

國立交通大學

影像與生醫光電研究所

碩士論文

摻雜不同維度奈米碳材之液晶的低頻介電特性

Dielectric Study of Liquid Crystals Doped with Carbon Nanomaterials  
of Various Dimensions

研究生：李建邦

指導教授：李偉教授

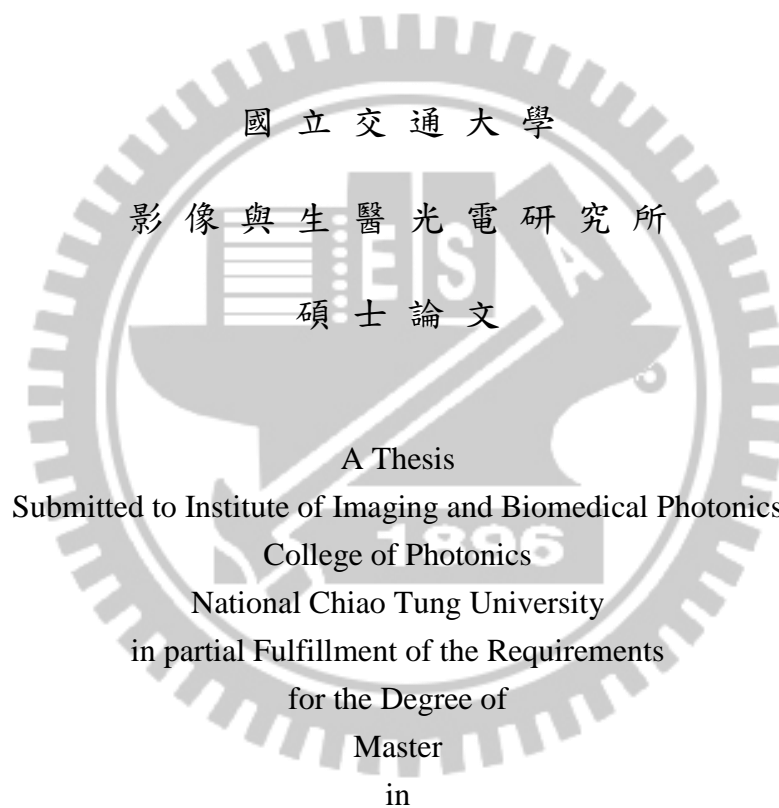
中華民國 102 年 8 月

摻雜不同維度奈米碳材之液晶的低頻介電特性

Dielectric Study of Liquid Crystals Doped with Carbon Nanomaterials  
of Various Dimensions

研究生: 李建邦  
指導教授: 李 偉

Student: Chien-Pang Lee  
Advisor: Wei Lee



Imaging and Biomedical Photonics

August 2013

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國 102 年 8 月

# 摻雜不同維度奈米碳材之液晶的低頻介電特性

學生：李建邦

指導教授：李 偉 教授

國立交通大學影像與生醫光電研究所碩士班

## 摘 要

近年來，本研究團隊研究液晶盒中之離子效應，在相關的發表中均證實，摻雜微量奈米粒子於液晶 (liquid crystal; LC) 中，可有效降低液晶盒中之離子雜質濃度，達到抑制離子效應的效果。本論文以先前之研究為基礎，針對碳奈米材料/液晶之膠體結構，以低頻介電頻譜術以及利用 Barbero 所提出之擬合公式求出離子濃度，探討具不同維度之碳奈米材料在單一、二元以及三元混合並摻雜於液晶的條件下，對於液晶盒中可移動離子之影響。

本研究使用之碳奈米材料包含零維碳 60 ( $C_{60}$ )，一維奈米碳管 (carbon nanotubes; CNT) 以及二維石墨烯片 (graphene nanoplatelets; GNP)。由實驗結果得知，和純液晶相比，摻雜單一碳材於液晶中，隨著碳材之維度增加，其降低離子濃度的比例愈大。另一方面，經由二元與三元混合多種碳材於

液晶中，我們發現，和各別單一碳材/液晶相比，可更有效降低離子濃度。其中，以三種碳奈材以各自之最佳濃度摻雜於液晶中所建構之三元混合樣品，其吸附離子的效果最佳。根據上述結果，吾人認為，各類碳奈材具有吸附特定種類之離子雜質的特性。同時推測，在三元混合條件下，分散於液晶中之不同維度碳奈材並不會過度擁擠而引起展透效應。



# Dielectric Study of Liquid Crystals Doped with Carbon Nanomaterials of Various Dimensions

Student: Chien-Pang Lee

Advisor: Prof. Dr. Wei Lee

Institute of Imaging and Biomedical Photonics

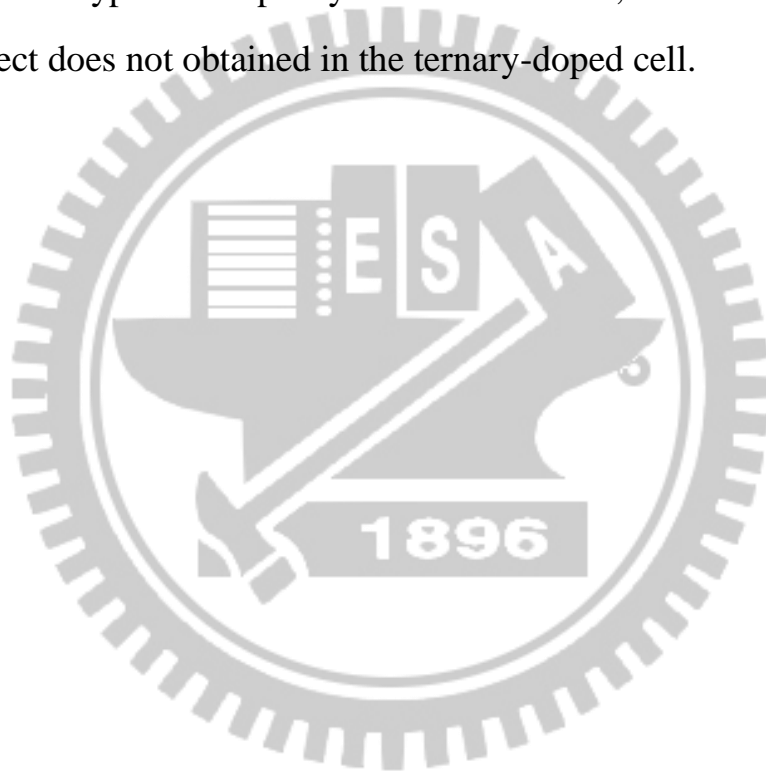
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

It has been confirmed by our recent researches that the dispersion of a proper amount of nanomaterial in a liquid crystal (LC) cell enables the reduction in ionic concentration effectively. Based on this key result, in present study, ionic properties of LC cells doped with single, and binary- and ternary-mixed carbon-based nanomaterials were investigated by means of dielectric spectroscopy. By using Barbero's theoretical model to fit dielectric spectra of each cell, the dopant effect of carbon-based nanomaterial with different dimensions on the ionic concentration in LC cells were discussed.

Three types of carbon-based nanomaterial were used in this study. They are zero-dimensional buckminsterfullerene (0D-C<sub>60</sub>), one-dimensional carbon nanotubes (1D-CNT), and two-dimensional graphene nanoplatelets (2D-GNP). Experimental results show that the ratio on reducing ionic concentration of single-doped LC cells, compared to that of pure counterpart, is promoted with

increasing the dimension of nanodopant. Furthermore, we found that binary- and ternary-mixing carbon nanodopant, and then dispersing into LC cells lead to the reduction in ionic concentration more effectively. Among the cells with different dopant-conditions, we concluded that the ternary-doped LC cell constructed by doping C60, CNT, and GNP with their corresponding optimized concentrations reveals best ability on suppressing ionic effect. According to abovementioned results, it is suggested that certain type of carbon nanomaterial is responsible for restraining specific types of impurity ions. In addition, it also implies that the percolation effect does not obtained in the ternary-doped cell.



## 誌 謝

時光匆匆，轉眼間我即將畢業，踏入人生中下一段旅程。人生彷彿如舞台劇，在當下的時間點扮演好自己的角色是最重要的。感謝我的指導教授**李偉**教授陪伴我走過這一段研究旅程，在兩年短短期間老師親自授予專業知識以及教導作為一個研究人員該有專業素養，並且在大大的關心學生之生活狀況，給予了許多支持，時而有溫暖的感動，在此真的非常感謝老師的栽培。同時感謝口試中**李佳榮**老師和**鄭協昌**老師在論文上給予的許多寶貴意見，讓我的論文更加完整。

從中原的液晶實驗室至交大液晶光電實驗室的轉變，感謝過去在中原大學的學長、碩士生以及專題生大力幫忙的幫忙，若沒有你們現今交大 538 實驗室不會有順利的研究進度，特別感謝大學長**D. Jacky 柏昌**在研究期間大力相助，給予了我許多寶貴的想法與思維。感謝一起為畢業奮鬥的同學**D. 建璋**從大一就認識的同學，雖然之後我到中央去了，想不到四年後又聚在一起，緣分真是很妙；**有承估**，感謝你的開朗與率真時常成為實驗室的開心果，同時謝謝你教會我騎酷龍，沒有你我一輩子可能也學不會；**鎧哥張鎧**，我們一起打球的日子，謝謝妳教會我許多基礎動作，有空再看你請**有承估**吃麻辣火鍋；喇叭吹**鄭皓文**，想不到碩班遇到一個比我還正常的人，我指的是作息，我們都該學習你的生活模式了。

在實驗室的生活，昇頡學長瓜瓜的加入，為 LCP 增添了研究人力，同時在研究上給予我許多幫忙；士弘二號，你可以晉升變一號了，你是未來的康樂股長，記得要將唱歌的傳統傳承給下一屆；小从 Paul，能力的很強，期待你在學術的表現；慧汶 D. five ball，感謝您這一年來的辛勞，報帳真的是不容易的事，希望你可以成為球博；柏偉 D. perfect，你看起來好像，感謝你不辭辛勞地整理實驗室的論文以及電腦資源，供大家方便利用；又仁阿倫估，感謝你常常邀約一同出遊，因為有你，讓我眷戀了國境之南；新加入的碩一夥伴們昀翰、瑞杰 D. Roger、烜綜、貫中、信利和智元，看到你們就像看到當年剛入學的我，祝福你們有個愉快的碩士生活。

另外我要感謝我的大學同學（張登飛翔、波以、關頭和哈昂）在這期間還可以這麼天才當個正常人，給予了許多支持；光電學院的好友（三三、妹頭、大白菜、千雅小姐等）有你們的陪伴使的空曠的光電學院頓時充滿溫馨；感謝志棋哥在回新竹的期間能時常鼓勵我。還要感謝許多未提及的人，因為有你們使的這一段路走來感覺有點甜。

最後我要感謝我的家人，我敬愛的父母在背後默默的支持我，讓我可以專心完成學業無後顧之憂，也謝謝我的老哥、大嫂、姊姊和姊夫時常為我加油打氣。腦海中浮現一句話為這一段旅程最為告別：

*The ebb and flow in our life, we can think it just a victory in disguise.*



# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌 謝.....	V
目 錄.....	VII
圖表索引.....	X
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 文獻回顧.....	4
1.3 研究目的.....	5
1.4 論文架構.....	5
第二章 理論.....	7
2.1 介電質的極化.....	7
2.1.1 靜態介電常數.....	7
2.1.2 動態介電常數.....	8
2.2 極化機制.....	11
2.3 介電鬆弛.....	13
2.4 介電頻譜的分析.....	14
第三章 樣品製備與實驗裝置.....	16

3.1 材料.....	16
3.1.1 液晶 .....	16
3.1.2 奈米摻雜物 .....	16
3.2 量測.....	17
3.2.1 液晶溶液製備 .....	17
3.2.2 液晶盒樣品製作 .....	18
3.3 實驗裝置與量測.....	19
第四章 實驗結果與討論.....	20
4.1 含單一奈米碳材之液晶混合物的介電特性 .....	21
4.1.1 含不同濃度碳 60 之液晶介電變化.....	21
4.1.2 含不同濃度石墨烯之液晶介電變化.....	22
4.1.3 比較單一碳奈材之液晶混合物的介電變化.....	22
4.2 含二元奈米碳材之液晶混合物的介電特性 .....	23
4.3 含三元奈米碳材之液晶混合物的介電特性 .....	24
第五章 結論與未來展望.....	27
參考文獻.....	29
附錄一 液晶 E7 材料特性表 .....	52
附錄二 碳 60 特性.....	53
附錄三 多壁奈米碳管之特性.....	54

附錄四 石墨烯之特性.....55

附錄五 配向劑 SE-2170 相關參數.....56



## 圖表索引

圖 2.2.1	四大類介電極化機制。	33
圖 2.2.2	電子極化。	33
圖 2.2.3	離子極化。	34
圖 2.2.4	偶極取向極化。	34
圖 2.2.5	空間電荷極化。	35
圖 2.4.1	損耗正切與頻率的關係。	35
圖 3.1.1	向列型液晶 E7 的分子組成結構。	36
圖 3.2.1	液晶盒規格。	37
圖 3.3.1	實驗裝置圖。	38
圖 4.1.1	不同濃度之 $C_{60}$ 樣品之 (a) 介電實部與 (b) 虛部比較圖。	39
圖 4.1.2	摻雜不同濃度之 $C_{60}$ 樣品導電度與頻率關係圖。	40
圖 4.1.3	$C_{60}/E7$ 不同濃度之離子濃度變化。	40
圖 4.1.4	不同濃度之 GNP 樣品之 (a) 介電實部與 (b) 虛部比較圖。	41
圖 4.1.5	摻雜不同濃度之 GNP 樣品導電度與頻率關係圖。	42
圖 4.1.6	GNP/E7 不同濃度之離子濃度變化。	42
圖 4.1.7	摻雜單一碳材之 (a) 介電實部與 (b) 虛部比較圖。	43
圖 4.1.8	摻雜單一碳材導電度與頻率關係圖。	44
圖 4.1.9	摻雜單一碳材之濃度分佈比較。	44

圖 4.2.1	摻雜二元樣品之 (a) 介電實部與 (b) 虛部比較圖。	45
圖 4.2.2	摻雜二元樣品介電虛部與頻率關係圖。	46
圖 4.2.4	單一碳材與二元碳材之濃度分佈比較。	46
圖 4.3.1	二元與三元摻雜樣品之 (a) 介電實部與 (b) 虛部比較圖。	47
圖 4.3.2	綜合比較摻雜二元與三元樣品導電度與頻率關係圖。	48
圖 4.3.3	綜合比較多元碳材之濃度分佈比較。	48
圖 4.3.4	三元碳材之 (a) 介電實部與 (b) 虛部比較圖。	49
圖 4.3.5	三元碳材導電度與頻率關係圖。	50
圖 4.3.6	比較三元碳材之濃度分佈比較。	50
表 3.1	樣品摻雜濃度表	51



# 第一章 緒論

## 1.1 前言

液晶顯示器具有輕薄、低耗能、無輻射汙染，並結合半導體製程技術等優點，目前已廣泛的應用在日常之數位資訊產品上，如筆記型電腦、智慧型手機、數位相機、監視螢幕以及高畫質電視機等。伴隨著網際網路與資訊技術蓬勃的世代來臨，市場需求不斷增加，各類顯示元件不斷的推陳出新，面臨眾多平面顯示器的競爭與大尺寸液晶顯示器的需求，提升影像的品質以滿足市場需求，成為目前液晶顯示器重要的一環。

