

Tadeusz SIWIEC
Edward NOWINOWSKI-KRUSZELNICKI
Jerzy ZIELIŃSKI
Józef ŻMIJA
Wojskowa Akademia Techniczna

Wpływ obróbki elektrod na efekt rozpraszania dynamicznego mieszaniny azoksywiązków

1. WSTĘP

Intensywne badania prowadzone nad ciekłymi kryształami /C.K./ doprowadziły w ostatnim dziesięcioleciu do szeregu zastosowań szybko rozwijających się w dziedzinie cyfrowego zobrazowania informacji [1, 2]. W typowej konstrukcji wskaźnika cyfrowego ciekły kryształ wypełnia przestrzeń między dwiema równoległymi płytkami szklanymi, których odległość wzajemna jest rzędu 10-25 μm . Na wewnętrznych powierzchniach płytek jest wytrawiony odpowiedni wzór w przezroczystej przewodzącej elektrodzie, umożliwiający przez przyłożenie pola elektrycznego lokalne zmiany orientacji molekuł C.K.

Jednym z najważniejszych problemów technologii decydujących o efektywnej pracy jest właściwe przygotowanie powierzchni ścianek komórki wskaźnika, będących w kontakcie z C.K.

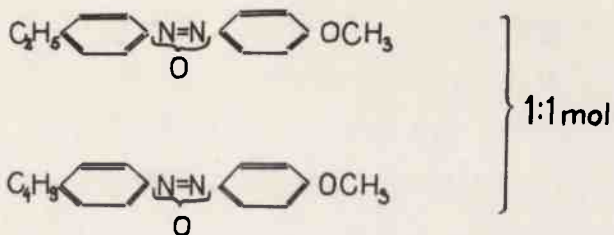
Oddziaływanie ze ściankami, zapewniając przyjęcie żądanej orientacji, wpływa na jednorodność optyczną warstwy oraz czasy powrotu układu do stanu równowagi. Wpływ sposobu obróbki powierzchni na orientację molekuł C.K. był przedmiotem szeregu prac [3, 4], jednak wiedza o zależnościach między sposobem przygotowania powierzchni a własnościami elektrooptycznymi ciekłego kryształu jest daleko niedostateczna [3] i stanowi jeden z najtrudniejszych problemów technologicznych. Jednocześnie ważne jest, aby metoda obróbki zapewniała powtarzalność wyników porządkowania i była prosta w zastosowaniu. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań wpływu obróbki powierzchni na statyczne i dynamiczne charakterystyki elektrooptyczne /kontrast, napięcie progowe, czasy reakcji i zaniku odpowiedzi optycznej/ komórek wskaźników w efekcie rozpraszania dynamicznego.

2. OPIS EKSPERYMENTU

W badaniach zastosowano mieszaniny azoksywiązków, których skład oraz wzory przedstawiono na rys. 1. Mieszaniny te charakteryzują się ujemną anizotropią dielektryczną $\Delta\epsilon \equiv -0,2$ i oporność arzędu $10^{10} \Omega\text{cm}$. Mieszanina B była domieszczowana dwucyjanohydrochinonem w celu poprawienia parametrów elektrooptycznych, zgodnie z wynikami pracy [5]. Powierzchnie płytek szklanych używanych do budowy komórek pomiarowych pokryte były pyrolitycznie przezroczystą, przewodzącą warstwą SnO_2 [6]. Następnie elektrody poddawane były obróbce przez:

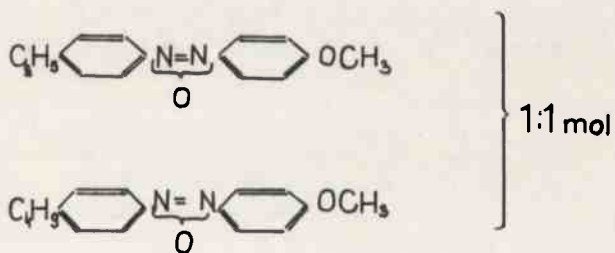
- mycie; wszystkie płytki myto w wodzie z dodatkiem detergentu w celu odtłuszczenia, a następnie poddano właściwej obróbce polegającej na 30-minutowym płukaniu w płuczce ultradźwiękowej UM-0,5 w rozpuszczalnikach organicznych - acetonie, tri, benzenie i metanolu;

