

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Караави Ахмед Рахим Шилтаг

**МЕХАНИЗМ УМЕНЬШЕНИЯ ВРЕМЕНИ
ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ,
ДОПИРОВАННЫХ ЗОЛОТЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

Специальность 01.04.07-Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Ф.В. Подгорнов

Челябинск 2021

Оглавление

Введение

Глава 1.....	15
Обзор литературы	15
1.1 Жидкие кристаллы. Классификация	15
1.1.1 Параметр порядка жидких кристаллов	19
1.2 Поверхностно стабилизированные сегнетоэлектрические жидкие кристаллы (ПССЖК).....	21
1.3 Режим СЖК с деформированной спиралью (ДССЖК)	24
1.4 Диэлектрические релаксационные моды в СЖК.....	27
1.4.1 Неколлективные релаксационные процессы	27
1.4.2 Коллективные релаксационные процессы	28
1.5 Дисперсии наночастиц в жидких кристаллах	31
1.6 Применение и перспективы СЖК нанокомпозитов	32
1.7 Влияние дисперсии наноматериалов на физические свойства сегнетоэлектрических жидких кристаллов	34
1.8 Влияние наночастиц на параметр порядка и ориентацию молекул СЖК	35
1.9 Влияние наночастиц на фазовые переходы СЖК.....	38
1.10 Спектральные свойства ЖК нанодисперсий.....	40
1.11 Влияние наночастиц на материальные параметры СЖК.....	42
1.12 Взаимодействие наночастиц с жидкими кристаллами	45

Глава 2.	47
Экспериментальные методы и материалы	47
2.1 Изготовление СЖК ячейки	47
2.1.1 Структура ячейки СЖК	47
2.1.2 Нанесение ориентирующих слоев	48
2.1.3 Распределение спейсеров на подложке	49
2.1.4 Сборка ячеек СЖК	49
2.2 Измерение толщины ЖК ячеек	50
2.2.1 Импедансный метод	50
2.2.2 Оптический метод	53
2.3 Импедансная спектроскопия. Измерение комплексного спектра импеданса	54
2.3.1 Анализатор частотного отклика	56
2.4 Коррекция диэлектрических спектров	58
2.4.1 Влияние проводимости электродов и индуктивности проводов на измерения комплексных диэлектрических спектров в высокочастотной области	58
2.4.2 Влияние полимерных слоев на измерения комплексных диэлектрических спектров в низкочастотной области	60
2.4.3 Паразитная емкость пустой ячейки	61
2.5 Экспериментальная электрооптическая установка	64
2.6 Измерение материальных параметров СЖК	65
2.6.1 Измерение угла наклона молекул в смектических слоях	65

2.6.2	Измерение времени электрооптического отклика.....	66
2.6.3	Измерение спонтанной поляризации	67
2.7	Сегнетоэлектрическая жидкокристаллическая смесь LAHS 9	68
2.8	Дисперсия золотых наночастиц в СЖК LAHS 9	68
2.9	СЖК ячейки для экспериментальных исследований	70
Глава 3.	71
	Измерения электропроводности сегнетоэлектрических жидких кристаллов в ячейках с блокирующими электродами емкостным методом.....	71
3.1	Измерение электрической проводимости чистого СЖК и СЖК/ЗНЧ дисперсии методом диэлектрической спектроскопии	71
3.2	Измерение проводимости чистого СЖК и СЖК/ЗНЧ методом спектроскопии проводимости	76
3.3	Емкостный метод измерения проводимости по постоянному току	79
3.4	Выводы.....	85
Глава 4.	86
	Вращательная вязкость сегнетоэлектрических жидких кристаллов, допированных золотыми наночастицами.....	86
4.1	Влияние золотых наночастиц на время отклика и спонтанную поляризацию СЖК ячеек.....	86
4.2	Влияние золотых наночастиц на комплексный спектр импеданса СЖК ячеек	87
4.3	Перераспределение приложенного напряжения между компонентами ячейки	90

4.4 Выводы	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
Список литературы	106

Введение

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы (СЖК) представляют собой специфический тип жидкокристаллических материалов, обладающих как ориентационным, так и пространственным (группа симметрии C_2) упорядочением, а также текучестью. Данная группа симметрии позволяет существование спонтанной поляризации.

Комбинация вышеописанных свойств приводит к трем эффектам в СЖК влияющих на их возможные приложения:

1) чувствительность электрооптического отклика к полярности электрического поля, 2) малое время переключения, лежащее в микросекундном диапазоне, 3) вращение оптической оси СЖК в плоскости ячейки под действием электрического поля.

В ранних работах показано, что существенную роль в формировании электрооптического отклика играют электрические параметры компонентов (СЖК и ориентирующие слои) ячейки.

В связи с этим возникает вопрос о методах изменения электрических свойств СЖК для достижения требуемого электрооптического отклика. Одним из способов оптимизации электрических параметров СЖК является инкорпорирование наноматериалов в их структуру.

В настоящее время проведено огромное число исследований свойств жидкокристаллических нанодисперсий [1-18]. Вне зависимости от типа жидких кристаллов и вида наночастиц, допирование, как правило, приводит к уменьшению времени электрооптического переключения. Кроме того, были открыты новые электрооптические моды, существование которых было

невозможно в чистых материалах. Среди всех типов наночастиц, используемых для допирования ЖК, следует особенно отметить золотые наночастицы. Данные наноматериалы отличаются химической стабильностью и уникальными физическими свойствами. Допирование данными материалами приводит к уменьшению времени электрооптического отклика СЖК. Кроме того, в СЖК нанодисперсиях было показано что НЧ могут влиять на величину спонтанной поляризации. Данные результаты приводят к выводу, что вращательная вязкость СЖК должна уменьшаться при диспергировании наночастиц. Однако этот вывод носит ошибочный характер, так как при расчете не учитывалось влияние изменения импеданса СЖК слоя, вызванного наличием наночастиц.

Цель работы. Раскрыть доминирующий механизм уменьшения времени электрооптического переключения сегнетоэлектрического жидкого кристалла, допированного золотыми наночастицами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- создание ячейки на основе дисперсии золотых наночастиц в сегнетоэлектрическом жидком кристалле CHS1;
- характеристика чистой смеси CHS1 и полученной дисперсии методом импедансной спектроскопии в интервале фазы хирального смектика С. Измерение электрооптических и материальных параметров данных образцов;
- установление эквивалентной электрической схемы и получение параметров ее компонент исследуемых образцов;
- адаптация емкостного метода измерения ионной электрической проводимости для исследуемых образцов;
- установление доминирующего механизма уменьшения времени электрооптического переключения сегнетоэлектрического жидкого кристалла, допированного золотыми наночастицами.

Научная новизна.

1. Впервые продемонстрирован метод измерения ионной проводимости слоя сегнетоэлектрического жидкого кристалла в ячейке с блокирующими электродами использованием емкостного тока.

2. Впервые исследованы диэлектрические и электрооптические характеристики сегнетоэлектрического жидкого кристалла CHS1, допированного золотыми наночастицами, во всем температурном диапазоне хиральной SmC фазы.

3. Впервые проведен анализ эквивалентных электрических схем ячейки СЖК, допированного золотыми наночастицами.

4. Впервые измерены температурные зависимости ионной проводимости по постоянному току слоя СЖК, допированного золотыми наночастицами, в ячейке с блокирующими электродами.

5. Впервые показано, что доминирующим механизмом уменьшения времени электрооптического переключения СЖК, допированного золотыми наночастицами, является увеличение напряжения, падающего на данном слое, вызванного уменьшением ионной проводимости СЖК.

Практическая значимость.

Полученные результаты могут быть использованы для создания нового поколения пространственно-временных модуляторов оптического излучения и жидкокристаллических дисплеев.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Допирование сегнетоэлектрического жидкого кристалла золотыми наночастицами приводит к уменьшению его ионной электрической проводимости по постоянному току.

2. Допирование слоя сегнетоэлектрического жидкого кристалла золотыми наночастицами приводит к увеличению доли электрического напряжения, приложенного к нему в ячейке.
3. Допирование сегнетоэлектрического жидкого кристалла золотыми наночастицами не приводит к изменению вращательной вязкости сегнетоэлектрического жидкого кристалла.
4. Время электрооптического переключения сегнетоэлектрического жидкого кристалла, допированного золотыми наночастицами, уменьшается по сравнению с недопированным сегнетоэлектрическим жидким кристаллом, из-за большей величины электрического напряжения, приложенного к этому слою.

Апробация работы.

Материалы, полученные при выполнении исследований докладывались на десятой научной конференции аспирантов и докторантов ЮУрГУ (Челябинск, 2018), Global Smart Industry Conference (Chelyabinsk, 2018), XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, (Ekaterinburg, 2018), 26 Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Уфа, 2020).

Публикации.

Основное содержание диссертации отражено в 7 научных работах, из них 3 опубликованы в следующих журналах, рекомендованных ВАК для представления результатов работ на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: «Liquid Crystals» и «2018 Global Smart Industry Conference (GloSIC)».

Список публикаций автора в изданиях, рекомендованных ВАК:

- 1- Karaawi, A. R. Direct current electric conductivity of ferroelectric liquid crystals–gold nanoparticles dispersion measured with capacitive current technique / M.V. Gavrilyak, V.A. Boronin, A.M. Gavrilyak, J.V. Kazachonok, F.V. Podgornov // *Liquid Crystals*. – 2020. – Vol. 47. –№ 10. – P. 1507-1515.
- 2- Podgornov, F.V. Mechanism of electrooptic switching time enhancement in ferroelectric liquid crystal/gold nanoparticles dispersion /M. Gavrilyak, A. Karaawi, V. Boronin, W. Haase // *Liquid Crystals*. – 2018. –Vol. 45. – P. 1594-1602.
- 3- Podgornov, F. V. Mesophase Materials as Smart Media for Emerging Pressure Sensors: Capacitive Method of Measurement of DC Conductivity/ F. V. Podgornov, M. V. Gavrilyak, A. R. Karaawi, A. M. Ishmurzina, N.S Kolmakova, Haase // 2018 Global Smart Industry Conference (GloSIC). – IEEE, 2018. – P. 1-5.

Список публикаций автора в других печатных изданиях:

- 1- Караави А.Р. Механизм уменьшения времени электрооптического переключения жидкокристаллических нанодисперсий // *Материалы Десятой научной конференции аспирантов и докторантов ЮУрГУ, Челябинск, 2018. P. 23.*
- 2- Podgornov F.V., Gavrilyak M. V., Karaawi A. R., Ishmurzina A. M., Haase W. Mesophase materials as smart media for emerging pressure sensors: Capacitive method of measurement of DC conductivity // *Global Smart Industry Conference (GloSIC'2018) Chelyabinsk. November 13–15, 2018. - P. 1-5.*
- 3- Гавриляк М.В., Гавриляк А.М., Боронин В.А., Караави А.Р. Нелинейная импедансная спектроскопия нематического жидкого кристалла E7 // *Сборник тезисов, материалы Двадцать шестой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. Уфа. 2020.- P. 73-74.*

- 4- Podgornov F.V., Gavriilyak M. V., Karaawi A. R., Boronin V.A., Ishmurzina A. M., Haase W. Direct current ionic conductivity in liquid crystalline nanodispersions // XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (IFS2018), 23–28 September 2018, Ekaterinburg. - P. 238.

Степень достоверности полученных результатов. Обоснованность и достоверность результатов исследования определяется использованием современных физических методов измерений и проверенных средств измерений. Полученные в работе результаты находятся в согласии с результатами других ученых и не противоречат современным теоретическим представлениям.

Личный вклад автора. Автору принадлежит одна из основных ролей в постановке задач, выборе методов их решения, анализе результатов и их обобщении. Основные эксперименты были проведены при непосредственном участии автора. Соавторы не возражают против использования результатов исследования в материалах диссертации.

Структура и объем работы.

В **первой главе** приведен обзор литературы, где рассмотрены электрооптические и диэлектрические свойства сегнетоэлектрических жидких кристаллов. Основное внимание уделено влиянию наночастиц на электрические и электрооптические свойства жидких кристаллов, а также особенностям движения микрочастиц в жидких кристаллах. В данной главе показано, что вне зависимости от типа наночастиц, диспергированных в СЖК, время электрооптического переключения уменьшается примерно на 30%-50%.

Вторая глава посвящена описанию методик измерения физических свойств сегнетоэлектрических жидких кристаллов, а также обработке экспериментальных данных. Здесь также представлены результаты измерения

диэлектрических свойств и материальных параметров СЖК и дисперсии золотых наночастиц в СЖК.

В данной главе показано, что допирование золотыми наночастицами СЖК слоя в ячейке приводит как к уменьшению спонтанной поляризации СЖК, так и к уменьшению времени электрооптического переключения.

В третьей главе представлены результаты, посвященные исследованию влияния золотых наночастиц на электрическую проводимость СЖК по постоянному полю. Показано, что известные способы измерения электрической проводимости слоя ЖК в ячейке с блокирующими электродами не позволяют корректно оценить эту величину с использованием тока проводимости.

Для правильного измерения величины проводимости слоя ЖК в ячейке с блокирующими электродами был адаптирован емкостной метод. Суть данного метода состоит в измерении мнимого компонента переменного тока. С использованием данного подхода была измерена величина ионной проводимости по постоянному полю как чистого СЖК, так и СЖК, допированного наностержнями, внутри ячеек с блокирующими электродами. Из данных измерений следует, что золотые наночастицы существенно изменяют электрическую проводимость СЖК, что было объяснено адсорбцией примесных ионов наночастицами.

В четвертой главе представлены исследования, направленные на идентификацию доминирующего механизма уменьшения времени электрооптического переключения сегнетоэлектрического жидкого кристалла, допированного золотыми наночастицами.

Путем анализа экспериментально измеренных комплексных спектров импеданса ячеек, заполненных чистым СЖК и дисперсией СЖК/ЗНЧ, получены распределения напряжения между элементами делителя напряжения. Показано, что допирование СЖК золотыми наночастицами приводит к увеличению

электрического напряжения, падающего на слое СЖК. Используя данный результат, было показано, что именно этот эффект ответственен за уменьшение времени электрооптического переключения сегнетоэлектрического жидкого кристалла, допированного золотыми наночастицами. Корректный расчет величины вращательной вязкости СЖК показал ее независимость от наличия наночастиц.

Заключение

1. Разработана методика создания дисперсии золотых наночастиц (с радиусом $r^{\text{ЗНЧ}} = 10^{-8}$ м) СЖК LAHS9 с весовой концентрацией 0.1 %.
2. Экспериментально показано, что полученная дисперсия обладает существенно меньшим временем электрооптического переключения (примерно на 30%). В то же самое время, внедрение наночастиц не влияет на величину спонтанной поляризации СЖК.
3. Адаптирован емкостной метод для измерения электрической проводимости слоя СЖК в ячейке с блокирующими электродами.
4. Используя рассмотренный емкостной метод, было показано, что внедрение золотых наночастиц в структуру СЖК LAHS9 приводит к уменьшению его электрической проводимости.
5. Показано, что увеличение электрического импедансного слоя СЖК при его допировании золотыми наночастицами приводит к увеличению доли приложенного электрического напряжения, падающего на слое СЖК.
6. Доказано, что допирование СЖК золотыми наночастицами не влияет на его вращательную вязкость.

7. Основным эффектом, влияющим на уменьшение времени электрооптического отклика СЖК, допированного золотыми наночастицами, является увеличение напряжения, приложенного к этому слою.

Глава 1.

Обзор литературы

1.1 Жидкие кристаллы. Классификация

Большой интерес был проявлен к изучению сегнетоэлектрических жидких кристаллов (ЖК), диспергированных различными наноматериалами. В течение последних нескольких лет были диспергированы такие наноматериалы, как наностержни (НС), наночастицы (НЧ), квантовые точки (КТ) и т. д. Данные нанокомпозиты различных форм и размеров имеют большие перспективы для технологических прорывов и научных достижений в области применения устройств на основе ЖК [1–18].

Существует несколько методов классификации жидких кристаллов (ЖК). По способу индуцирования жидкокристаллических фаз, ЖК можно подразделить на лиотропные и термотропные ЖК.

Для термотропных ЖК температура является основным параметром, определяющим его ЖК фазу. Ситуация радикально меняется для лиотропных ЖК, где диспергированные в растворителе молекулы образуют мезофазу, которая определяется концентрацией растворителя. Здесь важно упомянуть, что неорганические жидкие кристаллы могут образовываться из многих минералов и глин [19]. Чаще всего подобные ЖК образуются из амфифильных молекул, растворенных в воде, но их также можно наблюдать, диспергируя анизотропные коллоидные частицы в изотропной жидкости [20].

Исходя из геометрической структуры молекул, ЖК можно разделить на три вида: каламатические жидкие кристаллы (молекулы имеют форму цилиндра), дискотики (молекулы имеют форму близкую к форме диска) и банановидные ЖК (молекулы имеют изогнутую форму).

По симметрии ЖК материалы можно разделить на две большие группы - нематические (НЖК) и смектические (СЖК) жидкие кристаллы.

Нематическая фаза (Н) имеет группу симметрии $D_{\infty h} \times T$ (3) и обладает ориентационным упорядочением [21]. Нарушение осевой симметрии ЖК приводит к образованию двухосной нематической фазы с симметрией $D_{2h} \times T$ (3).

В случае, когда молекулы нематического ЖК являются хиральными, направление директора вращается в пространстве, создавая регулярную спиральную структуру. Данная фаза называется хиральной нематической фазой или холестериком.

В ЖК другого типа, называемых смектическими ЖК (Sm), молекулы располагаются слоями и, следовательно, имеют пространственную упорядоченность в направлении, перпендикулярном слоям. Внутри этих слоев имеется ориентационный порядок. В соответствии с пространственным порядком внутри слоев смектические фазы можно разделить фазу по их пространственной симметрии на различные типы: SmA, SmC, SmB, SmI, SmF, SmL, SmJ, SmG, SmE, SmK, SmH. На рисунке 1.1 изображена диаграмма графически описывающая и классифицирующая различные жидкокристаллические фазы. Диаграмма (рис. 1.1) кратко показывает категории наиболее распространенных жидкокристаллических фаз.

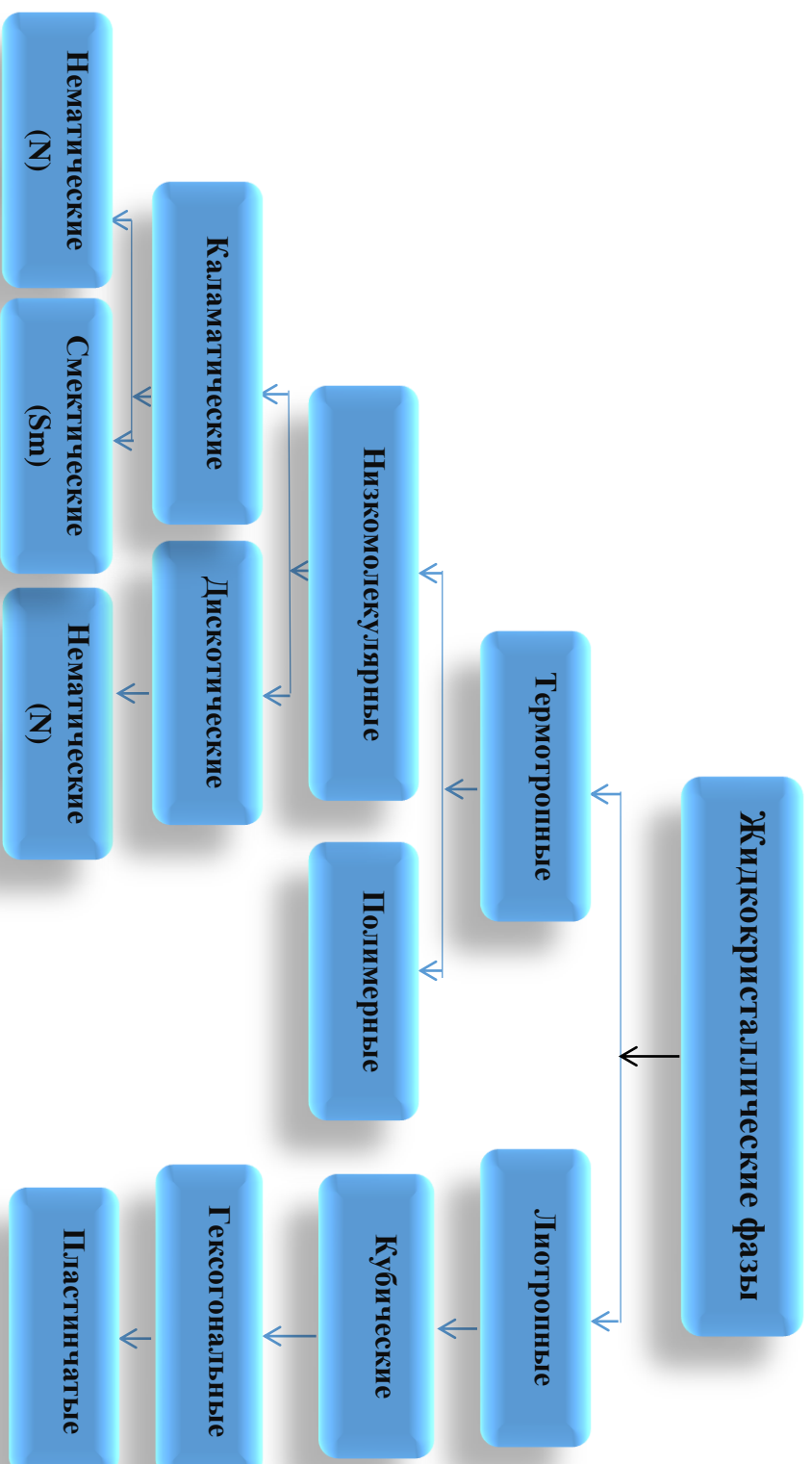


Рис. 1.1. Диаграмма, показывающая общие классы жидкокристаллических фаз. Классификация показывает только те фазы, которые широко признаны в области физики жидких кристаллов.

В случае, если молекулы смектических жидких кристаллов являются хиральными, свойства таких ЖК радикально изменяются. В этом случае смектические фазы с наклонной ориентацией молекул могут проявлять сегнетоэлектрические свойства, то есть у них появляется спонтанная поляризация, и поэтому такие ЖК принято называть, сегнетоэлектрическими жидкими кристаллами (СЖК).

Наиболее изученной является сегнетоэлектрическая смектическая фаза С (SmC^*) (рис. 1.2), которая обладает геликоидальной структурой [22,23]. В данной фазе вектор спонтанной поляризации перпендикулярен направлению директора внутри смектического слоя.

Структура SmC^* фазы является спиральной, где направление наклона молекул постепенно меняется от слоя к слою. В результате, вектор спонтанной поляризации (P_s) также меняет направление от слоя к слою, и, следовательно, в макроскопическом объеме спонтанная поляризация оказывается равной нулю. Таким образом, объемную фазу SmC^* можно назвать гелиэлектрической, а не сегнетоэлектрической. Если же спираль раскручена, объемная фаза становится сегнетоэлектрической. По этой причине в основном СЖК используются в такой геометрии, в которой спираль раскручена.

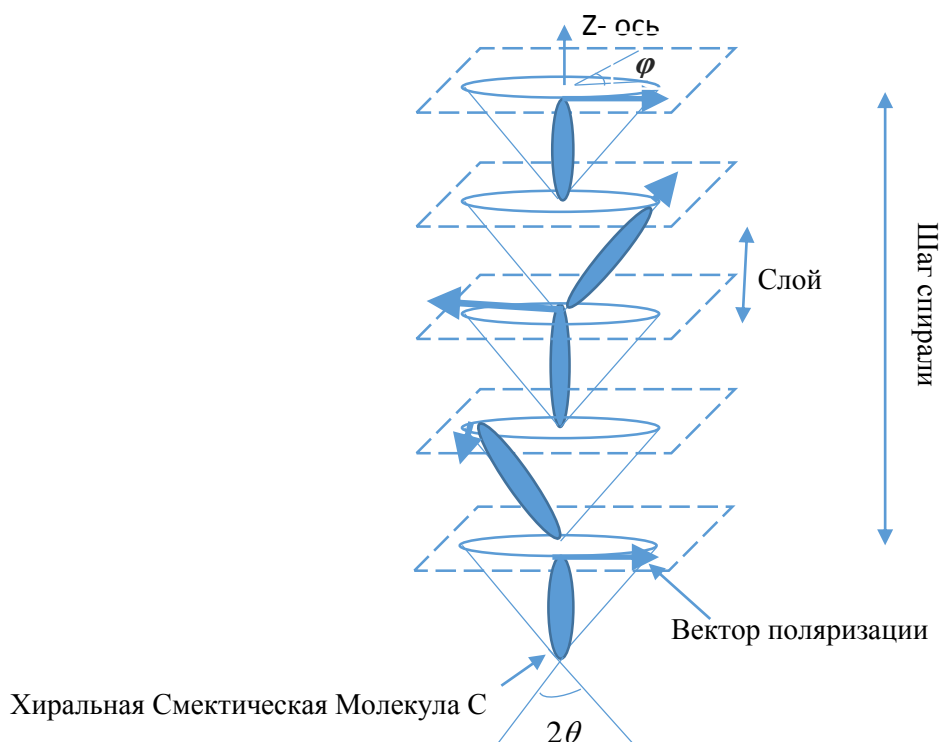


Рис. 1.2. Геликоидальная структура жидкого кристалла C (SmC*) хиральной смектики [23]. Азимутальный угол φ является функцией координаты z, параллельной нормали слоя, θ - угол наклона молекул

Огромным преимуществом ЖК для практических приложений является их высокая чувствительность к воздействию внешних электрических и магнитных полей, что приводит к переориентации поля директора [23-29].

1.1.1 Параметр порядка жидких кристаллов

Основными характеристиками ЖК являются наличие дальнего ориентационного порядка и, в ряде случаев, пространственного порядка.

Упорядоченность ЖК удобно описываются в терминах параметров порядка (ПП). Переход от одной ЖК фазы к другой характеризуется изменением симметрии. Степень, в которой ориентационные и позиционные корреляции между молекулами в менее симметричной фазе (более упорядоченной)

отличаются от таковых в более симметричной фазе (менее упорядоченной), выражается через параметры порядка [23,30,31].

Упорядоченность одноосной нематической фазы может быть охарактеризована тензорным параметром ориентационного порядка,

$$Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (1.1)$$

где S ($0 \leq S \leq 1$) представляет модуль Q_{ij} и является усредненным полиномом Лежандра второго порядка (P_2).

$$S = P_2 = P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle. \quad (1.2)$$

здесь θ - угол между длинной осью молекулы и директором.

Смектические фазы характеризуются как ориентационным, так и пространственным порядком. Последний может быть представлен как пространственная модуляция плотности. В простейшем случае (например, смектик А), одномерная периодичность вдоль нормали к смектическим слоям может быть математически описана синусоидальным пространственным распределением плотности:

$$\rho = \rho_0 [1 + Re|\Psi| e^{i(q_0 z + \varphi)}] \quad (1.3)$$

и комплексным смектическим параметром пространственного порядка:

$$\Psi(r) = \Psi_0 e^{-i\varphi}, \quad (1.4)$$

где z - расстояние вдоль нормали к слоям, $|\psi|$ - амплитуда пространственного распределения плотности, φ - фаза.

Из-за наклона молекул относительно нормали к слою (в наклонных смектических фазах) вводится дополнительный параметр порядка, представляющий собой угол наклона (θ) смектических слоев. Вектор наклона (ζ)

представляет собой проекцию директора на плоскость смектического слоя [23,30,31].

