A. A. Kukharchik*^{1,2},
*A. S. Lazar*⁴, *Ileana Rau*⁴

**SURFACE NANOSTRUCTURED RELIEF INFLUENCES ON SPECTRAL
AND STRUCTURAL PROPERTIES OF THE LIQUID CRYSTAL MATRICE
WITH CERIUM AND PRASEODYMIUM NANOPARTICLES**

¹Federal State Unitary Enterprise «Vavilov State Optical Institute»
Cadet Line V.O., 5, corpus 2, 199053 St. Petersburg, Russia. E-mail: nvkamanina@mail.ru

²St. Petersburg State Electrotechnical University «LETI», Prof. Popova str., 5, 197376 St. Petersburg, Russia

³St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics
Kronverksky Ave., 49, 197101 St. Petersburg, Russia

⁴University Polytechnica of Bucharest, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science,
Polizu str., 1, Bucharest, Romania. E-mail: ileana_brandusa@yahoo.com

The paper considers the surface nanostructured relief influences on the spectral and structural properties of the liquid crystal (LC) matrixes doped with the cerium and praseodymium nanoparticles. The relief mentioned

above has been made on the interface between glass substrate with ITO-coating and the LC mesophase. The specific of this relief is based on the applying of the contactless laser deposition technique and the relief modification is connected with usage of surface electromagnetic waves (SEW) or carbon nanotubes (CNTs) treated with SEW. The relief indicated permits to orient LC dipoles without direct polymer orienting layers and can be used as the conducting layer as well. The features mentioned above lead to decrease of the resistivity and the bias voltage as well as permit to increase the transparency of the LC element and reveal the IR-shift in the spectra.

Key words: Liquid crystals, surface relief on the interface, sensibilization, cerium and praseodymium nanoparticles, carbon nanotubes, surface electromagnetic waves, IR spectral shift.

Введение

В канве приоритетных современных исследований жидкокристаллического (ЖК) состояния вещества и устройств на его основе определенно выделяются два направления, а именно: совершенствование основных параметров ЖК за счет применения процесса структурирования ЖК-мезофазы, а также модификация свойств ЖК-систем при изменении условий на границе раздела фаз.

Вполне понятно, что рельеф поверхности на границе раздела: твердая подложка – жидкокристаллическая мезофаза существенно влияет на физические свойства ЖК, являясь по существу основой модернизации динамики переключения, контраста и разрешения ЖК-устройств, что функционируют в *S*-, *B*-, *T*-конфигурациях. Довольно много интересных научно-практических работ посвящено теме модификации характеристик ЖК при создании специфичных условий на границе раздела сред [1–5]. Наши собственные исследования в данном направлении занимают также определенную нишу. Ранее были продемонстрированы варианты применения проводящего покрытия, структурированного

поверхностной электромагнитной волной (ПЭВ) [6–9] для создания ЖК-ячеек с фуллеренами, квантовыми точками, другими наноструктурами; обращалось внимание на тот факт, что при применении лазерного метода осаждения проводящих контактов, обработанных ПЭВ, эти контакты могут выполнять как роль ориентанта, так и роль проводника.

В настоящем исследовании для структурирования ЖК-мезофазы применены наночастицы церия и празеодима размером 6–7 нм, полученные из микроэмульсий в растворителе бутаноле, а рельеф поверхности модифицирован как ПЭВ, так и углеродными нанотрубками (УНТ), обработанными ПЭВ.

Экспериментальные условия

Результаты спектральных экспериментов представлены на рис. 1. Для измерения спектров пропускания использовался спектрофотометр СФ-26 с калиброванными светофильтрами на рабочих длинах волн в области 250–1200 нм. Все ЖК-ячейки были толщиной 10 микрометров и собраны в *S*-конфигурации.

