

УДК 538.956:544.25:537.622(045)

**ВПЛИВ ОДНОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ НЕМАТИЧНОГО РІДКОГО КРИСТАЛА 6СНВТ****О. В. Ковальчук**, д-р фіз.-мат. наук, проф., **Ю. В. Беженар**, **В. Е. Вовк**, **А. О. Ксендзенко**

Національний авіаційний університет

akoval@iop.kiev.ua

Досліджено вплив немодифікованих та модифікованих групою COOH одностінних вуглецевих нанотрубок (НТ) концентрацією 0,02 мас. % на діелектричні властивості нематичного рідкого кристала 6СНВТ. Показано, що нанотрубки зменшують величину провідності, причому модифіковані НТ майже вдвічі більше, ніж немодифіковані. Наявність у рідкому кристалі такої ж кількості магнетиту, як і НТ, призводить до суттєвого збільшення (більше ніж на порядок) провідності та параметрів приелектродних процесів. Цей факт вказує, що провідність багатоконпонентних систем з різними типами наночастинок не можна оцінити на основі даних щодо впливу кожної з компонент за рахунок прояву колективних ефектів.

Ключові слова: нематичний рідкий кристал, одностінні вуглецеві нанотрубки, магнетит, діелектричні спектри, дійсна та уявна компоненти комплексної діелектричної проникності, провідність, об'ємні та приелектродні процеси.

Investigated was influence of the single-walled carbon nanotubes (NT) non-modified and modified with the group COOH with the concentration 0,02 wt. % on dielectric properties of nematic liquid crystal 6СНВТ. It was shown that nanotubes decrease the conductivity value, so the modified NT decrease it almost twice more than non-modified ones. Presence of the same amount of magnetite in liquid crystal, like the NT, results in substantial (more than one order) increase of conductivity and parameters of near-electrode processes. This fact indicate that it is impossible to estimate the conductivity of multicomponent systems with different types of nanoparticles being basis on information about influence of each component owing to manifestation of collective effects.

Keywords: nematic liquid crystal, one-wall carbon nanotubes, magnetite, dielectric spectrums, the real and imaginary components of complex dielectric permeability, conductivity, volumetric and near-electrode process.

Вступ

Як відомо вуглецеві нанотрубки, зокрема одностінні вуглецеві нанотрубки (ОСВНТ), за механічними властивостями переважають механічні властивості металевих виробів. Тому, беручи до уваги дані про меншу (порівняно з металами) густину нанотрубок, НТ розглядають як перспективні матеріали для створення, наприклад, космічного ліфта [1]. Крім механічної міцності, ОСВНТ мають високу провідність [2], їх можна розглядати як домішки для зміни провідності рідин.

Постановка проблеми

Серед різного типу рідин значний практичний та науковий інтерес викликають рідкі кристали (РК), на основі яких нині виготовляється переважна частина дисплеїв.

Експериментально було показано, що наявність у РК ОСВНТ призводить до зміни електрооптичних характеристик. Для роботи електрооптичних пристроїв важливо, щоб після введення домішок переважно збільшувалась анізотропія діелектричної проникності. Збільшення провідності суміші РК при введенні НТ не завжди є бажаним, оскільки внаслідок таких змін можуть виникати ефекти, зокрема електрогідродинамічний, які погіршуватимуть роботу електрооптичного пристрою.

Аналіз досліджень та публікацій

Інтерес до вивчення електрофізичних властивостей композитів РК та НТ постійно зростає [3–5]. Було показано, що дисперговані в рідкий кристал НТ можуть суттєво впливати на концентрацію і просторовий розподіл зарядів і тим самим визначати закономірності електрооптичного відгуку композиту [6; 7]. Крім того, аналіз концентраційної залежності провідності показав, що її можна описати на основі перколяційної теорії [3; 5; 8]. У наведених вище публікаціях використовували переважно багатостінні вуглецеві нанотрубки. Для таких НТ не завжди можна однозначно встановити характер їх провідності (металевий чи напівпровідниковий). Для ОСВНТ така проблема вирішується простіше.

При порівняно високих концентраціях наночастинок (більше десятих часток відсотка за масою) напрям змін електропровідності рідкого кристала при введенні ОСВНТ не завжди є прогнозованим, оскільки довгі (порівняно з молекулами РК) нанотрубки, осідаючи на поверхні електродів, можуть суттєво впливати на орієнтацію молекул РК. Щоб знизити до мінімуму такий ефект, дослідження впливу ОСВНТ на провідність РК бажано проводити при малих концентраціях наночастинок.

