

文章编号: 1007-2780(2012)06-0719-05

蓝相液晶光电特性研究

倪水彬, 朱吉亮, 钟恩伟, 陆建钢*

(上海交通大学 电子工程系, 上海 200240, E-mail: nishuibin@sjtu.edu.cn)

摘 要: 蓝相液晶由于其特有的扭曲双螺旋结构, 具有快速响应特性与宏观上的光学各向同性。通过聚合物稳定的方法, 可以提升其热稳定性, 但是也导致了驱动性能下降, 磁滞效应增强等问题。文章通过研究手性掺杂和聚合物网络对蓝相液晶材料体系的作用以及不同温度下的磁滞效应, 探索蓝相液晶器件光电特性的影响因子, 为改善蓝相液晶材料的光电特性提供理论上的支持。

关 键 词: 蓝相液晶; 手性掺杂; 科尔常数; 磁滞效应

中图分类号: TN104.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20122706.0719

Electro-Optic Property Research of Blue Phase Liquid Crystals

NI Shui-bin, ZHU Ji-liang, ZHONG En-wei, LU Jian-gang*

(Department of Electronic Engineering, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai 200240, China, E-mail: nishuibin@sjtu.edu.cn)

Abstract: Blue phase liquid crystals (BPLCs) show fast response time and macroscopic optical isotropy due to their double twist cylinder structure. With polymer stabilization, the thermal stability of BPLCs can be improved dramatically. However, it induces some problems to the electro-optic properties of BPLCs material such as high driving voltage, hysteresis and so on. In this paper, different concentrations of chiral dopant, polymer network of the BPLC, and temperature effect are investigated to improve the electro-optic properties of BPLCs and analyze the mechanism that affect the electro-optic properties of the BPLCs device.

Key words: blue phase liquid crystals; Chiral dopant; Kerr constant; hysteresis

1 引 言

液晶蓝相态通常介于手性向列相和各向同性相之间, 具有独特的扭曲双螺旋结构^[1-2]。对于显示器件、通信器件、以及光子学器件等而言, 蓝相液晶具有优异的光学与电学特性。其微秒级的响应速度^[3]可消除彩色场序列显示中的色彩断裂现象, 使这种低能耗显示的实现成为可能; 由于其自组装结构, 无需配向层与 rubbing 工艺, 可大大简

化液晶显示制备工艺, 降低生产成本; 无外加电场时, 蓝相液晶呈宏观各向同性, 从而具有完美的黑态, 在无需补偿膜的情况下, 具有良好的可视角与侧面视野性。自然状态下液晶蓝相态存在的温度范围极窄(1~2 °C), 随着聚合物网络稳定方法的出现, 蓝相的温宽已拓宽到 60 °C 以上^[4], 但同时聚合物网络稳定的方法也引入了一些其他问题, 例如驱动能力变弱, 磁滞效应与残留双折射现象增强, 长期稳定性差等^[5]。为了解决这些问题, 本

收稿日期: 2012-05-16; 修订日期: 2012-08-02

作者简介: 倪水彬(1987-), 男, 福建福州人, 硕士研究生, 主要从事蓝相液晶材料与器件的研究。

* 通讯联系人, E-mail: lujg@sjtu.edu.cn

文研究了手性掺杂组成和聚合物网络的形成对聚合物稳定蓝相液晶体系光电特性的影响以及温度效应对体系驱动性能和磁滞效应的作用机制。

2 实 验

为研究手性掺杂对蓝相液晶材料光电特性的影响,用向列相液晶 BP001(HCCH)与不同比例的手性剂 R1011(HCCH)混合以形成液晶蓝相态,并注入到盒厚为 $7.5\ \mu\text{m}$ 、电极宽度为 $7.5\ \mu\text{m}$ 、电极间距为 $12.5\ \mu\text{m}$ 的 IPS 液晶盒中以研究其相态稳定性与光电特性。将不同手性剂组成的蓝相液晶材料升温至清亮点后,以 $0.5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温,观察不同手性掺杂配比的相转变特性,以研究手性掺杂对蓝相液晶光电特性的影响。由表 1 可知,随着手性剂配比的增加,蓝相液晶材料的清亮点下降,同时液晶蓝相态的温度范围变窄。