MIESZANINA A



NAZWA HANDLOWA MERCK V

MIESZANINA B



Rys. 1. Skład badanych mieszanin

- trawienie; trawienie przeprowadzono metodami chemicznymi i fizycznymi; płytki odtłuszczone i myte w ciepłym metanolu poddawane były trawieniu:
 - chemicznemu przez 5- i 10-minutowe kąpiele w 5% NaOH lub 5% HCl;
 - fizycznemu przez trawienie jonami argonu /argon-techniczny/ w polu wysokiej częstotliwości przez 5 i 10 minut przy ciśnieniu $1 \cdot 10^{-2} \text{ Tr}$ z zastosowaniem ogniskowania magnetycznego;
- naparowanie próżniowe. Naparowywano w próżni $5 \cdot 10^{-5} \text{ Tr}$ warstwy tlenku krzemu/SiO_x/ lub ftalocyjaniny miedzi. Warstwy nanoszono przy kierunku naparowywania wzdłuż normalnej do powierzchni płytek.

Z odpowiednio obrabionych płytek wytwarzano komórki pomiarowe [7] o grubości warstwy ciekłego kryształu $15 \pm 1 \mu\text{m}$ i powierzchni roboczej $3,5 \text{ cm}^2$. Po napełnieniu komórki hermetyzowano Epidianem 4.

Układ pomiarowy składał się z oświetlacza, fotopowielacza, układu generatorów zasilania komórki pomiarowej oraz układu rejestracji sygnału, którym był rejestrator XY lub oscyloskop pamięciowy CI-29 [7]. Przez pomiar transmisji badanej komórki układ umożliwiał zbadanie:

- wpływu napięcia zasilającego komórkę na transmisję światła - charakterystyki statyczne;
- odpowiedzi optycznej komórki na skokowe zmiany napięcia zasilania - charakterystyki dynamiczne;
- wykonywano również pomiary poboru mocy przez komórkę.

