Cumhuriyet Science Journal
CSJ

e-ISSN: 2587-246X
ISSN: 2587-2680

Cumhuriyet Sci. J., Vol.38-4, Supplement (2017) 26-38

Polimer ile Kararlı Hale Gelen Mavi Faz Sıvı Kristallerine Polimer Yapıların Etkisi

Nejmettin AVCI*[1-2]

[1]*Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 48000 Kötekli, MUĞLA, TÜRKİYE*

[2]*College of Optics and Photonics, University of Central Florida, Orlando, Florida 32816, USA*

Received: 03.04.2017; Accepted: 16.08.2017 *http://dx.doi.org/10.17776/csj.349323*

Özet: Bu çalışmada polimer yapıların mavi sıvı kristaller üzerindeki etkileri incelenmiştir. Polimer ağ oluşumları sayesinde oda sıcaklığının da dâhil olduğu geniş bir sıcaklık aralığında mavi faz sıvı kristal örnekleri elde edilmiştir. Polimer ile kararlı hale getirilmiş her bir mavi faz sıvı kristal örneğin sözü edilen faz aralığı en az 60^{o}C'dir. Deneysel sonuçlar göstermektedir ki; sıvı kristal moleküller ile polimer ağ oluşum arasındaki etkileşim enerjisi, mavi faz sıvı kristallerin elektro-optik performanslarını etkilemektedir. Polimer ağın demirleme enerjisi arttıkça çalışma voltajı artmaktadır. Demirleme enerjisi yüksek olan örneklerin cevaplama süreleri hızlı, Kerr sabitleri ve histeresizi düşüktür. Ayrıca bütün örneklerin Kerr sabiti değerleri nitzobenzenin Kerr sabiti değerinden en az iki mertebe yüksektir.

***Anahtar Kelimeler*:** Polimer mavi faz, sıvı kristal, tepki süresi, Kerr sabiti

The Effect of Polymer Structures on Polymer Stabilized Blue Phase Liquid Crystals

Abstract: In the present work, the effects of polymer structures on blue phase liquid crystals were carried out. Blue-phase liquid crystal samples with wide temperature range including room temperature were obtained by means of the polymer network formation. The temperature range of each sample with polymer-stabilized blue phase liquid crystal is at least 60^{o}C. The experimental results show that the electro-optical performances of blue phase are influenced by the interaction energy between the liquid crystal molecules and polymer network structure. As the anchoring energy of polymer network increases, the operating voltage increases. The response time of samples with high anchoring energy is faster and the kerr constant and hysteresis of those are smaller. In addition, the Kerr values of all samples are at least two orders of magnitude larger than that of nitrobenzene.

Keywords: Polymer blue phase, liquid crystal, response time, Kerr constant

1. GİRİŞ

Mavi (blue) faz, kiral nematik (kolesterik) faz ile izotropik sıvı arasındaki sıcaklıklarda görülen termodinamik olarak kararlı bir sıvı kristal fazdır. Mavi fazın en belirgin özelliği gelen ışığı seçici yansıtmasıdır. Mavi fazın ilk gözlemi, 1888'de Reinitzer tarafından yapılmıştır ve kolesteril benzoatın erime noktasından hemen önce mavi rengi seçici yansıtmasından dolayı mavi faz olarak adlandırılmıştır [1-7]. Bu fazdaki oluşumlar her zaman mavi rengi yansıtmaz. Bunun yanında sıvı kristallerin kiralitesine bağlı olarak diğer renkleri de yansıtabilir. Ancak literatürdeki diğer çalışmalarda da mavi faz olarak adlandırılma devam edilmiştir.

* Corresponding author. *Email address:* *navci@mu.edu.tr*
http://dergipark.gov.tr/csj ©2016 Faculty of Science, Cumhuriyet University

Mavi faz, yüksek oranda kiraliteye sahip sıvı kristal maddelerde meydana gelir ve genellikle birkaç ℃ gibi dar sıcaklık aralığında gözlenmektedir. Elektrik alan uygulanmadığı durumlarda, üç tür mavi faz meydana gelebilir ve BPI, BPII ve BPIII olarak adlandırılır. Mavi fazda moleküllerin yönelimi kolesterik fazdaki gibi bir katmandan diğer katmana geçerken değişir. Böylece DNA şeklindeki veya sarmalındaki gibi helezonik bir yapı oluştururlar. Bu yapıda spiral adımlar sağa ya da sola doğru burulabilir. Tek helezonik yapının oluştuğu kolesterik fazdan farklı olarak mavi fazda çift helezonik yapı oluşur. Çift burulmadan dolayı sistemin en kararlı durumu silindir etrafında moleküllerin belirli bir açıda dizilmesidir. Teorik çalışmalarda bu dizilim açısı önce 90º sonra ise 57º ve 45º olarak öngörülmüştür. Herbir silindirik yapı bu sistemin temel birimini oluşturur. Bu yapı birimleri her bir mavi fazda farklı paketlenir. BPI fazda temel kristal yapısı cisim merkezli kübiktir. BPII fazda ise basit kübik yapıdadır. Kübik yapı içerisinde silindirlerin kesişim yaptıkları yerlerde gücü -½ olan örgü kusurları oluşur. Örgü kusurlarının belirli bir yarıçapı vardır. Bu yarıçap moleküllerin ortalama elastik sabitleri ile doğru orantılıdır. Örgü kusurlarının minimize edilmesi mavi fazın geniş bir sıcak aralığında meydana gelmesini sağlar. BPIII fazda ise silindir yapı rastgele dizilir ve optiksel olarak izotropiktir. Bu yüzden, BPIII faz izotropik sıvıya en yakın fazdır. BPIII faza sis (fog) mavi fazı da denilmektedir [1-7].