表 1 不同手性掺杂的蓝相液晶混合物的相转变

Table 1 Phase transition of BPLCs with different chiral dopant concentrations

chiral dopant concentration/%	Iso-BP/ $^\circ\text{C}$	BP-Ch/ $^\circ\text{C}$	Temperature Range/ $^\circ\text{C}$
9.10	72.1	68.9	3.2
9.90	71.2	68.1	3.1
11.30	68.1	66.5	1.6
12.03	66.5	64.8	1.7

图 1 为在偏光显微镜下观察到的蓝相液晶材料的反射图,可见随着手性剂配比的增加,蓝相液晶双螺旋结构的螺距变小,致使布拉格反射谱发生蓝移。

为研究聚合物网络对蓝相液晶光电特性的影

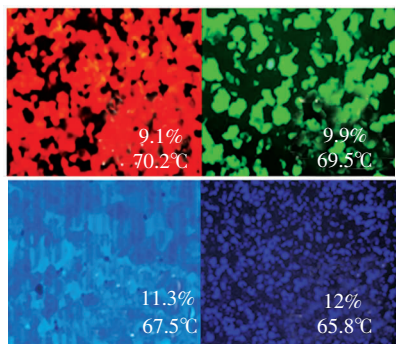


图 1 不同手性掺杂组分的反射图片

Fig. 1 Polarizing microscope photographs of different chiral dopant concentration in BPLC mixtures

响,实验对比了仅含手性掺杂的纯蓝相液晶材料、加入小分子单体的蓝相液晶材料和聚合后的聚合物稳定蓝相液晶的各种光电特性。表 2 给出了实验过程中用到的材料及其配比。在液晶蓝相态下,使用功率为 $3\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光($\lambda\approx 365\ \text{nm}$)曝光 $180\ \text{s}$,使单体交联,从而在蓝相液晶扭曲双螺旋结构的缺陷中形成稳定的聚合物网络结构。图 2 给出了蓝相液晶光电特性测试系统的示意图。

表 2 聚合物稳定蓝相材料的配比

Table 2 Chemical composition of PSBPLC mixtures

	LC	Chiral dopant	Monomer		Photo-initiator
material	BP002	R1011	EHA	C3M	IRG184
weight ratio	78.8%	10.2%	5.07%	5.73%	0.2%

为研究形成聚合物网络结构后不同温度下的驱动电压和磁滞效应,实验对比了形成聚合物网络结构后的蓝相液晶分别在 $25.0\ ^\circ\text{C}$, $38.0\ ^\circ\text{C}$, $52.0\ ^\circ\text{C}$, $63.0\ ^\circ\text{C}$ 下测得的驱动电压和磁滞效应。表 3 给出了实验过程用到的材料及其配比。在液晶蓝相态下,使用功率为 $3\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光($\lambda\approx 365\ \text{nm}$)曝光 $360\ \text{s}$ 。测试蓝相液晶光电特性和磁滞效应的系统装置如图 2 所示。

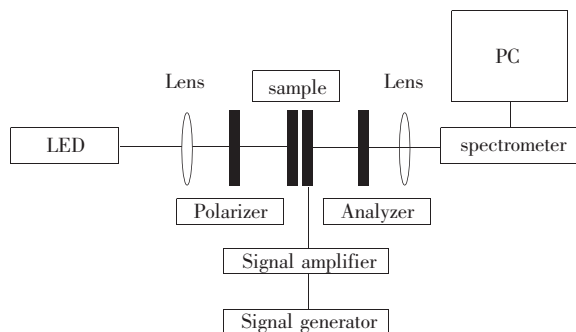


图 2 蓝相液晶器件的光电特性测试系统

Fig. 2 Experimental system for measuring V - T curve

表 3 聚合物稳定蓝相材料的配比

Table 3 Chemical composition of PSBPLC mixtures

	LC	Chiral dopant	Monomer		Photo-initiator
material	BP006	R5011	12A	C3M	IRG184
weight ratio	89.38%	2.62%	3.40%	4.40%	0.20%

3 结果与讨论

3.1 手性掺杂对蓝相液晶的影响

为了分析手性掺杂对蓝相液晶光电特性的影响, 实验对不同手性掺杂组成的蓝相液晶器件进行了光电特性测试, 测试程序包括升压和降压两个过程, 其 $V-T$ 曲线如图 3 所示。