根據近年來的研究指出，液晶盒內的離子雜質會影響顯示器的影像品質稱之離子效應 (ionic effect)。液晶元件中的雜質離子 (ion impurity)，吾人亦稱為空間電荷 (space charge)，受到外加直流電壓驅動時，內部的離子電荷會在液晶與配向層的介面堆積，形成屏蔽效應 (field-screening effect) 使液晶分子所感受到的有效電壓隨離子電荷的累積而逐漸下降 [1-3]。深入探討液晶中離子的來源可能有：第一，液晶材料本身在製造過程中，產生少量離子；且液晶經由紫外光照射後也會解離出離子 [4]；第二，組裝液晶盒時的封膠固化過程，離子電荷可能從封膠以及間隙物 (spacer) 中解離出來；第三，當液晶樣品操作在高電壓時，離子有機會穿越配向膜注入液晶中 [5]。液晶中離子的堆積會使顯示器元件產生諸多缺陷，如閾值電壓

(threshold voltage) 上升 [6-8]、電壓保持率 (voltage holding ratio; VHR) 降低 [3, 9, 10]、影像殘留 (image-sticking effect)、畫面閃爍 (flickering effect)、灰階偏移 (gray-level shift) 與液晶響應 (response) 速度減慢等問題。目前，改善顯示元件中離子效應有以下幾種方法：第一，直接開發高純度的液晶材料減少離子產生，因此業界及學界常會用高純度 ( $\rho \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 之液晶材料的原因；第二，設計特殊的輸入電壓波型，調變液晶盒中的離子分佈；第三，摻雜奈米級材料於液晶樣品中產生吸附並抑制離子在液晶盒中的累積。對於液晶分子的離子傳輸行為可在文獻中窺知多種實驗方法，如電光特性量測、電壓保持率量測、電容與直流電壓量測、暫態電流量測及液晶元件電阻抗量測。

本研究實驗主要利用介電頻譜術 (dielectric spectroscopy) 量測液晶元件之介電函數來探討離子的行為，此技術研究的背景可追溯到 1920 年 Debye 對於介電質中儲存電荷之衰減的研究工作 [11, 12]，建立了基礎理論模型，開啟介電頻譜研究之領域。介電理論一直廣泛應用在各領域中，在 Maxwell-Wagner 建立界面極化理論後，此理論對於在  $10^6$  Hz 頻段附近界面極化機制和  $10^3$  Hz 附近空間電荷極化機制提供了有效的闡述，因此介電頻譜術在膠體分散系統的描述逐漸受到重視。

近十年來介電頻譜分析逐漸應用到液晶電性的量測上，介電頻譜術有許多優點包含如下 [11]：

- 量測範圍廣：介電頻譜可以涵蓋  $10^{-4}$ – $10^{12}$  Hz 約 17 個數量級的頻率範圍，在不同頻段有不同的極化機制，透過電訊號量測，可由不同頻段數據分析出不同區間的極化行為；能夠紀錄同一體系不同頻段機制發生的極化過程，是過去量測系統無法一次完成之量測。
- 非侵入式 (non-invasive) 量測：在進行介電量測時，吾人僅需提供一微小的探測電壓，在不改變待測物整體結構和狀態的條件下，即可取得待測物的內部訊息。
- 量測迅速：藉由軟體將介電頻譜達成自動化控制，量測速度快，可在數秒至數分鐘內完成 8 個數量級的頻率範圍並超過 100 個頻率量測點，測量上快速並有利於得知量測之瞬間訊息，提高了研究效率。
- 量測對象限制小：對於樣品形狀、體積上幾乎沒有限制，特別的是可測量光學上難以測量之混濁或吸收性樣品，該特點開發的介電頻譜可利用到許多領域上。

由以上可知介電頻譜術提供了一個成熟且便捷的分析方法。



## 1.2 文獻回顧

過去十年在奈米科技研究的熱潮下，摻雜奈米粒子於液晶中之相關研究成果相繼提出，例如摻雜金屬奈米粒子 [13, 14]、半導體奈米粒子 [15–17]、鐵電型奈米粒子 [18, 19]、碳奈米粒子 [3, 20–22] 及其他諸多研究 [23–26]。這些不同型態的奈米粒子有改變液晶材料特性的作用，改善液晶元件的光電特性、改變液晶配向層之配向能力以及抑制離子。其中，本研究重心集中在奈米材料於液晶中抑制離子之特性深入探討。

近年的研究文獻發現摻雜奈米粒子於液晶中能有效影響離子雜質之傳輸行為，其中包含添加不同維度之奈米材料，如：二氧化鈦 [27, 28]、二維層狀結構之奈米黏土 [29–31] 以及一維結構的奈米碳管 [6–8, 32, 33]。上述之研究利用低頻之介電頻譜術，除了直接觀察離子電荷在外加場的響應外，並且準確得獲得離子電荷的物理特性。此外，本實驗室在先前的研究中利用一維奈米碳管結合二維奈米黏土所構成的三維網絡摻雜於液晶盒中，具有特殊的改善能力。故本研究於液晶中同時添加多種維度之奈米碳材料，並觀察其是否具有更進一步的改善能力。

### 1.3 研究目的

由前言及文獻回顧得知，液晶盒內離子雜質的來源有很多種，而有效壓抑離子效應的方法之一為添加微量具有吸附或抑制離子能力之奈米粒子。本論文嘗試將碳奈米添加物 (carbon-based nanodopant) 包含零維碳 60、一維奈米碳管和二維石墨烯片等分別或同時摻入液晶中，並利用介電頻譜術在中頻 ( $10^1$ - $10^4$  Hz) 和低頻區段 ( $< 10^1$  Hz) 所發生不同極化機制，分析添加之奈米碳材料在液晶中的傳輸行為及如何抑制離子雜質。

### 1.4 論文架構

本論文分五章節，依序排列為第一章序論、第二章理論、第三章樣品製備與實驗裝置、第四章實驗結果與討論和第五章結論與未來展望。

第一章首先為序論，從液晶顯示器的推陳出新促使提升影像品質之重要性，提出液晶中離子效應的產生與對元件品質影響，透過文獻回顧說明而後敘述介電頻譜術理論發展成熟，並得知摻雜奈米粒子具有降低離子效應的功用，因此利用介電頻譜術與奈米碳材之液晶混合物進行研究探討。

第二章理論，描述介電頻譜術的理論，介紹各種極化機制，透過低頻介電頻譜上之空間電荷極化與 Barbero 提出的擬合公式，獲得可移動離子濃度。並引入損耗正切 (loss tangent) 做為擬合離子濃度之依據。

第三章樣品製備與實驗裝置，介紹研究奈米碳材料的物質來源，說明如何將碳奈米粒子均勻分散於液晶中，配製成液晶混合溶液之方法與流程，並說明介電頻譜術的實驗架構與量測參數。

第四章結果與討論中，首先先對含單一奈米碳材料之液晶混和物對極化的影響，觀察單一奈米碳材對離子電荷傳輸行為之影響，找出吸附可移動離子之最佳濃度；再者藉由單一摻雜最佳濃度下，探討摻雜二元不同維度之吸附可移動離子之機制；接著進行三元不同維度之吸附可移動離子的影響。最後進行綜合分析、討論碳奈米粒子於液晶中吸附可移動離子之機制，並深入分探討考慮展透原理（percolation theory）下，是否提供吸附離子更佳之效果。

第五章結果與未來展望，彙整出本實驗研究之結論，並對未來提出相關方向研究。

## 第二章 理論

### 2.1 介電質的極化

一般在討論物質對外電場的響應時，主要的行為有兩種，分別為電荷的傳導與極化。傳導行為主要發生在具有自由電荷的物質中，如電導體；但如果物質內的電荷受到原子或分子的束縛，使內部沒有自由電荷存在時，該物質受到電場作用就會產生極化行為，則該類物質稱為介電質。介電質可包含各種材料或以各種相態存在，可以是固態、液態或氣態，主要產生作用的為物質內的束縛電荷。

#### 2.1.1 靜態介電常數

靜態介電常數簡言之表示在不隨時間變化之電場下的介電常數，可由馬克斯威爾（Maxwell）方程式之電位移場  $\mathbf{D}$  定義：

$$\mathbf{D} \equiv \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (2-1)$$

其中  $\mathbf{D}$  為電位移場， $\epsilon$  為介電物質的電容率， $\epsilon_0$  為真空的電容率， $\epsilon_r$  為相對電容率，一般將相對電容率稱介電常數。由上可看出相對電容率  $\epsilon_r$  為物質的電容率與真空的電容率之比例，由物理上可以說明電容儲存電荷的能力。

## 2.1.2 動態介電常數

由前小節所提到的不隨時間變化之直流電場介電常數，稱為靜態介電常數，而實際量測上往往會施加時變的電場於介電質上，觀察其對於交流電場之極化反應，因此將該介電常數稱為動態介電常數。動態介電常數和靜態介電常數最大的不同在於，動態介電常數之大小會與材料所感測的電場頻率有關，因此透過介電頻譜的量測技術，可直接觀察到隨頻率變化的介電常數，進而討論到物質內部不同材料與結構所造成的極化行為。

由微觀的尺度下解釋極化行為，先定義出電偶極矩，此物理量為衡量受到電場作用下原子或分子中電荷分佈的分離狀況，對於兩個大小相等電性相反之  $q$  點電荷相距  $\mathbf{d}$ （方向指向正電荷）時，可定義電偶極矩  $\mathbf{p}$

$$\mathbf{p} = q\mathbf{d} \quad (2-2)$$

電偶極矩方向由負電荷指向正電荷，其中單位為庫倫-米（C·m）。在宏觀的尺度下考慮所有微觀粒子電偶極矩總和，因此定義單位體積內所有  $N$  個粒子電偶極矩之向量和  $\mathbf{P}$  為介質的極化強度

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_N \mathbf{p} \quad (2-3)$$

首先考慮在真空條件下，無極化強度( $\mathbf{P} = 0$ )，隨著周期震盪的交流電場

下將  $\mathbf{E}$  寫成複數諧振形式

$$\mathbf{E}^*(t) = \mathbf{E}(\omega)e^{j\omega t} = \mathbf{E}(\omega)(\cos \omega t + j \sin \omega t) \quad (2-4)$$

電位移場和電場有相同的相位，故電位移場  $\mathbf{D}$  可寫成

$$\mathbf{D}^*(t) = \mathbf{D}_0(\omega)e^{j\omega t} = \mathbf{D}_0(\omega)(\cos \omega t + j \sin \omega t) \quad (2-5)$$

當交流電場施加於介電質中，由於介電質的極化行為與施加電壓時間有關，

當介電質的內部極化跟不上外電場的頻率變化時，會產生相位差  $\phi$ ，而介電

質的電位移  $\mathbf{D}$  可表示為

$$\mathbf{D}^*(t) = \mathbf{D}_0(\omega)\mathbf{D}(\omega)e^{j(\omega t - \phi)} \quad (2-6)$$

由式 (2-1b)，分別將式 (2-4) 與 (2-6) 代入可得介電常數

$$\varepsilon(\omega)^* = \frac{\mathbf{D}^*(t)}{\varepsilon_0 \mathbf{E}^*(t)} \quad (2-7)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{D_0(\omega)e^{j(\omega t - \phi)}}{\varepsilon_0 E_0(\omega)e^{j\omega t}} \\ &= \frac{D_0(\omega)e^{j(\omega t - \phi)}}{\varepsilon_0 E_0(\omega)e^{j\omega t}} = \frac{D_0(\omega)}{\varepsilon_0 E_0(\omega)} e^{-j\phi} \\ &= \frac{D_0(\omega)}{\varepsilon_0 E_0(\omega)} (\cos \phi - j \sin \phi) \\ &= \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \end{aligned}$$

此時介電常數為一複數，因此動態的介電常數可稱為複介電常數。其中介

電實部  $\varepsilon'(\omega)$  表示不同頻率下的極化行為，當頻率趨近於零 ( $\omega \rightarrow 0$ ) 時，會等於靜態介電常數  $\varepsilon_s$ ；介電虛部  $\varepsilon''(\omega)$  表示極化響應無法跟上外電場的變化頻率時，電場能量轉變為熱能且熱能被介電質吸收的損耗程度，及能量的損失。能量損耗也可以從導電率來說明，電位移對時間的導數等於電流密度，即電流密度  $\mathbf{J}^*$  為

$$\mathbf{J}^* = \frac{d\mathbf{D}^*(\omega)}{dt} = j\omega\varepsilon^*(\omega)\varepsilon_0\mathbf{E}^*(t) = \sigma^*(\omega)\mathbf{E}^*(t) \quad (2-8)$$

可看出電流密度與電場強度的關係，因此可定義複電導率  $\sigma^*$  為

$$\sigma^*(\omega) \equiv j\omega\varepsilon^*(\omega)\varepsilon_0 \quad (2-9)$$

將式 (2-9) 代入 (2-8) 得到複電導率和複介電常數的關係

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon''(\omega)\varepsilon_0 + j\omega\varepsilon'(\omega)\varepsilon_0 \quad (2-10)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)}{\omega\varepsilon_0} = \frac{1}{\omega\varepsilon_0\rho'(\omega)} = \frac{\sigma'(\omega)}{\omega\varepsilon_0} \quad (2-11)$$

複介電常數的虛部可表示電場變化在一個週期下之能量損失。

## 2.2 極化機制

由前節了解介電質的極化強度與損耗關係，在此節討論介電質在不同頻率下所產生的極化行為加以說明。當施加交流電場時，介電質內部的電子、離子會隨外部場的頻率產生不同的極化現象。一般極化機制分四種（如圖 2.2.1），分別為電子極化（electronic polarization）、離子極化（ionic polarization）、偶極取向極化（dipolar orientational polarization）與空間電荷極化（space charge polarization）。

### (1) 電子極化

電子極化指的是在施加外電場下，介電質內部環繞原子核的電子雲受到電場作用，造成正負電荷分離原子核產生偏移，形成偶極矩（如圖 2.2.2）。當外加場關閉後，電子雲與電子核瞬間回到初始態，偶極矩為零，因此可知電子極化對電場的響應速度非常快，量測頻率大約在  $10^{14}$ – $10^{16}$  Hz 時才觀察到鬆弛行為，但本研究中量測頻率範圍遠小於此鬆弛頻率，可將電子極化視為常數。

### (2) 離子極化

在離子晶體中，許多的陽離子與陰離子形成偶極子，而離子晶體由這些偶極子構成。在外加場的作用下，每個離子會偏向初始平衡的位置，但陽離子會順著電場方向移動，而陰離子則逆著電場方向移動，導致整理



結果表現形成極化（如圖 2.2.3），量測頻率大約在  $10^9$ – $10^{13}$  Hz，本研究中量測頻率範圍小於此頻率，故可將離子極化視為常數。

### (3) 偶極取向極化

分子若為不對稱的結構而形成極性分子，本身就具有永久偶極矩，當外加電場施加下，驅動偶極矩沿著電場方向轉動形成最大之極化，稱之為偶極取向極化（如圖 2.2.4），量測頻率大約在  $10^3$ – $10^8$  Hz。

### (4) 空間電荷極化

此極化出現在介電質中之可移動的自由電荷，只要產生不同區域的積聚（如圖 2.2.5），就會使介電質中的離子分佈不均勻，這些電荷並非由外部場提供，而是介電質材料內部的自由離子所貢獻的，此極化稱為空間電荷極化或介面極化。而介面極化主要存在於不均勻材料以及具有缺陷、顆粒和雜質的材料中，量測頻率大約在  $10^{-3}$ – $10^2$  Hz。

## 2.3 介電鬆弛

從時域來說明，鬆弛行為是介電質受到外電場作用產生極化後，電位移  $D$  隨時間增加回到初始態，稱之介電鬆弛。在頻域上，外加電場的作用下，隨頻率的增加，複介電常數  $\varepsilon^*(\omega)$  顯現介電鬆弛行為，意即介電實部隨頻率增加而下降；介電虛部隨頻率增加而呈現高斯分佈。

這種介電常數隨電磁波的頻率變化而有改變，在電磁學裡一般稱為介電質色散，該響應來自前節所提，在不同的頻率範圍下出現的四種極化機制，個別對應到不同的鬆弛機制，可區分為共振型響應和弛豫型響應。