Мета

Мета роботи — дослідження впливу невеликої кількості ОСВНТ на діелектричні властивості нематичного рідкого кристала. Крім того, ефект впливу ОСВНТ на провідність РК перевіряли в умовах, коли в РК уже були наночастинки Fe_3O_4 . Це давало можливість встановити, наскільки вплив ОСВНТ на провідність РК залежить від наявності в ньому інших домішок.

Матеріали та методи досліджень

Як матрицю для досліджень використовували рідкий кристал 6СНВТ. Нанотрубки мали довжину 1000 нм та діаметр 10 нм. Використовували немодифіковані та модифіковані ОСВНТ. Модифікація відбувалась за рахунок «пришивання» хімічним способом груп COOH . До деяких зразків додавали наночастинки магнетиту (Fe_3O_4). У всіх сумішах масова частка концентрація кожного виду наночастинок становила 0,02 мас.%. До введення в РК наночастинки знаходились у толуолі. Їх концентрація у такому розчиннику дорівнювала 2 мас.%. Потім розчин наночастинок у толуолі змішували з рідким кристалом, далі шляхом нагрівання та ультразвукової обробки толуол із суміші видалявся за рахунок випаровування.

У цій роботі досліджено суміші чотирьох типів: рідкий кристал без нанотрубок (НТ0); рідкий кристал з немодифікованими нанотрубками (НТ1); рідкий кристал з модифікованими групами COOH нанотрубками (НТ1С) та рідкий кристал з немодифікованими нанотрубками і магнетитом (НТ1М). Усі розчини було виготовлено в

Інституті експериментальної фізики Словацької Академії наук.

Також використовували результати наших досліджень за впливом магнетиту на провідність 6СНВТ [9].

Суміш РК з наночастинками заповнювалась у комірки типу сандвіч, які складались з двох скляних пластинок, покритих провідним та прозорим у видимій ділянці оптичного спектра шаром окислів індію та олова (ІТО). Перед заповненням суміші вимірювалась ємність комірки і таким чином визначалась її товщина. Для досліджуваних зразків товщина становила 25 мкм. Планарна орієнтація рідкого кристала була забезпечена нанесенням на прозорі електроди (перед виготовленням комірки) шару поліаміду та натиранням його тканиною з оксамиту. Спостереження в поляризаційному мікроскопі показали, що наявність нанотрубок та магнетиту не впливає на гомогенність планарної орієнтації суміші.

Діелектричні властивості отриманих сандвіч-комірок досліджували в діапазоні частот 10^{-1} — 10^6 Гц за температури 293 К осцилоскопічним методом [10]. Амплітуда вимірювального сигналу трикутної форми дорівнювала 0,25 В.

Експериментальні результати

На рис. 1 наведено частотні залежності дійсної компоненти комплексної діелектричної проникності ϵ' для зразків: НТ0 (1), НТ1 (2), НТ1С (3) та НТ1М (4). З отриманих даних випливає, що за величиною впливу наночастинок на діелектричні властивості рідкого кристала весь спектр можна розділити на три ділянки – А, Б та В.

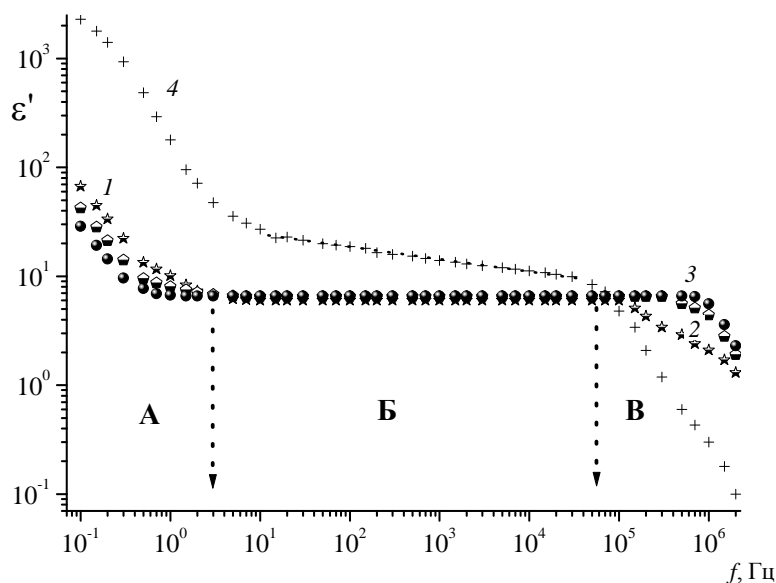


Рис. 1. Частотні залежності дійсної компоненти комплексної діелектричної проникності ϵ' для зразків: 1 — НТ0; 2 — НТ1; 3 — НТ1С; 4 — НТ1М (вертикальними стрілками позначено ділянки, що відповідають різним процесам; товщина зразків 25 мкм, температура 293 К)