В сегнетоэлектрических жидких кристаллах в дополнение к параметрам ориентационного и пространственного порядка для характеристики фазы требуется еще ввести волновой вектор спирали q и вектор поляризации P .

Наклон директора n относительно нормали к смектическому слою, прецессирует по спирали при переходе одного смектического слоя в другой. Данная особенность хиральных смектиков приводит к появлению поляризации в направлении, перпендикулярном к направлению директора. Проекции вектора наклона ξ (ξ_1, ξ_2) и вектора поляризации P (P_1, P_2) могут быть записаны в следующем виде:

$$\xi_1 = \xi_0 \cos(qz), \xi_2 = \xi_0 \sin(qz); \quad (1.5)$$

$$P_1 = -P_0 \sin(qz), P_2 = P_0 \cos(qz). \quad (1.6)$$

1.2 Поверхностно стабилизированные сегнетоэлектрические жидкие кристаллы (ПССЖК)

Как было показано выше, сегнетоэлектрические ЖК (хиральные смектики С) представляют собой гелиэлектрики. Однако, Кларком и Лагерволом [29] была предложена геометрия СЖК ячейки, которая позволяет раскрутить спираль, и таким образом превратить их в сегнетоэлектрические ЖК (рис. 1.3). В предложенной геометрии толщина СЖК слоя должна быть меньше шага спирали ($d \ll P_0$, где d - толщина слоя СЖК, а P_0 - шаг спирали). В такой геометрии спираль СЖК раскручивается под действием ограничивающих поверхностей (подложек). Данная геометрия характеризуется тем, что смектические слои СЖК расположены перпендикулярно подложкам, а спиральная структура отсутствует. СЖК ячейки в этой геометрии обладают двумя стабильными состояниями, а именно, ориентацией вектора спонтанной поляризации перпендикулярно подложкам. При

приложении внешнего электрического поля возникает вращательный момент, из-за взаимодействия между спонтанной поляризацией P_s и электрическим полем E , что приводит к переключению директора.

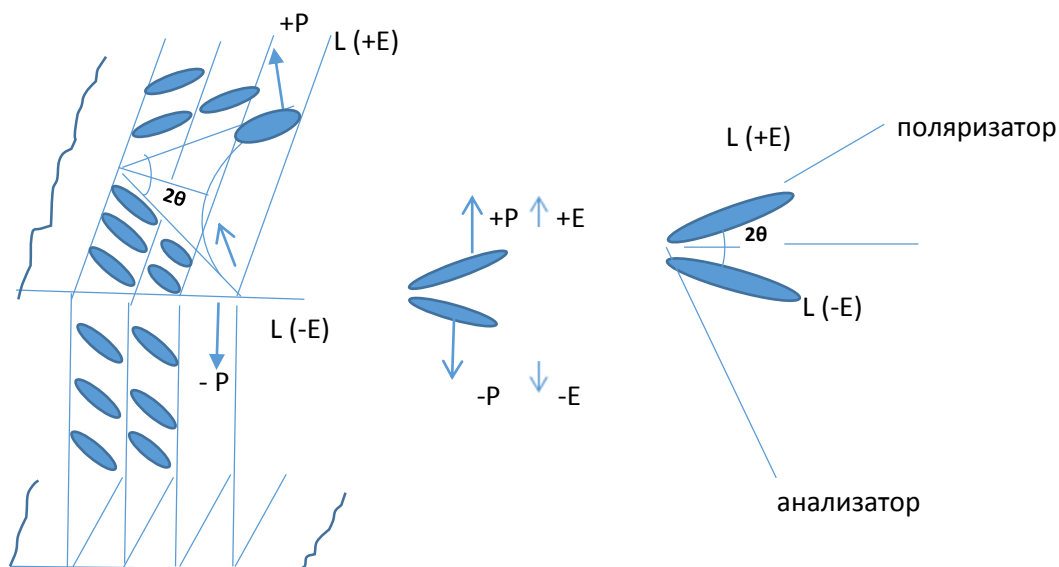


Рис. 1.3. Геометрия поверхностно стабилизированных сегнетоэлектрических жидкокристаллических (СЖК) ячеек

В режиме ПССЖК время переключения ($\tau_r^{(СЖК)}$) пропорционально вращательной вязкости и обратно пропорционально произведению напряженности электрического поля и спонтанной поляризации (рис. 1.3) [29,32]:

$$\tau_r^{(СЖК)} = \frac{\gamma_\phi}{P_s E}, \quad (1.7)$$

где γ_ϕ - вращательная вязкость ЖК, d - толщина слоя, P_s - спонтанная поляризация и E - напряженность электрического поля.

Из уравнения (1.7) следует, что время электрооптического отклика ПССЖК, по меньшей мере, на два порядка меньше, чем у нематических ЖК. Кроме того, динамика электрооптического переключения ПССЖК также определяется полярностью электрического поля.

Данная геометрия СЖК ячейки применяется для модуляции интенсивности оптического излучения.

Для создания такого модулятора, ПССЖК ячейка помещается между скрещенными поляризаторами, а ось пропускания одного из них совпадает с одной из конечных ориентаций директора. В этом случае, модуляции интенсивности прошедшего излучения записывается в виде:

$$I = \sin^2(4\theta)\sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \quad (1.8)$$

где $\Delta\Phi = \Delta n d 2\pi/\lambda$ - задержка фазы, вызванная оптической анизотропией ($\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$) СЖК, θ - угол наклона смектических слоев.

В тоже время, при использовании ПССЖК существуют ограничения на оптимальную толщину слоя, сложную обработку поверхности для создания бездефектных слоев СЖК.

С другой стороны, из-за бистабильности переключения ПССЖК, их применение существенно ограничено отсутствием непрерывной шкалы серого в монодоменном образце. Поэтому, для практического применения необходимо использовать переключения СЖК во многих доменах для получения усредненной шкалы серого. Данная проблема является одной из наиболее важных в приложениях, связанных с графическим выводом информации (дисплеев) [29,32,33].

1.3 Режим СЖК с деформированной спиралью (ДССЖК)

Одним из необходимых условий существования эффекта ДССЖК является то, что толщина слоя значительно превышает значение шага спирали $d \gg P_0$ [33]. Для планарной ориентации со смектическими слоями, перпендикулярными подложкам, спиральная структура СЖК деформируется под действием приложенного электрического поля. Таким образом, соответствующее распределение директора изменяется симметрично в приложенном биполярном электрическом поле [33]. Эти колебания приводят к изменению эффективного показателя преломления и электрически контролируемому двулучепреломлению.

Когда световой луч с апертурой $a \gg P_0$ распространяется через образец ДССЖК, помещенный между скрещенными поляризаторами, эффективная оптическая ось СЖК имеет угол β относительно направления оси пропускания поляризатора. Распределение директора описывается азимутальным углом φ , который изменяется вдоль координаты z , параллельной оси спирали. Данный эффект имеет место вплоть до полного раскручивания спирали СЖК [33] при напряженности электрического поля:

$$E_v = \frac{\pi}{16} \frac{K_{22} q_0^2}{P_s}, \quad (1.9)$$

где K_{22} - модуль Франка СЖК, $q_0 = 2\pi / P_0$ - волновой вектор спирали, P_s - спонтанная поляризация.

Характерное время отклика τ в малых полях $E/E_v \ll 1$ не зависит от поляризации СЖК P_s и поля E и определяется только вращательной вязкостью γ_φ и шагом спирали P_0 :

$$\tau = \frac{\gamma_\varphi}{K_{22} q_0^2}. \quad (1.10)$$

Если E близко к полю раскручивания E_v , спираль СЖК сильно деформируется, при этом шаг P сильно увеличивается ($P \gg P_0$), а время отклика становится $\tau \propto E^{-\delta}$, где $0 < \delta < 1$ [34,35]. Следовательно, время релаксации спирали τ_d к начальному состоянию также возрастает. Сообщается, что состояние памяти наблюдается для E , сравнимого с E_v , а электрооптическое переключение показывает выраженный гистерезис, когда E приближается к E_v [36].

В тех случаях, когда спираль в образцах СЖК слегка деформируется электрическим полем ($E \ll E_v$), она проявляет симметричное электрооптическое переключение. Сообщалось о сегнетоэлектрических ЖК-ячейках со временем отклика менее одной микросекунды в широком интервале температур от 20 до 80°C [37].

Модуляция интенсивности ДССЖК ячейкой, помещенной между скрещенными поляризаторами, зависит от сдвига фаз, а также от отклонения оптической оси:

$$I = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n(z) d}{\lambda} \right) \sin^2 (2(\beta - \alpha(z))), \quad (1.11)$$

где α представляет собой отклонение оси спирали, определяемое как угол между проекцией оптической оси на плоскость yz и осью z :

$$\alpha = \arctan(\tan \theta \cos \varphi(z)). \quad (1.12)$$

Эффективное двулучепреломление равно $\Delta n(z) = n_{\text{eff}}(z) - n_{\perp}$, где эффективный показатель преломления:

$$n_{\text{eff}} = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{[n_{\perp}^2 + (n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi]}. \quad (1.13)$$

В случае малых углов $|\theta| \ll 1$, функция модуляции интенсивности в уравнении (1.13) может быть разложена в ряд по θ :

$$I \sim \frac{(\sin^2(2\beta) - 2\theta \sin(4\beta) \cos(\varphi) + 4\theta^2 \cos(4\beta) \cos^2 \varphi) \sin^2(\pi \Delta n d)}{\lambda}. \quad (1.14)$$

Как показано в [38], для малых значений приложенного поля $\cos \varphi \propto E/E_u$ происходит изменение его знака при смене полярности поля $E \rightarrow -E$. Таким образом, согласно уравнению (1.14) при $\sin 4\beta = 0$ имеется квадратичная шкала серого:

$$\Delta I \sim \frac{\theta^2 \cos^2 \varphi \propto \theta^2 E^2}{E_v^2}. \quad (1.15)$$

Чтобы получить линейную зависимость уровня серого от θ , как показано в уравнении (1.14), квадратичный компонент можно исключить условием $\cos 4\beta = 0$.

$$\Delta I \sim \frac{\theta \cos \theta \alpha \theta E}{E_v}. \quad (1.16)$$

При использовании гармонического сигнала $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ коэффициент пропускания показывает модуляцию интенсивности на удвоенной частоте, как показано в уравнении (1.15), которая является так называемым режимом модуляции. Квадратичный (1.15) и линейный (1.16) отклик были подтверждены экспериментально в работах [36,39]. Электрооптический отклик ДССЖК характеризуется V-образной формой и непрерывной шкалой серого [40][31].

Для получения эффекта ДССЖК смеси СЖК следует синтезировать с коротким шагом спирали ($P_0 < 0,3$ мкм) и большим углом наклона ($\theta > 30^\circ$) [40,41]. Критическое напряжение раскрутки спирали СЖК составило 2–3 В. Псевдобистабильное переключение также можно наблюдать с использованием смесей СЖК с коротким шагом. Свойство V-образного переключения делает перспективным применение ДССЖК для следующего поколения активно-матричных дисплеев [41].

1.4 Диэлектрические релаксационные моды в СЖК

1.4.1 Неколлективные релаксационные процессы

В случае жидких кристаллов неколлективные процессы связаны с некоррелированным движением молекул [42], то есть переориентацией вокруг короткой и длинной молекулярных осей. Направление молекулярного дипольного момента зависит от химической структуры соединения, и оно может иметь компоненты как параллельно, так и перпендикулярно длинной оси молекулы, как показано на рис. 1.4.

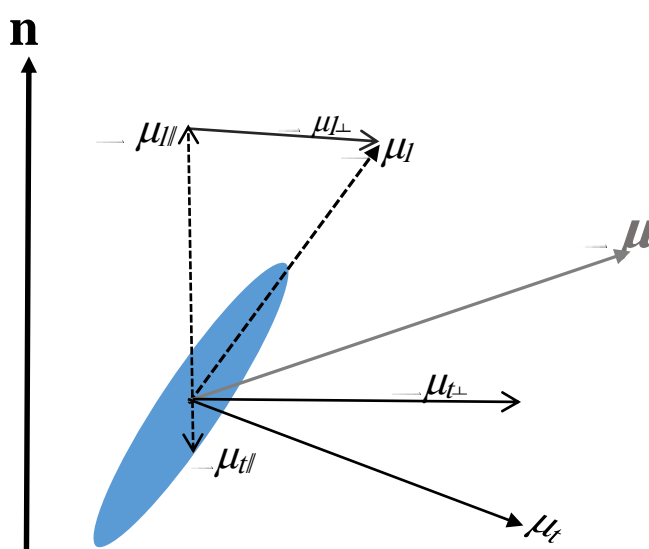


Рис. 1.4. Молекулярно-дипольный момент жидких кристаллов может иметь произвольное направление относительно молекулы и, следовательно, ненулевые компоненты параллельно и перпендикулярно длинной молекулярной оси

В диэлектрической спектроскопии электрическое поле обычно прикладывается в направлении, перпендикулярном плоскости ячейки, то есть вдоль директора или перпендикулярно ему, в зависимости от того, является ли ячейка гомеотропной или планарной. Поэтому только дипольный момент в этом направлении будет взаимодействовать с полем и вносить вклад в измеренную диэлектрическую проницаемость. Поскольку ориентационный порядок никогда не бывает идеальным, продольный и поперечный дипольные моменты, в

принципе, будут иметь проекцию как вдоль, так и перпендикулярно директору, как показано на рисунке 1.4, но одна компонента обычно доминирует над другой [42].

1.4.2 Коллективные релаксационные процессы

1.4.2.1 Мягкая мода

Общим свойством фазовых переходов второго порядка является то, что величина флуктуации параметра порядка будет расходиться, причем температурная зависимость характеризуется критическим показателем при приближении к температуре перехода с любой стороны. В случае, когда параметр порядка связан с внешним полем, диэлектрическая проницаемость или восприимчивость, описывающая это взаимодействие, также будет расходиться. В ахиральной системе SmA или SmC параметром порядка является угол наклона θ , на который не может влиять внешнее поле. Следовательно, мы не сможем наблюдать расходящееся поведение θ с помощью диэлектрических измерений, в то время как в хиральной версии этой системы имеется вторичный параметр порядка поляризации [43]. Любое колебание угла наклона связано с колебанием поляризации в хорошо ориентированном образце. При переходе SmA-SmC, а также при переходе SmC*-SmA* константа упругости уменьшается, и следовательно, флуктуации угла наклона увеличиваются. В хиральной системе, где эта мода может наблюдаться через связанные флуктуации поляризации, называется мягкой модой.

1.4.2.1.1 Температурная зависимость флуктуации директора в смектической А фазе

Мягкая мода является амплитудным режимом, поскольку она связана с колебаниями угла наклона. Время релаксации стремится к бесконечности при температуре перехода, определяемой в [43]:

$$\tau = \frac{\gamma_{\theta}}{\alpha(T - T_c)}. \quad (1.17)$$

Здесь γ_{θ} - вращательная вязкость мягкой моды.

Однако, экспериментально такого расхождения не наблюдается. В работах [44-46] показано, что в приведенное выше уравнение необходимо добавить несколько членов, наиболее важным из которых является квадратичный член в геликоидальном волновом векторе $q = \frac{2\pi}{p}$, где $p - q = \frac{2\pi}{p}$, где p – шаг спирали, непосредственно под переходом $SmA^* - SmC^*$. Это объясняет, почему частота релаксации мягких мод в материалах с коротким шагом обычно не бывает меньше 1 кГц.

1.4.2.2 Голдстоуновская мода

Концепция Голдстоуновской моды пришла в физику конденсированного состояния из физики элементарных частиц в 1961 году [47].

В физике конденсированного состояния, Голдстоуновская мода, относятся к определенным возбуждениям выше самого низкого энергетического состояния системы. Нарушение симметрии, мода Голдстоуна и механизм Хиггса являются примерами концепций, перенесенных в физику конденсированного состояния [48] из ядерной физики. Нарушенная симметрия означает, что низшее устойчивое состояние не содержит полной симметрии свободной энергии.

В жидких кристаллах мы имеем множество случаев нарушения симметрии. Наиболее очевидным из них может быть фазовый переход из изотропной фазы в нематическую, где непрерывная сферическая симметрия изотропной фазы нарушается и заменяется цилиндрической симметрией нематической фазы. У соединения с переходом SmA в SmC будет другой тип моды Голдстоуна, связанный с появлением наклона молекул относительно нормали к поверхности

слоев. В фазе SmA директор параллелен нормали слоя, наклон равен нулю, а азимутальный угол, описывающий повороты вокруг директора, вырожден как по энергетической функции, так и по физическому основному состоянию. При переходе из SmA^* в SmC^* в соответствующей хиральной системе появляется локальная ненулевая поляризация P , которая всюду перпендикулярна директору и, таким образом, стерически связана с ним. Следовательно, флуктуация фазы также означает флуктуацию поляризации.

В хиральной фазе SmC^* , в отличие от ахиральной, директор C вращается по спирали при движении вдоль нормали слоя, т.е. угол поворота изменяется с постоянной величиной от слоя к слою. Следует обратить внимание, что вращение происходит без искажений, иначе мода не будет соответствовать колебаниям между энергетически эквивалентными основными состояниями, что является необходимым условием существования моды Голдстоуна. Произвольное вращение спирали фактически эквивалентно поступательному движению вдоль оси спирали. Таким образом, мода Голдстоуна может также рассматриваться, как поступательное колебание спиральной структуры, опосредованное флуктуациями фазового угла, то есть молекулы не движутся вдоль оси спирали. Если внешнее электрическое поле прикладывается к образцу, искажая спираль, но не раскручивая ее, эквивалентность между вращением и поступательным характером движения отсутствует, и сохраняется только поступательная мода Голдстоуна [49, 50].

Дисперсия диэлектрика в фазе SmC^* , обусловленная модой Голдстоуна, проявляется в диапазоне частот от 1 Гц до 10 кГц и слабо зависит от температуры, за исключением температуры фазового перехода SmC^* в SmA^* .

В работе [49] было показано, что диэлектрическая сила и частота релаксации моды Голдстоуна в фазе SmC^* жидкого кристалла могут быть записаны как:

$$\Delta\varepsilon_G = \frac{1}{2\varepsilon_0 K_3} \left(\frac{P_S}{q \sin\theta} \right)^2; \quad (1.18)$$

$$f_G = \frac{K_3 q^2}{2\pi\gamma_G}. \quad (1.19)$$

где f_G и $\Delta\varepsilon_G$ представляют соответственно частоту релаксации и диэлектрическую силу моды Голдстоуна, K_3 - постоянная упругости, q - волновой вектор спирали, γ_G - вращательная вязкость и ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума.

1.5 Дисперсии наночастиц в жидких кристаллах

Наноматериалы (НМ) определяются как тела размер которых лежит в диапазоне 1- 100 нм, а их физические и\или химические свойства радикально отличаются от свойств макроскопических тел. Наночастицы представляют интерес, поскольку в этом масштабе проявляются уникальные оптические, электрические, магнитные и другие свойства материалов.

Данные материалы имеют огромный потенциал для применения в электронике, медицине и других областях. Некоторые НМ возникают естественным путем, но особый интерес представляют искусственно созданные НМ, которые уже используются во многих коммерческих продуктах.

Двумя основными причинами, по которым материалы на наноуровне могут иметь различные свойства, являются большое отношение их площади поверхности к объему, а также проявление квантовых эффектов. Они имеют намного большее отношение площади поверхности к объему, чем их макроскопические формы, что приводит к большей химической активности. На наноуровне квантовые эффекты могут играть намного более существенную роль для определения характеристик материалов, что приводит к новым оптическим, электрическим и магнитным эффектам. Наноструктурированные материалы

классифицируются на, нульмерные, одномерные, двумерные и трехмерные наноструктуры.

Дисперсия НЧ в ЖК играет ключевую роль в изменении свойств исходного материала и создании подходящих дисперсных систем ЖК для различных устройств [51,52]. Сегодня нанофазная инженерия расширяется за счет быстро растущего числа конструкционных и функциональных материалов как неорганических, так и органических, позволяющих управлять механическими, электрическими, каталитическими, магнитными, оптическими свойствами. В настоящее время предложено много разных типов, которые могут быть диспергированы в ЖК, чтобы контролируемо изменить их свойства, в зависимости от области применения.

Обычно используется три метода для диспергирования НЧ в ЖК. При прямом подходе НЧ смешивают с ЖК с последующей обработкой ультразвуком в течение некоторого времени для однородного диспергирования НЧ [53].

При втором подходе НЧ сначала диспергируют в подходящем растворителе, а затем смешивают с жидкокристаллической средой [54]. Подготовленный раствор затем обрабатывают ультразвуком для разбиения агломерации наночастиц. Растворитель выпаривается термически. В другом подходе перед диспергированием в ЖК, НЧ функционализируются либо поверхностной инкапсуляцией, либо ковалентной функционализацией [55].

1.6 Применение и перспективы СЖК нанокомпозитов

Двойственная природа ЖК и их быстрый электрооптический отклик предоставляют широкие возможности для использования ЖК в различных и самых разнообразных областях, таких как жидкокристаллические дисплеи, материаловедение, биология, биотехнологии и т. д. Они выступают в качестве прототипа самоорганизуемых надмолекулярных материалов и перестраиваемых

матриц. Физические свойства ЖК могут быть существенно изменены при добавлении наночастиц в их структуру [55]. В последнее время, была проведена обширная работа по дисперсии различных наноматериалов (НМ) в нематических ЖК, результаты которых изложены в работах [56–59]. Например, показано, что дисперсия углеродных нанотрубок (УНТ) в нематических ЖК радикально изменяет физические свойства нематиков [60].

При этом, СЖК нанокомпозиты имеют большой потенциал и перспективы применения по сравнению с нематическими нанокомпозитами [12,17,61,62].

Разработка и характеристика новых СЖК нанокомпозитов открыли новые пути к созданию энергонезависимой электрооптической памяти, устройствам для накопления и преобразования энергии, биосенсорам. СЖК композиты демонстрируют индуцированное упорядочивание молекул СЖК, пониженное пороговое напряжение, более быстрый отклик переключения, более высокий оптический контраст и электрически перестраиваемый фоторефрактивный эффект.

Вышеупомянутые результаты демонстрируют потенциал практического использования СЖК. Тем не менее, на некоторые важные вопросы еще предстоит ответить:

- Какими должны быть размер, форма, концентрация и материал НЧ для придания требуемых свойств СЖК?
- Какова связь между улучшениями одного свойства за счет другого?
- Являются ли композитные системы химически, термически и оптически стабильными?
- Как такая стабильность может быть достигнута?

1.7 Влияние дисперсии наноматериалов на физические свойства сегнетоэлектрических жидких кристаллов

Добавление наночастиц к жидкокристаллическому материалу приводит к тому, что созданный материал будет обладать свойствами (как в микроскопическом, так и в макроскопическом масштабе), которые не присущи его компонентам (ЖК и НЧ). Создание гибридной системы ЖК - НЧ решает следующие три задачи:

- (i) модифицировать существующие свойства жидкого кристалла;
- (ii) изменить свойства НЧ посредством упорядочения в жидкокристаллической среде;
- (iii) получить дополнительные функциональные возможности, несвойственные ни одному из используемых компонентов.

Поскольку СЖК нанокомпозиты продемонстрировали большой потенциал для применения в самых разных областях, включая жидкокристаллические дисплеи, материаловедение, биология.

Недавно в работах [63,64] представлен широкий обзор современного состояния исследований и возможных применений нанодисперсий сегнетоэлектрических наночастиц (СНЧ) в жидких кристаллах. Показано, что данные композиты имеют перспективу в разработке перестраиваемых электрооптических материалов.

В работах [65] было продемонстрировано использование нанодисперсии на основе аморфных НЧ TiO_2 , диспергированных в сегнетоэлектрической смеси ЖК (SmC^*), в качестве материала для модуляторов в дисплеях, а также полезность таких смесей для видеоскоростных устройств с непрерывной шкалой серого. Кумар и соавт.[66], исследовали влияние дисперсии CdTe квантовых точек на диэлектрические свойства СЖК. При добавлении золотых НЧ в СЖК

наблюдались снижение порога электрооптического переключения и эффект энергонезависимой памяти [67]. В серии работ [68] исследовалось взаимодействие нанокристаллов ZnO в с поверхностно-стабилизированным СЖК (ПССЖК).

В [69] была предложена модель, показывающая взаимодействие между НЧ ZnO и молекулами СЖК, где было продемонстрировано, что добавление НЧ ZnO в СЖК приводит не только к увеличению контраста ячейки, но также к увеличению поляризации частиц, присутствующих в материалах СЖК. В стабильной и гомогенной дисперсии ЖК - НЧ степень влияния НЧ на свойства жидкого кристалла зависит от многих факторов. Физические и химические свойства наночастиц имеют решающее значение для любого влияния на свойства жидких кристаллов. Кроме того, технические факторы, такие как метод изготовления наночастиц и процедура смешивания НЧ и ЖК, имеют важное значение для проведения последовательного и надежного эксперимента.

1.8 Влияние наночастиц на параметр порядка и ориентацию молекул СЖК

Хорошо известно, что наночастицы практически не возмущают поле директора, и поэтому топологические дефекты не образуются, тогда как крупные коллоидные частицы индуцируют дефекты в ЖК-матрицах из-за сильной деформации поля директора. Низкая концентрация НЧ в ЖК образует стабильную структуру из-за слабого межчастичного взаимодействия. Однако, если концентрация коллоидных частиц достаточно велика, даже слабая деформация в поле директора требует высокого смещения для изменения выравнивания молекул.

При наблюдении оптических микрофотографий, дисперсия и ориентация диспергированных наночастиц в ЖК могут быть легко проанализированы [3].

Установлено, что дисперсия частиц малого размера (4–30 нм) не нарушает ориентацию молекул СЖК. Однако, частицы размером > 30 нм ухудшают ориентацию молекул и проявляются в виде крупных агрегатов. В другой работе [1] диспергировали наночастицы ZnO (концентрации 1% и 2% мас.) в одном и том же СЖК и анализировали текстуры в светлом и темном состоянии планарно ориентированных ячеек. Показано, что из-за появления зигзагообразных дефектов, ориентация исходного СЖК KCFLC 7S не является однородной. Рассеяние света наблюдалось по острым краям зигзагообразных дефектов даже в темном состоянии, при котором свет не должен проходить. Наличие этих дефектов ухудшает ориентацию и оптический контраст ячеек СЖК. Интересно, что при дисперсии 1% мас. наночастиц ZnO в KCFLC 7S наблюдается исчезновение дефектов текстуры. Этот результат можно понять, исходя из того, что дисперсия наночастиц привела к дальнедействующим взаимодействиям молекул СЖК, окруженных наночастицами ZnO.

В работах [70,71] опубликованы результаты по исследованию динамики изменения поляризации и диэлектрического отклика дисперсий наночастиц SiO₂ и Ni в смеси СЖК ZLI 3654 (при различных концентрациях). В случае дисперсии SiO₂ / ZLI3654 (при низкой концентрации) было видно, что наличие наночастиц SiO₂ в матрице СЖК не вызывает изменения ориентации молекул, и происходит равномерное распределение наночастиц. Однако, при более высокой концентрации наночастиц (0,05 и 0,1 мас.%) появляются цепеподобные структуры.

Также уменьшение зигзагообразных дефектов наблюдалось в дисперсии Ni/СЖК по сравнению с чистой смесью СЖК [71]. Это показывает, что в этой дисперсии наночастицы Ni минимизировали дефекты текстуры, что привело к улучшению оптического контраста.

