

文章编号:1007-2780(2015)06-0909-06

二向色性偶氮染料掺杂胆甾相液晶光阀的电光性能研究

谢 辉^{1,2}, 王慧慧¹, 安 娅², 李 梅², 陈 卓^{2*}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院 材料物理与化学系, 北京 100083;

2. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵州 贵阳 550001)

摘要:为了制得既能够提供黑色同时又具备高透过率的光阀, 本文制备了一种能在反射态和透明态之间切换的主动电场可控性液晶光阀。该光阀主要选用 3 种偶氮类二向色性染料掺杂螺距位于红外区的胆甾相液晶, 并详细地研究了螺距对液晶光阀电光性能的影响。实验结果表明: 随着螺距的增大, V_{th} 、 V_{sat} 和 t_{on} 均逐渐减小, 其中, 最大的 V_{th} 和 V_{sat} 分别仅为 6 V 和 20 V 左右, t_{on} 也仅为 0.878 ms, 并且该薄膜的透过率在电场的作用下可达 80% 以上。因此, 所制备的 DDCLC 薄膜既满足了透明显示面板高透过率的要求, 又提高了其能见度。

关键词:胆甾相液晶; 偶氮型二向色性染料; 螺距; 电光性能; 光阀

中图分类号: TN141.9; TN873+.93 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20153006.0909

Electro-optical properties of light shutter based on azo-dichroic dye-doped cholesteric liquid crystals

XIE Hui^{1,2}, WANG Hui-hui¹, AN Ya², LI Mei², CHEN Zhuo^{2*}

(1. *Department of Materials Physics and Chemistry, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*; 2. *School of Chemistry and Materials Science, Gui Zhou Normal University, Guiyang 550001, China*)

Abstract: To achieve a light shutter with both high transmittance and perfect black, a kind of electrically controllable active liquid crystal light shutter was successfully fabricated where the reflection and transparent states can be readily switched on demand. The light shutter was based on three commercially available azobenzene-dichroic dye-doped cholesteric liquid crystals (DDCLC) with the pitch designed in the range of infrared region, and the effect of cholesteric pitch on their electro-optical characteristics was investigated in detail. Experimental results showed that the V_{th} , V_{sat} and t_{on} were decreased with the increase of pitch, and among the samples the maximum V_{th} , V_{sat} and t_{on} were only about 6 V, 20 V

收稿日期: 2015-06-18; **修订日期:** 2015-07-13.

基金项目: 贵州省“125 计划”重大科技专项项目(黔教合重大专项字[2013]020 号); 贵阳市科技计划项目(筑科合同[2012205]6-1)

Supported by the Major Project of Science and Technology of Guizhou Province “125 Plan”; Project of Guiyang Science and Technology Program

* 通信联系人, E-mail: chen Zhuo@gznu.edu.cn

and 0.878 ms, respectively. Moreover, the transmittance of DDCLC films can reach more than 80%. Therefore, the proposed DDCLC films meet the requirements of the transparent display panel with high transmittance and visibility.

Key words: cholesteric liquid crystals; azo-dichroic dye; pitch; electro-optical properties; light shutter

1 引言

随着当今新兴显示技术的发展,透明显示器作为下一代信息显示器引起了广泛关注。透明显示是指当透明显示板关闭时,面板就仿佛一块透明玻璃;当其工作时,观看者不仅能够观看到在面板上显示的内容,同时还能透过面板观看到面板后面的物体^[1]。目前,透明显示技术主要分为三类:液晶显示技术(Liquid Crystal Display, LCD)^[2-3];有机发光二极管显示技术或又称为有机薄膜电致发光显示技术(Organic Light-Emitting Diode, OLED)^[4-7];等离子体显示技术(Plasma Display Panel, PDP)^[8-9]。其中, OLED 是 1987 年发展起来的一种新型显示技术,它采用类似三明治的结构,其工作原理是通过正负载流子注入有机半导体薄膜后复合产生可见光。与 LCD 相比, OLED 具有全固态、自发光、高效率、低功耗、全彩色、宽视角、响应速度快、使用温度范围广、可用于柔性显示等优点而成为最近平板显示界研究的热点^[10]。

