

# 铁电液晶

## ——一种新型的显示与非线性光学材料

徐 寿 颐

(清华大学化学系,北京 100084)

铁电液晶作为一种显示和非线性光学材料正引起人们广泛的重视,本文详细地介绍了铁电液晶的基本性质,双折射型铁电液晶显示器件的显示原理及其表面排列技术,典型的铁电液晶材料,铁电液晶混合物的物理和化学性质,铁电液晶显示器件的进展以及铁电液晶的非线性光学效应及其应用等。

随着显示技术的发展,为满足不同应用要求,显示器件正向小型化或大型化两个方面发展。目前,液晶显示的便携式计算机(掌上型和膝上型)、电子字典、计算机终端显示、袖珍电视机、彩色大屏幕投影显示等正逐渐进入人们的日常工作和生活中。此外,液晶显示在航空和军事领域中也得到了日益广泛的应用。这些显示器件的发展均离不开液晶——一种新型的电光功能材料。在液晶这个大家族中,铁电液晶是一个很重要的分支。铁电液晶除了有显示方面的应用外,由于它具有非线性光学效应,因而在非线性光学方面也同样有着广泛的应用前景。

### 一、铁电液晶的基本性质

铁电液晶(如  $S_C^*$  相液晶)分子中含有不对称碳原子,其分子分层排列并沿某一个轴倾斜排列成螺旋状结构(如图1或图2中的Z轴所示),层中每一个分子都与Z轴成 $\theta$ 的倾斜角,在同一层中,分子长轴方向一致,所有的分子可能的位置均在圆锥体的母线上,如图1所示。

由于铁电液晶分子是手性分子,因而具有自发极化  $P_s$ ,  $P_s$  大体上与分子长轴垂直,且在层平面  $(x, y)$  内<sup>[1]</sup>,  $P_s$  的方向与圆锥体表面

的切线方向一致,如图2<sup>[2]</sup>所示。图2中  $n$  为液晶分子的指向矢,  $K$  为液晶层的法线方向,  $P_s$  为自发极化。

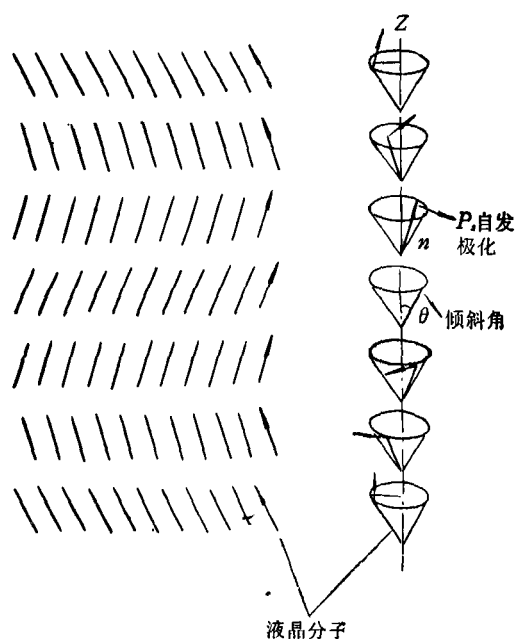


图1  $S_C^*$  相中液晶分子排列示意图

具有自发极化的液晶材料应同时满足下列两个条件才可能具有铁电性:(1)在低于击穿电压下能反转自发极化方向;(2)应防止液晶分子自发地形成螺旋状结构,液晶层厚度( $d$ )应小于螺距( $p$ )。当液晶分子自发地形成螺旋

状结构时,从宏观上看,液晶样品不具有铁电性,即  $\langle P_s \rangle = 0$ , 如图 3 所示<sup>[2]</sup>.