3. WYNIKI I Dyskusja pomiarów

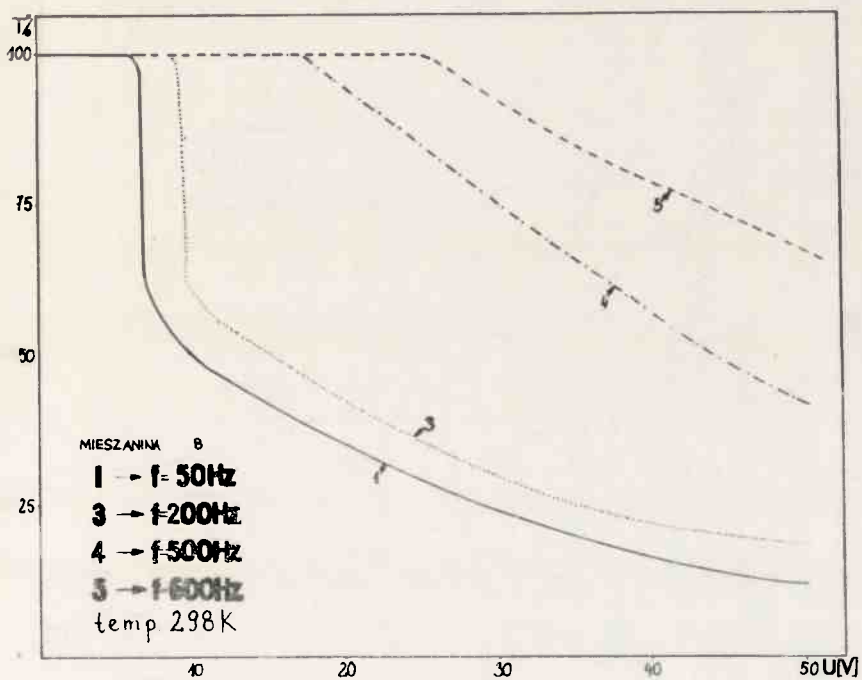
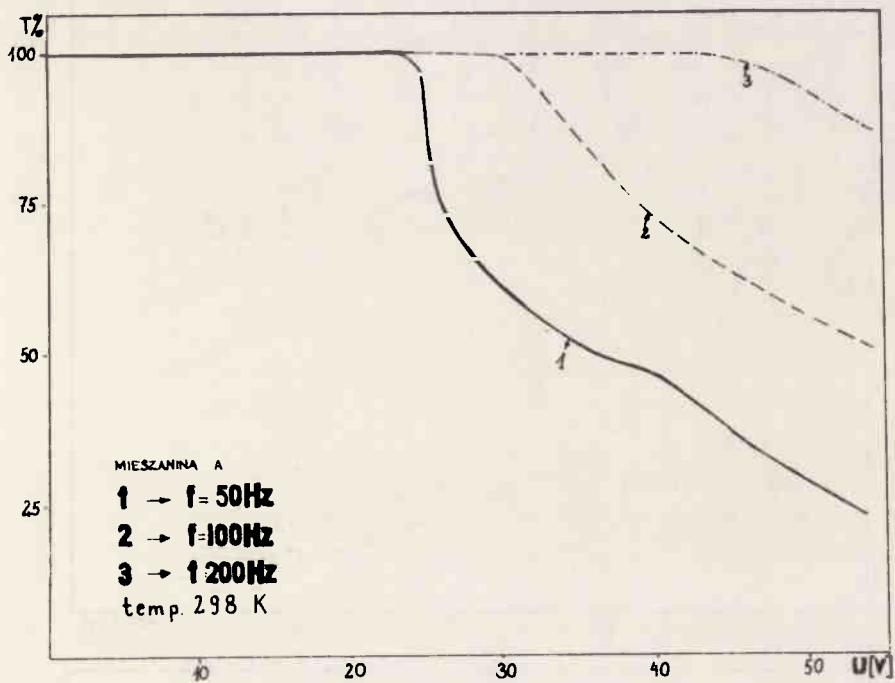
Kontrola uporządkowania wykonana metodą obserwacji w polu skrzyżowanych polaroidów wykazała orientację homeotropową molekuł o różnym stopniu jednorodności.

Na rys. 2 i 3 przedstawiono charakterystyki statyczne transmisji światła przez komórki dla obu badanych substancji. Parametrami krzywych był sposób obróbki powierzchni oraz częstotliwość napięcia zasilającego. Z wykresów odczytywano wielkości napięć progowych i określano częstotliwości graniczne efektu rozpraszania dynamicznego.

