

文章编号:1007-2780(2018)07-0561-07

含氟三环 NCS 液晶材料的介电性能研究

高 林¹, 戴亚雨¹, 常雨珂¹, 李振杰¹, 蔡明雷^{2,3},王晓燕^{2,3}, 邢红玉¹, 朱吉亮¹, 叶文江^{1*}

(1. 河北工业大学 理学院, 天津 300401; 2. 河北冀雅电子有限公司, 河北 石家庄 050071;

3. 河北省液晶显示器工程技术研究中心, 河北 石家庄 050071)

摘要:为了探究液晶材料的介电性能, 本文研究了 4PPTGS 和 4PUTGS 两种含氟三环 NCS 类液晶材料的介电各向异性 and 介电损耗。首先用精密 LCR 表(Agilent E4980A)测量液晶盒的电容并用双盒模型和液晶盒电容模型得到 4PPTGS 和 4PUTGS 两种液晶材料的平行和垂直介电常数, 再由电压-电容特性曲线得到它们的阈值电压, 并进一步探讨了介电各向异性 and 阈值电压对温度的依耐性; 然后, 在 20 Hz~10 kHz 范围内研究了外加电压频率对液晶材料介电损耗的影响, 两种液晶材料在 1 kHz 左右都存在介电损耗峰值, 为了减小器件的功耗和提升器件的质量, 液晶材料应选择在介电损耗小的频率下工作; 最后, 通过对平行和垂直排列向列相盒中液晶材料在不同电压下介电损耗的测试与分析, 介电损耗的变化是由于在外加电场下液晶分子固有偶极矩的取向极化引起的, 介电损耗值的大小与液晶分子的排列状态密切相关。此项研究对提升液晶材料在应用中的介电性能具有一定的指导意义。

关 键 词:液晶材料; 电容; 介电各向异性; 介电损耗

中图分类号: O753.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/JYXS20183307.0561

Dielectric properties of fluorine-containing tricyclic NCS liquid crystal materials

GAO Lin¹, DAI Ya-yu¹, CHANG Yu-ke¹, LI Zhen-jie¹, CAI Ming-lei^{1,2},WANG Xiao-yan^{1,2}, XING Hong-yu¹, ZHU Ji-liang¹, YE Wen-jiang^{1,*}

(1. School of Sciences, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China ;

2. Hebei Jiya Electronics Co Ltd, Shijiazhuang 050071, China ;

3. Hebei Provincial Research Center of LCD Engineering Technology,

Shijiazhuang 050071, China)

收稿日期: 2018-04-16; **修订日期:** 2018-04-23.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 11374087, No. 11504080); 河北省自然科学基金 (No. A2014202123, No. A2017202004); 河北省教育厅项目 (No. QN2014130); 河北省高等教育教学改革研究与实践项目 (No. 2017GJJG018); 河北省高校重点学科资助课题

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 11374087, No. 11504080); Natural Science Foundation of Hebei Province (No. A2014202123, No. A2017202004); Research Project of Hebei Education Department (No. QN2014130); Research and practice project of Hebei Province higher education and teaching reform (No. 2017GJJG018); Key Subject Construction Project of Hebei Province University.

* 通信联系人, E-mail: wenjiang_ye@hebut.edu.cn

Abstract: In order to investigate the dielectric properties of liquid crystal (LC) materials, the dielectric anisotropy and dielectric loss of two fluorine-containing tricyclic NCS LC materials, 4PPTGS and 4PUTGS, were studied in this paper. Firstly, the capacitances of the LC cells were measured with a precision LCR meter (Agilent E4980A). The parallel and vertical dielectric constants of both LC materials were obtained by using the dual-cell model and the LC cell capacitance model. On the basis of the voltage-capacitance characteristic curve, we further explored the dependence of dielectric anisotropy and threshold voltage on temperature. In addition, the effect of applied voltage frequency on the dielectric loss of LC materials in the range of 20 Hz~10 kHz were studied. There are dielectric loss peaks around 1 kHz for both LC materials. Consequently, to reduce the power consumption and improve the quality of the device, LC materials should be selected to work at the frequencies with low dielectric loss. Finally, the dielectric loss of LC materials in parallel and vertical aligned nematic cells were tested and analyzed for different voltages. The change of the dielectric loss is due to the orientation polarization of the intrinsic dipole moment of the LC molecules under the applied electric field, and the value of dielectric loss is closely related to the arrangement of the LC molecules. This paper has a certain guiding significance for improving the dielectric properties of LC materials in applications.

