

相变前的热力学平衡态对铁电液晶排列的影响*

唐先柱^{1)2)†} 彭增辉¹⁾ 刘永刚¹⁾ 鲁兴海¹⁾ 宣丽¹⁾

1) (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2009 年 11 月 16 日收到; 2010 年 1 月 4 日收到修改稿)

本实验选用 ZLI-3654 型铁电液晶 (FLC) 以及 SE-3140 型取向剂制备 FLC 器件样品, 通过改变 FLC 相变过程中的降温速率以及相变前的热力学平衡态来研究 FLC 相变前的热力学平衡态对 FLC 排列的影响, 共进行了十组实验. 实验后, 将 FLC 器件静态对比度进行比较, 得出手性向列相到近晶 A 相 (N^* -SmA) 相变前的热力学平衡态对 FLC 实现均匀排列起着极其重要的作用的结论. 实验结果表明: 器件的静态对比度可高达 620:1, N^* -SmA 相变前的热力学平衡态有利于形成高对比度 FLC 器件. 这一结论为 $I \leftrightarrow N^* \leftrightarrow SmA \leftrightarrow S^* mC \leftrightarrow Cr$ 相序型 FLC 器件的制备提供了理论和实践指导.

关键词: 铁电液晶, 降温速率, 热力学平衡态, 高对比度

PACC: 4270D, 6130B, 6130C

1. 引 言

向列相液晶如今以自身的优势在很多领域得到广泛的应用^[1-7], 但由于其响应速度慢, 在需要高速响应液晶材料的应用领域受到限制, 如不能满足高清晰高分辨率显示和大容量动态显示的要求^[8,9], 在动态画面显示中, 高速移动图像会出现“拖尾”、“重影”等现象. 近年来, 液晶波前校正器在自适应光学系统中的应用已经成为热门研究课题, 向列相液晶因其响应速度慢, 在自适应光学系统中的应用也受到一定程度的限制. 只有解决向列相液晶响应速度慢的问题, 才能够使向列相液晶器件在更广的领域中得到重要应用. 因此提高向列相液晶响应速度或者开发快速响应的其他相液晶器件已经成为近年来的研究热点.

自从 Clark 和 Lagerwall 发现了表面稳定铁电液晶 (surface-stabilized ferroelectric liquid crystal, SSFLC) 模式^[10] 以来, 铁电液晶 (ferroelectric liquid crystal, FLC) 以响应速度快 (几十到几百微秒)^[11,12], 驱动电压低, 视角宽等优点而备受青睐, 是一种很有应用前景的液晶材料, 能够满足波前校正器以及更广领域的需求. 但是 FLC 技术距商用化

还有一段距离, 其技术瓶颈不在 FLC 的材料制备上, 而是在 FLC 器件制备的质量上. 当把 FLC 置于两块相距约为 $2 \mu\text{m}$ 的涂有取向层的钢锡氧化物 (indium tin oxides, ITO) 玻璃基板之间时, 取向层表面锚定使 FLC 解螺旋, 此时取向层表面与 FLC 接触的界面处会产生界面应力. 对于 ZLI-3654 型 FLC 分子层结构容易出现“之”字形缺陷 (zigzag defect)^[13], 如图 1 所示, 产生的缺陷严重影响了 FLC 器件的性能. 影响铁电液晶排列的因素很多, 如相变过程的处理方式 (施加低频电场、温度梯度等), 取向层的特性等等^[14], 但相变前的热力学平衡态对 FLC 排列的影响还未见报道. 本文主要研究

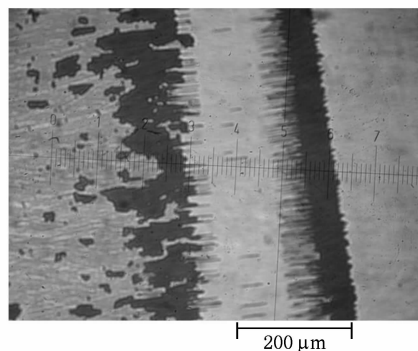


图 1 FLC 的“之”字形缺陷

* 国家自然科学基金 (批准号: 60578035 和 50473040) 资助的课题.

† E-mail: txzciomp@163.com

相变前的热力学平衡态对 FLC 排列的影响,为均匀排列 FLC 器件的制备提供指导.

