



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Altın Nanoparçacıklarla Katkılandırılan Nematik Sıvı Kristallerin İncelenmesi

Hasan ESKALEN^{a,*}, Şükrü ÖZĞAN^b

^a Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sütçü İmam Üniversitesi, 46100-K.Maraş-Türkiye

^b Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fak., 46100 K.Maraş-Türkiye

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: heskalen@gmail.com

ÖZET

Bu çalışmada E7 kodlu nematik sıvı kristal karışım altın nanoparçacıklar ile katkılandırılmıştır. Saf, %3 ve %12 altın nanoparçacıklar (ANP) ile katkılandırılan E7 nematik sıvı kristal karışımının elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Katkılandırılan ANP ile E7' nin eşik voltajının düştüğü, dielektrik anizotropisinin arttığı ve optik anizotropisini değiştirdiği gözlemlenmiştir. Bu özelliklerin değişmesiyle sıvı kristal numunenin elektro-optik özellikleri altın nanoparçacık katkılandırma ile iyileşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Altın Nanoparçacık, Sıvı Kristal, Optik geçirgenlik, Dielektrik anizotropi

Investigation of Gold Nanoparticles Doped Nematic Liquid Crystals

ABSTRACT

In this study, nematic liquid crystals mixture E7 was doped gold nanoparticles. Electrical and optical properties of pure, %3 and % 12 gold nanoparticle doped liquid crystals were investigated. It was observed that, the threshold voltage was decreased, dielectric anisotropy was increased and the phase retardation and birefringence were changed with doping gold nanoparticles. As a result of this finding electro-optical properties of liquid crystals is enhanced by gold nanoparticles.

Keywords: Gold nanoparticles; Liquid Crystal; Optical Transmittance; Dielectric strengths

I. GİRİŞ

SIVI kristaller, günümüzde televizyonlarda, bilgisayarda ve cep telefonlarında başlıca olmak üzere elektronik billboardlardan hologramlara kadar geniş bir uygulama alanı olan, araştırmacıların ve endüstriyel firmaların ilgisini çeken bir konudur. Yaklaşık olarak 30 yıl önce hesap makinelerinde ve saatlerde kullanılmaya başlanan sıvı kristaller, 2006 yılında 100 milyar dolar üzerinde endüstriden kendisine yer almakta ve teknolojideki önemi git gide artmaktadır [1]. Sıvı kristaller iki ya da daha fazla aromatik halka, yan zincir ve bağlantı grubundan oluşan organik moleküllerdir [2]. Sıvı Kristaller, Friedrich Reinitzer tarafından 1888 yılında keşfedilmiştir [3]. 1942' de Chatelain sıvı kristallerin cam hücreler arasında yönelimi sağlamak için cam tabakaların yüzeyini tek bir yön doğrultusunda yüzlerce defa kumaş bir bez parçası ile sürtmekten oluşan yeni bir yöntem geliştirdi [4]. Bir fizikçi ve elektronik mühendisi olan George H. Heilmeyer az miktardaki dikroik boyar maddeyi sıvı kristal içerisinde çözerek 1964 yılında sıvı kristal göstergelerin temellerini atmıştır [1].

Elektro-optik aletlerde kullanılan sıvı kristallerin belli başlı bazı özelliklerinin olması gerekir. İlk olarak geniş bir faz aralığına sahip olmalıdırlar [5-6]. Mesela arabalar için üretilen bir gösterge sıcaklığın -30 °C yakın olduğu bölgelerde ve de 50 °C bulan bölgelerde de çalışmalıdır. Dielektrik anizotropisinin yüksek olması gereken şartlardan bir başkasıdır [7]. Bunlara ilaveten elektro-optik aletlerde kullanılan sıvı kristaller yüksek optiksel anizotropiye de ihtiyaç duyarlar [6-7]. Son olarak anahtarlama zamanının (switching time) hızlı olması elektro-optik aletlerde kullanılan sıvı kristaller için gereken başlıca unsurlardandır [8].