В работах [72] показано, что дисперсия полимерных наночастиц (ПНЧ) в смесях СЖК (Феликс 20, Феликс 17/100, CS1016, LAHS19) приводит к гомеотропной ориентации директора. Было также обнаружено, что первые три СЖК ориентируются гомеотропно, тогда как четвертый материал имеет частично планарную ориентацию. Важно отметить, что при приложении сильного электрического поля к гомеотропно ориентированной ячейке происходит ее переход в планарную ориентацию. Это преобразование из гомеотропной в планарную ориентацию является полезным в материалах ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией.

В работах [66,72–76] широко исследовалось влияние наночастиц и квантовых точек на параметр порядка, молекулярное упорядочение и другие свойства матрицы СЖК. В работах [66] была исследована зависимость концентрации CdTe в СЖК LAHS19 на упорядочение молекул. Было обнаружено, что высокая концентрация (> 5% мас.) CdTe приводит к ухудшению упорядочения молекул СЖК. В работах [73] также наблюдалось изменение вызванное CdTe диэлектрической анизотропией смесями СЖК (LAHS18, CS1016, KCFLC7S, Феликс 17/100, SCE13 и CS1026).

Исследования текстуры смеси СЖК / CdTe при 22 °С показывают, что СЖК имеют гомеотропную ориентацию. Тем не менее, дисперсия CdTe в СЖК LAHS18 и CS1016 приводит к многодоменным текстурам. Дисперсия наночастиц палладия в СЖК KCFLC 7S также приводила к улучшению оптического контраста [75].

В других работах показано, что дисперсия наночастиц BaTiO₃ в СЖК KCFLC 7S не меняет ориентацию молекул матрицы [76]. Однако, более высокая концентрация (> 0,2% мас.) наночастиц вызывает ухудшение контраста, поскольку из-за агрегации НЧ могут возникать центры рассеяния света.

В работах [77] показано, что в дисперсии Cu-ZnO в СЖК Феликс 17/100, в случае когда НЧ имеют большой размер СЖК, происходит искажение текстуры СЖК. В работах [78] показано, что дисперсия квантовых точек $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS$ в СЖК Феликс 17/100 приводит к увеличению контраста.

1.9 Влияние наночастиц на фазовые переходы СЖК

Из-за дисперсии немезогенных материалов, таких как наночастицы, в матрицу ЖК происходит сильное взаимодействие между молекулами этих материалов и молекулами ЖК. Следовательно, ориентация молекул ЖК, индуцируемая этими частицами, приводит к изменению температур фазовых переходов. Это свойство может быть полезным для изменения температур фазовых переходов, что применимо для конкретного ЖК.

В работах [79] рассмотрен вопрос о том, какие физические процессы могут быть вовлечены, и какие свойства материала могут быть изменены при дисперсии коллоидных наночастиц. В статьях [71,80] наблюдалось максимальное увеличение (на ~ 0.7 °C) температуры перехода $SmC^* - SmA$ дисперсии $SiO_2 / ZLI3488$ и $Ni /$ СЖК. В обоих случаях увеличение на $1^\circ C$ происходит при переходе $H^* - I$. Сферические наночастицы Si , имеющие размер 5-15 нм, были диспергированы в различных концентрациях (0,01, 0,02 и 0,03 мас.%) в СЖК KCFLC10R, и также было обнаружено снижение температуры перехода $Sm A - SmC^*$ почти на 5-6 °C по сравнению с чистым СЖК [81]. Предполагалось, что это снижение T_c может быть связано с изменением порядка молекул СЖК. Предположено, что сильное взаимодействие между НЧ и СЖК молекулами в дисперсных системах может быть основной причиной снижения T_c . В композитной системе $BaTiO_3/LANS19$ изменение температуры перехода $SmA - SmC^*$ не наблюдалось [82]. В работах [83] диспергировали небольшое количество (0,5 мас.%) наночастиц $BaTiO_3$ двух разных размеров 5–10 нм и 50–60 нм в СЖК 6F6T и исследовали влияние размера

НЧ на молекулярную структуру и другие свойства. По сравнению с чистым СЖК наблюдалось существенное влияние наночастиц на последовательность фазовых переходов. В дисперсных системах температура перехода в изотропное состояние снижалась с 68°C до 59°C, температура кристаллической фазы снижалась с 38°C до 29°C, а температура перехода SmA-SmC* снижалась с 51°C до 39°C. В обеих дисперсных системах, имеющих НЧ разных размеров, снижение температуры очистки составило 10 °C. Это показывает, что сдвиги температур перехода не зависят от размера НЧ при фиксированной объемной доле.

Сдвиг температур может быть связан с беспорядком, вносимым нанокристаллами CdS, дисперсией наночастиц CdS среднего размера ~ 2,5 нм и концентрацией 0,5 мас.%. В СЖК Феликс R3206 снизилась температура перехода Н* - Sm C* на 6 °C в отсутствии света и на 14°C в условиях освещения по сравнению с чистым СЖК [84]. Можно предположить, что изменение последовательности фаз было связано с разницей в скорости охлаждения/нагрева. Вопреки этому результату не наблюдалось никаких изменений температуры перехода в случае дисперсии наночастиц Au [85,86]. Эти результаты ясно указывают на то, что вследствие дисперсии не происходят структурные изменения, а также не происходит межмолекулярное взаимодействие.

В исследовании фазового перехода SmA-SmC* с использованием ДСК калориметрии высокого разрешения и рассеяния рентгеновских лучей Танассулас и др. [5] наблюдали снижение фазового перехода на 15 К в дисперсной системе CdSe/СЖК CE8 при увеличении концентрации наночастиц с 0 до 0,2 мас.%. Снижение температуры перехода SmA – SmC* наблюдалось в γ -Fe₂O₃ / СЖК более чем на 2 К по отношению к чистому СЖК [87].

1.10 Спектральные свойства ЖК нанодисперсий

Дисперсия гидрофильных Ce8 частиц в СЖК вызывает уширение рентгеновских пиков по сравнению с чистым СЖК [88]. Ширина пиков Брэгга первоначально увеличивается, а затем насыщается при концентрациях наночастиц 0,1 мас.%. Значительное уменьшение угла наклона отмечено при концентрации НЧ 0.05 и 0.10 мас.% в СЖК.

Влияние квантовых точек $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S} / \text{ZnS}$, диспергированных в СЖК Феликс 17/000 и Феликс 17/100, на спектр фотолюминесценции исследовалось в работе [78]. Было замечено, что чистый СЖК 17/100 не фотолюминесцирует в диапазоне длин волн 300-600 нм, тогда как дисперсия квантовых точек приводит к появлению двух пиков фотолюминесценции на длинах 392 и 483 нм. Эмиссия на длине волны 392 нм связана с переносом донорно-акцепторной пары, где молекулы СЖК играют роль акцептора, а квантовые точки - роль донора. Пик при 483 нм обусловлен дефектами.

В другой работе было показано, что дисперсия 0,05 мас.% квантовых точек CdSe в смеси СЖК вызывает увеличение интенсивности фотолюминесценции ЖК на 27% [89]. Эмиссия в смеси чистого СЖК может быть связана с присутствием терфенильной группы. Взаимодействие между квантовыми точками и молекулами СЖК, возможно приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции.

Влияние нанотрубок BaTiO_3 на спектр фотолюминесценции СЖК 7S Гангулы исследовалось в работах [76]. При возбуждении данной дисперсии наблюдались максимум поглощения при 463 нм и пик излучения при 587 нм, тогда как чистый материал имел максимум поглощения при 307 нм и максимум фотолюминесценции при 411 нм, что отличается от более ранних результатов [90]. Предположительно, большой дипольный момент BaTiO_3 заставляет соседние молекулы ориентироваться, что приводит к увеличению параметра порядка.

Временная динамика дисперсий СЖК LAHS19 и KCFLC 7S, допированных квантовыми точками ZnS и CdS, была исследована в статье [91]. Было обнаружено, что при допировании квантовыми точками происходит заметное увеличение интенсивности фотолюминесценции ЖК и значительное смещение полосы излучения. Влияние трех различных металлических наночастиц (Ag, Au, Pt) на спектр поглощения СЖК было проанализировано в работах [92]. Спектр возбуждения чистого и допированного ЖК был измерен в диапазоне 300-500 нм. Дисперсия металлических наночастиц вызвала многократное увеличение интенсивности фотолюминесценции ЖК, наблюдаемое на 224 нм. Усиление объяснялось увеличением электромагнитного поля поверхностным плазмонным резонансом. Изменение в ЖК следует порядку $I_{\text{pure}} < I_{\text{Ag}} < I_{\text{Au}} < I_{\text{Pt}}$. Также было обнаружено, что дисперсия наночастиц вызвала красное смещение в положении пика. Сдвиг следует тренду $\lambda_{\text{Pt}} < \lambda_{\text{Au}} < \lambda_{\text{Ag}}$ и связан с поверхностной плазмонной частотой $\omega_{\text{Ag}} < \omega_{\text{Au}} < \omega_{\text{Pt}}$.

В работе [93] не обнаружили сдвига в пике эмиссии СЖК Феликс 17/000 с концентрацией квантовых точек $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS} - 0.25, 0.50$ и 1 мас.%. Дисперсия ZnO в СЖК также не вызывала сдвига в пике излучения, но приводила к увеличению интенсивности линии фотолюминесценции ЖК [94]. Были также отмечены слабые пики эмиссии при 409, 432 и 460 нм [95,96]. Эти пики эмиссии *PL* возникают в результате включения следового количества Zn^{2+} в кристаллическую решетку, что приводит к дефициту кислорода и серы. Спектр фотолюминесценции CdS нанопроволоки (1 мас.%) в СЖК имеет пики излучения при 387, 415, 480, 506 и 517 нм для длины волны возбуждения 300 нм. Явление индуцированной фотолюминесценции был описан также в работе [97]. Спектры чистой СЖК ячейки и ячейки СЖК с диспергированными наночастицами Cu-ZnO исследовались в спектральной области 350–700 нм. Для чистой и пустой ячейки

пика эмиссии не обнаружено. Дисперсия наночастиц Cu – ZnO в СЖК приводит к появлению двух эмиссионных пиков при длинах волн ~ 400 нм и ~ 650 нм.

Джоши и соавт. [98] показано влияние размера частиц на спектры фотолюминесценции СЖК KCFLC 7S, сообщается, что по мере уменьшения размера частиц НЧ максимальная длина волны излучения смещается в нижнюю сторону, а интенсивность фотолюминесценции увеличивается. Фоточувствительность СЖК R3206, допированного наночастицами CdS, исследовалась в работе [84]. Спектры поглощения в УФ и видимой области как для чистого СЖК, так и для дисперсии имеют различные коэффициенты поглощения на одной и той же длине волны ~ 285 нм. Это говорит о том, что пик поглощения обусловлен матрицей ЖК. Из этих спектров также было замечено, что в видимом диапазоне чистый СЖК не имеет пика поглощения, тогда как нанодисперсия имеет пик поглощения при 408 нм в видимой области. Таким образом, очевидно, что фоточувствительность индуцирована нанокристаллами CdS в материале СЖК. Пик поглощения наблюдался при 290, 301, 317 и 319 нм в УФ-видимых спектрах как для чистого СЖК W206E, так и для его дисперсии с никель-ферритовыми наночастицами [99].

В работах [100] сообщалось об изменении спектра флуоресценции в дисперсии на основе СЖК Феликс 17/100 и квантовых точек CdSe. Дисперсия квантовых точек приводит к увеличению интенсивности флуоресценции СЖК.

1.11 Влияние наночастиц на материальные параметры СЖК

Влияние различных наночастиц на материальные параметры исследовалось во многих СЖК. Таким образом, было исследовано влияние наночастицы оксида алюминия с разными размерами (20-30 нм) и концентрациями, диспергированными в двух разных СЖК. В данной работе влияние наночастиц на ионную проводимость исследовалось с помощью диэлектрической спектроскопии

и измерении удельного сопротивления [3]. Спектры диэлектрических потерь чистого СЖК 7S четко показывают два пика, тогда как низкочастотный пик исчезает при добавлении алюминиевых наночастиц. Аналогичные результаты были получены в случае дисперсии наночастиц в СЖК 10S.

Частота релаксации моды, вызванная релаксацией ионов, смещается в сторону более высоких частот и, наконец, сливается с модой Голдстоуна вблизи фазового перехода $\text{SmC}^* - \text{SmA}^*$. Добавление алюминиевых наночастиц подавляет данную моду, и в низкочастотной области она не наблюдается. Авторы данной работы также проанализировали влияние напряжения смещения на данную низкочастотную моду. Исходя из полученных данных, был сделан вывод, что ключевым эффектом, влияющим на комплексный спектр диэлектрической проницаемости СЖК, допированного наночастицами, является адсорбция ионов инкорпорированными наночастицами.

В работах [101] авторы исследовали влияние наночастиц оксида циркония на диэлектрические свойства СЖК 10S. Авторы наблюдали эффект ионной памяти. Пик в низкочастотной области спектра тангенса диэлектрических потерь был объяснен диффузией медленных ионов и рекомбинацией ионов, второй пик соответствовал моде Голдстоуна. Исчезновение низкочастотной моды при диспергировании наночастиц ZrO_2 подтверждает гипотезу о их роли в адсорбции примесных ионов.

В работах [75] было показано, что диспергирование наночастиц платины в СЖК 7S приводит к тому, что рабочее напряжение в данной дисперсии снижается на $\approx 50\%$. Предполагается, что данный эффект возникает благодаря стерическому отталкиванию среди алкильных цепей, функционализирующих наночастиц химического соединения и СЖК. Кроме того, было обнаружено, что внедрение наночастиц приводит к увеличению оптического контраста и угла наклона.

Данные параметры и управляющее напряжение сильно зависят от концентрации дисперсных наночастиц в материале СЖК.

Серебрянные наночастицы диспергированные в СЖК LAHS9 приводят к возникновению диэлектрической релаксационной моды в субгерцовом диапазоне [102]. Трипати и др. [92] диспергировали различные металлические наночастицы (Ag, Au и Pt) с радиусом 5 нм в ДССЖК LAHS-IN и проанализировали их влияние на параметры материала. Значения ϵ соответствуют порядку как $\epsilon_{\text{pure}} > \epsilon_{\text{Ag}} > \epsilon_{\text{Au}} > \epsilon_{\text{Pt}}$, тогда как для угла наклона следует обратный порядок, т.е. $\theta_{\text{pure}} < \theta_{\text{Ag}} < \theta_{\text{Au}} < \theta_{\text{Pt}}$. Результат можно объяснить на основе эффекта поверхностного плазмонного поляритона (ППП). Металлические наночастицы (МНЧ) сильно взаимодействуют с падающим светом посредством резонансных возбуждений коллективных электронных колебаний внутри частицы.

Шукла и соавт. [13,86] диспергировали (0,01, 0,05, 0,1 мас.%) твердотельные сегнетоэлектрические наночастицы ниобата лития (LiNbO_3) (~ 25 нм) в СЖК LF4 и изучали, как дисперсия влияет на диэлектрическое и электрооптическое поведение чистых и дисперсных систем. Было показано, что дисперсия наночастиц оказывает сильное влияние на материальные параметры СЖК-изменение температуры фазового перехода и угла наклона. При увеличении концентрации НЧ в СЖК никаких изменений θ не наблюдается. Это означает, что присутствие НЧ LiNbO_3 не нарушает упорядочение смектических слоев. Зависимость P_s от напряжения при 30°C показывает, что P_s дисперсной композитной системы уменьшается с увеличением концентрации НЧ. Антипараллельную корреляцию дипольного момента молекул СЖК и НЧ можно связать с этим уменьшением. С увеличением концентрации НЧ наблюдается значительное уменьшение времени переключения нанокolloидов, тогда как P_s увеличивается. Более быстрый отклик на переключение и более низкое рабочее напряжение нанокolloидов $\text{LiNbO}_3 / \text{LF}_4$ были наиболее важными результатами,

тогда как уменьшение P_s , подавление потерь и увеличение частоты GM-релаксации f_G можно рассматривать как вторичное следствие. Эти результаты могут быть вызваны захватом ионного заряда на поверхности НЧ, что привело к увеличению локализованного электрического поля и снижению проводимости дисперсной системы.

1.12 Взаимодействие наночастиц с жидкими кристаллами

Широкий спектр теорий был предложен для объяснения уменьшения времени электрооптического отклика СЖК, допированных наночастицами. Значительная их часть основана на предположении, что ионы, адсорбированные наночастицами, приводят к увеличению локализованного электрического поля внутри слоя СЖК [82,86,102-105]. Из детального анализа предложенных теорий следует, что электрическое напряжение, падающее на ЖК слое, существенно превышает приложенное к ячейке напряжение.

В рамках другой теории данного эффекта было предложено, что существует сильное диполь-дипольное взаимодействие между наночастицами и молекулами СЖК [106-108]. К сожалению, авторы данных работ не дают никаких количественных оценок такого взаимодействия и его влияния на время электрооптического переключения.

В серии работ [109-114], было высказано предположение, что изменение материальных свойств СЖК (спонтанная поляризация, вращательная вязкость) и его параметра порядка является ключевой причиной уменьшения времени электрооптического отклика. Как и в случае диполь-дипольного взаимодействия, количественную оценку влияния наночастиц авторы работ не приводят.

Другой подход был предложен в серии работ [115-117]. Авторы показали, что при внедрении в жидкие кристаллы наноразмерных комплексов с переносом заряда (напр. фуллеренов) возможно уменьшение времени электрооптического

переключения на порядок. Как показали авторы, в системах с донорно-акцепторным взаимодействием, благодаря переносу заряда, наблюдается увеличение поляризуемости, что, в свою очередь, приводит к уменьшению времени электрического переключения молекул.

Для решения этой проблемы мы предположили, что возможным механизмом изменения времени отклика является изменение импеданса слоя СЖК вследствие адсорбции/десорбции [118–122] примесных ионов диспергированных наночастицами. Согласно модели DVD [123–127], падение напряжения на слое СЖК существенно отличается от внешнего напряжения, приложенного ко всей ячейке, что приводит к изменению времени отклика ячейки с СЖК.

Глава 2.

Экспериментальные методы и материалы

2.1 Изготовление СЖК ячейки

2.1.1 Структура ячейки СЖК

Для проведения исследований использовались специально изготовленные ячейки со структурой, схематически изображенной на рис. 2.1.

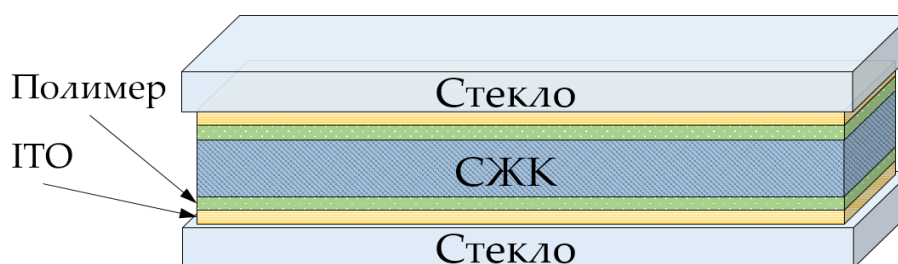


Рис. 2.1 Структура сегнетоэлектрической ЖК ячейки

Данная ячейка состоит из двух стеклянных подложек с напыленными проводящими контактами на основе гетероструктуры окислов индия и олова (ИТО). Для предотвращения электрического пробоя ячейки поверх слоя ИТО наносился диэлектрический слой диоксида кремния, на который, в свою очередь, наносился полимерный ориентирующий слой. Данный слой необходим для получения ориентированного образца сегнетоэлектрического жидкого кристалла. Толщина зазора ячейки задается размером микрочастиц, помещенных между двумя подложками.

При изготовлении ориентирующих слоев необходимо учитывать такие факторы, как толщина зазора ячейки, требуемая толщина полимерного слоя и энергия сцепления. Данные параметры влияют на значения порогового напряжения переключения СЖК и время отклика ячейки. Качество полимера

контролируется производителем, а чистота подложек контролировалась в процессе их обработки.

2.1.2 Нанесение ориентирующих слоев

Для нанесения полимерных ориентирующих слоев использовался полиимид Нейлон 6. Мономер Нейлон 6 растворялся в растворителе трихлорэтаноле (весовая концентрация - 5%) и наносился на поверхность подложек методом центрифугирования (spin coating). Угловая скорость и время вращения подбирались в зависимости от нескольких факторов, таких как размер и форма подложки, ее масса, требуемая толщина и однородность пленки. Экспериментально подобранная оптимальная угловая скорость вращения составляет 3000 об/мин., что обеспечило толщину слоя около 30 нм. Толщина полимерного слоя контролировалась атомно-силовым микроскопом, работающим в контактной моде. Пространственная однородность наносимого слоя контролировалось с помощью метода многолучевой интерференции, а именно, по наличию и отсутствию цветов у нанесенной пленки.

Нанесенный слой мономера полимеризовался в два этапа:

1 этап - Медленный нагрев подложки от комнатной температуры до 120 °С в течение одного часа, затем запекание при данной температуре в течение одного часа;

2 этап - Полимеризация ориентирующих слоев осуществлялась при температуре 185 ± 5 °С в течение 30 минут.

Для задания направления ориентации СЖК, подложки с нанесенным ориентирующим покрытием натирались ворсистой тканью.

На заключительном этапе к подложке припаивался провод.

2.1.3 Распределение спейсеров на подложке

Основной задачей спейсеров (микрочастиц), является задание равномерного зазора между подложками при сборке жидкокристаллической ячейки. Материал, из которого изготовлены спейсеры, должен быть электрическим изолятором и также быть инертными по отношению к жидкому кристаллу. В данной работе все спейсеры были изготовлены из диоксида кремния. Для распределения спейсеров на подложке, микрочастицы диоксида кремния диспергировались в изопропиловом спирте, а затем центрифугировались на подложку.

2.1.4 Сборка ячеек СЖК

При сборке ЖК ячейки на одну из предварительно обработанных подложек наносят спейсеры, затем ее помещают на другую подложку. Данный процесс схематически показан на рис. 2.2.

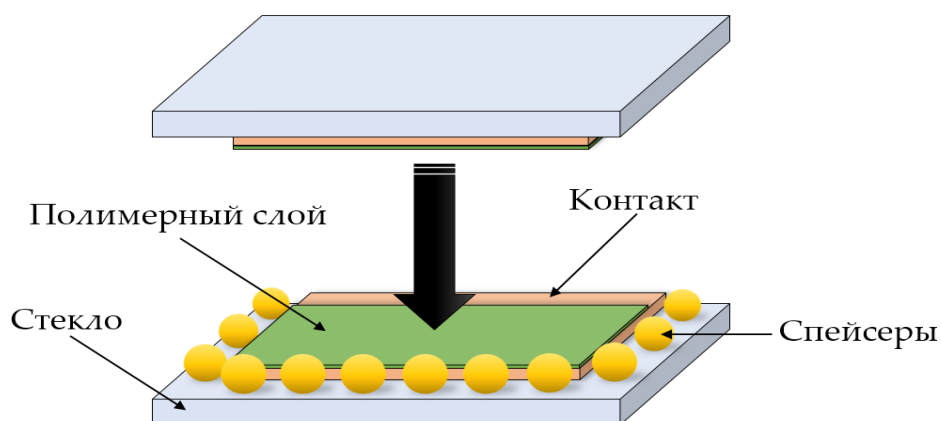


Рис. 2.2. Сборочная схема жидкокристаллической ячейки

После того, как подложки были соединены, они фиксируются в устройстве, которое позволяет контролировать давление, приложенное к ячейке. Однородность пространственного распределения толщины ячейки задавалась приложенным давлением и контролировалась при наблюдении интерференционной картины. В случае отклонения от заданной толщины в

некоторых областях, она может быть выровнена путем изменения давления в данном месте (с помощью микрометрических винтов).

После этого ячейка фиксируется в держателе, нагревается до температуры 120 °С, а затем медленно охлаждается до комнатной температуры. Толщина ячейки после данной процедуры не должна изменяться.

На окончательном этапе ячейку заполняли смесью сегнетоэлектрического жидкого кристалла при температуре 100 -130 °С в вакуумной камере, тем самым предотвращая появление внутри жидкокристаллического слоя пузырьков воздуха. После заполнения ячейки, ее склеивают эпоксидным клеем по краю ячейки.

2.2 Измерение толщины ЖК ячеек

Одним из важнейших этапов сборки жидкокристаллических ячеек является контроль толщины ячейки. Контролировать среднюю толщину пустой ячейки можно двумя методами, импедансным методом и спектральным методом.

2.2.1 Импедансный метод

Если представить пустую СЖК ячейку в виде плоского конденсатора, то по величине емкости можно найти расстояние между обкладками конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon_0}{d} S, \quad (2.1)$$

где d – расстояние между обкладками конденсатора, S – площадь обкладок конденсатора, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

На формуле (2.1) основан так называемый емкостной метод измерения толщины ячеек.

Электрический отклик реальной пустой ячейки представляет собой комбинацию резистивного и емкостного отклика, а сама пустая ячейка

описывается эквивалентной электрической схемой рис.2.3 в виде параллельного соединения резистора и конденсатора.

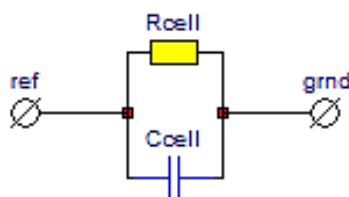


Рис. 2.3. Эквивалентная схема пустой ячейки ЖК

В связи с этим для измерения емкости пустой ячейки применяется метод импедансной спектроскопии. Измеряя комплексный импеданс схемы, возможно найти пустую емкость ячейки СЖК. Измерение импеданса может происходить по двум схемам – параллельной и последовательной, в зависимости от настройки импедансного спектрометра. Схемы измерения спектра импеданса приведены на рис. 2.4.

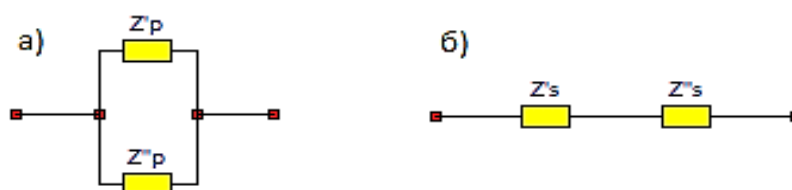
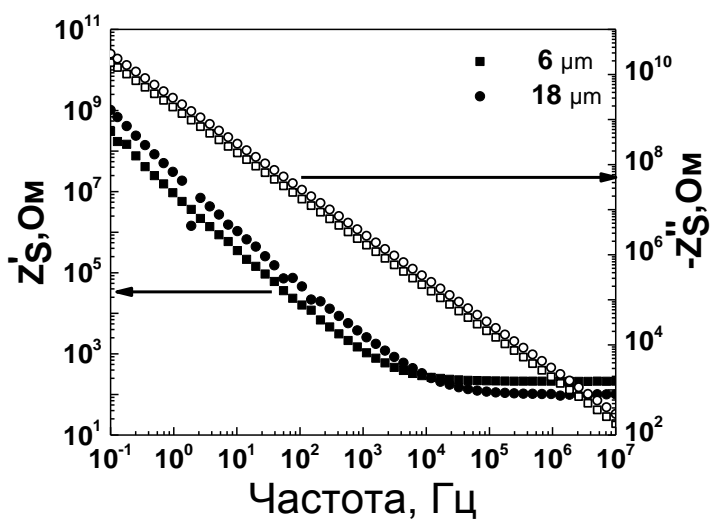
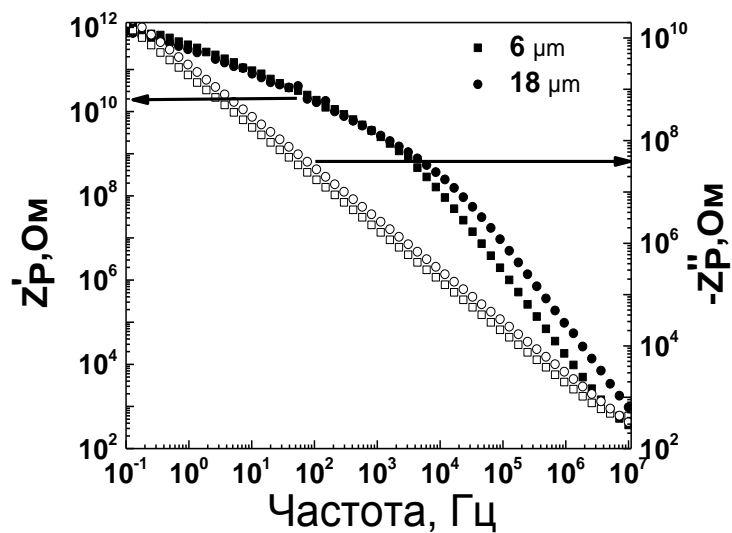


Рис. 2.4. Схема измерения импеданса: а) параллельная схема; б) последовательная схема

На рис. 2.5. представлены характерные спектры комплексного импеданса измерения пустой ячейки, измеренные по параллельной и последовательной схеме.