但是,透明有机薄膜电致发光显示(Transparent Organic Light-Emitting Diode, TR-OLED)也存在以下缺陷,例如:(1)显示面板背面发射光的损失,文献报道通过改变电极结构能够在一定程度上减小光损失,但是因为 TR-OLED 属于双向发射,所以仍然不可避免地存在一部分光的损失^[11-12];(2)背景光的存在会影响显示面板上图像的清晰度,文献报道将胆甾相液晶作为主动操作盲板和 TR-OLED 相结合,循环利用透过显示面板背面损失的光,这样既能提高光的利用效率,又能提高显示画面的清晰度^[13];(3)由于 TR-OLED 自身不能提供黑色,因此其能见度不好等。针对该问题,可通过在 TR-OLED 显示面板后面放置一个液晶光阀来解决,这种液晶光阀可采用染料掺杂液晶来制备^[14]。虽然该光阀的使用提高了 TR-OLED 显示面板的能见度,但是对于胆甾相液晶螺距影响光阀

的电光性能缺乏系统的研究。

为了制得既能够提供黑色又能保证高的透过率的液晶光阀,本文选用 3 种偶氮类二向色性染料掺杂胆甾相液晶(Dichroic Dye-doped Cholesteric Liquid Crystals, DDCLC)并将螺距调控在红外区,制备了一种能在反射态和透明态之间切换的主动电场可控性液晶光阀薄膜,系统地研究了螺距对液晶光阀电光性能的影响。

2 主要原理

宾主液晶器件(Guest-Host Liquid Crystal Devices, GH-LCDs)由于其宽视角、高亮度和不需要添加偏光片一直备受关注。GH-LCDs 主要是通过将二向性染料(宾体)掺杂到液晶(主体)中,在电场的作用下染料分子随着液晶分子的转动而发生方向的转变。由于染料的二向色性,染料分子对平行于分子长轴的入射光吸收最强而呈有色状态,而对垂直于分子短轴的入射光吸收最弱而呈无色透明态,所以染料分子的取向和对光的吸收状态很容易在电场的作用下进行调控^[15-16]。本文选择吸收光谱在可见光区的三种偶氮型二向性染料掺杂液晶,目的是制备能够提供黑色色度良好的宾主液晶器件,这样既能提高透明显示面板的可视性,又能通过电场的控制而不影响透明显示面板的透过率。

胆甾相液晶(Cholesteric Liquid Crystals, ChLCs)由于其特殊的螺旋结构而呈现选择性反射等光学性质,因此广泛用于显示器、光学滤波器和光阀等领域。通常, ChLCs 选择性反射与其螺旋轴方向一致的圆偏振光,而相反旋向的光则透过^[17-18]。ChLCs 的最大选择反射波长可由布拉格反射公式计算^[19]:

$$\lambda = \bar{n} \cdot P = \frac{n_e + n_o}{2} \cdot \frac{1}{\text{HTP} \cdot x}, \quad (1)$$

式中: λ 为反射带中心波长(nm); $\bar{n}$ 为平均折射率; P 为 ChLCs 螺距(nm); n_e 为非寻常光折射

率; n_o 为寻常光折射率; HTP 为手性化合物螺旋扭曲力常数(μm^{-1}); x 为手性化合物的质量分数。

由式(1)可知,通过调控手性化合物的含量可调节胆甾相液晶的螺距,进而控制其中心反射波长。透明显示技术的核心是制备高透明度的显示面板,为了在提高透明显示面板可视性的前提下保证高的透明度,本文将螺距设计在红外区,制备初始态为平行取向的胆甾相液晶薄膜,该薄膜在关态时,由于反射光的波长位于红外区,不影响可见光的透过,同时因为染料的二向色性而使薄膜呈有色透明态,因此放置于透明显示面板的后方能够起到提高面板可视性的作用;在开态时,由于布拉格反射消失并且此时染料分子吸收最弱,此时薄膜呈无色透明态,保证了透明显示面板的高透过率。

3 实 验

3.1 主要试剂

实验中所用的试剂为:正性向列相混晶 SLC-1717 ($T_{\text{NI}}=365.2\text{ K}$, $n_o=1.519$, $n_e=1.720$, 石家庄永生华清液晶有限公司);正性偶氮苯二向色性染料:Sudan Black B (dye1, 安耐吉化学)、Sudan III(dye2,安耐吉化学)和 Disperse Yellow 7 (dye3, Sigma Aldrich, USA);手性化合物 R5011 (HTP : $110\text{ }\mu\text{m}^{-1}$)。为了既能提供一定色度又能保持足够的透过率,本文中将三种染料的总浓度质量百分比控制为 1.0%,且比例为 3 : 1 : 1, ChLCs 的螺距根据式(1)确定,样品的配比及相应的物理性能参数见表 1 所示。