共振型響應出現在高頻區段 ( $10^{11}$ – $10^{16}$  Hz)，而此區段所發生的極化現象為電子極化和離子極化，因兩者極化現象皆是受到電場作用，加大原子或離子之間的距離，又電子雲和原子核間存在恢復力試圖減小電場作用所造成的位移，兩者相互抗衡的關係，可等效於簡諧震盪，因此稱共振型響應。而偶極取向極化和空間電荷極化裡施加外部場後，不存在使偶極回到初始態之恢復力，因此考慮施加或移除外部場後，偶極取向與空間電荷重新分佈達穩定的過程稱為弛豫型響應。該過程發生在  $10^{10}$  Hz 以下。

## 2.4 介電頻譜的分析

本論文使用介電頻譜術探討液晶材料在液晶盒內之離子傳輸行為，使用的分析方法在中低頻區域 ( $f < 10^2$  Hz)，在高頻區 (100 kHz 以上) 影響液晶的離子無極化現象，故不探討。G. Barbero [34] 發表了空間電荷極化之理論模型，其實部與虛部之表示式分別如下

$$\varepsilon' = \frac{nq^2 D^{3/2}}{\pi^{3/2} \varepsilon_0 L k_B T} f^{-3/2} + \varepsilon_b \quad (2-12)$$

$$\varepsilon'' = \frac{nq^2 D}{\pi \varepsilon_0 k_B T} f^{-1} \quad (2-13)$$

其中  $n$  表示離子濃度 (ionic concentration)， $q$  表示離子電荷的電量， $D$  表示擴散常數 (diffusion constant)， $L$  表示液晶盒厚度， $k_B$  表示波茲曼常數， $T$  表示絕對溫度， $\varepsilon_0$  表示真空中的電容率， $\varepsilon_b$  表示在向列型液晶中的本質介電常數。此模型在低頻介電頻譜上是理想近似方程式，為低頻區域介電行為在空間電荷的貢獻，將可移動離子視為空間電荷，故在擬合公式上有效的頻率範圍在  $10^{-3}$ – $10^3$  Hz，介電實部擬合之後可得  $nD^{3/2}$ ，虛部擬合之後可得  $nD$ ，將擬合結果經由聯立可求出可移動離子濃度  $n$ 。

此外，在電磁學裡可知充滿介電質的電容器通常具有損耗，藉由介電質的實部虛部比可定義損耗正切 (loss tangent)

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2-14)$$

來解釋損耗現象。而損耗正切從實驗數據來看如圖 2.4.1， $\tan \delta$  為  $y$  軸、頻率為  $x$  軸的作圖可發現有一最大峰值，峰值點和電極極化鬆弛頻率  $f_{EP}$  有關，由  $\tau_{EP} = 1/(2\pi f_{EP})$  可得電極極化鬆弛時間  $\tau_{EP}$ 。此鬆弛時間可視為可移動離子受到電場影響往兩極移動組成電雙層，與液晶層等效為串聯之電容充放電過程的時間。吾人利用損耗正切產生的峰值點作為擬合離子濃度之依據。



## 第三章 樣品製備與實驗裝置

### 3.1 材料

#### 3.1.1 液晶

本實驗中所使用之液晶為大立 (Daily) 高分子工業股份有限公司所生產之向列型液晶 E7 (材料如附錄一)，此液晶材料是由 K15、K21、M24 及 T15 這四種向列原 (nematogens) 在不同濃度比例下混合而成 (如圖 3.1.1)。

#### 3.1.2 奈米摻雜物

實驗中液晶膠體材料含有奈米碳材料，其中包括碳 60 ( $C_{60}$ )，多壁奈米碳管 (multiwall carbon nanotubes; CNT)、石墨烯 (graphene nanoplatelets; GNP)。實驗中所摻雜材料碳 60 為 SES Research 所生產，由石墨層以類似英式足球表面之結構所組成的多面碳簇單體，其粒徑大小約為 1nm，團簇約在 1–100nm 之間 (詳細物理特性見附錄二)。多壁奈米碳管同為 SES Research 所生產，主要由 18–25 層石墨片組成，平均內徑約 2–3 nm，其純度大於 95% (詳細物理特性見附錄三)。石墨烯為 XG Sciences 所生產，包含超過 16 層石墨片，平均內徑約 5  $\mu\text{m}$ ，平均厚度約 10 nm (詳細物理特性見附錄四)。

本研究主要在於探討含不同維度碳奈米材料之液晶膠體的介電與離子特性。因此，實驗中將配製多種不同體系之樣品，例如單一摻雜、二元與三元混合之碳奈米添加物，詳細分類如表 3.1 所示。

## 3.2 量測

### 3.2.1 液晶溶液製備

放置在室溫下的純碳材料大多會吸收水氣，且易於團聚成較大的顆粒，因此為了將碳奈米材料均勻分散於液晶層中，需經過特殊處理方法。首先，為了去除碳材料所吸附的水分，將三種碳材料分批進行烘烤。我們將奈米碳材料置入真空烤箱（DENG YNG DOV30），在接近真空狀態下，使用 110 °C 烘烤 4 小時。待靜置烘烤後之奈米材料使其溫度降至室溫後，我們使用研磨處理使碳材料之團聚（aggregation）現象減少，提升碳材分散於液晶中的均勻性。另外此步驟亦可有效的增加碳材料的作用表面積使其不易與其他物質反應。在此使用粉末研磨機，將碳材料置入不鏽鋼小瓶，利用瓶中不鏽鋼球的快速震盪分離並攪勻碳材料，但長時間的研磨易使不鏽鋼小瓶內部產生熱能，會影響碳材料本身的性質，因此進行四次分散研磨處理每次 30 s。配製液晶膠體溶液使用秤重精密度極高（ $10^{-6}$  g）之微量天秤（Mettler Toledo X26）來配製出所需的濃度，再將磁石放入摻有碳奈米粒子之膠體溶液中緩慢攪拌。

### 3.2.2 液晶盒樣品製作

本論文中所選用之液晶盒為美相 (Mesostate) 液晶工業股份有限公司所生產之 180°水平配向 (anti-parallel homogeneous alignment) 之液晶盒 (結構如圖 3.2.1 所示)，該液晶盒由兩片透明導電玻璃基板組成，基板內側鍍有透明銦錫氧化物導電膜 (indium-tin oxide; ITO) 及高分子配向膜 SE-2170 (特性如附錄五所示)，並利用間隙物 (spacers) 控制液晶盒厚度為  $12.05 \pm 0.05 \mu\text{m}$ ，上下基板所重合之有效電極面積為  $0.25 \text{ cm}^2$ 。

經挑選出間隙為  $12.05 \pm 0.05 \mu\text{m}$  之 180°水平配向空盒，由於廠商標示之厚度與實際間隙會有微小差異，因此需先準確量測液晶盒厚度再進行實驗。量測上採用日製阻抗分析儀 (HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER) 測量空液晶盒可得電容  $C$ ，由電容公式如下：

$$C = C_0 \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right) = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d},$$

$\varepsilon$  為介電物質的電容率， $\varepsilon_0$  為真空電容率， $\varepsilon_r$  為相對電容率或稱相對介電常數；在室溫下空氣之  $\varepsilon_r$  趨近於 1， $A$  為電極板面積， $d$  為電極板間距，經換算可反推得到：

$$d = \frac{\varepsilon_0 A}{C},$$

考慮奈米碳材料  $C_{60}$ 、MCNT 與 GNP 之自我聚集以及其在液晶中的溶解度，我們首先將摻有奈米碳材料之液晶溶液以 46 kHz 之超音波震盪器（國陽 LEO 80）隔水震盪兩次每次均 30 分鐘，藉由超音波的力量破壞沉澱與聚集之碳材團聚結構，再將溶液改由試管震盪器（IKA Mina Shaker MS-1）以 800 rpm 的速度震盪 30 分鐘，使碳材料均勻分散於液晶中。待震盪結束後將混合液晶膠體溶液放置在磁石攪拌加熱平台（IKA C-MAG）上，加速攪拌 0.5 小時使液晶溶液內部充分混合均勻。直接在室溫下利用毛細現象將液晶溶液注入液晶空盒中。待所有液晶溶液注入液晶盒後靜置 12 小時，再使用水晶膠（俗稱 AB 膠）將液晶盒封邊即完成液晶樣品之製作。

### 3.3 實驗裝置與量測

本實驗主要量測待測液晶盒之介電頻譜，實驗架構（圖 3.3.1）乃採用日製阻抗分析儀量測電容與交流電壓之關係，量測並聯電容（ $C_p$ ）、電導（ $G_p$ ）等效電路模型，將所得之各別頻率下的  $C_p$ 、 $G_p$  值分別帶入理論公式求得介電常數之實部  $\epsilon'$  與虛部  $\epsilon''$ 。透過 GPIB 介面將此阻抗分析儀連接桌上型電腦（PC），並利用圖控程式 LabVIEW 8.6（National Instruments）來完成自動量測，量測之感測電壓為  $150 \text{ mV}_{\text{rms}}$ ，頻率範圍為  $10^{-1}$ – $10^5$  Hz。在此需註明，施加於待測物之感測電壓需小於液晶之閾值電壓（threshold voltage）以避免因液晶分子轉動造成離子雜質分佈的改變。



## 第四章 實驗結果與討論

在本論文中主要探討零維、一維與二維奈米碳材添加物對於液晶中離子電荷的影響，故本章節藉由以下四部份實驗來觀察並分析其介電特性及離子運動的行為。在進入本研究前，為了彰顯出奈米碳材摻入液晶後對液晶中離子效應的影響，吾人選用高離子雜質低電阻係數的向列型液晶 E7，比較離子濃度對液晶樣品之極化行為。第一部份將重點專注在含單一奈米碳材料液晶混和物對極化特性的影響，在此節探討純液晶 E7 與摻雜  $C_{60}$ 、CNT 與 GNP 之介電特性，觀察碳材對離子電荷傳輸行為之影響，找出抑制離子之最佳濃度；第二部分探討摻雜二元奈米碳材液晶混合物的介電特性；第三部分探討三元奈米碳材的介電特性；第四部分探討展透原理下，奈米碳材之濃度減少後影響離子的程度。藉由以上實驗結果進行數處理與分析，探討摻雜濃度對離子電荷傳輸之影響。

過去在本實驗室研究報告指出使用純液晶做一長時間變化量測，發現可移動離子在液晶層中濃度隨時間增加而趨近於均勻分佈 [31]，而含奈米粒子之液晶混合物由毛細現象注入液晶盒內時，會有可移動離子分散是否均勻之考量，必須考慮完成液晶盒後靜置的時間。因此量測時間將固定在液晶盒製作完成後第三天後進行量測；又液晶複合材料中以低頻頻段為離子電極極化行為，主要源自於材料內部離子電荷濃度及擴散常數的貢獻，

因此量測重點放在頻率範圍為  $10^1-10^3$  Hz，藉由電極極化可以觀察出液晶層中離子電荷傳輸行為。

## 4.1 含單一奈米碳材之液晶混合物的介電特性

### 4.1.1 含不同濃度碳 60 之液晶介電變化

本小節實驗對於含不同濃度之  $C_{60}$  配製以下五種樣品（濃度分別為 0.01 wt%、0.03 wt%、0.05 wt%、0.07 wt% 與 0.1 wt%）進行介電頻譜量測，實驗結果之介電實、虛部分別如圖 4.1.1 所示。由介電實部與虛部來說明，含不同  $C_{60}$  濃度之液晶混合樣品在低頻區間變化並不明顯。然而，吾人仍可辨別出當摻雜濃度為 0.03 wt% 時，由圖 4.1.2 顯示在頻率範圍  $10^1-10^3$  Hz 之間摻雜濃度為 0.03 wt% 有最小的導電度。由理論公式(2-11)可知介電虛部正比於導電度。再由公式(2-12)與(2-13)進行離子濃度之擬合，實驗結果如圖 4.1.3 所示。由結果可知，當摻雜濃度在 0.03 wt% 時，相較於其他樣品，可發現離子濃度為最低，而隨著摻雜濃度超過 0.03 wt% 時可發現離子濃度不減反增。吾人認為，分散過多的  $C_{60}$  於液晶中，將使得吸附離子的效果受到限制。此效果可展透效應（percolation effect）[32] 來說明，即奈米粒子與液晶間交互作用下會有一最佳濃度，使得兩者間有最佳的接觸性，若濃度超過展透臨界值（percolation threshold），則無法顯現出最佳現象。同時，奈米碳奈材本身的自我團聚使得  $C_{60}$  對於液晶來說視為雜質，反而造成離子

濃度上升。因此 C<sub>60</sub> 之摻雜濃度達 0.03 wt% 時，為吸附液晶中離子雜質之最佳濃度。

#### 4.1.2 含不同濃度石墨烯之液晶介電變化

本團隊在先前的研究中曾用二維奈米黏土 MMT 摻入液晶中，發現 MMT 有著良好吸附可移動離子且阻擋離子自由傳輸。有鑑於此，吾人進一步的將二維奈米碳材 GNP 摻入液晶中，配製五種不同 GNP 濃度之樣品（濃度分別為 0.01 wt%、0.03 wt%、0.05 wt%、0.07 wt% 與 0.1 wt%）進行介電頻譜量測，實驗結果如圖 4.1.4 所示。由介電的實部與虛部可明顯看出，在 GNP 濃度為 0.10 wt% 時有紅移現象，由圖 4.1.5 顯示在頻率範圍 10<sup>1</sup>–10<sup>3</sup> Hz 之間摻雜濃度為 0.1 wt% 有最小導電度，且經由理論公式(2-12)與(2-13)進行離子濃度之擬合，實驗結果如圖 4.1.6。由結果可知，添加 GNP 有助於吸附液晶中的離子，在摻雜的濃度過程中離子濃度逐漸減低，直到 GNP 摻雜濃度達 0.1 wt% 時離子濃度降至最低。因此，吾人將 GNP 濃度 0.1 wt% 視為吸附離子之最佳濃度。

#### 4.1.3 比較單一碳奈材之液晶混合物的介電變化

根據本實驗室先前實驗成果 [34] 以及前兩小節討論的實驗結果可知，三種純碳材吸附液晶 E7 中雜質離子的最佳濃度分別為：C<sub>60</sub>/E7 = 0.03 wt%，

CNT/E7 = 0.05 wt% , GNP/E7 = 0.10 wt% 。根據上述濃度，再次重複配製樣品後，其介電實部、虛部與交流導電率之比較分別如圖 4.1.7 至圖 4.1.9 所示。由結果可歸納出，三種單一奈米碳材之液晶混合物，在最佳摻雜濃度下，均可降低液晶盒中之離子濃度。其中，以含二維 GNP 之液晶樣品，其離子濃度降低最多，達 33.4 %。另外，含 CNT 與 C<sub>60</sub> 之單一摻雜液晶盒，其離子濃度下降的比例分別為 21.5 % 以及 5.9 %。

## 4.2 含二元奈米碳材之液晶混合物的介電特性

在 4.1 節中分析單一碳奈米材料之液晶混合物之介電頻譜，並且得知抑制可移動離子之最佳濃度，其中零維的 C<sub>60</sub>、一維的 CNT 以及二維的 GNP，摻雜濃度分別為 0.03 wt%、0.05 wt% 以及 0.1 wt% 可達到最佳的離子抑制效果。因此在本節選用了這些最佳參數來配置二元混合碳奈材之液晶混合物，實驗中分別配製 C<sub>60</sub>/CNT、C<sub>60</sub>/GNP 與 CNT/GNP 三種二元混合碳奈材於向列型液晶 E7 中；樣品標示 C<sub>60</sub>/CNT 表示摻雜 0.03 wt% C<sub>60</sub> 和 0.05 wt% CNT 於液晶中、C<sub>60</sub>/GNP 表示摻雜 0.03 wt% C<sub>60</sub> 和 0.1 wt% GNP 於液晶溶液中、CNT/GNP 則表示摻雜 0.05 wt% CNT 和 0.1 wt% GNP 於液晶溶液中。

