

## 新型液晶全息材料的研究\*

张 斌 刘言军 邢中菁 徐克琚

(复旦大学光科学与工程系, 上海 200433)

**摘要** 报道了一种可记录全息的新型聚合物弥散液晶材料(HPDLC)。这种材料由于其液晶微滴直径远小于光波长,而能够记录全息,并且对入射光的透射和衍射取决于对其施加的电压,即它是电场可调制的。详细分析了 HPDLC 形成的原理,给出了材料的配方和制备,并研究了 HPDLC 的衍射效率及扫描电镜(SEM)观察下的表面形貌,与传统的聚合物弥散液晶(PDLC)进行了比较。这种新型液晶全息材料将在光通讯、信息存储等许多领域有着潜在而广泛的应用。

**关键词** 聚合物弥散液晶, 全息, 衍射效率, 表面形貌

中图分类号 TB877 文献标识码 A

### Study of the Novel Material of Holographically Polymer-dispersed Liquid Crystal

ZHANG Bin LIU Yan-jun XING Zhong-jing XU Ke-shu

(Department of Optical Science and Engineering, FuDan University, Shanghai 200433)

**Abstract** A kind of novel material of holographically polymer-dispersed liquid crystal (HPDLC) is reported. The hologram can be recorded due to the diameter of LC droplet, which is far shorter than light wavelength. Moreover, the diffraction efficiency can be modulated by the application of electric field. In this paper, the theory of HPDLC formation is analyzed in detail, the composition of the material and the way of preparation are given, and the diffraction efficiency and the morphology observed by SEM are studied. The HPDLC is compared with traditional PDLC. This material has the potential and broad application in the field of optical communication and information storing.

**Key words** polymer-dispersed liquid crystal, hologram, diffraction efficiency, morphology

## 1 引 言

聚合物弥散液晶 (polymer-dispersed liquid crystal, 简称 PDLC) 是在透明的聚合物基体内包含液晶微滴, 应用于显示技术已被广泛研究<sup>[1,2]</sup>。目前, 由传统 PDLC 发展起来的可记录全息的新型聚合物弥散液晶 (HPDLC) 材料引起了人们的极大兴趣。传统 PDLC 中的液晶滴直径为  $2\sim 5\ \mu\text{m}$ , 若采用独特配方, 使液晶滴尺寸降到  $0.1\sim 0.02\ \mu\text{m}$ , 远小于光波长, 将使其记录全息成为可能。两束相干紫光或蓝光照射注满液体配方的液晶盒, 干涉条纹将被记录。干涉极大处的聚合物主体首先聚合把液晶挤向干涉条纹的极小处, 然后液晶与聚合物相分离, 形成自由能最小的状态—液晶滴。这时在

HPDLC 平面内形成富液晶滴区与富聚合物区交替的周期性排列, 形成 Bragg 光栅。不加电场时, HPDLC 中存在周期的相位调制, 入射光以一级衍射方向出射; 施加电场时, 液晶微滴沿电场排列, 选取其寻常光折射率  $n_o$  与聚合物基体折射率  $n_p$  相匹配, 光栅消失, 成为光学质量很好的透明体, 入射光可以直接透射, 见图 1。这种材料可单步记录全息, 无需后处理, 器件制作过程简化, 并且衍射效率电场可调制, 可用于制作光纤光开关, 可编程光学互联、数字放大镜、平板显示器及动态滤波器器件。

Sutherland 等人最早对 HPDLC 进行了研究<sup>[3]</sup>。目前, 国外已用 HPDLC 实现了可开关的全息图像存储、数字调焦全息透镜和波导光互联<sup>[4]</sup>。利用它制作的体相位全息衍射效率一般可达  $60\%\sim 80\%$ , 最高报道为  $90\%$ , 噪声最高水平为  $0.3\%$ , 响应时间

\* 国家自然科学基金(60077003)资助课题。

为 25  $\mu\text{s}$ 。Digilens 公司正在研究用它制作光交换开关。而国内却少有单位使用这种材料记录全息。

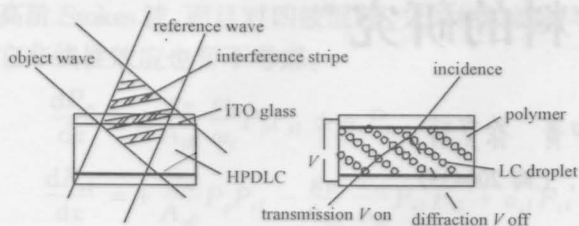


图 1 HPDLC 形成及工作原理

Fig. 1 Formation and work theory of HPDLC

本文分析了 HPDLC 形成及工作的原理,建立了激光全息记录及衍射效率测量系统,应用光聚合和相分离原理制备了 HPDLC 体全息 Bragg 光栅样片,观察到了很好的单个衍射极大,目前的衍射效率可达 61%。研究了多种单体配方下 HPDLC 样片的衍射特性,用扫描电镜(SEM)观察到了聚合物与液晶相分离的周期性的全息结构和表面形貌,并与传统的 PDLC 进行了比较。

