

文章编号: 1007-2780(XXXX)XX-0001-06

聚合物稳定双频蓝相液晶的亚微秒电光响应

陈佳浩¹, 孙路瑶¹, 宋振鹏¹, 李超逸², 马玲玲^{2*}, 陆延青², 李炳祥^{1,2*}

(1. 南京邮电大学, 电子与光学工程学院、柔性电子(未来技术)学院, 江苏 南京 210023;

2. 南京大学, 现代工程与应用科学学院, 江苏 南京 210093)

摘要: 蓝相液晶由于其出色的电光性质在信息显示和光电子领域受到了广泛的关注, 然而日益发展的信息技术对信息的传递、处理、存储速度提出了更高的要求。为了进一步强化蓝相液晶的快速电光响应优势, 本文以双频向列相液晶为主体, 掺杂聚合单体、手性剂、光引发剂等材料制备了聚合物稳定双频蓝相液晶, 通过调节双段电压脉冲时长, 实现了聚合物稳定双频蓝相液晶的快速电光调控, 其电光调控的开关时间均小于 500 ns。

关键词: 聚合物稳定; 蓝相液晶; 电光调控; 双频液晶

doi: 10.37188/CJLCD.2022-0052

Sub-microsecond electro-optic response in polymer-stabilized dual-frequency blue phase liquid crystals

CHEN Jia-hao¹, SUN Lu-yao¹, SONG Zhen-peng¹, LI Chao-yi², MA Ling-ling^{2*},
LU Yan-qing², LI Bing-xiang^{1,2*}

(1. College of Electronic and Optical Engineering and College of Flexible Electronics (Future Technology), Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China;

2. Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures and College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Blue phase liquid crystals have received widespread attention due to their excellent electro-optical properties for applications in information display and optoelectronic devices. Nowadays, the ultra-rapid development of information technology is posing even higher demands on the speeds of information delivery, processing, and storage. To further improve the response time of blue phase liquid crystal in electro-optical performance, we utilize a dual-frequency nematic liquid crystal as the host, doped with reactive monomer, chiral dopant, photo-initiator to prepare polymer-stabilized dual-frequency blue phase liquid crystals (PS-DF-BPLCs). By adjusting the durations of the two voltage pulses, fast electro-optical re-

收稿日期: 2022-02-15; 修订日期: 2022-03-02x.

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目 (No. 2021YFA1202000); 国家自然科学基金 (Nos. RK106LH21001, 52003115); 江苏省自然科学基金 (Nos. BK20212004, BK20200320)

Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFA1202000); National Natural Science Foundation of China (No. RK106LH21001); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Nos. BK20212004, BK20200320)

*通信联系人, Email: malingling@nju.edu.cn; bxli@njupt.edu.cn

sponse of PS-DF-BPLCs is achieved. Both the switching-on and switching-off processes of the PS-DF-BPLC are less than 500 ns.

Key words: polymer stabilized; blue phase liquid crystal; electro-optical switching; dual-frequency liquid crystal

1 引言

近年来手性软物质材料的电光响应受到了越来越广泛的关注^[1, 2]。蓝相液晶(Blue Phase Liquid Crystal, BPLC)作为液晶中一个特殊的相态,具有复杂而又迷人的螺旋分子排列模式,展现出快速响应、准光学各向同性、窄带隙、选择性反射等优势,在显示^[3]、衍射^[4, 5]、激光^[6, 7]等光电子领域^[8]有着广泛的应用。其内部分子可以通过自组装形成双螺旋柱,并通过分子间相互作用以空间拓扑形式自发构筑起立方晶格体系。根据液晶连续体理论,这种结构难以在整个空间连续排列,从而形成多畴结构,畴尺寸很小,而这也是蓝相液晶实现快速响应的原因^[9]。由于蓝相液晶稳定存在的温度范围极窄,约 1°C ^[10, 11],因此其被发现后的很长一段时间内,人们对其研究甚少。随后人们提出了若干拓宽蓝相液晶温度范围的方法^[12-16],其中最经典的便是在蓝相液晶中引入反应单体和光引发剂,通过将材料控制在蓝相温宽范围内,用外部光刺激聚合物稳定蓝相液晶(Polymer-Stabilized Blue Phase Liquid Crystal, PSBPLC)^[12, 17],从而大大拓宽了蓝相液晶的温度适用范围(约为 60°C ^[9, 12, 18])。经过聚合物稳定后的蓝相液晶被证实依旧保持了快速电光调制的能力,并可通过添加具有较大克尔常数的材料($\sim 100 \mu\text{s}$)^[19]、使用垂直电场调控液晶盒($9.6 \mu\text{s}$)^[20],以及采用含氟化物的蓝相液晶($640 \mu\text{s}$)^[21]等方法进一步提升其快速响应能力。然而,随着光电信息领域的发展,人们不断地对器件的响应速度提出更高要求。