На рис. 2.5. Характерный график действительной и мнимой части спектра импеданса пустых ячеек, измеренных по параллельной схеме измерения

Формулы для оценки толщины ячеек в зависимости от использованной схемы измерения приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Формулы, связывающие толщину с компонентами импеданса жидкокристаллической ячейки.

	Параллельная схема	Последовательная схема
Импеданс	$Z'_p = R_{cell}$ $Z''_p = -\frac{1}{2\pi f C_{cell}}$	$Z'_s = \frac{R_{cell}}{1 + 4\pi^2 f^2 R_{cell}^2 C_{cell}^2}$ $-Z''_s = \frac{2\pi f R_{cell}^2 C_{cell}}{1 + 4\pi^2 f^2 R_{cell}^2 C_{cell}^2}$
Толщина	$d = -2\pi f \varepsilon_0 S Z''_p$	$d = \frac{2\pi f \varepsilon_0 S (Z'_s{}^2 + Z''_s{}^2)}{-Z''_s}$

Используя формулы таблицы (2.1), а также спектры действительной и мнимой части импеданса, можно рассчитать толщину зазора ячейки жидкого кристалла.

2.2.2 Оптический метод

Оптический метод измерения толщины пустой ячейки жидкого кристалла заключается в использовании многолучевой интерференции света в зазоре пустой ячейки. При измерении спектра пропускания можно наблюдать этот эффект, он будет выражаться в появлении спектральных полос. Частота этих полос зависит от толщины ячейки, которая может быть найдена из следующего выражения:

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)(n^2 - \sin^2(\theta))^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.2)$$

где n - показатель преломления, θ - угол между падающей монохроматической, плоской волной и нормалью к плоскости подложек; λ_1 и λ_2 - длины волн двух максимумов в спектре пропускания, N - число пиков в спектре пропускания между λ_1 и λ_2 .

Характерные спектры пропускания пустой ячейки в видимом диапазоне длин волн представлены на рисунке 2.6. Подставляя в выражение (2.2) показатель преломления воздуха $n = 1$ и угол падения света на ячейку $\theta = 0^\circ$, выражение (2.2) можно упростить:

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)}. \quad (2.3)$$

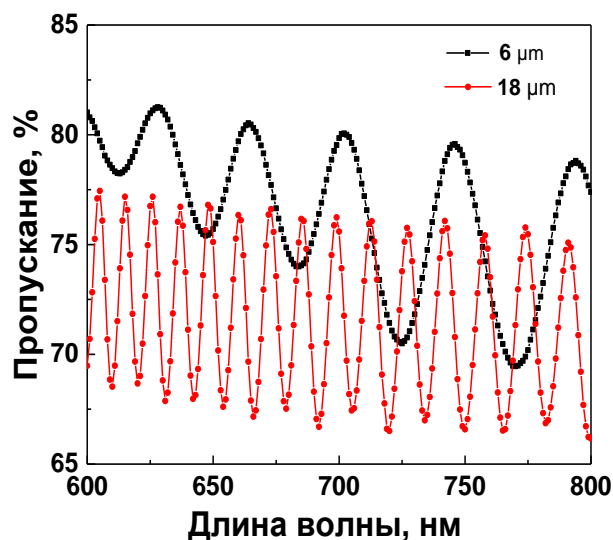


Рис. 2.6. Спектры пропускания пустой ЖК-ячейки с зазором 6 мкм и 18 мкм

2.3 Импедансная спектроскопия. Измерение комплексного спектра импеданса

Для измерения спектра импеданса образец следует поместить в специальную ячейку, представляющую собой плоский конденсатор. На такую ячейку подается синусоидальный сигнал с амплитудой U_0 и частотой f , который индуцирует ток I_0 с той же частотой, но сдвинутый по фазе на угол φ .

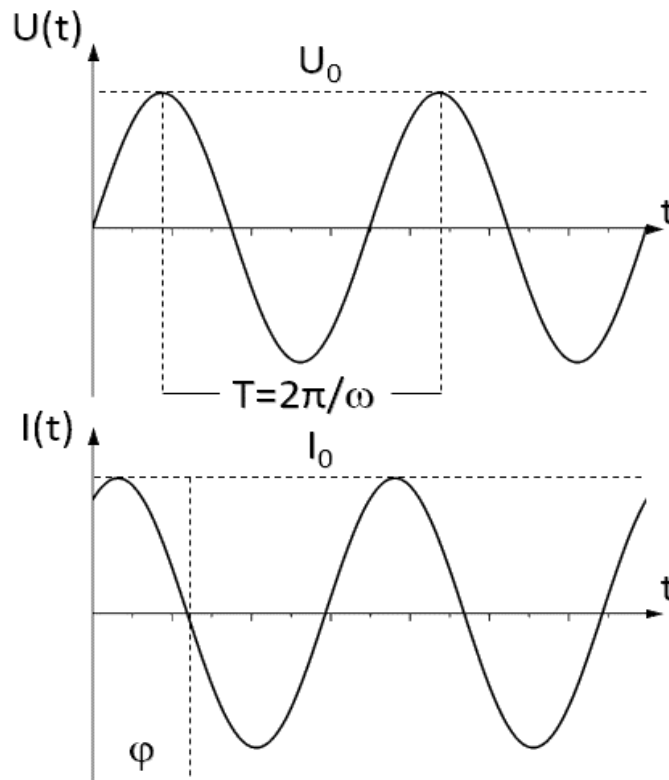


Рис. 2.7 Амплитудные и фазовые соотношения между приложенным электрическим напряжением и током через ток образца

Электрические свойства образца, такие как диэлектрическая проницаемость и проводимость, определяют отношения между U_0 и I_0 , а также сдвиг фазы φ . Для расчетов используются выражения, представленные комплексными функциями:

$$U(t) = U_0 \sin(2\pi ft) = \text{Re}(Ue^{i2\pi ft}) \quad (2.4)$$

$$I(t) = I_0 \sin(2\pi ft + \varphi) = \text{Re}(Ie^{i2\pi ft}) \quad (2.5)$$

Ток, протекающий через образец, записывается как сумма действительной и мнимой части $I^* = I' + iI''$.

Модуль тока и его фазовый сдвиг записывается как:

$$I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2} \quad (2.6)$$

$$\operatorname{tg}(\varphi) = \frac{I''}{I'} \quad (2.7)$$

Когда приложенное напряжение и ток, протекающий через образец, известны, импеданс находится из выражения:

$$Z^* = Z' - iZ'' = \frac{U^*}{I^*} \quad (2.8)$$

При измерении импеданса важно точно знать амплитуду и фазу тока, протекающего через образец.

В этой работе для измерения частотной зависимости импеданса использовался импедансный спектрометр Novocontrol Beta system.

2.3.1 Анализатор частотного отклика

Основными компонентами используемого импедансного спектрометра Novocontrol Beta system является анализатор частотного отклика (АЧО), генератор синусоидального сигнала, генератор тока смещения и два канала для анализа. АЧО использовано в комбинации с диэлектрическим интерфейсом.

АЧО измеряет отклик исследуемой системы на гармоническое (синусоидальное) возбуждение. Сигнал отклика исследуемого образца анализируется методом преобразования Фурье. Особый интерес представляют амплитуда и фаза отклика в зависимости от приложенного управляющего сигнала. В общем случае измерение проводится не на одной фиксированной точке, а на последовательности частот, что позволяет расширить диапазон измерения. Каждый входной канал имеет коррелятор, который выполняет преобразования Фурье. Кроме того, каждый коррелятор синхронизирован с генератором переменного напряжения. Входной сигнал $U(t) = A\sin(\omega t + \varphi)$ подается на корреляционное устройство, выполняющее преобразование Фурье. Корреляционное устройство синхронизируется по фазе с генератором, так, что

частота корреляции $\frac{\omega}{2\pi}$ соответствует частоте генератора и определяется отношением фаз генератора и входящего сигнала. Отклик коррелятора на сигнал $U(t)$ является двумя постоянными сигналами (независимыми от времени).

$$U'(\omega) = \frac{1}{NT} \int_0^{NT} U(t) \sin(\omega t) dt \quad (2.9)$$

$$U''(\omega) = \frac{1}{NT} \int_0^{NT} U(t) \cos(\omega t) dt, \quad (2.10)$$

где $U'(\omega)$ – синфазная компонента, $U''(\omega)$ – ортогональная компонента, N – число периодов с длительностью $T = \frac{2\pi}{\omega}$, измеренное коррелирующим устройством.

Амплитуда $A(\omega)$ и фазовый угол $\varphi(\omega)$ (сдвиг фазы относительно сигнала генератора) сигнала $U(t)$ вычисляются как:

$$A(\omega) = \sqrt{U'(\omega)^2 + U''(\omega)^2}; \quad (2.11)$$

$$\varphi(\omega) = \arctg\left(\frac{U'(\omega)}{U''(\omega)}\right). \quad (2.12)$$

Ток, протекающий через исследуемый материал, может найти, зная сопротивление нагрузки R :

$$I(\omega) = \frac{U(\omega)}{R}. \quad (2.13)$$

Таким образом, зная приложенное напряжение и ток через образец, можно найти его импеданс в виде:

$$Z^* = Z' - Z'' = \frac{U^*}{I^*}. \quad (2.14)$$

2.4 Коррекция диэлектрических спектров

При измерении и обработке спектров импеданса жидкокристаллических ячеек необходимо учитывать, что помимо ЖК слоя в диэлектрический спектр также вносят вклад релаксационные процессы в соединительных проводах.

На высоких частотах ($f \geq 300$ кГц) конечное сопротивление электродов и индуктивность соединительных проводов ограничат дальнейшее измерение спектра диэлектрической проницаемости. На низких частотах ($f \leq 1$ кГц) на спектр диэлектрической проницаемости начинают влиять полимерные слои, которые становятся блокирующими слоями. Таким образом, для устранения влияния этих эффектов необходимо корректировать полученные спектры.

2.4.1 Влияние проводимости электродов и индуктивности проводов на измерения комплексных диэлектрических спектров в высокочастотной области

В высокочастотной области спектра пустая жидкокристаллическая ячейка может быть представлена в виде эквивалентной схемы, изображенной на Рис. 2.8.

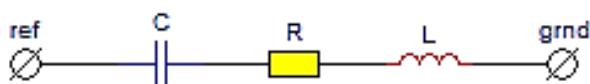


Рис. 2.8. Эквивалентная схема пустой ЖК-ячейки на высоких частотах

Если к этой цепи приложен синусоидальный электрический сигнал, то с помощью второго закона Кирхгофа можно описать процесс протекания заряда в данной цепи:

$$L \frac{d^2q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = U_0 \sin(2\pi ft). \quad (2.15)$$

Решая это уравнение для $q(t)$, получим следующее выражение:

$$q(t) = U_0 C \left(\frac{A}{A^2 + B^2} + \frac{B}{A^2 + B^2} e^{-i\pi/2} \right) e^{-i2\pi f t}, \quad (2.16)$$

где константы A и B определяются следующим образом:

$$A = 1 - f^2 LC; \quad (2.17)$$

$$B = RCf. \quad (2.18)$$

Из анализа этой формулы следует, что за счет эффекта проводимости и индуктивности соединительных проводов, емкость пустой ЖК-ячейки будет отличаться от емкости идеального конденсатора на коэффициент:

$$C' = C \times \left(\frac{A}{A^2 + B^2} + \frac{B}{A^2 + B^2} e^{-i\pi/2} \right) = CG. \quad (2.19)$$

При определении резонансной частоты ($f_R = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$), а также частоты отсечки ($f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{RC}}$) использовались спектры действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости пустой жидкокристаллической ячейки.

Резонансную частоту и частоту отсечки можно найти из действительной и мнимой части коэффициента G . Частота, на которой действительная часть коэффициента G меняет знак, является резонансной частотой. Частота, при которой мнимая часть коэффициента G принимает максимальное значение, называется частотой отсечки.

При заполнении ячейки жидким кристаллом, формула, приведенная ранее, преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} q(t) &= U_0 C (\varepsilon'_{mes} - i\varepsilon''_{mes}) e^{-i2\pi f t} \\ &= U_0 C \left[\frac{D}{D^2 + E^2} + e^{-i\pi/2} \frac{E}{D^2 + E^2} \right] e^{-i2\pi f t} \end{aligned} \quad (2.20)$$

где $D = \frac{\varepsilon'_{LC}}{\varepsilon'^2_{LC} + \varepsilon''^2_{LC}} - f^2 LC$, $E = \frac{\varepsilon''_{LC}}{\varepsilon'^2_{LC} + \varepsilon''^2_{LC}} + fRC$.

Используя приведенные выше формулы, D и E могут быть получены выражения для расчета комплексной диэлектрической проницаемости ЖК.

$$\varepsilon'_{LC} = \frac{A'}{A'^2 + B'^2} ; \quad (2.21)$$

$$\varepsilon''_{LC} = \frac{B'}{A'^2 + B'^2} ; \quad (2.22)$$

$$A = \frac{\varepsilon'_{mes}}{\varepsilon'^2_{mes} + \varepsilon''^2_{mes}} + \frac{f^2}{f_R^2} ; \quad (2.23)$$

$$B = \frac{\varepsilon''_{mes}}{\varepsilon'^2_{mes} + \varepsilon''^2_{mes}} - \frac{f}{f_0} . \quad (2.24)$$

Такая корректировка позволяет получить правильные значения действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости в области высоких частот. Скорректированная формула для определения правильных значений импеданса, диэлектрической проницаемости, модуля и проводимости приведена в таблице 2.2.

2.4.2 Влияние полимерных слоев на измерения комплексных диэлектрических спектров в низкочастотной области

ЖК-ячейка, в отличие от электрохимической ячейки, имеет полимерные ориентирующие слои, нанесенные на электроды, которые уменьшают влияние проводимости постоянного тока, так как частично блокируют постоянный электрический ток. Из-за наличия ориентирующих полимерных слоев, происходит перераспределение приложенного электрического поля между компонентами жидкокристаллической ячейки.

Таким образом, при проведении диэлектрических измерений происходит измерение суммарной диэлектрической проницаемости всей

жидкокристаллической ячейки (ϵ_{mes}), которая отличается от диэлектрической проницаемости жидкокристаллического слоя.

Поскольку вектор диэлектрического смещения (\vec{D}) непрерывен, то диэлектрическая проницаемость ячейки зависит от параметров жидкокристаллического слоя и полимерного слоя и может быть представлена следующим образом:

$$\epsilon_{mes} = \frac{(d_{LC} + d_{AL})\epsilon_{AL}\epsilon_{LC}}{d_{LC}\epsilon_{AL} + d_{AL}\epsilon_{LC}}. \quad (2.25)$$

Диэлектрическую константу жидкого кристалла можно найти по формуле (2.25):

$$\epsilon_{LC} = \frac{d_{LC}\epsilon_{AL}\epsilon_{mes}}{(d_{LC} + d_{AL})\epsilon_{AL} - d_{AL}\epsilon_{mes}}. \quad (2.26)$$

d_{LC} – толщина слоя жидкого кристалла, d_{AL} – толщина ориентирующего слоя, ϵ_{AL} – диэлектрическая проницаемость ориентирующих слоев.

Таким образом, можно корректировать диэлектрический спектр в низкочастотной области.

2.4.3 Паразитная емкость пустой ячейки

Припой, удерживающий провод к ячейке, а также неоднородность электрического поля, вблизи края ЖК-дисплея, приводят к появлению паразитной емкости пустой ячейки. Таким образом, емкость ячейки пустого жидкого кристалла ($C_{пуст.}$), определяется следующим образом:

$$C_{пуст} = C_0 + C_{пар}, \quad (2.27)$$

где $C_{пар}$ – паразитная емкость, C_0 – истинная емкость пустой ЖК ячейки.

Паразитную емкость ЖК-ячейки можно оценить с помощью заполнения ячейки жидкостью известной относительной диэлектрической проницаемости. В качестве такой жидкости можно использовать толуол или бензол. Затем пустую ячейку заполняют выбранной жидкостью электрическая емкость ($C_{ж}$), которой может быть найдена как:

$$C_{ж} = \varepsilon_{ж}C_0 + C_{пар} . \quad (2.28)$$

Из выражений (2.27) и (2.28) можно получить уравнение для вычисления истинной емкости пустой ячейки жидкого кристалла:

$$C_0 = \frac{C_{ж} - C_{пуст}}{\varepsilon_{ж} - 1} . \quad (2.29)$$

Также можно получить выражение для паразитной емкости:

$$C_{пар} = \frac{\varepsilon_{ж}C_{пуст} - C_{ж}}{\varepsilon_{ж} - 1} . \quad (2.30)$$

Таким образом, измеряя несколько ячеек из серии, можно оценить паразитную емкость жидкокристаллических ячеек.

Таблица 2.2. Отрегулированная формула для спектров импеданса, входа, диэлектрической проницаемости, электрического модуля и проводимости.

	Формула	Скорректированная формула
Импеданс	$Z(f) = Z(f)' - jZ(f)''$	$Z'_{LC} = \frac{d_{cell}\varepsilon'_{LC}}{2\pi f\varepsilon_0 S(\varepsilon'^2_{LC} + \varepsilon''^2_{LC})}$ $Z''_{LC} = \frac{d_{cell}\varepsilon''_{LC}}{2\pi f\varepsilon_0 S(\varepsilon'^2_{LC} + \varepsilon''^2_{LC})}$
Адмиттанс	$Y(f) = \frac{1}{Z(f)}$	$Y_{LC}(f) = \frac{Z'_{LC}(f)}{Z'^2_{LC}(f) + Z''^2_{LC}(f)} + j \frac{Z''_{LC}(f)}{Z'^2_{LC}(f) + Z''^2_{LC}(f)}$
	$Y(f) = \frac{Z'(f)}{Z'^2(f) + Z''^2(f)} + \frac{Z''(f)}{Z'^2(f) + Z''^2(f)}$	
Диэлектрическая проницаемость	$\varepsilon(f) = \varepsilon'(f) - j\varepsilon''(f)$	$\varepsilon'_{LC} = \frac{A}{A^2 + B^2}$ $\varepsilon''_{LC} = \frac{B}{A^2 + B^2}$ $A = \frac{\varepsilon'_{mes}}{\varepsilon'^2_{mes} + \varepsilon''^2_{mes}} + \frac{f^2}{f_R^2}$ $B = \frac{\varepsilon''_{mes}}{\varepsilon'^2_{mes} + \varepsilon''^2_{mes}} - \frac{f^2}{f_R^2}$
	$\varepsilon'(f) = \frac{Z''d_{cell}}{2\pi f\varepsilon_0 S(Z'^2 + Z''^2)}$	
	$\varepsilon''(f) = \frac{Z'd_{cell}}{2\pi f\varepsilon_0 S(Z'^2 + Z''^2)}$	
Модуль	$M(f) = \frac{1}{\varepsilon(f)}$	$M_{LC}(f) = \frac{\varepsilon'_{LC}(f)}{\varepsilon'^2_{LC}(f) + \varepsilon''^2_{LC}(f)} + j \frac{\varepsilon''_{LC}(f)}{\varepsilon'^2_{LC}(f) + \varepsilon''^2_{LC}(f)}$
	$M(f) = \frac{\varepsilon'(f)}{\varepsilon'^2(f) + \varepsilon''^2(f)} + j \frac{\varepsilon''(f)}{\varepsilon'^2(f) + \varepsilon''^2(f)}$	
Проводимость	$\sigma(f) = \sigma'(f) - j\sigma''(f)$	$\sigma'(f) = \frac{Z'_{LC}d_{cell}}{S(Z'^2_{LC} + Z''^2_{LC})}$ $\sigma''(f) = \frac{Z''_{LC}d_{cell}}{S(Z'^2_{LC} + Z''^2_{LC})}$

2.5 Экспериментальная электрооптическая установка

Для характеристики ЖК-ячеек использовалась специальная экспериментальная установка. Данная оптическая установка состоит из нескольких частей и позволяет одновременно измерять несколько параметров исследуемых ячеек.

В качестве источника излучения использовался гелий – неоновый лазер, который генерирует электромагнитные волны с длиной волны $\lambda = 633$ нм и мощностью $P = 5$ mW.

Чтобы удалить из спектра излучения другие спектральные составляющие, необходимо на выходе лазера поместить фильтр красного света с максимумом пропускания при $\lambda = 633$ нм и дихроичный поляризатор. С помощью вращающейся призмы лазерный луч направляется на образец, т. е. на ячейку, внутри которой размещена термостабилизированная вращающаяся камера. Температура внутри камеры контролируется контроллером. Точность стабилизации температуры внутри камеры $0,1^{\circ}\text{C}$. Точность установки угла поворота $0,05^{\circ}$. В качестве источника управляющего электрического сигнала используется программируемый генератор HP33120A.

Модулированный лазерный луч проходит через второй анализатор и направляется второй призмой на вход фотодиода. Для этого ячейка последовательно соединяется с сигнальным сопротивлением, измеряемым цифровым осциллографом.

2.6 Измерение материальных параметров СЖК

2.6.1 Измерение угла наклона молекул в смектических слоях

Для измерения угла наклона молекул сегнетоэлектрического ЖК к исследуемому образцу подается электрический сигнал в виде меандра. Переключение легко наблюдается при использовании описанной выше экспериментальной установки. Для выполнения измерений необходимо повернуть поворотный стол на угол так, чтобы одна из позиций сегнетоэлектрических ЖК конуса совпала с направлением оси пропускания анализатора.

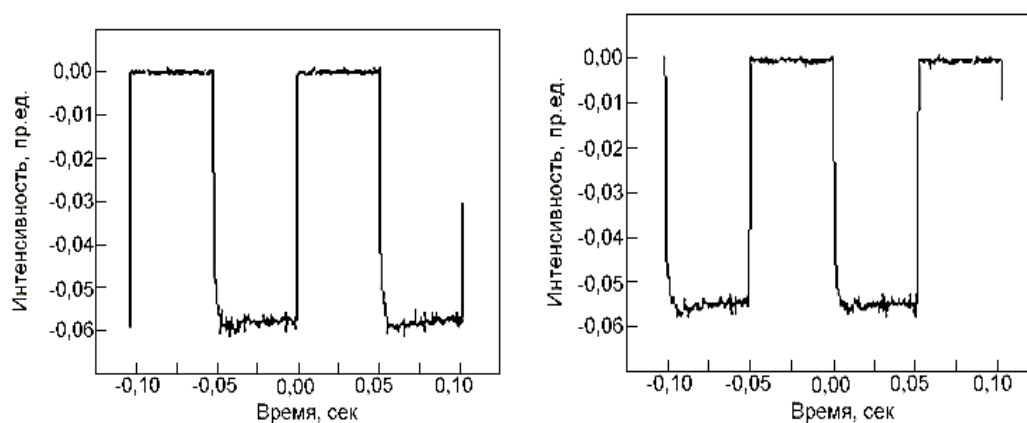


Рис. 2.9. Измерение угла наклона молекул; типичная форма электрооптического отклика для двух противоположных положений конуса сегнетоэлектрического ЖК: а) θ , б) $-\theta$

В этом случае интенсивность прошедшего излучения будет равна 0. Интенсивность прошедшего излучения возрастет, если применить управляющее электрическое поле (Рис. 2.9. а). Если после этого механически вращать ячейки в противоположном направлении ($-\theta$), электрооптическая кривая будет изменять свою полярность (Рис. 2.9. б). Поэтому ячейка поворачивается на угол 2θ , а значит легко найти значение угла наклона молекул.

2.6.2 Измерение времени электрооптического отклика

Для измерения времени электрооптического отклика сегнетоэлектрического ЖК, необходимо использовать электрический сигнал прямоугольной формы, т. е. меандр, с небольшой частотой (1-10 Гц) и амплитудой, достаточной для полного переключения этого материала. После этого, необходимо повернуть сегнетоэлектрическую ячейку на такой угол, чтобы а) одна из крайних сторон сегнетоэлектрического ЖК конуса совпадала с направлением поляризатора; б) полярность электрооптической кривой совпадала с полярностью приложенного напряжения. Следуя определению, время электрооптического переключения сегнетоэлектрического ЖК дисплея-время увеличения его интенсивности от 10% до 90% (относительно максимальной интенсивности).

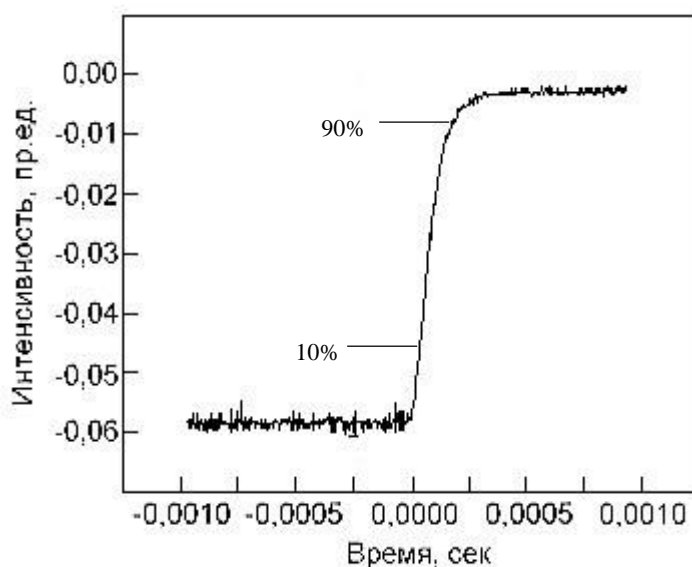


Рисунок 2.9 Измерение времени электрооптического переключения

2.6.3 Измерение спонтанной поляризации

Измерение величины спонтанной поляризации основывается на исследовании тока, протекающего через ячейку при приложении электрического напряжения треугольной формы с относительно низкой частотой. Для этого дополнительный резистор (R) с относительно низким сопротивлением помещается параллельно осциллографу. Ток, протекающий через ячейку, преобразовывается данным сопротивлением в электрическое напряжение, измеряемое осциллографом. Характерным пиком на осциллограмме можно описать переориентацию вектора спонтанной поляризации (P_s). Для определения величины P_s нужно измерить площадь данного пика, на практике, количество элементарных ячеек N , которое мы наблюдаем на экране осциллографа, которые помещаются внутри него. При известной цене вертикального (ΔU) и горизонтального (Δt) деления элементарной ячейки и площади сегнетоэлектрической ЖК ячейки (A), можно вычислить величину спонтанной поляризации по формуле:

$$P_s = \frac{N\Delta t\Delta U}{2RA}. \quad (2.31)$$

Значение электрического сопротивления сегнетоэлектрического слоя СЖК также измерено из тока реполяризации. Для этого необходимо измерить падение напряжения между начальной точкой переключения спонтанной поляризации и конечной точкой (V), а затем сопротивление слоя сегнетоэлектрического ЖК вычислить по формуле:

$$R_{\text{СЖК}} = \frac{U_{\text{app}}}{V} R, \quad (2.32)$$

где U_{app} - амплитуда приложенного напряжения.

