

文章编号: 0253-2239(2003)04-0491-05

# 新型聚合物分散液晶材料研制的电控体全息光栅<sup>\*</sup>

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:** 报道了聚合物分散液晶材料全息光栅元件的研制, 并研究了聚合物分散液晶材料光栅的衍射特性及电控开关特性。该光栅结合了聚合物分散液晶材料的电控光开关特性和全息光栅的优点, 在光通信器件、可调窗口、液晶显示等领域具有广泛的应用前景和巨大的潜在生产力。

**关键词:** 光学元器件; 聚合物分散液晶; 全息光栅; 电控开关

中图分类号: TH741.6 文献标识码: A

## 1 引 言

聚合物分散液晶(PDLC)是由液晶微滴分散于固态聚合物高分子基质之中而形成的新型光学材料。该材料具有显著的电控开关特性, 基于聚合物分散液晶材料的光栅也是电控可调的, 最近一段时间在世界范围内的研究比较热。以往的聚合物分散液晶光栅采用光掩膜法或者光固化相分离法制备<sup>[1]</sup>。由起光栅作用的导电膜或者栅状电极与聚合物分散液晶膜一起构成的, 虽然能实现电场对衍射效果的调控, 但是栅的缝隙部分的混合物的相分离结构难以控制, 光栅整体衍射效率很低, 且不能制备高频光栅。运用全息方法制作聚合物分散液晶光栅(H-PDLC)是随着聚合物分散液晶材料科学的发展而产生的新兴方法。聚合物液晶材料体系能够在激光诱导作用下发生相分离, 用激光写入在聚合物分散液晶材料上记录干涉条纹, 材料固化后就会形成光栅。然后用电场调控光栅, 光栅的衍射特性随着电场的变化而变化。用体全息光路制作的聚合物分散液晶材料体全息光栅, 空间频率和衍射效率可以做到很高, 衍射特性电场可调, 且具有开关响应速度快的特点。因此, 聚合物分散液晶光栅在全光开关、可调光衰减器等光通信无源器件、电控光学镜头、液晶显示、遥感以及军事方面具有很好的应用前景。目前美国 Digilens 光学公司、美国国家航空和宇航局(NASA)、意大利应用光学实验室(Laboratorio di Ottica Applicata)等多个研究机构

都在开展对聚合物分散液晶材料的应用研究<sup>[2]</sup>。

## 2 基本原理

### 2.1 聚合物分散液晶材料的电控开关特性<sup>[3]</sup>

在用相分离方法制备的传统聚合物分散液晶体系中, 向列液晶以微米尺寸的液滴均匀分散在固态有机聚合物基体内, 如图 1 所示, 在不加电压下, 每一个小液滴的光轴呈择优取向, 而所有微粒的光轴呈无序取向状态。由于液晶是强的光学和介电各向异性的材料, 其有效折射率与基体的折射率不匹配(相差较大), 入射光线可被强烈散射而呈不透明或半透明乳白态。施加外电场达到或超过阈值时, 向列液晶分子光轴方向统一沿电场方向, 液晶微粒的寻常折射率与基体的折射率达到一定程度的匹配, 光线可透过基体而呈透明或半透明态。除去外电场, 液晶微粒在基体弹性能的作用下又恢复到最初的散射状态, 这就是聚合物分散液晶材料具有的电控光开关特性。