Standart kiral sıvı kristal moleküller kullanılarak $1-2°\ C$ den daha geniş bir sıcaklık aralığına sahip kararlı mavi faz sıvı kristallerin elde edilmesi mümkün değildir. Mavi sıvı kristallerin optik uygulamalarda kullanılabilmesi için sıcaklık aralığının büyük ölçüde genişletilmesi ve oda sıcaklığında kullanılabilir olması gereklidir. Sıcaklık aralığın genişletilmesi için birçok teknik ve yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden birisi ikili-mezojenlerin bir araya getirilmesidir [8]. Yani, iki sıvı kristal yapıyı oluşturan bileşimlerin bir hidrokarbon zincir ile birbirine bağlanmasıdır. Bu ikili-mezojenlere yüksek burulma gücüne sahip bir kiral madde eklendiğinde, mavi faz sıvı kristallerin sıcaklık aralığı yaklaşık $40\ °C$'ye kadar genişletilebilir. Bu karışımlar geniş bir flekso-elektrik etkiye ve milisaniye mertebesinde anahtarlama süresine sahiptirler. Diğer yöntem ise T veya V-şeklindeki moleküllü yapıların karışımı ve üçlü-mezojenlerin kullanılmasıdır [9-13]. Mavi faz sıvı kristallerin sıcaklık aralığını genişletmek için kullanılan diğer bir yöntem ise polimer stabilizasyon yöntemidir [14]. Bu yöntemde ilk olarak, bir kiral katkı maddesi, monomer yapılı polimerler, bir initatör ve sıvı kristal moleküllerin belirli oranlarda karıştırılması sonucu mavi faz sıvı kristal meydana gelebilir. Polimerizasyon tamamlandığında $100°C$ sıcak aralığına sahip bir mavi faz sıvı kristal elde edilebilir. Araştırmalardan bilindiği üzere polimerler, bir sıvı kristal faza oranla izotropik sıvı faz aşamasında daha kolay çözülürler. Bu nedenle çapraz-bağlama işlemi sırasında polimer, sıvı kristal içindeki disklinasyonlara doğru hareket eder. Disklinasyonun olduğu bölgede yönelimsel düzenin derecesinin düşük olması buna yol açar. Polimer çapraz bağlanma işlemi tamamen gerçekleştiğinde polimer bulunduğu konumda sabitlenir. Böylece polimerin konumu sıcaklık değişiminden ya da uygulanan elektrik alandan bağımsız hale gelir. Çünkü polimerler yönelimin daha az olduğu disklinasyonlarda olmayı tercih eder. Kiral nematik sıvı kristal faz geçişinde bile bu disklinasyon bölgelerinin konumu değişmez. Bu nedenle mavi fazdan kiral nematik faza geçişte normal olarak mevcut olan serbest enerjinin azaltılması gerçekleşmez. Sonuç olarak, mavi faz sıvı kristalin polimer stabilizasyon ile birlikte sıcaklık aralığı çok daha geniş hale gelir. Böyle bir sistem için büyük bir elektro-optik Kerr etkinin olduğu bildirilmektedir [15]. Mavi faz sıvı kristallerin

sıcaklık aralığını genişletmek için kullanılmakta olan son teknik kolloidal stabilizasyon tekniğidir. Polimer stabilizasyon fikrine benzer şekilde koloidal parçacıklar doğal olarak düşük yönelim düzenin olduğu bölgelere hareket eder. Böylece disklinasyonun olduğu bölgeler koloidal parçacıklar tarafından doldurulur ve sistemin serbest enerjisi azalır. Bu gerçeği göz önüne alarak, disklinasyonun olduğu bölgeye 3,7 − 40 nm çapındaki küresel altın nanoparçacıkların eklenmesi sonucu mavi faz sıvı kristallerin sıcaklık aralığı 0,5'den 25 °C'e kadar arttırılabilir [16-20].

Mavi faz sıvı kristaller teknolojik uygulamalar için çok önemli özelliklere sahiptir. Bu özeliklerin başlıcaları; moleküller uygulanan elektrik alana karşı milisaniyenin altında tepki süresine sahiptir ve bu sayede görüntünün bozulmasını minimize eder yani, görüntünün seri halde akışı gerçekleşir. Sıradan LCD televizyonlarda tepki süresi milisaniye mertebesindedir. Mavi faz sıvı kristal moleküllerin tepki süresinin büyüklüğü, viskozite ile doğru, elastik sabitleri ile ters ve sarmal adımın karesi ile doğru orantılıdır [3-7]. Dolayısıyla bu fiziksel büyüklüklerin belirlenmesi uygulama açısından önem arzetmektedir. Ayrıca mavi faz sıvı kristallerin kullanılması sayesinde sıradan bir LCD televizyon için gerekli olan renk filitrelerine ihtiyaç ortadan kalkar. Filtreler fabrikasyon üretim için önemli bir maliyettir ve kullanılmına gerek kalmaması enerji tüketimini de azaltır [3-7,21].

Mavi faz sıvı kristallerin bir diğer önemli özelliği ise bu sıvı kristal moleküllerin yönelimi için polyimide (organik) veya inorganik silikon oksitli yönelim tabakalarına gerek yoktur. Dolayısıyla bu da üretim maliyetlerini azaltmaktadır. Sıradan bir LCD televizyonda ise moleküllerin yönelimi için bu yönelim tabakalarına ihtiyaç vardır [21].

Mavi sıvı kristallere elektrik alan uygulanmadığı durumda optiksel olarak izotropiktirler. Elektrik alan uygulandığında ise Kerr etkisi sonucu mavi faz sıvı kristalin çift kırılma indisi değişir. Alanla indüklenen çift kırılma indisi, dalga boyuna ve Kerr katsayısına bağlıdır. Kerr katsayısı uygulanan elektrik alanın karesi ile doğru orantılıdır [3-7]. Çarpaz polarizörler arasındaki sıvı kristallerin ışık geçirgenliği uygulanan voltaj ile orantılıdır. Yani bunun anlamı LCD televizyonlara geniş bir izleme açısı kazandırılmaktadır. Günümüzde LCD televizyonların geniş bir izleme açısına sahip olmaması en önemli problem bulunmaktadır. Mavi faz sayesinde bu sorun da çözüm getirilmektedir. Bunların yanında mavi faz moleküllerin pratik uygulamaları için hala çözüm bekleyen birçok teknik problem vardır. Mavi faz sıvı kristale uygulanan elektrik alan kaldırıldığında geniş voltaj histerizisleri oluşmaktadır. Bu da voltaj varken ve kaldırıldığında çift kırılma indislerinin farklı olduğu anlamına gelir. Dolayısıyla kontrast farklı oluşmaktadır. Bu sorunların giderilmesi için de hem teorik hem de deneysel çalışmalara ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada polimer sistemlerin ısıl kararlılığı ve polimer ağı ile kendiliğinden bir araya gelen nano yapılı mavi faz sıvı kristallerinin elektro-optik özellikleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar göstermektedir ki; mavi faz sıvı kristallerin elektro-optiksel özelikleri polimer sistem ile sıvı kristaller arasındaki ara yüz (interface) enerjisini etkilenmektedir. Polimer sistemin demirleme (anchoring) enerjisi azaldıkça uygulanan voltaj azalmaktadır ancak histeresis etkisi artmaktadır. Buna ek olarak, polimer sistemin Kerr kat sayısı Nitrobenzen gibi geleneksel Kerr malzemelerinden mertebe olarak iki kat daha büyük değerde elde edilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

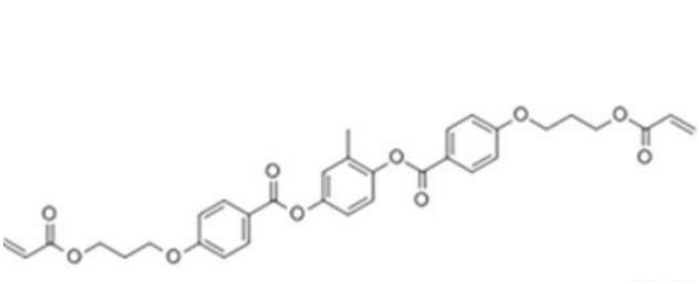
Polimer yapıların, mavi faz sıvı kristalleri kararlı hale getirmesindeki etkilerini araştırmak için geleneksel mavi faz sıvı kristal sistemine çeşitli türde monomerler eklenmiştir ve sistematik olarak karışımları hazırlanmıştır.