表 1 样品配比及对应的物理性能参数

Tab.1 Compositions and physical parameters of the samples studied (dye1 : dye2 : dye3=3 : 1 : 1)

Samples	Dyes /%	R5011 /%	SLC-1717 /%	λ/nm	P/nm
P_a	1.0	0.91	98.09	1 600	1 000
P_b	1.0	0.61	98.39	2 400	1 500
P_c	1.0	0.45	98.55	3 200	2 000
P_d	1.0	0.23	98.77	6 400	4 000

3.2 样品的制备

将上述样品溶于二氯甲烷溶剂(CH_2Cl_2)中,超声搅拌 4 h,直至样品充分溶解混匀,然后放置真空干燥箱中($40\text{ }^\circ\text{C}$)干燥 24 h,最后将混配好的样品灌入涂有 ITO 透明导电薄膜的平行取向液晶盒中($d=8\text{ }\mu\text{m}$),这样就可制备一系列螺距不同的 DDCLC 薄膜。

3.3 测试方法

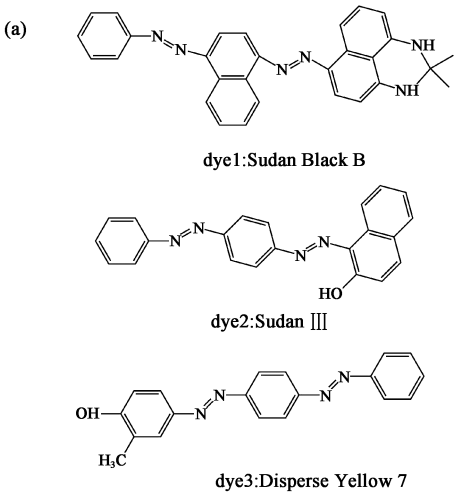
样品的电光性能采用液晶综合参数测试仪 (LCT-5066C, 卤钨灯; $\lambda=632.8\text{ nm}$, 长春连城仪器有限公司)进行测定;进一步采用 UV/Vis/NIR 分光光度计 (Perkin Elmer, Lambda 950, USA)测定样品在不同的电场强度下透过率的变化关系,并用偏光显微镜 (POM, ZEISS, German)观察样品在施加不同的电场时胆甾相液晶的织构变化。

4 结果与分析

4.1 二向色性染料的吸收光谱分析

为了得到二向色性较好的 DDCLC 薄膜,本文选择的是带双偶氮基团的染料分子,首先测定了三种偶氮苯二向色性染料分子的吸收光谱,其化学结构和吸收光谱如图 1 所示。

由图 1(b)可看出,三种染料分子的吸收性质存在差异,dye1 的吸收强度最低,dye2 的吸收强度最高,dye3 的吸收强度较 dye2 的稍低一些,同时可知三种染料分子的最大吸收波长分别为 616 nm (dye1)、514 nm (dye2)和 393 nm (dye3)。为了得到在可见光范围内黑色色度良



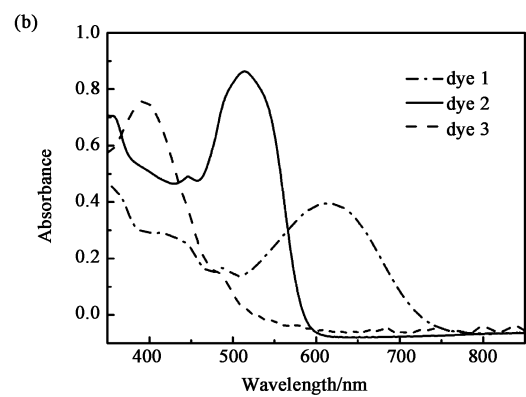


图 1 二向色性偶氮染料分子的化学结构(a)及吸收光谱(b)

Fig. 1 Chemical structures (a) and absorption spectrum (b) of azo-dichroic dyes (dye / SLC-1717 = 0.6% / 99.4%)

好的 DDCLC 薄膜,将 3 种染料同时掺到胆甾相液晶中,并且为了使染料分子的吸收强度基本相同,经过实验确定 3 种染料的最佳配比为: dye1 : dye2 : dye3=3 : 1 : 1。

