

ZnO纳米结构对液晶取向控制研究

邹凤萍, 毕伟华, 段然, 项颖, 赵东宇

引用本文:

邹凤萍, 毕伟华, 段然, 等. ZnO纳米结构对液晶取向控制研究[J]. *液晶与显示*, 2022, 37(1): 1-6.

ZOU Feng-ping, BI Wei-hua, DUAN Ran, et al. Effects of ZnO nanostructures on the alignment control of liquid crystals[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(1): 1-6.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0258>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型相邻长支链取代的聚酰亚胺液晶垂直取向剂的合成及其用于液晶显示元件的性能表现

Synthesis of a new polyimide liquid crystal vertical aligning agent substituted with adjacent long side chains and its performance in liquid crystal displays

液晶与显示. 2019, 34(3): 245-253 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193403.0245>

四向宽窄视角可切换的液晶显示技术

Four-ways viewing angle switchable liquid crystal display technology

液晶与显示. 2020, 35(12): 1278-1283 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203512.1278>

垂直排列硅上液晶显示器件反射率的提升

Improvement of reflectivity of vertical alignment liquid crystal on silicon

液晶与显示. 2021, 36(7): 947-953 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0303>

光取向液晶微结构及其光子元件

Photoalignment enabled liquid crystal microstructures for optics and photonics

液晶与显示. 2021, 36(7): 921-938 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0004>

基于FFS架构实现宽窄视角切换

New viewing angle controllable with FFS-LCD

液晶与显示. 2018, 33(3): 182-187 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183303.0182>

文章编号:1007-2780(2022)01-0001-06

ZnO 纳米结构对液晶取向控制研究

邹凤萍^{1,2}, 毕伟华², 段 然², 项 颖¹, 赵东宇^{2*}

(1. 广东工业大学 信息工程学院, 广东 广州 510006;

2. 北京航空航天大学 化学学院, 北京 100191)

摘要:为了弥补传统液晶取向方式存在的不足,研发出低成本、制作简单、取向效果更优异的取向技术,本文使用简单的实验方法将纳米 ZnO 自组装到氧化铟锡玻璃基板上,并通过改变 ZnO 的煅烧温度,调控其纳米结构;继而结合摩擦方法,实现对液晶分子预倾角的调控。实验结果表明,ZnO 的煅烧温度越高,液晶分子的预倾角越接近 0°。反之,煅烧温度越低,液晶预倾角越接近 90°。本文通过调节自组装的 ZnO 纳米结构,实现了对液晶分子预倾角 0°~90°范围内的调控。

关键词:液晶显示;氧化锌;预倾角;取向性能

中图分类号:O484.4 文献标识码:A doi:10.37188/CJLCD.2021-0258

Effects of ZnO nanostructures on the alignment control of liquid crystals

ZOU Feng-ping^{1,2}, BI Wei-hua², DUAN Ran², XIANG Ying¹, ZHAO Dong-yu^{2,3*}

(1. School of Information Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In order to make up for the shortcomings of the traditional liquid crystal orientation, a low-cost, simple and better orientation technology was developed. In this study, a simple experimental method was used to self-assemble ZnO nanoparticles onto indium tin oxide (ITO) glass substrate, and the nanostructure of ZnO was regulated by changing the calcination temperature. Then combined with the friction method, the preinclination of liquid crystal molecules can be adjusted. The experimental results show that the higher the calcination temperature of ZnO is, the more the preinclination of the liquid crystal molecules is close to 0°. On the contrary, the lower the calcination temperature is, the closer the liquid crystal preinclination angle is to 90°. In this study, by adjusting the self-assembled ZnO nanostructure, the preinclination of liquid crystal molecules in the range of 0°~90° was controlled.

收稿日期:2021-10-13;修订日期:2021-11-08.