Literatürde, sıvı kristallerin faz aralığını genişletmek için birçok çalışma yapılmıştır. Yeni sıvı kristaller sentezleyerek veya ötektik sıvı kristal karışımlar yaparak sıvı kristallerin faz aralığı büyütülebilir. Özgan ve ark. (2011) 4-octyl-4'-cyanobiphenyl ve 4-octyloxy-4'-cyanobiphenyl isimli sıvı kristalleri kullanarak faz aralıklarının genişlenmesi ilgili araştırma yapmışlardır[9]. Bunlara ek olarak sıvı kristallere katkılanırlan maddelerde bazen nematik faz aralığını artırmakta [6] bazen de sıvı kristallerin eşik voltajı, optik anizotropi ve dielektrik anizotropi gibi parametrelerini değiştirmektedir. Sıvı kristallere katkılanırlan için kullanılan başlıca katkılandırma maddeleri boyar maddeler ve nanoparçacıklardır.

BKS/B07 isimli nematik sıvı kristali Anthraquinone Dye ve Rhodamine B Dye isimli iki farklı boyar madde ile katkılandırmışlardır, ışık geçirgenliğinin önemli bir şekilde artmasıyla beraber dielektrik sabitinin ve kaybının da boyar maddeler ile arttığı gözlemlenmiştir [10]. Kaya (2010), hancı yolcu tipi sıvı kristal göstergeler üzerine yaptığı çalışmada E8 ve iki farklı nematik sıvı kristali üç farklı boyar madde ile katkılandırmış ve bu sıvı kristal karışıma karbon nanotüp eklediğinde düzen parametresinin arttığı gözlemlenmiştir [11].

Yoshida ve ark., (2010), 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl isimli sıvı kristale Sputter Depositing (SP) tekniği ile altın nanoparçacıklar katkılandırılarak, faz geçiş sıcaklığındaki değişmeyi ise SP süresine bağlı olarak değiştirdiğini ve eşik voltajının katkılandırılan numuneler için yaklaşık olarak % 10 azaldığını buluyorlar [12]. Sıvı kristaller üzerindeki photorefractive etkiyi araştırmak için yapılan bir çalışmada saçılma verimliliğini (diffraction efficiency' yi) artırmak için sıvı kristalleri çubuk şeklindeki çinko oksit nanoparçacıklar ile katkılandırmışlardır [13]. Jiang ve Toshima (2009) sıvı kristallere nanoparçacık katkılandırmak için alco-sol yöntemi ile ortalama boyutu, 1.2 nm standart sapma miktarı ile 3.6 nm olan çinko oksit nanoparçacıklar üretmişlerdir. Bu çalışma çinko oksit nanoparçacıkların sıvı kristallerin içerisinde dağılmasıyla ilgili yapılan ve harekete geçiren (driving) voltajın düşürülmesi ile sonuçlanan ilk çalışma olarak gösterilmektedir. Katkılandırılan çinko oksit nanoparçacıklar