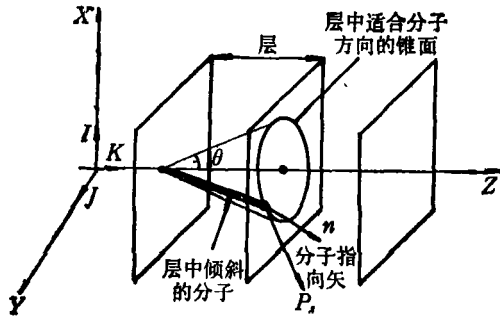


图 2 层中液晶分子的位置

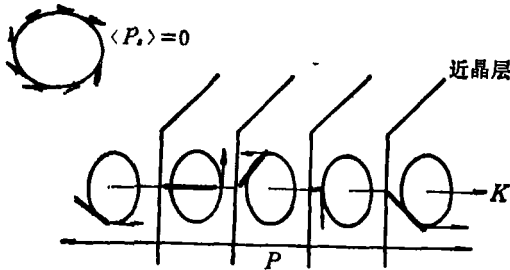


图 3 液晶分子逐层依次排列示意图

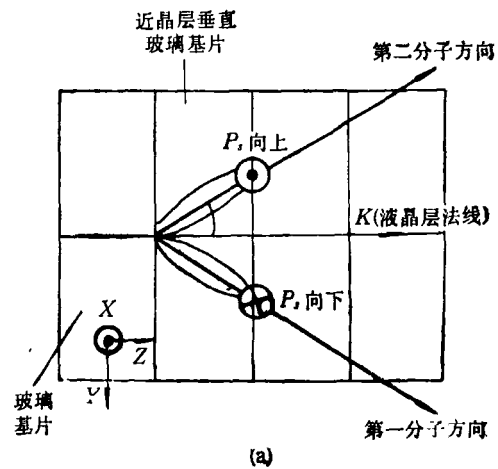
## 二、SSFLC 盒 (surface stabilized FLC cell)

为了实现铁电液晶显示, Clark 和 Lagerwall 设计了 SSFLC 盒<sup>[3]</sup>, 使盒厚 ( $d$ ) 小于螺距 ( $p$ ), 在上、下基片的内表面作表面排列处理, 得到平面边界条件. 因此样品沿  $Z$  轴有均匀的取向, 即在同一层中分子具有相同的取向, 分子在基片表面上的平面取向作用有效地抑制了螺旋状结构的产生. 这个边界条件的影响以及分子必须排列在圆锥体表面的限制, 使得层内分子取向只有两个基本状态: 均匀态和扭曲态. 均匀态的特征是从一个平面到另一个平面有均匀的分子取向[分子指向矢  $n$  在  $(x, y)$  平面内的投影矢量  $e$  与  $x$  轴的夹角  $\varphi$  是常数. 当

$\varphi = -\frac{\pi}{2}$  时, 称为“Up”态, 当  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  时,

称为“Down”态] 和均匀的  $P_s$  取向. 由于对称性(在基片表面  $P_s$  有相同的取向)和材料的手征性很容易引起扭曲态的产生.

在 SSFLC 盒上施加电场时, 自发极化  $P_s$  取向于电场方向, 使液晶分子均匀排列成 Up 或 Down 的某一状态; 当消去电场时, 仍保留某一状态. 因此 SSFLC 具有双稳特性; 如图 4(a) 所示<sup>[4]</sup>.



(a)

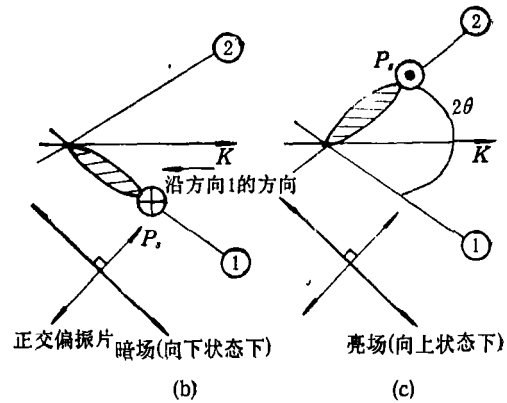


图 4 双折射型 FLC 盒中二个稳定的分子方向及黑、白状态

把这种液晶盒放在二片正交线性偏振片之间(基片表面摩擦方向与二片偏振片均成  $45^\circ$  角), 其中一片偏振片平行于方向 1, 如图 4(b) 所示. 加电场使分子排列成方向 1, 此时分子

排列方向与进入液晶盒的偏振光方向一致。光进入液晶盒并通过整个液晶层后,仍为线性偏振光且方向不变,但不能通过第二片偏振片,称为暗场。加上另一个电压,分子排列方向由 1 变为 2,如图 4(c) 所示。进入液晶盒的线性偏振光分解成二部分,并以不同的速度向前传播,但频率不变,而相位不同,变成圆偏振光。经过第二片偏振片时,圆偏振光又变成线偏振光,可以通过第二片偏振片,称为亮场。当所加电场交替变化时,液晶盒在暗场和亮场之间变化。由于铁电液晶盒很薄,且在二种状态下均可以用电场驱动,因而这种显示的响应速度很快,一般可达  $10-100\mu\text{s}$ 。双稳态的存在使分子可以稳定地停留在某一状态,又具有存贮功能。这种显示方式称为双折射型显示。

