

# 纳米银掺杂的高效率全息聚合物分散液晶光栅制备

张梦华 郑继红 唐平玉 郭彩虹 王康妮

(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)

**摘要** 报道了一种基于掺杂纳米银聚合物分散液晶(PDLC)材料的高衍射率全息电控光栅的制备及特性。通过在原有聚合物分散液晶材料体系中添加适量的纳米银颗粒以制备体全息光栅,实验研究了掺杂不同质量比的纳米银颗粒对全息聚合物分散液晶(H-PDLC)体光栅的衍射效率、驱动阈值电压、响应时间的影响。实验结果表明,通过掺杂纳米银材料,能够优化聚合物和液晶两相分离结构,使聚合物与液晶分离更加彻底,显著提高 H-PDLC 体光栅的一级衍射效率,同时能改善体光栅的电光特性,缩短响应时间。初步分析表明,由于纳米银颗粒的表面等离子体效应和体系折射率匹配的优化改善了 H-PDLC 光栅的特性。

**关键词** 光学器件;纳米银;聚合物分散液晶;体全息光栅

中图分类号 O438.1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.0105002

## High Efficiency Nano-Silver-Doped Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal Grating

Zhang Menghua Zheng Jihong Tang Pingyu Guo Caihong Wang Kangni

(Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Engineering Research Center of Optical Instrument and System of Ministry of Education, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract** The preparation and characteristics of holographic electrically controlled grating with high diffraction efficiency based on nano-Ag-doped polymer dispersed liquid crystal (PDLC) materials are reported. By adding appropriate amount of nano-Ag material to the original PDLC materials system to make the holographic volume grating, the influences of doping mass ratio of nano-Ag to the diffraction efficiency, driving voltage and response time of holographic polymer dispersed liquid crystal (H-PDLC) grating are researched. The experimental results indicate that, through doping nano-Ag particles, the separation of polymer and liquid crystal is optimized and the separation between polymer and liquid crystal becomes exhaustive; the primary diffraction efficiency of the H-PDLC grating is obviously improved, and the electro-optical property is ameliorated simultaneously. Preliminary analysis indicates that the improvement of the characteristics is attributed to the surface plasmon effect of nano-Ag and the matching of the refractive index system.

**Key words** optical devices; nano-silver; polymer dispersed liquid crystal; holographic volume grating

**OCIS codes** 050.1950; 090.7330; 160.2100; 160.4236

## 1 引言

近年来,全息聚合物分散液晶(H-PDLC)作为一种新型光电信息材料及器件,已经被广泛研

究<sup>[1~3]</sup>。H-PDLC 光栅具有衍射特性电场可调的特性,在不加电压时,光栅能够使入射光前进方向发生偏折。在一定强度的电场作用下,向列液晶的指向

收稿日期: 2012-07-05; 收到修改稿日期: 2012-09-11

基金项目: 国家自然科学基金(60801041)、上海市重点学科项目第三期项目(S30502)、上海市科技启明星项目(10QA1405100)和上海市研究生创新基金项目(JWCXSL1202)资助课题。

作者简介: 张梦华(1989—),男,硕士研究生,主要从事聚合物分散液晶(PDLC)材料及其应用等方面的研究。

E-mail: just0for0you@163.com

导师简介: 郑继红(1975—),女,博士,副教授,主要从事 PDLC 材料、电光器件和信息光学等方面的研究。

E-mail: jihongzheng2002@yahoo.com.cn(通信联系人)

矢统一到电场方向,液晶微滴的有效折射率与周围基质折射率相匹配,光栅的衍射消失,入射光沿原方向射出<sup>[4]</sup>。电控 H-PDLC 技术在变焦透镜、滤波器、光信息存储、光折变材料等诸多领域<sup>[5~7]</sup>具有良好的应用前景。