Key words: LC materials; capacitance; dielectric anisotropy; dielectric loss

1 引言

液晶材料因其独特的光学和电学特性而被广泛应用在显示和非显示领域^[1]。其中,含氟的 NCS 类液晶具有高双折射的光学特性可以有效减小液晶器件的厚度,从而实现快速响应^[2-4],这类液晶材料因为这一优点可以被应用于液晶显示器件和可调谐液晶光子器件中^[5-7]。在实际应用中,器件的功耗问题也需要考虑,因此,液晶材料的介电性能还需要做进一步研究。液晶材料的介电性能主要是指介电各向异性和介电损耗,由电场作用下第一类弗雷德里克兹(Frédericksz)转变^[8]可知高介电各向异性的液晶材料可以降低器件的驱动电压,从而降低器件的功耗;然而具有高介电损耗的液晶材料会使工作温度升高,增加能量的损耗,影响液晶器件的质量。在国内外的研究中,通常侧重于液晶材料介电各向异性而忽视了对介电损耗的探究。

影响液晶材料介电性能的因素包括液晶分子结构、外加电压频率、外界环境温度和在液晶材料中掺杂纳米粒子等^[9-12]。为了研究含氟三环 NCS 液晶材料的介电性能,本文,首先测量液晶盒的电容并用双盒模型和液晶盒电容模

型^[12-13]得到 4PPTGS 和 4PUTGS 两种液晶材料在 25~40℃范围内的平行介电常数($\epsilon_{//}$)、垂直介电常数($\epsilon_{\perp}$)和介电各向异性($\Delta\epsilon$),再由电压-电容特性曲线得到它们的阈值电压,并发现这两种液晶材料的介电常数与温度呈线型关系并且阈值电压几乎不受温度的影响;然后,在 20 Hz~10 kHz 范围内研究了外加电压频率对液晶材料介电损耗的影响。为了提升液晶器件的质量,不同液晶材料应选择不同的工作频率。最后,通过对不同液晶盒在不同电压下的介电损耗进行了测试,并在微观机制上解释了在不同液晶盒中介电损耗的变化。

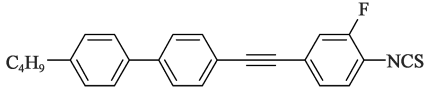
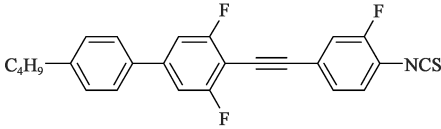
2 实验

2.1 液晶材料

液晶材料为武汉轻工大学提供。为了研究含氟三环 NCS 液晶材料的介电性能,在实验中选择 4PPTGS (4-Butyl-4'-(3-fluoro-4-isothiocyanatophenylethynyl)-biphenyl) 和 4PUTGS (4'-Butyl-3, 5-difluoro-4-(3-fluoro-4-isothiocyanatophenylethynyl)-biphenyl) 两种液晶材料,它们的化学分子式如表 1 所示,其中 4 代表液晶分子中烷基链上的碳原子个数,P、T、U、G 和 S 分别表示苯环、炔键、二氟苯、氟苯和异硫氰基。

