

文章编号: 0258-7025(2003)06-0524-05

影响聚合物分散液晶体全息光栅 衍射效率因素的分析

郑继红, 陈刚, 顾玲娟, 裘颖刚, 庄松林

(上海理工大学光学与电子信息工程学院, 上海 200093)

摘要 介绍了全息聚合物分散液晶(H-PDLC)体全息光栅形成机理。从理论上分析了衍射效率、折射率调制幅度以及散射对衍射特性的影响。通过实验研究了聚合物分散液晶(PDLC)微观结构及PDLC材料配方、曝光时间、空间频率、膜层厚度以及外加电压等影响H-PDLC光栅衍射效率的主要原因。实验研究表明,材料配方是影响最大的因素。较小的膜层厚度、较小的光束夹角和较短的曝光聚合固化时间有利于衍射效率的提高。在光束夹角为 17° , PDLC膜厚为 $10\ \mu\text{m}$, $441.6\ \text{nm}$ 激光功率 $50\ \text{mW}$, 曝光时间约 $30\ \text{s}$ 的情况下, 利用改进的PDLC配方制作了衍射效率为 90% 的体全息光栅。

关键词 信息光学; 聚合物分散液晶; 体全息光栅; 衍射效率; 电控光栅

中图分类号 O 438.1 **文献标识码** A

Analysis of the Major Factors Affecting the Efficiency of H-PDLC Volume Grating

ZHENG Ji-hong, CHEN Gang, GU Ling-juan, QIU Ying-gang, ZHUANG Song-lin
(College of Optics and Electronics, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract In this paper, the mechanism and the basic theory of producing holographic volume grating within the polymer dispersed liquid crystal film are expounded. Some experiments were conducted to investigate the micro-structure of the H-PDLC grating, major factors impacting the diffraction efficiency of grating, such as different recipes of PDLC, the degree of two laser beams, thickness of film, exposing time of PDLC cells and the applied voltage. As a result, it is found that the most significant affecting factor is the recipe of PDLC. With the same recipe, shorter cure time, comparative smaller degree of two laser beams and thinner PDLC film give rise to higher diffraction efficiency. Finally, using 17° degree of two laser beams, $10\ \mu\text{m}$ of PDLC film thickness, $50\ \text{mW}$ power of laser with the wavelength of $441.6\ \text{nm}$ and exposing time about $30\ \text{seconds}$, the efficiency of about 90% of the H-PDLC volume grating is obtained.

Key words information optics; polymer dispersed liquid crystal (PDLC); holographic volume grating; diffraction efficiency; electrical switchable grating

1 引言

用于全息的聚合物分散液晶(H-PDLC)是一种新的光学材料,由微滴状的液晶分散在聚合物基体中形成,可用激光全息的方法在诱导预聚物聚合和

液晶微滴相分离的同时形成条形的全息光栅结构。由于液晶微滴的指向矢方向受到电场的调控, H-PDLC光栅具有电控开关的特性。在不加电压时, H-PDLC光栅象普通衍射光栅一样,使入射光前进方向发生偏折。在一定强度电场作用下,向列液晶

收稿日期: 2002-03-07; 收到修改稿日期: 2002-05-09

基金项目: 上海市光科技项目资助(项目编号: c-23)。

作者简介: 郑继红(1975—), 女, 上海理工大学光学与电子信息工程学院博士研究生, 主要从事聚合物分散液晶材料及其在光通信器件的应用研究。E-mail: jihongzheng2002@yahoo.com.cn 或 jihongzheng@citiz.net