Sıvı kristal olarak HCCH (Çin) firmasının HTG-135200 kodlu nematik sıvı kristali kullanılmıştır. Fiziksel özellikleri; $23°C$ ve $\lambda = 633\,nm$'de $\Delta n = 0{,}205$, $1\,kHz$'de $\Delta\varepsilon = 100{,}3$, dönme viskozitesi $\gamma = 1{,}2\,Pa.s$ $(22\,°C)$ ve izotropik sıvı sıcaklığı $96°C$'dir. Ticari gizlilik nedeniyle kimyasal yapıları belirli değildir. Tüm kimyasal maddeler daha fazla işlem yapılmaksızın kullanılmıştır.

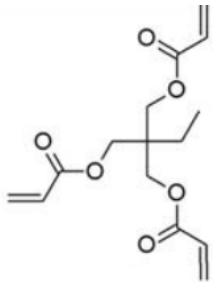
Mavi faz elde edilmesi için sağ yönlü kiral katkı maddesi her bir karışıma belirli oranlarda eklenmiştir. Bu kiral katkı maddesi R5011 kodludur ve yine HCCH (Çin) firmasından temin edilmiştir. Sarmal gücü (HTP) yaklaşık olarak $120/\mu m$'dir ve sıcaklığa bağlıdır. Buna ek olarak, elektrik alan uygulanmadığı durumda dalga boyu adım uzunluğuna eşit sola dairesel polarize gelen ışığı geçirir ancak sağa polarize ışığı yansıtır. Kiral katkının yüksek konsantrasyonu kısa adım uzunluğuna neden olur. Kiral konsantrasyonu ayarlanarak mavi mezofazlar belirli bir bölgede sınırlanmıştır. Çünkü polimer ile sabitlenmiş mavi sıvı kristallerin elektro-optik performansları, adım uzunluğuna bağlıdır. Mavi fazın sıcaklık aralığını genişletmek için genellikle tek ve çok fonksiyonlu monomerler olmak üzere iki tür monomere ihtiyaç duyulur. Toplam monomer konsantrasyonu ve iki monomer arasındaki oranlar optimize edilmiş ve polimer bileşimlerin etkileri araştırılmıştır. Mavi faz sıvı kristal karışımlara beş tür monomer eklenmiştir. Karışımın ışığı saçmasını önlemek için monomerlerin konsantrasyonu % 11'in altında tutulmuştur. Polimer ağı oluşturmak için bu deneyde kullanılan monomerlerden biri 2-methyl-1,4- phenylene bis(4-(3-(acryloyloxy)propoxy)benzoate (RM257, Merck)'dir. RM257'nin her iki tarafında da reaktif çift bağı vardır ve $70°C$ ila $130\,°C$ arasında nematik fazı sergiler. RM257'nin sırasıyla olağan ve olağanüstü kırılma indisleri $n_o = 1{,}508$ ve $n_e = 1{,}687$ ve dielektrik anizotropisi $\Delta\varepsilon = -1{,}5$'dir. İkinci monomer ise N-Vinylpryrrolidone (NVP)'dir ve vinil grubuna bağlı 5 üyeli laktamdan oluşan organik bileşiktir. Ticari örnekleri sarımsı görünse de renksiz bir sıvıdır. Üçüncü monomer, trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)'dir ve plastiklerde, yapışkanlarda, akrilik yapıştırıcıda, anaerobik yapıştırıcılarda ve mürekkep imalatında kullanılmaktadır. Düşük uçuculuğu ve hızlı kuruma özelliği olduğundan kullanışlıdır. Hava, kimyasal, su ve aşınmaya karşı dayanıklılık özelliğine sahiptir. TMPTA, Sigma Aldrich'den satın alınmıştır. Dördüncü monomer, C12A (Sigma Aldrich), tek fonksiyonlu reaktif monomerdir. Beşinci monomer ise 2,2,3,3 –Tetrafluropropyl methacylate (4FM, Sigma Aldrich)'dir ve yüzey gerilimi düşüktür. Bu çalışmada herhangi bir foto-başlatıcı (initiatör) kullanılmamıştır. Çünkü foto-başlatıcılar karışım içinde safsızlık meydana getirmektedir. Hazırlanan karışımlar içinde RM257 ortak ancak diğer monomerler ise değişkendir. Homojen bir karışım oluşturmak ve tüm bileşenleri çözündürmek için karışımlar sıvı kristalin erime noktasından daha yüksek sıcaklıkta mekanik olarak karıştırılmıştır. Bu işlem birçok kez tekrarlanmıştır. Homojen karışımdan sonra her bir örnek izotropik fazdan biraz daha yüksek bir sıcaklığa kadar ısıtılmıştır ve daha sonra izotropik fazda polimid yönelim tabakası olmayan boş bir IPS hücrenin içine kılcal kuvvet vasıtasıyla yerleştirilmiştir. Mavi faz sıvı kristallerin yönlendirilmesi için herhangi bir yüzeysel işleme gerek yoktur. Çünkü optiksel olarak izotropiktir.

Tablo 1. Mavi faz sıvı kristal hazırlamak için malzemelerin karışım oranları.

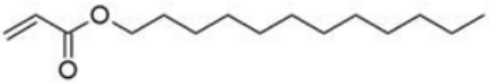
Örnekler	HTG-135200	R5011 (mol %)	RM257 (mol %)	TMPTA (mol %)	(mol %)
A1	85,03	5,00	4,99	4,98	
A2	85,05	4,96	5,01	2,98	2,00 (C12A)
A3	85,02	5,02	4,98	3,00	1,98 (Vinyl)
A4	85,02	5,01	4,98	2,97	2,02 (4FM)