基金项目:科技部国家重点研发计划(No.2018YFB0703703);国家自然科学基金(No.51973007, No. 51673008);北京市自然科学基金(No.2192030)

Supported by the National Key R&D Program of China (No.2018YFB0703703); National Natural Science Foundation of China (No. 51973007, No.51673008); Beijing Natural Science Foundation (No.2192030)

* 通信联系人, E-mail: zhaodongyu@buaa.edu.cn

Key words: liquid crystal display; ZnO; pretilt angle; alignment properties

1 引 言

液晶分子因其独特的性质被广泛应用于各个领域,比如光栅^[1]、传感器^[2]、调制器^[3]和液晶显示(Liquid Crystal Display, LCD)^[4]。液晶分子的初始取向排列是液晶显示的关键因素,对显示器的电光性能具有很大影响。因此,在宏观层面上得到稳定且均匀的液晶分子排列是制造高质量 LCD 的关键技术之一。目前,液晶显示行业首选的取向技术是摩擦取向,该技术操作简便,所需设备简单,工艺成熟,价格低廉,但其不足之处在于,摩擦过程会产生大量的灰尘和带电粒子,这会对 LCD 造成损坏。因此,一些非接触取向技术,如光控取向法^[5]和自组装单分子膜^[6]等被提出。

近些年来,有关纳米/液晶复合的报道已经有不少^[7]。在液晶中掺杂纳米材料可改善液晶的电光性能,如降低驱动电压^[8]、缩短响应时间^[9]、具有记忆效应^[10]和提高对比度等。不仅如此,很多纳米材料还可以诱导液晶分子宏观取向排列,如多面体低聚硅氧烷(POSS)^[11]、金属纳米粒子^[12-13]、量子点^[14]、金属化合物纳米粒子^[15]等。与传统的高温处理聚合物层的取向方法相比,纳米材料诱导液晶分子取向是一种更为简单的方法,其可以在未经任何处理的玻璃衬底上实现 LCD 的制作。这对于未来高效 LCD 的制造具有重要意义。

ZnO 纳米粒子(ZnO nanoparticles, ZnO NPs)是一种宽带隙(3.37 eV)的半导体,具有很高的电子结合能^[16],可用于太阳能电池的涂层^[17],具有抗辐射性。近年来,ZnO NPs 因其优异的性能和广泛的应用前景,已经成为研究人员的关注焦点。在液晶显示方面,ZnO NPs 可以提高液晶的电光性能,并且可实现液晶的垂直取向排列。

本文通过调控对 ZnO 的煅烧温度改变 ZnO 的纳米结构,然后利用其作为替代的液晶定向薄膜对液晶取向,并进行液晶预倾角的调控,避免了之前取向技术中复杂的后处理方法。因此,未来若应用在工业生产中,设备成本有望降低。

2 实 验

2.1 实验材料

实验材料:醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$),分析纯(北京化工有限公司);异丙醇,分析纯(阿拉丁试剂(上海)有限公司);N,N-二甲基乙醇胺,分析纯(阿拉丁试剂(上海)有限公司)。

2.2 实验仪器

实验仪器:X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪结构测定仪(型号 XRD-6000,岛津仪器有限公司)、环境扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)(Quanta 250 FEG,捷克仪器有限公司)、接触角测量仪(SDC-200,东莞盛鼎精密仪器有限公司)、偏光显微镜(Olympus BX51,日本奥林巴斯有限公司)。

2.3 ZnO 纳米结构的制备

2.3.1 ZnO 原液的合成

首先称量 1.64 g (7.46 mmol)的醋酸锌倒入 50 mL 的烧杯中。然后量取 30 mL 的异丙醇倒入上述烧杯中。之后将此烧杯放在加热磁力搅拌器上,并设置搅拌器温度为 60 °C,对其水浴加热 10 min;接着称量 0.66 g 的 N,N-二甲基乙醇胺缓慢加入到上述溶液中去。保持搅拌器温度 60 °C,恒温搅拌混合溶液 2 h 后,即形成实验所需的 ZnO 原液。

2.3.2 ZnO 的自组装

清洗干净的氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)导电玻璃导电面朝上放置在匀胶机上,将 ZnO 原液以 500 r/9 s, 3 000 r/30 s 的速度旋涂在 ITO 基板上。然后将旋涂好的 ITO 基板放置在温度为 200 °C 的马弗炉里煅烧 30 min。煅烧完成后,ITO 基板上即形成 ZnO 晶种层。称取 8.00 g 的 NaOH 溶于 40 mL 的去离子水中,配制 2.00 mol/L 的 NaOH 溶液。称量 0.58 g (20 mmol)的硫酸锌和 4.24 g (80 mmol)的氯化铵倒入一个 500 mL 的烧杯里,加入 100 mL 的去离子水;然后用 2.00 mol/L 的 NaOH 溶液调节混合溶液的 pH 值到 10。将具有 ZnO 晶种层的 ITO 玻璃浸泡在缓冲溶液中,放入烘箱中 90 °C 下加热 15 min。此过程即为 ZnO 的自组装,最后

