Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3 (45). С. 45—52

УДК: 535; 538.9; 544.03; 547

А. А. Кухарчик, П. В. Кужаков, Н. В. Каманина

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ РЕЛЬЕФ ДЛЯ ГОМЕОТРОПНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИЗУЧЕНИЯ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

NANOSTRUCTURED RELIEF FOR HOMEOTROPIC ORIENTATION OF LIQUID CRYSTAL MOLECULES AND ITS POSSIBLE STUDYING BY DIFFERENT METHODS

ОАО «Государственный Оптический Институт им. С. И. Вавилова»
199053 Санкт-Петербург, Кадетская линия В.О., д. 5, корп. 2
E-mail: nvkamanina@mail.ru

В данной публикации рассмотрены особенности наноструктурированного гомеотропного рельефа поверхности на границе раздела: стеклянная подложка с проводящим покрытием – электрооптический жидкокристаллический слой. Особенностью рельефа является его создание при использовании углеродных нанотрубок или окислов графена, которые осаждались на поверхность с применением лазерного метода, ориентировались в электрическом поле и обрабатывались поверхностной электромагнитной волной. Изучается получаемый гомеотропный рельеф поверхности путём использования методов спектрального анализа, сканирующей микроскопии, микротвёрдомера и путём смачиваемости поверхности с последующим наблюдением видеокамерой.

Ключевые слова: *Жидкие кристаллы, граница раздела, наноструктурирование, углеродные нанотрубки, окислы графена, обработка лазером ИК-диапазона спектра, взаимодействие лазерного излучения с веществом.*

In this paper the features of the nanostructured homeotropic relief at the interface between solid substrate coated with conducting layer and electrooptical liquid crystal layer are considered. The features of the relief are connected with the using of carbon nanotubes or graphene oxides. This relief is created by laser technique under condition of electric field orientation and following treatment with surface electromagnetic wave. The obtained homeotropic relief is studied by the methods of spectral analysis, scanning microscopy, as well as microhardness instrument and by the visualization of the equilibrium contact angle via video camera.

Key words: *Liquid crystals, interface, nanostructuring, carbon nanotubes, graphene oxides, IR laser treatment, laser-matter interaction.*

Известно, что в системах записи-считывания оптической информации при модуляции, переключении, конверсии и ограничении световых потоков, одним из функциональных используемых устройств является электро- или светоуправляемый пространственно-временной модулятор света, причём в таком устройстве зачастую используется жидкокристаллический (ЖК) слой в качестве управляемой электрооптической среды. Большинство компаний, производящих дисплеи, также делают акцент не на создание плазменных панелей, а на разработку ЖК-приборов.

© Кухарчик А. А., Кужаков П. В., Каманина Н. В., 2013

Жидкие кристаллы обладают рядом уникальных особенностей, которые обуславливают такое их широкое применение. С одной стороны, они обладают анизотропными свойствами, что характерно для твердотельных матриц, с другой стороны, они являются текучими, что приближает их к жидкостям. Кроме того ЖК позволяют миниатюризировать оптоэлектронные устройства, что облегчает компановку ЖК-элементов в сложных телекоммуникационных схемах.

Понятно, что такие устройства должны обладать оптимальным сочетанием технических параметров, включая высокую чувствительность, достаточное разрешение и приемлемое быстродействие. Оптимизацию этих характеристик проводят разными методами : как при использовании определённых схемных и конструкторских решений [1—3], так и при проведении наноструктурирования электрооптической мезофазы [4—6]. Полезно бывает и оптимизировать границу раздела сред : твёрдая подложка — ЖК-слой, что также находит своё применение при создании и исследовании характеристик ЖК-устройств [7—9].

