三色激发聚合物分散液晶体光栅的制备及应用

高 辉1 郑继红1 王康妮1 陆飞跃1 王青青1 高 正1 张 晨2 庄松林1

¹上海理工大学光电信息与计算机工程学院教育部光学仪器与系统工程研究中心,上海市现代光学系统重点实验室,上海 200093 ²上海罗曼照明科技股份有限公司,上海 200082

摘要 报道了一种针对红绿蓝三原色激光同时敏感的电控全息聚合物分散液晶光栅(H-PDLC)的制备及其特性研究。通过在预聚物液晶体系中同时加入两组不同的光引发剂和协引发剂,孟加拉红与N-苯基甘氨酸、亚甲基蓝与对甲基苯磺酸水合物,以及纳米银颗粒,实现单片样品三波段激光(632.8、532、441.6 nm)激发写入的体全息光栅。 实验测量和研究了该液晶光栅的衍射效率和电光特性。此外,通过显示图像的三原色衍射实现裸眼立体显示中左 眼和右眼的图像分束功能。实验结果表明,三色聚合物分散液晶体光栅在红绿蓝三个波段均具有较高的衍射效率 和良好的电控开关特性,在裸眼立体显示及相关领域有良好的应用前景。 关键词 材料;聚合物分散液晶;体光栅;电控全息器件;裸眼立体显示

大键问 材料;家盲初刀取被皕; 怦儿枥; 电拴主总备件; 糅眼立体;

中图分类号 0438 文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0306002

Fabrication and Application of a Tri-Color Excited Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal Volume Gratings

Gao Hui¹ Zheng Jihong¹ Wang Kangni¹ Lu Feiyue¹ Wang Qingqing¹ Gao Zheng¹ Zhang Chen² Zhuang Songlin¹

¹Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Engineering Research Center of Optical Instrument and System of the Ministry of Education, School of Optical–Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

²Shanghai Luoman Lighting Technologies Inc., Shanghai 200082, China

Abstract Fabrication and characteristic research of electrically controlled holographic polymer dispersed liquid crystal (H–PDLC) gratings which are simultaneously sensitive to red, green and blue laser beams are reported. Two different systems with photoinitiator and coinitiator, rose Bengal and N–phenylglycine, methylene blue and p–toluenesulfonic acid, as well as silver nanoparticles are employed in pre–polymer and liquid crystal mixture to record volume gratings formed under three laser beams (632.8, 532, 441.6 nm). The diffraction efficiency and electro–optical characteristics of the gratings are experimentally measured and studied. In addition, diffraction of the three primary colors is used to display image to demonstrate the image splitter function of left and right eyes for autostereoscopic display. The experimental results show that the tri–color excited gratings have high diffraction efficiency and good

electro-optical characteristics under red, green and blue laser beams, and they have potential application prospect in autostereoscopic display and some other related fields.

Key words materials; polymer dispersed liquid crystal; volume grating; electrically controlled holographic device; autostereoscopic display

OCIS codes 160.3710; 050.7330; 090.2890; 120.2040

收稿日期: 2015-10-13; 收到修改稿日期: 2015-11-05

基金项目:上海市教育委员会科研创新项目(14ZZ138)、上海市重点学科项目第三期(S30502)、上海罗曼照明科技股份有限 公司联合研发项目

作者简介:高 辉(1991—),男,硕士研究生,主要从事多波长敏感聚合物分散液晶材料及其应用等方面的研究。

E-mail: galvin1991@outlook.com

导师简介:郑继红(1975—),女,博士,教授,主要从事聚合物分散液晶材料及电光器件、信息光学等方面的研究。 E-mail: jihongzheng@sina.com(通信联系人) 1 引 言

