

**Физика**

**Научная статья**

УДК: 532.783; 535.016; 53.043

**К ВОПРОСУ О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ВВОДИМЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ И РЕЛЬЕФОМ ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ В ПРИМЕНЕНИИ К ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

Н. В. Каманина<sup>1,2,3\*</sup>, А. С. Тойкка<sup>2,3</sup>, С. В. Лихоманова<sup>1,3</sup>, Ю. А. Зубцова<sup>1,3</sup>,  
Я. В. Барнаш<sup>2,3</sup>, П. В. Кужаков<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, отдел «Фотофизика наноструктурированных материалов и устройств», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>НИЦ Курчатовский Институт – Институт ядерной физики (ПИЯФ), Гатчина, Россия

---

**ИНФОРМАЦИЯ**

**История статьи:**

Поступила 4.03.2022,

Одобрена 25.03.2022,

Принята 28.03.2022

---

**Ключевые слова:**

органические материалы,  
полиимид,  
сенсibilизация,  
углеродные наночастицы,  
жидкие кристаллы,  
рельеф поверхности,  
смачивание поверхности

---

**АННОТАЦИЯ**

В настоящей работе продолжено рассмотрение эффекта влияния углеродных наночастиц, вводимых в объем органических композиций на основе полиимида, на рельеф поверхности тонких органических пленок. Изменяется как тип, так и концентрация углеродных наночастиц, используемых для сенсibilизации органики. В дополнение к предложенному ранее тестированию смачивания поверхности каплями воды установлено изменение контактного угла при смачивании пленки каплями жидкого кристалла. Подтверждено влияние каркаса наноструктур на рельеф поверхности модельных органических матриц, а также впервые показан близкий к пределу устанавливаемый угол смачивания капель жидкого кристалла на поверхности сенсibilизированной полиимидной матрицы при использовании именно углеродных наночастиц. Дискутируемые зависимости предполагают расширение области применения оптоэлектронных устройств для дисплейной техники, лазерной и биомедицинской техники.

---

**DOI:**

10.18083/LCAppl.2022.2.42

---

**Для цитирования:**

Каманина Н. В., Тойкка А. С., Лихоманова С. В., Зубцова Ю. А., Барнаш Я. В., Кужаков П. В. К вопросу о корреляции между концентрацией вводимых углеродных наночастиц и рельефом поверхности органических матриц в применении к ориентации жидких кристаллов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 2. С. 42–52.

---

\*Автор для переписки: [nvkamanina@mail.ru](mailto:nvkamanina@mail.ru)

© Каманина Н. В., Тойкка А. С., Лихоманова С. В., Зубцова Ю. А., Барнаш Я. В., Кужаков П. В., 2022

Physics

Research Article

CORRELATION BETWEEN CONCENTRATION OF INJECTED CARBON NANOPARTICLES AND SURFACE RELIEF OF ORGANIC MATRICES AS APPLIED TO LIQUID CRYSTAL ORIENTATION

Nataliya V. Kamanina<sup>1,2,3\*</sup>, Andrey S. Toikka<sup>2,3</sup>, Svetlana V. Likhomanova<sup>1,3</sup>, Yuliya A. Zubtcova<sup>1,3</sup>, Yaroslav V. Barnash<sup>2,3</sup>, Pavel V. Kuzhakov<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Laboratory for Photophysics of media with nanoobjects at Vavilov State Optical Institute  
Saint-Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Saint-Petersburg Electrotechnical University ("LETI"), Saint-Petersburg, Russia

<sup>3</sup>SRC "Kurchatov Institute" – Petersburg Institute of Nuclear Physics, Gatchina, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 4 March 2022

Approved 25 March 2022

Accepted 28 March 2022

Key words:

organic materials,  
polyimide,  
sensitization,  
carbon nanoparticles,  
liquid crystals,  
surface relief,  
wetting phenomena

In this paper, we continue to consider the effect of carbon nanoparticles introduced into the volume of organic polyimide-based compositions on the surface relief of organic thin films. The type and concentration of nanoparticles used for organic sensitization are changed. In addition to the previously proposed testing of surface wetting with water droplets, the change of contact angle using the liquid crystal droplets has been established. The influence of nanostructure framework on the surface relief of model organic matrices has been confirmed. For the first time, the wetting angle of liquid crystal droplets on the surface of a sensitized polyimide matrix using namely the carbon nanoparticles is established. The angle value is found to be close to the limit. The discussed dependencies suggest the expansion of the application scope of optoelectronic devices for display, laser and biomedical technologies.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.2.42

For citation:

Kamanina N. V., Toikka A. S., Likhomanova S. V., Zubtcova Yu. A., Barnash Ya. V., Kuzhakov P. V. Correlation between concentration of injected carbon nanoparticles and surface relief of organic matrices as applied to liquid crystal orientation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (2), 42–52 (in Russ.).

\*Corresponding author: nvkamanina@mail.ru

© Kamanina N. V., Toikka A. S., Likhomanova S. V., Zubtcova Yu. A., Barnash Ya. V., Kuzhakov P. V., 2022

## Введение

Жидкокристаллические (ЖК) материалы – уникальная система, позволяющая выявлять и проверять как ряд классических структурных, спектральных, фоторефрактивных эффектов, так и новых особенностей при сочетании процессов, характерных для твердой фазы вещества и для жидкостной субстанции. Среди разных процессов, реализуемых при использовании ЖК в системах записи – считывания оптической информации, схемах оптического ограничения, в устройствах биомедицины, дисплейной техники, др. [1–10], процесс ориентирования ЖК-молекул разными технологическими способами [11–20] занимает особое место. Данное обстоятельство обусловлено тем, что все эффекты в ЖК, как в некотором континууме, связаны как с физическими параметрами, так и с геометрическим расположением капель ЖК на поверхности раздела: твердая подложка – ЖК-мезофаза – в любых оптоэлектронных конструкциях [21, 22]. Поэтому подтверждение классических способов ориентирования ЖК-молекул, а также развитие новых технологических и физических подходов является своевременным и актуальным.