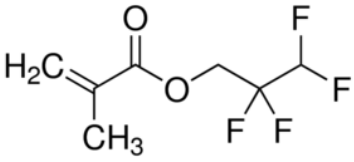
RM257



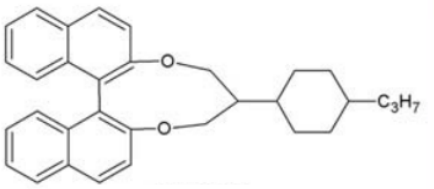
TMPTA



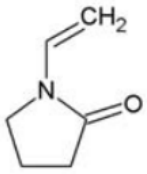
RM257



4FM



R5011

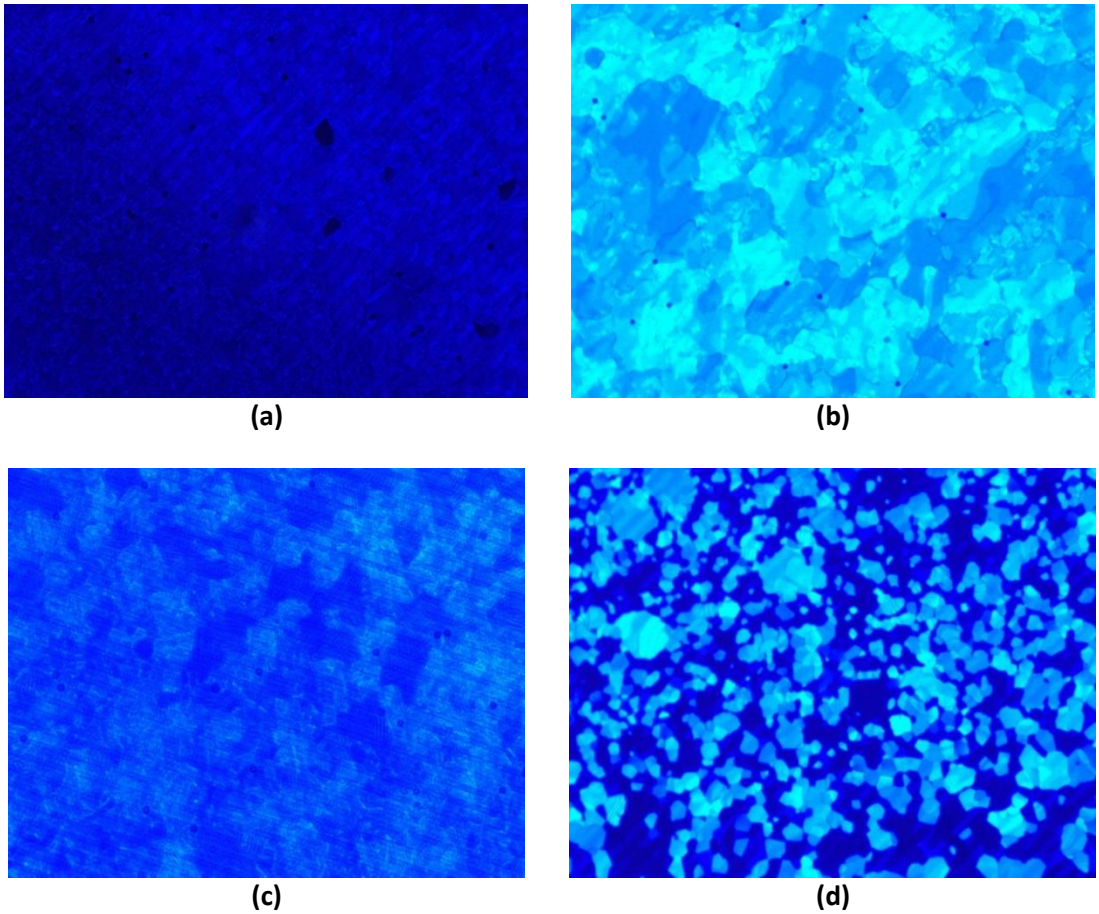


NVP

Malzemelerin elektro-optik özelliklerini ölçmek için IPS hücrelerin üst tabakası düz camdır. Ancak alt tabakası tarak tipi interdigitlenmiş indiyum kalay oksit (ITO) elektrotları ile kaplanmıştır. IPS hücrenin elektrot mesafesi$12\ \mu m$ ve ITO elektrot genişliği $8\ \mu m$'dir. IPS hücrelerin kalınlığı, 7,34 ila 7,55 µm arasındadır ve interferometrik yöntemle ölçülmüştür. Mavi fazların dar sıcaklık aralıklı olması nedeniyle örnekler Linkam LTS350 ısıtma tablası yardımı ile ısıtılmıştır ve $0{,}1°C$ hassasiyetli TMS94 tarafından dikkatlice kontrol edilmiştir. Hücreler 10 dakika boyunca termal dengeye bırakılmıştır ve daha sonra faz geçiş sıcaklıklarını gözlemlemek için izotropik sıvıdan kiral nematik faza $0{,}5\ °C/dak$ hızda soğutulmuştur. Homojen oluşumların meydana gelmesi için ısıtma ve soğutma

işlemi birkaç kez daha tekrarlanmıştır. Daha sonra, her bir hücre $\sim 8\, mW/cm^2$ ışık şiddetinde ve $365nm$ dalga boyunda olan (L2859–01, Hamamatsu Photonics LC6) yardımı ile 30 dakika UV ışığa maruz bırakılmıştır. Bu dozaj mavi faz sıvı kristal kompozit sisteminin kararlı hale gelmesi için yeterlidir. Polimerizasyondan sonra örnekler oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bu sayede polimer zincirler disklinasyon bölgelerine seçici olarak yerleşmektedir. Her bir örneğin faz geçiş sıcaklıkları ve optik tekstürleri polarize optik mikroskop ile belirlenmiştir. Numuneler hem ısıtma hem de soğutma süreçlerinde mavi faz sıvı kristal sergilemiştir. Şekil 1'de yansıtıcı konumundaki polarize optik mikroskop altında oda sıcaklığında gözlemlenen örneklerin tekstürleri gösterilmektedir. Yansıtılan ışığın dalga boyunun tüm numuneler için hemen hemen aynı olduğu görülebilir. Örneklerdeki polimerlerin başarıyla kararlı hale geldiği de görülmektedir. Faz geçiş sıcaklıkları ise Tablo 2'de listelenmiştir.

Tablo 2'de görüldüğü üzere her bir karışımın monomer yapısı ve sıcaklık aralığı farklı olsa da, örnekler mavi faz sergilemektedir. Mavi fazın sıcaklık aralığı UV ışığa maruz bırakılmadığı durumda ~ 3 ila $6°C$ arasındadır. Polimer ağ oluşturulduktan sonra izotropik faz sıcaklığı tekrar $80°C$'nin üzerine çıkmıştır. Örneklerin mavi fazı oda sıcaklığının altındaki sıcaklığa kadar kararlıdır ve fazın sıcaklık genişliği en az $60°C$'dir.

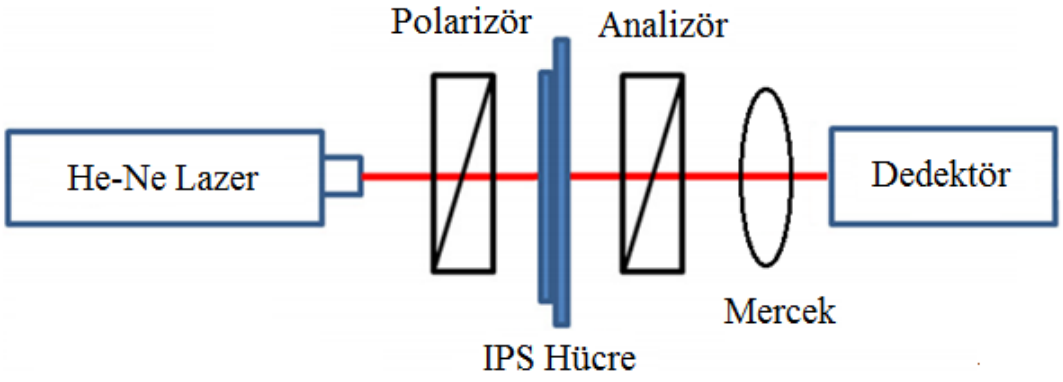


Şekil 1. Polarize optik mikroskop altında gözlemlenen örneklerin mikro-tekstürleri (23 $°C$) a) Vinyl b) C12A c) 4FM d) TMPTA.