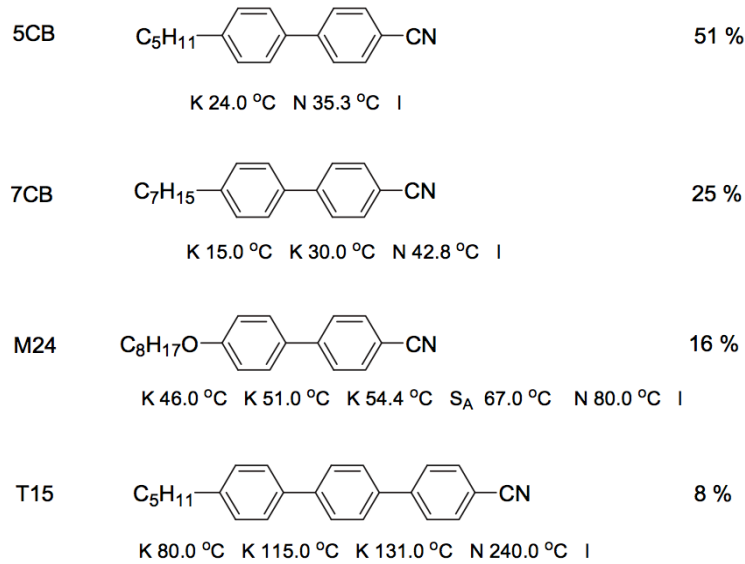
harekete geçiren voltajı yaklaşık olarak % 30 düşürdüğünü ve de % 1 ZnO ile dop edilen numune saf numunenin eşit voltajına göre yaklaşık olarak % 50 oranında düşürdüğünü bulmuşlardır. Harekete geçiren voltajın azalması sıvı kristalleri kullanan elektro optik aletlerin daha az enerji harcamasını yani enerji tasarrufu yapan sıvı kristal gösterge sistemlerinin gelecek ihtiyaçlarını karşılayabileceği çıkarımını yapmışlardır [14].

Bu çalışmada E7 kodlu ötektik nematik sıvı kristal karışım saf, %3, %12 oranlarında altın nanoparçacıklar ile katkılandırılmıştır. Literatürde bilindiği kadarı ile belirtilen özelliklere sahip altın nanoparçacıkların E7 karışımına katkılandırılmasına rastlanmamıştır. Altın nanoparçacıkların E7 nematik sıvı kristal karışımının elektriksel ve optiksel özelliklerini üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

II. DENEY

A. MATERYALLER

Deneyel çalışmada sıvı kristal olarak, yüksek dielektrik ve optik anizotropiye sahip dört sıvı kristalin ötektik karışımından oluşan E7 kullanılmıştır. E7 Synthron Chemical (Almanya) firmasından temin edilmiş olup olduğu gibi kullanılmıştır. Bu karışımın birleşenleri Şekil 1’ de görülmektedir. Nanoparçacık olarak kırmızımsı renge sahip, yaklaşık olarak 10 nm ortalama büyüklüğe olan, su içerisinde kolloidal parçacıklar olarak bulunan ve Sigma-Aldrich (Almanya) temin edilen altın nanoparçacıklar kullanılmıştır. Altın nanoparçacıklar ultrasonik banyo ve manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Daha sonra belirli oranlarda sıvı kristaller ile katkılandırılmıştır. Altın nanoparçacıkların içerisinde bulunduğu suyun buharlaşması için 65 °C ultrasonik banyo ile karışım işlemine tabi tutulmuş ve her 10 saatde bir 12 saat ara ile toplam 30 saat boyunca 75 °C sıcaklıkta fırınlanmıştır.



Şekil 1. Deneyde kullanılan E7 nematik sıvı kristal karışımın kimyasal birleşenleri.

Kolloidal halde bulunan altın nanoparçacıkların sıcaklık etkisi ile içerisinde bulunduğu çözücülerin buharlaştırılması ile sadece altın ve sıvı kristal kalması amaçlanmıştır. Bu sıcaklıkta sıvı kristal

nematik fazdan izotropik faza geçmiş olurlar ve izotropik faz soğutulduğu zaman sıvı kristaller tekrar nematik faza geçer. Faz değişimleri fiziksel özellikleri değiştirmektedir ve geri dönüşümlüdürler, sıvı kristaller eski fazına geldiğinde aynı özellikleri tekrar gösterir. E7 nematik karışımı bu işlemler sonucunda saf, %3 ve %12 orana sahip olan sıvı kristal altın nanoparçacık karışımları oluşturulmuştur. Altın nanoparçacık katkılı ve saf E7 nematik sıvı kristali 75 °C kadar ısıtıldıktan sonra, Intec Inc (ABD) firmasından temin edilen, 8 μm kalınlığındaki planer yönelime sahip Indium Kalay Oksit (ITO) hücrelere kapilarite etkisi ile doldurulmuştur.