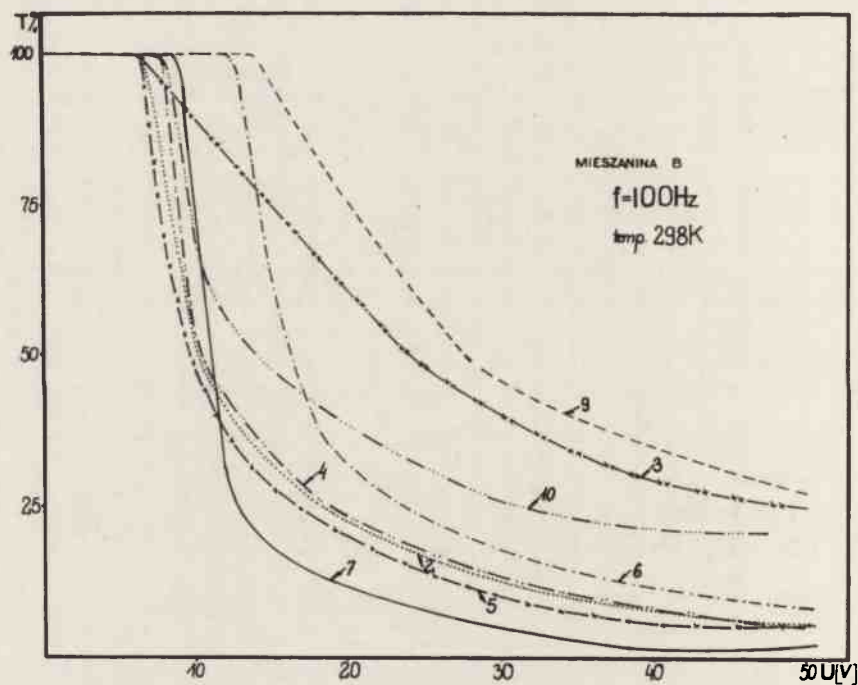
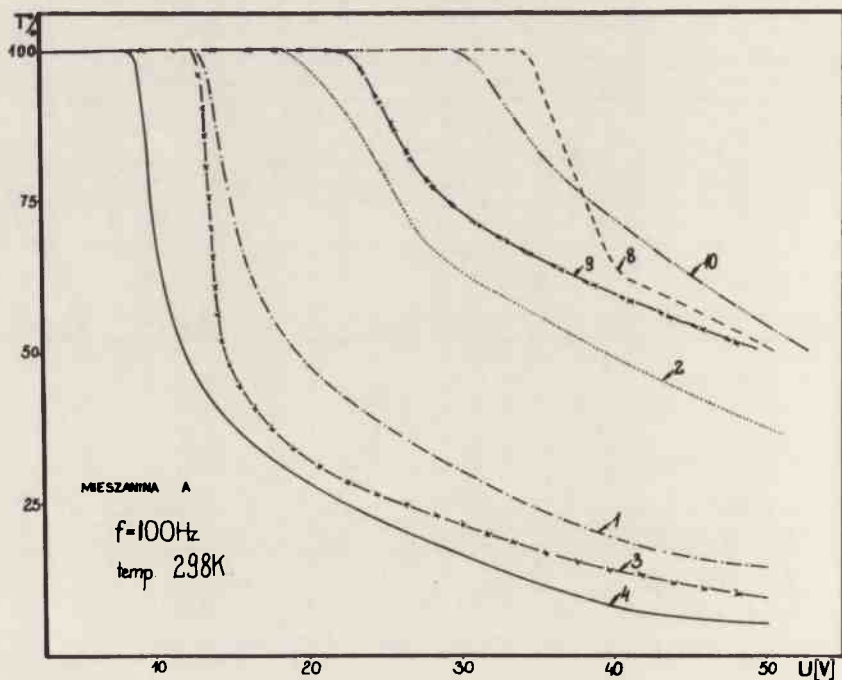
Na rys. 2 przedstawiono odpowiednio charakterystyki $T=f/U$ substancji A i B dla komórek po standardowym myciu w wodzie z detergentem, a następnie w gorącym metanolu.

Z przebiegu krzywych widać, że bardziej korzystne są parametry substancji B, która charakteryzuje się dla $f = 50 \text{ Hz}$ napięciem progowym o $18,5 \text{ V}$ niższym od substancji A. Jednocześnie charakteryzuje się ona dużo większą ostrzejszą zmianą transmisji w funkcji napięcia sterującego dla napięć niewiele większych od progowego, otrzymano również wyższe maksymalne kontrasty. Na rys. 3 przedstawiono charakterystyki transmisyjne podanych substancji umieszczonych w komórkach, których ścianki zostały poddane różnym obróbkom porządkującym /wszystkie krzywe zmierzono dla częstotliwości 100 Hz /.