Tablo 2. Karışımların faz geçiş sıcaklıkları.

Kararlı hale gelmeden önce				
Örnekler	**Kolesterik-Mavi faz (°C)**	**Mavi faz-İzotropik (°C)**	**İzotropik - Mavi faz (°C)**	**Mavi faz - Kolesterik (°C)**
A1	76,9	80,0	78,4	73,7
A2	62,9	68,3	69,6	64,2
A3	63,6	65,9	70,4	65,1
A4	77,2	80,4	79,7	76,9
Kararlı hale geldikten sonra				
Örnekler	**Kolesterik-Mavi faz (°C)**	**Mavi faz-İzotropik (°C)**	**İzotropik - Mavi faz (°C)**	**Mavi faz - Kolesterik (°C)**
A1	22'den daha düşük	82,1	81,3	22'den daha düşük
A2	22'den daha düşük	81,2	80,3	22'den daha düşük
A3	22'den daha düşük	80,3	79,5	22'den daha düşük
A4	22'den daha düşük	78,8	76,5	22'den daha düşük

Şekil 2'de elektro-optiksel ölçümler için kullanılan deneysel düzenek gösterilmektedir. Mavi faz sıvı kristallerin karakterize edilmesi için He-Ne gaz lazer ($\lambda = 633\,nm$'de yaklaşık $1\,mW$) ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. IPS hücre çapraz durumdaki kutuplayıcılar arasına yerleştirilmiştir. Işık iletimini en üst düzeye çıkarmak için IPS elektrodun azimuthal açısı polarizör düzlemine göre 45°'ye ayarlanmıştır. İletilen ışığın yoğunluğu, Tektronix TDS-2014 osiloskopa bağlı New Focus Model 2031 foto-dedektör ile ölçülmüştür. Numuneler $1\,kHz$ frekanslı kare dalga ile yönlendirilmiştir ve elektrik alan FLC Electronics F20 tarafından yükseltilmiştir. IPS hücrede elektrik alan alt tabaka düzleminde yanal doğrultudadır. Voltaja bağlı iletilen ışık mercek yardımı ile foto-dedektöre odaklanmıştır.



Şekil 2. IPS hücrenin elektro-optik ölçümü için deney düzeneği.

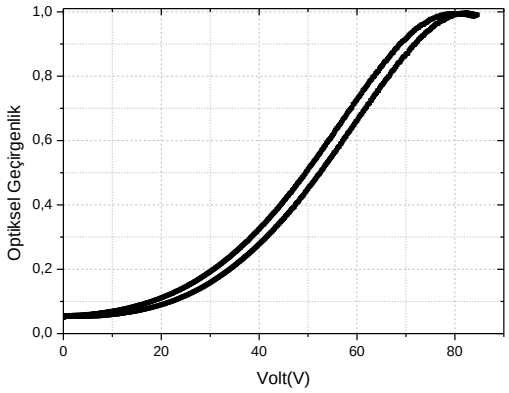
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Dış elektrik alanın olmadığı durumda mavi faz sıvı kristaller, kübik yapıları nedeniyle optiksel olarak izotropiktir. Ancak dış elektrik alan uygulanarak mavi faz sıvı kristallerin kübik yapıları elektrik alan doğrultusunda genleşir ve indüklenme sonucu çift kırılma meydana gelir [3-7]. Bu doğrultuda, mavi faz sıvı kristallerin elektro-optik özellikleri farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Voltaja bağlı normalize edilmiş ışığın geçirgenlik (VT) eğrisi Şekil 3'de verilmiştir. Çift kırılma indisine sahip örnekten göreceli olarak geçen ışığın yoğunluğu aşağıdaki gibi tanımlanır [1].

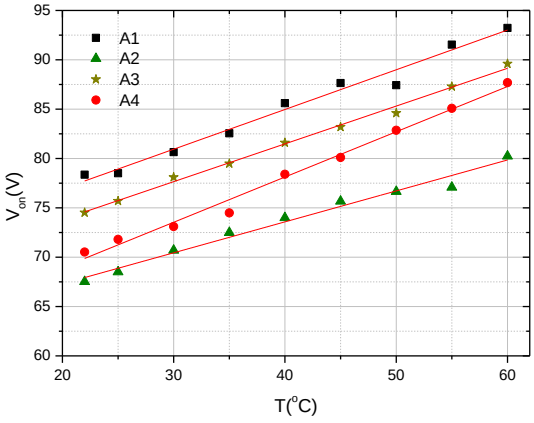
$$T_{nor} = sin^2 2\Psi sin^2(\pi \Delta n_{ind}(V) d/\lambda) \quad (1)$$

Burada, Δn_{ind} uygulanan elektrik alanın şiddetine bağlı olarak indüklenen çift kırılmadır. Ψ, örneğin çapraz durumdaki polarizatör veya analizörün optik eksenine göre azimutal açısıdır. Ψ bu deneyde 45°'dir. İletilen ışık paralel iki kutuplayıcıya göre normalize edilmiştir. Işığın geçişi voltaj arttıkça kademeli olarak artmıştır ve belirli bir voltaj değerinden sonra maksimuma ulaşmıştır. Çalışma voltajı, V-T eğrisinin maksimum geçirgenliğindeki voltajı olarak tanımlanır. Voltajın geriye doğru azaltılması sırasında, ışığın iletimi azalmış ve eğri farklı bir yol izlemiştir. Bu işlem diğer örnekler için de tekrarlanmıştır.

Farklı polimer bileşenler için çalışma voltajının sıcaklıkla değişimi Şekil 4'te gösterilmiştir ve çalışma voltajı sıcaklığın artması sonucu artmaktadır. Oda sıcaklığında A1, A4, A3 ve A2'ün çalışma voltajları sırasıyla 77, 74,8, 70,5 ve 67 V'dur. Örnekler arasında A2'nin çalışma voltajı en düşük ve A1'in çalışma voltajı ise en yüksektir. Polimer sistemin sertliği arttıkça polimer ağın demirleme (anchoring) enerjisi artar. Sonuç olarak, sıvı kristal moleküllerin yönelmesi için daha yüksek elektrik alanına ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer örneklerle karşılaştırıldığında, TMPTA içerikli örnekteki sıvı kristallerin yönelimi daha zordur. Çünkü TMPTA ile RM257 tarafından oluşturulan polimer ağın demirleme enerjisi tek-fonksiyonlu monomerler ile RM257 tarafından oluşturulan polimerlerin demirleme enerjisinden daha yüksektir. Polimer ağlarını, esnek doğrusal tek-fonksiyon C12A monomer ile RM257'in oluşturduğu örneğin demirleme enerjisi örnekler arasında en düşük olanıdır. Bununla birlikte, Vinyl ile oluşturulan polimer ağın demirleme enerjisi 4FM tarafından oluşturulan demirleme enerjisinden daha yüksektir. Bu yüzden, A3'ün çalışma voltajı A4'ün çalışma voltajından yüksektir.