用去离子水、丙酮清洗经过上述处理的 ITO 基板。

2.3.3 ZnO 纳米结构的生成

将上述清洗干净且自组装过的 ITO 基板,放置马弗炉中以不同的温度煅烧 1 h,之后便生成具有不同形貌的 ZnO 纳米结构。煅烧温度分别为 170 °C、220 °C、235 °C、240 °C、250 °C、270 °C、300 °C。图 1 为 ZnO 纳米结构的制备流程图。

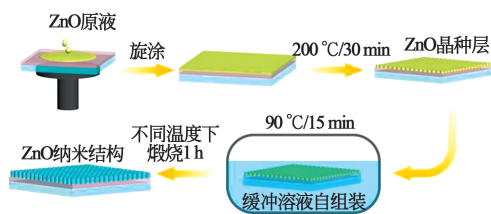


图 1 ZnO 纳米结构的制备流程图

Fig.1 Flow chart of preparation of ZnO nanostructures

2.4 液晶池的组装

用绒布在不同煅烧温度下形成的 ZnO 基板上沿一定方向轻轻摩擦 3 次,然后将 ZnO 基板相向搭建在一起,中间用两片聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜作为间隔垫(厚度约为 10 μm),用以控制液晶盒的厚度,而后用胶水封住边框,并留出液晶灌注口,制成反平行液晶池。毛细作用下,液晶由此处被均匀吸入液晶盒中,得到系列待测的液晶池样品。

3 结果与讨论

3.1 ZnO 纳米结构的表征

利用 XRD、SEM 等测试手段对样品成分和形貌进行表征。图 2 为 ZnO 纳米材料的 XRD 图。从图中可知,在 31.2°, 31.5°, 36.4° 处有明显的 X-射线衍射峰,并且不含有其他杂质峰。将结果与 ZnO 标准卡片(JCPDS36-1451)进行对比,这 3 处峰分别对应(100), (002)和(101)晶面,结果表明生成的产物是纯的 ZnO 晶体。

改变煅烧温度,我们研究了 ZnO 自组装 ITO 基板上的形貌。图 3 所示为不同煅烧温度下生成的 ZnO 纳米结构的 SEM 图。从图可知,在不同煅烧温度下自组装的 ZnO 基板表面都是颗粒组

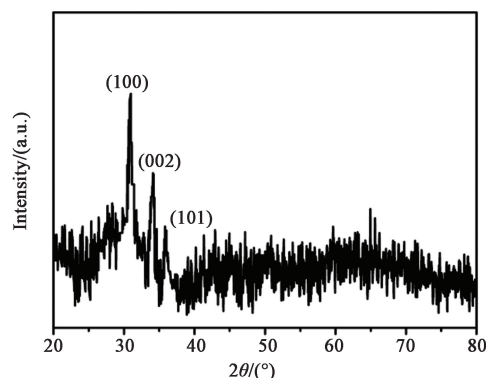


图 2 220 °C 煅烧 ZnO 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of ZnO calcined at 220 °C

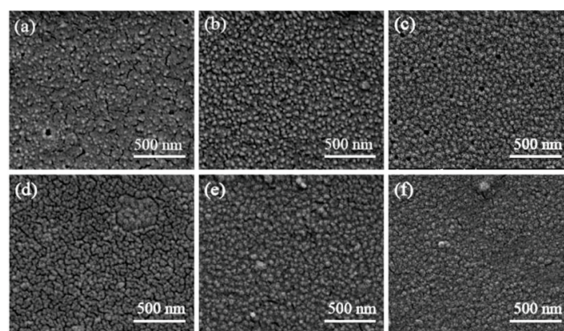


图 3 不同煅烧温度下 ZnO 纳米结构的 SEM 图。(a) 170 °C; (b) 220 °C; (c) 235 °C; (d) 240 °C; (e) 270 °C; (f) 300 °C。

Fig.3 SEM images of ZnO nanostructures at different calcination temperatures. (a) 170 °C; (b) 220 °C; (c) 235 °C; (d) 240 °C; (e) 270 °C; (f) 300 °C.

