DESIGN AND DEVELOPMENT OF POLYMER ALTERED LIQUID CRYSTAL FOR ELECTRO-OPTIC AND THERMOELECTRIC APPLICATIONS

ASHA KUMARI

DEPARTMENT OF PHYSICS
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
JULY 2023

DESIGN AND DEVELOPMENT OF POLYMER ALTERED LIQUID CRYSTAL FOR ELECTRO-OPTIC AND THERMOELECTRIC APPLICATIONS

by

ASHA KUMARI

Department of Physics

Submitted
in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy
to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JULY 2023

Dedicated to my Parents

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled, **"Design and Development of Polymer Altered Liquid Crystal for Electro-optic and Thermoelectric Applications"**, being submitted by **Ms. Asha Kumari** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** is a record of bonafide research work carried out by her. She has worked under my supervision and guidance and has fulfilled the requirements for the submission of this thesis, which to the best of my knowledge has reached the requisite standard.

The contents contained in this thesis have not been submitted in part or in full to any other university or institute for the award of any degree or diploma.

Prof. Aloka Sinha

Department of Physics

Indian Institute of Technology Delhi

Hauz Khas, New Delhi-110016

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to thank every person who has played a pivotal role in my research so far and helped me directly or indirectly to shape this thesis. First and foremost, I am deeply indebted to my supervisor Prof. Aloka Sinha who introduced me to the fascinating world of liquid crystals. Her continuous support, encouragement, and motivation have been instrumental in successfully completing this thesis. She allowed me to pursue my research interests and was always available for help or discussion. Throughout the years, she has provided me with wise counsel, sound advice, and many superior ideas, which turned out to be an exciting and rewarding learning experience. She has helped me to develop myself as a professional researcher and shaped me to become a better human being. Her optimism, kindness, and support through every thick and thin have helped me overcome all the uncertainties in my research journey so far. My appreciation for her cannot be enough; still, I would like to thank you, Madam, for being there and believing in my abilities.

I would like to thank my research committee members, Prof. Dalip Singh Mehta (Dept. of Physics, IIT Delhi), Prof. Kedar B. Khare (Dept. of Physics, IIT Delhi), and Prof. V. Haridas (Dept. of Chemistry, IIT Delhi), who devoted their precious time during research progress meetings. I am thankful to them for providing their valuable insights, suggestions, and constant encouragement regarding research work during the entire period.

I gratefully acknowledge our scientific collaborators, with whom I have had the opportunity and privilege to work. I am grateful to Prof. V. Haridas, Dr. Sameer Dhawan, Mr. Hanuman Singh, and Mr. Surya Kant Bhardwaj of the Dept. of Chemistry, IIT Delhi, for providing the pseudopeptidic polymer compounds and for the valuable and in-depth discussions on the collaborative work. Prof. Bodh Raj Mehta for providing the thermoelectric characterization setups, and Mr. Abhishek Ghosh (Dept. of Physics, IIT Delhi) for discussions on the collaborative work.

I would like to acknowledge the central research facility (CRF), the nanoscale research facility (NRF), the Physics Department, IIT Delhi, and the Chemistry Department, IIT Delhi for providing me with the research facilities. University grant commission (UGC) is gratefully acknowledged for providing Ph.D. research fellowship during this tenure. I also acknowledge IIT Delhi and UGC, India, for the financial support to attend various conferences and workshops in India and abroad. I express my sincere thanks to the faculty and the staff members of the Physics department, IIT Delhi, for their cooperative and supportive attitude and for being of great help.

I wish to express my sincere thanks and warm regards to my lab mates and colleagues, Dr. Mukesh Sharma, Dr. Pradeep Kumar, Dr. Amina Nafees, Dr. Sourav Patranabish, Dr. Susanta Chakraborty, Mr. Ashutosh Mohan, Ms. Aysha Rani, Mr. Rahul Panchal, Ms. Shilpi Bose, Mr. Vaibhav Sharma, Mr. Rishikesh Kushawaha, Mr. Deepak Verma, Mr. Dhananjoy Mandal, Mr. Harish Khan, Mr. Kaustav Jit Bora, Mr. Debashish Bagh, Mr. Ram Ashish Yadav, Ms. Akriti, Mr. Aman and Mr. Deepak Kararwal. Their unconditional help and support in both experimental and non-experimental works have helped me greatly in achieving completion of this thesis.