Şekil 3. Deneysel düzenekler kullanılarak ölçülen V-T eğrileri (A1 örneği için 25ºC).



Şekil 4. Çeşitli polimer bileşenler için sıcaklığa bağlı çalışma voltajı (Sürekli çizgiler göze kılavuzluk etmesi için çizilmiştir).

Nematik sıvı kristallerin nematik - izotropik faz geçiş sıcaklığının hemen üzerinde Kerr etkisi meydana gelir ve Kerr sabiti yüksektir [22]. Çünkü kısa erimli nematik-benzeri düzen, izotropik sıvıdaki yöneliminin dalgalanmasına neden olur. Makroskopik olarak, mavi faz sıvı kristal dış bir elektrik alan olmadığında izotropik Kerr ortamdır. Elektrik alan arttıkça mavi faz sıvı kristal moleküller elektrik alan yönü boyunca anizotropik hale gelir. Kırılma indisinin değişimi düşük elektrik alanda Kerr etkisini takip eder ancak elektrik alan artmaya devam edince kademeli olarak doyuma ulaşır. Bu da genişletilmiş Kerr etkisi ile açıklanabilir [23]. Zayıf elektrik alan (E) bölgesinde indüklenen çift kırılma, dalga boyu (λ) ve Kerr sabiti (K)'ne aşağıdaki gibi bağlıdır [3].

$$\Delta n_{ind} = \lambda K E^2 \qquad (3)$$

Genişletilmiş Kerr etkisine göre; polimer ile sabitlenmiş mavi faz sıvı kristallerin indüklenen çift kırılma indisi dış elektrik alana aşağıdaki gibi bağlıdır [25].

$$\Delta n_{ind} = \Delta n_d \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{E_d}\right)^2\right] \qquad (4)$$

Burada Δn_d doyuma ulaşmış indüklenen çift kırılma ve E_d ise doyum durumdaki elektrik alandır. Zayıf elektrik alan bölgesinde ($E << E_d$), Kerr sabiti aşağıdaki gibidir

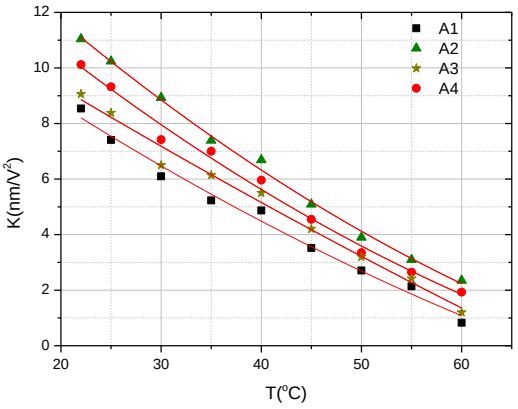
$$K \approx \Delta n_s \ / \ (\lambda {E_d}^2) \qquad (5)$$

ve Gerber'in modeline göre, Kerr sabiti

$$K \approx \Delta n \Delta \varepsilon \, \varepsilon_o P^2 / (k 2\pi)^2 \qquad (6)$$

burada Δn, $\Delta \varepsilon$ ve k sırasıyla çift kırılma indisi, dielektrik anizotropi ve elastik sabitidir. P ise mavi faz sıvı kristalin adım uzunluğudur.

Denklem (4)'deki Kerr sabiti V-T eğrisinin genişletilmiş Kerr etkisi modeline uymasıyla elde edilmiştir. Çünkü indüklenen çift kırılma kuvvetli elektrik alanda doyuma ulaşmaktadır. Şekil 5'te farklı polimer sistemler için Kerr sabitleri gösterilmektedir. Şekil 5'e göre örneklerin Kerr sabitleri sıcaklığa bağlıdır. Örnekler kıyaslanır ise, A2'nin Kerr sabiti en yüksektir (oda sıcaklığında $11x10^{-9}V^{-2}m$). Buna karşılık A1'in Kerr sabiti ise en düşüktür (oda sıcaklığında $8{,}5x10^{-9}V^{-2}m$). Bununla birlikte A4'ün Kerr sabiti ise A3'ün Kerr sabitinden yüksektir.



Şekil 5. Çeşitli polimer bileşenler için sıcaklığa bağlı Kerr sabitleri (Sürekli çizgiler göze kılavuzluk etmesi için çizilmiştir).

Sıvı durumda olan nitro-benzenin Kerr sabitinin diğer sıvılara kıyasla yüksek olduğu bilinmektedir ($K = 2{\sim}4x10^{-12}V^{-2}m$) [24]. Bu çalışmadaki örneklerin Kerr sabitleri $10^{-9}V^{-2}m$ mertebesindedir ve nitro-benzen gibi kutuplu sıvıların Kerr sabitinden yaklaşık olarak iki mertebe daha büyüktür. Bu değerler polimer ile sabitlenmiş diğer mavi faz sıvı kristaller ile karşılaştırılabilir büyüklüktedir [15,23,25-28,30-32].

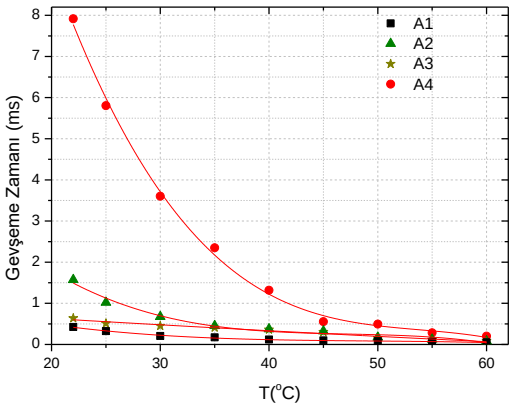
Geleneksel nematik sıvı kristallerle karşılaştırıldığında mavi faz sıvı kristallerin mikrosaniye tepki süresi en önemli özelliklerinden biridir [3-7]. Çünkü hareket bulanıklığını azaltmaya yardımcı olur. Yükselme ve gevşeme süreleri sırasıyla

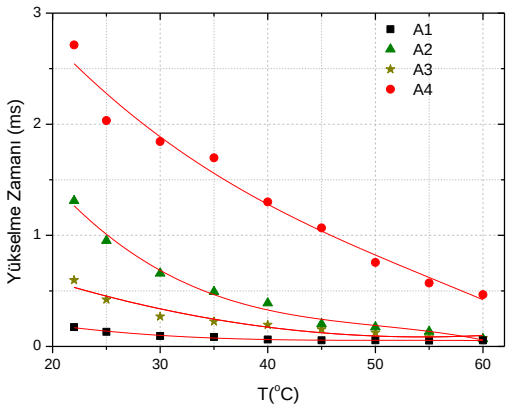
$$T_{yükselme} = T_{gevşeme} / \{(V/V_k)^2 - 1\} \qquad (7)$$

$$T_{gevşeme} = \gamma_1 / ({E_k}^2 \varepsilon_o \Delta \varepsilon) \qquad (8)$$

dır. Burada, V_k adım uzunluğunun açılması için gerekli kritik voltajdır, γ_1 dönme viskozitesini temsil eder ve E_k kritik elektrik alandır.

Şekil 6'da bu çalışmada kullanılan farklı polimer sistemler için sırasıyla gevşeme ve yükselme zamanları gösterilmektedir. Şekil 6'ya göre örneklerin cevaplama süreleri sıcaklığa bağlıdır. Gevşeme ve yükselme zamanları % 90 ile % 10 arasındaki ışığın geçişindeki değişimden belirlenmiştir. Tüm hesaplamalar farklı sıcaklıklarda ve bütün örnekler için gerçekleştirilmiştir. Şekil 6'da görüldüğü gibi gevşeme süresi yükselme sürecinden daha yavaştır. Çünkü yükselme zamanı sıvı kristallerin dielektrik anizotropisinden etkilenir. Örnekler kıyaslanır ise A4'ün gevşeme ve yükselme zamanları en yüksektir ve oda sıcaklığında bu değerler sırası ile yaklaşık olarak 2,7 ms ve 8 ms'dir. Buna karşılık A1'in gevşeme ve yükselme zamanları ise en düşüktür ve oda sıcaklığında bu değerler sırasıyla yaklaşık olarak 447 μs ve 250 μs'dir. Bununla birlikte A2'nin gevşeme ve yükselme süreleri ise A3'ün gevşeme ve yükselme sürelerinden yüksektir.





Şekil 6. Çeşitli polimer bileşenlerin sıcaklığa bağlı elektro-optik cevaplama süreleri (Sürekli çizgiler göze kılavuzluk etmesi için çizilmiştir).

Diğer taraftan 60°C'de A1'in gevşeme ve yükselme zamanları sırası ile 63 μs ve 40 μs 'dir ve A4'in gevşeme ve yükselme zamanları ise sırası ile yaklaşık olarak 50 μs ve 0,5 ms'dir. Bu değerler nematik sıvı kristallerin cevaplama sürelerinden daha hızlıdır. Nematiklerin cevaplama süreleri genellikle $10-100\,ms$ arasındadır. Bu çalışmadaki örneklerin tepki süreleri literatürde yayınlanan mavi faz sıvı kristallerinkilerle kıyaslanabilir düzeydedir [14,15,23,25-33]. Hızlı tepki süresi, güçlü çapraz bağ yapan polimer ağdan kaynaklanır [5-9]. Bu örneklerin güçlü polimer ağı oluşturduğunu gösterir. Sonuç olarak, TMPTA gibi çok fonksiyonlu monomerlerin oluşturduğu sistemler hızlı cevaplama özelliğine sahiptir. Ancak yüksek çalışma voltajı ekran uygulaması için bir engeldir.

Histerezis sıvı kristal ekranlarda gri tondan gri tona geçişi etkileyen önemli bir sorundur ve mavi sıvı kristal tabanlı cihazların uygulama öncesi histeresiz etkisi bastırılmalıdır. IPS hücrelerin histerezisini ölçmek için; uygulanan voltaj çalışma voltajına kadar arttırılır ve daha sonra yavaş yavaş sıfıra doğru azaltılır. Histerezis $\Delta V/V_{on}$ şeklinde tanımlanmıştır. Burada ΔV maksimum geçirgenliğin

yarısındaki artma ve azalma yönüne karşılık gelen voltaj farkıdır. Tablo 3'de farklı polimer sistemler için oda sıcaklığında hesaplanan histerezisler gösterilmektedir. A1, A2, A3 ve A4 örneklerinin oda sıcaklığındaki histeresizleri sırası ile %2, %7, %5 ve %2,5'dir. Örnekler arasında A1 örneğinin histeresizi en düşüktür. Çünkü TMPTA tarafından oluşturulan polimer ağın demirleme enerjisi en yüksektir. Uygulanan voltaj azaldıkça güçlü demirleme enerjili polimer oluşumlar, sıvı kristal molekülleri hızlı bir şekilde orijinal konumuna getirir. Diğer örneklerin yüksek histeresiz oluşturması polimer ağların esnek olmasındandır. Ancak 4FM monomerler TMPTA örneği ile kıyaslanabilir durumdadır. Çünkü 4FM monomerlerin yüzey gerilimi düşüktür [34].

Tablo 3. Örneklerin hesaplanan histerezisleri.

Örnekler	A1	A2	A3	A4
Yüzde	%2	%7	%5	%2,5

4. SONUÇLAR

Polimer ağ oluşumu yardımı ile oda sıcaklığınında dâhil olduğu, geniş bir sıcaklık aralığına sahip mavi faz sıvı kristal örnekler hazırlanmıştır. Mavi faz sıvı kristaller içerisindeki polimer yapıların, bu sistemlerin elektro-optik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar göstermedir ki; polimer ağın demirleme enerjisi, polimer ile sabitlenmiş mavi faz sıvı kristallerin elektro-optik performanslarını etkilemektedir. Polimer ağın demirleme enerjisi azaldıkça mavi faz sıvı kristallerin çalışma voltajı azalmaktadır ancak histeresiz artmaktadır. Buna ek olarak, mavi faz sıvı kristallerin çift burulma yapısı ile polimer ağ arasında eşik bir enerji değerlei vardır. Polimer ağın demirleme enerjisi eşik enerjisinden düşük olduğu durumda mavi faz sıvı kristaller kararlı hale gelemez. Bununla birlikte demirleme enerjisi yüksek olan polimer sistemlerin cevaplama süreleri hızlıdır ve Kerr sabiti değerleri düşüktür. Çalışmada incelenen bütün örneklerin Kerr sabiti değerleri, nitzobenzenin Kerr sabiti değerlerinden en az iki mertebe yüksektir.

Teşekkür

Bu araştırma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

[1]. Kikuchi H., Liquid crystalline blue phases. In Liquid crystalline functional assemblies and their supramolecular structures: Springer Berlin Heidelberg. 2007; 99-117.

[2]. Castles F., Morris S.M., Terentjev E.M., Coles, H.J., Thermodynamically stable blue phases. Physical review letters, 2010;104 (15), 157801.