表 1 液晶材料分子式

Tab.1 Molecular formula of LC materials

名 称	分子结构
4PPTGS	
4PUTGS	

2.2 液晶盒

实验中使用的液晶盒由河北冀雅电子有限公司提供,液晶盒厚度通过紫外可见分光光度计(METASH UV-9000S)测得,其中平行排列向列相(PAN: Parallel Aligned Nematic)盒的厚度为 $3.987\ \mu\text{m}$,垂直排列向列相(VAN: Vertical Aligned Nematic)盒的厚度为 $3.967\ \mu\text{m}$ 。取向层厚度通过光学表面轮廓仪(Contor GK-T)测得,PAN 盒取向层厚度为 $49.8\ \text{nm}$,VAN 盒取向层厚度为 $14.9\ \text{nm}$ 。PAN 盒与 VAN 盒取向层的相对介电常数均为 3.1。

2.3 介电性能测试

通常,正性液晶的平行和垂直介电常数是先通过测试在外加电场下液晶盒的电容,再运用液晶双盒电容法和液晶电容模型计算得到^[10]。用于测量液晶盒电容和液晶材料介电损耗的仪器为精密 LCR 测试仪,介电损耗的值可以直接测出。为了保证实验的准确性,测试过程中用精密热台(LTS 350)控制实验温度,当液晶盒与 LCR 测试仪用导线连接时,如果导线长度过长会增加能量的损耗,对实验结果有一定的影响,因此测量过程中要求导线尽可能短。首先在低电压下测量 PAN 盒的电容,然后在高压下测量 VAN 盒的电

容,液晶分子的排列方式如图 1 所示。

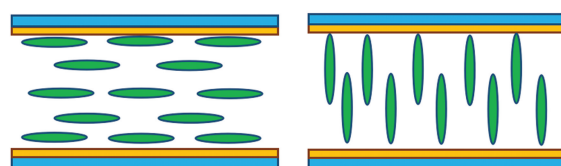


图 1 PAN 盒和 VAN 盒中液晶分子排列状态

Fig. 1 Alignment of liquid crystal molecules in PAN cell and VAN cell

通过液晶盒电容模型把测量出的液晶盒电容转化为液晶层电容,

$$C_{\text{LC}} = \frac{CC_1C_2}{C_1C_2 - CC_2 - CC_1}, \quad (1)$$

其中: C 为液晶盒电容, C_1 、 C_2 为取向层电容。

为了防止在外加电压下液晶分子朝着不同的方向转动而引起液晶盒电容测量不准确,会在取向层上面制作一定的预倾角,在计算介电常数时,消除预倾角对液晶层电容的影响是非常关键的。考虑 PAN 盒玻璃基板表面与液晶分子指向矢取向之间有 1° 的预倾角,VAN 盒玻璃基板表面和液晶分子指向矢取向之间有 89° 的预倾角。因此,平行和垂直介电常数即可表示为:

$$\epsilon_{//} = \frac{C_{2-\text{VAN}}L_{2-\text{VAN}}(1 - \sin^2 1^\circ) - C_{2-\text{PAN}}L_{2-\text{PAN}}(1 - \sin^2 89^\circ)}{S\epsilon_0(\sin^2 89^\circ - \sin^2 1^\circ)}, \quad (2)$$

$$\epsilon_{\perp} = \frac{C_{2-\text{PAN}}L_{2-\text{PAN}}\sin^2 89^\circ - C_{2-\text{VAN}}L_{2-\text{VAN}}\sin^2 1^\circ}{S\epsilon_0(\sin^2 89^\circ - \sin^2 1^\circ)}, \quad (3)$$

式中: S 为基板有效电极面积, ϵ_0 为真空介电常数, $L_{2-\text{PAN}}$ 和 $L_{2-\text{VAN}}$ 分别是 PAN 盒和 VAN 盒中