Ранее нами было показано изменение угла смачивания каплями воды на поверхности разных органических сопряженных материалов, сенсibilизированных разными наночастицами, с акцентом на полиимидные органические матрицы, а также с учетом дополнительно типа подложек [23–25]. В настоящем исследовании *впервые* демонстрируется близкий к единому угол ориентирования капель ЖК на поверхности полиимидной матрицы, сенсibilизированной разными углеродными наночастицами, а также демонстрируется превалирование большего угла смачивания поверхности полиимида (PI) при использовании для его сенсibilизации фуллерена  $C_{60}$ , в сравнении с фуллереном  $C_{70}$ .

## Экспериментальные условия

В качестве наноструктур, используемых для сенсibilизации (допирования) органических матриц, были использованы фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ) и шунгит. Порошок фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с чистотой каждой смеси ~97 %, а также углеродные нанотрубки (SWCNTs, тип #704121, с варьируемым диаметром в диапазоне 0,7–1,1 нм) были приобретены в фирме Aldrich Co. Порошок

шунгита был получен из института геологии Карельского научного центра РАН (Петрозаводск). Для измерения контактного угла смачивания поверхности сенсibilизированной полиимидной пленки как каплями воды, так и каплями ЖК, использовался жидкий кристалл *4'-Pentyl-4-biphenyl-carbonitrile* (*Sigma-Aldrich*). Фоточувствительный полиимид (разработка НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва) был применен в качестве модельной органической матрицы. Методом полива в центрифуге сенсibilизированных растворов полиимида в тетра-хлорэтаноле на стеклянные подложки готовились тонкие пленки толщиной ~3–5 мкм. Концентрация вводимых углеродных наночастиц (по отношению к сухому веществу матричного полиимида) варьировалась в диапазоне 0,07–0,5 вес. %. Сами подложки были изготовлены из стекла марки Крон К8, которые предварительно, перед поливом полиимидных составов, обрабатывались мыльным раствором и дистиллированной водой.

Для тестирования смачивания поверхности с последующим измерением угла смачивания на органических тонких пленках, сенсibilизированных в разных концентрационных диапазонах, применялся прибор OCA 15 EC (разработка фирмы *DataPhysics Instruments GmbH*, Фильдерштадт, Германия). Использовался аналитический метод – метод висящей капли с аппроксимацией Лапласа – Янга. Прибор позволяет работать в режиме нанесения капель жидкости объемом от 1 мкл со скоростью от  $1 \text{ мкл} \times \text{с}^{-1}$ . Для исследования шероховатости поверхности применялся *ACM Solver Next* (NT MDT Co., Зеленоград, Россия). Дополнительные спектральные исследования были сделаны на Фурье-спектрометре ФСМ-1202.

## Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов по измерению угла смачивания поверхности указанных выше органических материалов водой или ЖК-смесью, в зависимости от концентрации введенных углеродных наночастиц, показаны в табл. 1. Учитывалась природа углеродного компонента, его концентрация, тестировался угол смачивания для капель воды и капель ЖК. Дополнительно предложено модельное представление влияния каркаса углеродных наночастиц на основе фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  на рельеф поверхности, что представлено на рис. 1.

Таблица 1. Угол смачивания поверхности полиимида (PI) при ее сенсibilизации углеродными наночастицами

Table 1. The wetting angle of the polyimide (PI) surface during its sensitization with the carbon nanoparticles

Материал	Содержание сенсibilизатора, мас. %	Тип сенсibilизатора	Толщина органической пленки, мкм	Вид капель (вода или ЖК)	Угол смачивания <i>перед</i> сенсibilизацией, °	Угол смачивания <i>после</i> сенсibilизации, °
PI	0,0	чистый PI	3–4	вода	79–90	
PI	0,0	–“–	–“–	ЖК	30–35	
PI	0,2	C <sub>70</sub>	–“–	вода		84–92
PI	–“–	–“–	–“–	ЖК		33–37
PI	0,5	C <sub>70</sub>	–“–	вода		89–95
PI	–“–	–“–	–“–	ЖК		22–29
PI	0,5	C <sub>60</sub>	–“–	вода		100–102
PI	–“–	–“–	–“–	ЖК		36–47
PI	0,07	C <sub>60</sub> +C <sub>70</sub>	–“–	вода		71–81
PI	–“–	–“–	–“–	ЖК		29–36
PI	0,1	шунгит	–“–	вода		79–87
PI	–“–	–“–	–“–	ЖК		32–43
PI	0,1	CNTs	–“–	вода		100–101
PI	–“–	–“–	–“–	ЖК		20–34

Анализируя данные табл. 1, можно постулировать, что каркас углеродного материала как активного сенсibilизатора (и, соответственно, активного межмолекулярного акцептора) и его концентрация существенно влияют на рельеф поверхности сенсibilизированной органической сопряженной системы, что хорошо видно по изменению угла смачивания выбранной полиимидной матрицы при контакте с водой или ЖК. Более того, введение симметричного фуллерена C<sub>60</sub> (в форме футбольного мяча) в матричную основу органической пленки приводит к большим значениям контактного угла, чем визуализируется при сенсibilизации полиимида фуллереном C<sub>70</sub> (в форме мяча для регби). Естественно, и концентрация вводимого углеродного фрагмента также важна, поскольку определяет эффективность процесса межмолекулярного комплексообразования, то есть влияет на эффективность образования комплекса с переносом заряда между донорным *внутримолекулярным* фрагментом полиимида и *межмолекулярным* акцептором с большим значением энергии сродства к электрону, в сравнении с таковой величиной у