Наши исследования в направлении поиска и накопления технологических навыков по модификации границы раздела сред между стеклянной подложкой (с нанесённым на неё проводящим покрытием) и ЖК привели к выводу, что углеродные нанотрубки (УНТ) могут быть применимы для данной цели с большим преимуществом в плане создания прочного, как при механическом, так и при лазерном воздействии, рельефа. Эти особенности обусловлены необыкновенно высокими прочностными параметрами углеродных нанотрубок, обладающих модулем Юнга в диапазоне 0,32—1,47 ТПа [10—12], при этом, теоретический предел составляет 0,5—5,5 ТПа. Известно также, что такие покрытия содержат большое число прочных трудноразрушимых С–С-связей, аналогично алмазоподобным структурам и в силу наноразмерных параметров защищают поверхность от проникновения газов, примесей, избыточной влаги [13, 14]. Используя УНТ для упрочнения проводящего покрытия в ЖК-ячейках, мы показали, что прочность на истирание, лазерная прочность, а также прозрачность гетероструктуры на основе окислов индия и олова (ITO), модифицированного углеродными нанотрубками, улучшается [15, 16]. Кроме того, и это, пожалуй, наиболее интересный результат, наблюдается создание гомеотропного рельефа, то есть, в этом случае, наблюдается, практически, гомеотропная укладка молекул ЖК и довольно малые величины управляющего напряжения, необходимые для переключения ЖК-диполей из гомеотропного положения в планарное. Такое функциональное усовершенствование границы раздела при использовании УНТ приближает возможности вертикального ориентирования к классически используемым и VA-MVA-технологиям. Кроме того, удаётся избежать использования прямого ориентирующего слоя, скажем, на основе высокоомных полиимидных покрытий, поскольку наноструктурированный проводящий слой выполняет сразу две функции : проводника и ориентанта.

В данной работе проведено дальнейшее исследование рельефа поверхности на границе раздела двух сред : стеклянная подложка с углерод-содержащим проводящим покрытием и ЖК-мезофазой – при использовании дополнительного измерения сопротивления поверхности при лазерной обработке, при анализе смачиваемости такой поверхности и её тестирования с помощью спектральных и микроскопических методов. В сравнении с получаемым наноструктурированным рельефом на основе УНТ, в данной публикации приводятся данные по модификации указанной выше границы раздела фаз новым типом нанообъектов – окислами графена.

Экспериментальные условия

В работе изучались стеклянные или кварцевые подложки, на которые были нанесены проводящие покрытия на основе окислов индия и олова (ITO-проводящие слои). ITO-слои были модифицированы путём лазерного бесконтактного метода осаждения УНТ, дополнительно ориентированных в электрическом поле. Основы метода были ранее представлены в патенте [17]. Далее, подложки с нанесёнными УНТ обрабатывались поверхностной электромагнитной волной при использовании лазерного источника: в экспериментах использовалась коммерчески доступная установка СЛМ «С-МАРКЕР С30» с лазером ИК-диапазона спектра со следующими техническими параметрами: лазер на основе активации углекислого газа; длина волны 10,6 мкм; максимальная мощность — 30 Вт; скорость облучения (прохода лазерного луча) 1000—2500 мм×с$^{-1}$; диаметр пятна лазера (номинальный) — 110 мкм; расходимость луча — 18 мрад; глубина фокусировки луча — 3 мм; тип системы перемещения луча — сканаторный; производитель — ОАО «ЛОМО», Санкт-Петербург. При изучении получаемого рельефа поверхности (после применения CO_2-маркера) спектральными методами использовались: спектрофотометр СФ-26, микроскоп микротвёрдомера ПМТ-3М (разработки ОАО «ЛОМО»), а также сканирующий зондовый микроскоп фирмы «NT-MDT» (Зеленоград) «Bio47-Smena», функционирующий в режиме «share-force». При изучении смачиваемости модифицируемого рельефа поверхности, для подтверждения возможности увеличения угла наклона при вертикальной ориентации, использовалась камера Genius FaceCam3000, с объективом CCTV с фокусным расстоянием 6,0 ÷ 60 мм; формат изображения — 1/3"; диафрагма F1,6.

Углеродные одностенные нанотрубки были предоставлены А. В. Крестининым (Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, Московская обл.), смесь одностенных и многостенных УНТ была куплена в фирме Alfa Aesar Co. (Karlsruhe, Germany), углеродные наноструктуры, содержащие, как чистые УНТ, так и смеси УНТ с нановолокнами, получены из ВлГУ и из Института катализа СО РАН. Окислы графена были получены от Dr. R. Ferritto от фирмы Nanoinnova Technologies SL, Madrid, Spain.