的指向矢呈现光学各向同性,使得液晶微滴的有效折射率与周围基质折射率相匹配,H-PDLC 光栅的衍射消失,入射光沿原方向射出。因此,全息聚合物分散液晶光栅在电场的调控之下,可实现光栅衍射特性的连续变化。据有关材料报道^[1],美国国家航空和宇宙航行局(NASA)军事机构及意大利 LOA (Laboratorio di Ottica Applicata, 英文名称是 Applied Optics Laboratory)等实验室都在研制基于 H-PDLC 材料的高效电控衍射光栅、可调谐光衰减器和过滤器等光学器件。这些新型的光学器件在遥感、光纤光开关、无损探伤、反射显示等方面有着广阔的应用前景和巨大的潜在生产力。然而,基于 H-PDLC 光学器件的研制首先必须研制具有高衍射效率和宽调控范围的光栅。

2 理论分析

2.1 形成原理

H-PDLC 全息光栅用光学全息的方法制作而成。首先,液晶和预聚物的各向同性液体被置于导电玻璃片(ITO)之间,厚度控制在 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 之间,置于体全息光路中,两相干激光束照射液晶盒,形成干涉条纹,在亮条纹处引发了聚合过程,在暗条纹处,液晶分子不断相分离扩散并形成液晶微滴条。由于液晶条与聚合物基质两者的折射率之间存在着差值,形成明显的体全息光栅。在没有电压作用下,特定波长的光线由于衍射被反射或者透过液晶盒传输。当电压加在 ITO 导电膜层上时,穿过液晶盒产生电场,液晶微滴指向矢逐渐统一到沿电场方向,液晶盒透明,光线直接通过,其形成原理如图 1 所示。

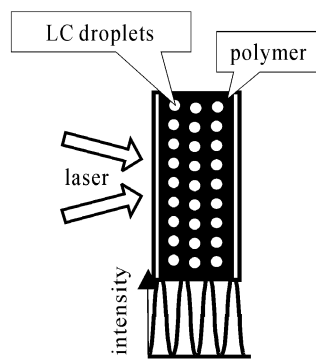


图 1 H-PDLC 光栅的形成原理

Fig. 1 Principle of forming holography grating in PDLC

2.2 衍射效率分析

理论分析^[2]表明,对于 H-PDLC 体光栅截面折

射率可以用傅里叶级数的形式表示

$$n(z) = \sum_{l=0}^{\infty} n_l \cos l \vec{K} z \quad (1)$$

其中 n_l 为第 l 级傅里叶振幅, \vec{K} 为光栅矢量。忽略二级及其以上的高级次,可得到正弦光栅折射率调制函数

$$n(z) = n_0 + n_1 \cos \vec{K} z \quad (2)$$

其中, n_0 为介质的平均折射率, n_1 为折射率调制幅度。根据耦合波理论的推导,聚合物分散液晶(PDLC)光栅在制作中,在介质中形成的干涉条纹面平分两光束之间的夹角,并且采用原光路再现,光栅的衍射效率公式可简化为^[3]

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi n_1 \delta}{\lambda \cos \theta_b} \right) \quad (3)$$

这里, δ 为 PDLC 膜的厚度, θ_b 为激光光束与光栅干涉条纹面方向的夹角, λ 为激光的波长。由此可见, H-PDLC 体光栅的衍射效率主要受折射率调制幅度 n_1 以及 θ_b , 光栅的空间频率和 δ , PDLC 膜层厚度的影响。

按照体全息理论,只要记录介质的厚度 δ 足够大,即使折射率差很小也能实现衍射效率达到 100%。但是, H-PDLC 材料不同于一般的全息记录介质, PDLC 膜太厚,需要更长的固化聚合时间,析出的液晶微滴的尺寸更大,形状不规则,从而影响折射率调制幅度,同时会影响光栅的电控开关特性。因此,折射率调制幅度 n_1 是影响光栅衍射效率的最重要参数。