2. 实 验

2.1. 器件的制备

本研究采用由德国 Merck 公司生产的 ZLI-3654 型 FLC 材料以及日本 Nissan Chemical Industries, Ltd. 生产的 SE-3140 型取向剂. ZLI-3654 型 FLC 材料的相序为: $I(86\text{ }^{\circ}\text{C}) \leftrightarrow N^*(76\text{ }^{\circ}\text{C}) \leftrightarrow \text{SmA}(62\text{ }^{\circ}\text{C}) \leftrightarrow S^*mC(< -30\text{ }^{\circ}\text{C}) \leftrightarrow \text{Cr}$ (I 代表各向同性相; N^* 代表手性向列相; SmA 代表近晶 A 相; S^*mC 代表手性近晶 C 相,即铁电相; Cr 代表晶体相). 把取向剂 SE-3140 旋涂到 ITO 玻璃基板上,然后在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

时,预固化 10 min ,在 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,固化 30 min ,经摩擦处理后制备盒间隙为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的 FLC 器件. 通过改变 FLC 相变过程中的降温速率以及相变前的热力学平衡态进行了 A-J 十组实验. 把 FLC 加热到 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,利用毛细作用注入盒内,然后每组实验按照表 1 中对应的降温处理方式从 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降到室温. 表 1 中 $I-N^*$ 代表各向同性相降温到手性向列相; $N^*-\text{SmA}$ 代表手性向列相降温到近晶 A 相; $\text{SmA}-S^*mC$ 代表近晶 A 相降温到手性近晶 C 相; $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以及 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 代表在相变点 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的降温速率; 恒温 40 min 代表在相变点 $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时恒温 40 min ; 相变点 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围之外的温度区间均采用 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率. 实验中通过恒温过程产生热力学平衡态,恒温 30 min 与恒温 40 min 的效果几乎相同,为了更好地实现热力学平衡态,本实验采用恒温 40 min .

表 1 FLC 降温过程中的处理方式以及器件静态对比度

实验序号	I-N*	N*-SmA	SmA-S*mC	静态对比度
A	$1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	$1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	$1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	200
B	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	440
C	$1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	300
D	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	580
E	恒温 40 min 后 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	610
F	$1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	620
G	$1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	430
H	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	610
I	$1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	330
J	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	恒温 40 min 后 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温	440

2.2. 高对比度器件排列结构的观察

实验结果发现 D, E, F, H 组的 FLC 样品静态对比度较高,由 D, E, F, H 组制备的样品分别定义为样品 S-D、样品 S-E、样品 S-F 和样品 S-H, D, E, F, H 组的 FLC 样品在由日本奥林巴斯公司 (Olympus Corporation) 生产的 BX-P 型正交偏光显微镜下的排

列结构如图 2 所示. 图 2 中 P 代表起偏器的偏光轴,它是沿着摩擦方向 R , A 代表检偏器的偏光轴.