在通常的 H-PDLC 光栅制备中,由于材料的配比以及制备技术条件如曝光强度、曝光时间、环境温度和湿度等因素的控制不佳产生如光栅衍射效率不高、驱动电压高和响应时间长<sup>[8~10]</sup>等问题。为此,国内外的学者们在优化配方和制备工艺上不断地尝试更新,如通过添加 N-乙基吡咯烷酮(NVP)优化 H-PDLC 光栅的表面形貌,提高衍射效率;添加含氟单体<sup>[11]</sup>材料,降低聚合物膜的表面张力,从而降低驱动电压。为了进一步优化 H-PDLC 光栅的性质,本文提出在原来的聚合物分散液晶体(PDLC)系中掺杂纳米银颗粒以改善材料及光栅的性能。通过实验分析了纳米银掺杂的 H-PDLC 材料的光谱特性,研究分析了纳米银含量对光栅表面形貌的影响,以及纳米银对光栅的一级衍射效率、驱动阈值电压和响应时间的影响。通过优化制备材料体系中的纳米银质量含量,制备了高级衍射效率和光电性能良好的纳米金属掺杂型 H-PDLC 光栅。

## 2 实验制备

### 2.1 纳米银掺杂的 PDLC 材料制备

实验将光引发剂(RB,质量分数为 0.15%,Aldrich 公司提供)、协引发剂(NPG,质量分数为 0.4%,Aldrich 公司提供)、交联剂(NVP,质量分数

为 9.94%,Aldrich 公司提供)、表面活性剂(S-271,质量分数为 9.94%,Chemistry 公司提供)、纳米银颗粒(颗粒直径 50 nm,质量分数分别为 0.05%、0.1%、0.2%,北京纳辰公司提供)、丙烯酸单体(EB8301,质量分数为 44.71%,UCB 公司提供)、向列液晶(99.9%TEB50+0.1%CB15 的混合液晶,寻常光折射率  $n_o$  为 1.50,非常光折射率  $n_e$  为 1.71,质量分数为 34.76%,清华亚王液晶公司提供)在避光的条件下用超声乳化仪混合加热均匀,在暗室中静置 24~48 h 后,制得纳米银掺杂 PDLC 材料。

### 2.2 掺杂纳米银 PDLC 光栅的制备

将上述聚合物液晶材料加热混合均匀,滴入氧化铟锡(ITO)玻璃液晶盒中,控制液晶盒厚度为 17  $\mu\text{m}$ 。将该液晶盒放置在 532 nm 干涉光场中进行全息曝光,保持室温为 25  $^{\circ}\text{C}$ ~30  $^{\circ}\text{C}$ 。实验光路如图 1 所示,功率为 2 W 的 Verdi 532 nm 激光光源经过衰减后扩束,然后通过分光棱镜分光和双路反射镜反射,入射到曝光样品表面上。曝光时间控制为 80~120 s,平均曝光光功率约为 22  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ,制得掺杂纳米银 PDLC 光栅,呈现光栅的面积为 0.785  $\text{cm}^2$ ,该光栅的周期为 800  $\text{line}/\text{mm}$ 。

### 2.3 纳米银掺杂的 H-PDLC 光栅的特性测试

为了研究纳米银掺杂的 H-PDLC 光栅的特性,主要进行了以下几个方面的实验工作:1)测量光栅的光谱透射率,旨在通过和无银材料配方对比找到纳米银材料的等离子体共振峰;2)光栅的原子力显微镜微观形貌研究;3)光栅的电光特性测量。