2.3 折射率调制幅度分析

H-PDLC 光栅折射率调制幅度 n_1 ^[4] 可以用下式表达

$$n_1 = (2f_c/\pi)(n_{LC} - n_p) \sin \alpha \quad (4)$$

其中 f_c 为相分离液晶微滴占液晶条总体积的百分比, n_p 为聚合物折射率, α 为每个光栅周期中液晶微滴条占的体积比, n_{LC} 为液晶微滴的有效折射率,是液晶折射率和液晶极轴分布较为复杂的函数关系,并且依赖于偏振特性。光栅的折射率调制深度主要由液晶双折射 $\Delta n = n_e - n_o$, 析出液晶微滴占光栅暗纹体积百分比 f_c , 光栅暗条纹占光栅周期宽度的百分比 α 以及液晶微滴的对称轴方向等因素共同决定。改变其中任意一个因素都可以进行折射率调制深度的优化。当 $f_c = 1$ 和 $\alpha = 0.5$ 时,也就是液晶占满整个暗条纹,并且暗条纹宽度正好占整个光栅周期的一半时,可得到折射率调制深度的极大值, $n_1 \approx 0.64 \Delta n$ 。液晶双折射由所选用的液晶品种决定,液晶微滴在暗条纹中所占的体积百分比以及暗条纹

占光栅周期的宽度比与材料的聚合过程和相分离结构有关,同时与曝光光路的调节也有一定的关系。

2.4 散射对衍射特性的影响

在全息过程中,H-PDLC 光栅散射的产生主要由于所析出的单个液晶微滴各自处于互不相干的位置上,处于某一光栅周期中的某单个液晶微滴不可能在其他周期的相应位置上找到对应的液晶微滴,这样光线经过不同的光栅周期衍射面时不断地产生位相各不相同的散射光,在宏观上就表现为在布拉格衍射光的周围存在很模糊的散射背景,削弱了衍射光的强度。散射取决于液晶微滴的尺寸,属于瑞利-琴斯散射。此外引起散射损耗的重要因素是折射率不匹配以及在全息记录过程中记录激光被重复反射引起的^[5]。

当相分离液晶微滴占暗条纹总体积的百分比 f_c 达到最大 f_{\max} 时,即每个液晶微滴都处于相干的刚性栅格位置时,散射波消失,此时衍射效率达到最大。当 f_c 为 0 时,散射和衍射同时消失,光栅不复存在。对于某些 f_c 值,衍射效率可以通过增大液晶微滴条占光栅周期的体积比 α 来提高。这样液晶微滴有更大的空间偏离严格的栅格位置,因此散射效率也有所增强。如果增加 PDLC 配方中的液晶含量,会导致微滴在暗条纹中的体积比 f_c 增大,同时引起液晶微滴尺寸的增大,但可以通过控制相分离过程和固化聚合机制控制微滴尺寸,提高光栅的衍射效率。

总之,从原理上说,制作 100% 衍射效率的 H-PDLC 光栅需要出现极限情况,即产生等体积的液晶微滴条纹和聚合物条纹的完全相分离,同时还要满足折射率调制幅度、膜厚与空间频率之间的匹配关系。实验中,只能依靠改善 PDLC 的配方,控制合适的激光夹角和 PDLC 膜层厚度,以及一些外界条件,如温度、湿度、曝光时间、全息光路的调节等因素探索 H-PDLC 光栅的衍射特性。

3 实验研究

3.1 实验过程

由于 PDLC 配方对于光十分敏感,相分离对于温度比较敏感,因此通常整个实验过程需要在恒温暗室中进行,制作的样品需要避光保存才能保证效果的稳定性。

配制 PDLC,首先在烧杯中放入预聚物(在常温下折射率 n_p 为 1.49),向列相液晶(其寻常折射率 n_o 为 1.50,非寻常折射率 n_e 为 1.71),二者以一定的质

量比混合,再加入占总量 2% 左右的光引导剂。光引导剂包含光敏剂、谐同引发剂和光学性能改善剂等三种不同成分。光敏剂能够吸收特定波长激光的能量,产生大量的自由激活粒子,这些自由激活粒子与协同引发剂共同作用,促进聚合物发生聚合反应,并诱发液晶微滴的相分离过程。光学性能改善剂能够控制聚合物的聚合程度,从而改善光栅的光学性能。将混合物加热至液晶清亮点,充分搅拌使之均匀混合,然后冷却至室温,用超声波乳化仪乳化,再夹在镀有 ITO 导电层的玻璃片之间,刀刃法控制膜层厚度在 10~20 μm 之间。将制作完成的 PDLC 液晶盒置于体全息干涉光路曝光。体全息光路直接由两束光强相等、光程差为零的波长为 441.6 nm 的氩镭激光干涉形成。每束激光的强度约为 6 mW/cm^2 ,曝光时间随 PDLC 配方而变,通常在 0.5~5 min 之间。