3. 实验结果与讨论

实验发现: FLC 样品在降温过程中按照表 1 中 D, E, F, H 组降温处理方式形成的 FLC 器件对比度

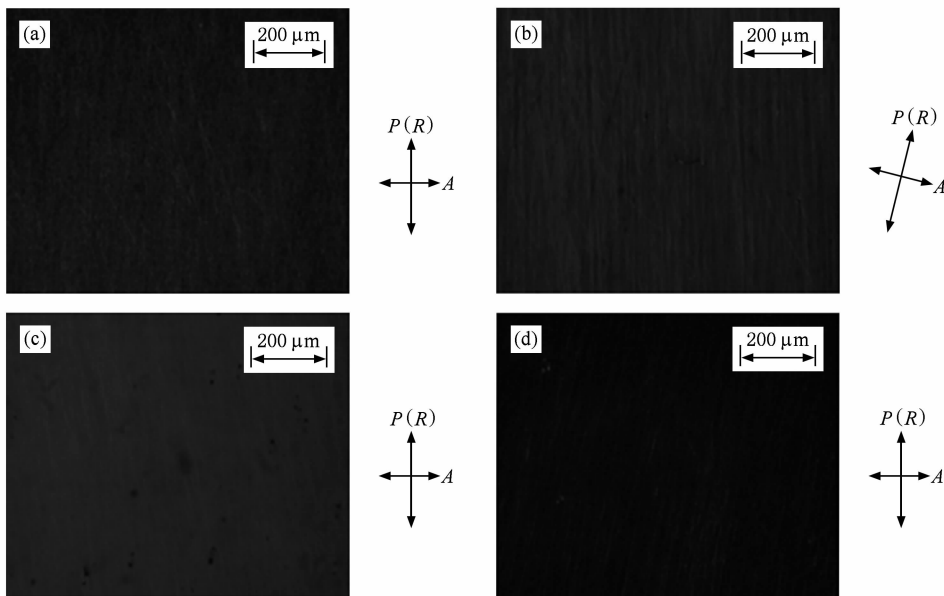


图 2 FLC 样品的正交偏光显微镜照片 (a) 样品 S-D; (b) 样品 S-E; (c) 样品 S-F; (d) 样品 S-H

较高, 达到 600:1 左右, 这四组共同的特点在 N^* -SmA 相变前的都存在热力学平衡态过程, 即恒温 40 min, 而且 N^* -SmA 和 SmA-S* mC 相变过程中降温速率都为 0.1 °C/min, 比较缓慢. 通过对比其他组实验结果发现: I- N^* , SmA-S* mC 相变前的热力学平衡态, 对静态对比度影响不明显; 在 N^* -SmA 和 SmA-S* mC 相变过程中降温速率都比较慢的前提下, N^* -SmA 相变前的热力学平衡态过程对形成高对比度 FLC 器件有重要作用. 要形成高对比度 FLC 器件, N^* -SmA 相变前的热力学平衡态过程以及 N^* -SmA 和 SmA-S* mC 相变过程中降温速率比较缓慢二者缺一不可.

一个孤立的系统, 不论其初态如何复杂, 经过足够长的时间后, 将会达到这样的状态, 系统的各种宏观性质长时间内不发生任何变化, 这样的状态称为热力学平衡态. 在热力学平衡态下, FLC 分子的有序排列是稳定的, 此时 FLC 分子处于自由能极小状态. 在恒温过程 FLC 分子吸收的热量等于放出的热量, 近似等效于一个既不吸收热量也不放出热量的孤立系统.

分析认为: 摩擦取向的作用是控制 FLC 分子的自由轴方向, 不能控制层排列结构, 层结构是降温相变时形成的, 在盒间隙比较小 (如 2 μm) 的情况下, N^* 表现为向列相排列, 由向列相进入近晶 A 相时, 表面分子以向列相排列吸附记忆在取向层表面, 而内部进入近晶 A 相形成分子层结构, 因此表

面和内部排列形式不同, 界面层产生的应力影响排列. 构造 N^* -SmA 相变前的热力学平衡态过程后, 向列相阶段恒温过程有利于分子以自由能最小的状态排列, 器件的各个部分排列更趋于一致, 可使该向列相的有序度提高; 另外, N^* -SmA 相变过程中缓慢降温使以向列相排列吸附记忆在表面的分子有足够长的时间脱附, 并在体内层状分子的作用下调整位置重新吸附, 使界面层消失, 进而使得近晶 A 相分子结构有序度提高, SmA-S* mC 相变过程中缓慢降温又有利于使高有序的近晶 A 相排列均匀调整到铁电相.

对于 I- N^* , SmA-S* mC 相变前的热力学平衡态, 对静态对比度影响不明显, 分析认为: I- N^* 相变前分子处于各向同性态, 分子排列杂乱无章, 恒温过程对调整液晶分子排列基本不起作用; SmA-S* mC 相变前分子层状结构已经形成, SmA 相形成的层状结构的均匀程度对铁电相排列起着重要作用, 所以 SmA-S* mC 相变前的恒温过程对液晶分子排列影响也不明显. 因此 N^* -SmA 相变前的热力学平衡态过程对制备 $I \leftrightarrow N^* \leftrightarrow SmA \leftrightarrow S^* mC \leftrightarrow Cr$ 这种相序的 FLC 器件极其重要.