全息聚合物分散液晶(H-PDLC)是一种新型光电信息材料及器件,近年来被广泛研究^[1-2]。制备 PDLC 的 方法有很多种,其中最常用、也是本实验所采用的方法为聚合相分离法(PISP)。该方法将 PDLC 置于由激光 激发的干涉场中,材料中的液晶和聚合物单体随即发生相分离,形成与干涉亮暗条纹相对应的富聚合物区 和富液晶区,这两个区域呈正弦周期性分布。曝光前,聚合物基体内分散分布着众多微米量级的液晶微滴, 发生相分离后,众多液晶小微滴的光轴处于自由取向状态。因此,富液晶区的折射率与富聚合物区的折射 率不匹配,具备光栅性质。液滴从成核到被聚合物固化所用的时间直接决定了液滴的尺寸和形貌,因此,可 以通过控制聚合的速度来得到所需液滴的尺寸和形貌^[3]。光固化的光强会大大影响聚合速度。所以,当充 满预聚物的样品盒被两束相干光产生的干涉条纹照射时,在亮条纹处大量单体发生聚合反应,随之将液晶 挤向暗条纹处,亮条纹处的单体在聚合反应中被大量消耗,暗条纹处的单体则不断地向亮条纹处扩散和补 充。最终,样品盒中会形成对应于亮条纹区域的富聚合物区和对应于暗条纹区域的富液晶区,从而形成了 H-PDLC 光栅结构^[4-5]。H-PDLC 光栅的衍射特性可以通过添加电场来进行调节。不加电压时,光栅将偏折 入射光的前进方向,而在一定强度的电场作用下,向列液晶分子将会发生一定程度的旋转,其指向矢趋向于与 电场方向重合,使得液晶微滴的有效折射率与聚合物基质呈相互匹配的趋势,从而使光栅的衍射现象减弱;随 着电场强度的增加,衍射现象越来越弱直至消失,入射光不再发生偏折,沿原方向射出^[6]。电控H-PDLC技术 在变焦透镜、光子晶体、电光滤波器、显示系统、分布反馈激光器等领域都具有很好的应用前景^[7-10]。

目前 H-PDLC 光栅的制备多用紫外线和可见光,包括蓝光、绿光等,均采用单波长曝光。引发剂体系对 曝光激光的波长起着决定作用。另外,引发剂种类与浓度对激光照射强度、时间、H-PDLC 光栅的特性起着 重要的作用。普通 H-PDLC 光栅制作材料仅包含一组引发剂体系,需要特定波长的激光引发预聚物与液晶 体系的两相分离过程^[11-12]。为了使材料在很宽的波段内具有敏感性,尤其是对波长为632.8 nm 的激光(由 He-Ne 激光器产生)、波长为532 nm 的激光(由 Verdi 激光器产生)、波长为441.6 nm 的激光(由 He-Cd 激光器产 生)具有较好的敏感性,本文在 PDLC 材料中同时使用两组引发剂体系:孟加拉红(RB)与 N-苯基甘氨酸 (NPG)、亚甲基蓝(MB)与对甲基苯磺酸水合物(PTSAM),其中光引发剂 RB 与协引发剂 NPG 的组合体系使得实 验所配置的 PDLC 材料对波长为532 nm 的激光光束较为敏感,而 MB 和 PTSAM 组合的光引发剂与协引发剂 体系可以使 PDLC 更易在632.8 nm 激光光束的照射下发生聚合反应。在实验过程中同时调节各材料的浓度 比,以优化光栅的衍射特性和电控效果。

近年来,随着立体显示技术的逐渐发展和完善,全息衍射电光器件逐渐成为立体显示不可或缺的一部 分。传统的立体显示方法有两种,狭缝式视差光栅式和微柱面透镜阵列式。然而前者存在功率、散热和成 本等一系列问题,后者对工艺和设备的要求非常高^[13-15]。因此,本文提出将H-PDLC体光栅与立体显示相结 合,制备了在三种波长下全息曝光形成的H-PDLC光栅,并利用该材料独特的光敏感特性,在同一液晶盒中 集中制备了不同波长激光曝光的斜光栅,分别对应左右眼像素,将该组合光栅与贴有滤色片的图案相贴合, 利用斜光栅的强+1级衍射光,实现了立体显示中的左眼和右眼图像分束功能^[16-18]。该方法利用PDLC材料对 三原色光敏感的优点,在不改变干涉光曝光角度的情况下,仅通过变换曝光光源就能实现无色差的光栅图 像分束功能。