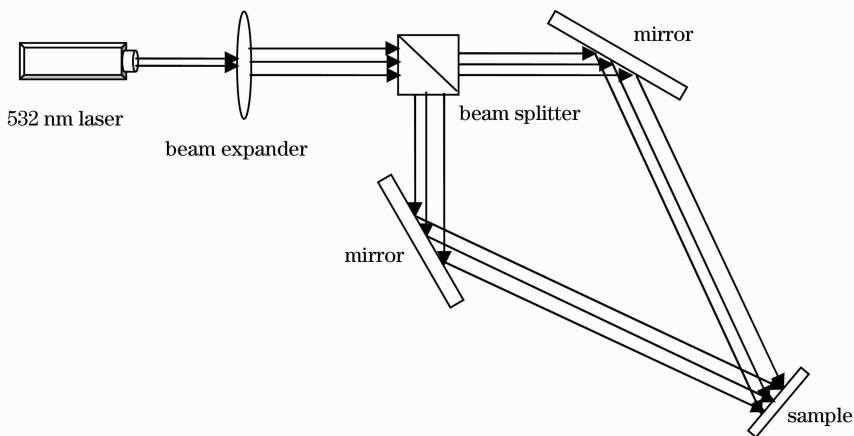


图 1 制作 H-PDLC 光栅的全息光路图

Fig. 1 Schematic of preparation of H-PDLC grating

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 材料光谱透射率分析

通常,纳米银颗粒由于小尺寸效应而表现出不同于与宏观材料的光学、电学和磁学性质。纳米银颗粒具有独特的表面等离子体共振(SPR)性质,当入射光的波长与金属中自由电子的等离子体共振频率一致时,自由电子便会发生集体振荡<sup>[12]</sup>,在光谱

上表现为一个强共振吸收峰。该性质引起了广泛的关注<sup>[13,14]</sup>,Hutter等<sup>[15]</sup>在2004年采用532 nm和820 nm波长激光照射,观察到了银纳米线尖端等离子体现象。为了找出混合材料共振吸收峰,实验中使用Ocean Optics USB300光谱仪测量,入射光垂直照射被测样品,探头接收零级透射率谱,未掺杂和掺杂样品的结果如图2所示。

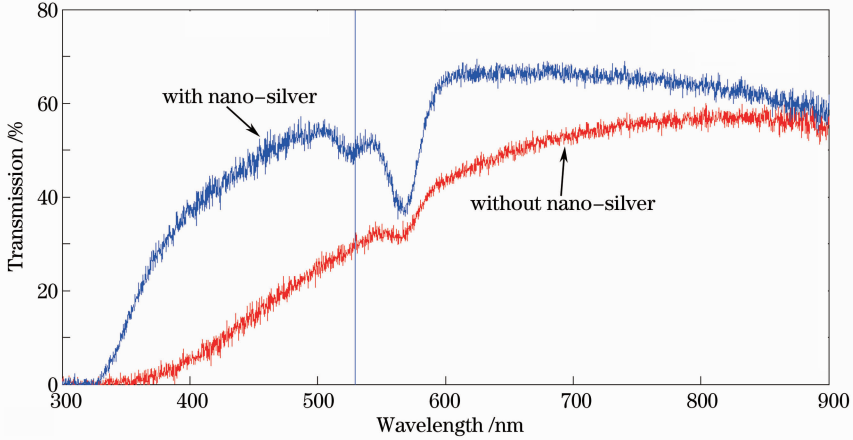


图2 掺杂和未掺杂纳米银的H-PDLC光栅透射率光谱对比

Fig. 2 Transmission spectra of H-PDLC gratings with and without nano-silver

从图2中可看出,在波长530 nm左右掺杂纳米银光栅的零级透射率曲线有个明显的凹陷,因此推断凹陷所对应的波长就是纳米银的等离子体共振吸收峰。

#### 3.2 光栅的衍射效率分析与微观形貌

从理论上分析,H-PDLC光栅的衍射效率 $\xi$ 表达式为<sup>[16]</sup>

$$\xi = \sin^2 \left[ \frac{\pi d \Delta n}{\lambda (\cos \theta_s \cos \theta_p)^{1/2}} \right] \exp(-2\chi^d), \quad (1)$$

$$\Delta n = \frac{\bar{n}_{\text{LC-Rich}} - \bar{n}_{\text{p-Rich}}}{2}, \quad (2)$$

式中 $\Delta n$ 为折射率调制度, $d$ 为介质厚度, $\lambda$ 为探测光波长, $\chi$ 为介质吸收系数; $\theta_s, \theta_p$ 为光栅矢量 $\mathbf{K}$ 与s波,p波能量传播方向矢量 $\mathbf{u}_s, \mathbf{u}_p$ 的夹角,满足 $\cos \theta_s = \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_s$ ,  $\cos \theta_p = \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_p$ ;  $\bar{n}_{\text{LC-Rich}}$ 为光栅富液晶区域的折射率, $\bar{n}_{\text{p-Rich}}$ 为光栅富聚合物区域的折射率。从(1)、(2)式可以看出,当入射波长和入射角度一定时增大介质的折射率调制度 $\Delta n$ 可以提高衍射效率,在制备过程中,聚合物和液晶两相分离程度完全,则可能产生更高的光栅衍射效率。

为了了解纳米银含量对H-PDLC光栅微观结构的影响,首先实验制备不同纳米银含量配方的布拉格型H-PDLC光栅样品,然后用液氮快速冷却样

品,同时将ITO玻璃基板打开,将带有光栅膜的玻璃基板放入甲醇溶液中静置24 h,将液晶溶解掉,最终只留存光栅膜。最后将膜烘干。使用MicroNano D 5A型原子力显微镜对四种不同含量的纳米银样品进行扫描,得到光栅的原子力扫描图如图3所示。

实验结果显示,在相同的液晶配方含量的条件下,未掺杂纳米银的光栅富液晶区域狭窄,在添加0.05%的纳米银后,光栅富液晶区变得宽阔,而添加纳米银含量较高时,在增加富液晶区宽度的同时,也增大了分离界面的粗糙度。探测结果显示,未掺杂纳米银的光栅沟槽深度在60 nm左右,而掺杂纳米银的光栅沟槽深度分别达到了124、105、77 nm,说明纳米银掺杂后,液晶和聚合物两相分离更彻底。

#### 3.3 纳米银掺杂的H-PDLC光栅的一级衍射效率

光栅电光特性测量系统如图4所示。氦氖激光器发出的激光经过样品产生衍射,出现-1、0、+1、+2级衍射光,由于-1级和+2级光强极其微弱可以忽略,只有+1级衍射光和0级透射光分别被探测器接收,并将信号送入示波器;同时,通过电脑控制输入电信号,经控制电路施加在样品上的ITO导电膜两端,产生衍射光能量的变化。

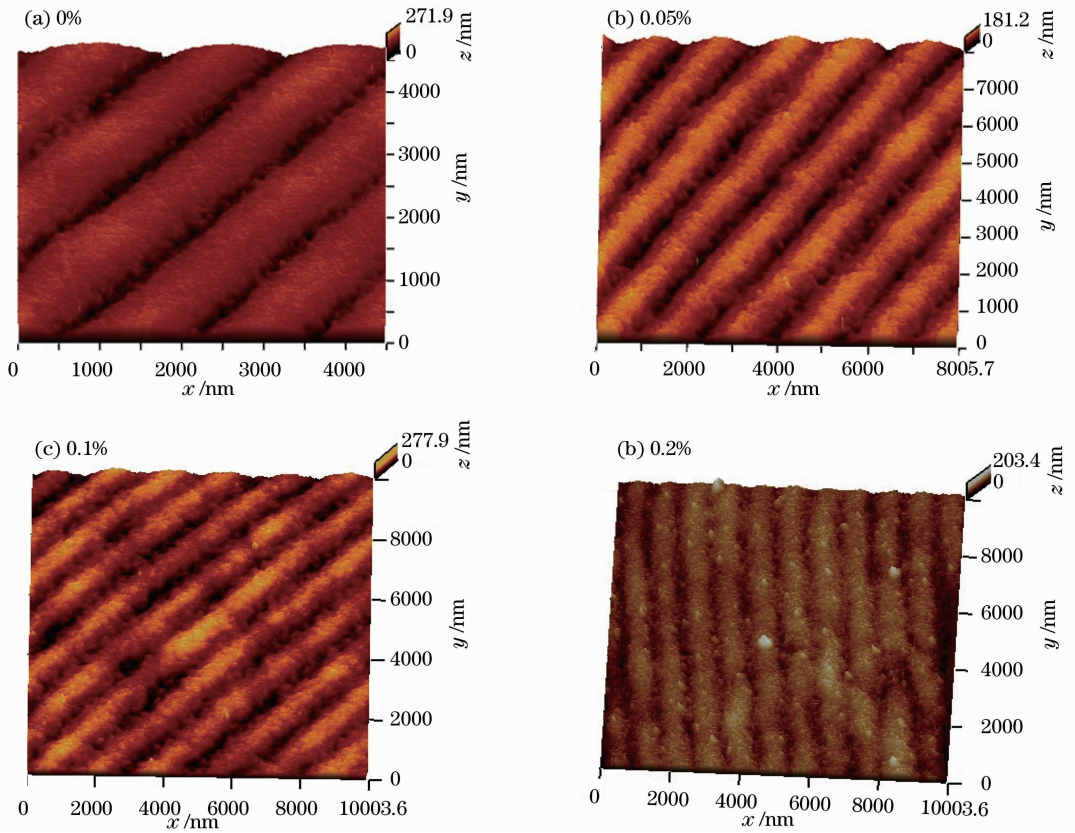


图 3 不同样品原子力扫描图

Fig. 3 Atomic force microscope images of different samples

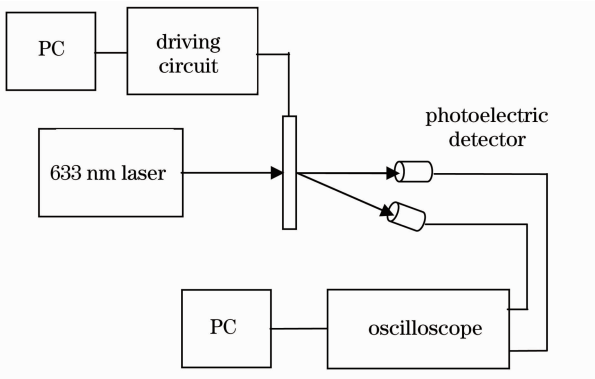


图 4 电光特性测试光路图

Fig. 4 E-O characteristic test setup

$$\xi = \frac{I_1}{I_0 + I_1} \times 100\%, \quad (3)$$

式中  $I_0$  和  $I_1$  分别表示 H-PDLC 光栅的 0 级透射光强和 +1 级衍射光强, 实验中得到的一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。

纳米银含量的不同对 H-PDLC 光栅衍射效率的影响非常大, 掺纳米银电控光栅的衍射效率总体高于未掺纳米银的光栅。掺杂和未掺纳米银电控光栅的衍射效率对比如图 5 所示。未掺纳米银的光栅一级衍射效率为 50% 左右; 掺杂了含量为 0.05% 的纳米银颗粒后, 光栅的一级衍射效率可达到 95% 左右。但当纳米银含量从 0.05% 增加到 0.1% 和 0.2% 后, 光栅一级衍射效率降至 80%~90%。

结合原子力显微镜探测和实验研究结果, 初步

H-PDLC 布拉格光栅的一级衍射效率计算公式采用

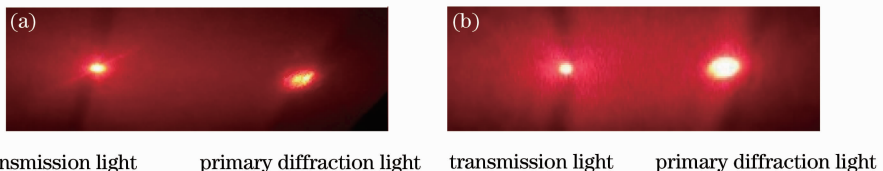


图 5 不同样品衍射光斑对比图。(a) 未掺纳米银; (b) 掺 0.05% 纳米银

Fig. 5 Diffraction patterns of different samples. (a) Without doping nano-silver; (b) doped with 0.05% nano-silver



分析产生这种现象的原因,当用与纳米银的等离子体共振峰值一致或相近的波长光照射时,纳米银颗粒的体系里产生等离子体共振,有很强的局域场增强电磁波的效应,改善液晶和聚合物的两相分离,从而提高了光栅的一级衍射效率。但是,当添加纳米银含量增大时,纳米银粒子有可能会产生自发凝聚,生成粒径较大的团聚体,造成表面等离子体效应减弱,可能还增加了液晶与聚合物之间的相分离困难,降低了分离界面的平滑度,从而降低一级衍射效率。

### 3.4 驱动电压

H-PDLC 器件的驱动阈值电压  $V_{th}$  可估算为<sup>[17]</sup>

$$V_{th} = \frac{d}{3a} \left( \frac{\sigma_{LC}}{\sigma_P} + 2 \right) \left[ \frac{K(l^2 - l)}{\epsilon_0 \Delta\epsilon} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

式中  $a$  为液晶微滴的长轴长度,  $d$  为膜的厚度,  $K$  为弹性常数,  $\sigma_{LC}$  和  $\sigma_P$  分别为液晶和聚合物的电导率,  $l = a/b$  为液晶微滴的长半轴和短半轴之比,  $\Delta\epsilon$  为介电各向异性值。实验研究了掺杂 0、0.05%、0.1%、0.2% 纳米银 H-PDLC 光栅的衍射效率与驱动电压的关系,测得的一级衍射效率值与未加电压时的一级衍射效率比值随驱动电压的变化曲线如图 6 所示。

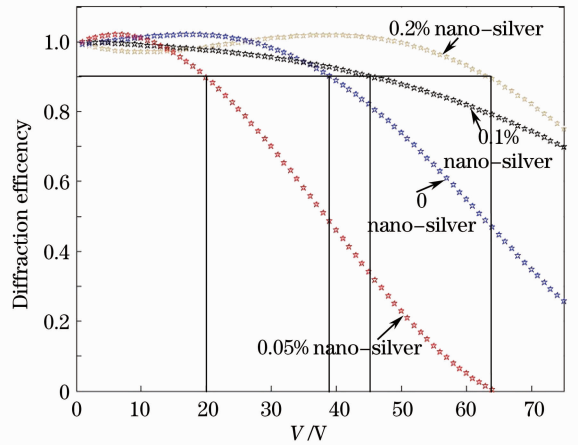


图 6 不同样品一级衍射效率与驱动电压的关系  
Fig. 6 Relationship between the primary diffraction efficiency and drive voltage for different samples

从图 6 中可看出,当一级衍射效率降到 90% 时,0、0.05%、0.1% 和 0.2% 纳米银掺杂的 H-PDLC 光栅需要的驱动电压分别为 2.29、1.18、2.65、3.76  $V/\mu\text{m}$ 。实验表明,掺杂 0.05% 的纳米银导致驱动电压阈值最低,分析原因是因为纳米银更易吸附于聚合物从而增加了聚合物的电导率,导致所需的驱动电压下降<sup>[18]</sup>,随着纳米银浓度的上升,

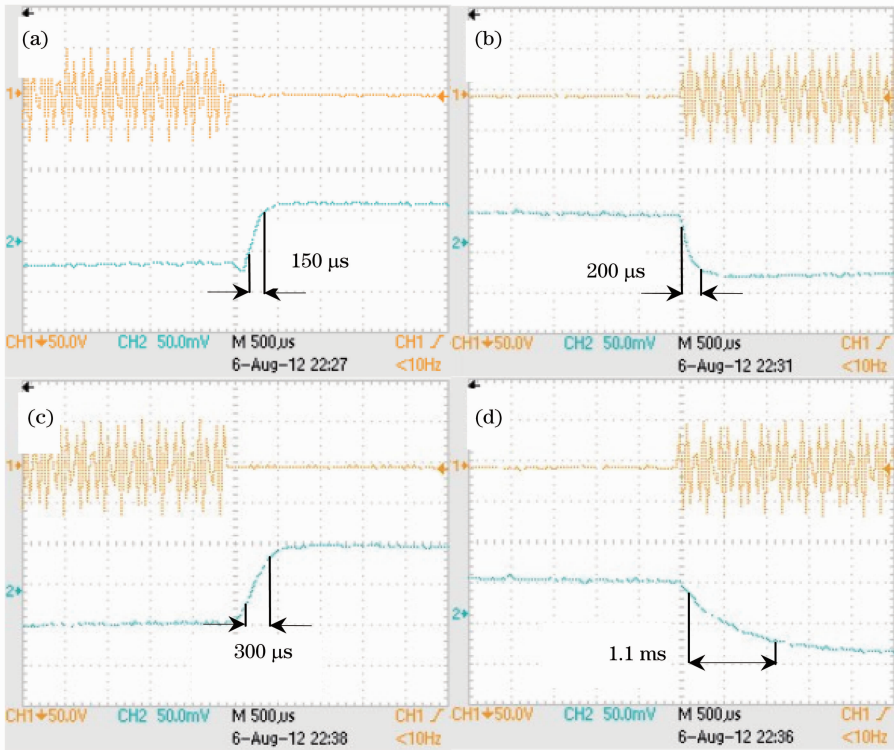


图 7 掺杂 0.05% 和未掺杂纳米银 H-PDLC 光栅开关时间。(a) 0.05% Ag 开时间; (b) 0.05% Ag 关时间; (c) 无 Ag 开时间; (d) 无 Ag 关时间

Fig. 7 Rise and fall time of H-PDLC gratings doped with 0.05% nano-silver and without nano-silver. (a) 0.05% Ag rise time; (b) 0.05% Ag fall time; (c) without Ag rise time; (d) without Ag fall time

液晶与聚合物的两相分离程度比 0.05% 纳米银含量光栅相对降低,富聚合物区和富液晶区中还残留着相对较多的液晶和聚合物,由于液晶的电导率比聚合物小,导致富液晶区和富聚合物区电导率比值增加,从而使得驱动电压不断上升。

### 3.5 响应时间

全息聚合物分散液晶的响应时间和恢复时间分别为<sup>[19]</sup>

$$\tau_{\text{on}} \approx \frac{\gamma_1}{\Delta\epsilon E^2 + k(l^2 - 1)/a^2}, \quad (5)$$

$$\tau_{\text{off}} = \frac{\gamma_1 a^2}{k(l^2 - 1)}, \quad (6)$$

式中  $\gamma_1$  为液晶的粘滞系数,  $E$  为外加电场,  $a$  为液晶微滴的长轴长度, 开时间由外加电场和液晶微滴大小决定, 关时间由粘滞系数和液晶微滴大小决定。掺杂适当浓度的纳米银后, 响应时间也能明显缩短。实验结果显示, 掺杂纳米银后, 电控光栅的响应时间能缩短到 1 ms 以内。图 7 给出了掺 0.05% 纳米银电控光栅响应时间图。从图 7 可看出, 上升沿和下降沿时间分别为 150  $\mu\text{s}$  和 200  $\mu\text{s}$ , 相较普通 PDLC 数十毫秒的响应时间而言, 响应时间明显缩短。相比未掺杂纳米银电控光栅 300  $\mu\text{s}$ 、1.1 ms 的上升沿和下降沿时间, 也有较大的改善。

## 4 结 论

在聚合物分散液晶全息光栅中掺杂纳米银颗粒, 借助纳米银粒子在共振波长电磁波激发下的等离子体效应, 改善液晶和聚合物的两相分离, 显著地提升了 H-PDLC 光栅的一级衍射效率, 并降低了阈值驱动电压、缩短了响应时间。实验结果表明, 在掺杂 0.05% 的纳米银时, H-PDLC 光栅的一级衍射效率从 50% 升高到 95%, 响应时间从 1.1 ms 缩短到 200  $\mu\text{s}$ 。

### 参 考 文 献

- 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
- 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. 用偏光显微镜研究聚合物分散液晶压光效应膜[J]. *光学学报*, 2011, **31**(8): 0816001
- Zheng Jihong, Zhong Yangwan, Cai Mingrong *et al.*. Fabrication of electrical-controlled polymer dispersed liquid crystal switchable-

- focus holographic lens[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(6): 1107~1110  
郑继红, 钟阳万, 蔡明荣等. 电控聚合物分散液晶变焦全息透镜制作[J]. *光学学报*, 2007, **27**(6): 1107~1110
- Zheng Jihong, Chen Gang, Gu Lingjuan *et al.*. Analysis of the major factors affecting the efficiency of H-PDLC volume grating[J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(6): 524~528  
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
- P. S. Drazic, A. M. Gonzales. Refractive index gradients and light scattering in polymer-dispersed liquid crystal films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(12): 1332~1334
- R. L. Sutherland, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia *et al.*. Electrically switchable volume gratings in polymer-dispersed liquid crystals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(9): 1074~1076
- Yang Fuzi. New directions in recent liquid crystal studies; the progress in foundational research of non-display application of liquid crystals[J]. *Progress in Physics*, 2008, **28**(2): 107~129  
杨傅子. 近期液晶研究中的几个新方向——液晶非显示应用基础研究的进展[J]. *物理学进展*, 2008, **28**(2): 107~129
- J. C. Lin, P. L. Taylor. Polymerization-induced phase separation of a liquid crystal-polymer mixture[J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **237**(1): 25~31
- R. L. Sutherland, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia *et al.*. Bragg gratings in an acrylate polymer consisting of periodic polymer-dispersed liquid-crystal planes[J]. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(10): 1533~1538
- M. Mucha. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**(5): 837~873
- Ma Wenyong, Yang Huan, Liu Juanyi *et al.*. Influences of shape on extinction spectrum for metal nanoparticles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2629~2633  
马文英, 杨欢, 刘娟意等. 金属纳米结构的形状对其消光特性的影响研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2629~2633
- Wu Yi, Xu Tiefeng, Shen Xiang *et al.*. Influence of silver nanoparticles on the upconversion properties in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped bismuth germanate glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(7): 0730002  
吴一, 徐铁峰, 沈祥等. 银纳米颗粒对  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  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
- Gan Fuxi, Wang Yang. Breaking through the optical diffraction limits, developing the nano-optics and photonics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(9): 0900104  
干福熹, 王阳. 突破光学衍射极限, 发展纳米光学和光子学[J]. *光学学报*, 2011, **31**(9): 0900104
- M. D. Sarkar, J. Qi, G. P. Crawford. Influence of partial matrix fluorination on morphology and performance of HPDLC transmission gratings[J]. *Polymer*, 2002, **43**(26): 7335~7344
- E. Hutter, J. H. Fendler. Exploitation of localized surface plasmon resonance[J]. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(19): 1685~1706
- G. Montemezzani, M. Zgonik. Light diffraction at mixed phase and absorption gratings in anisotropic media for arbitrary geometries[J]. *Phys. Rev. E*, 1997, **55**(1): 1035~1047
- B. G. Wu, J. H. Erdmann, J. W. Doane. Response times and voltages for PDLC light shutters[J]. *Liq. Cryst.*, 1989, **5**(5): 1453~1465
- S. K. Shriyan, A. K. Fontecchio. Analysis of effects of oxidized multiwalled carbon nanotubes on electro-optic polymer/liquid crystal thin film gratings[J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(24): 24842~24852
- V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, R. L. Sutherland. Volume holographic image storage and electrooptical readout in a polymer-dispersed liquid-crystal film[J]. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(11): 1325~1327