4.2 螺距对 DDLCL 薄膜电光性能的影响

电光性能是液晶(LC)薄膜最重要的性能指标之一。主要电光性能参数包括:响应时间、阈值电压(V_{th})、饱和电压(V_{sat})、对比度(CR)以及 LC 薄膜的光透过率等。响应时间包括开态响应时间和关态响应时间,开态响应时间(t_{on})是指 LC 薄膜在施加外加电场后的透过率由 10% 上升到 90%所需的时间;关态响应时间(t_{off})是指 LC 薄膜在撤除外加电场后的透过率由 90%下降到 10%所需的时间。LC 薄膜的阈值电压(V_{th})和饱和电压(V_{sat})分别指 LC 薄膜的透过率达到 10% 和 90%时的外加电压。LC 薄膜的对比度(CR)是指 LC 薄膜的开态透过率(T_{on})与关态透过率(T_{off})之比^[20]。

螺距对 DDCLC 薄膜电光性能的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可看出,螺距和 V_{th} 及 V_{sat} 都呈反比关系,即是说随着螺距的增大, V_{th} 和 V_{sat} 逐渐减小。其中,螺距最短的 DDCLC 薄膜(P_a)的 V_{th} 和 V_{sat} 分别约为 6 V 和 21 V,而螺距最长的 DDCLC 薄膜(P_d)的 V_{th} 和 V_{sat} 仅分别约为 3 V 和 5 V。这是因为对于介电各向异性 $\Delta\epsilon>0$ 的液晶,当在垂直于螺旋轴的方向对胆甾相液晶施加一电场时,随着电场的增大,螺距也同时增大,当电场达到某

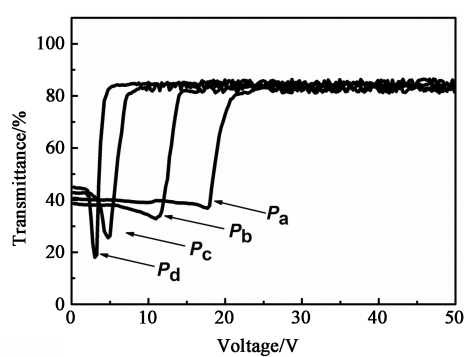


图 2 螺距对 DDCLC 薄膜电光性能的影响

Fig. 2 Applied voltage-dependent light transmission of multi-dichroic dye-doped ChLC with different pitch (electric field frequency: 1 kHz)

一阈值时,所有的液晶分子皆与基板垂直排列,螺距趋于无穷大,胆甾相在电场作用下退螺旋转变成了向列相。也就是说,驱动电压和阈值电压与螺距成反比关系。另外,该 DDCLC 薄膜在关态和开态时的透过率分别约为 40% 和 85%,由此可知,所制备的 DDCLC 薄膜的 V_{th} 和 V_{sat} 较低,开态透过率较高,说明该薄膜是一种电场可控性较好的低能耗液晶光阀。

不同螺距 DDCLC 薄膜的响应时间和对比度等电光参数见表 2 所示。

表 2 样品配比及对应的物理性能参数

Tab. 2 Compositions and physical parameters of the samples studied

Sample	t_{on} / ms	t_{off} / ms	CR	V_{th} / V	V_{sat} / V
P_a	0. 878	1. 196	2. 23	6. 509	21. 212
P_b	0. 615	1. 630	2. 18	6. 259	14. 486
P_c	0. 435	1. 966	1. 77	5. 551	8. 254
P_d	0. 384	2. 132	1. 87	3. 272	4. 764

从表 2 可知,随着螺距的增大, t_{on} 逐渐减小,而 t_{off} 逐渐增大,CR 基本一致。这是因为 ChLCs 的螺距越长,当施加电场时,螺旋轴越容易解旋为场致状态,因此开态响应时间越短;而撤掉电场时,螺旋轴越不易回复到初始状态,因此关态响应时间就越长。由于所制备的 DDCLC 样品的染料浓度都是一样的,并且该薄膜的螺距位于红外区,因此在可见光范围内的对比度几乎没有差别,这与实验结果完全吻合。