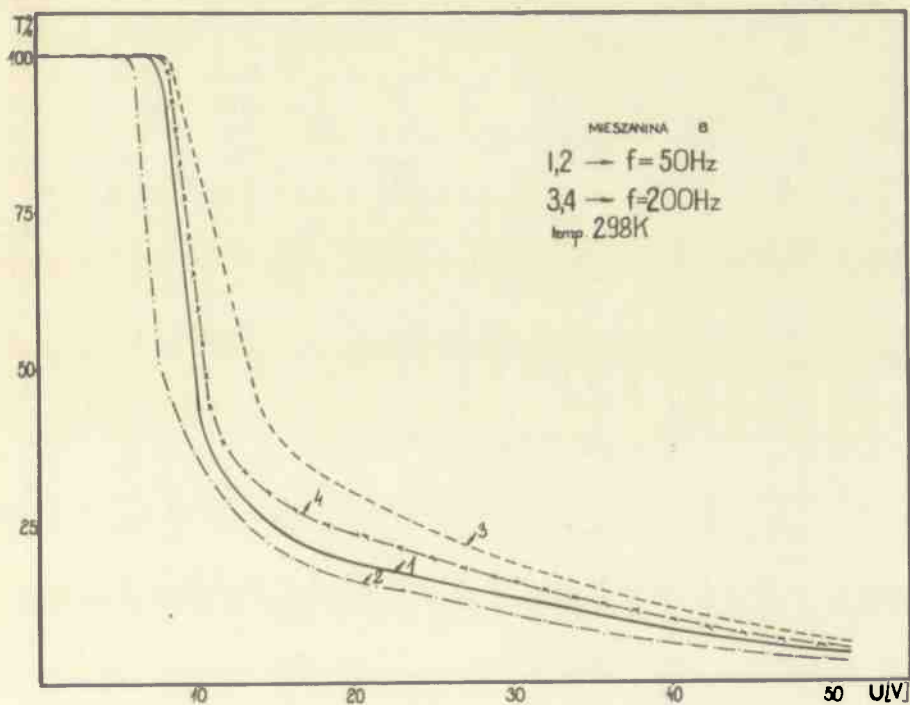
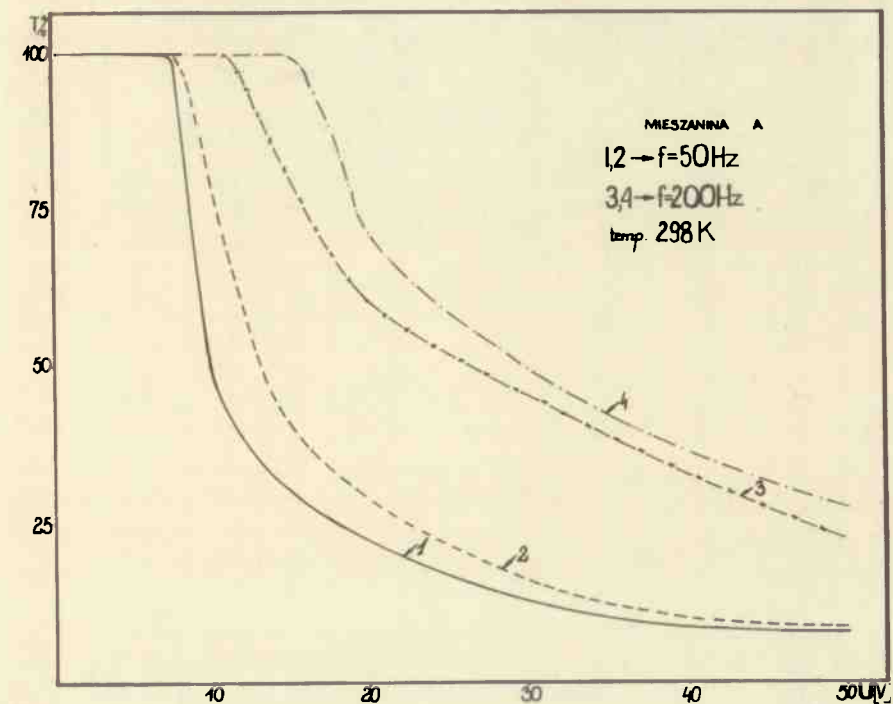
Z przebiegu tych charakterystyk widać, że dla substancji A najkorzystniejsze krzywe otrzymano dla komórek mytych w benzenie, tri i metanolu, dużo gorsze dla acetonu i napyłania. Natomiast parametry substancji B zostały wyraźnie poprawiane przez trawienie jonowe, 10- i 5-minutowe trawienie w NaOH, mycie w benzenie. Stwierdzono bardzo duży wpływ sposobu obróbki powierzchni na parametry elektrooptyczne komórki. Różnice transmisji dla skrajnych przypadków sięgają 50% dla substancji A i 40% dla substancji B na poziomie napięć 30 V .