2 三色激发 H-PDLC 体光栅的制备

在实验中,先将质量分数为0.15%的光引发剂RB(Aldrich公司)、0.15%的光引发剂MB(阿拉丁试剂公司)、0.4%的协引发剂NPG(Aldrich公司)、0.4%的协引发剂PTSAM(阿拉丁试剂公司)、10%的交联剂N-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP,Aldrich公司)、10%的表面活化剂S-271(Chemistry公司)、0.05%的纳米银颗粒(直径50 nm,北京纳辰科技)、43.85%的丙烯酸单体EB8301(UCB公司)、35%的向列液晶(99.9%TEB50+0.1%CB15的混合液晶,n。=1.50,n。=1.71,清华亚王液晶公司)的混合物,在避光条件下用超声乳化仪混合加热均匀,在暗室中静置24~48 h,即可制得所需的纳米银掺杂PDLC材料。

结合裸眼显示的考虑,设计三原色激发聚合物分散液晶体光栅的空间频率,利用全息干涉曝光方法,制

备 H-PDLC 体光栅样品。所用的实验光路如图 1(a)所示, He-Ne 632.8 nm 激光光源、Verdi 532 nm 激光光源 和 He-Cd 441.6 nm 激光光源经分光棱镜(BS)后光路重合,通过小孔滤波器(SF)和准直透镜(FL)进行扩束后得 到一束平行光,光束透过掩模板后,再经过分光棱镜分成两束,其中一束平行光经反射镜反射后,入射到曝 光样品表面,另一束平行光直接入射到曝光样品表面。两束光的夹角θ=8°,其值为人眼看明视距离物体时 左右眼视线的半角度。保持室温为25 ℃~30 ℃。曝光时,先进行红光光栅的曝光,完成后调节放置在移动 平台上的曝光样品,改变至下一个激光曝光的位置,依次进行绿光光栅、蓝光光栅的曝光。最终在液晶盒上 得到所需的 H-PDLC 体光栅,其分布如图 1(b)所示。



图 1 (a) 制作 H-PDLC 光栅的全息光路图; (b) H-PDLC 光栅分布 Fig.1 (a) Holographic optical path of H-PDLC grating fabrication; (b) distribution of H-PDLC gratings

3 三色激发H-PDLC体光栅的特性测试

三色激光曝光光栅的原子力显微(AFM)图像如图2所示,图2(a)~(c)分别为632.8、532、441.6 nm 波长的激 光曝光后形成的H-PDLC光栅。根据图1(a)所示的光栅制备光路图,在曝光角度相同的条件下,仅通过切换 光源便可在同一个液晶盒中制备三个具有不同周期的体全息光栅。



图 2 三色激光曝光光栅的原子力显微图像。(a) 632.8 nm; (b) 532 nm; (c) 441.6 nm Fig.2 AFM images of three color laser exposure gratings. (a) 632.8 nm; (b) 532 nm; (c) 441.6 nm 为了研究 H-PDLC 体光栅的特性,主要进行了以下两方面的实验测量:1) H-PDLC 体光栅实时 1 级衍射 效率;2) H-PDLC 体光栅电光特性。

3.1 H-PDLC体光栅实时1级衍射效率的测量

为了探测该光栅的衍射效率随时间的变化关系,需要制备两束干涉光对称入射的全息布拉格光栅。在 红(632.8 nm)、绿(532 nm)、蓝(441.6 nm)三种激光曝光过程中,用一束波长为532 nm的激光,以布拉格角度入 射到正在制备的光栅上,探测其0级透射光和+1级衍射光的光强,每隔一定时间(红光间隔1 min,绿光间隔 10 s,蓝光间隔2 min)测量一次0级光与+1级光的光强,并计算出光栅的衍射效率。实验所用探测激光光束 直径非常小,另外为避免较强的探测光束对光栅的制备造成影响,将探测激光功率衰减到2 mW 以下,综合 来看光栅的写入受到探测激光的影响较小。入射激光经过正在制备的光栅样品后将产生一定程度的衍射, 出现透射光以及多级衍射光。由于除了+1级外的其他级次衍射光的光强极其微弱,可以忽略,所以实验中 只需探测+1级衍射光的光强和0级透射光的光强。