通常所用的  $S_C^*$  相液晶混合物的  $\Delta n$  在  $0.1-0.2$  之间。为了得到黑、白显示模式,液晶盒的厚度  $d$  应在下列范围内<sup>[4]</sup>:

$$1.3 \leq d \leq 2.6\mu\text{m} \quad (1)$$

两个状态之间分子的夹角为  $2\theta$ ,  $2\theta$  的最佳值为  $45^\circ$ 。一般情况下,只要  $2\theta$  大于  $20^\circ$  就可以接受了。

在 SSFLC 盒中,表面排列处理是非常重要的,它直接影响了显示器件的质量。通过近晶相排列,可使液晶层排列良好并使分子具有两种稳定的平面排列。实验发现,摩擦聚合物并使  $K$  平行于摩擦方向,在  $S_A$  相时是很容易得到排列良好的近晶层的<sup>[4]</sup>。因此,要求铁电液晶混合物的相序为  $I \rightarrow N^* \rightarrow S_A \rightarrow S_C^*$  或  $I \rightarrow S_A \rightarrow S_C^*$  ( $I$  为各向同性相,  $N^*$  为胆甾相),相序为  $I \rightarrow N^* \rightarrow S_C^*$  的铁电混合物,要得到良好的近晶层排列是很困难的。良好的  $S_C^*$  排列应满足以下要求:

- (1)  $K$  平行于摩擦方向且摩擦均匀,并要求在  $S_C^*$  温度以上出现  $S_A$  相;
- (2) 没有锯齿形缺陷(一种排列缺陷,是由排列层的种类和质量以及二个基片的摩擦方向决定的);
- (3) 在近晶层内得到均匀态(无扭曲态);
- (4) 稳定态的两个分子方向间的夹角要高。

高。

为了满足上述要求,必须调制性能良好的混合液晶,合成适用的表面排列取向材料并研究适合工业化生产的排列取向工艺。

### 三、铁电液晶材料

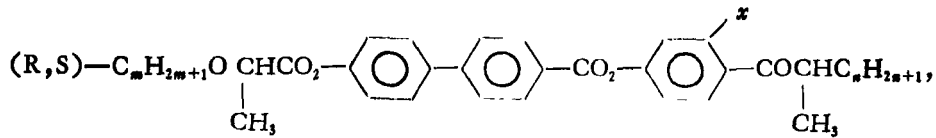
为了满足显示要求,近年来化学家们合成并调制出多种性能良好的铁电液晶及铁电液晶混合物,这些液晶混合物的物理和化学性能如下<sup>[4]</sup>:

- (1) 蒸气压较小,不吸收可见光;
- (2) 有较宽的  $S_C^*$  相温度范围;
- (3) 相序为  $S_C^*S_A N^* I$ , 以保证得到良好的排列质量;
- (4) 在  $N^*$  相和  $S_C^*$  相内具有补偿的螺距;
- (5) 在工作温度范围内,倾角接近  $22.5^\circ$ , 以保证在高多路驱动双折射模式显示中有良好的对比度;
- (6)  $\Delta n$  与  $d$  相匹配,当  $d$  为  $2\mu\text{m}$  时,  $\Delta n$  约为  $0.14$ ;
- (7) 响应速度快;
- (8) 旋转粘度低;
- (9)  $P_s$  值一般在  $10 \sim 20 \text{nc/cm}^2$  之间;
- (10) 小的负介电各向异性;
- (11) 清亮点不要太高。

为了降低成本,目前调制铁电液晶混合物常用的方法是在  $S_C$  相液晶混合物中加入手性添加剂,表 1 列出了一些常用的  $S_C$  相液晶。

手性添加剂在  $S_C$  相主体中应能产生长螺距,在低浓度下使用时应得到适当的  $P_s$  值,在不降低  $S_C^*-S_A$  相转变温度的前提下,加入添加剂后体系应具有低粘度和快响应。在合成手性添加剂时,应把强极性基团接在手性中心上,手性中心应接近分子核心,同时要求该化合物在外消旋下稳定,二种对映体 ( $R$  和  $S$ ) 均可以使用。表 2 列出了一些手性添加剂的特征<sup>[4]</sup>,表中  $\tau$  为铁电液晶的响应时间。

另据文献报道,近二年来化学家们合成了一些新的手性添加剂,如



其  $P_s$  值最大可达  $11.30mC/m^2$ 。

#### 四、铁电液晶显示器件

80年代以来,国外对铁电液晶进行了大量研究,除了合成及调制铁电液晶材料外,研究并掌握了  $1-2\mu m$  厚液晶盒的制备技术,解决了表面排列工艺技术,使快响应双稳态电光效应