I am grateful to all my friends from IIT Delhi, Dr. Madan Sharma, Ms. Priya Deshwal, Ms. Hemlata Panghal, Mr. Abhishek Ghosh, Mr. Hemant Sharma, Mr. Sandeep Kumar, Ms. Neetesh Dhakar, Ms. Deepika Poonia, Mr. Arjun Yadav, Mrs. Mamta Yadav, and many others for their help, motivation, and precious company during the time away from the lab.

A section in the acknowledgement is incomplete without paying tribute to my loving parents Mrs. Rajbala Devi and Mr. Surinder Singh, and my loving brother Mr. Promod Kumar. Your unconditional support, care and sacrifice have helped me reach where I am today. Despite all the difficult circumstances and responsibilities, you have always fostered my needs, fueled my motivation, and never lost faith in me. This thesis belongs as much to them as it is to me.

Asha Kumari

ABSTRACT

Liquid crystals (LCs) can be exploited in various technological applications, including the display industry, telecommunications, biology, and optical technology. These modern uses demand distinctive LC materials with exotic properties. New liquid crystalline materials with superior properties are needed to meet the needs of the existing industry. Due to the difficulty of synthesizing novel liquid crystalline materials with improved features, composites of LC and polymer (LCPCs) have been suggested as an alternate method to enhance the various properties of LCs, with the added benefit of better mechanical strength and flexibility. LCPCs have diverse applications, such as privacy windows, optical and electro-optical devices, optical filters, switchable THz devices, energy harvesting devices, and chemical and biosensors.

Polymers can alter LCs properties by making a continuous polymer matrix with droplets of LCs in it or by creating a bicontinuous system of a polymer network that is spread out in an LCs host phase. These soft matter systems include polymer dispersed liquid crystals (PDLCs), polymer-filled liquid crystals (PFLCs), polymer self-assembly filled liquid crystals (PSALCs), and polymer-stabilized liquid crystals (PSLCs). We have investigated various physical properties of LCPCs to better understand the interactions among polymerization conditions, polymer morphology, and electro-optic behavior and utilized these systems and materials to fabricate LCs-based electro-optic and optical devices. Towards the end of the thesis, thermoelectric energy harvesting application has been explored by using a composite of nematic LC material in combination with carbon nanotubes (CNTs) and polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer matrix, and the potential application of LCs-based thermoelectric generator for wearable electronics and flexible devices is demonstrated.

The first two chapters of the thesis cover the fundamental concepts and properties of LCs, polymers, and thermoelectricity, as well as the experimental methods and techniques used in the research. Chapter 3 presents the effect of barium titanate ($BaTiO_3$) nanoparticles on the performance of epoxy-resin-based PDLC devices. The study shows that adding $BaTiO_3$ nanoparticles enhances the device performance by decreasing the threshold voltage, saturation voltage, and rise time while increasing the contrast ratio and UV-visible absorption spectrum.

Chapter 4 describes the use of bottlebrush polymers in biomedical engineering and electro-optic applications. By varying the concentrations of polymer, LC, and solvent in the composite, an array of submicron to micron-sized structures, including porous networks, particles, spheres, aggregates, and vesicles, are formed from the LC-bottlebrush polymer composite.

Additionally, the research demonstrates the construction of light-scattering switches from polymer microsphere-filled liquid crystals (PFLCs) utilizing pseudopeptidic bottlebrush polymers. The influence of a polymer's degree of polymerization on the electro-optic characteristics of PFLC is examined for the first time. Microsphere size, transmittance, contrast ratio, necessary operating voltage, memory effect, and switching speed vary significantly depending on the dopant polymer units in PFLCs. Overall, we proved that a polymer's chain length substantially impacts the performance of PFLC devices.

Chapter 5 investigates the impact of the degree of polymerization on the physical properties of PSLCs. The self-assembly network's structure in PSLCs is controlled by the component polymer, which affects its electrical, dielectric, optical, and electro-optical characteristics. Varying the molecular weight of the doped polymer units results in significant improvements in conductivity, dielectric anisotropy, current, response time, and phase transition temperature.

Chapter 6 examines the effect of pseudopeptidic bottlebrush polymer moieties on the LC director arrangements in droplets. Aromatic and aliphatic appendages are combined with 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) LC, and the phenyl group favors radial formation, while repulsion between 5CB and aliphatic groups drives molecular alignment, resulting in a bipolar droplet arrangement. The study also shows the effect of different pendant groups on the prepared PDLC sample's surface properties and free energy components.