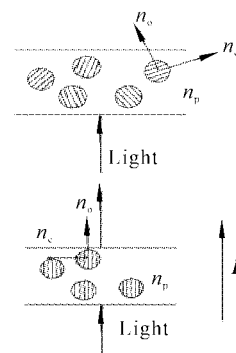


Fig. 1 Electrical control switch in polymer dispersed liquid crystal

<sup>\*</sup> 上海市光科技专项行动计划(c-23)资助课题。

E-mail: jihongzheng2002@yahoo.com.cn

收稿日期: 2002-03-06; 收到修改稿日期: 2002-06-12

## 2.2 聚合物分散液晶全息光栅的形成

在全息方法制作聚合物分散液晶材料过程中,如图2所示,当两束相干激光同时照射到液晶盒时,明暗相间的激光干涉条纹引发聚合物液晶体系发生聚合反应和相分离过程。在亮条纹处,预聚物吸收激光能量形成聚合物并迫使液晶分子向暗条纹处扩散,这种相分离不断进行,最终形成液晶微滴条纹与聚合物分子条纹交替存在。在电子显微镜下观察,排列有序的液晶微滴条纹尺寸比传统聚合物分散液晶中的液晶微滴尺寸更小,一般在几百纳米数量级。由于液晶微滴的有效折射率与聚合物基质折射率不同,便形成了聚合物分散液晶材料体全息光栅。在不加电场情况下,当一定波长的光入射时,由于光栅衍射作用,衍射光方向偏离入射方向;当在氧化铟锡(ITO)导电膜上加电压时,液晶微滴的指向矢方向逐渐统一沿电场方向,液晶微滴的有效折射率逐渐与周围聚合物条纹的折射率相匹配,随着电场不断增大并超过阈值,衍射光逐渐减弱,透射光逐渐增强,光栅甚至最终消失,衍射不复存在,入射光直接穿透。

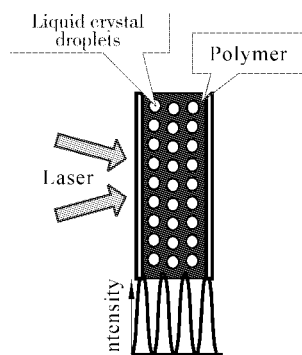


Fig. 2 The principle of forming holographic grating in polymer dispersed liquid crystal

## 3 制作过程

### 3.1 氧化铟锡导电玻璃聚合物分散液晶盒的制备

在玻璃片或透明塑料片的一面镀上氧化铟锡导电膜。在烧杯中依次放入能在波长为 441.6 nm 的蓝紫色激光作用下聚合的预聚物(由阿贝折射仪测量其在常温下的折射率  $n_p$  为 1.49),清华大学生产的向列液晶(其寻常光折射率  $n_o$  为 1.50,非寻常光折射率  $n_e$  为 1.71),二者以质量比 1:1 混合,再加入占总量 2% 的光引导剂(包含三种不同的化学成分,即光敏剂、谐同引发剂和光学性能改善剂。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,

能够促进聚合物发生聚合反应,并诱发液晶微滴的相分离过程。光学性能改善剂则能够改善光栅的光学性能,提高衍射效率,降低散射程度)。在暗室中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,再滴至氧化铟锡玻璃片之间,并且控制膜层厚度在 10  $\mu\text{m}$  至 20  $\mu\text{m}$  之间,液晶盒结构如图 3 所示。

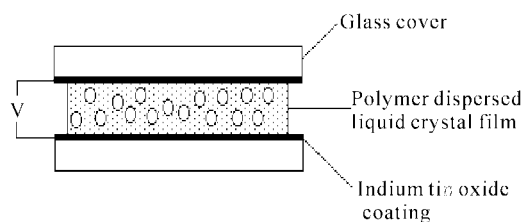


Fig. 3 Structure of indium tin oxide polymer dispersed liquid crystal cell

### 3.2 激光全息制作聚合物分散液晶体全息光栅

将制作完成的聚合物分散液晶液晶盒置于体全息干涉光路曝光。体全息光路如图 4 所示,直接由两束光强相等、光程差为零的氦镭激光平面波干涉形成。图中, M 为反射镜, BS 为分光棱镜, P 为空间滤波器, F 为准直透镜, G 为图 3 所示的聚合物分散液晶盒样品, PD 为光敏探测器(照度计)。曝光时液晶盒表面与两束激光成相同的夹角。实验中,每束激光的强度约为 6  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ,曝光时间随聚合物分散液晶配方比例的不同而不同,通常在 0.5 min 到 5 min 之间。在出现衍射现象之后,挡住其中一束激光,与此同时,用照度计测量衍射光和透射光的光强,由此计算此时的衍射效率。在光栅形成后,将交流电加于氧化铟锡导电膜上,观察衍射光和透射光的变化,掌握聚合物分散液晶材料体全息光栅的电控特性。

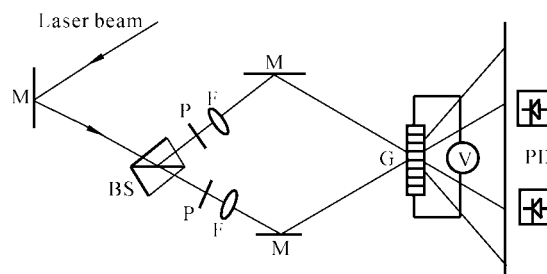


Fig. 4 Experimental setup for fabricating the holographic polymer dispersed liquid crystal volume grating