Rys. 2. Statyczne charakterystyki elektrooptyczne w komórkach po myciu standardowym a/ dla mieszaniny A, b/ dla mieszaniny B. Odpowiednie krzywe oznaczono 1/ $f=50\text{ Hz}$ 2/ $f=100\text{ Hz}$ 3/ $f=200\text{ Hz}$ 4/ $f=500\text{ Hz}$, 5/ $f=600\text{ Hz}$



Rys. 3. Wpływ obróbki powierzchni elektrod na statyczne charakterystyki elektro-
optyczne o/ dla mieszaniny A, b/ dla mieszaniny B. Cdpowiednie krzywe ozna-
czono: 1/ mycie w metanolu, 2/ mycie w acetonie, 3/ mycie w tri, 4/ mycie
w benzenie, 5/ trawienie w NaOH 5 min, 6/ trawienie w HCl, 7/ trawienie jono-
we, 8/ napylanie ftalocyaniny miedzi, 9/ napylanie SiOx



Rys. 4. Statyczne charakterystyki elektrooptyczne dla komórek umieszczonych między skrzyżowanymi polaryzatorami a/ dla mieszaniny A; b/ dla mieszaniny B; odpowiednie krzywe oznaczono: 1,3/-bez polaryzatorów, 2,4/-z polaryzatorami

Metoda obróbki	Napięcie impulsu	Substancja A				Substancja B			
		T_{op}	T_{nr}	T_{zn}	$K = \frac{T_{zn}}{T_{op} + T_{nr}}$	T_{op}	T_{nr}	T_{zn}	$v = \frac{T_{zn}}{T_{op} + T_{nr}}$
	V	ms	ms	ms	-	ms	ms	ms	-
Brak obróbki	10	-	-	-	-	100	150	400	1,6
	20	-	-	-	-	15	45	400	6,7
	30	50	200	50	0,2	10	20	600	20
	40	25	75	100	1	10	13	1000	43,5
	50	15	40	150	2,7	10	6	2000	12,5
Mycie w metanolu	10	-	-	-	-	75	150	300	1,3
	20	500	300	50	0,6	20	40	300	5
	30	50	50	100	1	15	30	300	6,7
	40	25	35	170	2,8	12	10	500	22,7
	50	20	30	200	4	8	5	1750	134,6
Trawienie jonowe	10	-	-	-	-	50	75	250	2
	20	-	-	-	-	15	75	250	2,8
	30	-	-	-	-	12	50	250	4
	40	-	-	-	-	10	15	450	18
	50	-	-	-	-	8	5	1250	96
Mycie w tri	10	-	-	-	-	100	50	250	1,7
	20	50	250	300	1	20	40	250	4,2
	30	25	50	300	4	15	25	250	6,25
	40	15	35	300	6	12	15	250	9,3
	50	15	25	300	7,5	12	12	250	10,4
Mycie w acetonie	10	-	-	-	-	90	100	250	1,3
	20	300	300	100	0,2	25	35	250	4,2
	30	75	250	250	0,8	15	15	250	8,3
	40	50	100	300	2	10	15	250	10
	50	25	60	350	4	10	10	250	12,5
Napylenie ftalocyjoniny	20	75	75	350	4,1	50	100	200	1,3
	30	40	75	350	3	23	75	400	4,1
	40	25	50	500	6,7	15	40	400	7,3
	50	20	25	550	12,2	12	35	400	8,5
Mycie w benzenie	10	-	-	-	-	150	100	280	1,2
	20	35	80	375	3,3	25	70	500	5,3
	30	25	37	375	6	12	37	500	10,2
	40	12	25	375	10,1	12	25	500	13,5
	50	10	25	375	10,7	10	15	500	20
Mycie w NaOH 10 min	10	-	-	-	-	100	180	250	0,9
	20	-	-	-	-	20	50	360	5,1
	30	-	-	-	-	15	25	400	10
	40	-	-	-	-	12	7	500	26,3
	50	-	-	-	-	10	5	800	53,3
Mycie w NaOH 5 min	10	-	-	-	-	100	100	250	1,25
	20	-	-	-	-	25	50	250	3,3
	30	-	-	-	-	12	25	250	6,8
	40	-	-	-	-	10	12	250	11,4
	50	-	-	-	-	10	10	250	12,5
Mycie w HCl	20	-	-	-	-	60	150	600	2,9
	30	-	-	-	-	25	50	600	8
	40	-	-	-	-	20	40	625	10,4
	50	-	-	-	-	15	30	650	14,4

Oprócz wyżej opisanych, badano charakterystyki transmisyjne dla komórek umieszczonych między skrzyżowanymi polaryzatorami. Na rys. 4 przedstawiono krzywe dla komórek mytych w benzenie.