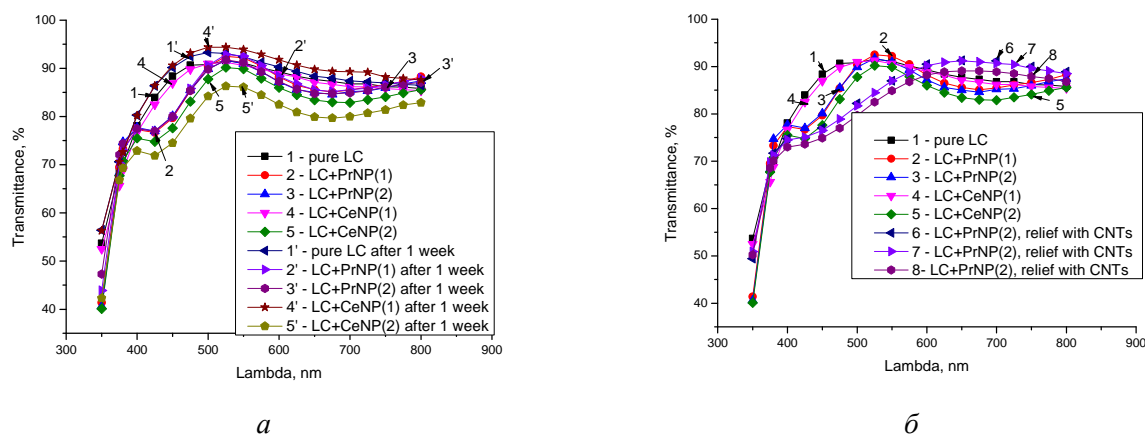


Рис. 1. Спектры пропускания ЖК-ячеек как чистых, так и структурированных наночастицами Ce и Pr при обработке проводящего покрытия ПЭВ (а) и при нанесении на проводящее покрытие УНТ с последующей обработкой ПЭВ (б)

Соотношение ЖК к микроэмульсии наночастиц было на уровне 5:1 и 5:2, что на приведенных зависимостях отмечено как LC+PrNP(1) и LC+CeNP(1); LC+PrNP(2) и LC+CeNP(2).

Для исследования изменения структуры ЖК-ячеек использовалась созданная установка, приведенная на рис. 2.

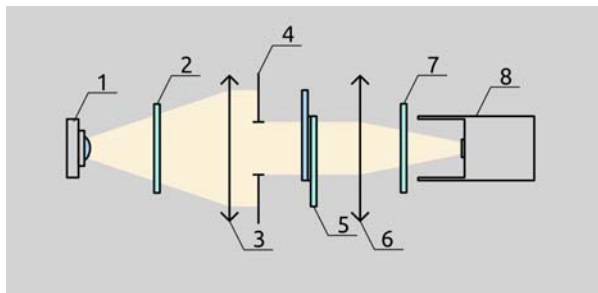


Рис. 2. Установка для исследования изменения структуры ЖК-ячеек:

1 – He-Ne лазер; 2 – объектив микроскопа; 3 – линза или объектив, что дают параллельный пучок; 4 – диафрагма для очистки пучка; 5 – прямоугольная диафрагма с соотношением сторон 16:9 для соответствия пучка размерам кадра веб-камеры; 6 – линза, собирающая пучок в размер матрицы веб-камеры (диагональ 1/6 дюйма или 4,23 мм); 7 – исследуемая ЖК-ячейка; 8 – веб-камера

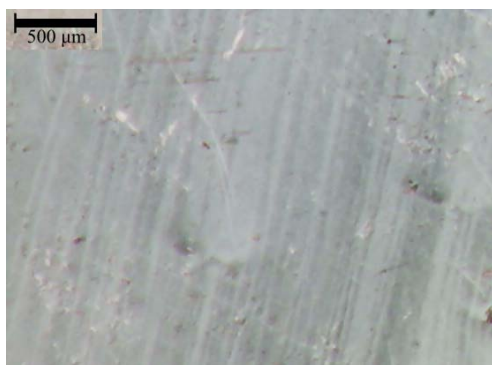
Результаты и обсуждение

Для более полного анализа наблюдаемого спектрального сдвига и изменения структуры были выбраны ячейки со сформировавшимся комплексом на основе наночастиц празеодима, который проявлял комплексобразование при любой концентрации наночастиц Pr и сохранял спектральные параметры и структуру в течение всего периода исследования. Это позволяло изучать

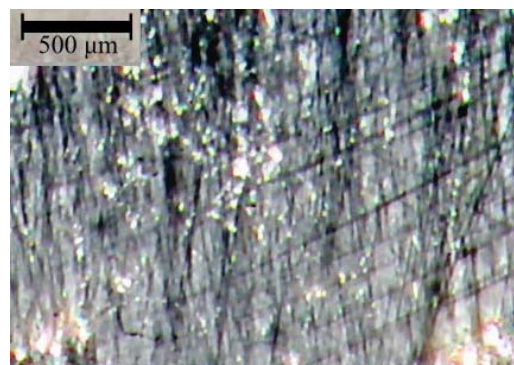
однородную систему с визуализацией сетки *network* в объеме мезофазы, вызывающей обнаруженный нами ранее переход нематической ЖК-смеси в квази-сметическое состояние с изменением поляризации системы [10] и параметра порядка [11], что продемонстрировано для ЖК с фуллеренами и комплексами на основе системы COANP (2-циклооктиламин-5-нитро-пиридин).