[3]. Yan J., Wu S.T., Polymer-stabilized blue phase liquid crystals: A tutorial [Invited]. Optical Materials Express, 2011; 1(8), 1527-1535.

[4]. Li Y., Huang, S., Zhou P., Liu S., Lu J., Li X., Su Y., Polymer-Stabilized Blue Phase Liquid Crystals for Photonic Applications. Advanced Materials Technologies, 2016; 1600102, 1-28.

[5]. Chen Y., Wu S.T., Recent advances on polymer-stabilized blue phase liquid crystal materials and devices. Journal of Applied Polymer Science, 2014; 40556,1-10.

[6]. Rao L., Wu S.T., Low-voltage blue phase liquid crystal displays. Liquid Crystals Today, 2015; 24(1), 3-12.

[7]. Yan J., Rao L., Jiao M., Li Y., Cheng H. C., Wu S.T., Polymer-stabilized optically isotropic liquid crystals for next-generation display and photonics applications. Journal of Materials Chemistry, 2011; 21(22), 7870-7877.

[8]. Coles H.J., Pivnenko M.N., Liquid crystal 'blue phases' with a wide temperature range. Nature, 2005; 436(7053), 997-1000.

[9]. Yoshizawa A., Kogawa Y., Kobayashi K., Takanishi Y., Yamamoto J., A binaphthyl derivative with a wide

temperature range of a blue phase. Journal of Materials Chemistry, 2009;19(32), 5759-5764.
[10]. Taushanoff S., Van Le K., Williams J., Twieg R.J., Sadashiva BK., Takezoe H., Jákli A., Stable amorphous blue phase of bent-core nematic liquid crystals doped with a chiral material. Journal of Materials Chemistry 2010; 20(28), 5893-5898.
[11]. Lee M., Hur S.T., Higuchi H., Song K., Choi S.W., Kikuchi H., Liquid crystalline blue phase I observed for a bent-core molecule and its electro-optical performance. Journal of Materials Chemistry 2010; 20(28), 5813-5816.
[12]. Wang H., Zheng Z., Shen D., Blue phase liquid crystals induced by bent-shaped molecules based on 1, 3, 4-oxadiazole derivatives. Liquid Crystals, 2012; 39(1), 99-103.
[13]. Yoshizawa A., Sato M., Rokunohe J. A blue phase observed for a novel chiral compound possessing molecular biaxiality. Journal of Materials Chemistry 2005; 15(32), 3285-3290.
[14]. Kikuchi H., Yokota M., Hisakado Y., Yang H., and Kajiyama T., Polymer-stabilized liquid crystal blue phases. Nature materials, 2002; 1(1), 64-68.
[15]. Hisakado Y., Kikuchi H., Nagamura T., Kajiyama T., Large electro-optic Kerr effect in polymer-stabilized liquid-crystalline blue phases. Advanced Materials, 2005;17(1), 96-98.
[16]. Dierking I., Blenkhorn,W., Credland E., Drake W., Kociuruba R., Kayser B., Michael T. Stabilising liquid crystalline blue phases. Soft Matter, 2012; 8(16), 4355-4362.
[17]. Karatairi E., Rožič B., Kutnjak Z., Tzitzios V., Nounesis G., Cordoyiannis G., Thoen J., Glorieux C., Kralj S., Nanoparticle-induced widening of the temperature range of liquid-crystalline blue phases. Physical Review E, 2010; 81(4), 041703.
[18]. Yoshida H., Tanaka Y., Kawamoto K., Kubo,H., Tsuda T., Fujii A., Kuwabata S., Kikuchi H. Ozaki M., Nanoparticle-stabilized cholesteric blue phases. Applied physics express, 2009; 2(12), 121501.
[19]. Wang L., He W., Xiao X., Meng F., Zhang Y., Yang P., Wang L., Xiao J., Yang H. Lu Y., Hysteresis-Free Blue Phase Liquid-Crystal-Stabilized by ZnS Nanoparticles. small, 2012; 8(14), 2189-2193.
[20]. Stamatoiu O., Mirzaei J., Feng X., Hegmann T., Nanoparticles in liquid crystals and liquid crystalline nanoparticles. In Liquid Crystals 2011; (pp. 331-393). Springer Berlin Heidelberg.
[21]. Rao L., Ge Z., Gauza S., Chen K.M., Wu S.T., Emerging liquid crystal displays based on the Kerr effect. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2010; 527(1), 30-42.
[22]. Li B.X., Borshch V., Shiyanovskii S.V., Liu S.B., Lavrentovich O.D., Kerr effect at high electric field in the isotropic phase of mesogenic materials. Physical Review E, 2015; 92(5), 050501.
[23]. Yan J., Cheng H.C., Gauza S., Li Y., Jiao M., Rao L., Wu S.T., Extended Kerr effect of polymer-stabilized blue-phase liquid crystals. Applied Physics Letters, 2010; 96(7), 071105.
[24]. Hecht E., Optics, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA (1987). 318-320.
[25]. Avci N., The influence of diluter system on polymer-stabilised blue-phase liquid crystals. Liquid Crystals, 2017.1-9.
[26]. Rao L., Yan J., Wu S.T., Yamamoto S.I., Haseba Y., A large Kerr constant polymer-stabilized blue phase liquid crystal. Applied Physics Letters, 2011; 98(8), 081109.
[27]. Chen K.M., Gauza S., Xianyu H., Wu S.T., Hysteresis effects in blue-phase liquid crystals. Journal of Display Technology 2010;, 6(8), 318-322.
[28]. Chen Y., Xu D., Wu S.T., Yamamoto S.I., and Haseba Y., A low voltage and submillisecond-response polymer-stabilized blue phase liquid crystal. Applied Physics Letters, 2013;102(14), 141116.
[29]. Chen K., Gauza S., Xianyu H., Wu,S. T., Submillisecond gray-level response time of a polymer-stabilized blue-phase

liquid crystal. Journal of display technology, 2010; 6(2), 49-51.

[30]. Choi H., Higuchi H., Kikuchi H., Electrooptic response of liquid crystalline blue phases with different chiral pitches. Soft Matter, 2011; 7(9), 4252-4256.

[31]. Zhu J.L., Ni S.B., Chen C.P., Song X.L., Chen C.Y., Lu J.G., Su Y., The influence of polymer system on polymer-stabilised blue phase liquid crystals. Liquid Crystals, 2014; 41(6), 891-896.

[32]. Xu D., Yan J., Yuan J., Peng F., Chen Y., Wu S.T. Electro-optic response of polymer-stabilized blue phase liquid crystals. Applied Physics Letters, 2014;105(1), 011119.

[33]. Yan J., Wu S.T., Effect of polymer concentration and composition on blue phase liquid crystals. Journal of Display Technology, 2011; 7(9), 490-493.

[34]. Hsieh P.J., Chen H.M.P., Hysteresis-free polymer-stabilised blue phase liquid crystals comprising low surface tension monomers. Liquid Crystals, 2015; 42 (2), 216-221.