如圖 4.2.1 與圖 4.2.2 所示，經由觀察介電實部、虛部以及導電度在頻率範圍 10<sup>1</sup>-10<sup>3</sup> Hz 之間的曲線可初步窺知，含二元混合碳奈材之樣品均有降低離子效應的趨勢。利用理論公式進行離子濃度的擬合，我們發現摻二

元碳材於液晶中，其離子濃度與單一碳奈材之液晶混合物呈現線性下降的趨勢，如圖 4.2.3 所示。例如，三種二元混合碳奈材之離子濃度皆個別低於單一混合碳奈材之離子濃度（二元混合碳奈材之離子濃度  $C_{60}/CNT/E7$ ，低於單一碳奈材  $C_{60}/E7$  與  $CNT/E7$  離子濃度； $C_{60}/GNP/E7$  也低於單一碳奈材  $C_{60}/E7$  與  $GNP/E7$  之離子濃度； $CNT/GNP/E7$  低於單一碳奈材  $CNT/E7$  和  $GNP/E7$  之離子濃度）。若單獨比較三種二元混合碳奈材/液晶混合物之離子濃度，我們得到： $n_{CNT/GNP} < n_{C60/GNP} < n_{C60/CNT} < n_{E7}$ ，以  $CNT/GNP/E7$  之吸附離子效果最佳。上述結果說明了碳奈材在混合後有加強吸附離子之效果。同時，根據各別單一碳材對於離子的吸附能力， $CNT$  與  $GNP$  形成之二元液晶混合物使離子降幅最大。

### 4.3 含三元奈米碳材之液晶混合物的介電特性

在 4.2 節中發現二元奈米碳材之混合溶液有加強吸附可移動離子之能力，此結果與本團隊先前比較單一摻雜  $CNT$  與  $CNT+MMT$  所組成之二元結構對於吸附離子的結果相仿。在此結果下，本研究更進一步的針對三元碳奈材混合溶液的介電特性進行探討。實驗中配製  $C_{60}/CNT/GNP/E7$ ，表示摻雜 0.03 wt%  $C_{60}$ 、0.05 wt%  $CNT$  和 0.1 wt%  $GNP$  於純  $E7$  中。如圖 4.3.1 與圖 4.3.2 所示，將二元與三元混合濃度一起比較發現，雖然三元之混合濃度與二元之樣品相比，在介電實部與虛部更往低頻移動，導電度在頻率範

圍  $10^1$ – $10^3$  Hz 之間也更低。實際擬合離子濃度(圖 4.3.3)，我們發現，和純 E7 相比，三元樣品之離子濃度下降的比例 (58 %) 雖比二元樣品的值 (55.2 %) 高，但趨勢並不明顯。此結果代表三元的碳奈材混合溶液吸附離子的效果與二元的 CNT/GNP/E7 效果相當。

以上結果，若根據個別單一碳材對於吸附離子之效率的角度來看，我們認為由於  $C_{60}$  對於抑制離子雜質的能力最低，其在三元混合中對於降低離子濃度的貢獻相當有限。另一方面，混合液晶溶液中吸附離子的關鍵在於微量的碳奈材的顆粒或形狀。我們推測三元混合碳奈材在液晶溶液中濃度太高，造成碳奈米粒子之間太過擁擠而超過展透原理之臨界 (percolation threshold)，因此無法達到更佳之抑制效果。考慮上述因素，我們針對三元混合碳奈材，以比例原則，分別將各別碳材之濃度調降為其最佳濃度的三分之一，進一步探討三元混合碳奈材對於吸附離子的能力是否受擁擠效應 (即展透原理) 影響。

實驗手法上，我們配製兩種液晶混合溶液，含三元添加物一 (ternary dopant 1) :  $C_{60}$ /CNT/GNP/E7，表示摻雜 0.03 wt%  $C_{60}$ 、0.05 wt% CNT 和 0.1 wt% GNP 於純 E7 中；含三元添加物二 (ternary dopant 2) :  $C_{60}$ /CNT/GNP/E7，即摻雜 0.010 wt%  $C_{60}$ 、0.017 wt% CNT 和 0.033 wt% GNP 於純 E7 中。實驗結果之介電實、虛部以及導電率分別如圖 4.3.4 與圖 4.3.5 所示。離子濃度

之擬合如圖 4.3.6，發現三元添加物二的離子濃度並未因濃度縮減後有更大的降幅，且相較於三元添加物一吸附可移動離子之能力變更差。

由以上結果我們認為，液晶內部含多種成分之離子雜質，這些離子雜質本身重量與帶的電量不同。因此添加物碳 60、奈米碳管與石墨烯，這三種碳的奈米粒子在進入液晶盒內部時，臆測三種碳奈米粒子各別針對不同種類的離子具有吸附效果，故混合溶液一以個別最佳濃度混合下之吸附離子能力，會比溶液二混合濃度縮減後要來的好。另一方面，此結果亦可推論，分散於液晶盒中之三種碳奈米材料（即  $C_{60}$ 、CNT 以及 GNP）在各別最佳濃度摻雜下，並未達到展透臨界。



## 第五章 結論與未來展望

本研究將量測重心放在低頻介電頻譜量測技術，因低頻的電極極化主要是來自材料內部離子電荷濃度造成，量測不同維度之奈米碳材於液晶中的極化機制，並利用理論公式擬合出離子濃度，比較碳奈材對液晶之可移動離子影響。所得到重要的結果如下：

1. 比較單一奈米添加物碳 60、奈米碳管及石墨烯，在最佳濃度摻雜下於液晶中之行為，經由量測及分析後發現在向列型液晶中有著最佳吸附可移動離子之能力，同時得知石墨烯有最佳吸附離子的效果，其降低離子濃度約 33.4 %。
2. 當二元奈米碳材摻雜於液晶，與單一奈米碳材之液晶混合物比較，二元液晶混合物有加強吸附離子的能力；其中奈米碳管與石墨烯形成之二元混合物有著最佳之離子吸附效果，使離子下降約 55.2 %。
3. 當將混合碳奈材形成三元奈米碳材液晶混合物後，實驗結果發現降低離子濃度約 58 %，與最佳二元奈米碳材液晶混合物相當，以上實驗結果可知混合液晶溶液中吸附離子的關鍵在於微量碳奈材的顆粒或形狀。
4. 考慮展透原理之情況下，將濃度減少後，比較三元奈米碳材液晶混合物，發現亦未能有效降低可移動離子且吸附離子現象更差。因此吾人臆測，由於液晶內部含多種成分之離子雜質，碳奈米粒子在進入液晶盒後各別



針對不同種類的離子具選擇性的吸附效果，因此在減少濃度後吸附離子效果變差。

本研究在探討摻雜不同維度奈米碳材之液晶混合物時，其向列型液晶 E7 之離子濃度在各節中有所差異，如單一濃度摻雜比較(圖 4.1.3 與圖 4.1.6)，單一最佳摻雜、二元摻雜以及三元摻雜下(圖 4.1.9、圖 4.2.4 與圖 4.3.3)，以及考慮展透效應時之三元摻雜下(圖 4.3.6)。其原因為，實驗中所使用的液晶在第一次開瓶後，空氣中的塵埃或是水氣進入分裝瓶中，造成在實驗期間量測到不同的數據圖。

本論文結果顯示碳的奈米粒子在液晶中有吸附離子的效果，並且由實驗結果說明了吸附離子具有選擇性的吸附。在未來的研究當中，可以試著利用不同的液晶探討吸附離子之效果，或者在不同溫度起始條件，例如達到相轉變溫度後，探討奈米碳材對於離子之抑制能力。

## 參考文獻

- [1] S. H. Perlmutter, D. Doroski, and G. Moddel, “Degradation of liquid crystal device performance due to selective adsorption of ions,” *Applied Physics Letters* **69**(9), 1182–1184 (1996).
- [2] C. Colpaert, B. Maximus, and A. De Meyere, “Adequate measuring techniques for ions in liquid crystal layers,” *Liquid Crystals* **21**(1), 133–142 (1996).
- [3] W. Lee, C.-Y. Wang, and Y.-C. Shih, “Effects of carbon nanosolids on the electro-optical properties of a twisted nematic liquid-crystal host,” *Applied Physics Letters* **85**(4), 513–515 (2004).
- [4] H. Naito, K. Yoshida, M. Okuda, and A. Sugimura, “Transient current study of ultraviolet-light-soaked states in n-pentyl-p-n cyanobiphenyl,” *Japanese Journal of Applied Physics* **33**(10), 5890–5891 (1994).
- [5] M. R. Costa, R. A. C. Altafim, and A. P. Mamma, “Ionic impurities in nematic liquid crystal displays,” *Liquid Crystals* **28**(12), 1779–1783 (2001).
- [6] H.-Y. Chen and W. Lee, “Electro-optical characteristics of a twisted nematic liquid-crystal cell doped with carbon nanotubes in DC electric field,” *Optical Review* **12**(3), 223–225 (2005).
- [7] W. Lee, J.-S. Gau, and H.-Y. Chen, “Electro-optical properties of planar nematic cells impregnated with carbon nanosolids,” *Applied Physics B: Laser and Optics* **81**(2-3), 171–175 (2005).
- [8] H.-Y. Chen, and W. Lee, “Suppression of field screening in nematic liquid crystals by carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters* **88**(22), 22105-1–3 (2006).
- [9] T. Nakanishi, T. Takahashi, H. Mada, and S. Satio, “Transient behavior of voltage ratio in nematic liquid crystal cells,” *Japanese Journal of Applied Physics* **41**(6B), 3752–3757 (2002).
- [10] N. Sasaki, “Simulation of the voltage holding ratio in liquid crystal displays with a constant charge model,” *Japanese Journal of Applied Physics* **37**(11), 6065–6070 (1998).

- [11] 趙孔雙，《介電譜方法及應用》，化學工業出版社，北京，2008。
- [12] P. Debye, *Polar Molecules* (Chemical Catalog Company, New York, (1929).
- [13] Y. Shiraishi, N. Toshima, K. Maeda, H. Yoshikawa, J. Xu, and S. Kobayashi, “Frequency modulation response of a liquid-crystal electro-optic device doped with nanoparticles,” *Applied Physics Letters* **81**(15), 2845–2847 (2002).
- [14] S. Kobayashi, T. Miyama, N. Nishida, Y. Sakai, H. Shiraki, Y. Shiraishi, and N. Toshima, “Dielectric spectroscopy of metal nanoparticle doped liquid crystal displays exhibiting frequency modulation response,” *Journal of Display Technology* **2**(2), 121–129 (2006).
- [15] W.-T. Chen, P.-S. Chen, and C.-Y. Chao, “Effect of doped insulating nanoparticles on the electro-optical characteristics of nematic liquid crystals,” *Japanese Journal of Applied Physics* **48**(1), 015006-1–5 (2009).
- [16] T. Zhang, C. Zhong, and J. Xu, “CdS-nanoparticle-doped liquid crystal displays showing low threshold voltage,” *Japanese Journal of Applied Physics* **48**(5), 055002-1–6 (2009).
- [17] R. Manohar, S. P. Yadav, A. K. Srivastata, A. K. Misra, K. K. pandey, P. K. Sharma, and A. C. Pandey, “Zinc Oxide (1% Cu) nanoparticle in nematic liquid crystal: dielectric and electro-optical study,” *Japanese Journal of Applied Physics* **48**(10), 101501-1–6 (2009).
- [18] Y. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, and J. West, “Ferroelectric nematic suspension,” *Applied Physics Letters* **82**(12), 1917–1919 (2003).
- [19] F. Li, O. Buchnev, C.I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, T. J. Sluckin, and J. L. West, “Orientational coupling amplification in ferroelectric nematic colloids,” *Physics Review Letters* **97**(21), 147801 (2006).
- [20] P.-S. Chen, C.-C. Huang, Y.-W. Liu, and C.-Y. Chao, “Effect of insulating-nanoparticles addition on ions current and voltage-holding ratio in nematic liquid crystal cells,” *Applied Physics Letters* **90**(21), 211111 (2007).

- [21] C.-W. Lee and W.-P. Shih, “Quantification of ion trapping effect of carbon nanomaterials in liquid crystals,” *Materials Letters* **64**(3) 466–168 (2010).
- [22] B.-R. Jian, C.-Y. Tang, and W. Lee, “Temperature-dependent electrical properties of dilute suspensions of carbon nanotubes in nematic liquid crystals,” *Carbon* **49**(3), 910–914 (2011).
- [23] S.-J. Hwang, S.-C. Jeng, C.-Y. Yang, C.-W. Kuo, and C.-C. Liao, “Characteristics of nanoparticle-doped homeotropic liquid crystal device,” *Journal of Applied Physics D: Applied Physics* **42**(2), 025102-1–6 (2009).
- [24] S.-J. Hwang, S.-C. Jeng, I.-M. Hsieh, “Nanoparticle-doped polyimide for controlling the pretilt angle of liquid crystals device,” *Optical Express* **18**(16), 16507–16512 (2010).
- [25] B. Kinkead and T. Hegmann, “Effect of size, capping agent, and concentration of CdSe and CdTe quantum dots into a nematic liquid crystal on the optical and electro-optical properties of the final colloidal liquid crystal mixture,” *Journal of Materials Chemistry* **20**(3), 448–458 (2010).
- [26] L. S. Hirst, J. Kirchhoff, R. Inman, and S. Ghosh, “Quantum dot self-assembly in liquid crystal media,” *Proceeding of SPIE* 7618, 76180F-1–7 (2010).
- [27] C.-Y. Tang, S.-M. Huang and W. Lee, “Electrical properties of nematic liquid crystals doped with anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles,” *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**(35) 355102-1–5 (2011).
- [28] 唐振育，《添加二氧化鈦奈米粒子液晶盒之光電與電學特性》，碩士論文，中原大學奈米科技碩士學程，民 100 年 1 月。
- [29] H.-H. Liu and W. Lee, “Time-varying ionic properties of a liquid-crystal cell,” *Applied Physics Letters* **97**(2), 023510-1–3 (2010).
- [30] H.-H. Liu and W. Lee, “Ionic properties of liquid crystals dispersed with carbon nanotubes and montmorillonite nanoplatelets,” *Applied Physics Letters* **97**(17), 173501-1–3 (2010).
- [31] 劉軒宏，《摻雜不同維度奈米粒子液晶之時變介電特性》，碩士論文，中原大學物理學系，民 99 年 7 月。
- [32] M. Rahman and W. Lee, “Scientific duo of carbon nanotubes and nematic liquid crystals,” *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**(6), 063001-1–12 (2009).

- [33] 陳惠玉，《向列型液晶盒中離子傳輸之電動力學》，博士論文，中原大學應用物理所，民96年6月。
- [34] G. Barbero and A. L. Alexe-Ionescu, “Role of the diffuse layer of the ionic charge on the impedance spectroscopy of a cell of liquid-crystal cell,” *Liquid Crystals*, **32**(7), 943–949 (2005).