的应用前景大大地增加,开拓了液晶显示的新领域。日本、美国等一些公司,已成功地开发了铁电液晶显示器件。表3列出了一些铁电液晶显示器件代表性产品。

由于铁电液晶显示器具有快响应速度,可以显示活动图像,因而可以实现彩色化。目前对于工业化生产来说,仍有一些问题有待解决,例如要进一步研究大面积显示的冲击灵敏度

表1  $S_C$  相液晶化合物

编号	化合物结构式	化合物名称
1	$C_{10}H_{21}O-\langle \bigcirc \rangle-CO_2-\langle \bigcirc \rangle-OC_6H_{13}$	对癸氧基苯甲酸对己氧基苯酯
2	$C_8H_{17}-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-OC_8H_{17}$	2-对辛氧基苯基-5辛基嘧啶
3	$C_{11}H_{23}S-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-OC_{11}H_{23}$	2-十一烷硫基-5-对十一烷氧基苯基嘧啶
4	$C_7H_{15}-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-OC_{10}H_{21}$	2-庚基-5-对癸氧基苯基-1,3,4-噁二唑
5	$C_{17}H_{35}O-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-CO-O-\langle \bigcirc \rangle-C_7H_{15}$	对庚氧基联苯甲酸-2-氟-4-庚基-苯酯
6	$C_7H_{15}O-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-CN$	4-(4-氰基-4-辛基-环己基)-4'-庚氧基联苯
7	$C_7H_{15}-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-OC_8H_{17}$	2-(对-庚基苯基)-5-(对-辛氧基苯基)-1,3,4-噁二唑
8	$C_{12}H_{25}O-\langle \bigcirc \rangle-\langle \bigcirc \rangle-CO_2-\langle \bigcirc \rangle-CH_2CH_2$	3-氟-4-十二烷氧基苯甲酸-4-(2'-对-戊基环己基乙基)-3-氟苯酯

表 2 一些手性液晶的特征

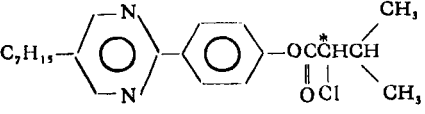
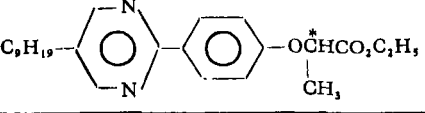
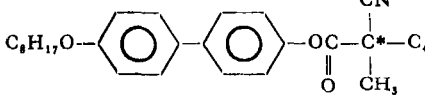
主体液晶	$S_C S_A$	$S_A N$	$N I$	$P$ (nc/cm <sup>2</sup> )	$\theta$ (20°C)	$\tau_{0-90\%}$ ( $\mu$ s) (15V/ $\mu$ m)
ZLI 3234B	76	80	96			
手性添加剂	$S_C^* S_A$	$S_A N^*$	$N^* I$			
	71	77	94	14.3	26	80
	63	64	89	10.4	28	160
	61	76	86	25.3	29	65

表 3 铁电液晶显示器的进展

公司	尺寸 (英寸)	$P_s$ (nc/cm)	对比度	行寻址时间 ( $\mu$ s)	发表年代	主要特征
Seiko	12	5.1		400	1985	第一个大面积双稳态显示
Bells Labs	3			2000	1985	AC 稳定隔行扫描显示
Hitachi			10	200	1986	宾-主型薄盒
Toshiba	12	9.9	4	780	1986	带有 RGB 滤色片的多色显示
STC	1	8	35	64	1987	第一个电视速度显示
Leti	6	4	7	500	1987	采用特殊技术排列 spacer
Toshiba	12	10.5	7	75	1988	电视速度, 多色显示
Canon	14	5	5	150	1988	大面积, 高分辨率, 1120 行
Leti	6	6	7	60	1988	电视速度, 九级灰度
Matsushita	3.3	27	100	240	1989	400 万象素, 彩色投影型

(shock sensitivity), 液晶混合物的响应时间随温度变化而改变, 价格太高等问题。随着人们对铁电液晶显示的深入研究, 铁电液晶显示将会取得更大的进展, 并有可能实现工业化生产。

### 五、铁电液晶的非线性光学效应及其应用

在介质中传播的光的强度发生变化或引入其他光波时, 光学非线性表现在介质的光学特性的变化上。人们用不同的材料观察到了各种各样的非线性光学过程, 这些非线性光学过程不但有重要的基础理论研究意义, 而且在技术上和工业化生产中有现实的和潜在的应用前