*внутримолекулярного* акцептора матричной композиции. Доминирование межмолекулярного комплексообразования над *внутримолекулярным* процессом при сенсibilизации органических материалов фуллеренами, квантовыми точками, углеродными нанотрубками, др. наночастицами, что существенно повышает также и фотопроводниковые параметры и увеличивает подвижность носителей заряда, обсуждалось нами ранее и показано в работах [26–29]. Стоит отметить, что влияние фуллеренов и других углеродных наночастиц на физико-химические особенности органических систем убедительно продемонстрировано исследователями из разных научно-технических коллективов при изучении сопряженных органических материалов, например, на основе ПВК (*N-poly(vinylcarbazole)*) с фуллеренами C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> [30], ПАНИ (*polyaniline*) с оксидом графена [31] или с углеродными нанотрубками [32], ПММА (*poly(methyl methacrylate)*) с фуллереном C<sub>60</sub> [33] или с углеродными нанотрубками [34], и, безусловно, на основе полиимидов при допировании последних, например, углеродными нанотрубками [35–37].

Наш опыт и изучение свойств поверхности модифицированных наночастицами органических материалов позволяет утверждать, что именно скелет (*skeleton*) углеродных молекул проявляется наиболее значимо при тестировании шероховатости поверхности изучаемых структур. Итак, отмеченная особенность в качестве модельного представления, с учетом доминирования каркаса фуллерена  $C_{60}$  над каркасом фуллерена  $C_{70}$  при изуче-

нии рельефа поверхности органической композиции с каплей ЖК на поверхности, показана на рис. 1. В соответствии с экспериментальными данными (табл. 1), угол смачивания (контактный угол) капли ЖК на поверхности полиимида с  $C_{60}$  изображен с большим наклоном к поверхности сенсibilизированной органической матрицы, чем для системы полиимид- $C_{70}$ .

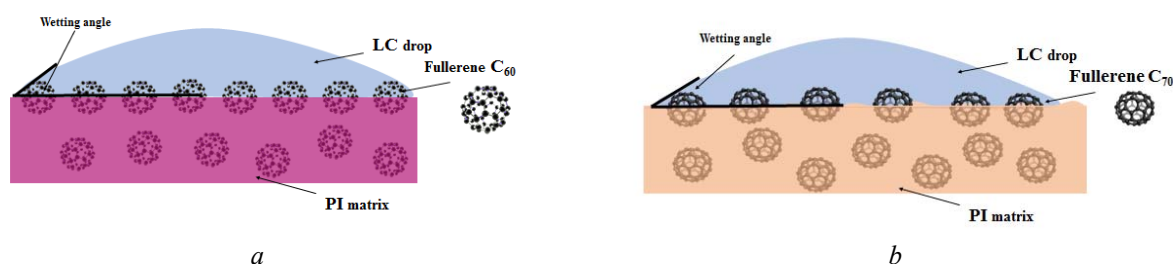


Рис. 1. Авторское модельное представление возможного отличия во влиянии фуллеренов  $C_{60}$  (a) и  $C_{70}$  (b) на рельеф поверхности органической сопряженной системы

Fig. 1. The author's model representation of possible difference in the effect of fullerenes  $C_{60}$  (a) and  $C_{70}$  (b) on the surface relief of organic conjugate system

Естественно, для более четкого подтверждения экспериментальных данных, полученных при тестировании контактного угла, было бы полезно провести изучение получаемого рельефа с помощью методов атомно-силового анализа, чтобы

получить четкую визуализацию поверхности, что и было сделано. На рисунке 2 показан рельеф поверхности полиимидной пленки с фуллереном  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , также приведено изображение чистого полиимида.

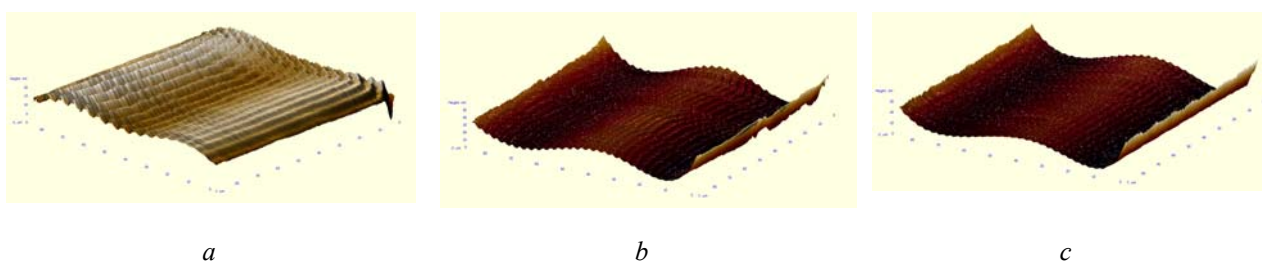


Рис. 2. Картина возможного проявления каркаса, вводимого (внутри матрицы) нанообъекта, на поверхности органической пленки при изменении ее рельефа:  
 a – чистый полиимид, b – полиимид с  $C_{60}$ , c – полиимид с  $C_{70}$

Fig. 2. A possible appearance of the frame of nanoobject introduced inside the matrix on the surface of organic film during its relief changes:  
 a – pure polyimide, b – polyimide with the fullerene  $C_{60}$ , c – polyimide with the fullerene  $C_{70}$