## 4 结果与讨论

### 4.1 聚合物分散液晶材料体全息光栅的衍射特性

实验研究中发现,形成聚合物分散液晶材料体

全息光栅的空间频率存在极限,也就是在制作过程中,如果两相干激光的夹角超过某一界限,则光栅不能形成。空间频率的极限值主要是由聚合物分散液晶的配方组成决定的,也同固化聚合过程中的外部条件有关。极限空间频率通常在 2000 1/mm 以上。从微观解释是由于相分离过程中所形成的液晶微滴的尺寸存在极限下限,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。

曝光后的样品呈半透明状,是一种可实现夫琅禾费衍射的光栅,且光栅效果明显,在日光下就可看见彩色的衍射条纹。在光学显微镜下观察,光栅由相对透明的含丰富聚合物成分条纹和相对不透明的含丰富液晶微滴条纹组成的周期性结构的膜,如图 5 所示。由于聚合物分散液晶材料体全息光栅的衍射特性主要由液晶条和聚合物条之间的折射率差决定,所以该光栅是由相位型光栅起主导作用的相位型和振幅型光栅的叠加,通常按照无吸收相位型光栅考虑。

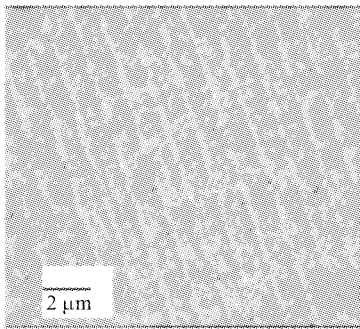


Fig. 5 Microstructure of the holographic polymer dispersed liquid crystal grating

从理论分析,对于聚合物分散液晶材料体全息光栅截面折射率可以用傅里叶级数的形式表示:

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

其中  $n_l$  为第  $l$  级傅里叶振幅,  $\mathbf{K}$  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

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

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,透射体全息再现时,其衍射效率<sup>[4]</sup>为

$$\eta = \frac{\sin^2(\nu^2 + \xi^2)^{1/2}}{1 + (\xi/\nu)^2}, \quad (3)$$

其中参量  $\nu$ 、 $\xi$  分别由下两式给出:

$$\nu = \frac{\pi n_1 d}{\lambda (\cos \theta_r \cos \theta_s)^{1/2}}, \quad (4)$$

$$\xi = \frac{\delta d}{2 \cos \theta_s}, \quad (5)$$

这里,  $n_1$  为液晶条与周围基质的折射率差,即折射率调制幅度,  $d$  为聚合物分散液晶膜的厚度,  $\lambda$  为激光的波长,  $\delta$  为再现时的相位失配,  $\theta_r$  和  $\theta_s$  分别为参考光和物光与  $z$  轴的夹角。

在实验中,取光栅干涉条纹面的方向为  $z$  轴,  $z$  轴正好位于两相干激光光束的角平分线,令

$$\theta_r = \theta_s = \theta.$$

同时,由于采用了原光路再现,相位失配  $\delta$  为 0,因此光栅的衍射效率可简化为<sup>[4]</sup>

$$\eta = \sin^2 \left( \frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \theta} \right). \quad (6)$$

由此可见,聚合物分散液晶材料体全息光栅的衍射效率主要受折射率调制幅度  $n_1$ 、光栅的空间频率  $\theta$  和聚合物分散液晶膜层厚度  $d$  的影响。其中,  $n_1$  为影响光栅衍射效率的最重要的参量,主要受到聚合物分散液晶配方<sup>[5]</sup>、曝光时间、固化聚合温度<sup>[6]</sup>、激光功率等多方面因素的影响。通过实验并综合考虑,配方、空间频率、曝光时间和膜厚是影响聚合物分散液晶材料体全息光栅的衍射效率的四个主要因素。