H-PDLC体光栅1级衍射效率的计算公式为

$$\xi = \frac{I_1}{I_0 + I_1} \times 100\% , \qquad (1)$$

式中L。和L分别表示波长为532 nm的激光在H-PDLC体光栅上产生的0级透射光强和+1级衍射光强。实验中的1级衍射效率并未考虑材料对激光的散射和吸收损耗,也未考虑其他衍射级次的能量损耗。红光、绿光、蓝光三色激发光栅各自的实时衍射效率如图3所示。



图3 红光、绿光、蓝光三色激发光栅的实时衍射效率图

Fig.3 Real-time diffraction efficiency of the gratings excited by red, green and blue light

由图 3 可知, 三种激光曝光时, 光栅的衍射效率开始均大致与时间成线性关系上升, 一段时间(红光曝光约 17 min, 绿光曝光约 100 s, 蓝光曝光约 20 min)之后, 三种光栅的衍射效率均不再随时间的增加而上升, 分别稳定在 58%、78%、33% 左右。

3.2 H-PDLC体光栅电光特性的测量

光栅电光特性测量系统如图4所示,光栅样品制备完成后,用一束波长为633 nm的激光以布拉格角度 入射在光栅样品上,同时在制备的光栅样品ITO导电膜的两端加上可变电压,从0开始逐渐增大电压,依次 测量不同电压下光栅的透射光光强和+1级衍射光的光强,计算并绘图得到光栅的衍射效率值随电压变化的 曲线。红光、绿光、蓝光三色激发光栅各自的电光特性曲线如图5所示。



图4 电光特性测量光路图

Fig.4 Schematic of electro-optical characteristic measurement



图5 红光、绿光、蓝光三色激发光栅的电光特性图

阈值驱动电压的定义为:当光栅的衍射效率下降到施加电压为0时测得衍射效率的90%时所对应的施 加电压。液晶盒的厚度为20μm。计算可得绿光光栅的驱动电压约为2.75 V/μm,蓝光光栅和红光光栅的驱 动电压约为2.85 V/μm。

4 三色激发H-PDLC体光栅在立体显示方面的应用

为了实现立体显示,需要将左右图像像素分别对应传送到左右眼,形成视差,从而产生立体感。本文方 法制备出的H-PDLC光栅可运用于裸眼立体显示技术中,可以避免由于再现波长和写入波长的不同而造成 的衍射角度的移动和衍射效率的下降。上文中制备的三色光栅均为衍射方向向右的右眼光栅,同理可以对 光路进行调整,在同一个液晶盒上制备出三原色像素的左眼光栅。左右眼6条光栅即为1个像素单元,实现 该像素的立体显示。

利用如图 6(a)所示的光路图,右眼光栅曝光完成后,将 360°旋转台旋转 90°,进行左眼光栅曝光。液晶盒 上得到左右两组不同衍射方向的 H-PDLC 体光栅,其光栅分布如图 6(b)所示。

H-PDLC体光栅实现立体显示图像分束原理如图 6(c)所示:He-Ne 632.8 nm激光光源、Verdi 532 nm激 光光源和 He-Cd 441.6 nm激光光源经过分光棱镜后光路重合,通过小孔滤波器和准直透镜进行扩束,透过 贴有红、绿、蓝滤色片的分束图样和 H-PDLC体光栅,到达接收屏,接收屏为人眼所在位置,距离光栅 25 cm, 人眼瞳孔距离为7 cm。