Результаты и обсуждение

Основные результаты данного исследования представлены на рисунках 1, 2, 3, а также в таблицах 1 и 2.

На рисунке 1 показан микрорельеф поверхности с полученным рельефом для проводящих покрытий, структурированных УНТ. На рисунке 2 представлены результаты измерения угла смачиваемости для чистого проводящего покрытия и для наноструктурированного. На рисунке 3 демонстрируется рельеф наноструктурированной поверхности при использовании в качестве нанообъектов окислов графена. В таблице 1 приведены результаты изменения (уменьшения) сопротивления слоёв при их обработке лазерным излучением ИК-диапазона, а в табл. 2 — выборочные данные по пропусканию ЖК-ячеек, чистых и с наноструктурированным рельефом при получении, практически, гомеотропной ориентации ЖК-молекул на поверхности.

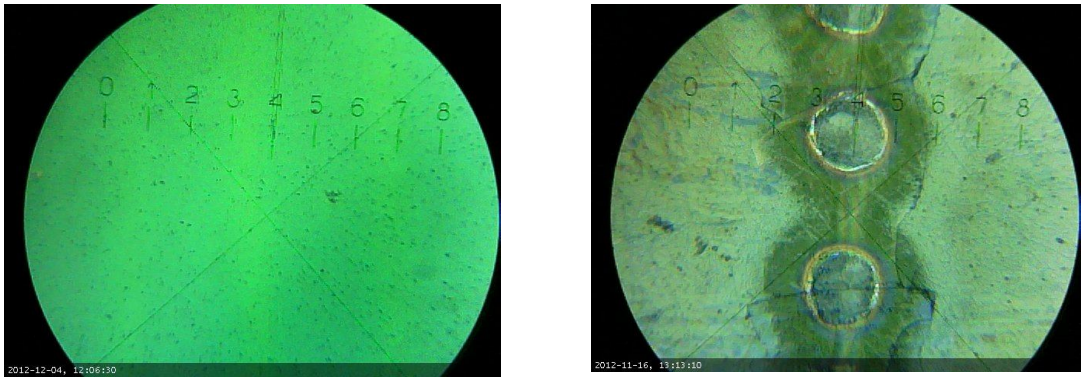


Рис. 1. Микроскопическое изображение рельефа наноструктурированной проводящей поверхности после обработки CO_2-лазером (на длине волны 10,6 микрометров) при варьировании мощности лазерного луча: 30—60 % от максимального значения в 30 Вт (*слева*) и «прожиг» проводящего наноструктурированного покрытия при максимальной мощности лазерного луча ~25—30 Вт (*справа*)

Таблица 1

Влияние излучения ИК-диапазона спектра на длине волны 10,6 микрометра на изменение сопротивления наноструктурированных проводящих слоёв на основе УНТ

Номер образца при случайной выборке	Скорость прохода лазерного луча по наноструктурированной поверхности, мм×с$^{-1}$	Величина сопротивления до обработки CO_2-лазером, Ом	Величина сопротивления после обработки CO_2-лазером, Ом
1	2500	700	400
2	1500	400	330
3	1000	100	46
4	1000	115	52
5	1000	195	70
6	1000	155	52
7	1000	155	43

Видно из представленных данных на рис. 1 и в табл. 1, что лазерная обработка наноструктурированной поверхности приводит к существенному изменению сопротивления, по крайней мере, не менее, чем в 2 раза. При этом, качество поверхности, из партии случайным образом выбранных образцов (с учётом близкой мощности облучения и, практически, одинаковой скорости движения лазерного луча по поверхности, вполне адекватно иллюстрируется фотографией, приведённой на рис. 1 (*слева*).