4. 结 论

相变前的热力学平衡态对 FLC 的均匀排列影响的实验研究发现: 相变前热力学平衡态对铁电液

晶的均匀排列起着极其重要的作用. N^* -SmA 相变前的热力学平衡态过程对于制备 $I \leftrightarrow N^* \leftrightarrow \text{SmA} \leftrightarrow S^* \text{mC} \leftrightarrow \text{Cr}$ 这种相序的均匀排列 FLC 器件起着极其重要的作用, 实验中形成器件的 FLC 对比度高达 620:

1. “ N^* -SmA 相变前的热力学平衡态过程对 FLC 的均匀排列起着极其重要作用”这一结论可为 $I \leftrightarrow N^* \leftrightarrow \text{SmA} \leftrightarrow S^* \text{mC} \leftrightarrow \text{Cr}$ 相序型 FLC 器件的制备提供了理论和实践上的指导.

-
- [1] Zheng Z G, Ma J, Song J, Liu Y G, Hu L F, Xuan L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 15 (in Chinese) [郑致刚、马 骥、宋 静、刘永刚、胡立发、宣 丽 2007 物理学报 **56** 15]
- [2] Yang P B, Cao L G, Hu W, Zhu Y Q, Guo Q, Yang X B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 285 (in Chinese) [杨平保、曹龙贵、胡巍、朱叶青、郭 旗、杨湘波 2008 物理学报 **57** 285]
- [3] Zheng Z G, Li W C, Liu Y G, Xuan L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7344 (in Chinese) [郑致刚、李文萃、刘永刚、宣 丽 2008 物理学报 **57** 7344]
- [4] Yin J L, Huang X G, Liu S H, Hu S J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5268 (in Chinese) [殷建玲、黄旭光、刘颂豪、胡社军 2006 物理学报 **55** 5268]
- [5] Ding H B, Pang W N, Liu Y B, Shang R C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4097 (in Chinese) [丁海兵、庞文宁、刘义保、尚仁成 2005 物理学报 **54** 4097]
- [6] Zhang R, He J, Peng Z H, Xuan L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2885
- [7] Zheng Z G, Song J, Zhang L L, Liu Y G, Guo F Z, Ma J, Li W C, Deng S P, Xuan L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3227
- [8] Wang Q H, Cheng J B 2005 *Acta Photon. Sin.* **34** 357 (in Chinese) [王琼华、成建波 2005 光子学报 **34** 357]
- [9] Wu P C, Wu J W 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 104513
- [10] Clark N A, Lagerwall S T 1980 *Appl. Phys. Lett.* **36** 899
- [11] Zhu S Q, Pan W, Wang M Y 2005 *Acta Photon. Sin.* **34** 218 (in Chinese) [朱思奇、潘 炜、王梦遥 2005 光子学报 **34** 218]
- [12] Kim Y J, Kim K S, Kim Y B 2002 *Ferroelectrics* **278** 191
- [13] Rieker T P, Clark N A, Smith G S, Parmar D S, Sirota E B, Safinya C R 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2658
- [14] Petkovšek R, Copič M, Pirš J 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 044103

The influence of thermodynamic equilibrium state prior to the phase transition on the alignment of ferroelectric liquid crystal *

Tang Xian-Zhu^{1)2)†} Peng Zeng-Hui¹⁾ Liu Yong-Gang¹⁾ Lu Xing-Hai¹⁾ Xuan Li¹⁾

1) (State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

2) (Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 16 November 2009; revised manuscript received 4 January 2010)

Abstract

In this experiment, devices of ferroelectric liquid crystal (FLC) were prepared by selecting ZLI-3654 FLC and SE-3140 alignment material. In order to study the influence of thermodynamic equilibrium state before the phase transition on the alignment of FLC, ten sets of experiments were carried out by changing the cooling rate during phase transition and thermodynamic equilibrium state before the phase transition. From experiments, a conclusion that the thermodynamic equilibrium state prior to chiral nematic-smectic A (N^* -SmA) phase transition play an important role in realizing a uniform alignment of FLC devices, was obtained by comparing static contrasts of the devices. The static contrast ratio of our samples reached 620:1 and the thermodynamic equilibrium state before N^* -SmA phase transition was conducive to the formation of high contrast ratio FLC devices. The conclusion can provides a theoretical and practical guidance for the fabrication of FLC devices with $I \leftrightarrow N^* \leftrightarrow SmA \leftrightarrow S^* mC \leftrightarrow Cr$ phase sequence.

Keywords: ferroelectric liquid crystal, cooling rate, thermodynamic equilibrium state, high contrast ratio devices

PACC: 4270D, 6130B, 6130C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60578035, 50473040).

† E-mail: txzciomp@163.com