成的,颗粒大小处在 30~70 nm 之间;在 170 °C 温度煅烧下,ZnO NPs 的粒径大约是 30 nm;在 220 °C 温度煅烧下,ZnO NPs 的粒径为 40 nm 左右;在 300 °C 温度煅烧下,ZnO NPs 的粒径为 70 nm。综上,随着煅烧基板的温度升高,ZnO NPs 的粒径不断增大,这是由于在高温条件下有利于晶体的生长,粒径逐渐增大。因此,通过改变煅烧温度,就可以改变 ZnO NPs 粒径的大小,进而改善 ZnO NPs 的润湿性。

3.2 不同煅烧温度下 ZnO 纳米结构的润湿性

根据先前的报道^[18],我们认为纳米材料的形貌是影响液晶分子排列的主要因素。比如框状和花状的 CuS、Ni 颗粒和不同长径比的 ZnO 纳米棒都可以实现对液晶分子的取向排列。

在 SEM 基础上,通过测试水在不同煅烧温度下生成 ZnO 基板上的接触角(Contact Angle, CA),研究了 ZnO 基板的浸润性。图 4(a)为水在不同煅烧温度下生成 ZnO 纳米结构上的接触角。结果表明在 170 °C 煅烧下,水的 CA 为 93°,并且随着煅烧基板的温度越高,水的 CA 越小,当煅烧温度为 300 °C 时,水的 CA 为 40°。正如水在 ZnO 纳米结构的接触角曲线图 4(b)所示,在不同煅烧温度下 ZnO 基板的润湿性不同,煅烧温度越高 ZnO 基板越亲水,煅烧温度越低 ZnO 基板越疏水。这说明 ZnO 基板的浸润性可以通过煅烧温度来调控。固体表面的润湿性主要与物质成分和表面形貌有关^[19]。一般而言,疏水的固体表面,具有较低的表面能,而亲水的固体表面,表面能越大。所以在相对低温煅烧的 ZnO 基板的表面能较低,在相对高温煅烧的 ZnO 基板的表面能较高。

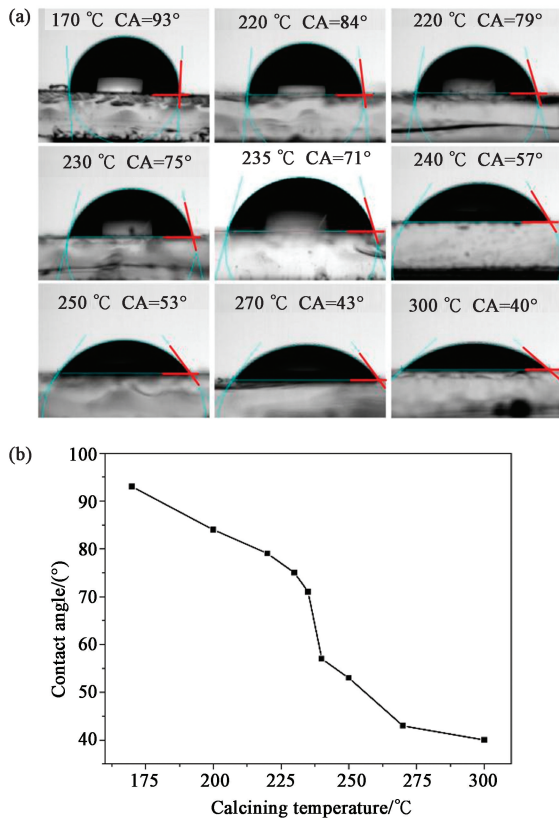


图 4 水在不同煅烧温度下的 ZnO 纳米结构上的接触角(a)及对应曲线(b)

Fig.4 Contact angles (a) and corresponding curves (b) of ZnO nanostructures at different calcination temperatures

3.3 ZnO 纳米结构对液晶分子预倾角的影响

根据 Friedel-Creagh-Kmetz(FCK)规则,固体表面能与液晶分子的取向排列存在一定的关系: $\gamma_s < \gamma_{LC}$ 垂直排列; $\gamma_s > \gamma_{LC}$ 平行排列。其中: γ_s 为基板的表面能, γ_{LC} 为液晶分子间的作用力。当固体表面能小于分子间作用力时,液晶分子易于垂直取向,当固体表面能大于分子间作用力时,液晶分子倾向于平行基板排列。为了研究 ZnO 在不同