Видно из показанных данных в табл. 2, что при сборке ЖК-ячеек в двух вариантах, а именно: при использовании традиционной методики натирания полимерного слоя и при применении нового рельефа на основе наноструктур и последующей их обработке лазерным излучением, регистрируются совершенно различные величины пропущенного светового сигнала. При этом заметим, что был применён ЖК одинакового состава и ячейки собирались в одинаковой конфигурации с равной толщиной. Использовалась смесь ЖК из класса цианобифенилов. Получаемое практически «чёрное» поле в случае тестирования спектров пропускания ЖК-ячейки с

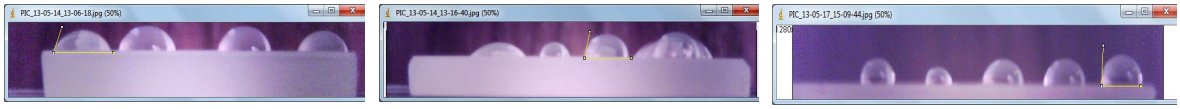
новым рельефом поверхности определённо связывается нами с наличием гомеотропной ориентации при использовании углеродных нанообъектов на основе УНТ.

Таблица 2

Сравнительное пропускание ЖК-ячеек (толщиной 10—12 микрометров) при обычной натирке полиимидного покрытия (планарная ориентация) и при применении наноструктурированного рельефа на основе УНТ

Длина волны, нм	Пропускание,%	
	ЖК-ячейка с планарной ориентацией	ЖК-ячейка с гомеотропной ориентацией
400	0	0
450	23—25	0,5
500	26—27	0,5
550	26—27	0,4
600	23—25	≤0,4
650	22—23	≤0,3
700	19—20	≤0,3

В качестве альтернативной проверки наличия такового рельефа были проведены эксперименты по смачиваемости поверхности чистого проводящего слоя, проводящего слоя с обработкой ПЭВ и ITO с нанесёнными лазерным бесконтактным методом ориентированных УНТ с последующей обработкой излучением ИК-диапазона. Данные показаны на рис. 2.



а *б* *в*

Рис. 2. Углы смачиваемости для поверхностей:
а – ITO без УНТ и без обработки ПЭВ (угол 70—71°); *б* – ITO без УНТ, но с обработкой ПЭВ (угол 74°); *в* – ITO с УНТ и последующей обработкой ПЭВ (угол 85—86°)

Анализируя получаемые результаты, делая акцент на проявление эффекта уменьшения сопротивления наноструктурированного проводящего слоя, можно предположить, что, уменьшая толщину проводящего слоя за счет абляции, в силу воздействия лазерного облучения и его влияния на перестройку приповерхностных атомарных слоев, что меняется подвижность носителей заряда, их число, а, соответственно, и концентрация. Данные макропараметры существенно увеличиваются при засветке. Так как сопротивление (удельное сопротивление) — обратная величина проводимости, то увеличивая вышеперечисленные макропараметры системы, снижается общее сопротивление. Также следует отметить изменение потенциального рельефа при модификации числа электронов на поверхности за счет частичного «гашения» дополнительным полем в тех местах, где, например, нанотрубки, в результате облучения могут слипаться и образовывать конусовидные выступы, формировать квази-графеновый слой, а также фуллереновые «шапочки». Для более адекватного понимания и представления получаемого рельефа необходимо провести дальнейшее

исследование, скажем, на основе метода Рамановского рассеяния, на основе более глубокого понимания АСМ-изображений и их многократного получения, на основе изучения вольт-амперных параметров, др., что будет, по возможности, представлено в последующих публикациях.

Анализируя получаемые результаты, делая акцент на подтверждение существования гомеотропного рельефа при наноструктурировании ITO углерод-содержащими нанообъектами на основе УНТ, можно сказать, что такое расположение способствует общему увеличению пропускания тонкоплёночных прозрачных ITO-покрытий и повышению прочностных параметров, как по истиранию поверхности, так и по микротвёрдости. Действительно, стоит сказать, что, скорее всего здесь играет роль малое значение показателя преломления применяемых наноструктур на основе УНТ ($n \sim 1{,}1$) и их высокий модуль Юнга, соответственно, а значит при их ковалентной привязке [18, 19], в том числе и к поверхности проводящего слоя, практически удаётся нивелировать границу раздела между воздухом и стеклом, то есть, между системами с сильно отличающимися рефрактивными параметрами. Таким образом, возможно осуществить расположение УНТ в междоузлиях решётки сложного композита на основе ITO, аналогично тому, как было показано нами ранее для «мягких» материалов УФ и ИК-диапазона в работе [18]. То есть, увеличение пропускания ITO при использовании наноструктурированного рельефа возможно за счёт изменения потерь Френеля при отражении, а увеличение микротвёрдости — за счёт большой величины модуля Юнга у систем с большим количеством трудноразрушимых С–С связей.