Z rysunku tego widać, że zastosowanie polaryzatorów lekko poprawia kształt krzywych przez zwiększenie zmian transmisji blisko napięcia progowego, wpływają one również na nieznaczne podwyższenie kontrastu. Dla badanych substancji przeprowadzono także pomiary impulsowych charakterystyk dynamicznych. Pomiar wykonano w typowym układzie [7], jako odpowiedź optyczną na jednosekundowy impuls napięcia zmiennego o częstotliwości 100 Hz. Mierzone były: czas opóźnienia T_{pp} , czas narastania T_n i czas zaniku T_{zn} . Pomiary były przeprowadzane w celu określenia możliwości zastosowania sterowania multipleksowego. Wyniki pomiarów podano w tabeli 1.

Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono, że wraz ze wzrostem napięcia czasy T_{op} i T_n maleją, a T_{zn} rosną lub pozostają stałe. Wpływ obróbki powierzchni na charakterystyki dynamiczne nie był tak duży jak dla charakterystyk statycznych. Najlepsze wyniki uzyskano dla trawienia jonowego, mycia w tri, metanolu i komórek po obróbce standardowej. Zgodnie z oczekiwaniem nie stwierdzono, aby umieszczenie komórki między skrzyżowanymi polaryzatorami wpływało na zmiany czasu reakcji.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań widać, że obróbka powierzchni ma duży wpływ na parametry elektrooptyczne warstwy C.K. i może być stosowana do korygowania parametrów elektrooptycznych substancji ciekłokrystalicznych. Istotny wpływ na efekt porządkowania C.K. ma właściwy dobór sposobu dodatkowej obróbki powierzchni do użytej substancji /widać to na przykładzie różnego oddziaływania czynników porządkujących na substancję "A" i "B"/. Oceniając metody porządkujące, najkorzystniejsze efekty otrzymano przez jonowe trawienie płytek, niewiele gorsze przez mycie w NaOH, benzenie i tri.

Widać, że najlepsze rezultaty uzyskano dla metody naruszającej strukturę powierzchni elektrod. Poprzez bombardowanie jonowe, bądź trawienie w NaOH zwiększa się szorstkość powierzchni. Można przyjąć, że pory w warstwie przewodzącej wypełniają się parą wodną, która wpływa korzystnie na homeotropowe ułożenie molekuł. Podobne zjawisko występuje przy myciu w rozpuszczalnikach, gdzie tworzącą się na powierzchni elektrod mikrowarstwę rozpuszczalnika, obniżając napięcie powierzchniowe szkła, powoduje podobne porządkowanie molekuł ciekłego kryształu. Lepsze wyniki uzyskano stosując mniej lotne rozpuszczalniki. Wpływ obróbki powierzchni jest tak duży, że wyjściową orientację molekuł warstwy C.K. można uzyskać przez odpowiedni jej dobór, a nie drogą domieszkowania. Uproszczenie składu mieszaniny powinno mieć wpływ na trwałość budowanych wskaźników.

Literatura

1. Gurtler R.W., Maze C.: IEEE Spectrum, November 1972 r. p. 25-29
2. Opto Electronic Liquid Crystal Displays-katalog firmy SIEMENS na rok 1977-78
3. Adamczyk A., Strugalski Z.: "Ciekłe kryształy". Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1976
4. Kahn F.J., Taylor G.N., Schonhorn M.: Proceedings of the IEEE Vol. 61 no 7 July 1973
5. Zieliński J., Nowinowski-Kruszelnicki E., Dąbrowski R., Żmija J.: Komunikat - I Krajowe Konwersatorium "Ciekłe kryształy", Rzeszów 9-10 październik 1975
6. Goodman L.A.: Liquid crystal displays - J. Vac. Sci. and Technol. 1973 10 nr 5, 804-823
7. Zieliński J., Nowinowski - Kruszelnicki E., Dąbrowski R., Żmija J.: praco w druku w Electron Technology