2.7 Сегнетоэлектрическая жидкокристаллическая смесь LAHS 9

Для экспериментальной проверки этой гипотезы была использована СЖК-смесь (CHS1). Она состояла из фенил-пиримидиновых гомологов и хирального компонента [128] (см. рис. 2.10). Она имеет следующую последовательность фазовых переходов SmC* - 347 К – SmA - 357 К - Iso, измеренных с помощью дифференциального сканирующего калориметра Linkam DSC-600. Шаг спирали данной смеси, измеренный с помощью спектра циркулярного дихраизма (спектрометр- Jasco J810-S) равен $p \approx 510$ нм ($T = 298$ К).

2.8 Дисперсия золотых наночастиц в СЖК LAHS 9

Для получения нанодисперсии были выбраны коммерчески доступные функционализированные (алкил акрилатом) наносферы (радиус – $r^{\text{ЗНЧ}} = 10^{-8}$ м).

На первом этапе 10 мг наносфер золота (ЗНЧ) диспергировали в 20 мл химически чистого хлороформа (Сигма Олдрич) и обрабатывали ультразвуком (мощность – 300 Вт, Частота – 10 кГц) в течение 20 мин.

№	Мол фрак	% Ве с	Температура фазовых переходов, К				Молекулярная структура
			$T_{cryst \rightarrow SmC}$	$T_{SmC \rightarrow SmA}$	$T_{SmA \rightarrow N}$	$T_{N \rightarrow I}$	
1	3	26.6	340.95	387.95	394.75	396.85	
2	2	24	348.15	387.15	397.75		
3	3	32.9	341.95	396.85	398.45		
4	1	16.5	377.15				

Рис. 2.10. Компоненты сегнетоэлектрической жидкокристаллической смеси CHS1

На втором этапе дисперсию ЗНЧ /хлороформ (0,4 мл) смешивали со смесью СЖК (200 мг) и обрабатывали ультразвуком при повышенной температуре (температура фазового перехода SmA-Iso) около 5 ч (в импульсном режиме).

Отсутствие агломераций ЗНЧ было подтверждено микроскопическим исследованием в темном поле (микроскоп Olympus BX-51). Присутствие наночастиц золота внутри дисперсии подтверждено методами ЦД-спектроскопии путем наблюдения характерной ЦД-полосы в окрестности локализованного поверхностного плазмонного резонанса ЗНЧ. В пределах точности (≈ 0.1 К) дифференциального сканирующего калориметра влияние наночастиц на фазовые переходы СЖК не наблюдалось.

Весовая концентрация дисперсных ЗНЧ ($n_{wt}^{ЗНЧ}$) составляет около 0,1%, что соответствует среднему межцентровому расстоянию между наносферами $l_{c=0.1\%} \approx 300$ нм. Эта длина сравнима с длиной экстраполяции поверхности (l_e) $l_{c=0.1\%} \sim l_e$ ($l_e = K/W \approx 10^{-7} \text{ м} \div 10^{-5} \text{ м}$, $K \approx 10^{-11} \text{ Н}$ - типичная константа упругости Франка, $W \approx (1 \div 100) \times 10^{-6} \text{ Дж/м}^2$ - типичное значение полярной части энергии сцепления). Поэтому можно предположить, что дисперсия ЗНЧ в CHS1 приведет к раскрутке спирали СЖК.

2.9 СЖК ячейки для экспериментальных исследований

Для исследования этих образцов были изготовлены две ячейки (ячейка №1: зазор - $d_{ячейки} \approx 2.7 \times 10^{-6}$ м, полезная площадь - $S \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ и ячейка №2: зазор - $d_{ячейки} \approx 2.65 \times 10^{-6}$ м, полезная площадь - $S \approx 0.8 \times 10^{-4} \text{ м}^2$). Обе ячейки состоят из 2 стеклянных подложек с прозрачными электродами (ITO) (поверхностное сопротивление ≈ 20 Ом/квadrat). Подложки были покрыты полимерными слоями (нейлон 6, толщина полимерного слоя $\approx 3 \times 10^{-8}$ м) и однонаправленно натерты для создания планарной ориентации СЖК. Толщина зазора ячеек задавалась кварцевыми микрошариками диаметром $2,5 \times 10^{-6}$ м и измерялись спектроскопическим методом. Ячейки №1 и №2 были заполнены дисперсией СЖК/ЗНЧ и чистой смесью СЖК соответственно.

Глава 3.

Измерения электропроводности сегнетоэлектрических жидких кристаллов в ячейках с блокирующими электродами емкостным методом

3.1 Измерение электрической проводимости чистого СЖК и СЖК/ЗНЧ дисперсии методом диэлектрической спектроскопии

Диэлектрические свойства образца исследовались с помощью импедансного спектрометра (Novocontrol Beta system) в диапазоне частот (f) 1 мГц-200 кГц при четырех различных температурах ($T= 300$ К, 308 К, 318 К и 328 К) в пределах фазы SmC*. Амплитуда зондирующего синусоидального напряжения ($V_{pr}=0.1$ В) близка к тепловому напряжению ($k_B T/e \approx 2.7 \times 10^{-2}$ В, $T=300$ К, e -элементарный заряд, k_B -постоянная Больцмана). Можно предположить, что диэлектрический отклик является линейным.

Действительная (ϵ') и мнимая (ϵ'') части комплексной диэлектрической проницаемости были получены из спектров импеданса с использованием соотношений:

$$\epsilon' = \frac{Z'' d_{\text{ячейка}}}{2\pi f \epsilon_0 S (Z'^2 + Z''^2)} ; \quad (3.1)$$

и

$$\epsilon'' = \frac{Z' d_{\text{ячейка}}}{2\pi f \epsilon_0 S (Z'^2 + Z''^2)} . \quad (3.2)$$

Здесь $\epsilon_0 = 0.885 \times 10^{-11}$ Ф/м - диэлектрическая проницаемость вакуума.

Экспериментально измеренные действительная и мнимая части диэлектрических спектров образцов, а также графики Коула-Коула приведены на (рис. 3.1.а-д).

Как видно на рис.3.1, золотые наночастицы сильно влияют на диэлектрический отклик СЖК. Как следует из рис. 3.1, оба образца имеют Голдстоуновскую релаксационную моду (ГМ) в килогерцовом диапазоне частот. ЗНЧ сильно влияют на частоту релаксации ГМ и ее диэлектрическую силу при всех температурах, однако всесторонние исследования этого эффекта выходят за рамки данной диссертации.

Можно также наблюдать влияние ЗНЧ на диэлектрические спектры СЖК в низкочастотном диапазоне ($f < 100$ Гц). В этом диапазоне частот диэлектрический отклик СЖК ячейки доминирует над проводимостью образца. Но при температурах $T > 318$ К другие релаксационные процессы становятся различимыми [128].

Напротив, в случае СЖК допированного ЗНЧ вклад электрической проводимости не обнаруживается, тогда как процессы диэлектрической релаксации отчетливо видны во всем интервале температур.

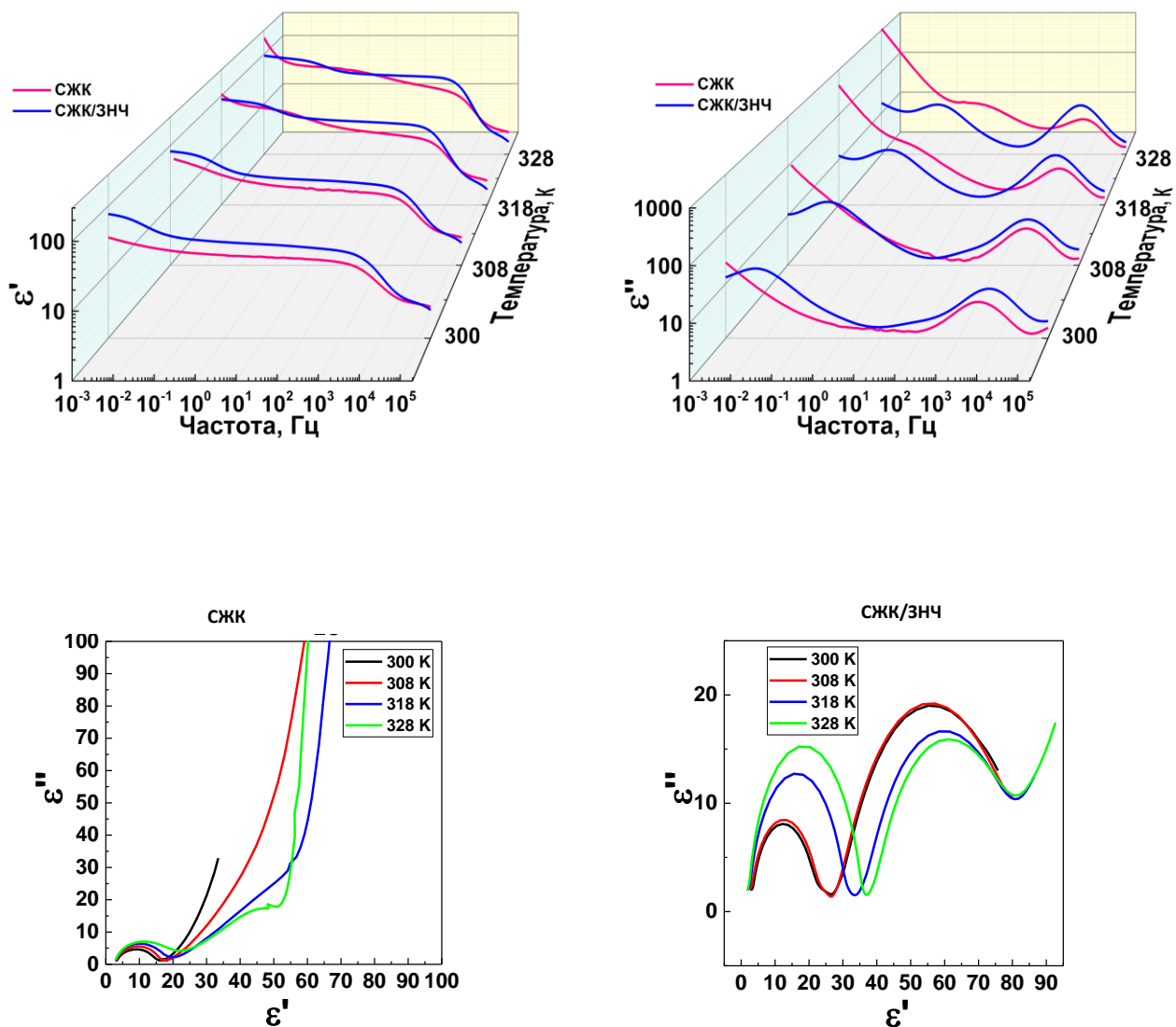


Рис 3.1. Действительные (а) и мнимые (б) части диэлектрических спектров для ячейки с чистым СЖК (красные кривые) и ячейки СЖК/ЗНЧ (синие кривые); графики Коула–Коула для ячейки с чистым СЖК (в) и ячейки заполненной СЖК/ЗНЧ (г) при температурах $T = 300$ К, 308 К, 318 К, 328 К

Для получения параметров релаксационных процессов, а также значений электропроводности постоянного тока экспериментально измеренные комплексные спектры ϵ были аппроксимированы следующей функцией:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon'(\infty) + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j}{1 + (i2\pi f\tau_j)^{\beta_j}} + \frac{\sigma_{DC}}{i\varepsilon_0 2\pi f}, \quad (3.3)$$

где $\Delta\varepsilon_j$, τ_j и β_j -диэлектрическая сила, время релаксации и параметр распределения j -й релаксационной моды соответственно, f -частота, $\varepsilon'(\infty)$ -величина действительной части диэлектрической проницаемости при $f \rightarrow \infty$.

Параметры, полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных, приведены в таблице 3.1 (чистый СЖК) и таблице 3.2 (СЖК/ЗНЧ). Детали идентификации диэлектрических релаксационных мод описаны в статье [128].

Таблица 3.1. Диэлектрические релаксационные моды и их параметры для ячейки, заполненной чистым СЖК при температурах $T = 300$ К, 308 К, 318 К и 328 К

Релаксационный процесс	Параметры	Температура, К			
		300	308	318	328
Голдстунговская мода	$\Delta\varepsilon_{(1)}$	10.99	11.67	17.39	17.27
	$\tau_{(1)}, s$	3.69×10^{-5}	2.41×10^{-5}	2.55×10^{-5}	2.47×10^{-5}
	$\beta_{(1)}$	0.84	0.92	0.78	0.83
Межфазная поляризация	$\Delta\varepsilon_{(3)}$	27.46	51.16	123.96	1349.85
	$\tau_{(3)}, s$	157.96	38.41	239.87	524.76
	$\beta_{(3)}$	0.55	0.65	0.96	0.89
Электрическая проводимость	$\sigma, S/m$	1.04×10^{-12}	6.65×10^{-12}	2.43×10^{-11}	5.26×10^{-11}

Таблица 3.2. Диэлектрические релаксационные моды и их параметры для ячейки, заполненной чистым СЖК/ЗНЧ при температурах $T = 300$ К, 308 К, 318 К и 328 К.

Релаксационный процесс	Параметры	Температура, К			
		300	308	318	328
Голдстоуновская мода	$\Delta\epsilon_{(1)}$	16.4	18.29	28.35	33.41
	$\tau_{(1)}, s$	2.56×10^{-5}	2.17×10^{-5}	2.82×10^{-5}	2.82×10^{-5}
	$\beta_{(1)}$	0.91	0.89	0.9	0.93
Межфазная поляризация	$\Delta\epsilon_{(3)}$	56.37	57.99	26.54	25.75
	$\tau_{(3)}, s$	30.71	13.31	3.69	1.56
	$\beta_{(3)}$	0.74	0.73	0.93	0.92
Электрическая проводимость	$\sigma, Sm/m$	Невозможно оценить			

Как видно из таблицы 3.1 и таблицы 3.2, оценить электрическую проводимость СЖК/ЗНЧ по постоянному току с помощью этой методики невозможно. С другой стороны, оцененные значения σ_{DC} для ячейки с чистым СЖК являются проводимостью всей ячейки, а не слоя СЖК. Кроме того, точность установленной σ_{DC} составляет около 10^{-11} см/м, что затрудняет оценку значений σ_{DC} для дальнейшего количественного анализа.

3.2 Измерение проводимости чистого СЖК и СЖК/ЗНЧ методом спектроскопии проводимости

Другим методом измерения σ_{DC} является спектроскопия проводимости. Этот метод основан на предположении, что проводимость по переменному току (σ'_{AC} -действительная часть электрической проводимости тока) и проводимость по постоянному току являются различными физическими процессами и, следовательно, общая проводимость может быть записана как $\sigma' = \sigma_{DC} + \sigma'_{AC}$.

Для получения аналитического выражения комплексного спектра проводимости ЖК ячейки необходимо принять во внимание гетерогенную структуру ячейки (рис. 3.2 а), которая состоит из ориентирующих полимерных слоев и жидкокристаллического слоя.

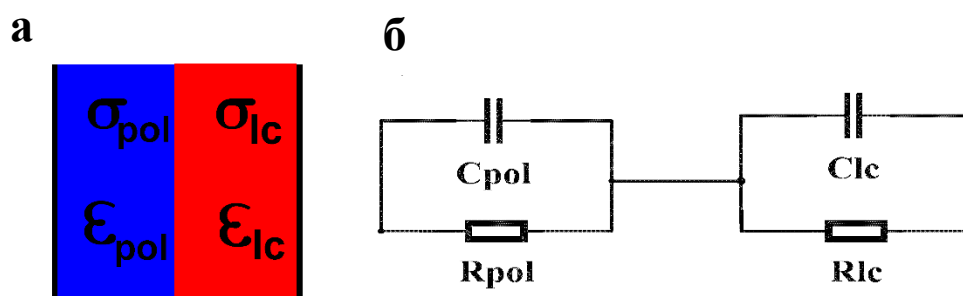


Рис. 3.2. Упрощенная эквивалентная электрическая схема жидкокристаллической ячейки. C_{pol} и $C_{жк}$ - емкости ориентирующих слоев и слоя СЖК; R_{pol} и $R_{жк}$ - сопротивления этих слоев

Как будет показано в главе 4, наиболее подходящая эквивалентная электрическая схема для СЖК ячеек состояла из двух RC-цепей, соединенных последовательно (рис. 3.2. б).

Действительная и мнимая части спектра импеданса ($Z = Z' - iZ''$) данной эквивалентной схемы записываются как:

$$Z' = \frac{R_{pol}}{1 + 4\pi^2 f^2 R_{pol}^2 C_{pol}^2} + \frac{R_{LC}}{1 + 4\pi^2 f^2 R_{LC}^2 C_{LC}^2}, \quad (3.4)$$

$$Z'' = \frac{2\pi f R_{pol}^2 C_{pol}}{1 + 4\pi^2 f^2 R_{pol}^2 C_{pol}^2} + \frac{2\pi f R_{LC}^2 C_{LC}}{1 + 4\pi^2 f^2 R_{LC}^2 C_{LC}^2}. \quad (3.5)$$

Здесь f - частота зондирующего напряжения; $R_{pol} = \frac{l_{pol}}{\sigma_{pol}S}$ и $R_{LC} = \frac{l_{LC}}{\sigma_{DC}S}$ - электрическое сопротивление ориентирующих слоев и слоя СЖК; $C_{pol} = \frac{\epsilon_{pol}\epsilon_0 S}{l_{pol}}$ и $C_{LC} = \frac{\epsilon_{LC}\epsilon_0 S}{l_{LC}}$ - емкости ориентирующих слоев и слоя СЖК (σ'_{pol} и σ_{DC} - проводимость по постоянному току полимерных и ЖК слоев; ϵ_{pol} и $\epsilon_{ЖК}$ - диэлектрическая проницаемость полимерных и ЖК слоев; l_{pol} и $l_{ЖК}$ - толщина выравнивающих и ЖК слоев).

Диэлектрический спектр ячейки может быть выведен из спектра импеданса:

$$\epsilon_{cell} = \frac{1}{i2\pi f C_0 Z} = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + i2\pi f \tau} - \frac{i\sigma_{DC}}{2\pi\epsilon_0 f}, \quad (3.6)$$

где C_0 - емкость пустой ячейки, $\epsilon'_\infty = \frac{1}{C_0/C_{pol} + C_0/C_{LC}}$ - диэлектрическая проницаемость ячейки на высоких частотах ($f \rightarrow \infty$),

$\epsilon'_s = \frac{R_{pol}^2 C_{pol} + R_{LC}^2 C_{LC}}{C_0(R_{pol} + R_{LC})^2}$ - диэлектрической проницаемости ячейки в низкочастотном

пределе ($f \rightarrow 0$), $\sigma_{DC} = \frac{\epsilon_0}{C_0(R_{pol} + R_{LC})}$ - проводимость ячейки по постоянному току и

$\tau = \frac{(C_{pol} + C_{LC})R_{LC}R_{pol}}{R_{pol} + R_{LC}}$ - время релаксации.

Выражение (3.6) описывает два фундаментальных процесса в ячейке: а) дебаевскую релаксацию межфазной (Максвелл-Вагнеровской) поляризации и б) проводимость постоянного тока всей ячейки. Важным следствием выражения (3.6) является то, что невозможно получить правильное значение проводимости по постоянному току жидкого кристалла, заключенного в ячейку, следуя традиционной процедуре (нелинейный комплексный метод наименьших квадратов) аппроксимации диэлектрических спектров. Поэтому возможно получение только интегральной характеристики проводимости по постоянному

току гетерогенной системы, состоящей из слоя ЖК и полимерных ориентирующих слоев.

Проводимость ячейки СЖК по постоянному току может быть найдена из следующего выражения:

$$\sigma = \sigma' + i\sigma'' = i2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon. \quad (3.7)$$

Подставляя (3.5) и (3.6) в (3.7), действительная и мнимая части σ могут быть записаны в виде:

$$\sigma' = \sigma'_{DC} + \frac{4\pi^2 f^2 \varepsilon_0 (\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty) \tau}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2}; \quad (3.8)$$

$$\sigma'' = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'_\infty + \frac{2\pi f \varepsilon_0 (\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2}. \quad (3.9)$$

При $f \rightarrow 0$ Гц уравнения (3.7) и (3.8) можно свести к следующим выражениям:

$$\sigma' \approx \sigma_{DC}; \quad (3.10)$$

$$\sigma'' \approx 0. \quad (3.11)$$

Следовательно, проводимость ячейки по постоянному току должна быть видна как горизонтальная асимптота к спектру σ' .

Действительная и мнимая части экспериментальных спектров проводимости ячейки с чистым СЖК и ячейки с СЖК/ЗНЧ показаны на рис.3.4 а, б.

Как видно из этих графиков, можно приблизительно оценить σ_{DC} для ячейки с чистым СЖК только при двух температурах $T=318$ К ($\sigma_{DC} \approx 1.8 \times 10^{-11}$ См/м) и $T=328$ К ($\sigma_{DC} \approx 2.6 \times 10^{-11}$ См/м). В то же время σ_{DC} ячейки СЖК/ЗНЧ не удалось оценить из экспериментальных данных. Кроме того, как уже было сказано выше, этот метод не позволяет оценить σ_{DC} слоя ЖК, находящегося в ячейке, поскольку данный метод позволяет измерить только σ_{DC} всей ячейки.

3.3 Емкостный метод измерения проводимости по постоянному току

Недавно был предложен другой подход к оценке электропроводности материала по постоянному току [129,130]. В отличие от других методов, этот метод основан на анализе емкостной части диэлектрического отклика, а не его омической части.

Далее мы кратко обсудим основы этого подхода, адаптируем его для использования в области ЖК и опишем экспериментальную процедуру измерения σ_{DC} слоя СЖК в ячейке с блокирующими электродами.

Как было ранее показано, жидкокристаллическая ячейка представляет собой типичную гетерогенную систему, состоящую из жидкокристаллического слоя и полимерных ориентирующих слоев. Согласно теории Максвелла, комплексная диэлектрическая проницаемость может быть записана в следующем виде:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{FLC} \varepsilon_{AL}}{v \varepsilon_{AL} + (1 - v) \varepsilon_{FLC}}, \quad (3.12)$$

где $v = \frac{d_{AL}}{d_{AL} + d_{FLC}}$ – объемная доля полимерных слоев, $\varepsilon_{FLC} = \varepsilon'_{FLC} - i\varepsilon''_{FLC}$, $\varepsilon_{AL} = \varepsilon'_{AL} - i\varepsilon''_{AL}$ – комплексная диэлектрическая проницаемость СЖК и ориентирующих слоев, соответственно.

Если предположить, что частота зондирующего напряжения существенно меньше характерных частот релаксации СЖК и полимерных слоев, то можно записать их комплексную диэлектрическую проницаемость в виде:

$$\varepsilon_{FLC} = \varepsilon'_{FLC} - i \frac{\sigma_{DC}}{2\pi f \varepsilon_0}; \quad (3.13)$$

$$\varepsilon_{AL} = \varepsilon'_{AL} - i \frac{\sigma_{AL}}{2\pi f \varepsilon_0} . \quad (3.14)$$

Здесь σ_{DC} и σ_{AL} – электрические проводимости СЖК и ориентирующих слоев.

Подставляя выражения (3.13) (3.14) в (3.12), а затем и в (3.7), можно найти спектры действительной и мнимой части проводимости ячейки. Изображение мнимой части спектра проводимости показано на рис. 3.3. Как видно, он имеет две характерные частоты: f_{on} и f_{max} - частоты локального минимума и максимума спектра σ'' , которые можно найти с помощью его первой и / или второй производных (рис. 3.3).

Чтобы найти аналитические выражения для f_{on} и f_{max} , нужно взять логарифмическую производную первого порядка от σ'' и приравнять ее нулю:

$$\frac{\partial \log(\sigma'')}{\partial \log(f)} = 0 \quad (3.15)$$

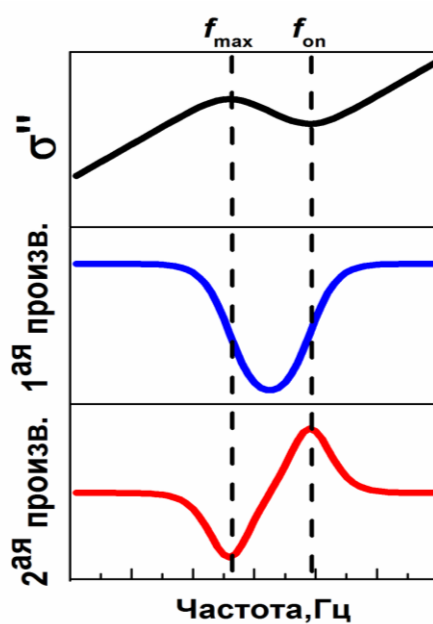


Рис. 3.3. Изображение мнимой части спектра проводимости, а также его первой (синяя кривая) и второй (красная кривая) производных. Определение f_{on} и f_{max} по мнимой части спектра проводимости

Предполагая, что проводимость полимерных слоев существенно меньше проводимости жидкокристаллического слоя $\sigma_{AL} \ll \sigma_{DC}$ и $\nu \rightarrow 0$ (тонкие ориентирующие слои), частоты локального минимума и максимума можно записать в виде:

$$f_{on} = \frac{\sigma_{DC} \sqrt{\nu}}{2\pi \varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon'_{AL} \varepsilon'_{FLC}}}; \quad (3.16)$$

$$f_{max} = \frac{\nu \sigma_{DC}}{2\pi \varepsilon_0 \varepsilon'_{AL}}. \quad (3.17)$$

Проведя алгебраические преобразования, можно получить выражение, связывающее σ_{DC} слоя жидкого кристалла с параметрами емкостного отклика ($\varepsilon'_{СЖК}$, f_{on} и f_{max}):

$$\sigma_{DC} = \frac{2\pi \varepsilon_0 \varepsilon'_{СЖК} f_{on}^2}{f_{max}}. \quad (3.18)$$

здесь $\varepsilon'_{СЖК}$ – действительная часть диэлектрической проницаемости при $f \rightarrow \infty$.

Эта формула была получена для случая, когда диэлектрические релаксационные процессы отсутствовали. Однако она может быть расширена для материалов с релаксационными процессами, протекающими в диапазоне частот, превышающем f_{on} (например, Голдстоуновская мода, мягкая мода и т. д.). В этом случае $\varepsilon'_{СЖК}$ – величина диэлектрической проницаемости СЖК без вклада межфазной поляризации.

Как было показано ранее, в низкочастотном диапазоне ($0,01 \text{ Гц} < f < 100 \text{ Гц}$), диэлектрическая релаксация ячеек доминировала с релаксацией межфазной поляризации (поляризация Максвелла-Вагнера). Поэтому можно применить (3.18) для измерения σ_{DC} только слоя СЖК (но не всей ячейки).