实验过程中,通过改变 PDLC 的配方、调节空间频率、控制膜层厚度和曝光时间来研究光栅衍射效率的改变。并且研究了 H-PDLC 光栅显微结构以及交流电压对于光栅衍射特性的作用。

3.2 PDLC 微观相分离结构对衍射的影响

PDLC 的微观结构对 PDLC 光栅的衍射特性产生很大的影响。全息制作的 H-PDLC 体光栅的微观结构如图 2 所示,衍射效率高的地方微观条纹清晰,液晶微滴的直径尺寸可以达到 500 nm 以下。液晶微滴尺寸越大则散射越严重,条纹出现断续不清晰的地方则衍射效率较低。在实际的相分离过程中,析出液晶微滴尺寸存在极限,如果相干激光干涉条纹宽度小于微滴的最小直径,则不可能形成全息光栅。析出的液晶微滴尺寸与 PDLC 的配方有密切的关系,有研究报道^[2],如果改变预聚物中各种化学成分的含量可以改变显微结构,达到减小散射、改善衍射特性的目的。实验研究表明,改变共同引发剂以及有效的聚合物单体,在其他条件相同的

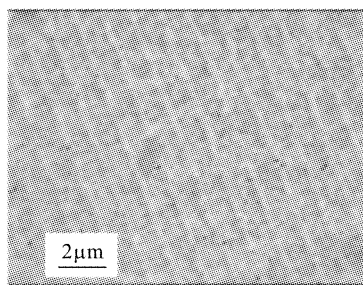


图 2 H-PDLC 光栅的显微结构

Fig. 2 Microstructure of the H-PDLC grating

情况下对液晶微滴的尺寸和形状产生巨大的影响。

3.3 PDLC 的配方是影响折射率差 n_1 的主要因素

折射率调制幅度是决定位相光栅衍射效率的最重要因素。PDLC 光栅中聚合物的折射率是一定的,液晶具有双折射性质,液晶微滴条的有效折射率一般在其寻常折射率和非常折射率之间,为了提高衍射效率一般取 Δn 比较大的液晶。液晶在 PDLC 中的含量会影响光栅的显微结构和条纹的折射率差。此外,PDLC 中的光敏剂配方及其占总质量的百分比对衍射效率产生显著影响。

图 3 记录了液晶含量占材料总质量分别为 60%,50%和 40%的 PDLC 在外界条件相同时光栅形成过程中记录的衍射效率。实验表明,在一定范围内,液晶含量高的材料所形成的光栅衍射效率也较高。虽然液晶含量高会延长固化时间,更容易产生散射,只要控制好曝光过程能产生更高的衍射效率,这一点和原理分析相吻合。

表 1 研究了光敏剂含量占 1%,2%和 3%的材

料在不同曝光角度形成的光栅衍射效率及折射率差的比较。实验表明,光敏剂的成分以及在材料总质量中的含量对衍射效率的影响非常大。对于不同的曝光波长和预聚物,必须选择合适的光敏剂成分和含量才能得到较高的衍射效率。光束夹角对衍射效率的影响相对较小。