B. METOT

B.1 Elektriksel Özellikleri

Paralel plakalar arasında kalan bir maddenin sığası aşağıdaki eşitlik ile verilir,

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r (A/d) \quad (1)$$

Burada C sığa, ϵ_0 boşluğun elektriksel geçirgenliği, ϵ_r malzemenin elektrik geçirgenliği, A plakalar yüzey alanı ve d ise plakalar arasındaki uzaklık olarak adlandırılır. Elektrik geçirgenliğinin paralel ve dik birleşenleri arasındaki fark ise dielektrik anizotropi olarak adlandırılır ve şöyle ifade edilir;

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad (2)$$

Burada $\Delta\epsilon$ dielektrik anizotropi, ϵ_{\parallel} ve ϵ_{\perp} ise sırasıyla dielektrik sabitinin paralel ve dik birleşenleridir. Bu çalışmada saf ve katkılı sıvı kristallerin elektriksel özellikleri 100 Hz frekansta uygulanan voltaja bağlı olarak HP 4192A empedans analizörü ile incelenmiştir.

B.2 Optik Özellikleri

Kırıcılık indisi sıvı kristaller için önemli parametrelerden bir başkasıdır. Çift Kırıcılık; optik anizotropi; (birefringence) sıradan ve sıra dışı ışınlar arasındaki fark olarak tanımlanabilir.

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (3)$$

Burada Δn , optik anizotropiyi, n_{\parallel} ve n_{\perp} sıvı kristallerin yönelimlerine dik ve paralel olan kırıcılık indisleri olarak tanımlanır. Çift kırıcılık ile toplam faz farkı ile arasındaki ilişki,

$$\delta\Phi = (2\pi / \lambda) \Delta n d \quad (4)$$

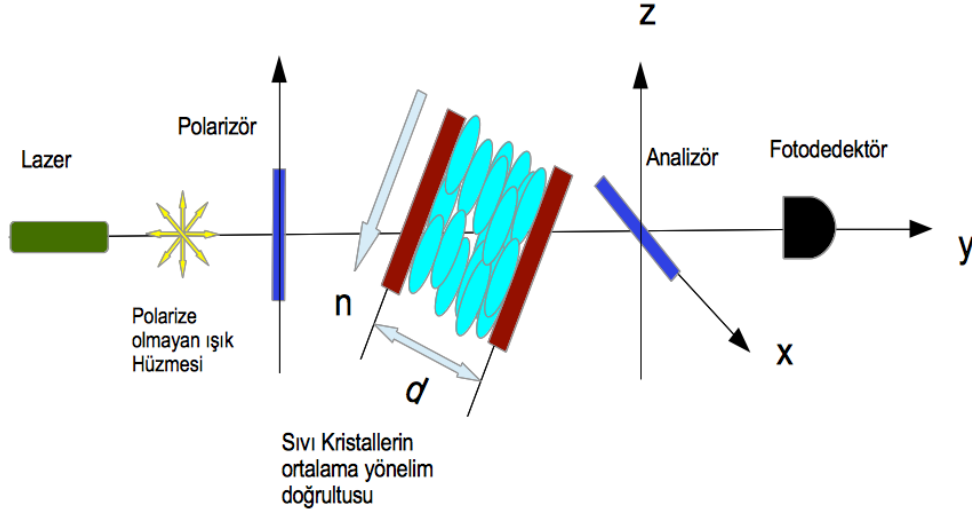
denklemini ile verilir. Burada $\delta\Phi$ toplam faz farkını, λ kullanılan lazer ışığının dalga boyunu temsil eder. Voltaja bağlı optik geçirgenlik,

$$I = I_0 \sin^2 2\psi (1 - \cos \delta\Phi) / 2 \quad (5)$$

ile gösterilir. I sıvı kristal hücre içerisinden geçen ışığın şiddetini, I_0 ışığın hücreden geçmeden önceki şiddetini, ψ polarizör ile analizör arasındaki açığı ifade eder.