Следуя описанной здесь процедуре, были найдены значения f_{max} , f_{on} и σ_{DC} в исследуемом температурном диапазоне и обобщены в таблице 3.3. В качестве примера оценки f_{max} и f_{on} из экспериментального спектра σ'' ($T=318$ К) показаны на рис. 3.4.

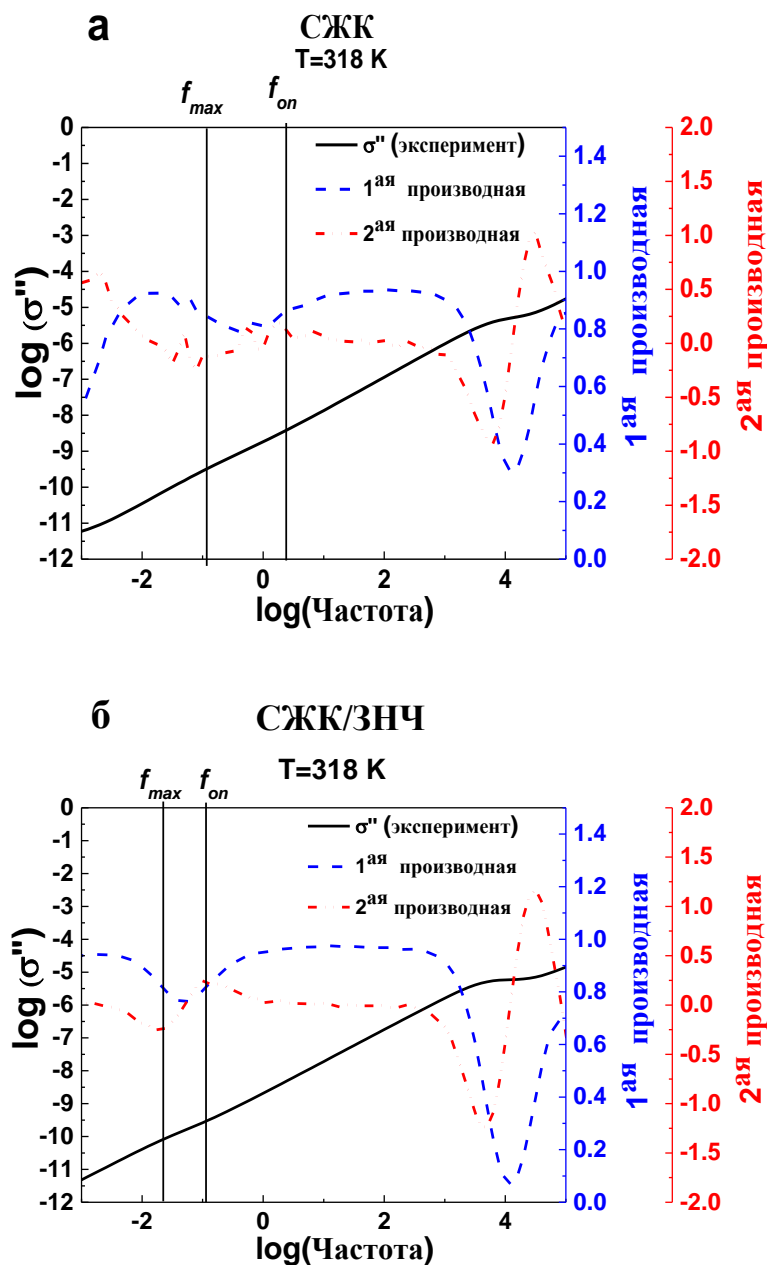


Рис. 3.4. Пример экспериментально измеренных спектров σ'' ячейки с чистым СЖК (а) и ячейки СЖК/ЗНЧ (б). Температура $T = 318$ К

Эта методика позволила измерить σ_{DC} жидкокристаллического слоя для ячеек с чистым СЖК и СЖК/ЗНЧ в исследуемом диапазоне температур, за исключением σ_{DC} для чистого СЖК при $T=300\text{K}$. Для этой температуры частота релаксации поляризации Максвелла-Вагнера находится вне исследуемого диапазона частот, что не позволяет оценить проводимость по постоянному току.

Результаты измерений σ_{DC} обобщены в таблице 3.3. Значения σ_{DC} также показаны на рис. 3.5 в зависимости от температуры как для чистого СЖК, так и для слоя СЖК/ЗНЧ. Температурная зависимость σ_{DC} для чистого образца более крутая, чем для СЖК/ЗНЧ. Такое поведение можно объяснить влиянием ионов, адсорбируемых наночастицами.

Таблица 3.3. Параметры $\log(f_{on})$, $\log(f_{max})$ и σ_{DC} полученные из мнимых частей спектров проводимости для различных температур.

Температура, К	СЖК			СЖК/ НЧ		
	T	$\log(f_{max})$	$\sigma_{DC},$ Sm/m	$\log(f_{on})$	$\log(f_{max})$	$\sigma_{DC},$ Sm/m
300	Невозможно оценить			-1.53	-2.58	1.84×10^{-11}
308	-1.30	-2.40	3.51×10^{-11}	-1.27	-2.13	2.16×10^{-11}
318	0.33	-1.03	2.72×10^{-9}	-0.93	-1.72	4.03×10^{-11}
328	1.82	0.25	1.36×10^{-7}	-0.51	-1.38	1.27×10^{-10}

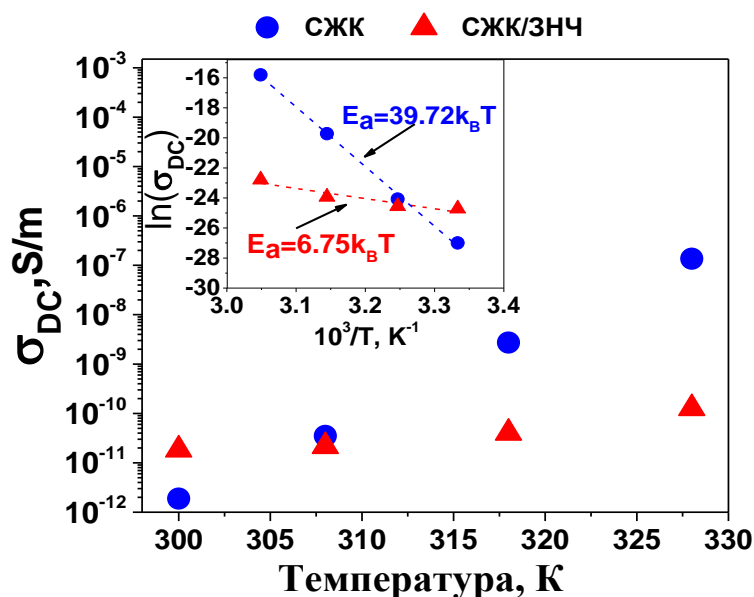


Рис. 3.5. Зависимость проводимости по постоянному току от температуры для ячейки с чистым СЖК (синие круги) и для ячейки с СЖК/ ЗНЧ (красные треугольники). Вставка: (график Аррениуса ($\ln \sigma_{DC}$ vs. $10^3/T$), определение энергии активации)

В первом случае рост температуры, приводит к одновременному увеличению концентрации ионов и снижению вязкости. Во втором случае наблюдается только влияние термически вызванного снижения вязкости, тогда как концентрация ионов остается практически постоянной.

Энергии активации ионной проводимости для этих двух ячеек были найдены из графиков Аррениуса (вставка на рис. 3.5.). Показано, что энергия активации ионной проводимости для чистого СЖК равна $E_a = 39.72 k_B T$, тогда как для СЖК / ЗНЧ $E_a = 6.75 k_B T$.

Исходя из вышеизложенных результатов, можно сделать вывод, что дисперсия ЗНЧ в СЖК приводит к заметному снижению σ_{DC} жидкокристаллического слоя во всем диапазоне температур. Кроме того, включение ЗНЧ в структуру СЖК приводит примерно к 6-кратному снижению энергии активации процесса ионной проводимости.

Полученные результаты подтвердили предположение о том, что наночастицы могут адсорбировать примесные ионы в жидком кристалле и могут привести к очистке СЖК [131-134]. Необходимо отметить, что измерения σ_{DC} слоев чистого СЖК и СЖК/ЗНЧ возможны только с помощью метода емкостного тока.

3.4 Выводы

1. Показано, что используя методы комплексной диэлектрической спектроскопии и комплексной спектроскопии проводимости, невозможно измерить электрическую проводимость слоя СЖК в ячейке с блокирующими электродами.

2. Адаптирован метод измерения электрической проводимости с использованием емкостного отклика СЖК ячейки (действительная часть спектра диэлектрической проницаемости и мнимая часть спектра проводимости).

3. Используя предложенный метод измерения, проведены измерения электрической проводимости по постоянному току как слоя чистого СЖК, так и слоя СЖК/ЗНЧ в ячейках с блокирующими электродами.

4. Уменьшение электрической проводимости слоя СЖК\ЗНЧ по сравнению со слоем недопированного СЖК вызвано адсорбцией примесных ионов золотыми наночастицами.

5. Применение метода емкостного отклика на ток приводит к успешному измерению σ_{DC} как чистого СЖК, так СЖК/ЗНЧ дисперсии.

6. Диспергирование наночастиц золота в СЖК приводит к снижению σ_{DC} , что может быть объяснено адсорбцией примесных ионов данными наночастицами в исследуемом температурном диапазоне.

Глава 4.

Вращательная вязкость сегнетоэлектрических жидких кристаллов, допированных золотыми наночастицами

4.1 Влияние золотых наночастиц на время отклика и спонтанную поляризацию СЖК ячеек

Электрооптические характеристики ячеек измерялись с помощью установки, состоящей из He-Ne-лазера (Thorlabs, $\lambda=632,8$ нм, $P=5$ мВт), генератора сигналов (Tektronix, AFG 1062), усилителя напряжения (FLC electronics, FLC 20A), цифрового осциллографа (Tektronix 1002B), *p-i-n* фотодиода (Thorlabs), вращающегося столика с температурной камерой (Linkam).

Для измерения времени электрооптического отклика (τ) и угла наклона (θ) к ячейкам прикладывалось напряжение биполярной прямоугольной формы с амплитудой $V=10$ В и частотой $f=10$ Гц.

Для измерения спонтанной поляризации (P_s) использовалось биполярное напряжение треугольной формы с той же амплитудой и частотой. Все параметры материала (P_s , τ , θ) измерялись в интервале температур существования SmC* фазы смеси CHS1.

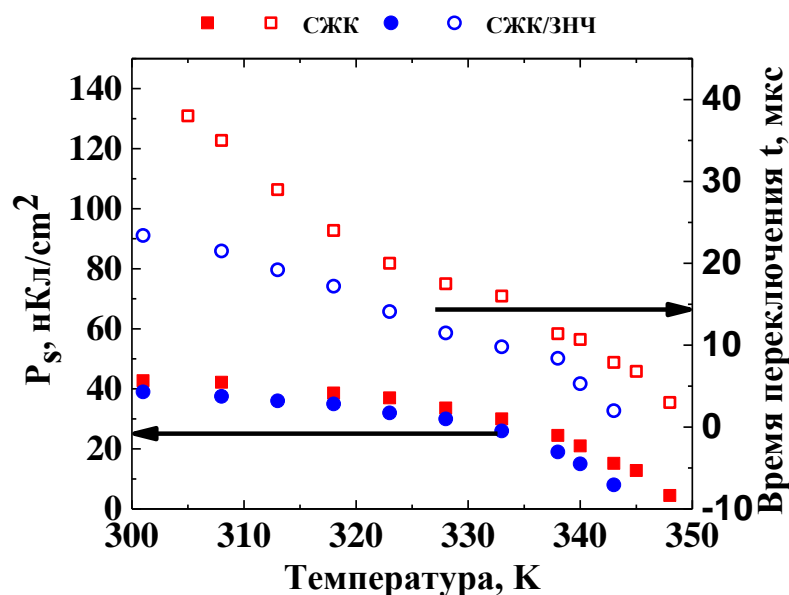


Рис. 4.1. Зависимость спонтанной поляризации и времени электрооптического переключения первозданных СЖК (заполненных и открытых квадратов) и дисперсии СЖК/ЗНЧ (заполненных и открытых кругов) от температуры

Исследования показали, что угол наклона молекул в исследуемых образцах не зависит от наличия ЗНЧ.

Спонтанную поляризацию ($P_s^{СЖК/ЗНЧ}$, точность ≈ 3 нК/см²) можно также рассматривать как величину, не зависящую (в пределах точности эксперимента) от наличия наночастиц (Рис. 4.1.).

4.2 Влияние золотых наночастиц на комплексный спектр импеданса СЖК ячеек

Для идентификации эквивалентной электрической схемы исследуемых ячеек были использованы спектры их комплексного импеданса [135], представленных на рис. 4.2. (а-г), при трех различных температурах ($T = 300$ К, 308 К и 318 К) в пределах фазы SmC*.

В качестве примера (рис. 4.2д) приведены комплексные спектры имеданса ячейки, заполненной недопированным СЖК LAHS9 и ячейки, заполненной СЖК LAHS9, допированной золотыми наночастицами (при температуре 45 °С).

При интерпретации результатов эксперимента мы предполагали отсутствие электрокинетического движения золотых наночастиц [136,137].

В данном частотном диапазоне были обнаружены и идентифицированы несколько релаксационных процессов (межфазная, электродная поляризации и поляризация Шварца, а также Голдстоуновская мода) как для чистой СЖК ячейки, так и для ячейки заполненной СЖК/ ЗНЧ [128].

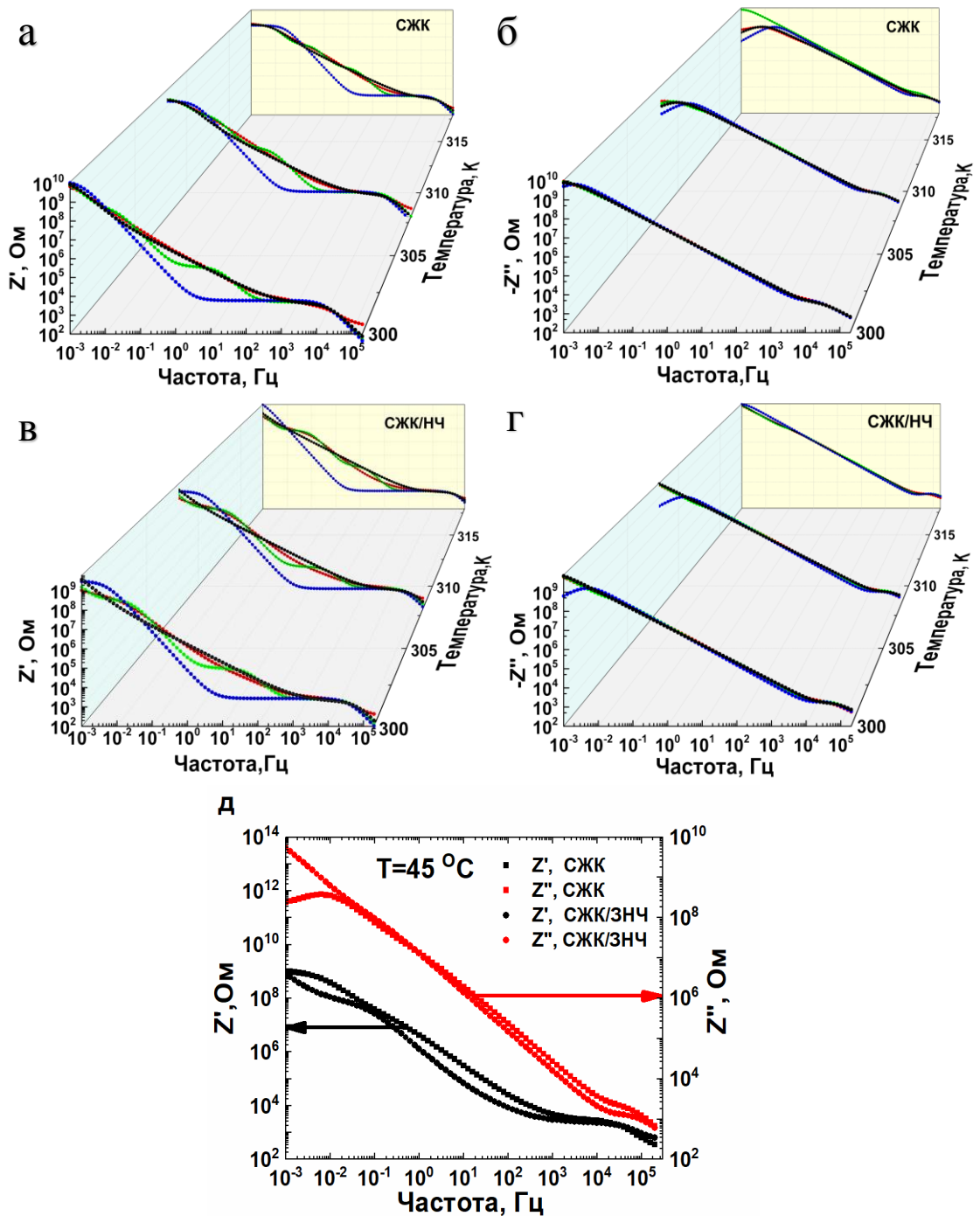


Рис. 4.2. Действительные (а) и мнимые (б) части экспериментально измеренных спектров импеданса ячейки с чистым СЖК (красные точки) и их аппроксимация схемой 1 (зеленые точки), схемой 2 (синие точки) и схемой 3 (черные точки). Действительные (в) и мнимые (г) части экспериментально измеренных спектров импеданса ячейки со слоем СЖК/ЗНЧ (красные точки) и их аппроксимация схемой 1 (зеленые точки), схемой 2 (синие точки) и схемой 3 (черные точки). (д) Пример комплексного спектра ячеек с недопированным и допированным СЖК

4.3 Перераспределение приложенного напряжения между компонентами ячейки

Электрооптические измерения показали, что время отклика ($\tau^{\text{СЖК/ЗНЧ}}$) СЖК/ЗНЧ дисперсии меньше по сравнению с временем электрооптического переключения ячейки заполненной чистым СЖК ($\tau^{\text{СЖК}}$) во всем диапазоне температур (Рис. 4.1.). Измеренные параметры (спонтанная поляризация и время электрооптического переключения) позволяют рассчитать вращательную вязкость [138] СЖК и СЖК/ЗНЧ дисперсии:

$$\gamma_{\varphi} = P_s \tau E, \quad (4.1)$$

где E - напряженность электрического поля.

Обычно E оценивается как:

$$E = \frac{V}{d_{\text{ячейки}}} \quad (4.2)$$

где V - амплитуда напряжения сигнала.

Следуя общепринятой практике и подставляя экспериментальные данные в (4.1), можно рассчитать вращательную вязкость чистого СЖК и СЖК/ЗНЧ нанодисперсии (рис. 4.3.).

Как следует из этих результатов, диспергирования ЗНЧ в СЖК приводит к уменьшению времени отклика и уменьшению вращательной вязкости СЖК.

Для выявления природы уменьшения времени отклика в СЖК/ЗНЧ необходимо оценить электрическое поле внутри этого слоя (внутреннее электрическое поле). Значение электрического поля можно вывести из спектров

импеданса образцов и приложенного напряжения путем использования соответствующей эквивалентной электрической схемы ячейки СЖК.

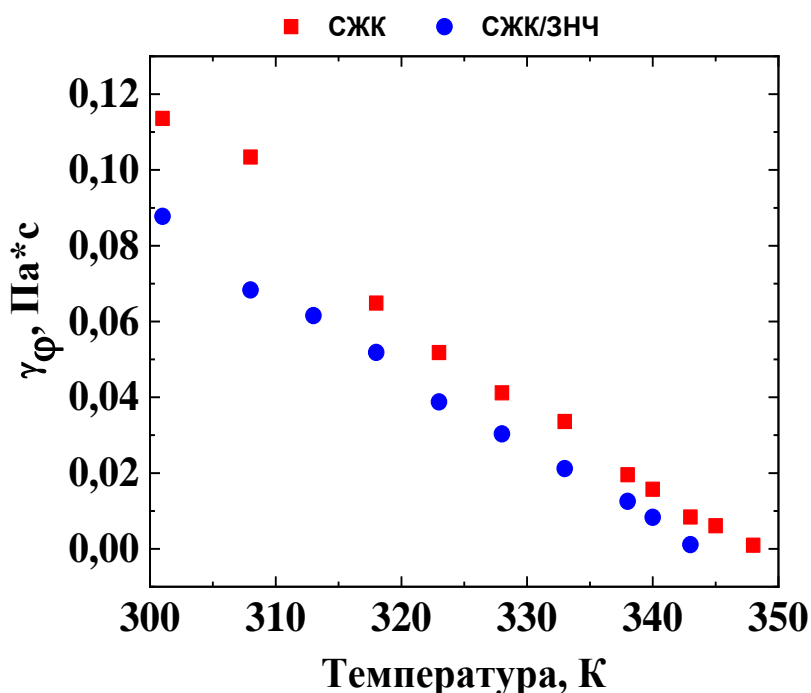


Рис. 4.3. Рассчитанные значения вязкостей вращения чистого СЖК и дисперсии СЖК/ ЗНЧ в зависимости от температуры

В общем случае электрические свойства СЖК хорошо описываются эквивалентной электрической цепью, показанной на рис. 4.4.(а) (Схема 1). Она состоит из двух частей, описывающих СЖК слой и вклад граничных слоев. Первая часть состоит из четырех элементов C_{lc} , R_{lc} , C_{hx} и R_{hx} , которые описывают голдстоуновскую моду (C_{hx} и R_{hx}), ионную проводимость (R_{lc}) и емкость ячейки (C_{lc}), вклад двойных электрических (C_{edl} и R_{edl}) слоев и ориентирующих слоев (C_{pol} , R_{pol}). В тоже время, вкладом импеданса Варбурга, сопротивлением электродов и индукцией проводов пренебрегалось.

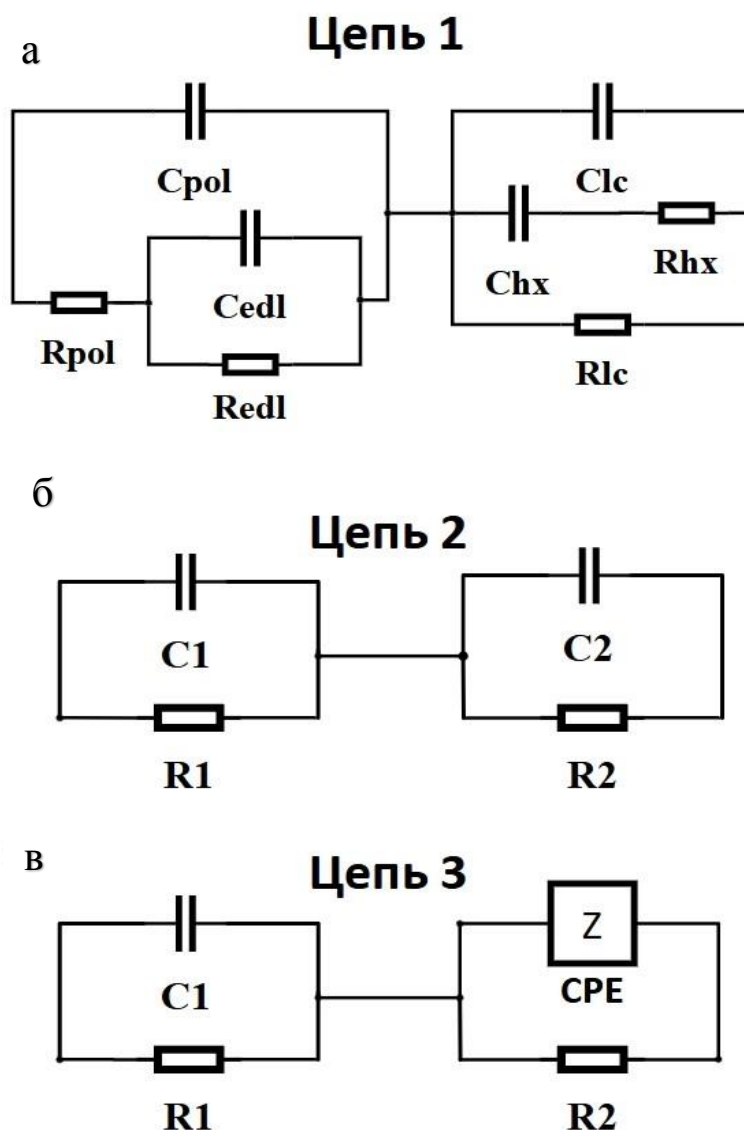


Рис. 4.4. Эквивалентные электрические цепи СЖК ячейки: (а) цепь 1, (б) цепь 2 и (в) цепь 3

Толщина двойных электрических слоев [128] составляет около 10^{-6} м, следовательно, можно считать, что данные слои занимают весь слой СЖК, а их характерная частота релаксации значительно ниже исследуемого диапазона частот. Кроме того, из-за вероятной раскрутки геликоида СЖК из-за наличия ЗНЧ можно исключить C_{hx} и R_{hx} из цепи 1.

Используя данные предположения, можно использовать два упрощенных варианта эквивалентных электрических цепей: цепь 2 (рис. 4.4. (а)) и цепь 3 (рис. 4.4 (б)).

Цепь 2 состоит из двух последовательно соединенных частей, первая часть (R_1, C_1) описывает вклад граничных элементов, а вторая – электрическая цепь СЖК слоя (R_2, C_2).

Более реалистичный случай может быть описан схемой 3. Здесь слой емкости слоя СЖК заменяется элементом с постоянной фазой (ЭПФ) [139], в которой электрический импеданс можно записать как $Z = \frac{e^{in\pi/2}}{Q(\omega)^n}$, где n – дробный коэффициент ($0 \leq n \leq 1$), $Q = \frac{1}{|Z|}$ при $\omega = 1$ рад/с. Элемент ЭПФ описывает недебаевский процесс диэлектрической релаксации в слое СЖК [128].

Для получения параметров этих трех цепей измеренные комплексные спектры импеданса были аппроксимированы уравнениями, описывающими теоретически рассчитанные спектры импеданса, соответствующими предложенным эквивалентным схемам. Процедура аппроксимации основана на комплексном нелинейном методе наименьших квадратов с использованием алгоритма минимизации Левенберга–Марквардта. Результаты аппроксимации сведены в три таблицы (таблицы 4.1- 4.3).

Таблица 4.1. Значения компонент эквивалентной электрической цепи 1 для ячеек с чистым СЖК и СЖК/ЗНЧ, полученными в результате аппроксимации.

температура, К		Граничные слои				СЖК слои			
		R_{pol}, Ω $\times 10^3$	C_{pol}, F $\times 10^{-9}$	R_{edl}, Ω $\times 10^5$	C_{edl}, F $\times 10^{-8}$	R_{lc}, Ω $\times 10^9$	C_{lc}, F $\times 10^{-9}$	R_{hx}, Ω $\times 10^8$	C_{hx}, F $\times 10^{-8}$
300	СЖК/ НЧ	2.82	1.21	0.99	2.74	38.57	9.51	10.89	1.31
	СЖК	5.74	1.48	3.71	2.33	17.95	6.15	33.59	0.35
308	СЖК/ НЧ	2.3	1.05	0.43	2.91	40.58	9.39	5.09	1.46
	СЖК	4.02	1.22	22.12	1.77	3.19	7.82	9.66	0.87
318	СЖК/ НЧ	2.16	0.84	1.57	5.35	31.88	12.35	2.65	1.35
	СЖК	3.28	1.13	4.35	1.56	0.89	9.68	0.78	1.21

Таблица 4.2. Значения компонент эквивалентной электрической цепи 2 для ячеек с чистым СЖК и СЖК/ЗНЧ полученными в результате аппроксимации.