图 6 (a) 制作 H-PDLC 光栅的全息光路图; (b) H-PDLC 光栅分布; (c) 分束原理

Fig.6 (a) Holographic optical path of H-PDLC grating fabrication; (b) distribution of H-PDLC gratings; (c) beam-splitting principle 分束图样如图 7(a)所示,从左至右依次对应于右眼蓝、绿、红光栅和左眼蓝、绿、红光栅重合。显示效果如 图 7(b)所示,图像中间能量最高处为透射光,左边较亮的半环为三个左眼分束光栅的+1级衍射光,右边较亮的 半环为三个右眼分束光栅的+1级衍射光。由此可以看出,位于分束图样右侧和左侧的半环经过全息彩色光栅 后以同样的角度分别向左右眼方向进行分束,被人的左眼和右眼接收后,存在差异的两图像之间可以形成视 差,从而产生立体感。因此,三色激发H-PDLC体光栅左右分束的思路为实现立体显示提供了新的方法。

Fig.5 Electro-optical characteristics of the gratings excited by red, green and blue light



图 7 (a) 分束图样; (b) 分束效果图

Fig.7 (a) Beam-splitting pattern; (b) effect sketch of beam-splitting

另外,由于滤色片与激光波长不完全匹配,且照相机拍摄与肉眼直接观察存在差异,都可能导致图7(b) 中出现色差。选取、更换更加匹配的滤色片可以有效降低色差。

此外需要说明的是,图7(b)中左边较弱的几道杂光为右眼分束光栅的-1级衍射光,右边也有微弱的部分 杂光,为左眼分束光栅的-1级衍射光。通过提高光栅衍射效率可有效地降低这两处杂光的光强,因此两处 微弱的-1级衍射杂散光不会对较强的+1级衍射光产生影响。

5 结 论

介绍了一种三色激发电控全息聚合物分散液晶体光栅的制备及应用,该光栅材料中包含了两组光引发剂与协引发剂:RB与NPG、MB与PTSAM,因此可用三种激光(波长分别为632.8、532、441.6 nm)在同一片液晶盒上进行曝光写入。实验结果表明,采用波长为632.8 nm的He-Ne激光器制备的光栅衍射效率约为58%,波长为532 nm的Verdi激光器制备的光栅衍射效率约为78%,波长为441.6 nm的He-Cd激光器制备的光栅衍射效率约为78%,波长为441.6 nm的He-Cd激光器制备的光栅衍射效率约为33%。实验分析了三色激发H-PDLC体光栅的衍射效率和电光特性。三色激发H-PDLC体光栅虽然在红绿蓝三波段的特性有所差异,但是初步研究表明,该技术在裸眼立体显示中具有良好的应用前景。

参考文献

Li Zhenyuan, Fan Zhixin, Li Jinwei, et al.. Polarization microscopy study on piezo-optical effect of polymer dispersed liquid crystal films
[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(8): 0816001.

黎振远,范志新,李金炜,等.用偏光显微术研究聚合物分散液晶压光效应膜[J].光学学报,2011,31(8):0816001.

2 Fan Zhixin, Xie Yijun, Wei Xiangdong, *et al.*. Piezo-optical effect of polymer dispersed liquid crystal films[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(1): 0131005.

范志新, 解一军, 魏向东, 等. 聚合物分散液晶膜的压光效应[J]. 光学学报, 2011, 31(1): 0131005.

3 Chang Hui, Ren Fengmei, Fan Huale, *et al.*. The research development of PDLC prepared by phase separation[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(8): 165-167.

常 会,任凤梅,范华乐,等.相分离法制备聚合物分散液晶研究进展[J].高分子材料科学与工程,2010,26(8):165-167.

4 Zhang Jian, Fang Yun, Wu Liying, *et al.*. Liquid crystal beam steering technologies[J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(2): 325-334. 张 健, 方 运, 吴丽莹, 等. 液晶光束偏转技术[J]. 中国激光, 2010, 37(2): 325-334.

5 Zheng Jihong, Zhong Yangwan, Wen Ken, *et al.*. Diffraction and properties of holographic polymer dispersed liquid crystal switchable lens[J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(3): 1831-1838.