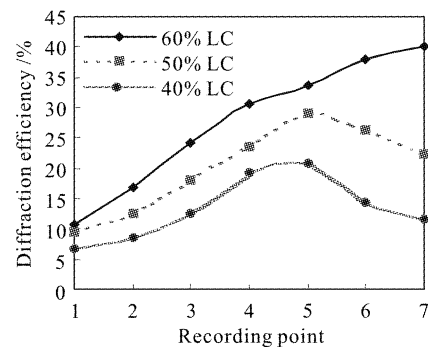


图 3 液晶含量对衍射效率的影响

Fig. 3 Influence of the content of liquid crystal on the diffraction efficiency

表 1 光敏剂含量对衍射效率的影响

Table 1 Influence on the diffraction efficiency by the content of primary photoinitiators

Angle of laser beams		16.4°	17.8°	19.2°
Recipes				
Spatial frequency		646 line/mm	701 line/mm	755 line/mm
1%	Diffraction efficiency	12.0%	11.5%	9.9%
	Index modulation n_1	0.0049	0.0048	0.0044
2%	Diffraction efficiency	75.6%	72.5%	67.8%
	Index modulation n_1	0.0147	0.0141	0.0134
3%	Diffraction efficiency	65.1%	60.3%	55.0%
	Index modulation n_1	0.0131	0.0123	0.0116

3.4 曝光时间与衍射效率

不同的 PDLC 配方产生衍射光栅效应的曝光时间不同,一般在几十秒到几分钟之间。对于光引导 PDLC 相分离过程,曝光时间越短,相分离产生的液晶微滴尺寸就越小^[6],也更有利于形成空间频率较高和衍射效率较高的光栅。实验过程中,开始运用的光敏剂效果不理想,形成 H-PDLC 光栅的曝光时间在 10 min 以上,效率也不超过 40%,改进后的光敏剂能将曝光时间缩短到 30 s,衍射效率提高到 70%~90%。

对于每一次光栅形成过程,衍射效率随曝光时间呈现先上升后下降的趋势,一般上升的梯度比下降的快,如图 4 所示。这主要反映了曝光时间对位相调制深度的影响。从微观分析,这是因为在光能

的作用下,聚合物不断聚合,液晶微滴不断析出,并排列成条,折射率之差逐渐增大,衍射效率不断提高,随着液晶微滴的增多,液晶条形状逐渐不规则,并逐渐扩散到聚合物条纹的范围,条纹间折射率差又有所减少,衍射效率也随之下降。因此,实验中不容易控制好曝光时间以获得最好的衍射效率。

3.5 较小的 PDLC 膜厚及光束夹角有利于衍射效率的提高

实验时,制作 10 μm 和 20 μm 的液晶盒,在相同的条件下曝光,实验结果显示,10 μm 的液晶盒先产生衍射现象,且衍射效率更高,如图 5 所示。分析原因,虽然按照体全息理论,介质厚度越大,衍射波相干叠加的次数就越多,衍射效率越高。对于 PDLC 材料,超过一定的膜厚范围,对相分离微观结

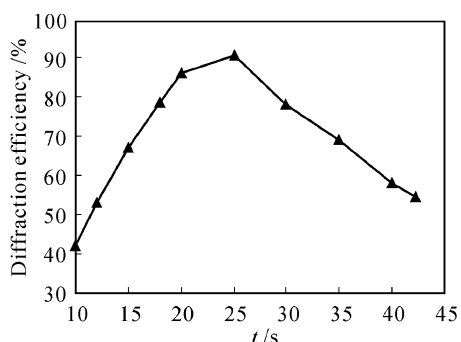
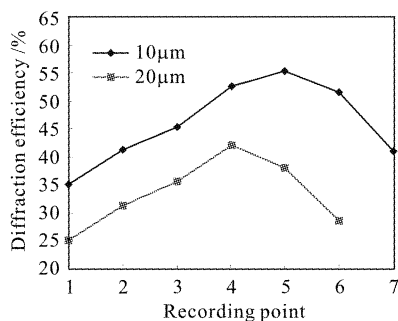


图 4 曝光时间与衍射效率的关系

Fig. 4 Experiment of diffraction efficiency of PDLC grating depending on the different exposure time

图 5 厚度分别为 10 μm 和 20 μm 的光栅衍射效率比较
Fig. 5 Compare of the volume gratings with thickness of 10 μm and 20 μm