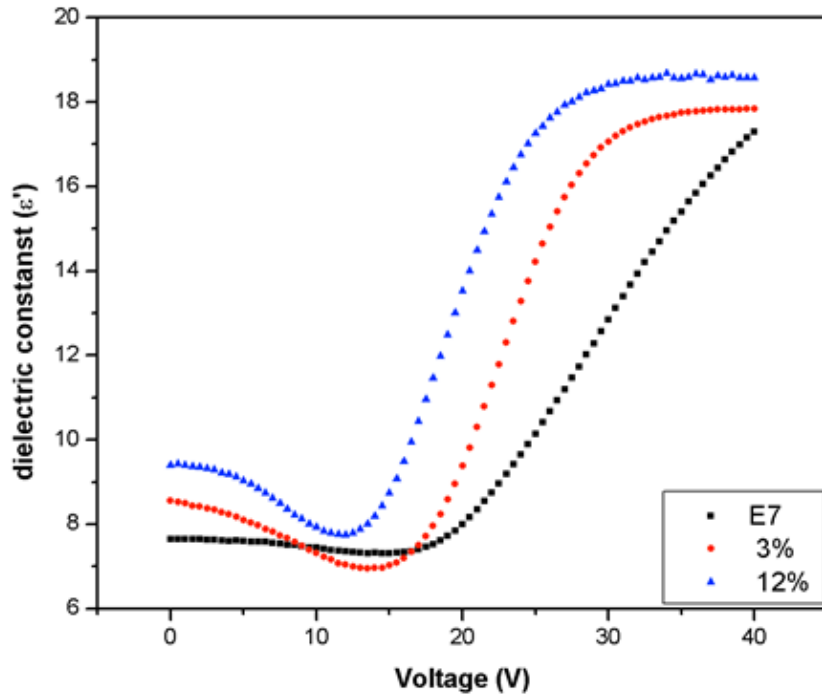
Optik geçirgenlik deneyinin şeması Şekil 2' de gösterilmektedir. Deneyde 514 nm boyunda lazer ışın kaynağı, sırasıyla polarizör (ışık kutuplayıcı), sıvı kristal hücre, analizör, mekanik modülatör ve fotodetektörden geçmektedir. Polarizör ile analizör birbirlerine göre dik açı konumundadır ve sıvı kristal hücre bunlarla 45° açı yapacak şekilde yerleştirilmiştir.

$$\delta\Phi = \cos^{-1} \left[1 - \frac{2I}{I_{\max}} \right] + 2n\pi \quad (6)$$