另一方面,双频液晶(Dual-Frequency Liquid crystal, DFLC)是一种能够随电场频率改变介电各向异性的液晶材料^[22]。当电场频率低于临界频率 f_c 时,双频液晶的介电各向异性 $\Delta\epsilon > 0$;当电场频率高于临界频率 f_c 时,其介电各向异性 $\Delta\epsilon < 0$ ^[23-26]。如此,人们便能通过改变电场条件来共同干预其开关的响应时间,从而将电光调制的响应

时间从毫秒缩短至亚毫秒。如果我们能将蓝相液晶和双频液晶这两种快速响应机制共同作用,那么,这种液晶材料的电光快速响应能力有可能得到进一步的突破,有望为新型蓝相液晶在显示、信息等领域开辟新道路。

本文使用双频向列相液晶为主体,通过添加聚合单体、手性剂和光引发剂来制备聚合物稳定双频蓝相液晶(Polymer-Stabilized Dual-Frequency Blue Phase Liquid Crystal, PS-DF-BPLC)。同时设计了双段电压脉冲结构,通过调节电压脉冲的时长,在实验上验证了PS-DF-BPLC的电光响应时间可以缩短至亚微秒。

2 实验材料及方法

本实验中的PS-DF-BPLC由母体向列相液晶、手性剂、聚合单体和引发剂构成。将向列相液晶MLC2048(购自EM Industries)、聚合单体RM257(1, 4-Bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene, 购自BDH)、TMPTA(2-Ethyl-2-[[1-(1-oxoallyl)oxy]methyl]-1, 3-propanediyl diacrylate; 2-Propenoic acid 2-ethyl-2-[[1-(1-oxo-2-propenyl)oxy]methyl]-1, 3-propanediyl ester, 购自Aldrich)、手性剂S811((S)-2-Octyl-4-[4-(Hexyloxy)benzoyloxy]benzoate, 购自EM Industries)和光引发剂IRG651(2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone, 购自Aldrich)按照质量百分比51.8%、35.8%、6.9%、4.9%和0.6%混合。当 $T > 40^{\circ}\text{C}$ 时,混合物呈各向同性相,当温度降至 $23^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$ 范围内,呈蓝相。我们将混合物在各向同性相时灌入带有ITO电极的无取向液晶盒中,盒厚 $6.2 \mu\text{m}$,并以 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度降至 35°C 。冷却后混合物经紫外光(波长 365 nm ,强度为 $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$)照射三小时以诱导发生光聚合获得PS-DF-BPLC。通过偏光显微镜下观察到如图1所示的蓝相织构。

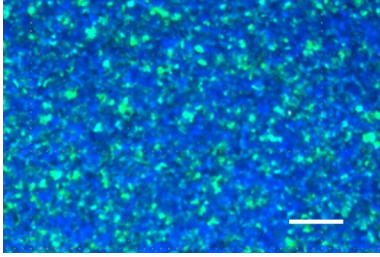


图1 偏光显微镜下观察到的PS-DF-BPLC。液晶盒盒厚 $6.2\ \mu\text{m}$,环境温度 $T=35^\circ\text{C}$,比例尺为 $30\ \mu\text{m}$ 。

Fig. 1 Texture of PS-DF-BPLC observed under polarized microscope. The cell thickness is $6.2\ \mu\text{m}$. $T=35^\circ\text{C}$. The scale bar is $30\ \mu\text{m}$.

