

文章编号:1007-2780(2009)04-0507-05

小预倾角无缺陷铁电液晶器件的制备

唐先柱^{1,2}, 季新建^{1,2}, 邹忠飞^{1,2}, 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, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 对表面稳定铁电液晶器件中 C_1 和 C_2 两种排列态的自由能密度与表面取向情况的依赖关系做了理论模拟, 得出采用较小预倾角的取向剂制备铁电液晶器件, 可以消除器件中的 Zigzag 缺陷的结论。实验中采用预倾角为 1.8° 的取向剂 RN-1199, 得到了没有 Zigzag 缺陷的均匀排列器件。

关 键 词: 铁电液晶; Zigzag 缺陷; 预倾角
中图分类号: O753+.2 **文献标识码:** A

1 引 言

自从 Clark 和 Lagerwall 发现了表面稳定铁电液晶模式(SSFLCD)^[1]以来, 铁电液晶(FLC)便引起了人们的巨大兴趣。铁电液晶具有优良的特性, 如快速响应^[2]、宽视角和高分辨率等。然而, 铁电液晶分子的一致性排列难于控制, 分子层结构容易出现“之”字形缺陷(Zigzag defect)^[3], 缺陷的产生损害了铁电液晶器件的性能, 限制了其应用。

针对这一问题, 本文首先对表面稳定铁电液晶器件中 C_1 和 C_2 两种排列态建立了合适的几何模型, 接下来对两种排列状态的自由能密度与表面取向情况的依赖关系做了理论模拟, 结果表明采用较小预倾角的取向剂制备铁电液晶器件, 可以消除器件中的 Zigzag 缺陷。最后对这一模拟结果做了实验方面的验证, 实验中采用预倾角为 1.8° 的取向剂 RN-1199, 得到了没有 Zigzag 缺陷的均匀排列器件。

2 理论模拟

2.1 “人”字形层打折结构中 C_1 和 C_2 排列态的数学模型

描述存在层打折结构的表面稳定铁电液晶盒中的 C_1 和 C_2 排列态需要两套直角坐标系。一套

为本征坐标系, 另一套为实验室坐标系。图 1 给出了 C_1 和 C_2 排列态的几何模型, 这里假定未对铁电液晶盒施加电场。本征坐标系(x, y, z)的定义如下: z 轴沿着近晶层法线方向; x 轴平行于基板平面; y 轴与 x 轴和 z 轴垂直。类似地定义实验室坐标系(X, Y, Z): Y 轴垂直于基板平面; X 轴与本征坐标系的 x 轴一致; Z 轴与 X 轴和 Y 轴垂直。

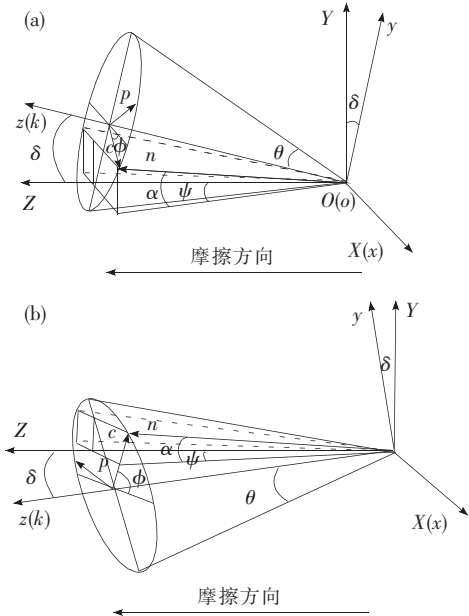


图 1 C_1 (a) 和 C_2 (b) 排列态的几何模型
Fig. 1 Molecular orientation models of C_1 (a) and C_2 (b) states

对于近晶层呈现完美书架式结构的铁电液晶盒, C_1 态的 n 指向矢 $\mathbf{n}_0$, c 指向矢 $\mathbf{c}_0$, 沿着自发极化矢量方向的单位矢量 $\mathbf{p}_0$ 以及沿近晶层法线方向的单位矢量 $\mathbf{k}_0$ 在本征坐标系中可表示为:

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_{01} &= (\sin\theta\cos\phi_{s1}, -\sin\theta\sin\phi_{s1}, \cos\theta) \\ \mathbf{c}_{01} &= (\cos\phi_{s1}, -\sin\phi_{s1}, 0) \\ \mathbf{p}_{01} &= (\sin\phi_{s1}, \cos\phi_{s1}, 0) \\ \mathbf{k}_{01} &= (0, 0, 1)\end{aligned}\quad (1)$$

其中下标 1 代表 C_1 排列态, θ 为锥角, ϕ_s 为 c 指向矢相对于下基板平面的方位角。考虑到 $\phi_{s2} = -\phi_{s1}$, C_2 排列态的类似描述可以写为:

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_{02} &= (\sin\theta\cos\phi_{s2}, \sin\theta\sin\phi_{s2}, \cos\theta) \\ \mathbf{c}_{02} &= (\cos\phi_{s2}, \sin\phi_{s2}, 0) \\ \mathbf{p}_{02} &= (-\sin\phi_{s2}, \cos\phi_{s2}, 0) \\ \mathbf{k}_{02} &= (0, 0, 1)\end{aligned}\quad (2)$$

表面稳定铁电液晶盒通常表现为“人”字形层倾斜打折现象, 利用由本征坐标系到实验室坐标系的变换关系, C_1 态的 n 指向矢 $\mathbf{n}$, c 指向矢 $\mathbf{c}$, 沿着自发极化矢量方向的单位矢量 $\mathbf{p}$ 以及沿近晶层法线方向的单位矢量 $\mathbf{k}$ 在实验室坐标系下表示为:

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_1 &= (\sin\theta\cos\phi_{s1}, -\cos\delta_1\sin\theta\sin\phi_{s1} + \sin\delta_1\cos\theta, \\ &\quad \sin\delta_1\sin\theta\sin\phi_{s1} + \cos\delta_1\cos\theta) \\ \mathbf{c}_1 &= (\cos\phi_{s1}, -\cos\delta_1\sin\phi_{s1}, \sin\delta_1\sin\phi_{s1}) \\ \mathbf{p}_1 &= (\sin\phi_{s1}, \cos\delta_1\cos\phi_{s1}, -\sin\delta_2\cos\phi_{s1}) \\ \mathbf{k}_1 &= (0, \sin\delta_1, \cos\delta_1)\end{aligned}\quad (3)$$

其中 δ_1 为 C_1 排列态中近晶层的倾斜角。

由于近晶层倾斜打折上下对称, 所以 $\delta_2 = -\delta_1$ 。 C_2 态的 $\mathbf{n}$, $\mathbf{c}$, $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{k}$ 矢量在实验室坐标系中可以表示为:

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_2 &= (\sin\theta\cos\phi_{s2} - \cos\delta_2\sin\theta\sin\phi_{s2} - \sin\delta_2\cos\theta, \\ &\quad \sin\delta_2\sin\theta\sin\phi_{s2} + \cos\delta_2\cos\theta) \\ \mathbf{c}_2 &= (\cos\phi_{s2}, \cos\delta_2\sin\phi_{s2}, \sin\delta_2\sin\phi_{s2}) \\ \mathbf{p}_2 &= (-\sin\phi_{s2}, \cos\delta_2\cos\phi_{s2}, \sin\delta_2\cos\phi_{s2}) \\ \mathbf{k}_2 &= (0, \sin\delta_2, \cos\delta_2)\end{aligned}\quad (4)$$

近晶层打折交界面处的预倾角为零, 则 C_1 态的预倾角 α , c 指向矢相对于基板平面的方位角 ϕ_s , c 指向矢相对于打着交界面的方位角 ϕ_c 和 n 指向矢相对于基板平面的方位角 Ψ_{s1} 分别可以表示为:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \arcsin(n_y) = \\ &\arcsin(-\cos\delta_1\sin\theta\sin\phi_{s1} + \sin\delta_1\cos\theta)\end{aligned}$$

$$\phi_{s1} = \arcsin\left(\frac{\tan\delta_1}{\tan\theta} - \frac{\sin\alpha_1}{\cos\delta_1\sin\theta}\right)$$

$$\phi_{c1} = \arcsin\left(\frac{\tan\delta_1}{\tan\theta}\right)$$

$$\psi_{s1} = \arctan\left(\frac{n_x}{n_z}\right) =$$

$$\arctan\left(\frac{\sin\theta\cos\phi_{s1}}{\sin\delta_1\sin\theta\sin\phi_{s1} + \cos\delta_1\cos\theta}\right)$$

$$\beta_1 = \arctan\left(\frac{n_y}{n_z}\right) = \arctan\left(\frac{\tan\delta_1 - \tan\theta\sin\phi_{s1}}{1 + \tan\delta_1\tan\theta\sin\phi_{s1}}\right)\quad (5a)$$

其中 n_x , 和 n_y 为 n 指向矢在实验室坐标系下的分量。根据“人”字形层打折现象的对称性, 可以得到下列关系: $\delta_2 = -\delta_1$; $\alpha_2 = \alpha_1$; $\phi_{s2} = \phi_{s1}$; $\phi_{s2} = -\phi_{s1}$ 。将上面几个关系式带入 (5a) 中容易得到关于 C_2 态的几个类似表达式:

$$\alpha_2 = \arcsin(n_y) =$$

$$\arcsin(\cos\delta_2\sin\theta\sin\phi_{s2} - \sin\delta_2\cos\theta)$$

$$\phi_{s2} = \arcsin\left(-\frac{\tan\delta_2}{\tan\theta} + \frac{\sin\alpha_2}{\cos\delta_2\sin\theta}\right)$$

$$\phi_{c2} = \arcsin\left(-\frac{\tan\delta_2}{\tan\theta}\right)$$

$$\psi_{s2} = \arctan\left(\frac{n_x}{n_z}\right) =$$

$$\arctan\left(\frac{\sin\theta\cos\phi_{s2}}{\sin\delta_2\sin\theta\sin\phi_{s2} + \cos\delta_2\cos\theta}\right)$$

$$\beta_2 = \arctan\left(\frac{n_y}{n_z}\right) = \arctan\left(\frac{-\tan\delta_2 - \tan\theta\sin\phi_{s2}}{1 + \tan\delta_2\tan\theta\sin\phi_{s2}}\right)\quad (5b)$$

2.2 C_1 和 C_2 排列态的自由能

表面稳定铁电液晶盒单位面积的自由能为^[4,5]:

$$F = \int_0^d (f_b + f_s) dY \quad (6)$$

其中, d 为液晶盒厚度; f_b 为体自由能密度; f_s 为面自由能密度。此讨论中将忽略介电自由能密度 f_d 以及铁电液晶分子自发极化矢量之间的交互作用能, 这样, 体自由能密度即为体弹性自由能密度 f_{el} 。对于铁电液晶处于稳定状态的情况, 体弹性自由能密度表示为:

$$\begin{aligned}f_{el} &= \frac{1}{2}B_1\{\mathbf{k}(\nabla \times \mathbf{c})\}^2 + \frac{1}{2}B_2(\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + \\ &\frac{1}{2}B_3\{\mathbf{c} \cdot (\nabla \times \mathbf{c})\}^2 - B_{13}\{\mathbf{k} \cdot (\nabla \times \mathbf{c})\} \times \\ &\quad \{\mathbf{c} \cdot (\nabla \times \mathbf{c})\} + D_1\{\mathbf{k} \cdot (\nabla \times \mathbf{c})\} - \\ &\quad D\{\mathbf{c} \cdot (\nabla \times \mathbf{c})\}\end{aligned}\quad (7)$$

其中 B_1 项和 B_2 项代表近晶层中 c 指向矢的弯曲和展曲弹性畸变能, B_3 项表示相邻近晶层中 c 指向矢的扭曲畸变能。

应用广泛使用的单一弹性常数近似^[6,7], $K = B_1 = B_2 = B_3$, $B_{13} = D = D_1 = 0$, 且 c 指向矢的方位角在两个基板之间线性分布, 即 $\phi(Y) = \phi_s + (\phi_c - \phi_s)Y/(d/2)$, 体弹性自由能密度表示为:

$$f_{el} = \frac{1}{2}K\left(\frac{d\phi}{dy}\right)^2 \quad (8)$$

从而单位面积的体弹性自由能为:

$$F_{el} = K\left(\frac{\phi_c - \phi_s}{d/2}\right)^2 \frac{d}{2} \quad (9)$$

对于均一排列的表面稳定铁电液晶盒, 表面锚定自由能密度为:

$$f_s = f_s^0\delta(Y) + f_s^d\delta(Y-d) + f_c\delta(Y-d/2) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} f_s^0 &= \frac{A_a}{2}(\sin\alpha^0 - \sin\beta^0)^2 + \frac{A_\phi}{2}\sin^2\phi_s^0 - \frac{A_\theta}{2}(\mathbf{p}_s^0 \cdot \mathbf{S}^0) \\ f_s^d &= \frac{A_a}{2}(\sin\alpha^d - \sin\beta^d)^2 + \frac{A_\phi}{2}\sin^2\phi_s^d - \frac{A_\theta}{2}(\mathbf{p}_s^d \cdot \mathbf{S}^d) \end{aligned} \quad (11)$$

其中, $\delta(Y)$, $\delta(Y-d)$ 和 $\delta(Y-d/2)$ 代表 δ 函数; 下标 d 和 0 分别表示上、下基板平面; $\mathbf{S}^0$ 和 $\mathbf{S}^d$ 分别为下基板和上基板的内法线方向单位矢量, 显然有 $\mathbf{S}^d = -\mathbf{S}^0$ 。式(11)中的前 2 项分别表示面外和面内锚定自由能, A_a 和 A_ϕ 表示各自的系数。另外第 3 项表示极向锚定, 考虑到液晶分子均匀取向, 也就是说 $\mathbf{p}^0 = \mathbf{p}^d$, 从而第 3 项可以忽略掉。

“人”字形打折界面处的自由能 f_c 表示为:

$$\begin{aligned} f_c &= -A_c(\mathbf{n}^d \cdot \mathbf{n}^0)^2 = \\ &= -A_c(\sin^2\theta\cos^2\phi_s + \cos^2\theta\cos^2\delta - \\ &= \sin^2\theta\cos^2\phi_s\cos^2\delta + \sin^2\delta\sin^2\theta\sin^2\phi_s) \end{aligned} \quad (12)$$

其中 A_c 为系数。

总结上述几式可以得到 C_1 和 C_2 态的单位面积总自由能为:

$$\begin{aligned} F_1 &= F_{el,1} + 2F_{s1}^0 + F_{c1} = K\left(\frac{\phi_{c1} - \phi_{s1}}{d/2}\right)^2 \frac{d}{2} + \\ &= A_a(\sin\alpha_1 - \sin\beta_1)^2 + A_\phi\sin^2\phi_1 - A_c(\sin^2\theta\cos^2\phi_{s1} + \\ &= \cos^2\theta\cos^2\delta_1 - \sin^2\theta\sin^2\phi_{s1}\cos^2\delta_1 + \\ &= \sin^2\delta_1\sin^2\theta\sin^2\phi_{s1}) \end{aligned} \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} F_2 &= F_{el,2} + 2F_{s2}^0 + F_{c2} = K\left(\frac{\phi_{c2} - \phi_{s2}}{d/2}\right)^2 \frac{d}{2} + \\ &= A_a(\sin\alpha_2 - \sin\beta_2)^2 + A_\phi\sin^2\phi_2 - A_c(\sin^2\theta\cos^2\phi_{s2} + \\ &= \cos^2\theta\cos^2\delta_1 - \sin^2\theta\sin^2\phi_{s2}\cos^2\delta_2 + \end{aligned}$$

$$\sin^2\delta_2\sin^2\theta\sin^2\phi_{s2})^2 \quad (13b)$$

下面将采用上面两式分别计算 C_1 和 C_2 态的自由能。

2.3 理论计算的结果与讨论

计算中默认的常数分别为: $d = 2 \mu\text{m}$; $\delta = 23.0^\circ$; $\theta = 25.5^\circ$; $K = 4.0 \times 10^{-12} \text{ N}$; $A_a = 1.0 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$; $A_\phi = 1.0 \times 10^{-6} \text{ J/m}^2$; $A_c = 1.0 \times 10^{-7} \text{ J/m}^2$ ^[8~10]。

图 2 给出了 C_1 和 C_2 排列态中自由能与预倾角 α 关系的计算结果, 可以看出 C_1 到 C_2 排列态转变的临界预倾角为 2.5° , 当预倾角小于这个临界值时容易得到 C_2 排列态。这里给出的是半定量的理论计算结果, 预倾角的大小可以通过改变摩擦强度或者改变取向层的材料而实现比较精确的控制, 在下面的实验中将考察预倾角的大小对铁电液晶材料排列特性的影响。

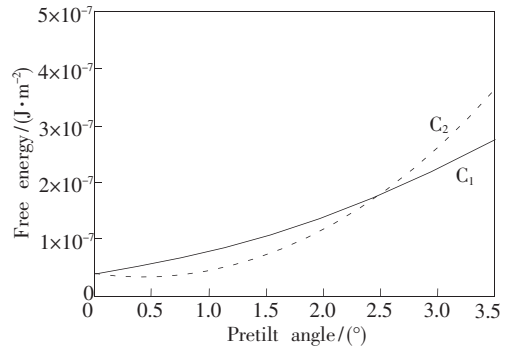


图 2 C_1 和 C_2 排列态中自由能与预倾角 α 关系的计算结果

Fig. 2 Relationships between the pretilt angle and free energy

3 实 验

选用 5 种聚酰亚胺(PI)作为取向剂, 在液晶盒的参数一致、摩擦强度相同的情况下, 测量用各种取向剂做成的液晶盒的预倾角, 并考察它们对铁电液晶的取向效果。不同的 PI 取向剂形成的预倾角不同, 因而对铁电液晶的取向效果也不同^[11]。

3.1 5 种取向膜的预倾角

采用 LCT-5016 液晶综合测试仪(北方液晶工程研究开发中心)测量 5 种不同取向膜在相同摩擦强度的条件下的预倾角, 使用的向列相液晶为 TE30A(石家庄实力克液晶材料公司)。测量结果见表 1。

表 1 5 种不同取向膜在相同摩擦强度的条件下的预倾角
Table 1 Relationships of five PI and pretilt angles

取向剂	预倾角(°)
RN-1199	1.8
3744	3.0
SE-410	3.3
3310	3.5
2720	4.1

3.2 铁电液晶盒的制备

实验中采用的铁电液晶材料为 3654,自发极化值为 -29 nC/cm^2 ; 锥角为 55° ; 相序为 I (86°C)—N* (76°)—SmA(62°)—SmC* (20°)。把 5 种 PI 膜分别涂覆在 ITO 玻璃基板上,在 100°C 下预固化 10 min, 230°C 下固化 60 min。用 UVISEL SPME 型椭偏仪(JY, France)测量得知取向膜厚度为 80 nm。经过摩擦处理后,使上下两基板的摩擦方向平行,制作液晶盒,盒厚为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。把铁电液晶加热到 90°C ,利用毛细作用注入盒内,然后以 0.1°C/min 的降温速率缓慢冷

却。5 种取向膜制备的 5 个液晶盒样品分别为: S-1(RN-1199)、S-2(3744)、S-3(SE-410)、S-4(3310)、S-5(2720)。

3.3 不同取向膜制备的样品中铁电液晶分子的排列织构

采用偏光显微镜(BX-P 型,奥林巴斯)观察液晶分子的排列织构。在偏光显微镜下观察铁电液晶样品 S-1、S-2、S-3、S-4 和 S-5 的分子排列织构如图 3 所示,放大倍数为 50 倍,A 和 P 偏振方向垂直。

在偏光显微镜下观察 5 个样品盒中铁电液晶分子排列织构的照片如图 3 所示。样品 S-1 排列比较均匀,而其它样品都出现了不同程度的“之”字形缺陷。分析认为:样品 S-1 采用的取向膜 RN-1199 能提供较小的预倾角(1.8°),小于上述模拟计算中的临界值 2.5° ,故只有 C_2 排列态出现,因而避免了缺陷的产生;而其它样品的预倾角都比较大(大于 3°),样品中 C_1 排列态和 C_2 排列态同时出现,导致了缺陷的产生。实验结果与理论模拟计算的结果吻合的很好。

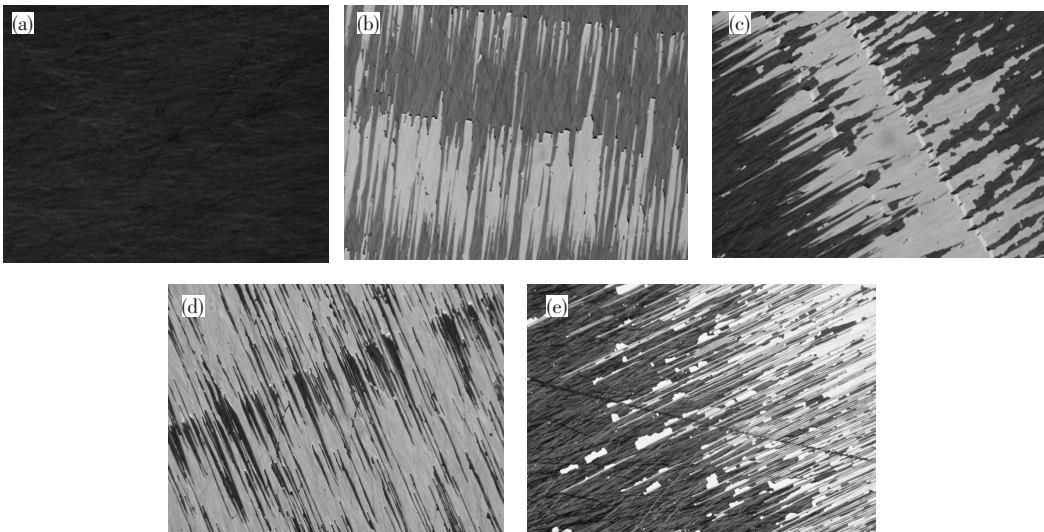


图 3 5 个样品盒中液晶分子排列织构的偏光显微镜照片。(a)S-1;(b)S-2;(c)S-3;(d)S-4;(e)S-5,放大 50 倍。
Fig. 3 Polarization microscopy image of (a)S-1;(b)S-2;(c)S-3;(d)S-4;(e)S-5.

4 结 论

采用手性近晶 C 相的连续体理论,对于存在近晶 A 相的铁电液晶,分别考察了 C_1 和 C_2 排列态中自由能密度与铁电液晶器件表面取向情况的依赖关系。理论模拟表明:采用较小的预倾角有

利于获得 C_2 排列态的铁电液晶器件。实验结果表明:取向剂 RN-1199 可以提供较小的预倾角(1.8°),从而实现了铁电液晶的均一排列;而采用大预倾角取向剂制备的器件都有明显的“之”字形缺陷产生。

参 考 文 献:

- [1] Clark N A, Lagerwall S T. Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1980, 36(11):899-901.
- [2] 黄锡珉. 无阈值铁电液晶 [J]. *液晶与显示*, 2001, 16(2):81-90.
- [3] Ricker T P, Clark N A, Smith G S, *et al.* "Chevron" local layer structure in surface stabilized ferroelectric smectic-C cells [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59(7):2658-2661.
- [4] Kim Hyun wuk, Lee Hyun Sang, Kim Jong Duk. Spontaneous polarization and electro-optic behaviour of a ferroelectric liquid crystal cell fabricated with polyimide Langmuir Blodgett films [J]. *Liq. Cryst.*, 2002, 29(3):413-420.
- [5] Thomas Rupp, Matthias Eberhardt, Hans Gruler. Investigation and handing of Langmuire-Blodgett polyimide alignment layers for surface-stabilized ferroelectric liquid crystal displays [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31(11):p3636-3641.
- [6] Hidenori Ikeno, Akitoshi Oh-Saki, Michio Nitta, *et al.* Electroopticbistability of ferroelectric liquid crystal device prepared using poliymide Langmuire-Blodgett orientation films [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, 27(4):L475-476.
- [7] Kim Hyun Wuk, Kim Mu Hyum, Kim Jong-Duk. Switching behaviors of ferroelectric liquid crystal cells with a polyimide alignment layer [J]. *Synthetic Metals*, 2001, 117:263-265.
- [8] Nobuyuki Itoh, Masami Kido, Akira Tagawa, *et al.* Effect of surface pretilt angle on optical properties of surface-stabilized ferroelectric liquid crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31(8):L1089-L1092.
- [9] Kim Yujin, Kim Kyusik, Yong Bae Kim. Effect of the surface anchoring energy on the electro-optical properties in monostable ferroelectric liquid crystal display [J]. *Ferroelectrics*, 2002, 278:191-202.
- [10] Diaz A, Mottram N J, McKay G. Effects of weak anchoring on C₁ and C₂ chevron structures [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, 438:17-25.
- [11] 白星, 王宇, 汪映寒. 聚酰亚胺制备条件对液晶预倾角的影响 [J]. *液晶与显示*, 2007, 22(3):268-276.

Fabrication of Zigzag Defect Free Ferroelectric Liquid Crystal Devices with Small Pretilt Angle

TANG Xan-zhu^{1,2}, JI Xin-jian^{1,2}, ZOU Zhong-fei^{1,2}, XUAN Li¹

(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail: sdujxj@163.com;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Free energy that includes bulk elastic and surface parts has been theoretically simulated depending on surface topography. The critical conditions of the state transition from C₁ to C₂ have been determined. Based on this theory, the defect-free FLCs with uniform alignment was successfully fabricated by means of using alignment layer RN-1199 which can provides a low pretilt angle of 1.8°.

Key words: ferroelectric liquid crystal; zigzag defect; pretilt angle

作者简介:唐先柱(1979—),男,山东济宁人,博士研究生,主要从事铁电液晶器件方面的研究。