Chapter 7 describes the development of flexible films for thermoelectric generators by doping LCs in carbon nanotubes (CNTs)/polymer composites. This approach simultaneously improves the Seebeck coefficients and electrical conductivity of polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)-based composites, resulting in superior thermoelectric potential. LC-based SWCNT/PVDF composites provide a new pathway for creating flexible thermoelectric devices to power wearable electronics. In chapter 8, we briefly discuss the potential uses of LCPCs for flexible devices, beam steering, sensors, drug delivery, tissue engineering, thermoelectric energy harvesting devices and holographic displays. The findings of the thesis provide myriad possibilities for fabricating LCPC-based efficient electro-optic and thermoelectric devices.

सार

लिक्विड क्रिस्टल्स (LCs) कई तकनीकी अनुप्रयोगों में उपयोग किए जा सकते हैं, जिसमें डिस्प्ले उद्योग, दूरसंचार, जीवविज्ञान और ऑप्टिकल टेक्नोलॉजी शामिल हैं। ये आधुनिक उपयोग मौजूदा उद्योग की आवश्यकताओं को पूरा करने के लिए विभिन्न विशिष्ट LC सामग्रियों की मांग करते हैं। उन्नत विशेषताओं वाली नई लिक्विड क्रिस्टल वाली सामग्री का निर्माण करने की कठिनाई के कारण, एलसीपीसी (LCPCs) के संयुक्त रूपों का सुझाव दिया गया है, जो एलसी की विभिन्न गुणवत्ताओं को बढ़ाने के लिए एक विकल्प प्रदान करते हैं, जिसमें मैकेनिकल मजबूती और लचीलापन अधिक होता है। एलसीपीसी का उपयोग गोपनीय खिड़कियों, ऑप्टिकल और इलेक्ट्रो-ऑप्टिकल उपकरण, ऑप्टिकल फिल्टर, स्विचेबल टीएचजेडी उपकरण, ऊर्जा हार्वेस्टिंग उपकरण और रासायनिक और बायोसेंसर जैसे विभिन्न उपयोगों में किया जाता है।

पॉलिमर LCs की गुणवत्ता को संशोधित कर सकते हैं, इसे एक निरंतर पॉलिमर मैट्रिक्स बनाकर जिसमें LCs की बूंदें होती हैं, या एक पॉलिमर नेटवर्क के बाईकॉन्टिन्यूस सिस्टम को फैलाकर LCs होस्ट फेज में बिखराया जाता है। इनमे सॉफ्ट मैटर सिस्टम पॉलिमर बिखराया तरल क्रिस्टल (PDLCs), पॉलिमर भरे तरल क्रिस्टल (PFLCs), पॉलिमर स्व-संगठन भरे तरल क्रिस्टल (PSALCs) और पॉलिमर स्थिरित तरल क्रिस्टल (PSLCs) शामिल हैं। हमने पॉलिमरीकरण शर्तों, पॉलिमर मॉर्फोलॉजी और इलेक्ट्रो-ऑप्टिक व्यवहार के बीच इंटरैक्शन को बेहतर समझने के लिए LCPCs के विभिन्न भौतिक गुणों का अध्ययन किया है और इन सिस्टम और सामग्रियों का उपयोग LC आधारित इलेक्ट्रो-ऑप्टिक और ऑप्टिकल उपकरणों के निर्माण के लिए किया गया है। थीसिस के अंत तक, नेमैटिक LC सामग्री का एक संयोजन का उपयोग करके कार्बन नैनोट्यूब (CNTs) और पॉलिविनाइलिडीन फ्लोराइड (PVDF) पॉलिमर मैट्रिक्स के साथ थर्मोइलेक्ट्रिक ऊर्जा हार्वेस्टिंग एप्लिकेशन का अध्ययन किया गया है, और LC आधारित थर्मोइलेक्ट्रिक जनरेटर के वियरेबल इलेक्ट्रॉनिक्स और फ्लेक्सिबल डिवाइस के लिए संभावित अनुप्रयोग दर्शाया गया है।