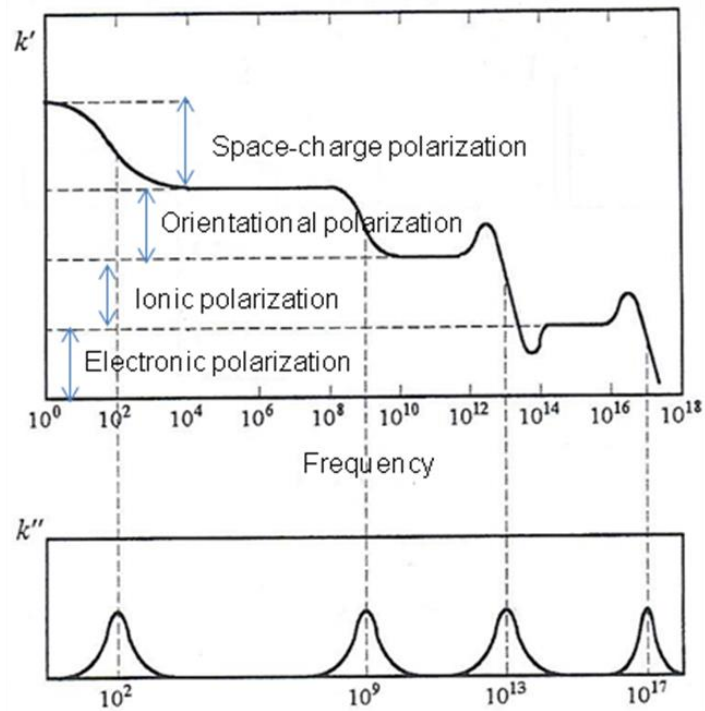


圖 2.2.1 四大類介電極化機制。

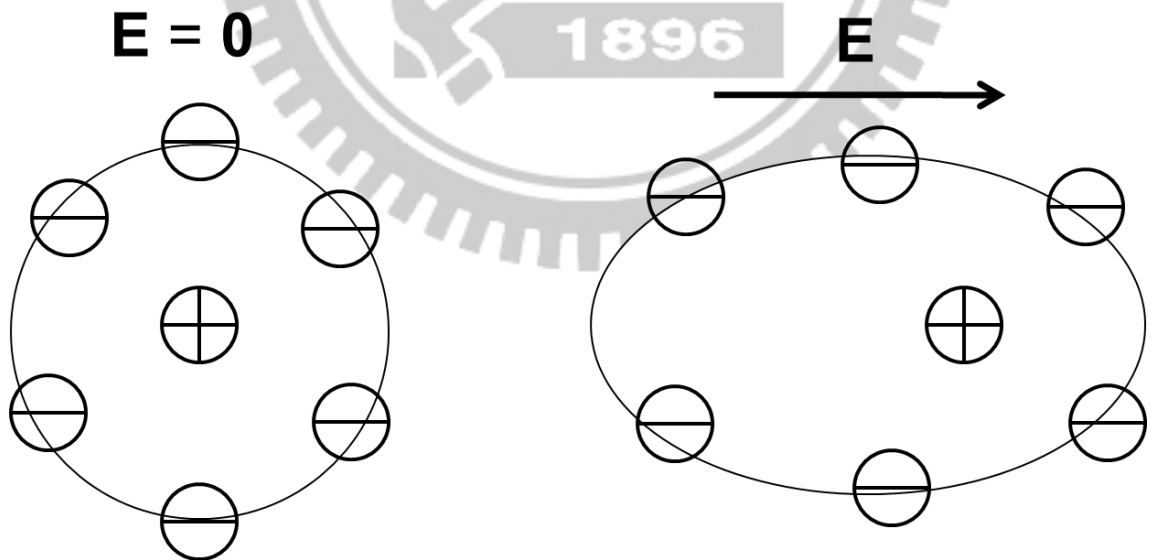


圖 2.2.2 電子極化。(依 [31] 重新繪製)

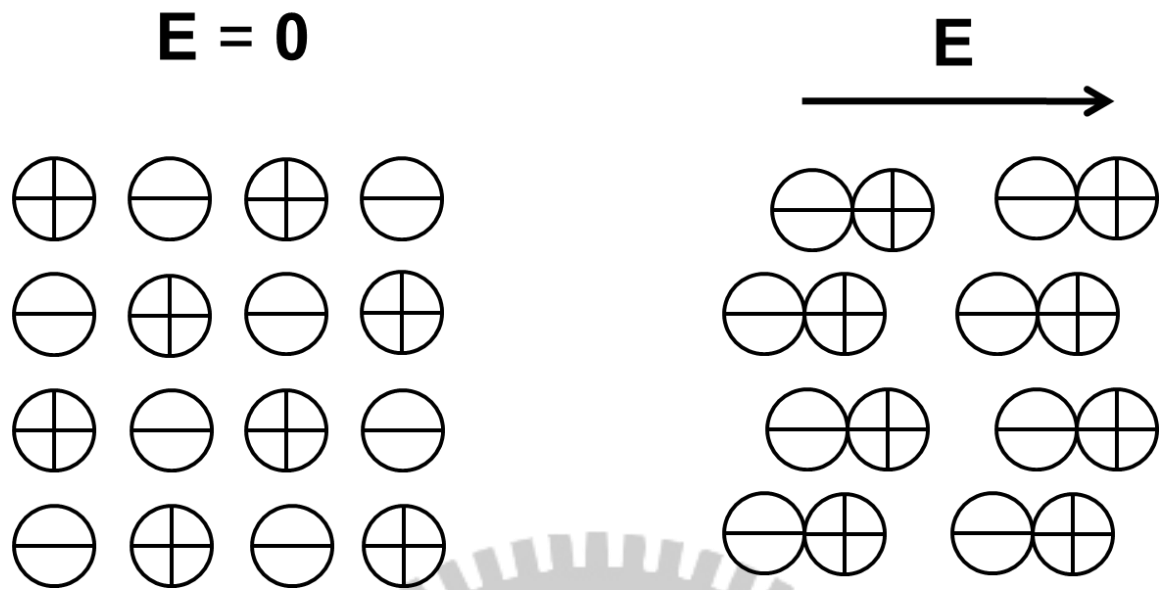


圖 2.2.3 離子極化。(依 [31] 重新繪製)

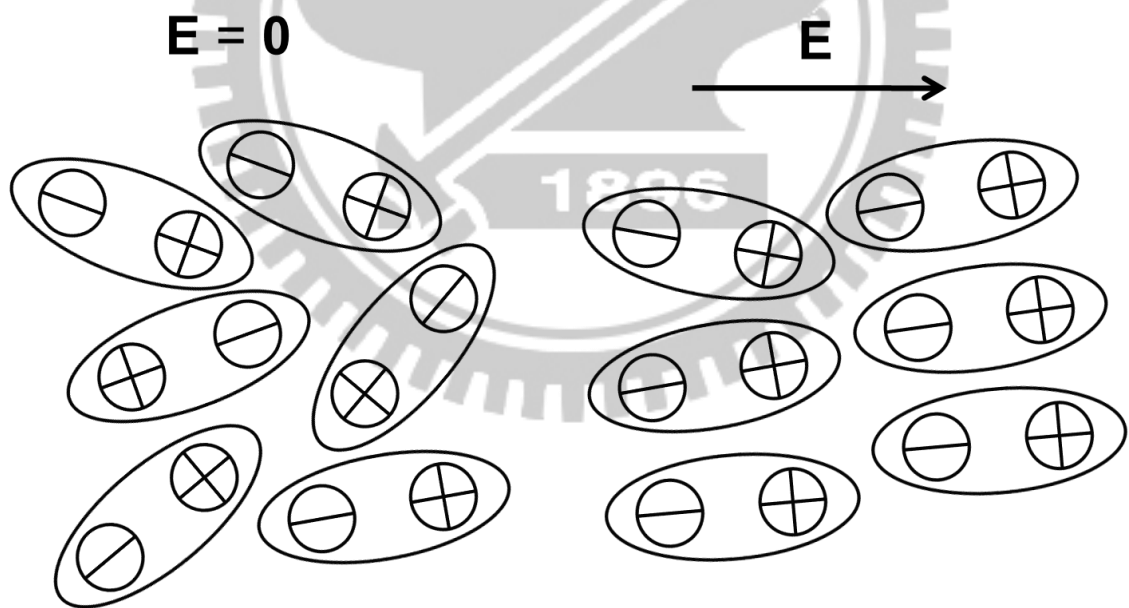


圖 2.2.4 偶極取向極化。(依 [31] 重新繪製)

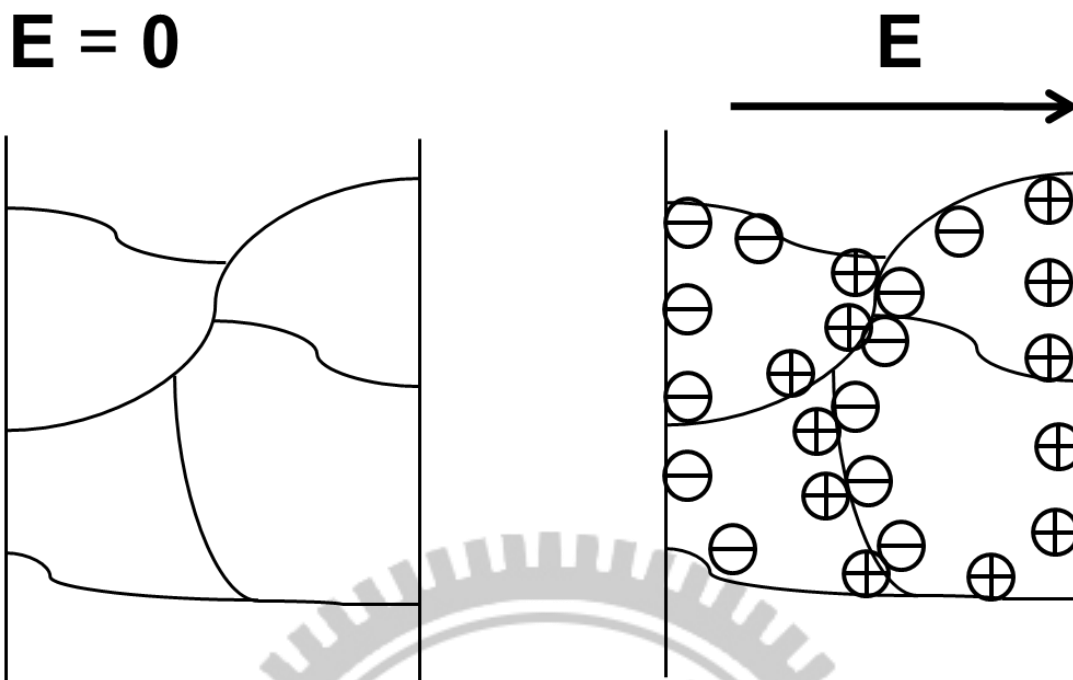


圖 2.2.5 空間電荷極化。(依 [31] 重新繪製)

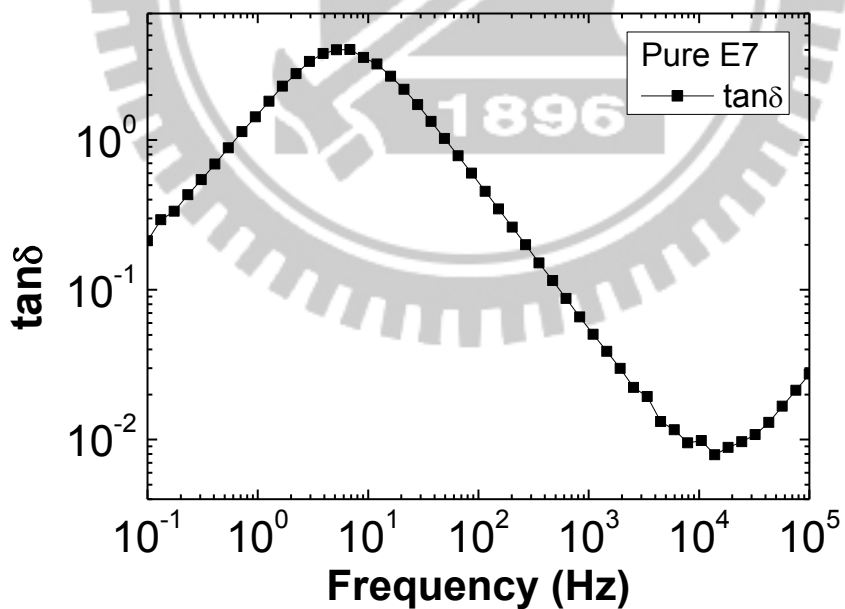


圖 2.4.1 損耗正切與頻率的關係。



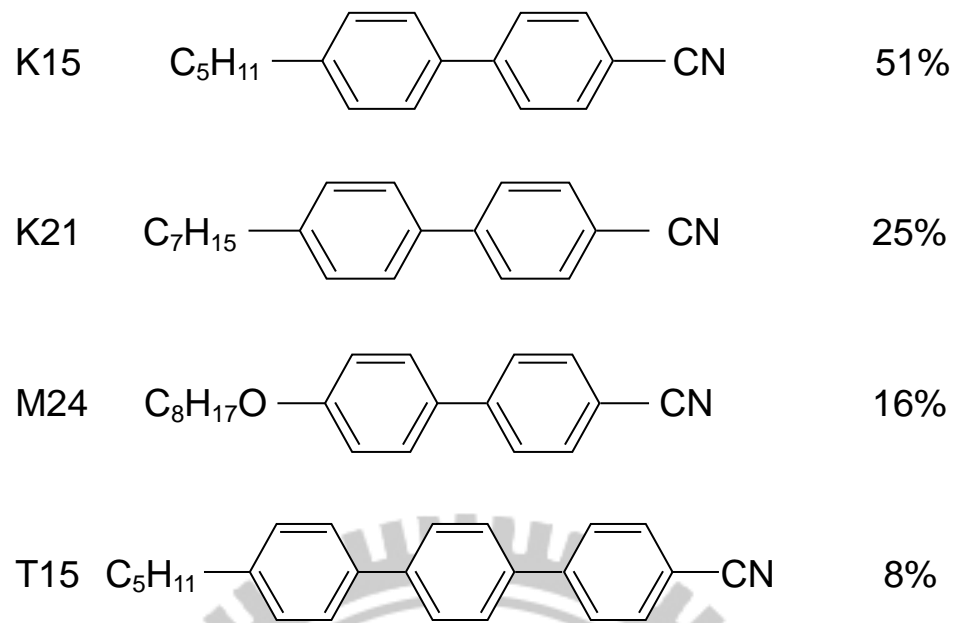


圖 3.1.1 向列型液晶 E7 的分子組成結構。(依 [31] 重新繪製)