液晶层的厚度, $C_{2-\text{PAN}}$ 和 $C_{2-\text{VAN}}$ 分别是 PAN 盒和 VAN 盒中的液晶层电容。

3 结果与讨论

3.1 液晶材料的介电各向异性

液晶材料具有极强的温度依耐性,只有在一定的温度范围内才会呈现向列相,这种相态广泛的应用在显示和非显示领域。在 $25 \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围内测量的电压-电容特性曲线如图 2 所示,当外加电压低于阈值电压时,液晶盒的电容只与最初液晶分子的排列状态有关。给液晶盒施加一定交流电压时,PAN 盒中的电容随着温度升高逐渐增大,VAN 盒中的电容随着温度升高逐渐减小。在施加电压略高于阈值电压,PAN 盒中液晶指向矢发生变化使得其电容值迅速增大,由图 2(a)和图 2(b)可知 4PPTGS 和 4PUTGS 两种液晶材料的阈值电压都很小且几乎并不受外界环境温度的影响。

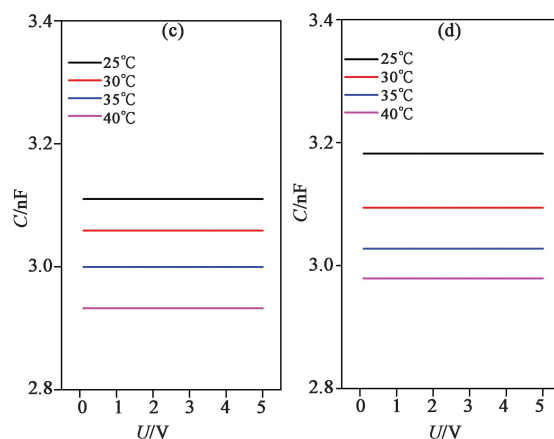
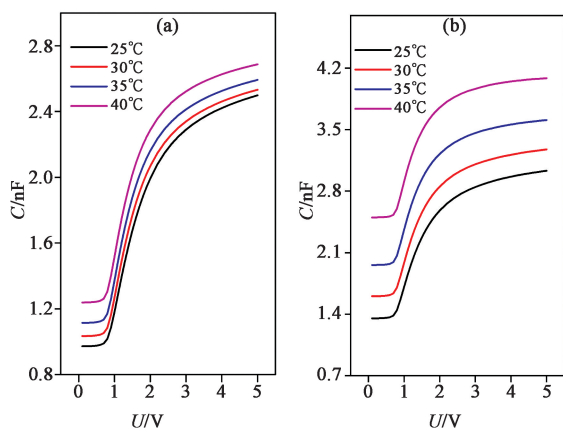


图 2 不同温度下液晶盒的电压-电容曲线。(a) 4PPTGS 的 PAN 盒电容;(b) 4PUTGS 的 PAN 盒电容;(c) 4PPTGS 的 VAN 盒电容;(d) 4PUTGS 的 VAN 盒电容

Fig. 2 Voltage-capacitance curves of liquid crystal cells at different temperatures. (a) The capacitance of 4PPTGS in PAN cell; (b) The capacitance of 4PUTGS in PAN cell; (c) The capacitance of 4PPTGS in VAN cell; (d) The capacitance of 4PUTGS in VAN cell

通过双盒电容法和液晶盒电容模型得到液晶材料的 $\epsilon_{//}$ 、 $\epsilon_{\perp}$ 和 $\Delta\epsilon$,如图 3 所示,这两种液晶材料在室温下(25°C)都具有比较大的介电各向异性,液晶分子的固有偶极矩对介电常数的影响最大,4PUTGS 在 4PPTGS 基础上加了一组对位氟基团,其固有偶极矩的大小与方向均发生变化,其