В жидком кристалле, структурированном лантаноидными наночастицами, установлено появление батохромного сдвига в сторону длин волн 500–600 нм при использовании проводящего покрытия на основе ИТО (гетероструктура на основе окислов индия и олова) с ориентирующим рельефом за счет обработки ПЭВ, а также обнаружено существенное смещение полосы поглощения в ближнюю ИК-область, к длинам волн 650–750 нм, при использовании рельефа с УНТ. Стоит предположить, что УНТ за счет большого потока электронов с остова нанотрубок могут изменять диаграмму энергетических уровней сенсibilизированного ЖК, а также приводить к изменению эффективной толщины ЖК-ячейки при возможном образовании устойчивого квази-графенового слоя, поскольку УНТ проявляют не только донорные, но и акцепторные свойства.

В дополнение к спектральным сдвигам обнаружены четкие структурные изменения. На рисунке 3 показаны фотографии как чистой ЖК-системы, так и ЖК с наночастицами Pr. Видно нитеобразное, вытянутое в одном направлении расположение нематических ЖК-диполей (рис. 3, а) и разбитое на неправильные прямоугольники состояние ЖК-мезофазы при ее модификации наночастицами Pr (рис. 3, б).



а



б

Рис. 3. Структура чистой ЖК-ячейки (а) и сенсibilизированной с комплексом на основе наночастиц Pr (б)

Кроме того, наблюдалось формирование твердотельной тонкой пленки при введении наночастиц P_g и сохранение ЖК-мезофазы в первоначальном жидкостном состоянии при отсутствии комплексообразования. Заметим, что получение твердофазной тонкопленочной системы позволит в дальнейшем проводить в облегченных условиях запись тонких амплитудно-фазовых решеток в сенсibilизированных ЖК-ячейках и определять светоиндуцированное изменение показателя преломления с последующим расчетом нелинейной рефракции и кубичной нелинейной восприимчивости.

Заключение

Анализируя приведенные результаты, можно сделать следующие выводы:

1. Создание наноструктурированного рельефа на основе УНТ на границе раздела фаз: твердая подложка–ЖК-мезофаза определено влияет на изменение ряда параметров ЖК-системы. Устанавливается изменение спектральных характеристик с наблюдением сдвига в сторону длинных волн.

2. Структурирование объема ЖК с созданием комплексов с переносом заряда приводит к изменению не только спектральных, но и структурных свойств мезофазы. Регистрируется образование сетки *network* в объеме сенсibilизированного ЖК, что не противоречит ранее проведенным экспериментам с другими типами наночастиц, например с фуллеренами, квантовыми точками, шунгитами.

3. При сочетании как процесса наноструктурирования объема ЖК-комплексами с переносом заряда, так и модифицирования границы раздела фаз за счет применения наноструктур на основе углеродных нанотрубок, определено должны происходить изменения энергетической системы уровней в такой сложной композиционной системе, что требует проведения дальнейших исследований, а также выполнения аналитических или квантово-химических расчетов.

4. Продемонстрированные лабораторные результаты работы могут быть рекомендованы для создания ЖК-устройств, к которым предъявляются требования функционирования в ближней ИК-области спектра, что для чистых модельных нематических ЖК-материалов может быть проблематично.

5. Представленное усовершенствование рельефа поверхности раздела между ЖК-мезофазой и проводящим контактом без наличия дополнительного полимерного ориентирующего слоя вполне может быть полезно для создания устройств тестирования клеток крови и ДНК, где наличие токсичного растворителя при поливе полимерных ориентантов препятствует сохранению формы живых клеток и, естественно, нивелирует адекватную информацию об их свойствах.

Благодарности

Авторы благодарят д-ра хим. наук Н. Н. Рожкову (Институт геологии Кар НЦ РАН, Петрозаводск) за полезное обсуждение полученных результатов, а также выражают признательность канд. физ.-мат. наук С. В. Серову (АО «ГОИ им. С. И. Вавилова», Санкт-Петербург) за помощь при модернизации схемы исследования структуры ЖК.

Исследования выполнены при частичной поддержке гранта РФФИ, № 13-03-00044 (2013–2015), а также международного гранта по рамочной программе FP7, Marie Curie International researchers exchange proposal «BIOMOLEC» (2011–2015).

Список литературы / References

1. Васильев А. А., Касасент Д., Компанец И. Н., Парфёнов А. В. Пространственные модуляторы света. М.: Радио и связь, 1987. 320 с. [Vasil'ev A. A., Kasasent D., Kompanets I. N., Parfenov A. V. Prostranstvennyye modulyatory sveta (Spatial Light Modulators). Moscow, Radio i Svyaz', 1987. 320 p. (in Russian)].
2. Лукьянченко Е. С., Козунов В. А., Григос В. И. Ориентация нематических жидких кристаллов // Успехи химии. 1985. Т. LIV, № 2. С. 214–238. [Luk'yanchenko E. S., Kozunov V. A., Grigos V. I. Orientatsiya nematicheskikh zhidkikh kristallov (Alignment of nematic liquid crystal) // Uspekhi khimii (Rus. Chem. Rev.). 1985. Vol. LIV, № 2. P. 214–238 (in Russian)].
3. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 214 с. [Zharkova G. M., Sonin A. S. Zhidkokristallicheskie kompozity (Liquid crystal composites). Novosibirsk: Nauka, 1994. 214 p. (in Russian)].
4. Qingbing Wang, Ruipeng Sun, Yanqing Tian, Ximin Huang. Effect of polymer network on liquid crystal molecules orientation // SPIE. 1998. Vol. 3319. P. 260–262. URL: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/on08/31/2012>.