景。高强度激光器和具有大的光学非线性效应材料的出现, 促进了非线性光学的发展。

当用激光器输出的一定波长的光辐照晶体时, 可以观察到光波长不等于入射激光的光辐射, 它可以是入射激光的二次、三次等谐波或二倍、三倍频辐射。这种由强光辐照作用而产生的强光光学效应不能用线性电极化过程来解释, 介质内部的电极化强度矢量  $P$  与作用光波场强矢量  $E$  的关系为<sup>[7,8]</sup>

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E E + \chi^{(3)} E E E + \dots, \quad (2)$$

式中  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  等分别表示介质的线性电极化率、二次非线性电极化率、三次非线性电极化率等。

以目前应用较为广泛的二次非线性电极化

过程的各种非线性光学现象为例,要产生有效的二次非线性电极化过程,工作介质应满足下列条件:(1)具有不对称中心的各向异性介质;(2)能以一定方式满足相位匹配条件,即实现介质对基波和谐波的折射率相匹配;(3)晶体相对于基波辐射和谐波辐射而言,都不存在共振吸收,以保证基波辐射能量充分地转换为二次谐波辐射输出<sup>[7]</sup>。

液晶是取向有序流体,加适当的电场,能够很容易地改变它们的物理性质,因而有广泛的应用前景。铁电液晶分子中存在一个或一个以上的不对称中心,在采取一些其他措施以后,很容易满足非线性光学效应对工作介质的要求,因而铁电液晶除了能广泛用于显示领域外,正逐渐成为重要的非线性光学材料。

在混合器件(hybrid device)中,铁电液晶光学双稳态装置用于信息存贮和处理过程,在这种型式的器件中,不但存在光学信号,而且还存在电信号。在液晶光阀中使用这种混合器件,入射在硫化镉光导体上的光改变了光控液晶层的电压。

采用砷化镓和铁电液晶的一些其它空间光调制器也正在开发中<sup>[9]</sup>,这样的液晶光调制器可以用于二进位光学计算,潜在的高平行处理密度可以补偿相对低的响应时间。强激光会损坏铁电液晶的阈值,利用这一特点可以研制光功率限制器。在光纤波导管间,铁电液晶用来作非线性耦合器。激光寻址的液晶存贮显示利用激光加热来改变材料的显微结构和透过率。图5是利用铁电液晶的二次非线性效应制成的光调制器示意图。图6是铁电液晶光倍频器示意图。

铁电液晶光学非线性效应的潜在应用包括相共轭(phase conjugation)和实时全息照相

(real-time holography),光学放大和偏振转换可用于相位同步回路(phase locked ring)和相共轭振荡器(phase conjugation oscillators)以及图象和光束调制器。

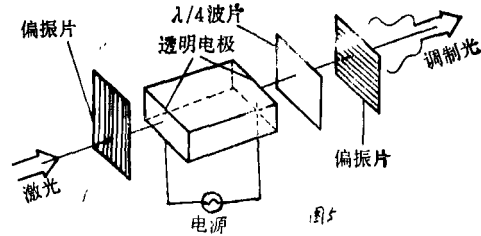


图5 铁电液晶光调制器示意图

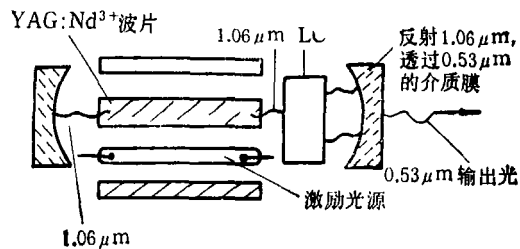


图6 铁电液晶光倍频器示意图

铁电液晶由于具有独特的物理性质,因而在显示和非线性光学方面的应用十分广泛,随着人们对铁电液晶研究的深入,铁电液晶将在显示和非线性光学器件中起关键作用。

- [1] R. B. Meyer, Proc. V Int. Liq. Cryst. Conf., Stockholm, (1974)
- [2] J. Dijon, Liquid Crystal Applications and Uses, vol. 1, World Scientific, (1990), 305.
- [3] N. A. Clark, Appl. Phys. Lett., 36(1980), 899.
- [4] J. S. Patel et al., Ferroelectric, 59(1984), 137.
- [5] T. Geelhaar, Ferroelectric, 85(1988), 329
- [6] Jean Dijon, Liquid Crystals, Vol. 1, World Scientific, (1990), 333.
- [7] 赫光生、刘颂豪,强光光学浅说,科学出版社,(1987).
- [8] M. Weissbluth, Photo-Atom Interactions, Academic Press, (1988).
- [9] D. Armitage et al., Liq. Cryst., 5(1989), 1389.