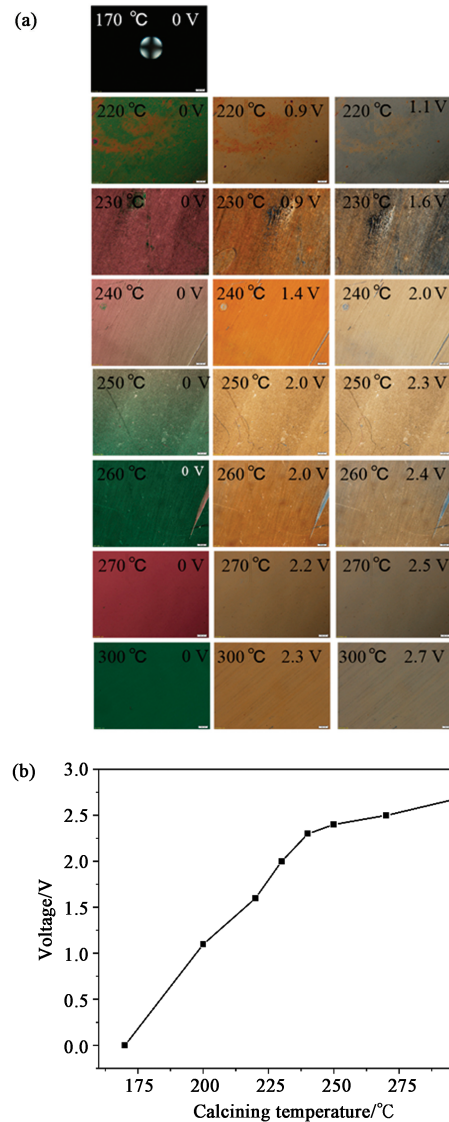


图 5 施加电场时,(a)液晶结构的 POM 图片(标尺为 50 μm);(b)液晶分子变为垂直排列时的电压曲线。

Fig.5 When an electric field is applied, (a) changes in the texture of the liquid crystal, POM image scale is 50 μm , (b) voltage curves as the liquid crystal molecules become vertically aligned.

煅烧温度下制作的液晶盒内液晶分子预倾角的变化,将 5CB 灌入到不同煅烧温度下的液晶盒,通过对其施加电场,观察液晶织构变化。如图 5(a)所示,在 170 °C 煅烧温度下,液晶分子为垂直取向,中间出现十字焦锥,此时的预倾角接近 90°,并且随着煅烧温度的升高,液晶出现垂直取向排列时所需要的电压越来越大,即表明液晶分子的初始排列态预倾角越小,对应的曲线如图 5(b)所示。

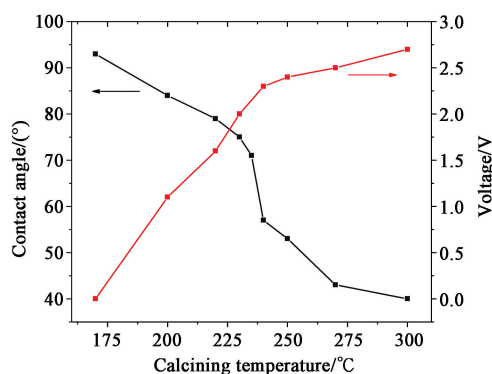


图 6 不同煅烧温度下生成 ZnO 纳米结构的接触角和液晶分子变为垂直排列的电压曲线

Fig.6 ZnO nanostructures formed at different calcination temperatures, and the contact angle and liquid crystal molecules changed into vertical voltage curves

液晶分子垂直排列时所需电压和接触角的关系如图 6 所示。从曲线图可知液晶分子预倾角和固体表面的润湿性有很大关系。预倾角越小,接触角越小;反之,预倾角越大,接触角越大。我们得出的结论为煅烧温度越高,ZnO NPs 粒径越大,水的接触角越小,固体表面能越大,液晶分子的预倾角越小,趋于平行基板排列;煅烧温度越低,ZnO 粒径越小,水的接触角越大,固体表面能越低,液晶分子的预倾角越大,越趋于垂直取向排列。

4 结 论

本文通过简单的实验方法将 ZnO 自组装到 ITO 玻璃基板上,并通过调控 ZnO 的煅烧温度,改变 ZnO 的纳米结构,从而影响液晶分子的预倾角。研究发现对 ZnO 的煅烧温度越高,ZnO 的粒径越大,基板表面能越大,液晶分子越倾向于平行排列,其预倾角越接近 0°。反之,煅烧温度越低,ZnO 的粒径越小,基板表面能越小,液晶分子越倾向于垂直排列,液晶分子预倾角越接近 90°,即可以实现液晶分子预倾角 0°~90°的调控。将纳米材料引入到液晶体系中,可以调控液晶的取向排列、改善电光性能等。这种取向方式对液晶显示行业有重要意义。