Как визуализировано данными, представленными на рис. 2, рельеф поверхности существенно меняется при смене допирующего фрагмента с  $C_{60}$  на  $C_{70}$ . Шероховатость увеличивается при использовании фуллерена  $C_{60}$  (рис. 2, *b*) в качестве межмолекулярного акцептора. Статистические данные по шероховатости приведены в табл. 2. Площадь сканирования составляла  $90 \times 90$  мкм; напряжение усиления было 1 В; частота сканирования составляла 1 Гц. Средняя шероховатость  $S_a$  и

среднеквадратичная шероховатость  $S_q$  изменяются в 1,4 раза, уменьшаясь при переходе от  $C_{60}$  к  $C_{70}$ . Заметим, что максимальная высота пиков на исследуемой площади  $S_p$  и наибольшая глубина профиля в пределах выбранной области  $S_v$  также коррелируют с тенденцией изменения указанных выше параметров шероховатости. Таким образом, наблюдается хорошая сопоставимость данных, полученных при измерении угла смачивания (табл. 1) и данных атомно-силового анализа (табл. 2).

Таблица 2. Сравнительные данные по шероховатости для чистого и сенсibilизированного полиимида

Table 2. Roughness data of pure and doped polyimide materials

Параметр	Чистый (pure) PI	PI+ $C_{60}$	PI+ $C_{70}$
Средняя шероховатость ( $S_a$ ), нм	0,739 / 1,683 / 1,485	6,137 / 6,347 / 6,824	4,634 / 6,121 / 3,176
Среднеквадратическая шероховатость ( $S_q$ ), нм	1,275 / 2,077 / 1,961	7,429 / 7,679 / 8,330	5,655 / 7,378 / 3,890
Максимальная высота пика в пределах выбранной площади ( $S_p$ ), нм	7,878 / 5,272 / 4,715	34,478 / 36,346 / 41,199	26,491 / 32,244 / 18,408
Расстояние от средней линии до низшей точки профиля в пределах выбранной области — наибольшая глубина профиля ( $S_v$ ), нм	7,470 / 15,615 / 12,034	16,142 / 17,519 / 19,349	11,037 / 12,728 / 7,517

Дополнительно был проведен спектральный анализ, измерены спектры пропускания и отражения для полиимидных образцов с сенсibilизацией фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Данные приведены на рис. 3. Видно, что есть некоторое рассогласование в спектрах пропускания и отражения, хотя они должны практически дополнять друг друга для одинаковой серии образцов. Однако здесь, вероятнее всего, некоторое обнаруженное несовпадение спектров отражения со спектральными зависимостями пропускания связаны с качеством и расположением кристаллической поворотной призмы Фурье-спектрометра по отношению к исследуемому образцу. Тем не менее спектральные зависимости, полученные для образцов, сенсibilизированных фуллереном  $C_{60}$ , отличаются существенно от спектральных характеристик, соответствующих полиимидным пленкам с фуллереном  $C_{70}$  при од-

ной и той же концентрации углеродных наночастиц. Заметим, что с учетом требований к системам, ограничивающим лазерное излучение в широком диапазоне спектра и плотностей воздействующей энергии, налицо выявляется среда для оптического лимитера на основе полиимида с фуллереном  $C_{60}$ , имеющем в диапазоне 1000–2500 нм пропускание для слабого сигнала выше, чем 50 %. Естественно, стоит обратить внимание на продолжение спектральных исследований в плане сравнительного анализа чистых фуллереновых композиций и полиимидных слоев, что предполагается выполнить в будущих экспериментах, затрагиваемых вопрос корреляции между концентрацией вводимых углеродных наночастиц и рельефом поверхности разных органических матриц (полиимидов, пиридинов, поливинил-карбазолов, др.) в применении к ориентации ЖК-молекул.

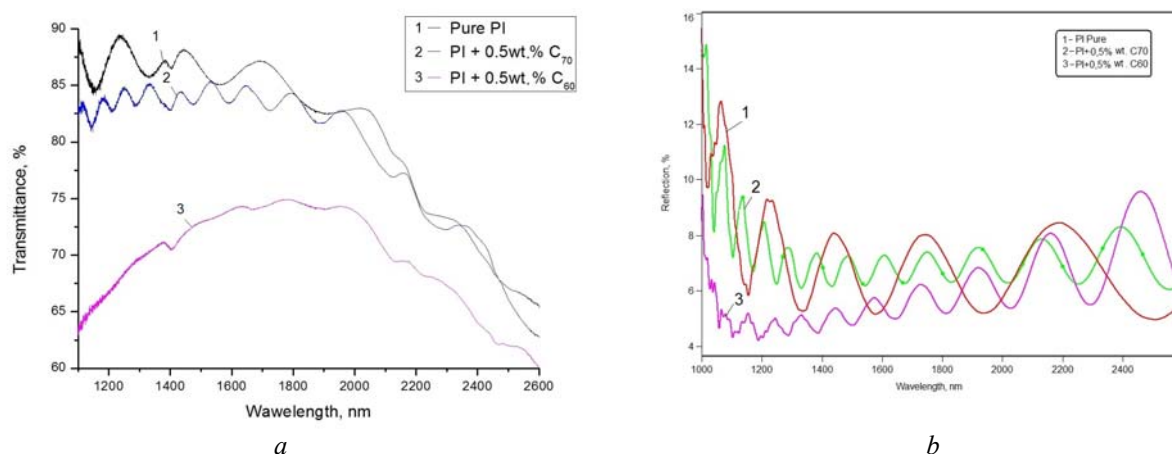


Рис. 3. Спектры пропускания (а) и отражения (б) исследуемых полиимидных систем, как чистых (кривые 1 на обоих графиках), так и при их сенсibilизации фуллеренами C<sub>70</sub> (кривые 2) и C<sub>60</sub> (кривые 3)

Fig. 3. Transmittance (a) and reflection (b) spectra of the studied polyimide systems: pure (curves 1 on both graphics) and doped with the fullerenes C<sub>70</sub> (curves 2) and C<sub>60</sub> (curves 3)

Итак, предложенный способ формирования рельефа поверхности для упорядоченной и в то же время варьируемой укладки ЖК-молекул на таком рельефе может дополнить как классические механизмы ориентирования, так и подходы, указанные в публикациях [38–47], где учитываются термодинамическое состояние вещества, его вязкость, влияние микропор поверхности, деформация самих наноструктур и матричного материала при внешнем воздействии, а также ряд других физико-химических параметров. Кроме того, необходимо учитывать как тип подложек, на которые наносится органическая сенсibilизированная основа, так и процесс шлифовки, полировки этих подложек, индекс Миллера, а также и способ нанесения на них полимерных органических композитов, что, естественно, требует дальнейшего более детального и скрупулезного исследования, например, при использовании *SEM*, *TEM*, др. видов экспериментального оборудования.

Тем не менее проведенный в данном исследовании анализ результатов экспериментов позволяет сказать, что формируется *новое направление исследований органических материалов*, когда процесс сенсibilизации матричной органической структуры напрямую определяет и коррелирует со свойствами поверхности, что определенно может быть полезно для расширения как общих материаловедческих знаний, так и для практического ис-

пользования в дисплейной, модуляционной, лазерной и биомедицинской технике. Более того, возможно предположить, что предлагаемый способ ориентирования ЖК-композиций, а именно варьирование концентрации и типа углеродных наночастиц в матричной органической пленке, вполне может сократить число технологических операций при создании модуляционных устройств, например при конструировании свето-управляемых пространственно-временных модуляторов света, где сенсibilизированный фотослой сопряженной органической матрицы может выполнять две функции: выступать в качестве фотослоя для записи информации и в качестве ориентанта для ориентирования ЖК-мезофазы, что выполняет роль модулирующей среды.

### Заключение

Анализируя результаты настоящего исследования, можно выделить следующие моменты:

1. По субъективному мнению авторов данной работы, интенсивно развивается сформированное важное материаловедческое направление исследования вещества, когда физико-химические процессы объема вещества существенно влияют на его поверхностные свойства при введении нанобъектов, что показано в данном исследовании на примере именно углеродных наночастиц.

2. Установлено и подтверждено экспериментами по измерению контактного угла смачивания и АСМ-анализу, что каркас фуллерена  $C_{60}$  наиболее значимо влияет на рельеф поверхности полиимидной матрицы, в сравнении с таковым влиянием при введении в органическую матрицу фуллерена  $C_{70}$ . Естественно, это может быть связано как с меньшим сродством к электрону у фуллерена  $C_{60}$ , что обуславливает меньшую эффективность межмолекулярного комплексообразования, так и с его симметричной структурой, каркас которой наиболее предпочтителен для формирования большей шероховатости поверхности матричной композиции.

3. Установлено на основе анализа данных по изменению угла смачивания сенсibilизированного полиимида каплями ЖК, что контактный угол при введении в матричную основу именно углеродных наночастиц изменяется в близком диапазоне, а именно, в среднем от 30 до 40 градусов. Такая тенденция установлена при просмотре нескольких рабочих областей (не менее пяти) как на одном образце, так и при тестировании образцов с разным способом нанесения органической матрицы (полив в центрифуге или ручная обработка беличьей кисточкой).

4. Установленный факт изменения рельефа поверхности полимерного материала при введении углеродных наночастиц расширяет область применения устройств на основе таковых композиций не только для дисплейной техники, но и для систем ограничения оптического излучения, поскольку разная эффективность отражения от структурированной поверхности выявляет разный процесс оптического ограничения при использовании для сенсibilизации фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

5. Для системы полиимидная матричная основа – фуллерен  $C_{60}$ , что неоднократно проявляла свои свойства по ограничению излучения в видимой области спектра, показана, на основе спектральных параметров по ИК-пропусканию, возможность создания оптического ограничителя лазерного излучения в ближнем ИК-диапазоне, именно на длинах волн 1000–2500 нм, поскольку пропускание для слабого сигнала в данной области спектра составляет более 50 %, что является одним из технических требований для ограничивающих систем.

6. Система полиимид – углеродные наночастицы может быть рекомендована для модификации свето-управляемых пространственно-временных модуляторов света, где допированный фотослой на основе полиимида выполняет роль и фотопроводника (для записи информации) и ориентанта (для варьироваемой укладки молекул жидкого кристалла), при работе модулирующего слоя.

7. Стоит обратить внимание, что такие эксперименты вполне подходят для проведения лабораторных работ при обучении бакалавров и магистров вузов РФ, поскольку эксперименты довольно наглядны, оборудование легко осваиваемо, к тому же связано с компьютерной программной обработкой данных, анализ результатов дает возможность молодым кадрам проявить себя в формулировании целей и задач материаловедческой ветви оптоэлектроники и фотоники, где используются ЖК-материалы и приборы на их основе.

**Благодарности.** Авторы благодарят д-ра хим. наук Н. Н. Рожкову (Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск) за предоставление порошка шунгита и полезное обсуждение полученных результатов, а также выражают признательность коллегам по работе в ГОИ, ЛЭТИ, ПИЯФ. Частично результаты данных исследований были доложены на научно-техническом семинаре в Курчатовском институте – ПИЯФ (Гатчина) в 2019–2021 гг., а также обсуждались на конференциях с международным участием в Иванове, Тамбове, Санкт-Петербурге. Результаты данного исследования получены при частичной поддержке Фонда поддержки инноваций, проект № 72598/CI-112174.

**Acknowledge.** The authors would like to thank Dr. Sci. N.N. Rozhkova (Institute of Geology of the Karelian Scientific Research Center of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk) for providing shungite powder and for the useful discussion of the obtained results. The authors wish to thank their colleagues at Vavilov State Optical Institute, LETI University, and Nuclear Physics Institute for the discussions. The results of these studies were partially reported at a scientific and technical seminar at the Kurchatov Institute (Gatchina) in 2019–2021, and also discussed at the conferences with international participation in Ivanovo, Tambov, St.-Petersburg. Some experimental measurements have been partially supported by the Fund of innovation assistance No 72598/CI-112174.



# Список источников / References

1. Khoo I.C., Guenther B.D., Wood M.V., Chen P., Shih M.-Y. Coherent beam amplification with a photorefractive liquid crystal. *Opt. Lett.*, 1997, **22** (16), 1229–1231.
2. Khoo I.C., Li H. Nonlinear optical propagation and self-limiting effect in liquid-crystalline fibers. *Appl. Phys. B*, 1994, **B59** (6), 573–580.
3. Khoo I.C. Holographic grating formation in dye- and fullerene C<sub>60</sub>-doped nematic liquid-crystal film. *Opt. Lett.*, 1995, **20** (20), 2137–2139.
4. Ono H., Kawatsuki N. Orientational photorefractive gratings observed in polymer dispersed liquid crystals doped with fullerene. *Jap. J. Appl. Phys., Part 1*, 1997, **36** (10), 6444–6448.
5. Ono H., Kawatsuki N. Response characteristics of high-performance photorefractive liquid crystals. *Jap. J. Appl. Phys., Part 1*, 1999, **38** (2A), 737–740.
6. Kamanina N.V., Sizov V.N. Staselko D.I. Fullerene-doped polymer-dispersed liquid crystals: holographic recording and optical limiting effect. *Proceed. of SPIE*, 2001, 4347, 487–492.
7. Kamanina N., Putilin S., Stasel'ko D. Nano-, pico- and femtosecond study of fullerene-doped polymer-dispersed liquid crystals: holographic recording and optical limiting effect. *Synthetic Metals*, 2002, **127** (1–3), 129–133. DOI: 10.1016/S0379-6779(01)00602-6.
8. Huang S.-Y., Zheng H.-Y., Yu K.-Y., Huang B.-Y., Lin H.-R., Lee C.-R., Kuo C.-T. Electrically tunable prism grating based on a liquid crystal film with a photoconductive layer. *Opt. Mater. Express*, 2012, **2** (12), 1791–1796.
9. Kamanina N.V., Serov S.V., Bretonniere Y., Andraud C. Organic systems and their photorefractive properties under the nano- and biostructuration: scientific view and sustainable development. *J. Nanomater.*, 2015, **2015**, Article ID 278902, (5 p.). DOI: 10.1155/2015/278902.
10. Cho S., Yoshida H., Ozaki M. Tunable polarization volume gratings based on blue phase liquid crystals. *Opt. Express*, 2022, **30** (2), 1607–1614. DOI: 10.1364/OE.448301.
11. Qingbing Wang, Ruipeng Sun, Yanqing Tian, Ximin Huang. Effect of polymer network on liquid crystal molecules orientation. *Proceed. of SPIE*, 1998, **3319**, 260–262. <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/on08/31/2012>.
12. Tsoi V.I., Tarasishin A.V., Belyaev V.V., Trofimov S.M. Modeling of diffraction of light by structures with spatial periodicity of the optical parameters of the substrate and of the surface relief. *J. Opt. Technol.*, 2003, **70** (7), 465–469.
13. Wu K.-J., Chu K.-C., Chao C.-Y., Chen Y.-F., Lai C.-W., Kang C.-C., Chen C.-Y., Chou P.-T. CdS nanorods imbedded in liquid crystal cells for smart optoelectronic devices. *Nano Lett.*, 2007, **7** (7), 1908–1913.
14. Ouskova E., Vapaavuori J., Kaivola M. Self-orienting liquid crystal doped with polymer-azo-dye complex. *Opt. Mater. Express*, 2011, **1** (8), 1463–1470.
15. Hu W., Kumar Srivastava A., Lin X.-W., Liang X., Wu Z.-J., Sun J.-T., Zhu G., Chigrinov V., Lu Y.-Q. Polarization independent liquid crystal gratings based on orthogonal photoalignments. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 111116 (4 p.). DOI: 10.1063/1.3694921.
16. Alla R., Hegde G., Komitov L., Morelli A., Chiellini E., Galli G. Composite materials containing perfluorinated and siloxane units for vertical alignment of liquid crystals. *Soft Nanoscience Lett.*, 2013, **3** (1), 11–13. DOI: 10.4236/snl.2013.31003.
17. Ould-Moussa N., Blanc C., Zamora-Ledezma C., Lavrentovich O.D., Smalyukh I.I., Islam M.F., Yodhh A.G., Maugey M., Poulin P., Anglaret E., Nobili M. Dispersion and orientation of single-walled carbon nanotubes in a chromonic liquid crystal. *Liq. Cryst.*, 2013, **40** (12), 1628–1635. DOI: 10.1080/02678292.2013.772254.
18. Кухарчик А. А., Кузачков П. В., Каманина Н. В. Наноструктурированный рельеф для гомеотропной ориентации жидкокристаллических молекул и возможности его изучения разными методами // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 3. С. 45–52. [Kukharchik A.A., Kuzhakov P.V., Kamanina N.V. Nanostructured relief for homeotropic orientation of liquid crystal molecules and the possibility of its study by different methods. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, **3**, 45–52 (in Russ.).]
19. Kamanina N., Jovanovic Z., Belyaev V. Liquid crystal aligning using different approaches. *J. Phys.: Conf. Series*, 2020, **1560**, 012040 (5 p.). DOI: 10.1088/1742-6596/1560/1/012040.
20. Wang Q., Chen H., Xing H., Deng Y., Luo Z.-W., Xie H.-L. Long rod-like liquid crystal containing azobenzene and the applications in phase-transition regulation and orientation of nematic liquid crystal. *Crystals*, 2021, **11** (4), 418 (13 p.). DOI: 10.3390/cryst11040418.
21. Васильев А. А., Касасент Д., Компанец И. Н., Парфёнов А. В. Пространственные модуляторы света, М.: Радио и связь, 1987. 320 с. [Vasiliev A.A., Kasasent D., Kompanets I.N., Parfenov A.V. Spatial light modulators. М.: Radio and Svyaz', 1987, 320 p.].
22. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с. [Zharkova G.M., Sonin A.S. Liquid crystal composites. Novosibirsk : Nauka, 1994, 214 p. (in Russ.).]
23. Kamanina N.V. Nanoparticles doping influence on the organics surface relief. *J. Mol. Liq.*, 2019, **283**, 65–68. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.043.

24. Kamanina N.V. Liquid crystal materials orientation using new approach. *Proceed. CBU Intern. Conf. on Innovations in Science and Education*, 2019, **7**, 933–937. DOI: 10.12955/cbup.v7.1478.
25. Каманина Н. В., Тойкка А. С., Лихоманова С. В., Зубцова Ю. А., Ломова Л. С., Кужаков П. В. Корреляция между концентрацией вводимых наночастиц и рельефом поверхности органических матриц: перспективный способ ориентирования ЖК-молекул // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2021. Т. 21, № 1. С. 44–49. [Kamanina N.V., Toikka A.S., Likhomanova S.V., Zubtsova Yu.A., Lomova L.S., Kuzhakov P.V. Correlation between the concentration of injected nanoparticles and the surface relief of organic matrices: a promising method for orienting LC molecules. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (1), 44–49 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2021.1.44].
26. Михайлова М. М., Косырева М. М., Каманина Н. В. К вопросу об увеличении подвижности носителей заряда в органических сопряженных структурах, сенсibilизированных фуллеренами // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28, № 11. С. 11–20. [Mikhailova M.M., Kosyreva M.M., Kamanina N.V. On the increase in the charge carrier mobility in fullerene-containing conjugated organic systems. *Tech. Phys. Lett.*, 2002, **28** (6), 450–453].
27. Каманина Н. В. Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // *Ученые физ. 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, **48** (4), 419–427. DOI: 10.1070/PU2005v048n04ABEH002101].
28. Kamanina N.V., Uskokovic D.P. Refractive index of organic systems doped with nano-objects. *Materials and Manufacturing Processes*, 2008, **23** (6), 552–556. DOI: 10.1080/10426910802157722.
29. Kamanina N.V., Emandi A., Kajzar F., Attias A.-J. Laser-induced change in the refractive index in the systems based on nanostructured polyimide: comparative study with other photosensitive structures. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2008, **486** (1), 1–11. DOI: 10.1080/15421400801914319.
30. Wang Y., Suna A. Fullerenes in photoconductive polymers. Charge generation and charge transport. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101** (29), 5627–5638. DOI: 10.1021/JP964019T.
31. Abdulrazzaq O.A., Bourdo S.E., Saini V., Biris A.S. Acid-free polyaniline: graphene-oxide hole transport layer in organic solar cells. *J. Mater Sci: Mater. Electron*, 2020, **31**, 21640–21650. DOI: 10.1007/s10854-020-04677-w.
32. Kondawar S.B., Anwane S.W., Nandanwar D.V., Dhakate S.R. Carbon nanotubes reinforced conducting polyaniline and its derivative poly(*o*-anisidine) composites. *Adv. Mat. Lett.* 2013, **4** (1), 35–38. DOI: 10.5185/amlett.2013.icnano.101.
33. Kawauchi T., Kumaki J., Kitaura A., Okoshi K., Kusanagi H., Kobayashi K., Sugai T., Shinohara H., Yashima E. Encapsulation of fullerenes in a helical PMMA cavity leading to a robust processable complex with a macromolecular helicity memory. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47** (3), 515–519. DOI: 10.1002/anie.200703655.
34. Kalakonda P., Banne S. Thermomechanical properties of PMMA and modified SWCNT composites. *Nanotechnol., Sci. Appl.*, 2017, **10**, 45–52. DOI: 10.2147/NSA.S123734.
35. Wise K.E., Park C., Siochi E.J., Harrison J.S. Stable dispersion of single wall carbon nanotubes in polyimide: the role of noncovalent interactions. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **391** (4–6), 207–211. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.04.096.
36. Zhang X., Zhang B., Sun M., Li J., Liu C. Preparation and thermal conductivity properties of high-temperature resistance polyimide composite films based on silver nanowires-decorated multi-walled carbon nanotubes. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 2022, **33** (3), 1577–1588. DOI: 10.1007/s10854-021-07680-x.
37. Nayak L., Rahaman M., Giri R. Surface modification / functionalization of carbon materials by different techniques: an overview. *Carbon-Containing Polymer Composites, Springer Series on Polymer and Composite Materials* / eds. M. Rahaman, D. Khashtgir, A.K. Aldalbahi. Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019, 65–98. DOI: 10.1007/978-981-13-2688-2. ISBN 978-981-13-2687-5 / ISBN 978-981-13-2688-2.
38. Larionov A.N., Larionova N.N., Pasechnik S.V. Viscous properties of nematic mixture at variation of PVT-state parameters. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, **409** (1), 459–466. DOI: 10.1080/15421400490434009.
39. Ichimura K. Photoalignment of Liquid-Crystal Systems. *Chem. Rev.*, 2000, **100** (5), 1847–1874. DOI: 10.1021/cr980079e.
40. Беляев В. В. Вязкость нематических жидких кристаллов. М.: Физматлит, 2002. 224 с. [Belyaev V.V. Viscosity of nematic liquid crystals. Publisher: Cambridge International Science Publishi, 2009, 240 p. ISBN-10: 1904602088, ISBN-13: 9781904602088].
41. Дадиванян А. К., Беляев В. В., Чаусов Д. Н., Смирнов А. Г., Степанов А. А., Курилов А. Д., Сацкевич Я. В. Ориентация нематических жидких кристаллов относительно нанопористых пленок // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 4. С. 81–86. [Dadivanyan A.K., Belyaev V.V., Chau-sov D.N., Smirnov A.G., Stepanov A.A., Kurilov A.D.,

- Satskevich Ya.V. Nematic liquid crystal alignment on nanoporous films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, 4, 81–86 (in Russ.).
42. Ларионов А. Н., Ларионова Н. Н., Ефремов А. И. Влияние P,V,T – термодинамических параметров состояния на динамику ориентационных процессов в нематических жидких кристаллах // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 1. С. 22–28. [Larionov A.N., Larionova N.N., Efremov A.I. Influence of P,V,T – thermodynamic state parameters upon dynamics of orientational processes of nematic liquid crystals. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, 16 (1), 22–28 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2016.1.22].
  43. Шилов М. А., Смирнова А. И., Столбов Д. Н., Усольцева Н. В. Моделирование деформационных процессов углеродных нанотрубок // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. Т. 20, № 1. С. 85–91. [Shilov M.A., Smirnova A.I., Stolbov D.N., Usol'tseva N.V. Modelling of deformation processes of carbon nanotubes. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, 20 (1), 85–91 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.85].
  44. Whitcombe M.J., Kirsch N., Nicholls I.A. Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years 2004–2011. *J. Mol. Recognit.*, 2014, 27 (6), 297–401. DOI: 10.1002/jmr.2347.
  45. Ni B., Xie H.-L., Tang J., Zhang H.-L., Chen E.-Q. A self-healing photoinduced-deformable material fabricated by liquid crystalline elastomers using multivalent hydrogen bonds as cross-linkers. *Chem. Commun.*, 2016, 52 (67), 10257–10260. DOI: 10.1039/C6CC04199J.
  46. Zhou H., Xue C., Weis P., Suzuki Y., Huang S., Koynov K., Auernhammer G.K., Berger R., Butt H.-J., Wu S. Photoswitching of glass transition temperatures of azobenzene-containing polymers induces reversible solid-to-liquid transitions. *Nat. Chem.*, 2017, 9, 145–151. DOI: 10.1038/nchem.2625.
  47. Simaz A., Boisdard B., Doucet J.-B., Camps T., Reig B., Lumeau J., Begou T., Tibaldi A., Debernardi P., Bardinal V. Thermal characterization of a nematic liquid crystal suited for the fabrication of NIR spectrally-tunable vertical cavity surface emitting lasers. *Opt. Mater. Express*, 2022, 12 (2), 383–391. DOI: 10.1364/OME.445217.

#### **Вклад авторов:**

- <sup>1</sup>**Каманина Н. В.** – создание образцов, планирование экспериментов, распределение ролей участников работы, анализ данных и написание статьи, 60%.  
<sup>2</sup>**Тойкка А. С.** – проведение экспериментов на АСМ с определением шероховатости поверхности, 15%  
<sup>3</sup>**Лихоманова С. В.** – участие в обсуждении, 5%  
<sup>4</sup>**Зубцова Ю. А.** – участие в обсуждении, 5%  
<sup>5</sup>**Барнаш Я. В.** – участие в обсуждении и частичное участие в измерении угла смачивания, 5%  
<sup>6</sup>**Кузиков П. В.** – проведение ИК-спектральных экспериментов, 10%.

#### **Contribution of the authors:**

- <sup>1</sup>**Kamanina N.V.** – development of the samples; plan of the experiments and distribution of roles of the work participants; analyzing the data; writing and editing the paper.  
<sup>2</sup>**Toikka A.S.** – AFM measurements and calculating the roughness parameters.  
<sup>3</sup>**Likhomanova S.V.** – participation in discussion.  
<sup>4</sup>**Zubtcova Yu.A.** – participation in discussion.  
<sup>5</sup>**Barnash Ya.V.** – participation in discussion and partial participation in the wetting angle measurements.  
<sup>6</sup>**Kuzhakov P.V.** – IR-spectra measurements.

**Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**The authors declare no conflicts of interests.**

<sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>

<sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1554-8410>

<sup>4</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1738-0199>

<sup>5</sup> <https://orcid.org/0000-0002-3449-9044>

<sup>6</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9302-3265>

Поступила 4.03.2022, одобрена 25.03.2022, принята 28.03.2022  
 Received 4.03.2022, approved 25.03.2022, accepted 28.03.2022