Şekil 2. Optik deney şeması

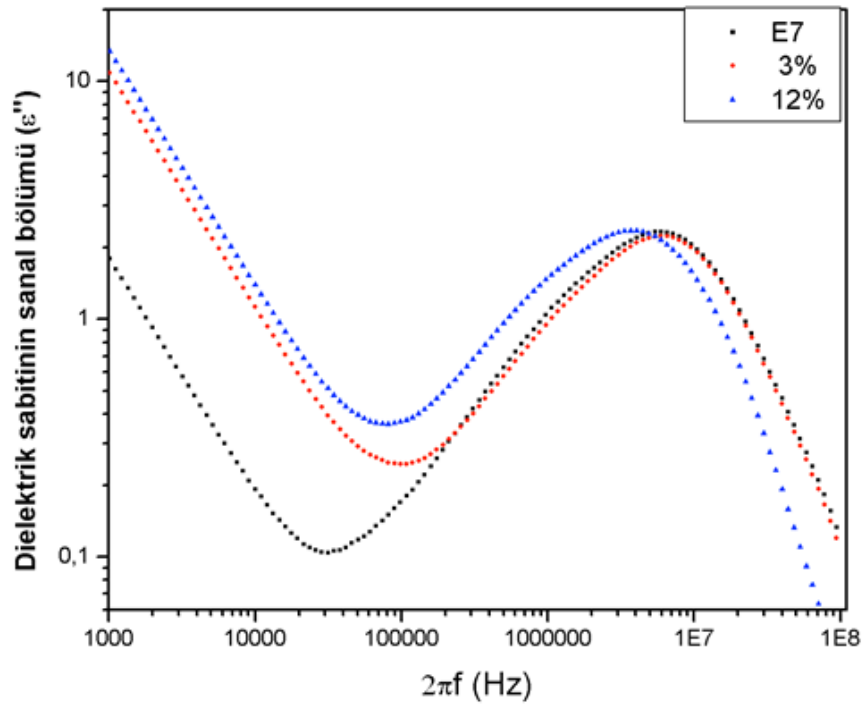
Eşitlik 6 sıvı kristallerin Şekil 3' deki deney düzeneğinde optik geçirgenliklerini bulmak için kullanılır [15]. Burada I verilen voltaj değerindeki ışık geçirgenliğini ifade ederken, I_{\max} maximum ışık geçirgenliğini, n ise ifade deki salınım miktarını ifade etmektedir. Uygulanan voltaj değeri arttıkça n değeri azalmaktadır. $2.3 < V < 8$, voltaj aralığında n 'in değeri 0 , $1.4 < n < 2.3$ voltaj aralığında n 'in değeri 1 , $0.9 < n < 1.4$ voltaj aralığında n 'in değeri 2 , $0 < n < 0.9$ voltaj aralığında n 'in değeri 3 dür. Örneğin saf E7 nematik sıvı kristal karışımın 0 volt değerindeki ışık geçirgenliği 3650 a.u. ve sistemin maximum ışık geçirgenliği, I_{\max} , 4430 a.u. , n değeri ise 3 dür. Bu durumda sıfır voltaj değerindeki faz farkı 21.124 rad. olarak bulunur. Eğer kullanılan lazer ışığının dalga boyu ve sıvı kristal hücrenin kalınlığı biliniyorsa Eşiklik 4' den yararlanılarak da çift kırıcılık değeri hesaplanabilir.



Şekil 3. Dielektrik sabitinin real bölümünün voltaja bağlı değişimi

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

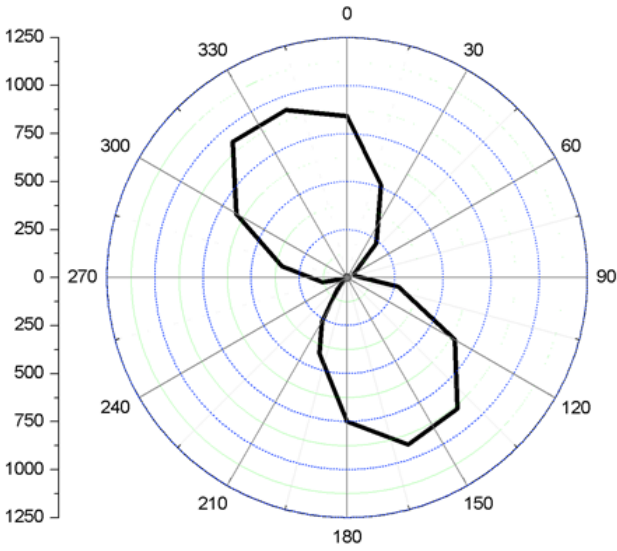
Dielektrik sabitinin real kısmının voltaja göre değişimi Şekil 3 de görülmektedir. Saf E7 nematik sıvı kristali için dielektrik değeri 20 V civarında başlar iken ANP katkılandırılması ile beraber bu voltaj değeri düşmeye başlamıştır. % 3 oranında bu oran 18.5 V civarına düşerken %12 ANP katkılandırma ile 14 V'a düşmüştür. Bu grafikten sıvı kristallerin eşik voltajlarını görmemizin yanı sıra dielektrik anizotropileri de görülmektedir. Düşük voltaj değerlerinde dielektrik sabitinin paralel birleşeni, yüksek voltajlarda ise dielektrik sabitinin dik birleşeni elde edilir. ANP katkılandırma ile dielektrik anizotropi artmaktadır. Eşik voltajı, dielektrik sabitinin % 10 arttığı değere göre hesaplanır. Sıvı kristaller voltaj uygulanmadan önce Şekil 3 de de gösterildiği gibi directör yani \mathbf{n} doğrultusunda iken voltaj uygulanmaya başlayınca sıvı kristaller elektrik alanının etkisi altında kalmaya başlarlar ve sıvı kristal moleküller uygulanan elektrik alanının büyüklüğü ile doğru orantılı olarak elektrik alanı doğrultusunda yönelmeye başlarlar. Buna sıvı kristallerin homojen yönelimden heterojen yönelime geçmesi denir.