Найменші зміни величини ε' РК під дією наночастинок спостерігаються для ділянки частот **Б**. Особливість даної ділянки полягає в тому, що величина ε' для більшості зразків не залежить від частоти f . Така залежність характерна для випадку, коли електричне поле в зразку однорідне, тобто прикладене до об'ємної частини зразка.

Із рис. 1 видно, що при введенні модифікованих та немодифікованих ОСВНТ величина ε' збільшується майже на 8 %. Це може бути пов'язано з тим, що поляризованість у НТ значно більша, ніж у молекул РК. Найбільші зміни величини ε' спостерігаються при введенні у рідкий кристал ОСВНТ та магнетиту (крива 4). У цьому випадку, як випливає з аналізу рис. 1, величина ε' залежить від частоти. Такий ефект є нетиповим для діелектричних рідин, зокрема РК, і потребує додаткових експериментів.

Ділянка **А**, як було показано в праці [11], зумовлена впливом приелектродних процесів. Для цієї ділянки частот електричне поле має забезпечити перенесення носіїв заряду через межу поділу електрод-суміш РК з наночастинками. Параметри такої ділянки можна знайти з аналізу частотних залежностей ε' та уявної компоненти комплексної діелектричної проникності ε'' .

На жаль, такі параметри за отриманими даними не вдалось отримати, оскільки вони описують тільки початок релаксаційного процесу.

В такому випадку оцінювання параметрів приелектродних процесів на основі аналізу релаксаційного процесу можна зробити із значними похибками.

Тому для оцінювання впливу наночастинок на параметри приелектродних процесів було взято величину діелектричної проникності при найменшій з досліджуваних частот (0,1 Гц). Ці дані для різних зразків наведено у таблиці.

Як і у випадку процесів, які відбуваються в об'ємі зразка, параметри приелектродних процесів найбільше змінюються при одночасному введенні ОСВНТ та магнетиту. У випадку, коли у РК вводили модифіковані і немодифіковані нанотрубки, зміни параметрів приелектродних ділянок були значно меншими. До сказаного вище слід додати, що зміна параметрів приелектродних процесів при введенні наночастинок є значно більша ніж параметрів об'ємної частини зразка.

Причини існування ділянки діелектричного спектра **В** та вплив на неї наночастинок найкраще встановити на основі аналізу частотної залежності ε'' (рис. 2).

Таблиця

Вплив нанотрубок та магнетиту на параметри приелектродних та об'ємних ділянок нематичного рідкого кристала 6СНВТ (товщина зразків 25 мкм, температура 293 К)

Зразок	$\varepsilon', f=0,1$ Гц	$\sigma_{AC}, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\tau, \text{мкс}$
НТ0	67	$1,7\cdot 10^{-9}$	$0,7\pm 0,2$
НТ1	42,4	$1,3\cdot 10^{-9}$	$0,11\pm 0,03$
НТ1С	28,8	$7,3\cdot 10^{-10}$	$0,10\pm 0,03$
НТ1М	2296	$2,2\cdot 10^{-8}$	$1,2\pm 0,3$
6СНВТ +0,02 мас.% Fe_3O_4 [9]		$3,4\cdot 10^{-9}$	