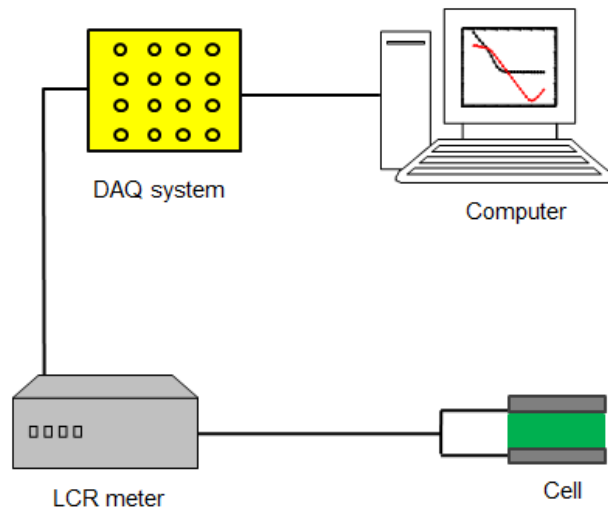


圖 3.3.1 實驗裝置圖。



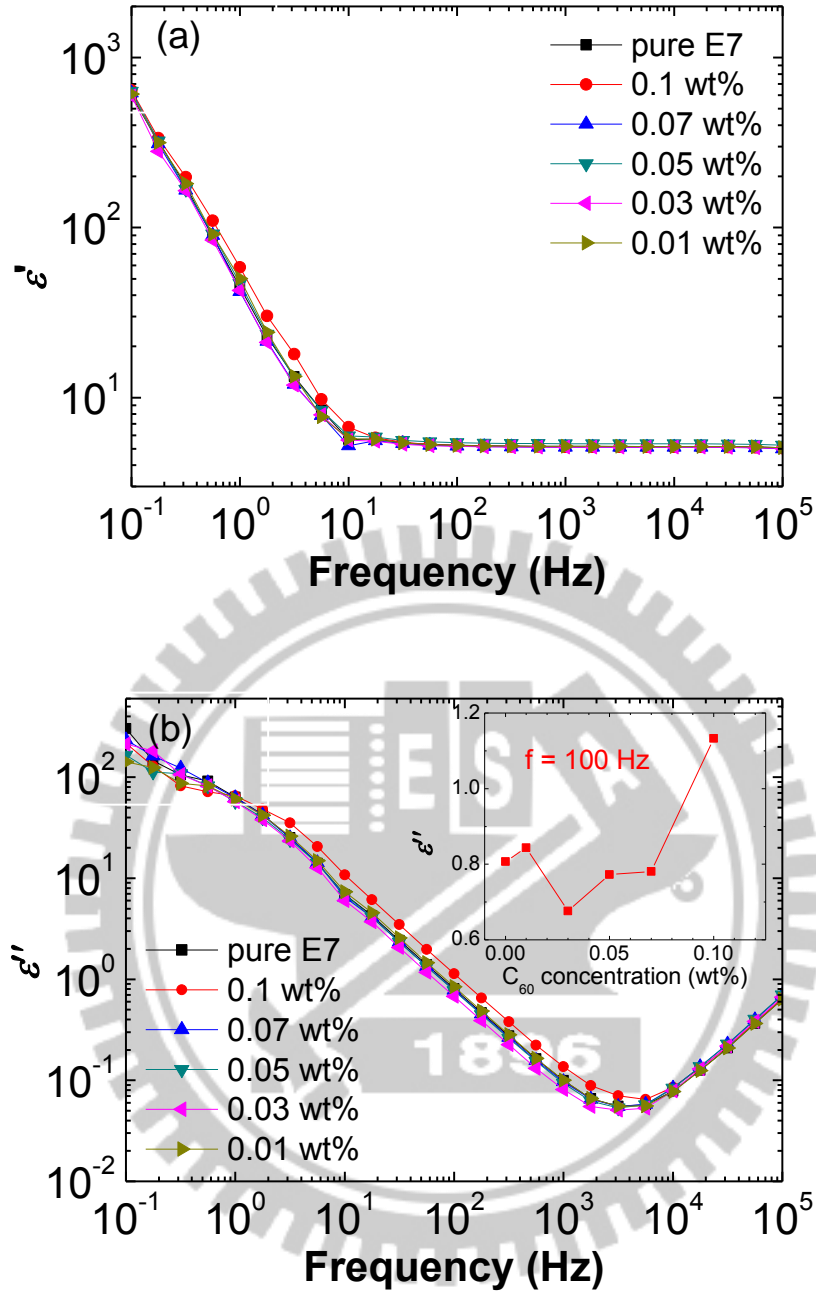


圖 4.1.1 不同濃度之 C<sub>60</sub> 樣品之介電 (a) 實部與 (b) 虛部比較圖。

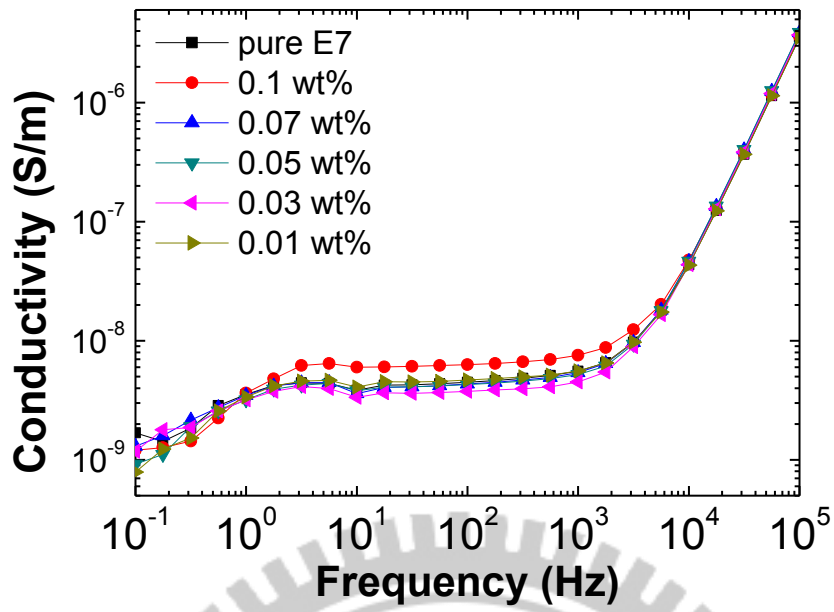


圖 4.1.2 摻雜不同濃度之  $C_{60}$  樣品導電度與頻率關係圖。

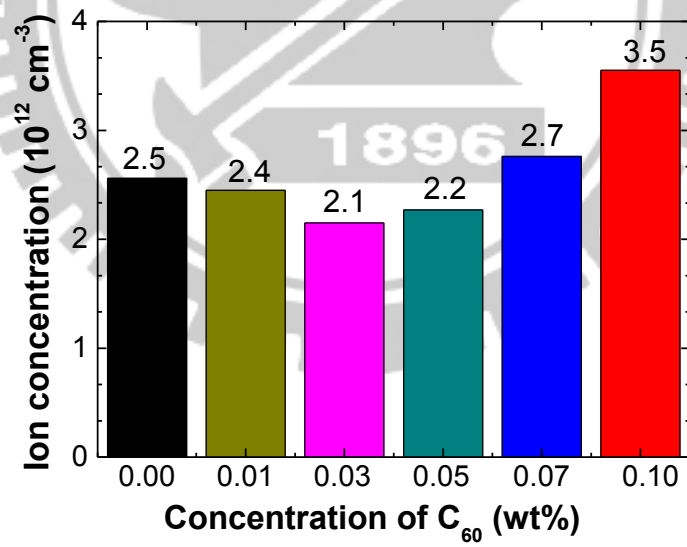


圖 4.1.3  $C_{60}/E7$  不同濃度之離子濃度變化。

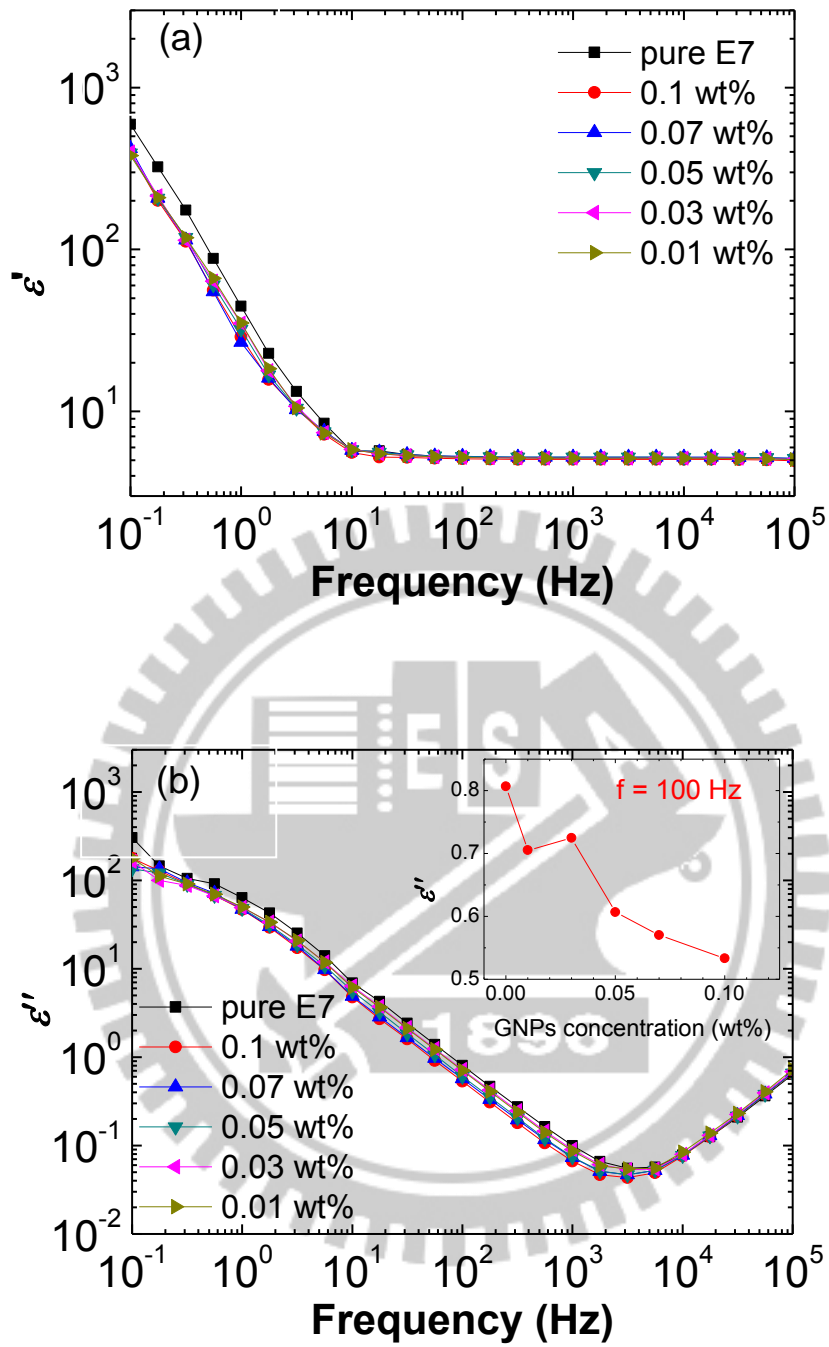


圖 4.1.4 不同濃度之 GNP 樣品之介電 (a) 實部與 (b) 虛部比較圖。

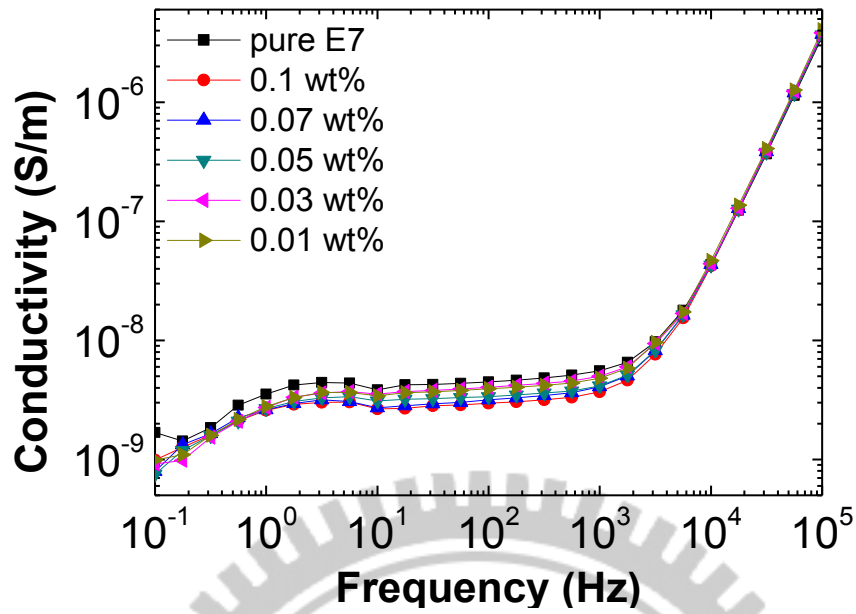


圖 4.1.5 摻雜不同濃度之 GNP 樣品導電度與頻率關係圖。

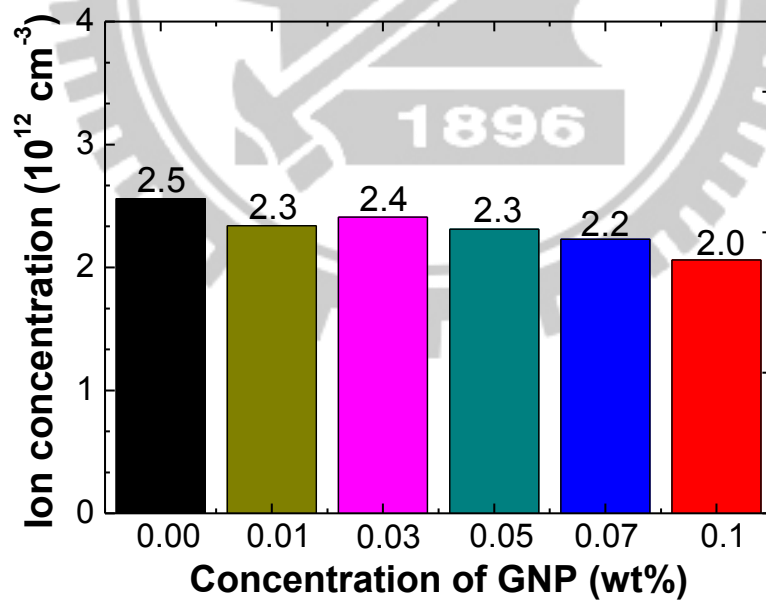


圖 4.1.6 GNP/E7 不同濃度之離子濃度變化。

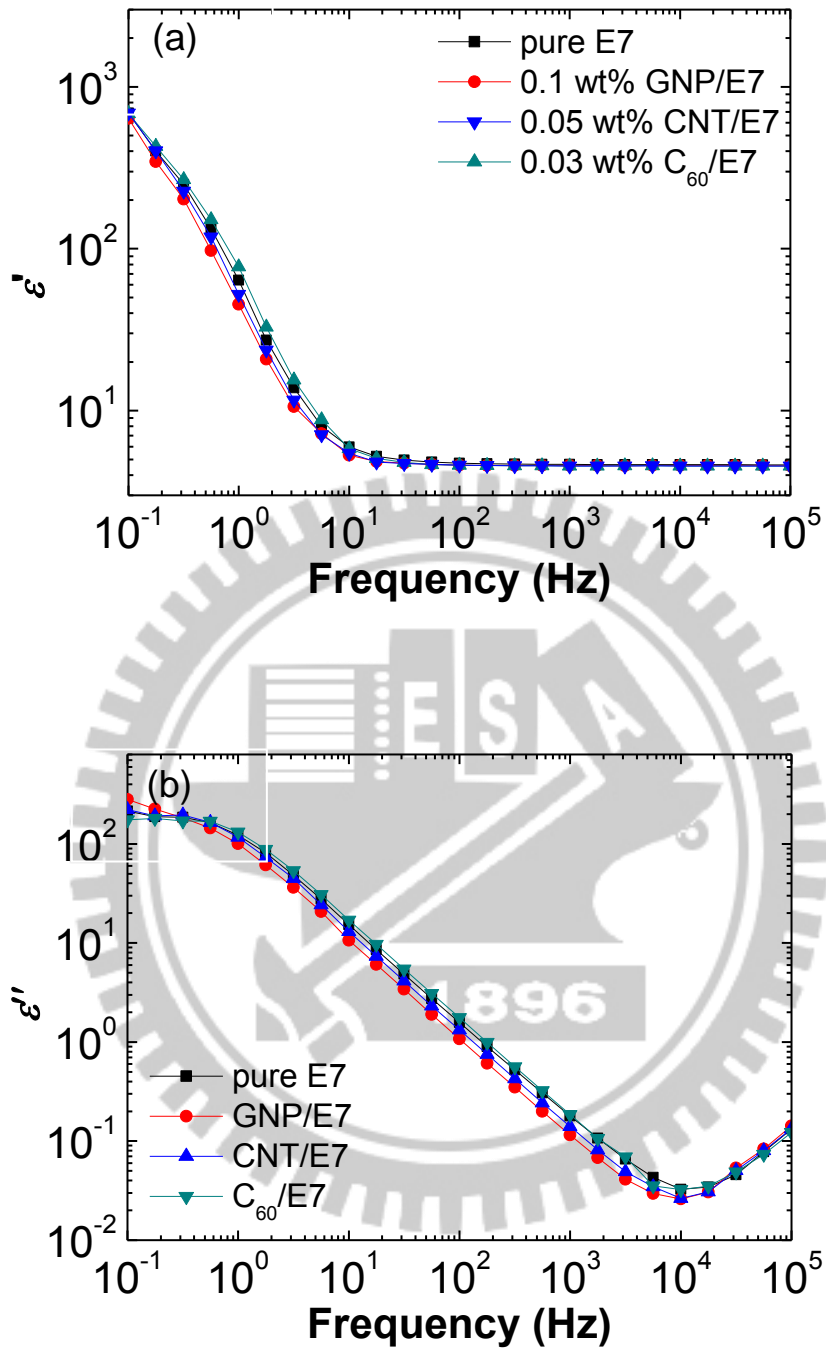


圖 4.1.7 摻雜單一碳材之介電 (a) 實部與 (b) 虛部比較圖。



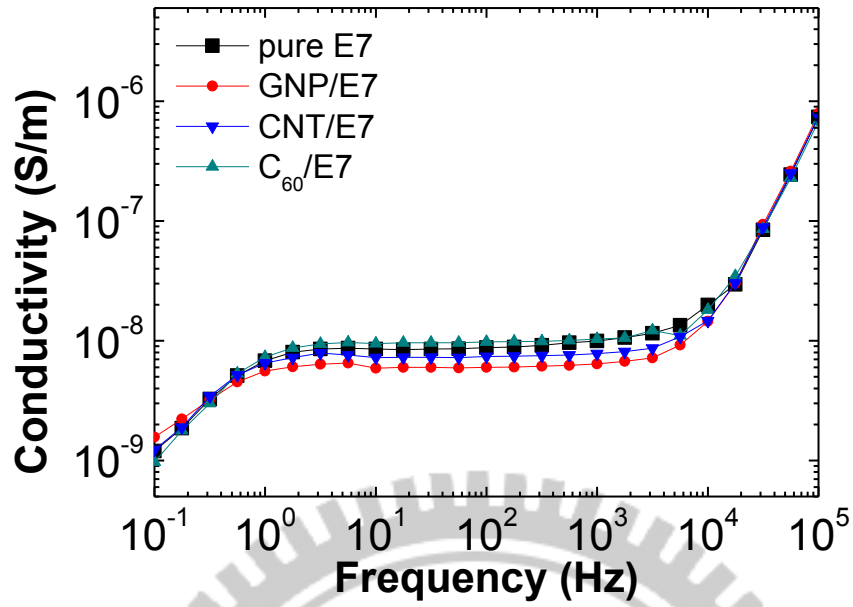


圖 4.1.8 摻雜單一碳材導電度與頻率關係圖。

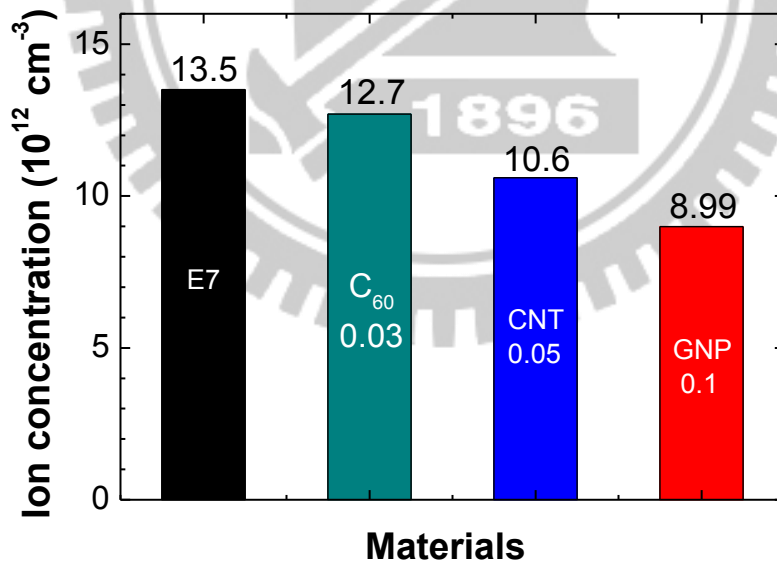


圖 4.1.9 摻雜單一碳材之濃度分佈比較。

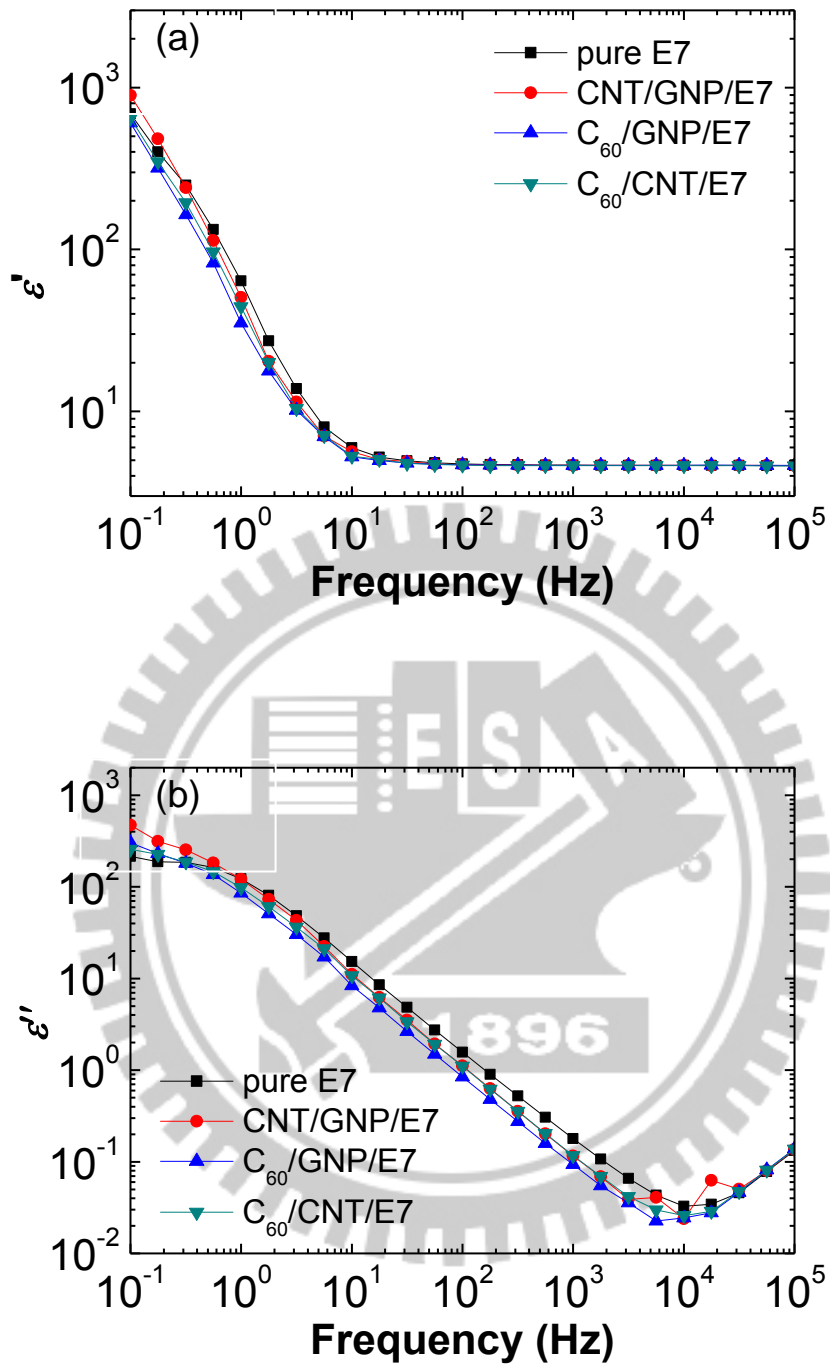


圖 4.2.1 摻雜二元樣品之介電 (a) 實部與 (b) 虛部比較圖。

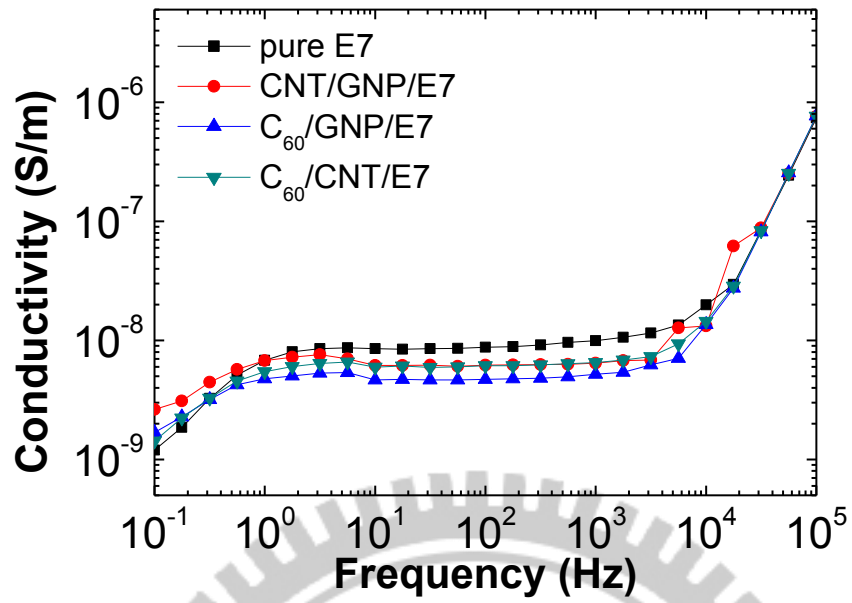


圖 4.2.2 摻雜二元樣品介電虛部與頻率關係圖。

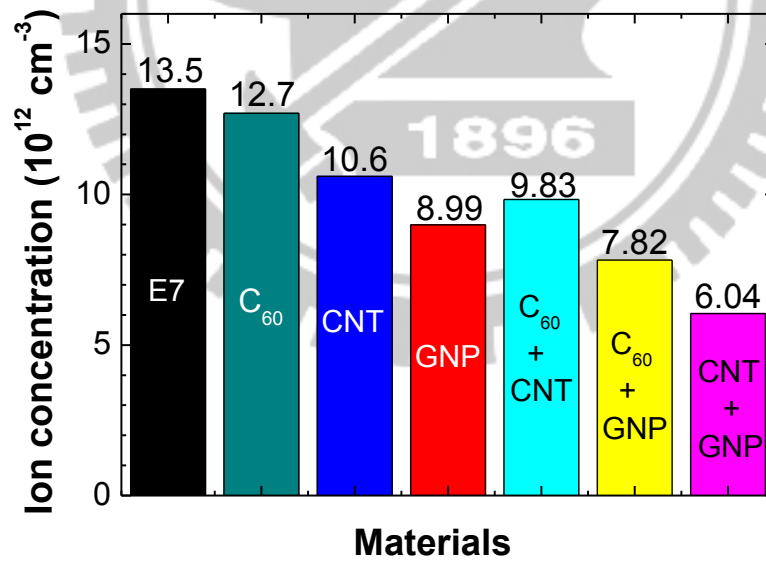


圖 4.2.4 單一碳材與二元碳材之濃度分佈比較。

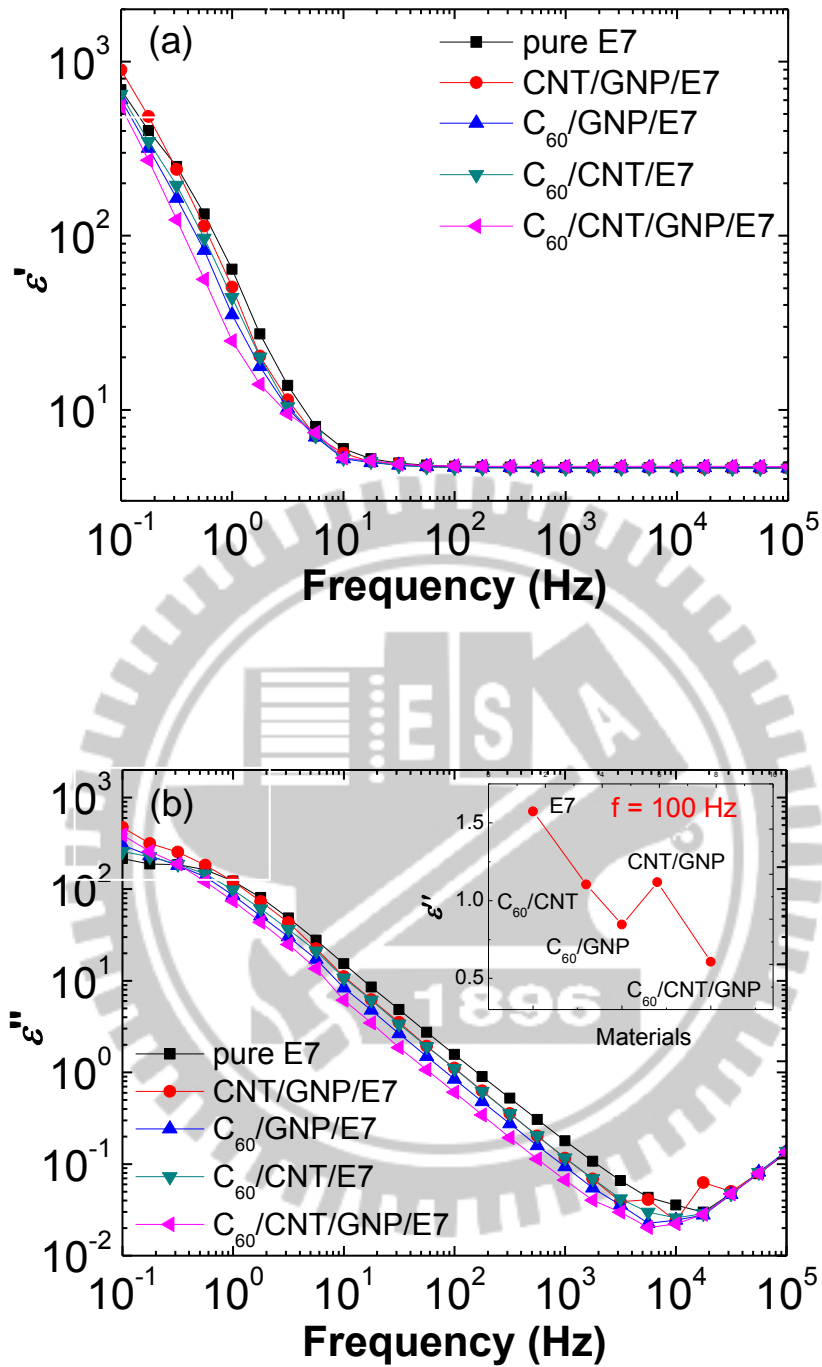


圖 4.3.1 二元與三元摻雜樣品之介電 (a) 實部與 (b) 虛部比較圖。

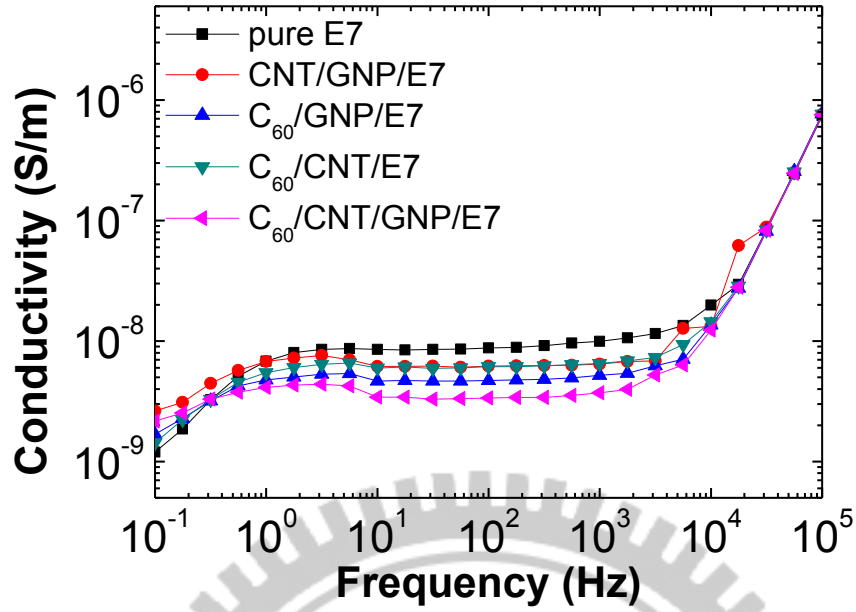


圖 4.3.2 綜合比較摻雜二元與三元樣品導電度與頻率關係圖。

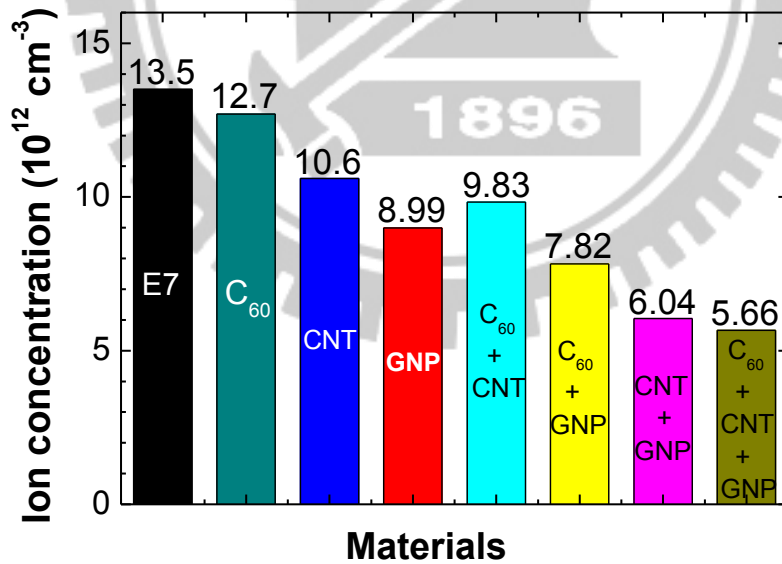


圖 4.3.3 綜合比較多元碳材之濃度分佈比較。

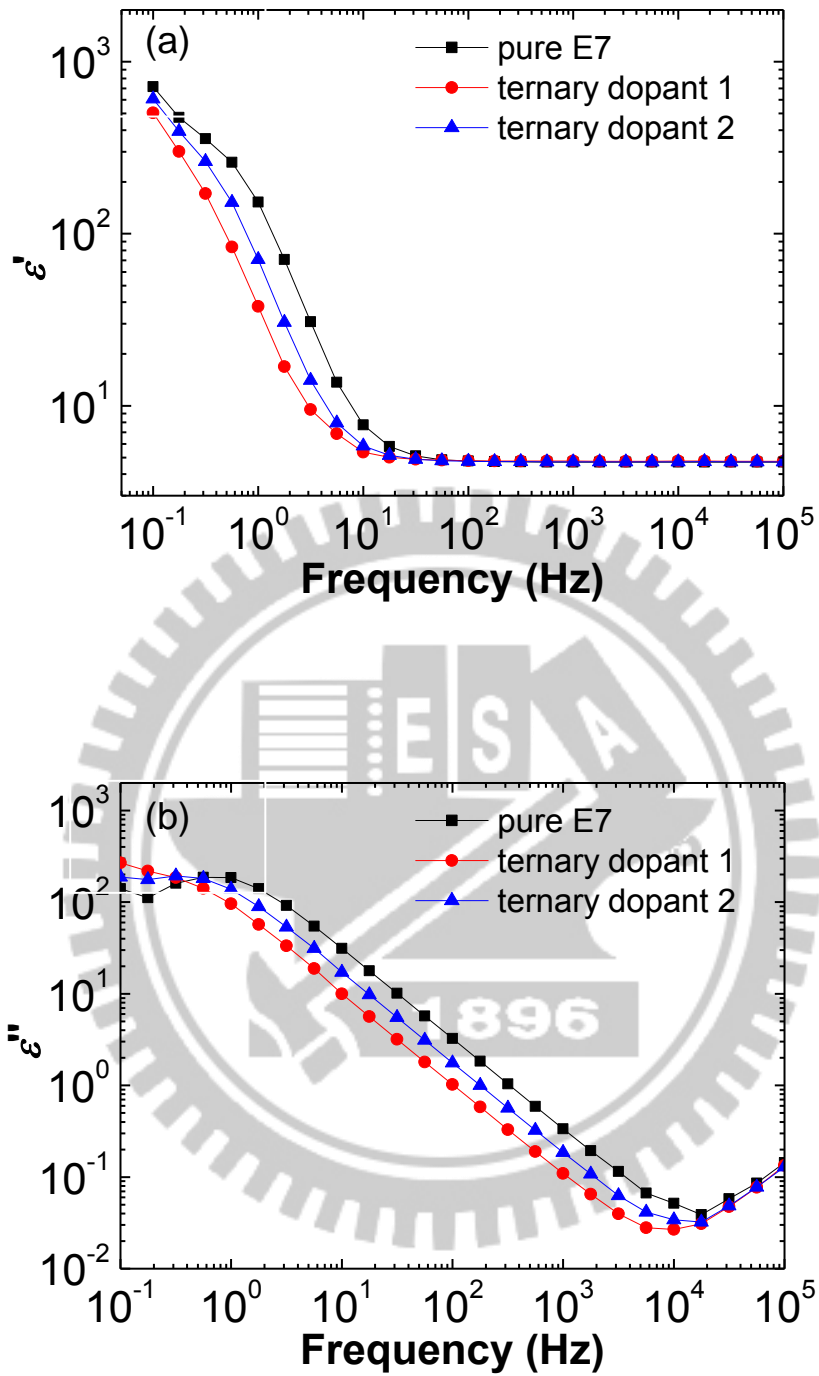


圖 4.3.4 三元碳材之介電 (a) 實部與 (b) 虛部比較圖。

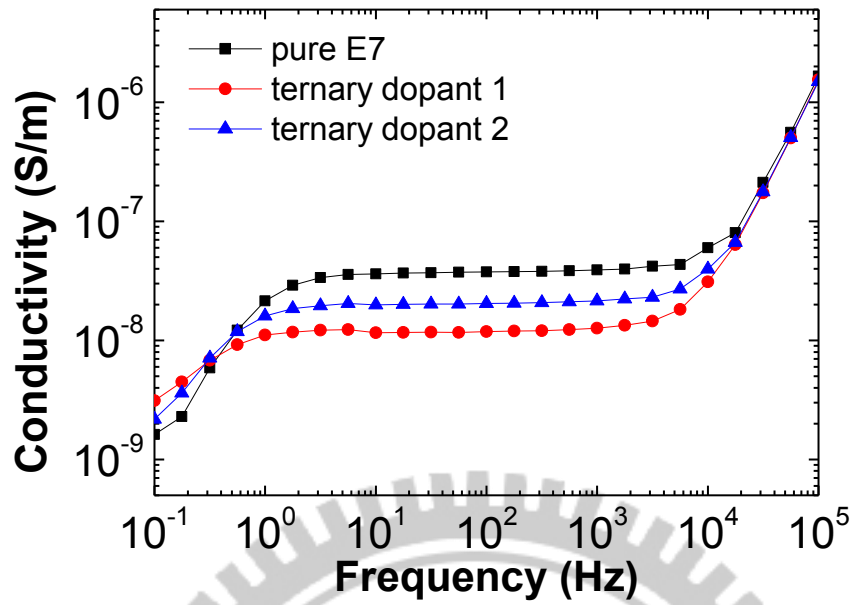


圖 4.3.5 三元碳材導電度與頻率關係圖。

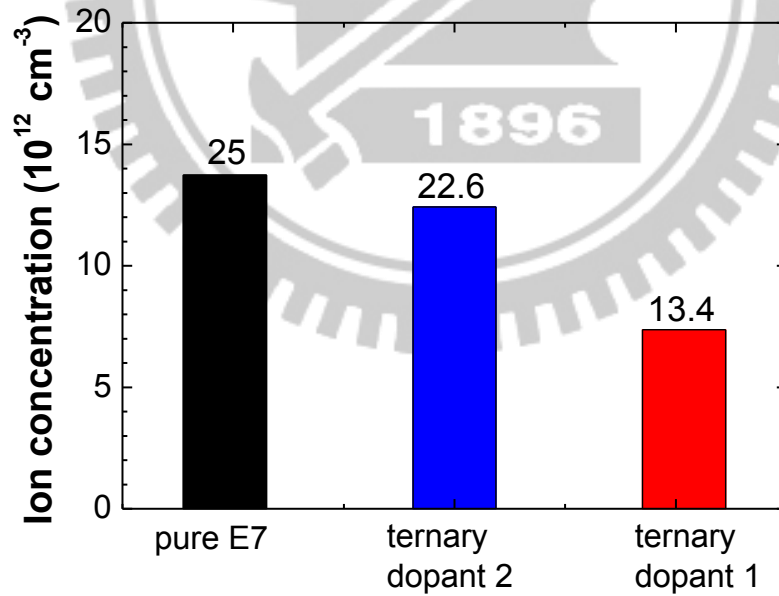


圖 4.3.6 比較三元碳材之濃度分佈比較。

表 3.1 樣品摻雜濃度表

E7 doped with a monodopant			
dopant	C <sub>60</sub>	CNT	GNP
Concentration (wt%)	0.01–0.1	0.05	0.01–0.1
E7 doped with a binary dopant			
dopant	C <sub>60</sub> /CNT	C <sub>60</sub> /GNP	CNT/GNP
Concentration (wt%)	0.03/0.05	0.03/0.1	0.05/0.1
E7 doped with a ternary dopant			
dopant	C <sub>60</sub> /CNT/GNP		
Concentration (wt%)	0.03/0.05/0.1 (ternary dopant 1)		
	0.010/0.017/0.033 (ternary dopant 2)		



## 附錄一 液晶 E7 材料特性表

Property	Notation	Value	Units
Cleaining point	$T_c$	59	°C