参 考 文 献:

- [1] 宋静,马骥,刘永刚,等.新型聚合物网络稳定液晶光栅的制备[J].液晶与显示,2005,20(2):119-122.
SONG J, MA J, LIU Y G, *et al.* Preparation of new type polymer network stabilized liquid crystal grating [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2005, 20(2): 119-122. (in Chinese)
- [2] KIM J, KHAN M, PARK S Y. Glucose sensor using liquid-crystal droplets made by microfluidics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 13135-13139.
- [3] VREKO A, PIRŠ J, BAŽEC M, *et al.* Wide view supertwisted nematic liquid-crystal light shutter [J]. *Applied Optics*, 2008, 47(14): 2623-2629.
- [4] 邵喜斌.液晶显示技术的最新进展[J].液晶与显示,2000,15(3):163-170.
SHAO X B. Recent progress of liquid crystal display technology [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2000, 15(3): 163-170. (in Chinese)
- [5] ZHAO D Y, HUANG W, CAO H, *et al.* Homeotropic alignment of nematic liquid crystals by a photocross-linkable organic monomer containing dual photofunctional group [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(10): 2961-2965.
- [6] BISOYI H K, KUMAR S. Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(1): 306-319.
- [7] LIU B, MA Y R, ZHAO D Y, *et al.* Effects of morphology and concentration of CuS nanoparticles on alignment and electro-optic properties of nematic liquid crystal [J]. *Nano Research*, 2017, 10(2): 618-625.

- [8] CHO M J, PARK H G, JEONG H C, *et al.* Superior fast switching of liquid crystal devices using graphene quantum dots [J]. *Liquid Crystals*, 2014, 41(6): 761-767.
- [9] LEE W, WANG C Y, SHIH Y C. Effects of carbon nanosolids on the electro-optical properties of a twisted nematic liquid-crystal host [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(4): 513-515.
- [10] QI H, KINKEAD B, HEGMANN T. Unprecedented dual alignment mode and freedericksz transition in planar nematic liquid crystal cells doped with gold nanoclusters [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(2): 212-221.
- [11] SCHADT M, SEIBERLE H, SCHUSTER A, *et al.* Photo-induced alignment and patterning of hybrid liquid crystalline polymer films on single substrates [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, 34(6B): L764-L767.
- [12] ZHANG Y, LIU Q K, MUNDOOR H, *et al.* Metal nanoparticle dispersion, alignment, and assembly in nematic liquid crystals for applications in switchable plasmonic color filters and e-polarizers [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 3097-3108.
- [13] TANG J X, FRADEN S. Nonmonotonic temperature dependence of the flexibility of bacteriophage *fd* [J]. *Biopolymers*, 1996, 39(1): 13-22.
- [14] KIM J, LIM Y W, NA J H, *et al.* Tunable binary retarder using self-aligned liquid crystal on anisotropic polymer film by photo-assisted imprinting [J]. *Applied Optics*, 2013, 52(8): 1752-1527.
- [15] CHUNG Y, CHEN M Z, YANG S H, *et al.* Tunable surface wettability of ZnO nanoparticle arrays for controlling the alignment of liquid crystals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(18): 9619-9624.
- [16] REDDY N K, AHSANULHAQ Q, KIM J H, *et al.* Selection of non-alloyed ohmic contacts for ZnO nanostructure based devices [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(44): 445710.
- [17] BELAIDI A, DITTRICH T, KIEVEN D, *et al.* ZnO-nanorod arrays for solar cells with extremely thin sulfidic absorber [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(6/7): 1033-1036.
- [18] ZHOUEW, LIN L J, ZHAO D Y, *et al.* Synthesis of nickel bowl-like nanoparticles and their doping for inducing planar alignment of a nematic liquid crystal [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(22): 8389-8391.
- [19] FANG Z B, YAN Z J, TAN Y S, *et al.* Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 241(3/4): 303-308.

作者简介:



邹凤萍(1996—),女,广东韶关人,硕士研究生,2019年于广东石油化工学院获得学士学位,主要从事液晶器件和蓝相液晶的研究。E-mail: 872763215@qq.com



赵东宇(1976—),女,内蒙古根河人,博士,副教授,2009年于北京科技大学获得博士学位,主要从事液晶取向、发光液晶材料与器件、液晶复合材料等领域的研究。E-mail: zhaodongyu@buaa.edu.cn