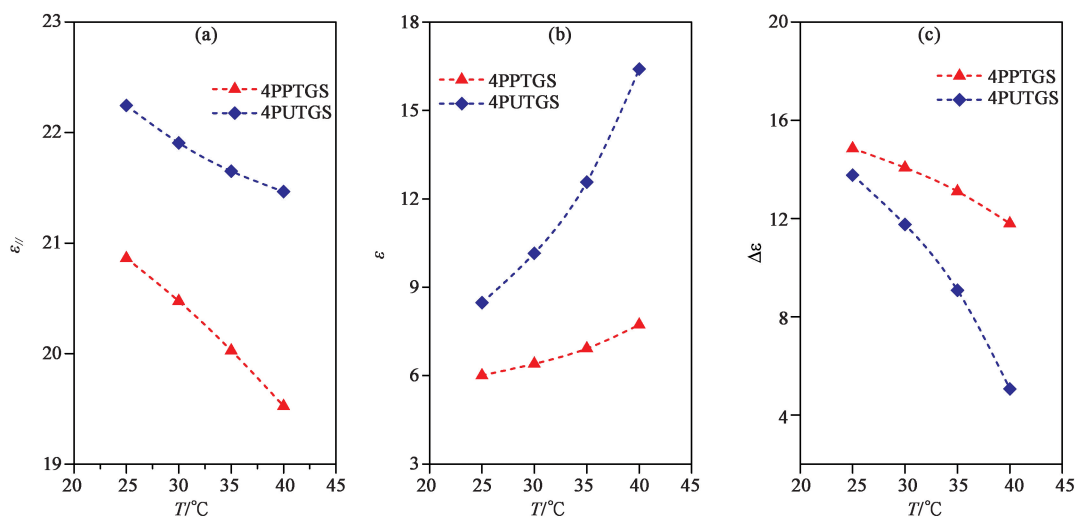


图 3 液晶材料的介电常数

Fig. 3 Dielectric constant of LC materials

中,4PUTGS的平行和垂直介电常数都比4PPTGS大。液晶材料的介电各向异性取决于平行介电常数与垂直介电常数之差,即 $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 。由图可知,4PPTGS比4PUTGS的介电各向异性更大,并且对温度的依耐性更低,在20~45℃范围内具有很好的稳定性。随着温度的升高,液晶分子的热运动使液晶盒系统的序参数降低,导致平行介电常数逐渐减小,垂直介电常数逐渐增大,如图3(a)和图3(b)所示,并且它们与温度都呈现出一定的线性关系。

3.2 液晶材料的介电损耗

介电损耗是液晶盒中的液晶材料在外部交流电场的作用下以内部发热形式而表示出来的能量损耗。通常,介电损耗随外加电压频率的变化而发生变化,图4说明了在25℃时两种液晶材料的介电损耗在20 Hz~10 kHz范围内的频率依耐性。在该频段下,两种液晶材料在1 kHz左右都存在介电损耗峰值,液晶分子内部固有偶极矩对交变电场的响应不同导致两个峰值出现在不同的频率,4PPTGS在更低的频率出现峰值。若液晶在介电损耗峰值附件对应的频率下工作,液晶材料的工作温度会升高,增加器件的功耗;同时也会导致电压信号的衰减,加速液晶材料的老化,降低液晶器件的质量。液晶材料的介电损耗对频率依耐性很强,在实际应用中,不同的液晶材料选择适合其工作的频率是非常关键的。

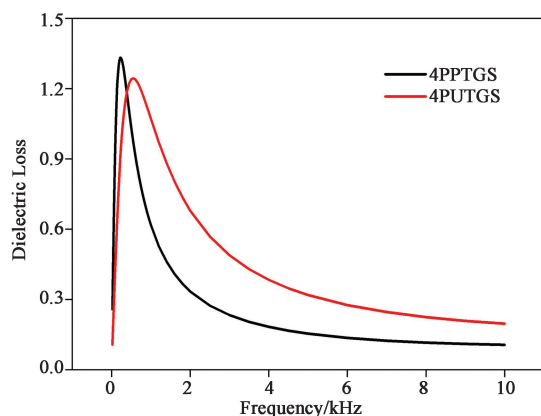
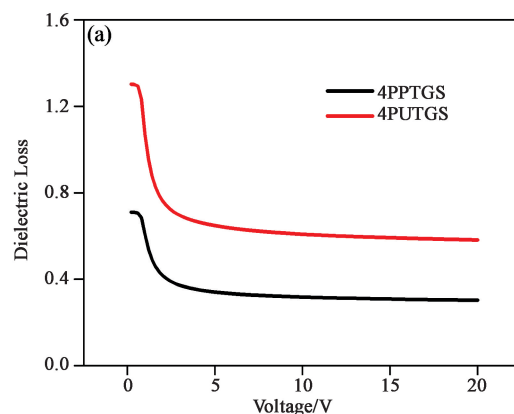