为了研究聚合物双频蓝相液晶系统中的亚微秒电光响应,我们采用了直流纳秒方波电压脉冲来表征聚合物稳定双频蓝相液晶的电光调控。本实验使用 He-Ne 激光 ($\lambda=632.8\ \text{nm}$) 用于表征电场引起的光学响应。液晶盒夹于两个棱镜之间,光束的入射角相对于液晶盒的法线成 45° 。如图2所示,激光分别穿过起偏器、液晶盒、Soleil-Babinet 补偿器和与起偏器偏振方向垂直的检偏器。透射激光的光强由光电探测器 TIA-525(Terahertz Technologies,响应时间小于 $1\ \text{ns}$)测量,可用下式表示:

$$I(t) = I_0 \sin^2 \left\{ \frac{\pi [\delta n(t) + \Delta n_{\text{eff}}] L}{\lambda} + \frac{\phi}{2} \right\}, \quad (1)$$

其中 ϕ 是由Soleil-Babinet补偿器控制的相位延迟, L 是光程, I_0 是激光束光强, Δn_{eff} 是实验中所使用的向列相液晶的有效双折射。

令 $\frac{\pi L}{\lambda} \Delta n_{\text{eff}} + \frac{\phi}{2} = \phi'$,当 $t=0$ 时,无电场作用, $\delta n(0)=0$,可得初始透射光强 $I(0)$:

$$I(0) = I_0 \sin^2(\phi'), \quad (2)$$

解得

$$\phi' = \arcsin \sqrt{\frac{I(0)}{I_0}}, \quad (3)$$

当 $t \neq 0$ 时,可得:

$$\delta n(t) = \frac{\lambda}{\pi L} \left[\arcsin \sqrt{\frac{I(t)}{I_0}} - \phi' \right], \quad (4)$$

将(3)代入(4)得 $\delta n(t)$ 表达式为:

$$\delta n(t) = \frac{\lambda}{\pi L} \left[\arcsin \sqrt{\frac{I(t)}{I_0}} - \arcsin \sqrt{\frac{I(0)}{I_0}} \right] \quad (5)$$

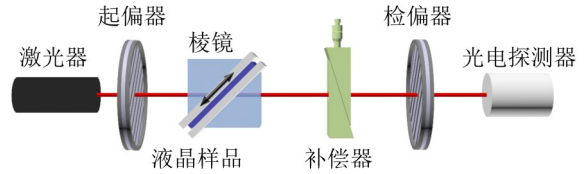


图2 实验装置:用线偏振激光束探测夹在两个直角棱镜之间的液晶盒,该激光束以相对于液晶盒法线的 45° 角度在液晶盒中传播。

Fig. 2 Experimental setup: The sample is sandwiched between two right-angle prisms and detected with a linearly polarized laser beam incident at 45° with respect to the normal of the cell.

3 实验结果

为了得到PS-DF-BPLC的电光调控特性,首先在 $T=35^\circ\text{C}$ 时给液晶盒施加一个直流电压脉冲。电压脉冲时长 τ_d 为 $400\ \text{ns}$,电场强度为 $E_0=3.8 \times 10^7\ \text{V/m}$ 。外加强电场作用下,PS-DF-BPLC双折射率的变化量 δn 很大程度上取决于施加的电压脉冲时间。施加电场后, δn 快速下降。

为了进一步研究PS-DF-BPLC的电光响应,我们将电压脉冲时间 τ_d 从 $400\ \text{ns}$ 分别延长至 $470\ \text{ns}$, $600\ \text{ns}$,和 $770\ \text{ns}$ 。当 $\tau_d=470\ \text{ns}$ 时, δn 减小到最小值 $\delta n_{\text{min}} \approx -1.75 \times 10^{-4}$,图3(a)。从图3(b,c)显示的结果来看,随着电压脉冲时间的延长, δn 达到最小值后逐渐增加。当 $\tau_d=770\ \text{ns}$ 时, δn 恢复到初始状态。在电压脉冲时长为 $470\ \text{ns}$ 和 $600\ \text{ns}$ 的情况下, δn 在去掉电场后的 $500\ \text{ns}$ 内几乎保持不变。

为了实现PS-DF-BPLC的快速电光调控,我们引入了双段电压脉冲结构:第一个电压脉冲时长设置为 $\tau_{d1}=400\ \text{ns}$;第二个脉冲时长设置为 $\tau_{d2}=400\ \text{ns}$ 。在两段电压脉冲的间隔期间, δn 略有下降,然后增加,在此期间 δn 可以认为是不变的。当施加第二个脉冲时, δn 迅速增加,图4(a)。延长第二段电压脉冲时长,如图4(b)所示,当 $\tau_{d2}=550\ \text{ns}$ 时, δn 恢复到初始状态。从实际应用的角度,我们采用行业标准的反应的10%至90%所需的时间来表征PS-DF-BPLC中电光响应时间。即PS-DF-BPLC电光响应的开启(τ_{on})和关闭(τ_{off})时间分别是 δn 随着电压脉冲从 $\delta n_{\text{min}} - \delta n_{\text{max}}$ 的90%变化至10%和 $\delta n_{\text{max}} - \delta n_{\text{min}}$