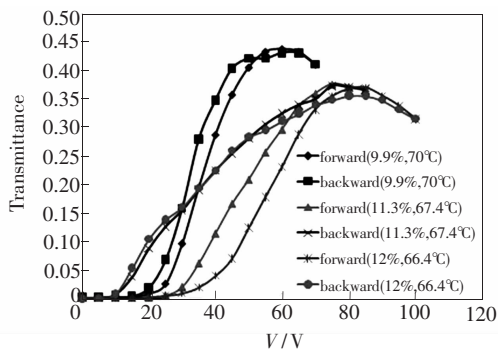


图 3 不同手性掺杂组成的蓝相液晶 $V-T$ 曲线 ($\lambda = 633$ nm)

Fig. 3 $V-T$ curves of different chiral dopant concentration of BPLC mixtures in the selected samples ($\lambda = 633$ nm)

如式(1)与式(2)所示, 科尔常数可由扩展科尔模型^[6]求得,

$$\Delta n_{ind} = \Delta n_s \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{E}{E_s} \right)^2 \right] \right\} \quad (1)$$

$$K \approx \Delta n_s / (\lambda E_s^2) \quad (2)$$

K 为科尔常数, λ 为测试所用波长, Δn_s 为饱和折射率差, E_s 为饱和电场。

Gerber 模型反映了各材料参数对科尔常数的影响关系^[7]。

$$K \approx \Delta n \Delta \epsilon \epsilon_0 P^2 / [k \lambda (2\pi)^2] \quad (3)$$

式中, $\Delta \epsilon$ 为介电常数, k 为综合弹性常数。根据图 3 中 $V-T$ 曲线对应的数据, 可得到不同手性掺杂组成的蓝相液晶材料科尔常数, 如图 4 所示。

随着液晶混合物中手性掺杂含量的增加, 磁滞效应随之增大, 科尔常数却随之减小。这是由于随着混合物中手性掺杂组成的增加, 蓝相液晶的扭曲双螺旋结构的螺距减小, 单位体积内相邻双螺旋结构共用的液晶分子增加, 蓝相液晶混合物的有效 Δn 减小, 这是导致其科尔常数下降的原因之一; 根据 Gerber 模型, 螺距的减小也是导致科尔常数减小的重要原因。同时随着手性掺杂组成的增加, 扭曲双螺旋结构边缘的液晶分子受

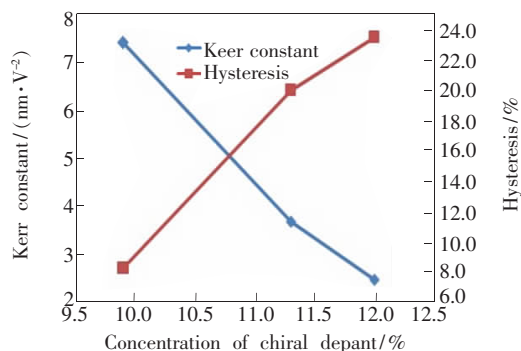


图 4 不同手性掺杂组成的蓝相样品的科尔常数和磁滞效应

Fig. 4 Kerr constant and Hysteresis of different chiral dopant concentration in BPLC mixtures

到更大的分子之间的相互作用力, 在所受外加电场力去除的情况下, 更难恢复到施加电场前的状态, 导致磁滞效应的增强。

3.2 温度对蓝相液晶的影响

为研究温度对聚合物稳定蓝相液晶体系驱动性能和磁滞效应的影响, 图 5 给出了不同的温度下聚合物稳定蓝相液晶器件的 $V-T$ 曲线。

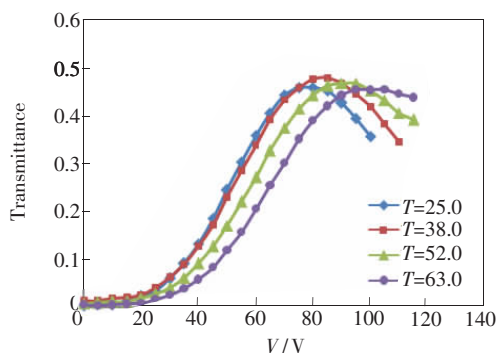


图 5 不同温度下聚合物稳定蓝相液晶器件的 $V-T$ 曲线 ($\lambda = 633$ nm)