थीसिस के पहले दो अध्याय में LC, पॉलिमर और थर्मोइलेक्ट्रिसिटी के मौलिक अवधारणाओं और गुणों, साथ ही अनुसंधान में उपयोग की गई प्रायोगिक विधियों और तकनीकों का वर्णन किया गया है। अध्याय 3 में, बारियम टाइटेनेट ($BaTiO_3$) नैनोपार्टिकल्स का इपॉक्सी-रेजिन-आधारित PDLC डिवाइस के प्रदर्शन पर प्रभाव प्रस्तुत किया गया है। अध्ययन से पता चलता है कि $BaTiO_3$ नैनोपार्टिकल्स जोड़ने से उपकरण के प्रदर्शन में सुधार होता है, जैसे कि थ्रेशोल्ड वोल्टेज, सैट्युरेशन वोल्टेज और राइज टाइम को कम करके कंट्रास्ट अनुपात और यूवी-विसिबल अवशोषण विस्तृति बढ़ाता है। अध्याय 4 में, बायोमेडिकल इंजीनियरिंग और इलेक्ट्रो-ऑप्टिक एप्लिकेशन में बोतलब्रश पॉलिमर के उपयोग का वर्णन किया गया है। कंपोजिट में पॉलिमर, LC, और सॉल्वेंट की घनत्व को बदलकर, LC-बोतलब्रश पॉलिमर कंपोजिट से सबमाइक्रोन से माइक्रोन आकार के संरचनाएं, जैसे कि पोरस नेटवर्क, कण, गोले, एकग्रेसेट्ड, और वेसिकल, बनाई जाती हैं। इसके अलावा, अनुसंधान प्ल्यूडोपेप्टिडिक बोतलब्रश पॉलिमर का उपयोग करके पॉलिमर माइक्रोस्फियर से भरे लिक्विड क्रिस्टल (PFLC) से प्रकाश छिताव के स्विच निर्माण की प्रदर्शित करता है। पहली बार PFLC के इलेक्ट्रो-ऑप्टिक विशेषताओं पर पॉलिमर के अधिकतम चारण के प्रभाव का जांच की गई।

माइक्रोस्फियर आकार, पारदर्शिता, कंट्रास्ट अनुपात, आवश्यक ऑपरेटिंग वोल्टेज, मेमोरी प्रभाव, और स्विचिंग स्पीड PFLCs में डोपेंट पॉलिमर इकाइयों पर निर्भर करते हैं। संपूर्ण रूप से, हमने साबित किया कि पॉलिमर की चेन लंबाई PFLC डिवाइस के प्रदर्शन पर बहुत अधिक प्रभाव डालती है।

अध्याय 5 में, PSLC की भौतिक गुणवत्ताओं पर पॉलिमरीकरण के डिग्री के प्रभाव का अध्ययन किया गया है। PSLC में स्व-संयोजन नेटवर्क की संरचना को घटक पॉलिमर द्वारा नियंत्रित किया जाता है, जो इसकी विद्युतीय, द्विविमलता, ऑप्टिकल और इलेक्ट्रो-ऑप्टिकल विशेषताओं पर प्रभाव डालता है। डोप किए गए पॉलिमर इकाइयों के मॉलेक्यूलर वजन को बदलने से चालकता, द्विविमलता असमानता, प्रतिक्रिया समय और फेज परिवर्तन तापमान में काफी सुधार होता है। अध्याय 6 में, प्सेडोपेप्टिडिक बोतलब्रश पॉलिमर अंशों के प्रतिकूल उच्चकोण फैलाव के लिए LC निर्देशक व्यवस्थाओं पर परीक्षण किया गया है। एरोमेटिक और अलिफैटिक एपेंडेजिस को 4-सायनो-4'-पेंटिलबिफेनाइल (5CB) LC के साथ मिश्रित किया गया है, और फेनाइल समूह रेडियल गठन को पसंद करता है, जबकि 5CB और अलिफैटिक समूहों के बीच का विरोध आकारण निर्देशिका को ड्राइव करता है, जिससे एक द्विध्रुवीय ड्रॉपलेट व्यवस्था होती है। अध्ययन यह भी दिखाता है कि तैयार किए गए PDLC नमूने के सतह गुणों और मुक्त ऊर्जा घटकों पर विभिन्न पेंडेंट समूहों के प्रभाव को कैसे प्रभावित किया जाता है।