Optical anisotropy	$\Delta n$	0.2255	
(20 °C, 589 nm)	$n_e$	1.7472	
	$n_o$	1.5217	
Dielectric anisotropy	$\Delta\varepsilon$	14.3	
(20 °C, 1 kHz)	$\varepsilon_{\perp}$	5.2	
	$\varepsilon_{\parallel}$	19.2	
Bulk Resistivity		$1.0 \times 10^{12}$	$\Omega\text{m}$
(20 °C)			
Viscosity	$\eta$	39	$\text{mm}^2\text{s}^{-1}$
(20 °C)			
Elastic constant	$K_{11}$	$11.01 \times 10^{-12}$	N
(20 °C)	$K_{33}$	$17.01 \times 10^{-12}$	N
	$K_{33}/K_{11}$	1.54	

取自大立高分子公司

## 附錄二 碳 60 特性

Physical property	Value	Units
Average C–C distance	1.44	Å
FCC lattice constant	14.17	Å
C <sub>60</sub> mean ball diameter	6.83	Å
C <sub>60</sub> ball outer diameter	10.18	Å
C <sub>60</sub> ball inner diameter	3.48	Å
Tetrahedral site radius	1.12	Å
Octahedral site radius	2.07	Å
Mass density	1.72	g/cm <sup>3</sup>
Molecular density	$1.44 \times 10^{21}$	cm <sup>-3</sup>
Compressibility (–d in V/dP)	$6.9 \times 10^{-12}$	cm <sup>-3</sup> dyne <sup>-1</sup>
Bulk modulus	14	Gpa
Structural phase transitions	255, 90	K
Binding energy per atom	7.4	eV
Electron infinity (pristine C <sub>60</sub> )	2.65	eV
Ionization potential (1 <sup>st</sup> )	7.58	eV
Ionization potential (2 <sup>nd</sup> )	11.5	eV
Vol. coeff. of thermal expansion	$6.2 \times 10^{-5}$	cm <sup>3</sup> /K
Band gap (HOMO-LUMO)	1.7	eV
Spin-orbit splitting C (2p)	0.0022	eV
Velocity of sound (transverse)	$2.1 \times 10^5$	cm/s
Velocity of sound (longitudinal)	$3.6 \times 10^5$	cm/s
Debye temperature	185	K
Thermal conductivity (at 300 K)	0.4	W/m
Phonon mean free path	50	nm
Static dielectric constant	4.0–4.5	
Standard heat of formation	9.08	kcal/mol
Index of refraction (at 600 nm)	2.2	
Boiling point (at sublime)	800	K
Resistivity	$10^5$ – $10^8$	Ω·cm
Vapor density	N/A	
Vapor pressure (at room temperature)	$5 \times 10^{-6}$	torr
Crystal form hexagonal cubic (at 800 K)	$8 \times 10^{-4}$	torr

取自 SES Research 公司

### 附錄三 多壁奈米碳管之特性

Physical property	Value	Units
All values are for single-wall carbon nanotubes unless otherwise stated.		