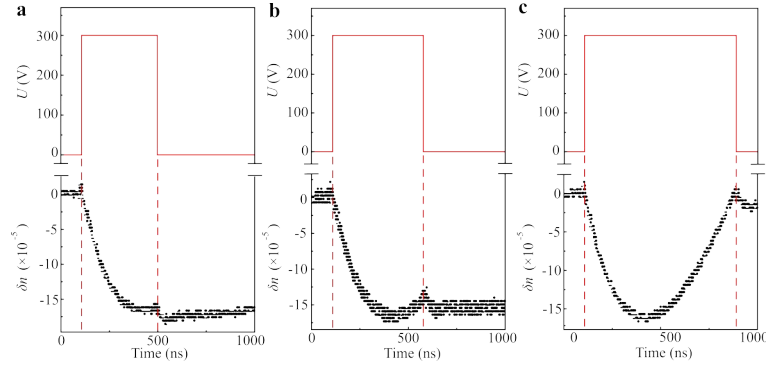


图3 PS-DF-BPLC的 δn 随电压脉冲的动态响应。电压脉冲时间分别为(a)470 ns, (b)600 ns, (c)770 ns, 电场强度 $E_0 = 3.8 \times 10^7$ V/m, 环境温度 $T = 35^\circ\text{C}$,

Fig. 3 Dynamics of δn in response to the voltage pulse of the PS-DF-BPLC when the voltage pulses duration are (a) 470 ns, (b) 600 ns, (c) 770 ns, respectively. $E_0 = 3.8 \times 10^7$ V/m, $T = 35^\circ\text{C}$.

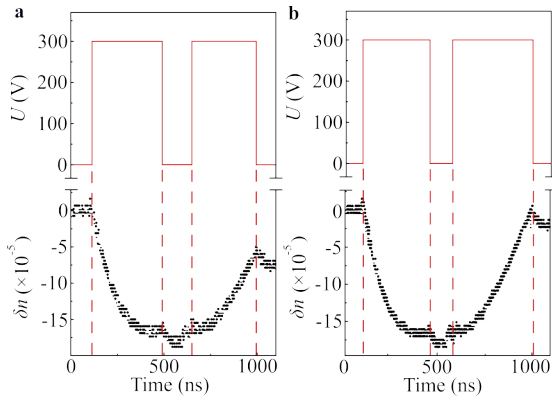


图4 PS-DF-BPLC的 δn 随双段电压脉冲的动态响应。第一段电压脉冲时间为400 ns;第二段电压脉冲时间分别为(a)400 ns, (b)550 ns。电场强度 $E_0 = 3.8 \times 10^7$ V/m, 环境温度 $T = 35^\circ\text{C}$ 。

Fig. 4 Dynamics of δn in response to the durations of two voltage pulses of the PS-DF-BPLC. The first voltage pulse durations are 400 ns for both (a) and (b) and the second voltage pulse durations are (a) 400 ns and (b) 550 ns, respectively. $E_0 = 3.8 \times 10^7$ V/m, $T = 35^\circ\text{C}$.

的10%变化至90%所需要的时间。 δn_{\max} 和 δn_{\min} 分别是开启(τ_{on})和关闭(τ_{off})过程中 δn 的最大值和最小值。电场控制下的整个电光响应的开(τ_{on})和关(τ_{off})时间分别约为390 ns和460 ns。至此,我们将该蓝相液晶体系电光调控的开关时间均降低至500 ns以下。