图4 外加电压频率与介电损耗的关系

Fig. 4 Relationship between applied voltage frequency and dielectric loss

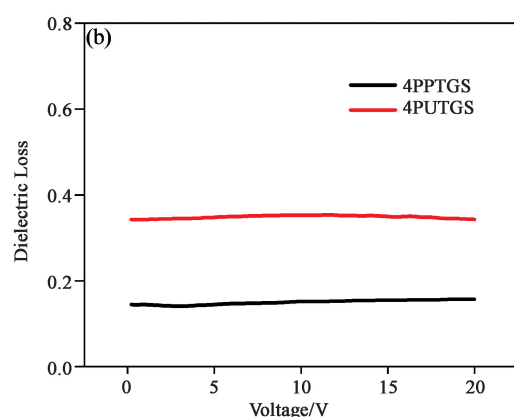
大部分液晶器件是电压驱动型的,在不同液晶盒中介电损耗随电压的变化关系如图5所示。在PAN盒中,两种液晶材料具有相似的损耗趋

势,都以阈值电压为临界点,介电损耗先保持不变然后迅速下降,到达饱和电压后逐渐趋于平缓,这是由于介电损耗值与液晶分子在液晶盒中的排列状态密切相关。实验中两种液晶材料的 $\Delta\epsilon > 0$,在PAN盒中,外加电压低于阈值电压时,液晶分子平行于基板排列,液晶分子的固有偶极矩方向也与基板平行排列,如图6(a)所示,由于外加电场的作用,每个偶极子都将受到电场力矩的作用使得它们转向电场方向,如图6(b)。当外加电压高于阈值电压时,如图6(c),液晶指向矢发生变化,液晶分子的固有偶极矩方向与电场方向的夹角变小,偶极子取向极化运动的有效距离变短,极化滞后效应减弱,同时在液晶分子内部的碰撞、摩擦等激烈程度减小从而降低了介电损耗值。在



(a) PAN 盒

(a) PAN cell



(b) VAN 盒

(b) VAN cell

图5 PAN盒和VAN盒中介电损耗随外加电压的变化

Fig.5 Dielectric loss varies with applied voltage in PAN cell andVAN cell

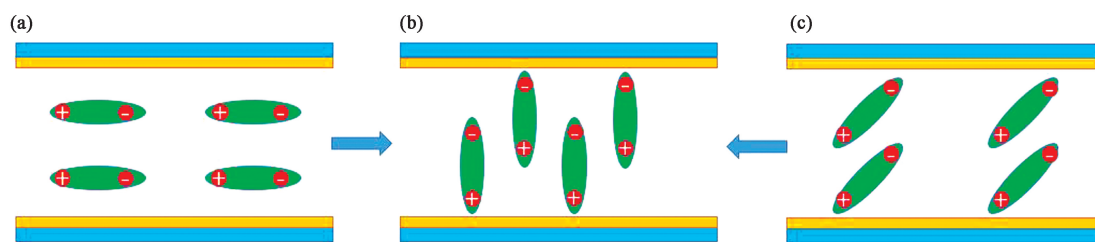


图 6 外加电压下介电损耗变化的微观机制

Fig.6 Microscopic mechanism of dielectric loss changes under applied voltage

VAN 盒中,外加电场下液晶分子的排列状态不会发生变化,其介电损耗也不会发生变化。

4 结 论

本文通过研究 4PPTGS 和 4PUTGS 两种含氟三环 NCS 液晶材料的介电各向异性 and 介电损耗,发现在室温下这两种材料都具有很大的介电各向异性,可以降低液晶显示器件的驱动电压。在 25-40℃,液晶材料的介电各向异性随着温度呈线性变化,阈值电压几乎不受温度的影响,其

中,4PPTGS 受外界环境温度的影响更小,有利于提升液晶器件的稳定性。液晶材料在交流电场的驱动下都存在介电损耗,在外部条件一定时,介电损耗随着频率的增加出现一个峰值,在工作频率下,介电损耗和液晶分子固有偶极矩的取向相关,当固有偶极矩方向与电场方向的夹角越大,极化滞后效应越明显,介电损耗更大。在实际的应用中,不仅要考虑液晶材料的介电各向异性,还需要保证其有低的介电损耗以减小液晶器件的功耗和提升其稳定性。此项研究对提升液晶材料在应用中的介电性能具有一定的指导意义。

参 考 文 献:

- [1] YANG D K, WU S T. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices* [M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2014.
- [2] PARISH A, GAUZA S, WU S T, *et al.* New fluorinated terphenyl isothiocyanate liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2008, 35(1): 79-86.
- [3] 李娟利,彭增辉,李建,等. 乙炔桥键四环异硫氰酸酯液晶化合物的合成及性能[J]. 液晶与显示, 2017, 32(9): 692-700.
LI J L, PENG Z H, LI J, *et al.* Synthesis and properties of four-ring isothiocyanate liquid crystals with ethynyl bridge [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2017, 32(9): 692-700. (in Chinese)
- [4] 张智勇,刘可庆,戴志群,等. 高双折射液晶化合物的研究进展[J]. 液晶与显示, 2014, 29(6): 873-880.
ZHANG Z Y, LIU K Q, DAI Z Q, *et al.* Research progress of high birefringence liquid crystal compounds [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(6): 873-880. (in Chinese)
- [5] KIRSCHP. Fluorine in liquid crystal design for display applications [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 177: 29-36.
- [6] GAO S, DOU Y S, LI Q C, *et al.* Tunable photonic crystal lens with high sensitivity of refractive index [J]. *Optics Express*, 2017, 25(6): 7112-7120.
- [7] DALESSANDRO A, ASQUINI R. Liquid crystal devices for photonic switching applications: state of the art and future developments [J]. *Molecular Crystals*, 2003, 398(1): 207-221.
- [8] FEL L G, LOGINOV E B. Possible nature of anomalies in the physical characteristics of a liquid-crystal cell near the Fréedericksz effect threshold [J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1993, 76(4): 618-621.
- [9] DUNMUR D A, DE LA FUENTE M R, PEREZ JUBINDO M A, *et al.* Dielectric studies of liquid crystals: the influence of molecular shape [J]. *Liquid Crystals*, 2010, 37(6/7): 723-736.
- [10] 戴亚雨,高林,庞泽,等. 外加电压频率对液晶介电各向异性的影响[J]. 液晶与显示, 2018, 33(3): 175-181.

- DAI Y Y, GAO L, PANG Z, *et al.* Influence of the frequency of external applied voltage on the dielectric anisotropy of liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2018, 33(3): 175-181. (in Chinese)
- [11] 高鸿锦. 液晶化学[M]. 北京:清华大学出版社,2011.
- GAO H J. *Chemistry of Liquid Crystal* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [12] YE W J, YUAN R, DAI Y Y, *et al.* Improvement of image sticking in liquid crystal display doped with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(1): E5.
- [13] WU S T, WU C S. Experimental confirmation of the Osipov-Terentjev theory on the viscosity of nematic liquid crystals [J]. *Physical Review A*, 1990, 42(4): 2219-2227.

作者简介:高林(1996—),男,四川资阳人,主要从事液晶物理及液晶器件物理方面的研究。E-mail:15983332112@163.com

叶文江(1976—),男,河北正定人,博士,副教授,2011年于河北工业大学获得博士学位,主要从事液晶物理及液晶器件物理方面的研究。E-mail:wenjiang_ye@hebut.edu.cn