5. Цой В. И., Тарасишин А. В., Беляев В. В., Трофимов С. М. Моделирование дифракции света с пространственной периодичностью оптических параметров вещества и рельефа поверхности // Оптический журнал. 2003. Т. 70, № 7. С. 18–23. [Tsoi V. I., Tarasishin A. V., Belyaev V. V., Trofimov S. M. Modeling the diffraction of light by structures with spatial periodicity of the optical parameters of the substance and of the surface relief // J. Optical Technology. 2003. Vol. 70, № 7. P. 465–469].
6. Каманина Н. В., Васильев П. Я. Фуллеренсодержащий жидкокристаллический пространственно-временной модулятор света с обработанным поверхностной электромагнитной волной проводящим покрытием // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, вып. 1. С. 17–22 [Vasilyev P. Ya., Kamanina N. V. Fullerene-Containing Liquid Crystal Spatiotemporal Light Modulators with Surface-Electromagnetic-Wave-Treated Conducting Layers // Technical Physics Letters. 2007. Vol. 33, Iss. 1. P. 8–10].
7. Патент № 2341818 Россия, RU 2 341 818 C2, Жидкокристаллический пространственно-временной модулятор света на основе фуллеренсодержащих пиридиновых структур с ориентирующими покрытиями на основе углеродных нанотрубок / Каманина Н. В., Васильев П. Я.; приоритет от 22.12.2006, зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 22.12.2008 [Patent № 2341818 RU 2 341 818 C2. Zhidkokristallicheskiy prostranstvenno-vremennoy modulyator sveta na osnove fullerensoderzhashchikh piridinovykh struktur s orientiruyushchimi pokrytiyami na osnove uglerodnykh nanotrubok (Liquid crystal spatial light modulator based on fullerene-containing pyridine structures with the orienting layers based on carbon nanotubes) / Kamanina N. V., Vasilyev P. Ya.; prioritet ot 22.12.2006, zaregistrirovan v Gos. reestre izobreteniy RF 22.12.2008 (in Russian)].
8. Кухарчик А. А., Кужаков П. В., Каманина Н. В. Наноструктурированный рельеф для гомеотропной ориентации жидкокристаллических молекул и возможности его изучения разными методами // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3. С. 45–52 [Kukharchik A. A., Kuzhakov P. V., Kamanina N. V. Nanostrukturirovannyy rel'ef dlya gomeotropnoy orientatsii zhidkokristallicheskiykh molekul i vozmozhnosti ego izucheniya raznymi metodami // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Crys. & App. Rus. J.) 2013. Iss. 3. P. 45–52 (in Russian)].
9. Кухарчик А. А., Каманина Н. В. Изучение рельефа поверхности тонкопленочных проводящих покрытий с сопутствующим эффектом изменения сопротивления при введении нанообъектов // Изв. ВУЗ, Радиоэлектроника. 2014. № 2. С. 40–43 [Kukharchik A. A., Kamanina N. V. Izuchenie rel'efa poverkhnosti tonkoplenochnykh provodyashchikh pokrytiy s soputstvuyushchim efektom izmeneniya soprotivleniya pri vvedenii nanoob"ektov (Study of the thin film conducting coatings surface relief with related effect of the resistivity change via introduction of the nanoobjects) // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy: Radioelektronika. 2014. № 2. P. 40–43 (in Russian)].
10. Каманина Н. В. Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // Успехи физических наук. 2005. Т. 175, № 4. С. 445–454 [Kamanina N. V. Fullerene-dispersed liquid crystal structure: dynamic characteristics and self-organization processes // Physics-Uspekhi. 2005. Vol. 48, № 4. P. 419–427].
11. Каманина Н. В., Комолкин А. В., Евлампиева Н. П. Изменение параметра ориентационного порядка в структуре композита нематический жидкий кристалл–COANP–C₇₀ // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, № 11. С. 65–70 [Kamanina N. V., Komolkin A. V., Yevlampieva N. P. Variation of the Orientational Order Parameter in a Nematic Liquid Crystal–COANP–C₇₀ Composite Structure // Tech. Phys. Lett. 2005. Vol. 31, № 6. P. 478–480. DOI: 10.1134/1.1969770].

Поступила в редакцию 8.04.2015 г.