构产生很大的影响,使液晶微滴析出时间更长,尺寸更大,散射更严重,折射率调制幅度更小,反而降低衍射效率。

光栅的空间频率由曝光光路中的两激光束夹角决定。实验表明,光束夹角对于衍射效率的影响不十分明显。控制相同的 PDLC 膜厚,在体全息范围内,夹角相对较小时,布拉格光栅的衍射效率会更高,如表 1 所示。空间频率相对较低时,对于液晶微滴的尺寸要求降低,更有利于相分离微观结构,产生更高的衍射效率。

3.6 外加电压对 H-PDLC 光栅衍射效率的影响

将制作好的 H-PDLC 体全息光栅施加频率为 1.2 kHz,从 0 逐渐升到最高 23 V 的方波交流电压,观察并测量正一级衍射光和透射光的能量,换算成衍射效率,并描绘成曲线,如图 6 所示。实验表明,不同的 H-PDLC 体光栅,产生电控效果的阈值电压及电压作用范围与光栅的厚度有明显的关系,通常施加的电压为 5 V/ μm 。观测光栅的衍射效率,开始时小幅度上升,然后出现明显的下降,其中出现了一段线性区域,很多的光学器件均可以利用

该段作为工作区域。目前情况下,H-PDLC 体光栅的作用阈值电压在 5 V 左右,在一定的电压范围内,透射光强随着电压的增大呈现增大的趋势,而衍射光强度正好下降。计算透射光的衰减范围在 7 dB 左右。如果进一步提高光栅的衍射效率,改进液晶和聚合物折射率的匹配状况,同时提高驱动电压,衰减范围还会增大。

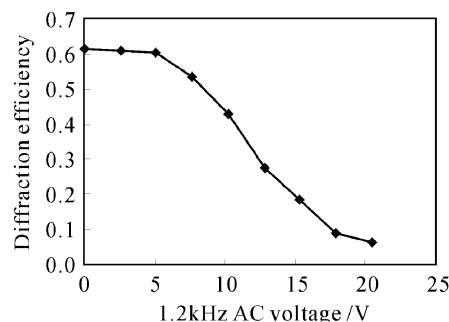


图 6 外加交流电压对衍射效率的影响

Fig. 6 Influence of the applied AC voltage on the diffraction efficiency

3.7 外部因素的影响

影响 PDLC 全息光栅衍射效率的因素很多,除 PDLC 的配方、曝光时间、空间频率和膜层厚度以及电压是影响光栅衍射效率的主要因素之外,激光功率、固化聚合温度^[6]、空气湿度、制作样品过程中的厚度控制误差以及在全息光路调节中的光强比、光程差、夹角的误差等外部因素都能够对 H-PDLC 光栅的衍射特性产生一定的影响。

参 考 文 献

- 1 L. Domash, G. Crawford, A. Ashmead *et al.*. Holographic PDLC for Photonic Applications [C]. *SPIE*, 2000, **4107**:46~58
- 2 Adam K. Fontechio, Christopher C. Bowely, Gregory P. Crawford. Improvement in holographically-formed polymer dispersed liquid crystal performance through acrylated monomer functionality studies [C]. *SPIE*, 1999, **3800**:36~40
- 3 Yu Meiwen. Optical Holography and Information Process [M]. Beijing: National Defense Industry Publishing House, 1984. 78~90
- 4 R. L. Sutherland, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia *et al.*. Holographic PDLCs for spatial light intensity modulation [C]. *SPIE*, 1999, **3633**:226~233
- 5 Richard L. Sutherland, Lalgudi V. Natarajan, Vincent P. Tondiglia *et al.*. Relation of electro-optical characteristics to materials properties and morphology in polymer-dispersed liquid crystal holographic gratings [C]. *SPIE*, 1997, **3010**:142~149
- 6 Paul S. Drzaic. Liquid Crystal Dispersions [M]. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1995. 12. 11~92