Fig. 5 $V-T$ curves of PSBPLC mixtures at different temperature ($\lambda = 633$ nm)

利用式(1)和式(2), 根据图 5 中的 $V-T$ 曲线对应的数据, 可以得到不同温度下蓝相液晶材料的科尔常数, 依次为: $7.5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-2}$, $6.7 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-2}$, $5.7 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-2}$, $4.8 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-2}$, 如图 6 所示。

同时根据式(3)中的参数做如下近似: $\Delta n \sim \Delta n_0 S$, $\Delta \epsilon \sim S/T$, $k \sim S^2$ ^[8-9]。螺距 P 不随温度而变化, 可以看作一个常数^[10]。因此有:

$$K \sim C/T \quad (4)$$

其中 C 是一个比例常数。

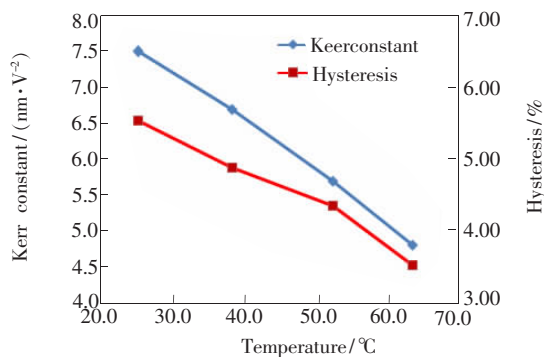


图 6 不同温度下聚合物温度蓝相液晶的科尔常数和磁滞效应

Fig. 6 Kerr constant and hysteresis of PSBPLC mixtures at different temperature

由式(4)可知,随着温度 T 的升高,科尔常数随之减小,驱动电压升高。

由图 6 可知,随着温度的升高,磁滞效应随之减小。这是由于随着温度的升高,双螺旋结构边缘的液晶分子之间的相互作用力减弱,在外加电场去除的情况下,更容易恢复到施加电场前的状态,从而导致磁滞效应减弱。

3.3 聚合物网络对蓝相液晶的影响

为研究聚合物网络对聚合物蓝相液晶材料的光电特性的影响,图 7 给出了仅含手性掺杂的纯蓝相液晶材料、加入小分子单体的蓝相液晶材料和聚合后的聚合物稳定蓝相液晶的 V - T 曲线。

根据扩展科尔效应得到的纯蓝相液晶、聚合前后混合物的科尔常数,分别为 $6.9 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-2}$, $11.7 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-2}$ 和 $2.9 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-2}$ 。相对于纯蓝相液晶,加入小分子单体后,驱动电压降低,科尔常数增大。但是在聚合后驱动电压大幅度提高,科尔常数明显减小。

当把小分子单体加入纯蓝相液晶中,材料中手性剂的含量相对降低,双螺旋结构的螺距增大,其他参数的变化相对较小,所以科尔常数增大。聚合前后螺距基本不变,但是科尔常数有一个明显的减小。根据公式(3),可见其主要原因是综合弹性常数的增大与有效 Δn 的减少。

液晶材料响应时间中上升时间会受器件驱动电压的影响,而下降时间主要取决于材料自身性

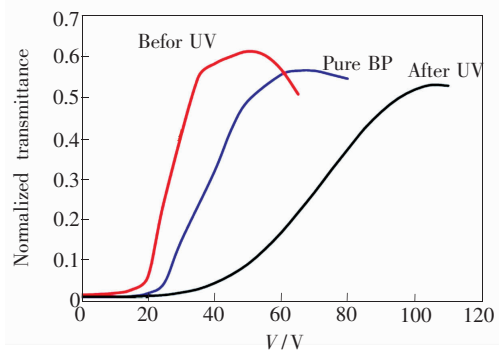


图 7 相同手性掺杂组成的蓝相液晶聚合前后的 V - T 曲线 ($\lambda=633 \text{ nm}$)

Fig. 7 V - T curves of PSBPLC mixtures of the same chiral dopant concentration before and after polymerization ($\lambda=633 \text{ nm}$)