## 2 实 验

### 2.1 材 料

预聚物液体由聚合物单体、向列相液晶、交连剂、光引发剂和协引发剂组成,并且可以根据需要添加其他成分,如表面活性剂等。选择了 5 种功能性强的单体。为减少光散射,提高衍射效率及对比度,要求液晶的折射率各向异性  $\Delta n = n_e - n_o$  足够大,选用 Merck 公司的 E63,  $\Delta n = 0.2272$ 。光引发染料为 Rose Bengal(RB),因为这种染料在 499 nm 处显示为较宽的吸收波谱,并且有一个峰值的分子消光系数,适用于氩离子( $\text{Ar}^+$ )激光器记录全息。交连剂是一种很好的溶剂可以保证粉末状的光引发染料完全溶解。将以上配方在暗室中均匀混合加热到各向同性态后,注入到由氧化铟锡(ITO)导电玻璃制作的样品盒内,盒厚由 10~17  $\mu\text{m}$  的薄膜控制。为了避免不必要的聚合反应,所配制的样品要马上进行曝光。

### 2.2 HPDLC 样片制备

HPDLC 样片制备过程是激光全息记录过程。记录装置如图 2 所示。以 476.5 nm  $\text{Ar}^+$  激光器作光源,激光束经扩束器,针孔滤波器后成为质量较好的扩束光源。经透镜变成平行光照射到 90°棱镜的顶角中心。准备好的样品盒子用折射率匹配液紧贴在棱镜的弦面上。经棱镜分开的两束光产生干涉条

纹,记录在样品盒子上。这样的光路可以保证两束光到达样品的光程差以及照射的光强基本相等。曝光光强在 10~26  $\text{mW}/\text{cm}^2$  可调,一般曝光时间为 30~120 s。激光曝光后,使用高压汞灯继续固化样品 5 min。同时还利用 He-Ne 激光器以精确的 Bragg 入射角实时监测样片的衍射效率。

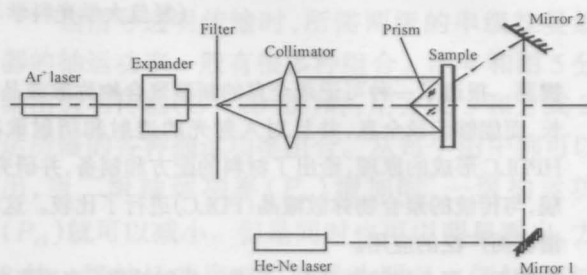


图 2 全息记录装置

Fig. 2 Experimental setup of holographic record

## 3 结果和讨论

### 3.1 衍射效率

衍射效率是 HPDLC 应用上的一个重要参数,理论上这种体全息的衍射效率可以达到 100%,但实际上只达到 60%~80%,见过的最高报道为 90%。表 1 给出了聚合物单体不同,其他成分相同的样品,在相同曝光条件下的衍射效率。可以看出不同种类的单体对 HPDLC 衍射效率的影响很大。其中 III 号单体可以得到较高的衍射效率 56%,而 IV 号单体只有 4%的衍射效率。

表 1 不同聚合物单体下的衍射效率

Table 1 Diffraction efficiency of different monomer

No.	Diffraction efficiency/%
I	40
II	50
III	56
IV	4
V	10

表 2 P/S 偏振光下的衍射效率

Table 2 DE with the P/S polarization

No.	Polarization	DE/%
II	P	55.0
	S	40.9
III	P	61.1
	S	47.8

表 2 测量了 II, III 号样品 P/S 偏振读出光的衍射效率。说明 HPDLC 样片存在偏振依赖的问题,并且 P 偏振光的衍射效率要高于 S 偏振光。实验发现,衍

射效率与配方配比、曝光条件、读出光偏振性、介质厚度、形成全息均匀性、相分离情况等许多因素有关。目前得到的最佳衍射效率为 61%。是在膜厚  $10\ \mu\text{m}$ , 单体 III 号配方, 曝光光强  $25.25\ \text{mW}/\text{cm}^2$ , 曝光时间 60 s, P 偏振读出光条件下得到的。