Average diameter	1.2–1.4	nm
Distance from opposite carbon atoms	2.83	Å
Analogous carbon atom separation	2.46	Å
Parallel carbon bond separation	2.45	Å
Carbon bond length	1.42	Å
C–C tight bonding overlap energy	~2.50	eV
Group symmetry (10, 10)	C <sub>5v</sub>	
Lattice: bundles of ropes of nanotubes	Triangular Lattice(2D)	
Lattice constant	17.00	Å
Lattice parameter: (10, 10) armchair	16.78	Å
(17, 0) zigzag	16.52	Å
(12, 6) chiral	16.52	Å
Density: (10, 10) armchair	1.33	g/cm <sup>3</sup>
(17, 0) zigzag	1.34	g/cm <sup>3</sup>
(12, 6) chiral	1.40	g/cm <sup>3</sup>
Interlayer spacing: (n, n) armchair	3.38	Å
(n, 0) zigzag	3.41	Å
(2n, n) chiral	3.39	Å
Fundamental gap: metallic	0.00	eV
semiconducting	~0.50	eV
Maximum current Density	10 <sup>13</sup>	A/m <sup>2</sup>
Thermal conductivity	~2000	W/m·K
Phonon mean free path	~100	nm
Relaxation time	~10 <sup>-11</sup>	s
Young's modulus	~1	TPa
Young's modulus (MWCNT)	1.28	TPa
Maximum tensile strength	~100	GPa

取自 SES Research 公司

## 附錄四 石墨烯之特性

Property	Typical value -	Typical value -	Units
	parallel to surface	perpendicular to surface	
Density	2.2	2.2	grams/cc
Carbon content	>99.5	>99.5	percent
Thermal conductivity	3,000	6	watts/meter
Thermal expansion (CTE)	$4-6 \times 10^{-6}$	$0.5-1 \times 10^{-6}$	m/m/deg.-K
Tensile modulus	1,000	na	GPa
Tensile strength	5	na	GPa
Electrical conductivity	$10^7$	$10^2$	siemens/meter
取自 XG Sciences			

## 附錄五 配向劑 SE-2170 相關參數

Material	PI
Example of accrual use	Auto equipment
Characteristic	Excellent printability
Solid contents (%)	8 ± 0.4
Viscosity (cp)	215 ± 20
Standard curing schedule	80 °C/15 min→
Decomposition temperature (°C) in air	460
Film hardness	3 H
Visible transmission (%) at 10 μm film	91
Refractive index	1.64
Volume resistivity (10 <sup>16</sup> Ω·cm <sup>3</sup> )	3
Dielectric constant at 1 KHz	3
Dielectric loss at 1 KHz	0.003
Pretilt angle (°C)	2
取自 NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD	