

文章编号: 0253-2239(2005)08-1095-4

聚合物弥散液晶材料在 1550 nm 的电光特性研究^{*}

郑继红 顾玲娟 张兴德 苏锦文 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: 实验研究了不同配方及工艺条件下, 聚合物弥散液晶(PDLC)材料在 1550 nm 处的电控光透射特性。由此筛选合适的配方和工艺, 研制了聚合物弥散液晶电控可调光衰减器样品。实验说明, 在 1550 nm 工作点, 50% 左右合适的液晶含量的聚合物弥散液晶样品能够获得更好的电控光学性能。采用配方质量比 $w(\text{DHPA}):w(\text{E7}):w(\text{RB}):w(\text{NVP}):w(\text{NPG})=100:100:3:2:1.5$ 的配方, 制作在 1550 nm 工作的聚合物弥散液晶光衰减器样品。经检测, 输入光源为 1550 nm, 223 μW 时, 器件插入损耗为 2.3 dB, 衰减调节范围为 13 dB, 线性工作区域为 20~70 V。

关键词: 光学材料; 聚合物弥散液晶材料; 光通信器件; 光衰减器; 电控光谱特性

中图分类号: TH741.6 文献标识码: A

The Study of Electrooptical Characteristics of Polymer Dispersed Liquid Crystal at 1550 nm

Zheng Jihong Gu Lingjuan Zhang Xingde Su Jinwen Zhuang Songlin

(College of Optics and Electron Information Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093)

Abstract: Some experiments have been performed to research the electrooptical characteristics of polymer dispersed liquid crystal (PDLC) with different recipes and preparation techniques at 1550 nm. Results of the research show that the liquid crystal content and surfactant impact the electrooptical characteristics PDLC greatly, and with about 50% LC content, relatively better electrooptical curves may be obtained at 1550 nm. Base on these experiments, some comparatively suitable recipes and preparation techniques are selected to manufacture PDLC tunable attenuator samples. As a result, recipe with the mass ratio as $w(\text{DHPA}):w(\text{E7}):w(\text{RB}):w(\text{NVP}):w(\text{NPG})=100:100:3:2:1.5$ is adopted and fabricated the PDLC optical tunable attenuator samples. The average insertion loss is 2.3 dB at the wavelength of 1550 nm with the output power 223 μW , and the attenuation range is about 13 dB, voltage linear working range of the device is from 20 V to 70 V.

Key words: optical materials; polymer dispersed liquid crystal; optical communication devices; optical tunable attenuator; electrooptical characteristics

1 引 言

聚合物弥散液晶(Polymer dispersed liquid crystal, PDLC)是一种基于弥散型液晶的新型光学材料,由特定比例的向列相液晶、高分子预聚物和微量光引导剂充分混合,在一定条件下使预聚物发生聚合固化反应,棒状的液晶微滴从混合物中析出,分散于固态聚合物高分子基质之中而形成。由于有效折射率受到电场调控,聚合物弥散液晶材料的光学

特性能够在一定范围内受到电场调控。聚合物弥散液晶材料在电控液晶窗帘、液晶显示方面具有一定的优势。材料的光学元件可能在光开关、可调光衰减器、动态均衡器等光通信器件及电控光学系统中具有较广阔的应用前景^[1,2]。

材料的制备主要有乳化法和相分离两种方法。其中光致聚合相分离是最常用的方法,能够制备具有最好电光特性的稳定的聚合物弥散液晶材料。硫醇

^{*} 上海市教委重点学科(四)、上海市光科技项目、上海市教委青年基金(Q40202)和上海理工大学博士基金(X493)资助课题。

作者简介: 郑继红(1975~),女,博士,上海理工大学光电学院讲师,主要从事信息光学及液晶光学材料的研究。

E-mail: jihongzheng2002@yahoo.com.cn

收稿日期: 2004-09-22; 收到修改稿日期: 2004-12-05

酞(Thiol-ene)和丙烯酸酯(acrylate)类化学物质是最常用的物质^[3]。不同的制作配方和工艺对于材料的电光特性产生重大影响。实验研究了不同预聚物、液晶、光学添加剂配方及制作工艺条件下,材料在 1550 nm 波段的电控光透射特性,且进一步研制了光通信波段光衰减器实验样品,测试了器件工作指标。

2 电光特性实验研究

2.1 配方选择^[4,5]

制备液晶盒,首先需要在玻璃片的一面镀上氧化铟锡(ITO)导电膜。选用一种或者几种预聚物、液晶以及光学添加剂按照一定的质量比例混合,加热至液晶的清亮点,充分搅拌,混合均匀。待冷却后滴至 ITO 玻璃片之间,并控制一定的膜层厚度。在激光中曝光至样品固化。为了保证相分离结构的稳定,所有的操作过程都在暗室中进行。实验所选用的预聚物主要有:美国 UCB 公司生产的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯(Acrylate urethane,代号 P1),以及美国 Polysciences 公司生产的对五赤醇五羟基丙烯酸酯(Dipentaerythrol hydroxy penta acrylate, DHPA);向列液晶选用清华亚王液晶公司的液晶 TL023 和德国 Merck 公司的 E7 液晶,光引导剂选用孟加拉红(Rose Bengal,代号 RB),协同引发剂 N-苯基甘氨酸(N-Phenylglycine, NPG),交联剂 N-乙烯基-吡咯烷酮(N-Vinyl Pyrrolidinone, NVP),这三种添加剂均由美国 Aldrich 公司生产。

2.2 不同液晶比例聚合物弥散液晶材料的电控光透射特性比较

制作光通信波段实用的聚合物弥散液晶材料器件,如光衰减器,需要研究 1550 nm 工作点材料的电控光透射特性。理想的光衰减器不仅希望在 1550 nm 处器件有很好的衰减作用,同时能够在较小的电压作用下,具有很大的电控调节范围。材料的光谱透过率很大程度上取决于 1550 nm 处选用液晶的寻常折射率与聚合物有效折射率之间的差值。对于已经确定的聚合物和液晶而言,配方和工艺对于材料电光特性影响也很大。

实验主要研究在 1550 nm 工作点不同配方工艺制作的样品在 50 Hz 交流电作用下光谱透过率的变化情况。样品盒厚度控制在 10 μm ,采用 441.6 nm 的 He-Cd 激光,稳定输出功率为 16 mW。经过准直扩束后 2 cm^2 均匀激光光斑,照射在样品盒表面;在样品曝光时间较为充足、样品两相分离已经完成时,将固化后的样品放置于暗室保存,以利于

相分离结构的稳定。然后,将样品逐一放置在 PE 公司生产的 Lamda9 型分光光度计中测量。分光光度计测量装置内部,由卤素灯或者汞灯光源发出的连续光谱经过光栅分光后垂直入射到样品盒中,从样品到探测端的垂直距离是 80 mm,接收端采用直径为 $\phi 10$ mm 的平板探测,经过光电倍增管或者红外接收装置与电脑相连。

配方预聚物采用 DHPA,液晶采用清华 TL023。配制 DHPA:TL023 质量比分别为 60:40、50:50、40:60 的混合物,记为液晶含量(质量分数)分别为 40%、50% 和 60% 的聚合物弥散液晶预聚物。光学添加剂主要为孟加拉红,质量分数为 1%,实验温度为 17 $^{\circ}\text{C}$,激光功率为 16 mW,曝光时间约为 90 s,样品已固化,两相分离完成。

实验装置如图 1 所示,采用 Lamda9 型分光光度计,样品到探测器的垂直距离 L 为 80 mm,探测端面的直径为 10 mm,孔径定义为 $f/8$,将输入波长固定于 1550 nm,并将外加可调交流电源施加于样品的 ITO 导电膜层。随着施加电压的增大,每隔 5 V 读取光谱透过率数值如图 2。

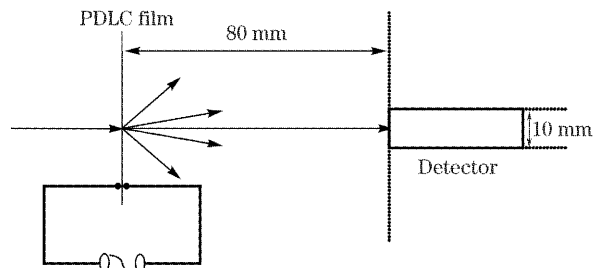


图 1 1550 nm 聚合物弥散液晶材料电光特性实验装置
Fig. 1 The experimental setup for PDLC electrooptic characteristics at 1550 nm

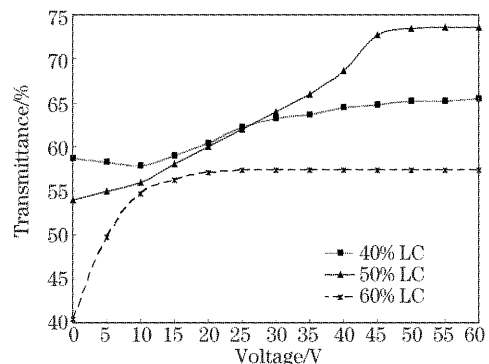


图 2 不同液晶含量的材料在 1550 nm 的电光特性比较
Fig. 2 The electrooptical character of samples with different liquid crystal content at the wavelength of 1550 nm

从图 2 可看出样品在 1550 nm 的光谱透过率随

液晶含量增大而减小;60%液晶样品透过率最低;在交流电压作用下,样品光谱透过率的曲线都随电压增大而上升,而且存在电压与透过率之间的相对线性区域,该区域正是液晶盒电光特性工作区域。60%,50%,40%的样品线性区域的斜率递减;其次,从作用电压阈值条件看,60%液晶的样品阈值电压最低,作用电压范围从0~20 V左右,10V以内作用明显。50%液晶的样品阈值电压在10 V左右,40%液晶样品阈值电压超过10 V;第三,从调控幅度看,40%液晶样品只有8%,60%液晶为15%,而50%液晶可以达到20%以上。从制作实用电控光学器件角度,选择50%液晶配方优于40%和60%的配方。后来的实验证明,通过对聚合物,液晶材料的调整,曝光工艺控制的改进,50%液晶配方能够获得较好的电光特性。

2.3 电光特性与液晶微滴尺寸分析

从微观角度分析,1550 nm 工作点波段,样品的散射损耗和电控特性与液晶微滴的尺寸和分布密度有很大关系。在进行光谱和电光特性实验前,不同液晶含量的聚合物弥散液晶微滴微观尺寸比较实验已经完成。该实验选择了 P1 和 TL023 为聚合物和液晶,其它光学添加剂相同,在 630 倍偏光显微镜下观察材料中的液晶微滴尺寸。实验结果表明,随着液晶含量的增大,液晶微滴的尺寸和分布密度均增大。其中,40%液晶材料,偏光视场内可见一些直径在 2~5 μm 左右的闪亮微滴,圆形或者椭圆形,平均尺寸约为 4 μm ; 50%液晶材料,视场内可见较多直径在 4~9 μm 左右的圆形或者椭圆形闪亮微滴,有些结成亮团,平均 6~8 μm ; 60%液晶材料,视场内可见大量直径在 25 μm 左右的液晶微滴,70%液晶材料,液晶微滴团几乎占据了大部分的视场,其中直径超过 30 μm 。虽然两次实验配方工艺条件不是完全相同,但从结果的对比仍然能够知道,液晶微滴尺寸和分布密度小,则相应的调控阈值电压增大,电控范围也较小。国外有文章从理论上分析液晶微滴尺寸与阈值电压的理论关系的报道^[6,7]。虽然,液晶含量增大能够降低阈值电压,但含量过高不仅带来制作工艺上的困难,而且电压调控范围减小。只有选择合适的配方和工艺才能够提高器件的实用性能^[8]。

3 聚合物弥散液晶可调光衰减器制作及测试

为使样品有相对较大的衰减调控范围和较小的

插入损耗,实验主要进行以下改进:首先,使用了 488 nm 的 Ar^+ 激光为光源,因为靠近光引导剂孟加拉红 RB 的光谱吸收峰,从而提高聚合物弥散液晶材料相分离速率;第二,采用 E7 液晶和 DHPA 的预聚物配方,同时增大 RB, NVP 和 NPG 等光引导剂,协同引发剂和交联剂配方含量,选用配方质量比为 100:100:3:2:1.5 的配方,制作聚合物弥散液晶样品。该样品对于 1550 nm 的衰减作用明显,电控调节范围较大,插入损耗较小;第三,液晶微滴的作用时间和阈值电压与作用电源有关,因此为聚合物弥散液晶器件配套设计了高频交流电源,频率可以达到 3000 Hz,电压调控到 100 V 左右。此外,由于聚合物弥散液晶样品需要避光保存,特别设计了样品暗盒,研究封装工艺。暗盒内部固定聚合物弥散液晶样品采用可旋转式设计,既能满足聚合物弥散液晶一般样品的需要,又能满足聚合物弥散液晶全息光栅衍射样品角度的需要,并专门配套设计探测接口。

采用 488 nm 的 Ar^+ 激光,用光致聚合相分离方法制作聚合物弥散液晶样品。液晶盒作为器件的核心部件安装在衰减器暗盒内,如图 3 所示。整个测试装置由 1550 nm 超宽高功率激光光源发出激光,经光纤传导并准直,通过聚合物弥散液晶光衰减器,再通过 1550 nm 光功率计探测透过光功率。同时,可调高频交流电源和音频信号发生器为液晶样品盒提供高频交流电压。液晶盒与探测端面的垂直距离为 20 mm,探测端面直径为 $\phi 6$ mm。如果采用聚合物弥散液晶全息光栅样品,调整样品衍射角度,将透射光和衍射光同时经光纤传导至 1550 nm 光功率计测量。