### 3.2 HPDLC 表面形貌

光干涉聚合引发聚合物单体与液晶分子的相分离, HPDLC 中存储的条纹间距为:  $\Delta = \lambda/2n\sin\theta = 0.54\ \mu\text{m}$ 。为了研究其相分离的情况, 利用扫描电镜来观察表面形貌。剥离样片中的导电玻璃, 将 HPDLC 薄膜在乙醇中浸泡一天以上。薄膜中的液晶分子将被去除(乙醇不溶聚合物), 原位置留下空洞。干燥后镀一层导电胶, 在 SEM 下观察。图 3 是 HPDLC 样片的表面形貌。可以清晰地看到液晶分子有规则地沿 Bragg 平面排列, 与聚合物相分离, 形成周期性的光栅。干涉条纹间隔从比例条上可知为  $0.5\ \mu\text{m}$ , 与理论计算的光栅周期完全符合。液晶微滴尺寸很小, 由图 4 的局部放大可以看出微滴尺寸小于  $200\ \text{nm}$ 。图 5 为普通 PDLC 样片的表面形貌, 液晶滴尺寸较大, 并且与聚合物呈网状包裹相结构。

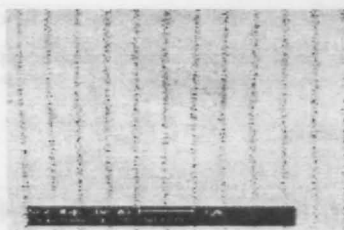


图 3 HPDLC 的表面形貌

Fig. 3 Morphology of HPDLC

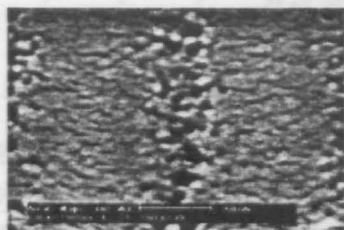


图 4 局部放大

Fig. 4 Local zoom

图 6 中的 (a)、(b)、(c) 分别是 III 号配方在三个不同曝光时间下的 HPDLC 表面形貌。其衍射效率分别为 53.3%、41%、12%。这是因为不同曝光时间下, 液晶与聚合物相分离的程度不同。图 6(a) 中 LC 与聚合物相分离较好, 基本上形成富液晶—富聚合物的结构, 所以由于 LC 与聚合物之间较高的折射率调制而有较高的衍射效率。而图 6(b)、图 6(c) 中液晶没有完全与聚合物相分离, 仍然有不少液晶

分子来不及逃逸, 而埋在聚合物区, 这样就产生了许多光散射的中心, 导致衍射效率的下降。

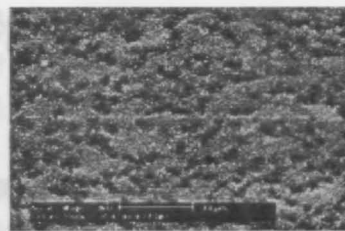
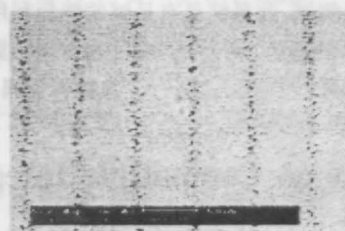
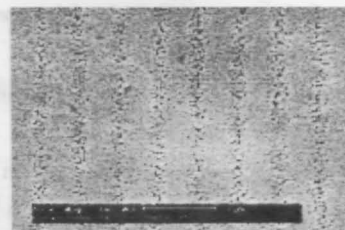


图 5 普通的 PDLC 的表面形貌

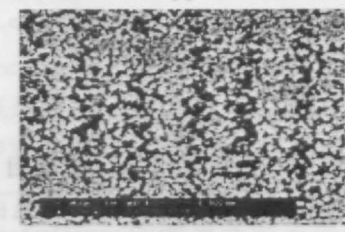
Fig. 5 Morphology of traditional PDLC



(a)



(b)



(c)

图 6 不同曝光时间下 HPDLC 表面形貌

Fig. 6 Morphology comparison under different exposure time

### 参 考 文 献

- 1 Drzaic P. S. Polymer dispersed nematic liquid crystal for large area displays and light valves. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**(6):2142~2148
- 2 Doane J. W., Gdemme, west J. L. et al.. Polymer dispersed liquid crystals for display application. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **165**:511~532
- 3 Sutherland R. L., Natarajan L. V., Tondiglia V. P.. Bragg grating in an acrylate polymer consisting of periodic polymer dispersed liquid crystal planes. *Chem. Mater.*, 1993, **5**:1533538
- 4 L. V. Natarajan, R. L. Sutherland, T. J. Bvning et al.. Holographic PDLCs for optical beam modulation, deflection, and dynamic filter applications. *Proc. SPIE*, **3292**:44~51