В качестве сравнительного материала по использованию углеродных наноструктур для создания вертикально ориентирующего ЖК-молекулы рельефа поверхности, на рис. 3 приведены данные для подложек с проводящим покрытием с нанесённым на это покрытие окислом графена. Область изучения поверхности с помощью АСМ составляла 1,3×1,8 мм. Видно, что период рельеф соответствует длине волны лазерного облучения и кратен ~10 микрометрам. Стоит заметить, что как и в случае использования УНТ, происходит изменение сопротивления проводящих слов с 300—400 Ом до величин, близких к 70—100 Ом, что предопределяет дальнейшее снижение управляющих напряжений для активации ЖК-устройств.

Естественно, что качество рельефа должно быть усовершенствовано для создания ЖК-элементов, однако, уже первые шаги в данном направлении и получаемые результаты определяют перспективы углеродных наноструктур для ориентирования, скажем, ЖК-ячеек, применяемых в биомедицине, где требуется избегать токсичных растворителей, используемых при поливе полимерных ориентирующих слов, чтобы не вызывать разрушение биологических объектов, вносимых в ЖК-мезофазу при их тестировании.

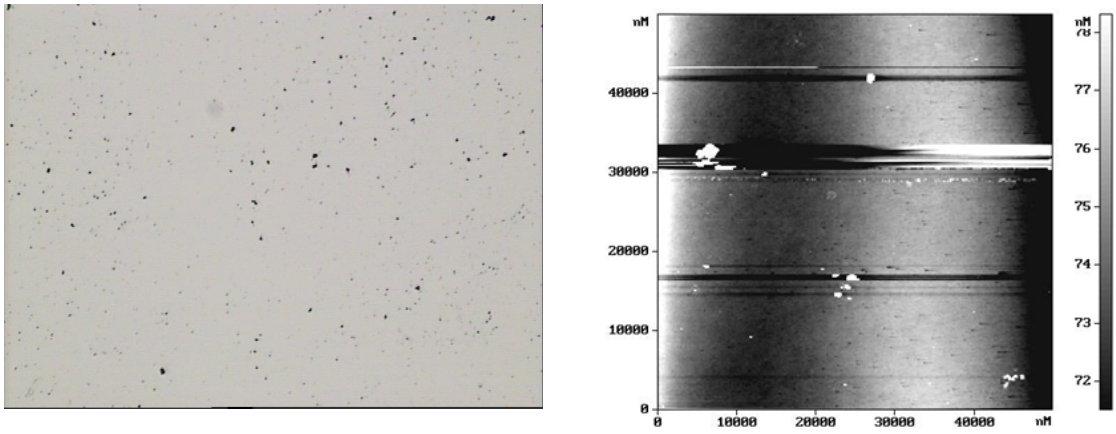


Рис. 3. Микроскопическое (*слева*) и АСМ-изображение (*справа*) рельефа поверхности при использовании углеродных материалов на основе окислов графена

Заключение

Подводя итоги проведённого исследования, можно сделать следующие выводы и предварительные прогнозы:

- Структурирование проводящих покрытий углеродными нанотрубками и окислами графена приводит к изменению сопротивления всего проводящего контакта, по крайней мере не менее, чем в 2 раза. Это позволит уменьшить напряжение смещения для всего электрооптического ЖК-устройства, в котором задействован данный наноструктурированный проводящий слой.
- Структурирование углеродными нанотрубками и окислами графена приводит к уменьшению числа слоёв в многослойных сэндвич-ЖК-структурах оптоэлектронных устройств, поскольку позволяет нивелировать прямой ориентирующий слой, а наноструктурированный рельеф на проводящем слое применить для непосредственного ориентирования жидкокристаллических диполей.
- Структурирование проводящих слоёв углерод-содержащими нанообъектами и последующая обработка поверхностной электромагнитной волной позволяет получить гомеотропный рельеф поверхности, практически, близкий к 80—85°. Данное функциональное действие позволит переключать ЖК-устройства из состояния с изначальным «чёрным» полем в закрытом положении в открытое состояние при переориентации молекул в планарное положение.
- В силу не токсичности получаемого регулярного рельефа, таковой может быть использован для создания ячеек по изучению ориентации эритроцитов, ДНК-молекул, других биообъектов в ЖК-среде, совместимой с биологическими жидкостями. Это может послужить альтернативой методу изучения конфигурации и числа эритроцитов, пойкилоцитов, стоматоцитов и других биочастиц в камерах Горяева.

Благодарности

Авторы благодарят В. Е. Ваганова (Владимирский университет), И. В. Мишакова (Новосибирский Институт Катализа СО АН) – за предоставление углеродных наноструктур, содержащих УНТ, а также своего коллегу по лаборатории ст.н.с. П. Я. Васильева (ОАО «ГОИ им. С. И. Вавилова») и профессора В. В. Беляева (Московский государственный обла-

стной университет) — за участие в обсуждении результатов. В работе принимал участие аспирант ОАО «ГОИ им. С. И. Вавилова» П. В. Кужаков и аспирант СПбЭТУ «ЛЭТИ» А. А. Кухарчик. Результаты получены в рамках работы по гранту РФФИ № 13-03-00044-а (2013-2015 гг.), а также частично при участии в проекте «BIOMOLEC», FP7 Program, Marie Curie Action.

Список использованной литературы

1. *Адамчик А., Стругальский З.* Жидкие кристаллы. М. : Сов. радио, 1979. 160 с.
2. *Лукьянченко Е. С., Козунов В. А., Григос В. И.* // Успехи химии. 1985. Т. LIV, № 2. С. 214—238.
3. *Жаркова Г. М., Сонин А. С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : ВО «Наука», 1994. 214 с.
4. *Каманина Н. В.* // Успехи физических наук. 2005. Т. 175, № 4. С. 445—454.
5. *Hegmann T., Qi H., Marx V. M.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2007. Vol. 17. P. 483—508.
6. *Qi H., Kinkead B., Hegmann T.* // Adv. Funct. Mater. 2008. Vol. 18. P. 212—221.
7. *Васильев А. А., Касасент Д., Компанец И. Н., Парфёнов А. В.* Пространственные модуляторы света. М. : Радио и связь, 1987. 320 с.
8. *Беляев В. В., Кушнир Е. М., Клыков А. В., Цой В. И.* // Оптический журнал. 2005. Т. 72, № 9. С. 86—90.
9. *Беляев В. В.* // УФН. 2001. Т. 171. С. 267—298.
10. *Пул Ч.-мл., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М. , 2009. 376 с.
11. *Robertson J.* // Materials today. October 2004. P. 46—52.
12. Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices / Ed. Sam-Shajing Sun, Larry R. Dalton. University of Washington, USA, 2008, 936 p.
13. *Андриевский Р. А., Рагуля А. В.* Наноструктурные материалы. М. : Академия, 2005. 192 с.
14. *Андриевский Р. А.* // Изв. РАН, Серия физическая. 2009. Т. 73, № 9. С. 1290—1294.
15. *Каманина Н. В., Васильев П. Я.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35, вып. 11. С. 39—43.
16. *Kamanina N. V., Bogdanov K. Yu., Vasilyev P. Ya., Studeonov V. I. et al*. // Nonlinear Optics and Quantum Optics. 2010. Vol. 40. P. 277—285.
17. Патент России № 2355001 (RU 2 355 001 C2). Оптическое покрытие на основе углеродных нанотрубок для оптического приборостроения и наноэлектроники / Н. В. Каманина, П. Я. Васильев. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10.05.2009. Приоритет от 09.01.2007.
18. *Каманина Н. В., Богданов К. Ю., Васильев П. Я., Студёнов В. И.* // Российский журнал нанотехнологии : Раздел «Исследования и разработки». 2009. Т. 4, № 9—10. С. 7, www.nanoru.ru. http://www.nanoru.ru/issue.asp?issueid=640601
19. *Каманина Н. В., Богданов К. Ю., Васильев П. Я., Студенов В. И.* // Оптический журнал. 2010. Т. 76, № 2. С. 84—86.

Поступила в редакцию 6.07.2013 г.