температура, К		Граничные слои		СЖК слои	
		$R1, \Omega$ $\times 10^3$	$C1, F$ $\times 10^{-9}$	$R2, \Omega$ $\times 10^9$	$C2, F$ $\times 10^{-9}$
300	СЖК/ НЧ	2.77	1.44	3.19	10.1
	СЖК	6.03	1.54	13.1	6.00
308	СЖК/ НЧ	1.95	1.41	2.10	10.5
	СЖК	3.79	1.43	2.18	6.71
318	СЖК/ НЧ	2.15	0.924	14.5	13.1
	СЖК	3.13	1.31	0.767	8.57

Таблица 4.3. Значения компонент эквивалентной электрической цепи 1 для ячеек с чистым СЖК и СЖК/ЗНЧ полученными в результате аппроксимации.

Температура, К		Граничные слои		СЖК слои		
		R_{BDL}, Ω $\times 10^3$	C_{BDL}, F $\times 10^{-9}$	R_{FLC}, Ω $\times 10^9$	Q, Ω^{-1} $\times 10^{-8}$	n $\times 10^{-1}$
300	СЖК/ НЧ	1.94	1.28	21.37	1.22	9.28
	СЖК	3.85	1.69	17.33	0.69	9.49
308	СЖК/ НЧ	1.59	1.07	34.51	1.34	9.19
	СЖК	2.38	1.44	2.92	0.92	9.25
318	СЖК/ НЧ	1.73	0.79	63.75	1.69	9.25
	СЖК	1.73	1.37	0.96	1.51	8.81

Действительные части спектров импеданса, а также действительные части аппроксимированных кривых (схема 1, схема 2 и схема 3) для ячеек СЖК и СЖК/ЗНЧ показаны на рис. 4.2. (а) и 4.2(в), соответственно, а их мнимые части приведены на рис. 4.2. (б) и 3 (г) соответственно.

Информационный критерий Акайке [140] показывает, что все три схемы практически эквивалентно описывают экспериментальные данные, но схемы 2 и 3 более вероятны, чем схема 1. Для простоты мы будем использовать только цепи 2 и 3 в роли эквивалентных электрических цепей ячеек СЖК.

Используя результаты проведенной аппроксимации, можно оценить распределение напряжения между граничными слоями и СЖК слоем. Здесь мы предполагаем, что первая Фурье гармоника приложенного биполярного прямоугольного напряжения (используемого для измерения времени электрооптического переключения) играет доминирующую роль в формировании электрооптического отклика СЖК ячеек.

Амплитуды напряжения, приложенного к граничным элементам ($V_{ГС}$) и слою СЖК ($V_{СЖК}$), можно рассчитать как $V_{ГС} = \frac{V |Z_{ГС}|}{|Z_{Ячейка}|}$ и $V_{СЖК} = \frac{V |Z_{СЖК}|}{|Z_{Ячейка}|}$, соответственно. Отношение падения напряжения на слое СЖК к падению напряжения на граничных слоях (отношение деления напряжения - VDR) можно записать следующим образом:

$$VDR = \frac{V_{СЖК}}{V_{ГС}} \approx \frac{|Z_{ГС}|}{|Z_{СЖК}|} \quad (4.3)$$

Оцененные значения VDR для ячеек, заполненных чистым CHS1 и CHS1/ЗНЧ, показаны как функция температуры на рис. 4.5 (а).

Из данных зависимостей можно легко заметить, что VDR для ячейки CHS1 меньше, чем для ячейки CHS1/ЗНЧ. Следовательно, напряжение, подаваемое на слой СЖК/ЗНЧ, больше, чем падение напряжения на слое чистого СЖК. Это означает, что напряженность электрического внутри слоя СЖК/ЗНЧ (внутреннее электрическое поле) больше, чем в слое чистом СЖК.

Увеличения напряженности электрического поля в слое СЖК/ЗНЧ по сравнению со слоем чистого СЖК можно охарактеризовать с помощью коэффициента усиления (EH) определенного как:

$$EH = \frac{V_{\text{СЖК/ЗНЧ}}}{V_{\text{СЖК}}} = \frac{VDR_{\text{СЖК/ЗНЧ}}}{VDR_{\text{СЖК}}} \quad (4.4)$$

Температурная зависимость коэффициента усиления может быть представлена с помощью линейной функцией (см. вставку на рис. 4.5.):

$$EH = aT + b. \quad (4.5)$$

Значения a и b , полученные в результате аппроксимации для цепи 2 и цепи 3 приведены в таблице 4.4.

Как следует из полученных результатов, включение ЗНЧ в структуру СЖК приводит к увеличению внутреннего электрического поля в жидкокристаллическом слое. Однако, коэффициенты EH для обоих контуров уменьшаются с увеличением температуры, что можно объяснить уменьшением импеданса слоя СЖК (в основном за счет увеличения подвижности примесных ионов и процессов адсорбции/десорбции в слое СЖК).

Электрическое поле внутри слоя СЖК/ ЗНЧ ($E_{\text{СЖК/ЗНЧ}}$) примерно в EH раз больше, чем в чистом СЖК:

$$E_{\text{СЖК/ЗНЧ}} \approx EH \times E_{\text{СЖК}} \quad (4.6)$$

Подставляя экспериментально измеренные значения спонтанной поляризации и времени отклика, а также значения EH в формулу (4.1), можно легко оценить температурную зависимость вращательной вязкости дисперсии СЖК/ЗНЧ (рис. 4.6.) для обеих эквивалентных электрических схем.

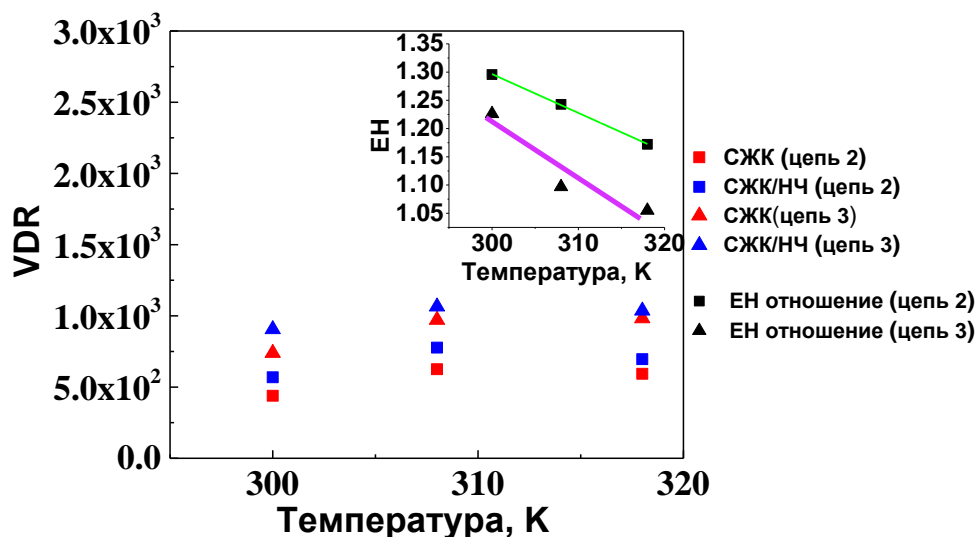


Рис. 4.5. Коэффициент деления напряжения (VDR) для СЖК ячейки (красные квадраты (схема 2) и красные треугольники (схема 3)) и ячейка СЖК / ЗНЧ (синие квадраты (схема 2) и синие треугольники (цепь 3)) в зависимости температуры. Вставка: температурная зависимость коэффициента усиления ячеек СЖК/ЗНЧ, полученных из схемы 2 (черные квадраты) и схемы 3 (черные треугольники)

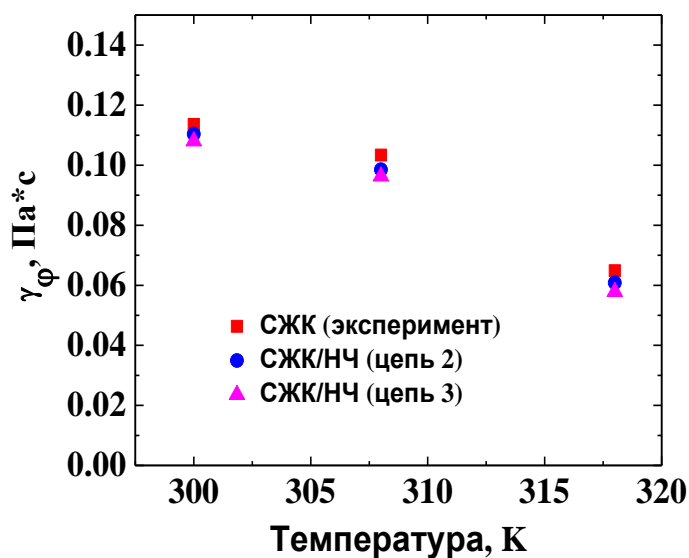


Рис.4.6. Температурные зависимости вращательных вязкостей чистого СЖК (красные квадраты) и дисперсии СЖК /ЗНЧ, скорректированные в соответствии со схемой 2 (синие круги) и схемой 3 (пурпурные треугольники)

Таблица 4.4. Вычисленные коэффициенты a и b , соответствующие электрическим эквивалентным схемам 2 и 3.

	$a, \text{K}^{-1};$ $\times 10^{-3}$	Стандартная ошибка, $\text{K}^{-1}; \times 10^{-3}$	b	Стандартная ошибка
СЖК/ НЧ (Цепь 2)	-6.87	0.135	3.35	0.04
СЖК/ НЧ (Цепь 3)	-9.28	3.4	3.99	1.04

Как видно в пределах погрешности эксперимента ($\gamma_{\varphi}^{\text{СЖК}} \approx \gamma_{\varphi}^{\text{СЖК/ЗНЧ}}$), вращательная вязкость чистого СЖК и СЖК/ЗНЧ практически одинакова. Однако, если вместо реального значения электрического поля в слоя СЖК (4.6) подставить неверное значение E (4.2), то легко прийти к неверному выводу, что $\gamma_{\varphi}^{\text{СЖК}} > \gamma_{\varphi}^{\text{СЖК/ЗНЧ}}$.

Поскольку $EN > 1$ и $\gamma_{\varphi}^{\text{СЖК}} \approx \gamma_{\varphi}^{\text{СЖК/ЗНЧ}}$, можно сделать вывод, что уменьшение времени отклика ячейки СЖК/ЗНЧ может быть также связано с увеличением напряжения, подаваемого на слой СЖК/ЗНЧ.

Этот эффект является прямым следствием процессов адсорбции/десорбции примесных ионов [121] ЗНЧ, приводящих к увеличению импеданса слоя СЖК/ЗНЧ (по сравнению с чистым СЖК), что приводит к перераспределению внешнего напряжения между граничными слоями и слоем СЖК /ЗНЧ.

4.4 Выводы

1. Экспериментально исследованы диэлектрические свойства СЖК и СЖК/ЗНЧ ячеек.
2. Используя экспериментальные спектры импеданса, подобраны эквивалентные электрические схемы, наиболее подходящие для описания исследуемых СЖК ячеек.
3. Используя эквивалентные электрические схемы ячеек, можно сделать вывод, что приложенное электрическое напряжение распределяется между компонентами ячеек в соответствии с их импедансом.
4. Импеданс СЖК слоя может изменяться из-за добавления золотых наночастиц благодаря явлениям адсорбции и десорбции примесных ионов.
5. Электрическое напряжение в слое СЖК\ЗНЧ превышает значение напряжения слоя чистого СЖК примерно в 1.2 раза (в зависимости от температуры).
6. Вращательная вязкость СЖК не зависит от наличия наночастиц, и ее величина равна вращательной вязкости недопированного образца.
7. Доминирующим механизмом уменьшения времени электрооптического переключения в СЖК, допированных наночастицами, является увеличение электрического поля в слое СЖК/ЗНЧ по сравнению со слоем чистого СЖК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы сегнетоэлектрическая жидкокристаллическая смесь LAHS9 и дисперсия золотых наночастиц в ней:

- а) Изготовлена многокомпонентная сегнетоэлектрическая жидкокристаллическая смесь LAHS9 на основе трех бифинилпиримитдинов и хиральной добавки.
- б) Исследованы ее термодинамические, диэлектрические и электрооптические свойства в диапазоне SmC^* фазы. Измерены температурные зависимости ее спонтанной поляризации, угла наклона молекул и времени электрооптического переключения. Оценен шаг спирали геликоида при комнатной температуре.
- в) Разработана методика создания дисперсии золотых наночастиц (с радиусом $r^{ЗНЧ} = 10^{-8}$ м) с весовой концентрацией 0.1 %. Данная методика включает в себя три основных этапа - диспергирование золотых наночастиц в хлороформе, диспергирование полученной суспензии в LAHS9 и выпаривание хлороформа.
- г) Исследованы термодинамические, диэлектрические и электрооптические свойства полученной дисперсии. Показано, что полученная дисперсия обладает существенно меньшим временем электрооптического переключения (примерно на 30%). В тоже самое время, внедрение наночастиц не влияет на величину спонтанной поляризации СЖК.

Исследовано влияние наночастиц золота на электрическую проводимость слоя СЖК в ячейке с блокирующими электродами в температурном диапазоне SmC^* :

- а) Показано, что используя классический метод комплексной диэлектрической спектроскопии, невозможно оценить проводимость слоя СЖК\ЗНЧ. Кроме того, данный метод показывает, что электрическая проводимость чистого слоя СЖК в ячейке с блокирующими электродами слабо зависит от температуры, находится в

пределах погрешности данного метода и равна, по порядку величины, приблизительно 10^{-11} См/м.

б) Математически продемонстрировано, что в случае слоя СЖК в ячейке с блокирующими электродами, метод комплексной спектроскопии проводимости позволяет измерять только интегральную проводимость ячейки, т. е. общую проводимость слоя СЖК и ориентирующих слоев. Данный метод не позволил оценить проводимость СЖК/ЗНЧ слоя в ячейке с блокирующими электродами. Однако, метод спектроскопии комплексной проводимости позволил оценить электрическую проводимость чистого LAHS9 при температурах $T=318$ К ($\sigma_{DC} \sim 1.8 \times 10^{-11}$ См/м) и $T=328$ К ($\sigma_{DC} \sim 2.6 \times 10^{-11}$ См/м).

в) Адаптирован новый метод измерения проводимости слоя СЖК в ячейке с блокирующими электродами. Показано, что данный метод позволяет корректно оценить величину электрической проводимости слоя СЖК. Проводимость по постоянному току находится из емкостного отклика СЖК ячейки (спектр действительной части диэлектрической проницаемости и спектр мнимой части электрической проводимости) как:

$$\sigma_{DC} = \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon'_{СЖК}f_{on}^2}{f_{max}}$$

где $\varepsilon'_{СЖК}$ – действительная часть диэлектрической проницаемости в низкочастотной области спектра, f_{on} and f_{max} – частоты локального минимума и максимума мнимой части проводимости в спектральной области релаксации межфазовой поляризации.

г) Используя рассмотренный емкостной метод, были успешно измерены температурные зависимости проводимости СЖК и СЖК/ЗНЧ в ячейках с блокирующими электродами. Показано, что внедрение золотых наночастиц в

структуру СЖК приводит к уменьшению его электрической проводимости. Данный эффект объяснялся адсорбцией ионов золотыми наночастицами.

Исследовано влияние золотых наночастиц на вращательную вязкость СЖК:

а) Используя комплексные спектры импеданса ячеек, заполненных СЖК и СЖК/ЗНЧ, были предложены три различные эквивалентные электрические схемы СЖК ячейки. Аппроксимируя данные спектры, было продемонстрировано, что только две из них могут быть использованы для моделирования электрического отклика СЖК ячеек.

б) Используя экспериментально измеренные спектры импеданса, были получены значения компонент эквивалентных электрических схем при четырех различных температурах в пределах SmC^* фазы.

в) Моделируя полученные эквивалентные электрические схемы, показано, что величина напряжения падающего на слое СЖК и СЖК/ЗНЧ отличаются друг от друга примерно в 1.3 раза.

г) Полученные результаты позволили получить значения напряженности электрического поля в слоях СЖК и СЖК/ЗНЧ и вычислить значения вращательной вязкости СЖК, допированного наночастицами. Расчет показал, что вращательная вязкость не зависит от факта присутствия наночастиц в структуре СЖК. Данный результат позволил сделать заключение о том, что уменьшение времени отклика СЖК при его допировании наночастицами возникает из-за изменения (увеличения) падающего на нем напряжения, вызванного изменением импедансного слоя СЖК при его допировании наночастицами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю Федору Валерьевичу Подгорнову за помощь за научное руководство.

Автор выражает огромную благодарность физическому факультету, уважаемым профессорам и докторам кафедры за полученные знания и опыт.

Автор выражает благодарность сотрудникам Южно-Уральского государственного университета за помощь при оформлении диссертации.

Автор так же выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов Гавриляк Максима Витальевича и Гавриляк Алину Маратовну и Боронину Виктору Александровичу.

Автор благодарит университет Куфа за материальную поддержку и моральную помощь.

Список литературы

1. Joshi, T. Low power operation of ferroelectric liquid crystal system dispersed with zinc oxide nanoparticles/ T, Joshi. A, Kumar. J, Prakash. M, Biradar // *Applied Physics Letters*.- 2010.- Vol. 96.- P. 253109.
2. Haase, W. Nanomaterials dispersed in Ferroelectric Liquid Crystals/ W. Haase, A. Lapanik, M. Ottinger // *Proc SPIE*.- 2011.- Vol. 8114:81140H.- P. 1–10.
3. Joshi, T. Alumina nanoparticles find an application to reduce the ionic effects of ferroelectric liquid crystal/ T. Joshi, J. Prakash, A. Kumar, J. Gangwar, A. K. Srivastava, S. Singh, A. M. Biradar // *Applied Physics*.- 2011.- Vol. 44, P.1-7.
4. Chaudhary, A. Electro-optic and dielectric studies of silica nanoparticle doped ferroelectric liquid crystal in SmC* phase/ A. Chaudhary, P. Malik, R. Mehra, K.K. Raina// *Phase Transitions*.- 2012.- Vol. 85.- P. 244–254.
5. Thanassoulas, A. CdSe nanoparticles dispersed in ferroelectric smectic liquid crystals: Effects upon the smectic order and the smectic-A to chiral smectic-C phase transition/ A. Thanassoulas, E. Karatairi, G. Cordoyiannis, Z. Kutnjak, V. Tzitzios, I. Lelidis, G. Nounesis// *Physical Review E*.- 2013. Vol. 88.- P. 1–8.
6. Rudzki, A. Size dependence of harvested BaTiO₃ nanoparticles on the electro-optic and dielectric properties of ferroelectric liquid crystal nanocolloids/ A. Rudzki, D.R. Evans, G. Cook, W. Haase// *Applied Optics*.- 2013.- Vol. 52.- P. 6–14.
7. Chaudhary, A. Influence of ZnO nanoparticle concentration on electro-optic and dielectric properties of ferroelectric liquid crystal mixture/ A. Chaudhary, P. Malik, R. Mehra, K.K. Raina // *Molecular Liquids*.- 2013.- Vol. 188.- P. 230–236.

8. Wu, Y. Memory chromic polyurethane with tetraphenylethylene/ Y. Wu, J. Hu, Huang, J. Li, Y. Zhu, B. Tang, J. Han, L. Li // *J. Polymer Science.*- 2014.- Vol. 52.- P. 104–110.
9. Gupta, S.K. Manohar R. Electrical and polarization behaviour of titania nanoparticles doped ferroelectric liquid crystal/ S.K. Gupta, D.P. Singh, R. Manohar// *Advanced Material. Letters.*- 2015.- Vol. 6.- P. 68–72.
10. Kumar, P. Effect of different concentrations of dopant titanium dioxide nanoparticles on electro-optic and dielectric properties of ferroelectric liquid crystal mixture/ P. Kumar, A. Kishore, A. Sinha // *Advanced Materials Letters.*- 2016.- Vol. 7.- № 2.- P. 104–110.
11. Cordoyiannis, G. The effect of magnetic nanoparticles upon the smectic-A to smectic-C* phase transition/ G. Cordoyiannis, S. Gyergyek, B. Rožič, S. Kralj, Z. Kutnjak, G. Nounesis// *Liquid Crystals.*- 2016.- Vol. 43, N.- 3.- P. 314–319.
12. Singh, G. Emissivity and electrooptical properties of semiconducting quantum dots/rods and liquid crystal composites/ G. Singh, M. Fisch, S. Kumar// *Reports on Progress in Physics.* – 2016. – Vol. 79. – №. 5. – P. 056502.
13. Shukla, R.K. Ferroelectric BaTiO₃ and LiNbO₃ nanoparticles dispersed in ferroelectric liquid crystal mixtures: Electrooptic and dielectric parameters influenced by properties of the host, the dopant and the measuring cell/ R.K. Shukla, D.R. Evans, W. Haase// *Ferroelectrics.* – 2016. – Vol. 500. – №. 1. – P. 141-152.
14. Al-Zangana, S. A comparison between size dependent paraelectric and ferroelectric BaTiO₃ nanoparticle doped nematic and ferroelectric liquid crystals/ S. Al-Zangana, M. Turner, I. Dierking // *Applied Physics.* – 2017. – Vol. 121. – №. 8. – P. 085105.

15. Dierking, I. Nanomaterials in liquid crystals/ I. Dierking// *Nanomaterials*. – 2018. Vol. 8, № 7. – P. 8–11.
16. Agrahari, K. Dielectric and spectroscopic study of nano-sized diamond dispersed ferroelectric liquid crystal/ K. Agrahari, G. Pathak, T. Vimal, K. Kurp, A. Srivastava, R. Manohar// *Molecular Liquids*. – 2018. – Vol. 264. – P. 510-514.
17. Podgornov, F. V. Mechanism of electrooptic switching time enhancement in ferroelectric liquid crystal/gold nanoparticles dispersion/ F. V. Podgornov, M. Gavrilyak, A. Karaawi, V. Boronin, W. Haase// *Liquid Crystals*. – 2018. – Vol. 45. – №. 11. – P. 1594-1602.
18. Tripathi, P.K. Impact of silica nanoparticles dispersion on the dielectric and electro-optical properties and absorption spectra of host ferroelectric liquid crystal/ P.K. Tripathi, S.P. Yadav, S. Singh // *Liquid Crystals*. – 2018. – Vol. 45. – №. 7. – P. 953-960.
19. Sonin, A. S. Inorganic lyotropic liquid crystals/ A. S. Sonin // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – Vol. 8. – №. 12. – P. 2557-2574.
20. Dierking, I. Lyotropic liquid crystal phases from anisotropic nanomaterial/ I. Dierking, S. Al-Zangana // *Nanomaterials*. – 2017. – Vol. 7. – №. 10. – P. 305.
21. Kumar S. *Liquid Crystals :Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions/ S. Kumar // Cambridge University Press: Cambridge. –2001. – Vol. 6. – P. 1055–1056.*
22. Oswald, P. *Smectic and columnar liquid crystals/ P. Oswald, P. Pieranski // London: Taylor & Francis. – 2006.*
23. Slavomir, P. *Ferroelectric liquid crystals with high spontaneous polarization/ P. Slavomir, G. Milada// Ferroelectrics: Physical Effects. – 2011. – P. 407.*

24. De Gennes, P. G., Prost J. The physics of liquid crystals/ P. G. De Gennes, J. Prost// Oxford university press. – 1993. – Vol. 83.
25. Ramamoorthy, A. Thermotropic liquid crystals: Recent advances/ A. Ramamoorthy // Springer Science & Business Media. – 2007. – P 1–324.
26. Kumar, S. Chemistry of discotic liquid crystals: from monomers to polymers. / S. Kumar. – CRC press. – 2016. – P 495.
27. Neto, A. M. F. The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties/ A.M.F Neto, S.R.A Salinas // Oxford University Press on Demand. – 2005. Vol. 53, № 9 . – P. 1689–1699.
28. Takezoe, H. Bent-shaped liquid crystals: structures and physical properties/ H. Takezoe, A. Eremin // London: CRC Press. –2017.
29. Clark, N.A. Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals/ N.A. Clark, S.T. Lagerwall // Applied Physics Letters. – 1980. – Vol. 36. – №. 11. – P. 899-901.
30. Singh S. Reentrant phase transitions in liquid crystals/ S. Singh // Phase Transitions: A Multinational Journal. – 2000. – Vol. 72. – №. 3. – P. 183-209.
31. Singh, S. Phase transitions in ferroelectric liquid crystals / S. Singh, A. S. Parmar, A. Singh // Phase Transitions. – 2008. – Vol. 81. – №. 9. – P. 815-855.
32. Lagerwall, S.T. Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals/ S.T. Lagerwall // Ferroelectrics. – 2004. – Vol. 301. – №. 1. – P. 15-45.
33. Chigrinov, V. G. Liquid Crystal Devices : Physics And Applications/ V. G. Chigrinov //. Artech-House: Boston- London. – 1999.
34. Panarin, Y. Dynamics of controlled birefringence in an electric field deformed helical structure of a ferroelectric liquid crystal/ Y. Panarin, E. Pozhidaev, V.

- Chigrinov // *Ferroelectrics*. – 1991. – Vol. 114. – №. 1. – P. 181-186.
35. Pozhidaev, E.P. Electro-optical properties of deformed-helix ferroelectric liquid crystal display cells/ E.P. Pozhidaev // *Advanced Display Technologies: Basic Studies of Problems in Information Display (FLOWERS 2000)*. – International Society for Optics and Photonics, 2001. – Vol. 4511. – P. 92-99.
 36. Beresnev, L.A. Deformed helix ferroelectric liquid crystal display: A new electrooptic mode in ferroelectric chiral smectic C liquid crystals/ L. A. Beresnev, V. G. Chigrinov, D. I. Dergachev, E. P. Pozhidaev, J. Fünfschilling, M. Schadt// *Liquid Crystals*. – 1989. – Vol. 5. – №. 4. – P. 1171-1177.
 37. Presnyakov, V. Fast optical retarder using deformed-helical ferroelectric liquid crystals/ V. Presnyakov, Z. Liu, V.G. Chigrinov // *Photonic Applications in Devices and Communication Systems*. – International Society for Optics and Photonics, 2005. – Vol. 5970. – P. 59701K.
 38. Pozhidaev, E. Multistable electro-optical modes in ferroelectric liquid crystals/ E. Pozhidaev, V. Chigrinov, G. Hegde, P. Xu // *Society for Information Display*. – 2009. – T. 17. – №. 1. – C. 53-59.
 39. Guo, Q. Fast electro-optical mode in photo-aligned reflective deformed helix ferroelectric liquid crystal cells/ Q. Guo, Z. Brodzeli, E. P. Pozhidaev, F. Fan, V. G. Chigrinov, H.S. Kwok, L. Silvestri, F. Ladouceur// *Optics Letters*. – 2012. – Vol. 37. – №. 12. – P. 2343-2345.
 40. Pozhidaev, E. Fast photo-aligned V-shape ferroelectric LCD based on DHF mode/ E. Pozhidaev, V. Chigrinov // *SID Symposium Digest of Technical Papers*. – Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2010. – Vol. 41. – №. 1. – P. 387-390.
 41. Hegde, G. Electrically controlled birefringence colours in deformed helix ferroelectric liquid crystals/ G. Hegde, P. Xu, E. Pozhidaev, V. Chigrinov, H.S.

- Kwok // *Liquid Crystals*. – 2008. – Vol. 35. – №. 9. – P. 1137-1144.
42. Gouda, F. Determination of the dielectric biaxiality in a chiral smectic-C phase F/ F.Gouda, W. Kuczynski, S. T. Lagerwall, M. Matuszczyk, T. Matuszczyk, K. Skarp // *Physical Review A*. – 1992. – Vol. 46. – №. 2. – P. 951.
 43. Lagerwall, S.T. Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals/ S.T. Lagerwall // *Ferroelectrics*. – Vol. 1. – P.15-45,
 44. Levstik, LA. Goldstone mode and soft mode at the smectic- A -smectic- C' phase transition studied by dielectric relaxation/ LA. Levstik, T. Carlsson, C. Filipic, I. Levstik, B. Zeks // *Physical Review A*. – 1987. – Vol. 35. – №. 8. – P. 3527.
 45. Filipic, C. Dielectric properties near the smectic-C' —smectic-A phase transition of some ferroelectric liquid-crystalline systems with a very large spontaneous polarization/ C. Filipic, T. Carlsson, A. Levstik, B. Zeks, F. Gouda S.T.L. K. Skarp // *Physical Review. A*. – 1988. – Vol. 38. – №. 11. – P. 5833.
 46. Blinc, R. Dynamics of helicoidal ferroelectric smectic-C liquid crystals/ R. Blinc and B. Zeks // *Physical Review A*. – 1978. – Vol. 18. – №. 2. – P. 740.
 47. Goldstone J. Field Theories with (Superconductor) Solutions/ J.Goldstone // *Nuovo Cimento (1955-1965)*. – 1961. – Vol. 19. – №. 1. – P. 154-164.
 48. Goldstone J., Salam A., Weinberg S. Broken symmetries/ J. Goldstone, A. Salam, S. Weinberg // *Physical Review*. – 1962. – Vol. 127. – №. 3. – P. 965.
 49. Carlsson, T. Theoretical model of the frequency and temperature dependence of the complex dielectric constant of ferroelectric liquid crystals near the smectic-C'-smecticA phase transition/ T. Carlsson, B. Žekš, C. Filipič, A. Levstik // *Physical Review A*. – 1990. – Vol. 42. – №. 2. – P. 877.

50. Wang, B.L. Piezoelectric-effect-induced formation of nanorings, nanohelices, and straight nanobelts of ZnO/ B.L. Wang, Y.N. Cao, Z.C. Ou-Yang // *Soft Mater.* – 2008. – Vol. 6. – № 1. – P. 34–44.
51. Chausov, D. N. Electro-optical performance of nematic liquid crystals doped with gold nanoparticles/ D. N. Chausov, A. D. Kurilo, R. N. Kucherov, A. V. Simakin, S. V. Gudkov// *Physics Condensed Matter.* – 2020. 395102 (10pp) – Vol 32 . –№ 39.
52. Чаусов, Д. Н. Жидкокристаллические наноконпозиты легированные наночастицами редкоземельных элементов/ Д. Н. Чаусов, А. Д. Курилов, В. В. Беляев// *Жидкий кристалл и их практич. использ.* – 2020. – Vol 20. – № 2. – P. 6–22.
53. Lisetski, L.N. Microstructure and incubation processes in composite liquid crystalline material (5CB) filled with multi walled carbon nanotubes/ L. N. Lisetski , S. S. Minenko , V. V. Ponevchinsky , M. S. Soskin , A. I. Goncharuk , N. I. Lebovka// *Mater Sci Eng Technol.* –2011. – Vol. 42. – № 1. – P. 5–14.
54. Ji, Y. Dissolving and aligning carbon nanotubes in thermotropic liquid crystals/ Y. Ji, Y.Y. Huang, E.M. Terentjev // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27. – № 21. – P. 13254–13260.
55. Trushkevych, O. Characterization of carbon nanotube-thermotropic nematic liquid crystal composites/ O. Trushkevych, N. Collings, T. Hasan, V. Scardaci, A.C. Ferrari, T.D. Wilkinson, W.A. Crossland, W.I. Milne, J. Geng,B.F.G. Johnson, S. Macaulay// *Applied Physics.* – 2008. – Vol. 41. – № 12. – P.125106.
56. Bisoyi, H.K. Liquid-crystal nanoscience: An emerging avenue of soft self-assembly/ H.K. Bisoyi, S. Kumar // *Chemical Society Reviews.* – 2011. – Vol. 40. – № 1. – P. 306-319.

57. Stark, H. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals/ H. Stark // Physics Reports. – 2001. – T. 351. – №. 6. – C. 387-474.
58. Stamatoiu, O. Nanoparticles in liquid crystals and liquid crystalline nanoparticles/ O. Stamatoiu, J. Mirzaei, X. Feng, T. Hegmann// Springer, Berlin, Heidelberg. – 2011. – P. 331-393.
59. Choudhary, A. Advances in gold nanoparticle-liquid crystal composites/ A. Choudhary, G. Singh, A.M. Biradar // Nanoscale. – 2014. –Vol. 6. – № 14. – P. 7743–7756.
60. Yadav, SP. Carbon nanotube dispersion in nematic liquid crystals: An overview/ S.P. Yadav, S. Singh// Progress in Materials Science. – 2016. – Vol. 80. – P. 38-76.
61. Kaur, S. Enhanced electro-optical properties in gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystals/ S. Kaur, S. P. Singh, A. M. Biradara// Applied physics letters. – 2007. – Vol. 91. – №. 2. – P. 023120.
62. Podgornov, F. V. Chiroptic response of ferroelectric liquid crystals triggered with localized surface plasmon resonance of achiral gold nanorods/ F. V. Podgornov, W. Haase // Applied physics letters. – 2018. – Vol. 112. – № 2. – C. 021102.
63. Dierking, I. A review of polymer-stabilized ferroelectric liquid crystals / I . Dierking // Materials (Basel). – 2014. – Vol. 7. – № 5. – P. 3568–3587.
64. Garbovskiy, Y. Ferroelectric nanoparticles in liquid crystals: Recent progress and current challenges/ Y. Garbovskiy, A. Glushchenko// Nanomaterials. – 2017. – Vol. 7, № 11. – P.361.
65. Matsui, E. Microdomain texture produced for an analog gray-scale technique using ferroelectric liquid crystals containing nanometer-scale particles/ E. Matsui, A. Yasuda // Physical Review E. – 1997. – Vol. 56. – № 1. –P. 600–607.

66. Kumar, A. Effect of cadmium telluride quantum dots on the dielectric and electro-optical properties of ferroelectric liquid crystals/ A. Kumar, A. M. Biradar // *Physical Review E*. – 2011. – Vol. 83. – №. 4. – P. 041708.
67. Prakash, J. Nonvolatile memory effect based on gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystal/ J. Prakash, A. Choudhary, A. Kumar, D. S. Mehta, A. M. Biradar// *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93. – №. 11. – P. 112904
68. Huang, J.Y. Probing molecular binding effect from zinc oxide nanocrystal doping in surface-stabilized ferroelectric liquid crystal with two-dimensional infrared correlation technique/ J.Y. Huang, L.S. Li, M.C. Chen // *Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – №. 14. – P. 5410-5415.
69. Li, L.S. Tailoring switching properties of dipolar species in ferroelectric liquid crystal with ZnO nanoparticles/ L.S. Li, J. Y. Huang // *Applied Physics*. – 2009. – Vol. 42. – №. 12. – P. 125413.
70. Neeraj, Raina K.K. Influence of silica nanoparticles on dielectric spectroscopy and polarization switching responses of novel ferroelectric liquid crystals/ Neeraj, K.K. Raina // *Phase Transitions*. – 2010. – Vol. 83. – №. 8. – P. 615-626.
71. Neeraj, Raina K.K. Nickel nanoparticles doped ferroelectric liquid crystal composites/ Neeraj, K.K. Raina // *Optical Materials*. – 2013. – Vol. 35. – №. 3. – P. 531-535.
72. Kumar, A. Polymeric-nanoparticles-induced vertical alignment in ferroelectric liquid crystals/ A. Kumar, J. Prakash, P. Goel, T. Khan, S. K. Dhawan, P. Silotia, A. M. Biradar// *EPL (Europhysics Letters)*. – 2009. – Vol. 88. – №. 2. – P. 26003.
73. Kumar, A. Sign reversal of dielectric anisotropy of ferroelectric liquid crystals doped with cadmium telluride quantum dots/ A. Kumar, P. Silotia, A.M. Biradar

- // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99. – №. 7. – P. 072902.
74. Kumar, A. Memory effect in cadmium telluride quantum dots doped ferroelectric liquid crystals/ A. Kumar, J. Prakash, Mohd Taukeer Khan, S. K. Dhawan, A. M. Biradar// Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – №. 16. – P. 163113.
 75. Kumar, A. Tailoring of electro-optical properties of ferroelectric liquid crystals by doping Pd nanoparticles/ A. Kumar, G. Singh, T. Joshi, G. K. Rao, A. K. Singh, A. M. Biradar// Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – №. 5. – P. 054102.
 76. Ganguly, P. Faster and highly luminescent ferroelectric liquid crystal doped with ferroelectric BaTiO₃ nanoparticles/ P. Ganguly, A. Kumar, S. Tripathi, D. Haranath, A. M. Biradar// Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102. – №. 22. – P. 222902.
 77. Singh, D.P. Guest – host interaction in ferroelectric liquid crystal nanoparticle/ D.P. Singh, S. K. Gupta, S. P. Yadav, P K Sharma, A. C. Pandey , R. Manohar// Bulletin of Materials Science. – 2014. – Vol. 37. – №. 3. – P. 511-518.
 78. Pandey, S. Core/shell quantum dots in ferroelectric liquid crystals matrix: Effect of spontaneous polarisation coupling with dopant/ S. Pandey, T. Vimal, D. P. Singh, S. K. Gupta, G. Pathak, R. Katiyar, R. Manohar// Liquid Crystals. – 2016. – Vol. 43. – №. 7. – P. 980-993.
 79. Huang, J. Seasoning ferroelectric liquid crystal with colloidal nanoparticles from enhancing application flavors/ J. Huang // Nanocrystals. Sciyo, HR, Rijeka. – 2010. – P. 291-310.
 80. Neeraj, Kumar, P. Changes in the electro-optical behaviour of ferroelectric liquid crystal mixture via silica nanoparticles doping / Neeraj, P. Kumar, K.K. Raina // Optical Materials. – 2012. – Vol. 34. – №. 11. – P. 1878-1884.

81. Chaudhary, A. Electro-optic and dielectric studies of silica nanoparticle doped ferroelectric liquid crystal in SmC* phase/ A. Chaudharya, P. Malika, R. Mehraa, K.K. Raina// *Phase Transitions*. – 2012. – Vol. 85. – №. 3. – P. 244-254.
82. Mikułko, A. Complementary studies of BaTiO₃ nanoparticles suspended in a ferroelectric liquid-crystalline mixture. *Europhys*/ A. Mikułko, P. Arora, A. Glushchenko, A. Lapanik, W. Haase// *EPL (Europhysics Letters)*. – 2009. – Vol. 87. – №. 2. – P. 27009.
83. Kumar, P. Effect of barium titanate nanoparticles of different particle sizes on electro-optic and dielectric properties of ferroelectric liquid crystal. *Phase Transitions*/ P. Kumar, A. Sinha // *Phase Transitions*. – 2015. – Vol. 88. – №. 6. – P. 605-620.
84. Bhattacharyya, S.S. Effect of CdS nano-crystal dispersion on dielectric properties of ferroelectric liquid crystal/ S.S. Bhattacharyya, A. Mukherjee, S.L. Wu, S.H. Lee, B. K. Chaudhuri// *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2011. – Vol. 541. – №. 1. – P. 270-275.
85. Lapanik, A. Electrooptical and dielectric properties of alkylthiol-capped gold nanoparticle-ferroelectric liquid crystal nanocomposites: Influence of chain length and tethered liquid crystal functional groups/ A. Lapanik, A. Rudzki, B. Kinkead, H. Qi, T. Hegmann, W. Haase // *Soft Matter*. – 2012. – Vol. 8. – №. 33. – P. 8722-8728.
86. Shukla, R.K. Electro-optical behaviour and dielectric dynamics of harvested ferroelectric LiNbO₃nanoparticle-doped ferroelectric liquid crystal nanocolloids/ R. K. Shukla, C. M. Liebig, D. R. Evans, W. Haase // *Rsc Advances*. – 2014. – Vol. 4. – №. 36. – P. 18529-18536.

87. Cordoyiannis, G. The effect of magnetic nanoparticles upon the smectic-A to smectic-C* phase transition/ G. Cordoyiannis, S. Gyergyek, B. Rožič, S. Kralj, Z. Kutnjak, G. Nounesis// *Liquid Crystals*. – 2016. – Vol. 43. – №. 3. – P. 314-319.
88. Cordoyiannis, G. Confinement-induced orientational order in a ferroelectric liquid crystal containing dispersed aerosils/ G. Cordoyiannis, G. Nounesis, V. Bobnar, S. Kralj, Z. Kutnjak// *Physical review letters*. – 2005. – Vol. 94. – №. 2. – P. 027801.
89. Shukla, R.K. Effect of CdSe quantum dots doping on the switching time, localised electric field and dielectric parameters of ferroelectric liquid crystal/ R. K. Shukla, Y.G. Galyametdinov, R.R. Shamilov, W. Haase// *Liquid Crystals*. – 2014. – Vol. 41. – №. 12. – P. 1889-1896.
90. Kumar, A. Enhancing the photoluminescence of ferroelectric liquid crystal by doping with ZnS quantum dots/ A. Kumar, J. Prakash, A.D. Deshmukh, D. Haranath, P. Silotia, A. M. Biradar // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100. – №. 13. – P. 134101.
91. Kumar, A. Time evolution photoluminescence studies of quantum dot doped ferroelectric liquid crystals/ A. Kumar, S. Tripathi, A.D. Deshmukh, D. Haranath, P. Singh, A.M. Biradar// *Applied Physics*. – 2013. – Vol. 46. – №. 19. – P. 195302.
92. Tripathi, S. Optical response of ferroelectric liquid crystals doped with metal nanoparticles/ S. Tripathi, P. Ganguly, D. Haranath, W. Haase, A. M. Biradar// *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – №. 6. – P. 063115.
93. Singh, D.P. Quenching of photoluminescence and enhanced contrast of ferroelectric liquid crystal dispersed with Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS core/shell nanocrystals/ D.P. Singh, S. Pandey, S.K. Gupta, R. Manohar, A. Daoudi, A.H.

- Sahraoui// Luminescence. – 2016. – Vol. 173. – P. 250-256
94. Singh, D.P. ZnO_{1-x}S_x nanosphere in ferroelectric liquid crystal matrix: The effect of aggregation and defects on the dielectric and electro-optical properties/ D.P. Singh, S.K. Gupta, R. Manohar // Advances in Condensed Matter Physics. – 2013. – Vol. 2013.
 95. Pal, K. Switching of ferroelectric liquid crystal doped with cetyltrimethylammonium bromide-assisted CdS nanostructures/ K. Pal, U.N. Maiti, T.P. Majumder, S.C. Debnath, S. Ghosh, S.K. Roy, J.M. Oton// Nanotechnology. – 2013. – Vol. 24. – №. 12. – P. 125702.
 96. Pal, K. Ultraviolet visible spectroscopy of CdS nano-wires doped ferroelectric liquid crystal/ K.Pal, U.N.Maiti, T.P.Majumder, P. Dash N.C.Mishra, N.Bennis, J.M.Otón // Molecular Liquids. – 2011. – Vol. 164. – №. 3. – P. 233-238.
 97. Singh, D.P. The phenomenon of induced photoluminescence in ferroelectric mesophase/ D.P. Singh, S.K. Gupta, A. Srivastava, R. Manohar// luminescence. – 2013. – Vol. 139. – P. 60-63.
 98. Joshi, T. Tuning the photoluminescence of ferroelectric liquid crystal by controlling the size of dopant ZnO quantum dots/ T. Joshi, P. Ganguly, D. Haranath, S. Singh, A.M. Biradar// Materials Letters. – 2014. – Vol. 114. – P. 156-158.
 99. Khushboo, Electro-optic, dielectric and optical studies of NiFe₂O₄-ferroelectric liquid crystal: a soft magnetoelectric material/ Khushboo, P. Sharma, P. Malik, K. K. Raina// Liquid Crystals. – 2016. – Vol. 43. – №. 11. – P. 1671-1681.
 100. Singh, D.P. Influence of CdSe quantum dot on molecular/ionic relaxation phenomenon and change in physical parameters of ferroelectric liquid crystal/ D.P. Singh, S.K. Gupta, S. Pandey, T. Vimal, P. Tripathi, M.C. Varia, S. Kumar,

- S. Manohar, R. Manohar// *Liquid Crystals*. – 2015. – Vol. 42. – №. 8. – P. 1159-1168.
101. Chandran, A. Zirconia nanoparticles/ferroelectric liquid crystal composites for ionic impurity-free memory applications/ A. Chandran, J. Prakash, P. Ganguly, A. M. Biradar// *RSC advances*. – 2013. – Vol. 3. – №. 38. – P. 17166-17173.
102. Mandal, P.K. Sub-hertz relaxation process in chiral smectic mixtures doped with silver nanoparticles/ P. K. Mandal, A. Lapanik, R. Wipf, B. Stuehn, W. Haase// *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100. – №. 7. – P. 073112.
103. Podgornov, F. V. Influence of gold nanorods size on electro-optical and dielectric properties of ferroelectric liquid crystals/ F.V. Podgornov, A. V. Ryzhkova, W. Haase // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97. – №. 21. – P. 212903.
104. Arora, P. Dielectric and electro-optic properties of new ferroelectric liquid crystalline mixture doped with carbon nanotubes/ A. Mikulko, F. Podgornov, W. Haase// *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2009. – Vol. 502. – №. 1. – P. 1-8.
105. Shukla, R.K. Fast switching response and dielectric behaviour of fullerene/ferroelectric liquid crystal nanocolloids/ R.K. Shukla, K.K. Raina, W. Haase // *Liquid Crystals*. – 2014. – Vol. 41. – №. 12. – P. 1726-1732.
106. Neeraj, Nickel nanoparticles doped ferroelectric liquid crystal composites. *Opt. Mater*/ Neeraj, K.K. Raina // *Optical Materials*. – 2013. – Vol. 35. – №. 3. – P. 531-535.
107. Chandran, A. Preparation and characterization of MgO nanoparticles/ferroelectric liquid crystal composites for faster display devices with improved contrast/ A. Chandran, J. Prakash, K.K. Naik, A.K. Srivastava, R. Dabrowski, M. Czerwinski, A. M. Biradar// *Materials Chemistry C*. – 2014. – Vol. 2. – №. 10. –P. 1844-1853.

108. Ghosh, S. Effect of conducting polymer poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) nanotubes on electro-optical and dielectric properties of a ferroelectric liquid crystal/ S. Ghosh, P. Nayek, S.K. Roy, R. Gangopadhyay, M.R. Molla, T.P. Majumder// *The European Physical E.* – 2011. – Vol. 34. – №. 4. – P. 35.
109. Goel, P. Induced dielectric relaxation and enhanced electro-optic parameters in Ni nanoparticles - ferroelectric liquid crystal dispersions/ P. Goel, P.L. Upadhyay, A.M. Biradar // *Liquid Crystals.* – 2013. – Vol. 40. – №. 1. – P. 45-51.
110. Joshi, T. Low power operation of ferroelectric liquid crystal system dispersed with zinc oxide nanoparticles/ T. Joshi, A. Kumar, J. Prakash, A. M. Biradar// *Applied Physics Letters.* – 2010. – Vol. 96. – №. 25. – P. 253109.
111. Chaudhary, A. Influence of ZnO nanoparticle concentration on electro-optic and dielectric properties of ferroelectric liquid crystal mixture/ A. Chaudhary, P. Malik, Rohit Mehra, K.K. Raina// *Molecular Liquids.* – 2013. – Vol. 188. – P. 230-236.
112. Neeraj, Changes in the electro-optical behaviour of ferroelectric liquid crystal mixture via silica nanoparticles doping/ Neeraj, P. Kumar, K.K. Raina // *Optical Materials.* – 2012. – Vol. 34. – №. 11. – P. 1878-1884.
113. Basu, R. Effects of graphene on electro-optic switching and spontaneous polarization of a ferroelectric liquid crystal/ R. Basu // *Applied Physics Letters.* – 2014. – Vol. 105. – №. 11. – P. 112905.
114. Vimal, T. ZnS quantum dot induced phase transitional changes and enhanced ferroelectric mesophase in QDs/FLC composites/ T. Vimala, S. Pandeya, D.P. Singha, S.K. Gupta, K. Agraharia, P. Kumbhakar, A.K. Kolec, R. Manohar// *Physics and Chemistry of Solids.* – 2017. – Vol. 100. – P. 134-142.

115. Kamanina N. V., Uskokovic D. P. Refractive index of organic systems doped with nano-objects / N. V. Kamanina //Materials and Manufacturing Processes. – 2008. – Т. 23. – №. 6. – P. 552-556.
116. Kamanina N. V. et al. Self-organization and dynamic characteristics study of nanostructured liquid crystal compounds/ Yu.A. Zubtsova, V.A. Shulev, M.M. Mikhailova, A.I. Denisyuk, S.V. Butyanov, S.V. Murashov, I.Yu. Sapurina //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2005. – Т. 106. – P. 145-148.
117. Каманина Н. В. Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации/ Н. В. Каманина //Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – №. 4. – P. 445-453.
118. Garbovskiy, Y. The purification and contamination of liquid crystals by means of nanoparticles. The case of weakly ionized species/ Y. Garbovskiy // Chemical Physics Letters. – 2016. – Vol. 658. – P. 331-335.
119. Garbovskiy, Y. Ions and size effects in nanoparticle/liquid crystal colloids sandwiched between two substrates. The case of two types of fully ionized species/ Y. Garbovskiy // Chemical Physics Letters. – 2017. – Vol. 679. – P. 77-85.
120. Garbovskiy, Y. Electrical properties of liquid crystal nano-colloids analysed from perspectives of the ionic purity of nano-dopants/ Y. Garbovskiy // Liquid Crystals. – 2016. – Vol. 43. – №. 5. – P. 648-653.
121. Garbovskiy, Y. Switching between purification and contamination regimes governed by the ionic purity of nanoparticles dispersed in liquid crystals. Appl. Phys. Lett. 2016. Vol. 108, № 12.
122. Garbovskiy, Y., Glushchenko I. Ion trapping by means of ferroelectric

- nanoparticles, and the quantification of this process in liquid crystals/ Y. Garbovskiy // Applied Physics Letters. – 2015. – Vol. 107. – №. 4. – P. 041106.
123. Blinov, L.M. High frequency hysteresis-free switching in thin layers of smectic-C* ferroelectric liquid crystals/ L.M. Blinov, S.P. Palto, E.P. Pozhidaev, Yu.P. Bobylev, V. M. Shoshin, A. L. Andreev, F. V. Podgornov, W. Haase// Physical Review E. – 2005. – Vol. 71. – №. 5. – P. 051715.
124. Blinov, L.M. Hysteresis-free electro-optical switching in conductive ferroelectric liquid crystals: Experiments and modelling/ L. M. Blinov, S. P. Palto, F. V. Podgornov, H. Moritake, W. Haase// Liquid crystals. – 2004. – Vol. 31. – №. 1. – P. 61-70.
125. Palto, S.P. Modeling electrooptical effects in ferroelectric liquid crystals. 1. Basic equations and experimental tests/ S.P. Palto, F.V. Podgornov, W. Haase, L.M. Blinov// Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2004. – Vol. 410. – №. 1. – P. 95-104.
126. Blinov, L.M. Modeling electrooptical effects in ferroelectric liquid crystals. 2. V-shape switching in the SmC* phase/ L. M. Blinov, S. P. Palto, E. P. Pozhidaev, F. V. Podgornov, W. Haase// Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2004. – Vol. 410. – №. 1. – P. 105-115.
127. Blinov, L.M. Hysteresis inversion frequency for V-shape electrooptical switching controlled by dynamic impedance of ferroelectric SmC* phase/ L. M. Blinov, E. P. Pozhidaev, F. V. Podgornov, A. Sinha, W. Haase // Ferroelectrics. – 2002. – Vol. 277. – №. 1. – P. 3-11.
128. Podgornov F. V. et al. Low-frequency relaxation modes in ferroelectric liquid crystal / gold nanoparticle dispersion : impact of nanoparticle shape/ F. V.

- Podgornov, R. Wipf, B. Stühn, A. V. Ryzhkova, W. Haase// *Liquid Crystals*. – 2016. – Vol. 43. – №. 11. – P. 1536-1547.
129. Serghei, A. Electrode polarization and charge transport at solid Interfaces/ A. Serghei, M. Tress, J. R. Sangoro, F. Kremer// *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – №. 18. – P. 184301.
130. Samet, M. Electrode polarization vs. Maxwell - Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws/M. Samet, V. Levchenko, G. Boiteux, G. Seytre, A. Kallel, A. Serghei // *chemical physics*. – 2015. – Vol. 142. – №. 19. – P. 194703.
131. Garbovskiy, Y. Adsorption/desorption of ions in liquid crystal nanocolloids: the applicability of the Langmuir isotherm, impact of high electric fields and effects of the nanoparticle's size/ Y. Garbovskiy // *Liquid Crystals*. – 2016. – Vol. 43. – №. 6. – P. 853-860.
132. Garbovskiy, Y. The purification and contamination of liquid crystals by means of nanoparticles. The case of weakly ionized species/ Y. Garbovskiy // *Chemical Physics Letters*. – 2016. – Vol. 658. – P. 331-335.
133. Garbovskiy, Y. Ions and size effects in nanoparticle / liquid crystal colloids sandwiched between two substrates. The case of two types of fully ionized species/ Y. Garbovskiy // *Chemical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 679. – P. 77-85.
134. Garbovskiy, Y. Ions in liquid crystals doped with nanoparticles: conventional and counterintuitive temperature effects/ Y. Garbovskiy // *Liquid Crystals*. – 2017. – Vol. 44. – №. 9. – P. 1402-1408.
135. Lvovich, V. F. Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena/ V. F. Lvovich // New Jersey. John Wiley & Sons. – 2012.
136. Ryzhkova A. V. et al. Measurements of the electrokinetic forces on dielectric microparticles in nematic liquid crystals using optical trapping/ A. V. Ryzhkova,

- F. V. Podgornov, A. Gaebler, R. Jakoby, W. Haase // *Applied Physics*. – 2013. – T. 113. – №. 24. – P. 244902.
137. Podgornov, F. V. Dynamics of nonlinear electrophoretic motion of dielectric microparticles in nematic liquid crystal/ F.V. Podgornov, A.V. Ryzhkova, W. Haase // *Molecular Liquids*. – 2018. – V. 267. – P. 345-352.
138. Lagerwall, S. T. Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals/ S. T. Lagerwall // *Ferroelectrics*. – 2004. – V. 301. – №. 1. – P. 15-45.
139. Kochowski, S. Description of the frequency behaviour of metal–SiO₂–GaAs structure characteristics by electrical equivalent circuit with constant phase element/ S. Kochowski, K. Nitsch // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 415. – №. 1-2. – P. 133-137.
140. Pan, W. Akaike's information criterion in generalized estimating equations/ W. Pan // *Biometrics*. – 2001. – V. 57. – №. 1. – P. 120-125.