为了详细考察 DDCLC 薄膜的电控性能,进一步测定了不同螺距的样品在不同电场强度下的透过率变化关系,结果如图 3 所示。

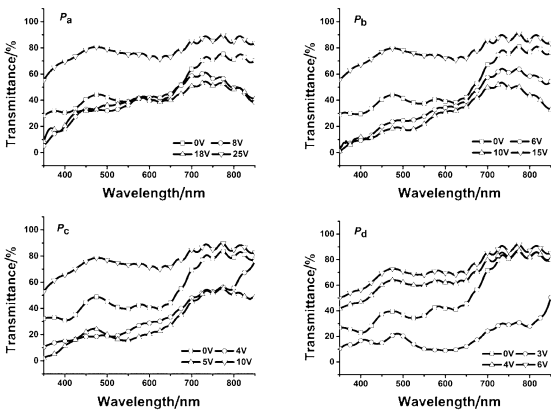


图 3 不同螺距的 DDCLC 薄膜透过率与电场强度的关系

Fig. 3 Transmittance dependence of DDCLC films with different pitch on voltage (electric field frequency: 1 kHz)

从图 3 可知,随着 ChLCs 螺距的增大,样品透过率达到最高时的饱和电压逐渐降低,这与上述的电光性能是一致的。另外,关态时,此时 DDCLC 薄膜的透过率最低,这是因为染料的吸收作用;当电场强度为 V_{th} 时,透过率有少许上升,这是因为在电场的作用下,ChLCs 的螺旋轴从平行于玻璃基板的状态逐渐转向为垂直于玻璃基板的状态,因此透过率逐渐上升;当电场强度足够大,螺旋轴的垂直态被破坏而呈随机分布状态,即所谓的焦锥态时,由于散射作用透过率会大大降低,所以透过率反而降到最低,这也对应了图 2 中电光曲线的极小值;但是当电场强度很大时,足以使得 ChLCs 的螺旋轴解旋成为场致向列相状态,此时透过率达到最高,DDCLC 薄膜呈完全透明态。因此,只要施加的外电场达到 V_{sat} ,就可以使薄膜在反射态和透明态之间进行切换,起到提高透明显示性能的作用。

最后,观察了 DDCLC 薄膜在不同电场强度

的偏光织构变化。从图 4 可知,关态时,螺旋轴平行于液晶盒玻璃基板,ChLCs 为平行取向织构;当电压为 V_{th} 时,螺旋轴逐渐垂直于液晶盒玻璃基板,此时转变为焦锥织构;当电压为 V_{sat} 时,螺旋轴解旋成为场致状态,透过率达到最大。

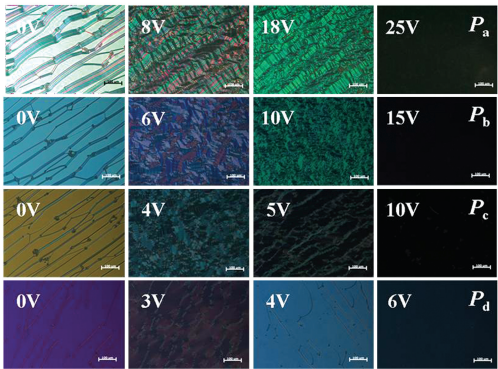


图 4 螺距不同的 DDCLC 薄膜在不同电场强度下的偏光织构

Fig. 4 POM texture of the DDCLC films with different pitch under different electric field intensity (electric field frequency: 1 kHz)

5 结 论

通过将 3 种二向色性偶氮苯染料掺杂胆甾相液晶,成功的制备了一系列 DDCLC 液晶光阀,并系统地研究了 ChLCs 螺距对于该薄膜电光性能的影响。综上所述,随着螺距的增大, V_{th} 、 V_{sat} 和 t_{on} 均逐渐减小,而 t_{off} 逐渐增大。并且该薄膜的透过率在电场的作用下由初始的 40% 可达到最大值 85% 左右,最大的 V_{th} 和 V_{sat} 分别仅为 6 V 和 20 V 左右,开态响应时间也仅为 1 ms 以内。因此,作为提高透明显示面板显示性能的液晶光阀来说,既提供了良好色度的黑色,使得面板的可视性得到了提高,改善了图像显示的清晰度,又保证了透明显示面板的高透明度,是一种可电控性的节能液晶器件,在透明显示领域具有广阔的应用前景。

参 考 文 献:

[1] 胡凯,陈禹翔,李青.透明显示技术的进展[J].电子器件,2012,35(6):639-646.
Hu K, Chen Y X, Li Q. Development of transparent display technology [J]. Chinese Journal of Electron Devices, 2012, 35(6): 639-646. (in Chinese)

- [2] Satoh E, Asaoka Y, Deguchi K, *et al.* 60-inch highly transparent see-through active matrix display without polarizers [J]. *Journal of the SID*, 2010, 80(2): 1192-1195.
- [3] 王海宏, 焦峰, 马群刚. 高透过率透明液晶显示器研究与开发[J]. 液晶与显示, 2014, 29(6): 901-905.
Wang H H, Jiao F, Ma Q G. Research and development of high transmittance transparent liquid crystal display [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(6): 901-905. (in Chinese)
- [4] Tang C W, Van Slyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [5] Gu G, Bulović V, Burrows P E, *et al.* Transparent organic light emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(19): 2606-2608.
- [6] Parthasarathy G, Burrows P E, Khalfin V, *et al.* A metal-free cathode for organic semiconductor devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(17): 2138-2140.
- [7] Cho H, Choi J M, Yoo S. Highly transparent organic light-emitting diodes with a metallic top electrode: the dual role of a Cs_2CO_3 layer [J]. *Opt. Express*, 2011, 19(2): 1113-1121.
- [8] Lee S M, Oh S H, Choi K C. Highly transparent SU-8 photoresist barrier rib for a transparent AC plasma display panel [J]. *J. Display Technol.*, 2011, 7(1): 40-43.
- [9] Lee S M, Kim D, Jeon D Y, *et al.* Nanoplasmon-enhanced transparent plasma display devices [J]. *Small*, 2012, 8(9): 1350-1354.
- [10] 徐征, 宋丹丹, 赵媛玲, 等. OLED、柔性、透明化显示技术及有机发光材料的发展和挑战[J]. 现代显示, 2009(6): 5-10.
Xu Z, Song D D, Zhao S L, *et al.* The developments and challenges in OLED, flexible and see-through display technologies, and organic luminescent materials [J]. *Advanced Display*, 2009(6): 5-10. (in Chinese)
- [11] Lee J, Hofmann S, Furno M, *et al.* Influence of organic capping layers on the performance of transparent organic light-emitting diodes [J]. *Opt. Lett.*, 2011, 36(8): 1443-1445.
- [12] Huh J W, Moon J, Lee J W, *et al.* Directed emissive high efficient white transparent organic light emitting diodes with double layered capping layers [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13(8): 1386-1391.
- [13] Yeon J, Koh T W, Cho H, *et al.* Actively transparent display with enhanced legibility based on an organic light-emitting diode and a cholesteric liquid crystal blind panel [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(8): 10358-10366.
- [14] Yu B H, Huh J W, Kim K H, *et al.* Light shutter using dichroic-dye-doped long-pitch cholesteric liquid crystals [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(24): 29332-29337.
- [15] Heilmeyer G H, Zanoni L A. Guest-host interactions in nematic liquid crystals. A new electro-optic effect [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1968, 13(3): 91-92.
- [16] White D L, Taylor G N. New absorptive mode reflective liquid-crystal display device [J]. *J. Appl. Phys.*, 1974, 45(11): 4718-4723.
- [17] Guo J B, Liu F, Chen F J, *et al.* Realisation of cholesteric liquid-crystalline materials reflecting both right- and left-circularly polarised light using the wash-out/refill technique [J]. *Liq. Cryst.*, 2010, 37(2): 171-178.
- [18] Chen X W, Wang L, Chen Y J, *et al.* Broadband reflection of polymer-stabilized chiral nematic liquid crystals induced by a chiral azobenzene compound [J]. *Chem. Comm.*, 2014, 50(6): 691-694.
- [19] St John W D, Fritz W J, Lu Z J, *et al.* Bragg reflection from cholesteric liquid crystals [J]. *Phys. Rev. E.*, 1995, 51(2): 1191-1198.
- [20] Jain S C, Rout D K. Electro-optic response of polymer dispersed liquid-crystal films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, 70(11): 6988-6992.

作者简介: 谢辉(1977—), 女, 贵州贵定人, 博士研究生, 副教授, 主要从事液晶及智能与显示功能高分子材料方面的研究。E-mail: xiehui7719@163.com