4 总结与讨论

本实验使用双频向列相液晶 MLC2048 作为

主体,掺杂聚合单体 RM257、TMPTA、手性剂 S811 和光引发剂 IRG651 等材料制备了聚合物稳定双频蓝相液晶,探究了其电光特性。实验发现,该 PS-DF-BPLC 的电致双折射率变化量 δn 随着电压脉冲宽度的增加,呈现出先减小后增加的现象。根据这一现象,本文设计了双段电压直流方波纳秒脉冲结构调控 PS-DF-BPLC 的电光响应。在第一段电压脉冲内,PS-DF-BPLC 的 δn 迅速减小;去掉电场后, δn 在一段时间内近似不变;在第二段电压脉冲内, δn 迅速上升,可恢复至初始状态。其电光调控的开关时间均小于 500 ns,明显快于传统蓝相液晶的亚毫秒级电光响应速度。聚合物稳定液晶的响应速度很大程度上取决于材料组分的构成(如手性剂的掺杂比)、温度等。手性掺杂剂的浓度越高,可能会增加系统的粘度,从而使得响应变慢^[27]。而温度的升高往往伴随着液晶粘度的减小,从而加快液晶系统的电光调控^[20]。研究表明,40°C 下的聚合物稳定双频蓝相液晶的电光响应速度明显快于 35°C 下的情况。本文虽然获得了亚微秒快速调控的 PS-DF-BPLC,但相比于前人的工作(如引文 28),电致双折射率变化量较小。这是因为 Volodymyr 等人所用向列相液晶 CCN47 的介电常数各向异性为 $\Delta\epsilon \approx -5.1@40^\circ\text{C}, 1\text{ kHz}$ ^[28],而本实验所用 MLC2048 的介电常数各向异性为 $\Delta\epsilon \approx -0.75@35^\circ\text{C}, 50\text{ kHz}$ ^[24]。较小的介电各向异性常数可能是双折射率变化量小的一个原因。除此之外,手性掺杂剂的添加使得液晶混合系统的粘度系数增加,这也可能是双折射率变化量小

的另一原因。主体液晶MLC2048在35°C时交越频率 $f_c \approx 50$ kHz^[24],即液晶介电传输各向异性正负性的临界点。从这个交越频率来看,400 ns和770 ns的脉冲宽度可能不足以改变双频蓝相液晶介电各向异性的正负。之所以出现了 δn 下降或上升,可能是MLC2048双频液晶、蓝相态与聚合

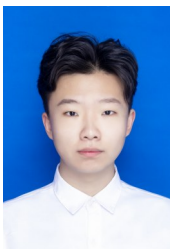
物网络共同作用的结果。传统的蓝相液晶由于其特殊的液晶分子空间排列结构,能实现亚毫秒级的电光响应,而本工作结合双频液晶、蓝相液晶等制备了聚合物稳定双频蓝相液晶,其响应时间可达到亚微秒级,相关电场调控机理仍在进一步探索中。

参考文献:

- [1] Ma L L, Li C Y, Sun L Y, *et al.* Submicrosecond electro-optical switching of one-dimensional soft photonic crystals [J]. *Photonics Research*, 2022, 10(3):449284.
- [2] 范星河,李玉洁,罗龙飞,等. 偶氮苯液晶嵌段共聚物薄膜自组装和光响应性研究进展 [J]. *应用化学*, 2021, 38(10):1238-1254.
FAN X H, LI Y J, LUO L F, *et al.* Progress in Self-assembly and Photo-responsiveness of Thin Films of Azobenzene-Based Liquid Crystalline Block Copolymers. [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10):1238-1254.
- [3] 宋雅莉,王琼华. 低电压高透过率的波纹电极透反蓝相液晶显示器 [J]. *液晶与显示*, 2017, 32(4):249-252.
SONG L Y, WANG Q H. Low voltage and high transmittance transreflective blue-phase liquid crystal display with corrugated electrodes [J]. *Liquid crystal and display*, 2017, 32(4): 249-252.
- [4] Manda R, Pagidi S, Bhattacharyya S S, *et al.* Fast response and transparent optically isotropic liquid crystal diffraction grating [J]. *Optics Express*, 2017, 25(20):24033-24043.
- [5] 刘桢,沈冬,王晓乾,等. 蓝相液晶材料与光子学器件研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2017, 32(5):325-338.
LIU Z, WANG X Q, *et al.* Progresses on the researches of blue phase liquid crystal materials and photonic devices [J]. *Liquid crystal and display*, 2017, 32(5): 325-338.
- [6] Coles H and Morris S. Liquid-crystal lasers [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(10):676-685.
- [7] Yokoyama S, Mashiko S, Kikuchi H, *et al.* Laser Emission from a Polymer-Stabilized Liquid-Crystalline Blue Phase [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(1):48-51.
- [8] 王萌,杨槐. 纳米管掺杂聚合物稳定蓝相液晶的电场响应性能 [J]. *应用化学*, 2018, 35(8):969-971.
WANG M, YANG H. Electrically Responsive Properties of Carbon Nanotube-doped Polymer-stabilized Blue Phase [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2018, 35(8):969-971.
- [9] Choi H, Higuchi H, and Kikuchi H. Fast electro-optic switching in liquid crystal blue phase II [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(13):131905.
- [10] Coates D and Gray G W. The Liquid Crystal Properties of Some Aromatic Esters Derived From Naphthalene [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1978, 41(7):197-202.
- [11] Saupe A. *On Molecular Structure and Physical Properties of Thermotropic Liquid Crystals Molecular Crystals*, 1969, 7(1):59-74.
- [12] Kikuchi H, Yokota M, Hisakado Y, *et al.* Polymer-stabilized liquid crystal blue phases [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(1):64-68.
- [13] Coles H J and Pivnenko M N. Liquid crystal 'blue phases' with a wide temperature range [J]. *Nature*, 2005, 436(7053):997-1000.
- [14] Haseba H Y, Nagamura T, and Kajiyama T J A M. Large Electro-optic Kerr Effect in Nanostructured Chiral Liquid-Crystal Composites over a Wide Temperature Range [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(19):p. 2311-2315.
- [15] Zheng Z G., Hu W, Zhu G, *et al.* Brief review of recent research on blue phase liquid crystal materials and devices [J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(1):011601.
- [16] 张波,胡春鑫,贾孟晓,等. 聚合物稳定蓝相液晶器件的模拟计算模型 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(12):1614-1622.

- ZHANG B, HU C X, JIA M X, *et al.* Simulation model of polymer stabilized blue-phase liquid crystal devices [J]. *Liquid crystal and display*, 2021, 36(12): 1614-1622.
- [17] Kitzerow H S, Schmid H, Ranft A, *et al.* Observation of blue phases in chiral networks [J]. *Liquid Crystals*, 1993, 14(3):911-916.
- [18] Hussain Z, Masutani A, Danner D, *et al.*, Ultra fast polymer network blue phase liquid crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(11):114513.
- [19] Rao L, Yan J, Wu S T, *et al.* A large Kerr constant polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(8):081109.
- [20] Chen Y, Yan J, Sun J, *et al.* A microsecond-response polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(20):201105.
- [21] Chojnowska O, Dąbrowski R, Yan J, *et al.* Electro-optical properties of photochemically stable polymer-stabilized blue-phase material [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(21):213505.
- [22] Li B X., Xiao R L, Paladugu S, *et al.* Dye-doped dual-frequency nematic cells as fast-switching polarization-independent shutters [J]. *Optics Express*, 2019, 27(4):3861-3866.
- [23] Golovin A B, Shiyankovskii S V, and Lavrentovich O D. Fast switching dual-frequency liquid crystal optical retarder, driven by an amplitude and frequency modulated voltage [J]. *Applied Physics Letters*. 2003, 83(19):3864-3866.
- [24] Yin Y, Gu M, Golovin A, *et al.* Fast Switching Optical Modulator Based on Dual Frequency Nematic Cell [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, 421(1):133-144.
- [25] Mrukiewicz M, Perkowski P, Piecek W, *et al.* Two-step switching in dual-frequency nematic liquid crystal mixtures [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(17):173104.
- [26] Duan W, Chen P, Wei B Y, *et al.* Fast-response and high-efficiency optical switch based on dual-frequency liquid crystal polarization grating [J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(2):597-602.
- [27] Jáklí A, Kim D R, Chien L C, *et al.* Effect of a polymer network on the alignment and the rotational viscosity of a nematic liquid crystal [J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 72(7):3161-3164.
- [28] Borshch V, Shiyankovskii S V, and Lavrentovich O D, Nanosecond Electro-Optic Switching of a Liquid Crystal [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(10):107802.

作者简介:



陈佳浩 (2001—), 男, 江苏盐城人, 南京邮电大学在读学生, 目前从事液晶方面的相关研究。E-mail: jhchen_njupt@163.com



李炳祥 (1982—), 男, 福建泉州人, 博士, 教授, 2019年于肯特州立大学先进材料与液晶研究所获得博士学位。主要从事液晶、刺激响应软材料、活性物质和生物物理等研究。E-mail: bxi-li@njupt.edu.cn



马玲玲 (1992—), 女, 浙江湖州人, 博士, 副研究员, 2019年于南京大学获得博士学位。主要从事液晶拓扑超结构及其应用研究。E-mail: malingling@nju.edu.cn