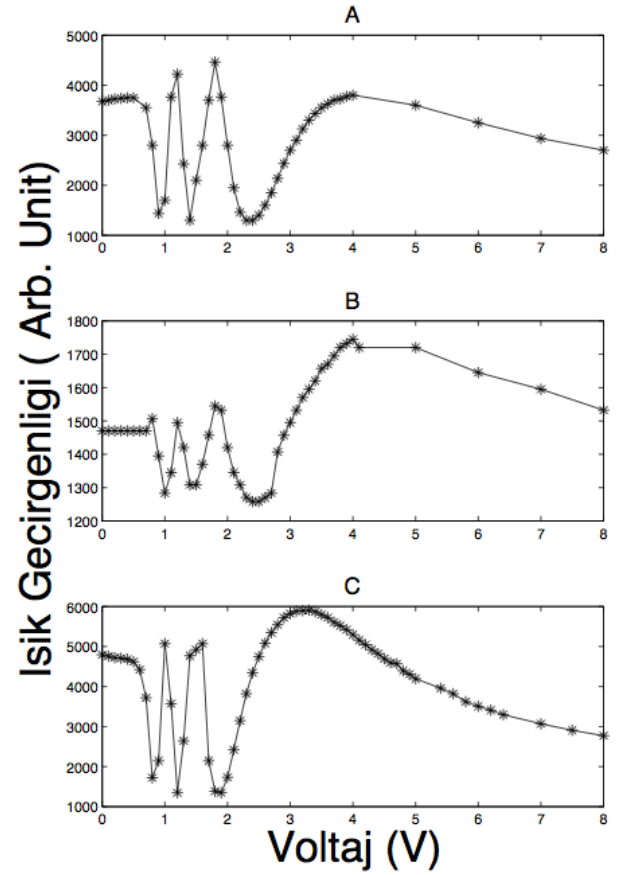
Şekil 4. Dielektrik sabitinin sanal bölümünün frekansa bağlı değişimi

Dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı değişimi Şekil 4' de incelendi. Şekil 4' den de görüldüğü gibi Saf E7 ile %3 ANP katkılandırılan numunelerin yüksek frekansta değerleri birbirine çok yakındır. % 12 ANP ile katkılandırılan numunenin kritik frekansı (f_c) düşürdüğü görülmektedir. Rahatlama zamanı ise $1/f_c$ olduğu için % 12 ANP katkılandırma ile rahatlama zamanı artmıştır.

Işık şiddetinin açıya göre değişimi Şekil 5 de gösterilmektedir. Lazer ışını polarizörden geçtikten sonra sıvı kristal hücrenin içerisinden daha sonra analizörden geçerek fotodedektöre ulaşmaktadır. Analizör sabit durur iken polarizörün 0° den 360° ye kadar değişimi ile ışık şiddetindeki değişim Şekil 5 de gösterilmektedir. Burada polarizör ve analizör arasındaki açıya bağlı olarak 360° açı değişiminde ışık şiddeti iki noktada en yüksek değerine ulaşır. Bu noktalardan biri $330^\circ - 0^\circ$ arasında ikincisi $150^\circ - 180^\circ$ arasındadır. İki noktada (polarizör ile analizörün birbirine dik olduğu) minimum şiddete düşmektedir. Şekil 6 da E7, %3 ve %12 ANP katkılı sıvı kristallerin voltaja bağlı optik geçirgenliklerini gösterilmektedir. Uygulanan voltaj değeri arttıkça maximum ve minimum noktalara gelerek salınım yapmakta yani Eşitlik 5' in tek ve çift katları haline karşılık gelir.



Şekil 5. Işık şiddetinin polarizör ile analizör arasındaki açığa bağlı değişimi



Şekil 6. Işık şiddetinin polarizör ile analizör arasındaki açığa bağlı değişimi, A, B, C sırası ile saf E7, %3 ANP katkılanmış E7 ve %12 ANP katkılanmış E7'yi simgeler

IV. SONUÇ

Bu çalışmada sonuç olarak E7 sıvı kristali karışımı altın nanoparçacıklara % 0, % 3, % 12 oranlarında katkılanmıştır. Altın nanoparçacıkların (ANP) E7 nematik sıvı kristal karışımının eşik voltajını 20 V civarından 14 V a kadar yaklaşık % 30 oranında düşürdüğü, dielektrik anizotropisini artırdığı gözlemlenmiştir. Sıvı kristalleri kullanan elektro-optik aletler yüksek dielektrik ve optik anizotropi, ve düşük eşik voltajına ihtiyaç duyarlar. Altın nanoparçacık katkılama ile elde edilen sonuçlar bu bağlamda sıvı kristallerin özelliklerini olumlu etki yapmakta ve endüstriyel olarak kullanılabilir potansiyelini taşımaktadır. E7 sıvı kristalinin elektro-optik özelliklerinde kısmi bir iyileşme elde edilmiştir. Eşik voltajını düşürdüğü için de daha az enerji tüketerek, enerji tasarrufu sağlanabilir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2012/2-2YLS)

V. KAYNAKLAR

[1] J.A., Castellano *American Scientist*, **94**, (2006) 438-445

- [2] Iam-Choon Khoo. “Liquid Crystals” 2nd edition Wiley Interscience, NJ, USA, 2007.
- [3] Singh, Shri. “Liquid Crystals: Fundamentals” World Scientific Publishing Singapore, 2002.
- [4] Citation Classic – Thin-Film Surface Orientation For Liquid-Crystals Cc/Eng Tech Appl SCI (50): 26-26 1985. Original Paper : “Janning J L. Thin film surface orientation for liquid crystals”, Appl. Phys. Lett. 21, 173-4, 1972.
- [5] Iam-Choon Khoo, Shin-Tson Wu. “Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals”, World Scientific Publishing Singapore, 1993.
- [6] K. K., Vardanyan, D. R., Walton, D.M. Bubb *Liquid Crystals*, **38** (2011) 1279-1287
- [7] K. K. Vardanyan, E. D. Palazzo, R. D. Walton *Liquid Crystals*, **38** (2011) 709-715
- [8] K. K. Vardanyan, D. R., Walton, D.M, D. M. Sita, I. S. Gurfinkiel *Liquid Crystals*, **39** (2012) 595- 605
- [9] S. Ozgan, M. Okumus, *Braz J Phys* **41** (2011)118–122
- [10] R., Manohar, S., Manohar, V. S, Chandel. *Material Sciences and Application*, **2**, (2011) 839-847
- [11] N, Kaya *Liquid Crystals* **38**, (2010) 1-7
- [12] H., Yoshida, K., Kawamoto, H., Kuba, T., Tsuda, , A., Fuji, S. Kuwabata, M. Ozaki, *Advanced Materials* **22**, (2010) 622-626
- [13] Y., Guo, Y., Chen, Y., Xiang, S., Qu, Z. Wang, *Applied Optics* **50** (2011) 1101-1104
- [14] H., Jiang, , N., Toshima *Chemistry Letters* **38**, (2009) 566-567
- [15] M. B. Jalil *Liquid crystal experiment for undergraduate engineering students*. In Education and Training in Optics and Photonics. *Optical Society of America* (2003).