根据体全息的理论,体全息的最高衍射效率可以达到 100%。在实验中,对于聚合物分散液晶材料体全息光栅,膜层太厚会影响其电控开关特性。实验时,波长为 441.6 nm,膜厚控制在 10~20  $\mu\text{m}$  之间,衍射效率通常在 30%到 90%之间。当激光夹角控制在 17°,聚合物分散液晶膜厚控制在 10  $\mu\text{m}$ ,激光功率在 50 mW 时,可得到最高衍射效率在 90%左右的体光栅,此时光栅的调制深度  $n_1 \approx 0.0174$ 。试验中研究了衍射效率同曝光时间的关系,如图 6 所示,衍射效率呈现先增大后减小的规律。

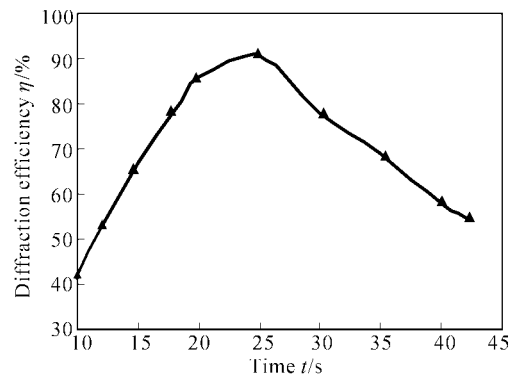


Fig. 6 Experiment of diffraction efficiency  $\eta$  of polymer dispersed liquid crystal grating depending on different exposure time  $t$

制得的光栅,根据

$$f = \frac{1}{\Lambda} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}, \quad (7)$$

计算得到的其空间频率  $f$  为 670 1/mm。衍射效率随时间的变化规律主要反映了曝光时间对光栅调制深度的影响。从微观解释,这是因为聚合物分散液晶材料接受光能越多,聚合物单体的聚合程度更高,相分离析出的液晶微滴聚集程度也越来越高,微滴尺寸逐渐从小变大,所聚集而成的液晶条形状逐渐从

不规则变到规则,而后又不规则,因此要控制好曝光时间获得最好的衍射效果是不容易的。在曝光过程中,在不加电压情况下,整个聚合物分散液晶盒从透明状态逐渐变成不透明,液晶微滴的指向矢方向各不相同,对光线产生强烈散射。最高衍射效率点时液晶盒的散射现象不明显,这说明光栅的散射对于衍射特性产生了负面影响。表 1 研究了不同的光引导剂含量及不同的空间频率对衍射效率的影响。

Table 1. The influence of the content of photoinitiators on the diffraction efficiency  $\eta$

Angle of laser beams		Recipes		
		16.4°	17.8°	19.2°
Spatial frequency /(1/mm)		646	701	755
1%	Diffraction efficiency $\eta$	12.0%	11.5%	9.9%
	Index modulation $n_1$	0.0049	0.0048	0.0044
	Phenomenon	Diffraction begins to generate after the sample exposing for 2 minutes. The diffractive efficiency is recorded at 3 <sup>rd</sup> minute; the white light incident the opaque sample cannot be diffracted obviously.		
2%	Diffraction efficiency $\eta$	75.6%	72.5%	67.8%
	Index modulation $n_1$	0.0147	0.0141	0.0134
	Phenomenon	Diffraction begins to generate after the sample exposing for 15 second. The diffractive efficiency is recorded at 20 <sup>th</sup> second; the white light incident the transparent sample can be diffracted into colorful light obviously.		
3%	Diffraction efficiency $\eta$	65.1%	60.3%	55.0%
	Index modulation $n_1$	0.0131	0.0123	0.0116
	Phenomenon	Diffraction begins to generate after the sample exposing for 8~10 second. The diffractive efficiency is recorded at 15 <sup>th</sup> second. After the exposing, the surface of the sample begins to slur. The incident white light can be diffracted into colorful light obviously.		