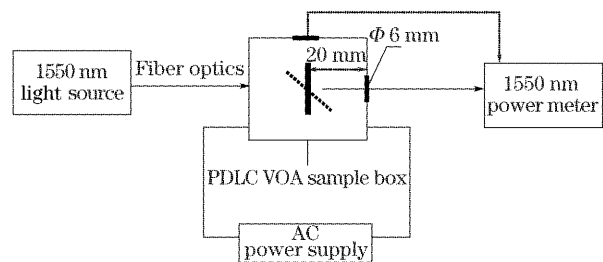


图 3 聚合物弥散液晶可调光衰减器测试实验装置
Fig. 3 Test and measurement system of PDLC tunable optical attenuator

图 4 是国家光学仪器测试中心对三个聚合物弥散液晶可调光衰减器样品的测试结果。经过测试,在 1550 nm 的工作波段,器件的插入损耗为 2.3 dB,衰减调节范围为 12.5 dB;测试时温度为 17 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 65%。横坐标为施加在实验样品的电压,纵坐

标表示光功率探测器得到衰减器输出的 1550 nm 激光功率。测试时光源总功率稳定在 223 μW 。从 20~70 V 是近似线性工作区域,调控范围在 13 dB 左右。从结果可看出,样品 1 和样品 2 性能重复性很好,但是样品 3 性能稍有变化,主要由于制作工艺中的误差造成的。

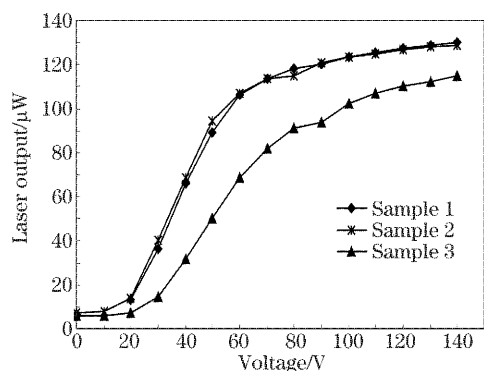


图 4 聚合物弥散液晶可调光衰减器 1550 nm 工作波段测试结果

Fig. 4 The test result of the PDLC optical tunable attenuator samples at the wavelength of 1550 nm

4 结 论

文章研究了聚合物弥散液晶材料配方及工艺,以及在 1550 nm 的电光特性。制作了聚合物弥散液晶可调光衰减器样品及其相应的封装工艺,并测试了结果。进一步提高了材料的性能,还可以制作

电控全息光学元件,使聚合物弥散液晶电控器件真正走向实用。作为新型电控光学材料,聚合物弥散液晶配方、工艺、机理和特性等需要进一步研究。

参 考 文 献

- 1 L. Domash, G. Crawford, A. Ashmead *et al.*. Holographic PDLC for photonic applications[C]. *Proc. SPIE*, 2000, **4107**: 46~58
- 2 Chen Gang, Zheng Jihong, Gu Lingjuan *et al.*. The manufacture of a novel PDLC grating and its electro-optical prosperities[J]. *Chinese J. Scientific Instrument*, 2004, **25**(2): 205~207 (in Chinese)
陈 刚,郑继红,顾玲娟等. 新型聚合物分散液晶光栅的研制及其电光特性研究[J]. *仪器仪表学报*, 2004, **25**(2): 205~207
- 3 Drzaic P S. *Liquid Crystal Dispersions* [M]. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte,Ltd., 1995. 11~92
- 4 Zheng Jihong, Chen Gang, Gu Lingjuan *et al.*. A novel electrically switchable holographic polymer dispersed liquid crystal Bragg grating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 491~495 (in Chinese)
郑继红,陈 刚,顾玲娟等. 新型聚合物分散液晶材料研制的电控体全息光栅[J]. *光学学报*, 2003, **23**(4): 491~495
- 5 Richard L. Surtherland, Lalgudi V. Natarajan, Vincent P. Tondiglia *et al.*. Development of photopolymer-liquid crystal composite materials for dynamic hologram applications[C]. *Proc. SPIE*, 1994, **2152**: 303~313
- 6 O. Levy. Electro-optical phase shift in polymer dispersed liquid crystals[J]. *The European Physical J. E*, 2000, **3**: 11~20
- 7 T. J. Bunning, L. V. Natarajan, V. Tondiglia *et al.*. The morphology and performance of holographic transmission gratings recorded in polymer dispersed liquid crystals[J]. *Polymer*, 1995, **36**(14): 2699~2708
- 8 Zheng Jihong, Chen Gang, Gu Lingjuan *et al.*. Analysis of the major factors affecting the efficiency of H-PDLC volum grating [J]. *Chin. J. Lasers*, 2003(6): 524~528 (in Chinese)
郑继红,陈 刚,顾玲娟等. 影响聚合物分散液晶体全息光栅衍射效率因素的分析[J]. *中国激光*, 2003, **30**(6): 524~528