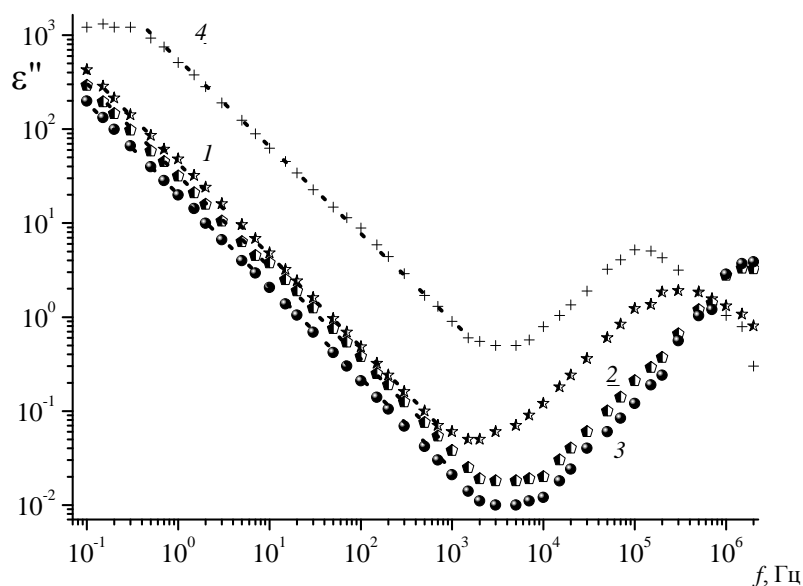


Рис. 2. Частотні залежності уявної компоненти комплексної діелектричної проникності ε'' для зразків: 1 — НТ0; 2 — НТ1; 3 — НТ1С; 4 — НТ1М (товщина зразків 25 мкм, температура 293 К)

Слід зауважити, що на відміну від залежностей $\varepsilon'(f)$ залежності $\varepsilon''(f)$ для всіх зразків подібні.

Перш ніж перейти до аналізу діелектричного спектра на ділянці **В**, проаналізуємо зміни, зумовлені впливом наночастинок для ділянки частот **Б**. Для цієї ділянки **Б**, як видно з рис. 2, характерним є лінійна залежність величини ε'' від частоти. Таке співвідношення між величинами ε'' та f виникає в тому випадку, коли опір зразка не залежить від частоти. Тому на ділянці частот **Б**, використовуючи співвідношення

$$\sigma_{AC} = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega, \quad (1)$$

де ε_0 — діелектрична стала; $\omega = 2\pi f$ — циклічна частота, можна оцінити величину провідності на змінному струмі. Отримані в результаті такої оцінки величини провідності наведені в таблиці.

Під час аналізу публікацій за впливом різного типу НТ на властивості РК було відмічено, що при певних концентраціях вони можуть значно збільшувати провідність суміші. Із таблиці випливає, що при концентраціях 0,02 мас.% відбувається зменшення провідності рідкого кристала. Причому модифіковані СООН-групами ОСВНТ зменшують провідність майже вдвічі більше, ніж немодифіковані НТ. Зменшення провідності РК при невеликих концентраціях НТ може бути зумовлене ефектом очищення рідкого кристала від різного типу домішок унаслідок їх адсорбції на поверхні НТ.

Із таблиці також випливає, що введення у рідкий кристал НТ та наночастинок магнетиту призводить до значного збільшення провідності (більше ніж у 20 разів).

У таблиці наведено дані роботи [9], де було проаналізовано вплив тільки магнетиту на провідність бСНБТ при практично такій самій концентрації наночастинок, яку було досліджено. Порівнювання всіх результатів дає підстави стверджувати, що різке збільшення провідності для зразків НТ1М є результатом колективної дії НТ та магнетиту. Окремо кожна з компонент значно менше змінює параметри матриці. Зауважимо, що наявність лише НТ призводить до зменшення провідності.

Релаксацийний процес, який спостерігається на ділянці діелектричного спектра **В** властивий для будь-яких полярних рідин і зумовлений переходом від дипольної та електронної поляризації (за менших частот) до суто електронної поляризації (за більших частот). Причиною такого ефекту є те, що молекули (а значить і їх дипольні моменти) не встигають повернутись під дією поля за час, близький до періоду змінного електричного поля. Переважно такий процес описується рівнянням Дебая [12].

Наші дослідження діелектричного спектра на ділянці **В** показали, що залежності $\varepsilon''(\varepsilon')$ (діаграми Коул-Коула) можна апроксимувати півколом. Таким чином, релаксацийний процес на ділянці діелектричного спектра можна описати рівнянням Дебая

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (2)$$

де ε^* — комплексна діелектрична проникність; ε_∞ та ε_s — величина діелектричної проникності при частотах $f = \infty$ та $f = 0$ Гц відповідно; τ — час діелектричної релаксації.

Із тих параметрів, які входять у співвідношення (1), найбільшу інформацію про діелектричний процес дає час діелектричної релаксації. Оцінені величини τ для досліджуваних зразків наведено у таблиці. Збільшення величини τ для зразка НТ1М відносно до чистого рідкого кристала (зразок НТ0) зрозуміло. Наявність великих за розмірами (відносно до молекул) наночастинок призводить до уповільнення процесу повороту диполів. Зменшення величини τ для зразків НТ1 та НТ1С однозначно пояснити на основі аналізу отриманих даних неможливо. З аналізу причин зміни провідності можна тільки передбачити, що час дипольної поляризації молекул РК зменшується за рахунок очищення бСНБТ за допомогою нанотрубок.