#### 4.2 聚合物分散液晶材料体全息光栅的电控开关特性

在制作聚合物分散液晶体全息光栅的同时,当观察到全息光栅的衍射效率达到或接近最佳衍射点时,用衰减片衰减 75% 的激光能量,然后使用

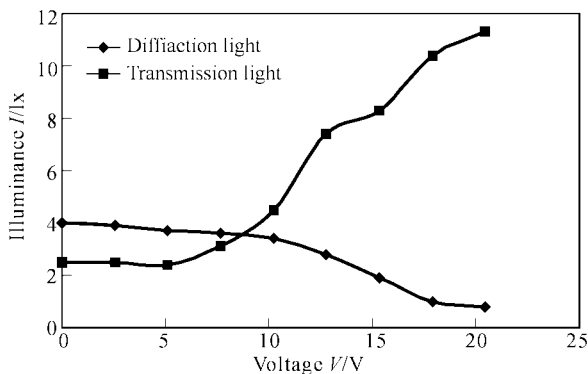


Fig. 7 The change of diffraction light and transmission light when the polymer dispersed liquid crystal volume holographic grating is applied the AC with 1.2 kHz from 0~23 V

1.2 kHz方波逐渐从 0 V 升高到最高 23 V 交流电压过程中,测量衍射光和透射光的照度,并描绘成曲线如图 7 所示。

实验表明,对于聚合物分散液晶体全息光栅有明显电控作用的阈值电压在 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。根据公式

$$D = -10\log(p_1/p_0), \quad (8)$$

其中  $p_0$  为没有电压作用时光栅透射光强度,  $p_1$  为有电压作用时透射光强度,  $D$  为电压对于光栅特性调控程度。计算目前情况下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,同时提高驱动电压,调控范围还会增大。

如果聚合物基体的折射率刚好等于液晶分子的寻常光折射率或者位于液晶分子的寻常光折射率与非寻常光折射率之间,则电压达到一定时,衍射现象将会消失,入射光全部透过。从微观解释,这是由于在电压逐渐增大过程中,液晶分子指向矢方向逐渐

统一到沿电场方向,液晶微滴有效折射率逐渐向其寻常光折射率靠近,液晶条的有效折射率与周围聚合物基体的折射率差  $n_i$  逐渐在减小,这样势必造成相位光栅衍射效率下降,直至衍射消失。另一方面,液晶微滴在电场作用下散射现象逐渐减弱,衍射光和透射光的总和在增大。

**总结** 运用新型聚合物分散液晶材料和传统的光学全息方法制作了可电控聚合物分散液晶体全息光栅,并对制作过程中该光栅的衍射特性和电场可调特性进行了研究分析。聚合物分散液晶体全息光栅不仅具备普通全息光栅的优点,即高衍射效率、高分辨率,同时还具备衍射功能电场可调的特性,因此在光通信领域特别是全光开关、光衰减器件等无源光通信器件、可调窗口、液晶显示方面具有广泛的应用前景和巨大的生产潜力。

### 参 考 文 献

- 1 Ren Hongwen, Huang Ximin, Wang Zhongkai *et al.*. Diffraction properties of a polymer dispersed liquid crystal grating. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(5): 631~634 (in Chinese)
- 2 Drzaic P S. *Liquid Crystal Dispersions*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte,Ltd., 1995. 11~92
- 3 Fontecchicchio A D, Bowley M C, Crawford G P. Improvement in holographically-formed polymer dispersed liquid crystal performance through acrylated monomer functionality studies. *Proc. SPIE*, 1999, **3800**:36~44
- 4 Yu Meiwen *et al.*. *Optical Holography and Information Process* (光学全息及信息处理). Beijing: National Defense Industry Publishing House. 1984. 78~90 (in Chinese)
- 5 Nephew J B, Nihei T C, Carter S A. Reaction-induced phase separation dynamics: A polymer in a liquid crystal solvent. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(15):3276~3279
- 6 Ren Hongwen, Lin Zhihua, Huang Ximin *et al.*. Study of phase separation structure of polymer dispersed liquid crystals dependence on cure temperature. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1998, **18**(5): 536 ~ 541 (in Chinese)

## A Novel Electrically Switchable Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal Bragg Grating

Zheng Jihong Chen Gang Gu Lingjuan Qiu Yinggang Zhuang Songlin

(College of Optics and Electron Information Engineering,

University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093)

(Received 6 March 2002; revised 12 June 2002)

**Abstract:** The invention of a novel holographic polymer dispersed liquid crystal volume grating is reported. The H-PDLC volume grating has very high diffraction efficiency, and it has the electrically switchable character with short response time. H-PDLC grating is a relatively new class of optical devices that hold high promise for many applications ranging from switchable windows, optical communication device to projection displays.

**Key words:** optical element; polymer dispersed liquid crystal; holographic Bragg grating; electrically switchable grating