अध्याय 7 में, कार्बन नैनोट्यूब (CNT)/पॉलिमर सम्मिश्रण में LC को डोप कर थर्मोइलेक्ट्रिक जेनरेटर के लिए लचीली फिल्मों के विकास का वर्णन किया गया है। इस दृष्टिकोण से, पोलीविनीलीडेंस फ्लोराइड (PVDF) पॉलिमर और एकल-दीवार वाले कार्बन नैनोट्यूब (SWCNT) आधारित सम्मिश्रण के दोनों लचीलापन तथा विद्युत चालकता को सुधारता है, जिससे उत्कृष्ट थर्मोइलेक्ट्रिक क्षमता होती है। LC आधारित SWCNT/PVDF सम्मिश्रण विभिन्न एप्लिकेशन के लिए लचीले इलेक्ट्रो-ऑप्टिक उपकरणों, ऑप्टिकल सेंसर और थर्मोइलेक्ट्रिक ऊर्जा उत्पादन उपकरणों के लिए लचीले विकल्प प्रदान करता है। अध्याय 8 में, हम LCPCs के लचीले उपकरणों, बीम स्टीयरिंग, सेंसर, दवा वितरण, ऊतक अभिविकास, थर्मोइलेक्ट्रिक ऊर्जा अर्जन उपकरण और होलोग्राफिक डिस्प्ले के लिए उनके संभावित उपयोगों पर थोड़ी चर्चा करते हैं। थीसिस के खोज नतीजे LCPC आधारित कुशल वैद्युत वैद्युतिक और थर्मोइलेक्ट्रिक उपकरणों को बनाने के लिए असीमित संभावनाओं को खोलते हैं।

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

LIST OF ABBREVIATIONS

LC: Liquid crystal

LCD: Liquid crystal display

LCPCs: Liquid crystal polymer composites

PDLCs: Polymer-dispersed liquid crystals

PFLCs: Polymer-filled liquid crystals

PSLCs: Polymer-stabilized liquid crystals

PSALCs: Polymer self-assembly filled with liquid crystals

TIPS: Thermally induced phase separation

PIPS: Polymerization-induced phase separation

SIPS: Solvent-induced phase separation

TE: Thermoelectric

TEG: Thermoelectric generator

UV: Ultra-violet

ITO: Indium tin oxide

IPA: Isopropyl alcohol

DI: Deionized

TGA: Thermogravimetric analysis

DSC: Differential scanning calorimetry

OM: Optical microscopy

POM: Polarizing optical microscopy

AFM: Atomic force microscopy

SEM: Scanning electron microscopy

FESEM: Field emission scanning electron microscopy

HRTEM: High resolution and transmission electron microscopy

CRT: Cathode ray tube

EDX: Energy dispersive x-ray spectroscopy

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy

UV-vis: UV-visible

CA: Contact angle measurement

NIR: Near infrared

IR: Infrared

E-O: Electro-optic

$BaTiO_3$: Barium titanate

5CB: 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl

7CB: *4'-Heptyl-4-biphenylcarbonitrile*

PPGDE: Polypropylene glycol diglycidyl ether

EGDE: Ethylene glycol diglycidyl ether

DETA: Diethylenetriamine

CR: Contrast ratio

PF: Peptide-based bottlebrush homopolymer

PTT: Phase transition temperature

WCA: Water-to-air contact angle

SFE: Surface free energy

SWCNT: Single-wall carbon nanotubes

MWCNT: Multi-wall carbon nanotube

LIST OF SYMBOLS

$\Delta\varepsilon$: Dielectric Anisotropy

n_e : Extraordinary refractive index

n_o : Ordinary refractive index

Δn : Birefringence

$\hat{n}$: Liquid crystal director

o-ray : Ordinary ray

e-ray : Extraordinary ray

K_{11} : Splay elastic constant

K_{22} : Twist elastic constant

K_{33} : Bend elastic constant

V_{pp} : Peak to peak voltage

ε_o : Free space permittivity

ε^* : Complex dielectric permittivity

ε' : Real part of dielectric permittivity

ε'' : Imaginary part of dielectric permittivity

$tan\ \delta$: Dielectric loss factor

D : Diffusion coefficient

k_B : Boltzmann constant

T : Temperature

E_g : Band gap

λ : Wavelength

V_{th} : Threshold voltage

V_{sat} : Saturation voltage

I_i : Incident light intensity

I_t : Transmitted light intensity

T_{off} : Off state transmission

T_{on} : On state transmission

τ_{on} : Rise time

τ_{off} : Fall time

τ : Response time

S : Seebeck coefficient

σ : Electrical conductivity

N : Carrier concentration

μ : Mobility

κ : Thermal conductivity

ZT : figure of merit