Висновки

Експериментально показано, що наявність у нематичному рідкому кристалі бСНБТ модифікованих та немодифікованих нанотрубок концентрацією 0,02 мас.% призводить до незначної зміни параметрів приелектродних процесів та параметрів об'ємної частини зразка. Більше того, такі наночастинки зменшують провідність суміші, причому НТ, модифіковані групою СООН, зменшують провідність удвічі більше, ніж немодифіковані НТ. Причиною такого ефекту може бути адсорбція домішок, які є у РК, і таким чином зменшення концентрації носіїв заряду. Зменшенням кількості домішок при введенні НТ можна також пояснити експериментально отримане зменшення часу дипольної поляризації для зразків з нанотрубками відносно до чистого рідкого кристала.

Наявність у рідкому кристалі НТ та магнетиту (концентрацією 0,02 мас.% кожна компонента) призводить до збільшення провідності майже у 20 разів і ще більше змінює параметри приелектродних процесів. При цьому слід зауважити, що кожна з компонент окремо значно менше змінює провідність РК, причому окремо взяті НТ навіть зменшують її. Отже, що для малих концентрацій

НТ досить важко передбачити, як буде змінюватись провідність матриці, оскільки деякі з домішок (у нашому випадку магнетит) можуть призводити до змін, які не можна передбачити на основі аналізу впливу кожної домішки окремо.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Bolonkin A. A.* Non-Rocket Space Launch and Flight / A. A. Bolonkin // House Elsevier, London. — 2005. — 485 p.
2. *Елецкий А. В.* Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А. В. Елецкий // УФН. — 2009. — 179. — 3. — С. 225—242.
3. *Lebovka N.* Phase transitions, intermolecular interactions and electrical conductivity behavior in carbon multiwalled nanotubes/nematic liquid crystal composites / N. Lebovka, T. Dadakova, L. Lysetskiy, O. Melezhyk, G. Puchkovska, T. Gavrilko, J. Baran, & M. Drozd // J. Mol. Struct. — 2008. — Vol. 877. — No 1—3. — P. 135—143.
4. *Lu S.-Y.* Carbon nanotube doped liquid crystal OCB cells: Dielectric and electro-optical properties. S.-Y. Lu, & L.-C. Chien // Digest of Technical Papers - SID International Symposium. — 2008. — Vol. 39. — No 3. — P. 1853—1856.
5. *Lee W.* Effects of carbon nanosolids on the electro-optical properties of a twisted nematic liquid-crystal host / W. Lee, Chun-Yu Wang, & Yu-Cheng Shih // Appl. Phys. Lett. — 2004. — Vol. 85. — No. 4. — P. 513—515.
6. *Koval'chuk A. V.* Dielectric studies of dispersions of carbon nanotubes in liquid crystals 5CB / A. Koval'chuk, L. Dolgov, O. Yaroshchuk // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2008. — Vol. 11. — P. 337—341.
7. *Huang C-Y.* Electrooptical Responses of Carbon Nanotube-Doped Liquid Crystal Devices / C-Y. Huang, C-Y Hu, H-C. Pan, K-Y. Lo // Jpn. J. Appl. Phys. — 2005. — Vol. 44. — No. 11. — P. 8077—8081.
8. *Goncharuk, A. I.* Aggregation, percolation and phase transitions in nematic liquid crystal EBBA doped with carbon nanotubes. / A. I. Goncharuk, N. I. Lebovka, L. N. Lisetski, S. S. Minenko // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2009. — Vol. 42. — 165411.
9. *Ковальчук О. В.* Діелектричні властивості планарно орієнтованого нематичного рідкого кристала з магнітними наночастинками / О. В. Ковальчук, О. П. Горницька // Наукоємні технології, 2010. — № 4. — С. 113—117.
10. *Twarowski A. J.* Depletion layer in organic films: Low frequency measurements in polycrystalline tetracene / A. J. Twarowski, A. C. Albrecht // J. Chem. Phys. 1979. — Vol. 20. — N 5. — P. 2255—2261.
11. *Koval'chuk A. V.* Relaxation processes and charge transport across liquid crystal-electrode interface / A. V. Koval'chuk // J. Phys.: Condensed Matter. — 2001. — V. 13, 24. — P. 10333—10345.
12. *Barsukov E.* Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / E. Barsukov, J. R. Macdonald. — New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2005. — 595 p.

Стаття надійшла до редакції 04.03.2011.