质。因此,这里只分析了下降时间在聚合前后变化的原因。聚合前后,测得的蓝相液晶材料的下降时间分别为 $364.4 \mu\text{s}$ 和 $411.6 \mu\text{s}$ 。

液晶材料的下降时间如式(5)所示^[11]。

$$\tau \approx \frac{\gamma_1 P^2}{k(2\pi)^2} \quad (5)$$

式中, τ 是下降时间, γ_1 是旋转黏度, P 是螺距。因为聚合前后螺距基本不发生改变,而根据科尔常数的变化所作的分析可知,在聚合后的综合弹性常数 k 增大,由此可见,聚合后下降时间的增加是由于蓝相液晶材料的旋转黏度有较大增加造成的。

4 结 论

研究了手性掺杂、聚合物网络以及温度对聚合物稳定蓝相液晶材料体系光电特性的影响。随着手性掺杂的增加,材料有效 Δn 减小,科尔常数降低,从而使蓝相液晶器件的驱动能力和最大透过率降低。同时温度的升高会减弱分子间的作用力,从而降低磁滞效应。聚合物网络在稳定蓝相液晶缺陷的同时,会引起材料体系综合弹性常数与旋转黏度的上升,致使驱动能力与响应特性下降。通过以上材料组成与环境条件对蓝相液晶器件光电特性的影响分析,为今后新型蓝相液晶材料体系的建立以及光电特性的优化进行了有益的探索。

参 考 文 献:

[1] Meiboom S, James P S, Anderson P W, *et al.* Theory of the blue phase of cholesteric liquid crystals [J]. *Phys.*

Revi. Lett., 1981, 46 (25):1216-1219.

- [2] Johnson D L, Flack J H, Crooker P P. Structure and properties of the cholesteric blue phases [J]. *Phys. Revi. Lett.*, 1980, 45 (8):641-644.
- [3] Yuan C, Jin Y, Jie S, *et al.* A microsecond-response polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99 (20):201105(1-3).
- [4] Kikuchi H, Yokota M, Hisakado Y, *et al.* Polymer-stabilized liquid crystal blue phases [J]. *Natu. Mate.*, 2002, (1): 64-68.
- [5] 孔令军, 任立军. 液晶显示器寿命评估 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26 (2):154-157.
- [6] Jin Y, Cheng H C, Gauza S, *et al.* Extended Kerr effect of polymer-stabilized blue-phase liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96 (7):071105(1-3).
- [7] Gerber P R. Electro-optical effects of a small-pitch blue-phase system [J]. *Mole. Crys. and Liqu. Crys.*, 1985, 116 (3-4):197-206.
- [8] Sluckin T J, Dunmur D A, Stegemeyer H. *Crystals That Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals* [M]. London: Taylor & Francis, 2004:380-387.
- [9] Rao L H, Yan J, Wu S T, *et al.* A large Kerr constant polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98 (8):081109(1-3).
- [10] Zhang F, Yang D K. Temperature-dependence of pitch and twist elastic constant in cholesteric to smectic A phase transition [J]. *Liq. Crys.*, 2002, 29 (12):1497-1501.
- [11] Yang D K, Wu S T. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices* [M]. New York: John Wiley, 2006: 33-36.

欢迎订阅 2013 年《液晶与显示》

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国液晶学科和显示技术领域中的唯一的综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国物理学会液晶分会和中国光学光电子行业协会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以创新性、综合性、实用性为办刊特色,内容丰富,涵盖面广,信息量大,可读性强,既是启迪科技人员开拓创新思路的参考期刊,又是从事液晶和显示技术研究与开发的广大科技人员、大专院校师生及相关领域的科技工作者进行学术交流的论坛,也是图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 40.00 元,全年 240.00 元,国内外公开发行。国内邮发代号:12-203,国内读者可在当地邮局订阅;也可通过“全国非邮发报刊联合发行部”订阅(E-mail:lhzd@public.tpt.tj.cn,网址:www.lhzd.com),本刊的代号为:5074。国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅(电话:010-68433171),国外发行代号:4868BM。同时,《液晶与显示》编辑部将竭诚为广大读者服务,随时办理订阅。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:0431-86176059 0431-84613406

传 真:0431-84627061

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn; yjyxs@126.com

http://www.yjyxs.com