郑继红,钟阳万,温 垦,等.电控聚合物分散液晶全息透镜及特性研究[J].物理学报,2010,59(3):1831-1838.

6 Wu Yi, Xu Tiefeng, Shen Xiang, *et al.*. Influence of silver nanoparticles on the upconversion properties in Tm³⁺/Yb³⁺codoped bismuth germinate glasses[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(7): 0730002.

吴 一,徐铁峰,沈 祥,等.银纳米颗粒对Tm³⁺/Yb³⁺共掺铋锗酸盐玻璃上转换发光性能的影响[J].光学学报,2011,31(7):0730002.

- 7 Qi J, Crawford G P. Holographically formed polymer dispersed liquid crystal displays[J]. Displays, 2004, 25(5): 177-186.
- 8 Ramanitra H, Chanclou P, Dupont L, *et al.*. Polymer-dispersed liquid crystal structure for variable optical attenuator application[J]. Optical Engineering, 2004, 43(6): 1445–1453.

9 Wang Kangni, Zheng Jihong, Gui Kun, *et al.*. Surface plasmon resonance of holographic polymer dispersed liquid crystal grating doped with nano-Ag[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(2): 021603.

王康妮,郑继红,桂 坤,等.纳米银掺杂的液晶/聚合物全息光栅中的表面等离子体共振[J].激光与光电子学进展,2014,51(2): 021603.

10 Wang Yue, Shen Chuan, Zhang Cheng, et al.. Research on color holographic display with space division multiplexing based on liquid crystal on silicon[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(12): 1209001.

王 岳, 沈 川, 张 成, 等. 基于硅基液晶的空分复用彩色全息显示研究[J]. 中国激光, 2012, 39(12): 1209001.

- 11 Su W, Chen C, Wang Y. Stereogram implemented with a holographic image splitter[J]. Optics Express, 2011, 19(10): 9942-9949.
- 12 Zhang Menghua, Zheng Jihong, Tang Pingyu, *et al.*. High efficiency nano-silver-doped holographic polymer dispersed liquid crystal grating [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(1): 0105002.

张梦华,郑继红,唐平玉,等.纳米银掺杂的高效率全息聚合物分散液晶光栅制备[J].光学学报,2013,33(1):0105002.

13 Xie Hongbin, Yang Yong, Zhao Xing, *et al.*. Applications of parallax barrier, lenticular lens array and their modified structures to threedimensional display[J]. Chinese Optics, 2011, 4(6): 562-570.

谢宏斌,杨 勇,赵 星,等.狭缝光栅、柱面透镜光栅及其新构型在三维显示中的应用[J].中国光学,2011,4(6):562-570.

14 Zhou Lei, Wang Qionghua, Tao Yuhong, *et al.*. Optimum design of lenticular lens for auto-stereoscopic display[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(2): 3506-3510.

周 磊, 王琼华, 陶宇虹, 等. 自由立体显示用柱面透镜光栅的优化设计[J]. 光学学报, 2009, 29(2): 3506-3510.

15 Wang Shulu, Ming Hai, Wang Anting, *et al.*. Three-dimensional display based on human visual perception[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(2): 0209007.

王书路,明 海,王安廷,等.基于人眼视觉特性的三维显示技术[J].中国激光,2014,41(2):0209007.

- 16 Deng Q, Su W, Chen C, et al.. Full color image splitter based on holographic optical elements for stereogram application[J]. Journal of Display Technology, 2013, 9(8): 607-612.
- 17 Wang Zheng, Cao Liangcai, Zhang Hao, *et al.*. Three-dimensional display based on volume holography[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42 (9): 0909003.

王 靖,曹良才,张 浩,等.基于体全息的三维显示方法[J].中国激光,2015,42(9):0909003.

18 Yang Lei, Xia Jun, Zhang Xiaobing, *et al.*. Three-dimensional display by holographic imaging on multiple focal planes[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(2): 0209017.

杨 磊,夏 军,张晓兵,等.基于多平面全息成像的三维显示[J].中国激光, 2014, 41(2): 0209017.

栏目编辑:张 雁