

# 全息聚合物弥散液晶材料衍射特性的优化\*

张 斌<sup>1)†</sup> 刘言军<sup>1)</sup> 贾 瑜<sup>2)</sup> 徐克<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>(复旦大学先进光子材料与器件国家重点实验室, 光科学与工程系, 上海 200433)

<sup>2)</sup>(复旦大学化学系, 上海 200433)

(2002 年 4 月 6 日收到; 2002 年 6 月 7 日收到修改稿)

研究了影响全息聚合物弥散液晶(HPDLC)衍射效率的主要因素, 分析了衍射效率与聚合物单体的选择、曝光强度、曝光时间、液晶含量及温度的依赖关系, 从而找到最佳条件, 使衍射特性得到优化. 目前测得的最大衍射效率为 80.2%. 实验中还研究了扫描电镜(SEM)观察下 HPDLC 的表面形貌.

关键词: 全息聚合物弥散液晶, 衍射效率, 相分离, 表面表貌

PACC: 4270D, 6130

## 1. 引 言

用于显示的聚合物弥散液晶 (polymer dispersed liquid crystal, PDLC), 已被广泛地研究和应用<sup>[1,2]</sup>. 它是在透明的聚合物基体内包含液晶微滴(图 1), 各微滴液晶分子的光轴在空间随机取向, 液晶有效折射率不与聚合物基体折射率匹配, 入射光线将被强烈散射, PDLC 呈不透明状态; 外加电场后, 液晶分子光轴沿电场取向, 液晶微滴的寻常光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, PDLC 呈透明状态; 除去电场, 液晶微滴在基体弹性能的作用下又恢复到最初的散射状态. 目前, 一种由普通 PDLC 改进配方并记录全息而得到的新型材料引起了人们的极大兴趣, 即全息聚合物弥散液晶 (Holographic-PDLC, HPDLC). 由液晶、聚合物单体组成的预聚物, 在两束相干激光照射下, 利用光致聚合而引发的相分离 (PIPS)<sup>[3]</sup>, 形成与干涉亮、暗条纹相对应的富聚合物区与富液晶区交替的周期性排列, 产生折射率调制, 生成 Bragg 光栅结构, 入射光以一级衍射方向射出. 外加电场时, 富液晶区液晶分子沿电场重新排列, 如果其寻常光折射率与聚合物基体折射率相匹配, 光栅将消失, 入射光可以直接透射, 见图 2. 因此它是一种可用电场调制开关状态的体位相全息. 这种 HPDLC 中液晶微滴的尺寸很小, 由

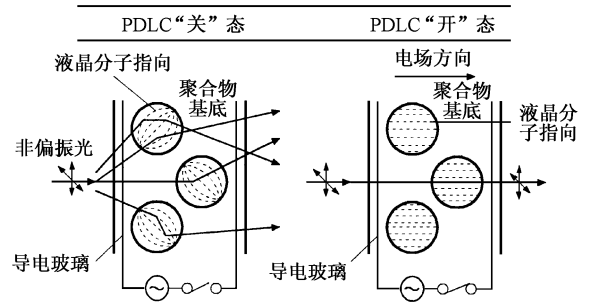


图 1 普通的 PDLC

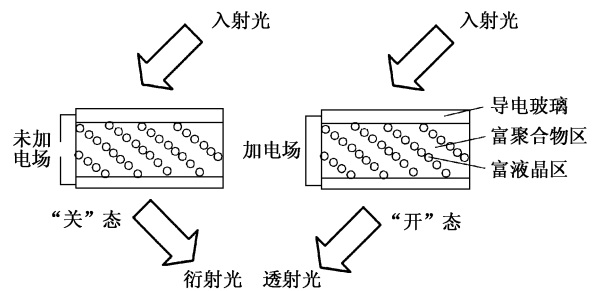


图 2 HPDLC 的开关状态

普通 PDLC 的直径 2—5 $\mu$ m 降到 0.1—0.02 $\mu$ m, 使响应时间大大缩短. 同时只有单个衍射极大, 衍射效率高, 并电场可调. 制作过程简单, 可单步完成. 因此在光纤光开关、可编程光学互联、数字调焦镜、反射式平板显示器及动态滤波器等器件的制作上有着广泛

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60077003) 和上海市科学技术发展基金 (批准号: 012261009) 资助的课题.

的应用前景.

Sutherland 等人在 1993 年开始 HPDLC 的研究工作<sup>[4,5]</sup>. 目前, 国外已实现了可开关的全息图像存储<sup>[6]</sup>, 数字调焦全息透镜<sup>[7]</sup>, Digilens 公司及 Foster-Miller 公司正在研究用它制作光通讯器件, 如光开关、动态滤波器、动态增益平衡器等. Dpix 公司也在努力使之应用于彩色反射式显示器<sup>[8]</sup>, 均取得一定的进展. 而国内却少有单位进行研究. 我们课题组一直从事液晶、铁电液晶方面的研究, 并取得一定成果<sup>[9,10]</sup>, 在此基础上进行 HPDLC 的研究.

由于 HPDLC 应用中的主要参数是衍射效率, 所以首先研究如何提高衍射效率, 优化衍射特性是非常有意义的. 本文建立了激光全息记录及衍射效率测量系统, 制备了 HPDLC 样片, 详细研究了聚合物单体、曝光强度、曝光时间、液晶含量及温度对 HPDLC 衍射效率的影响, 找到了衍射特性最优化时的条件, 提高衍射效率到 80.2%.

## 2. 实 验

HPDLC 配方由聚合物单体、向列相液晶、光引发剂、交联剂和协引发剂组成, 选择了 5 种功能性强的单体. 液晶选用的是 Merck 公司的 E63,  $n_o = 1.517$ ,  $\Delta n = 0.227$ . 交联剂 NVP 不但可以保证粉末状的光引发剂完全溶解, 而且能与单体在最佳摩尔比时共聚, 并能改进固化膜的柔性. 光引发剂为 Rose Bengal (RB), 是一种特殊染料, 能够吸收光辐射能量, 产生引发聚合反应的自由基, 自由基的引发促使单体交联和聚合. 用可见-紫外吸收光谱仪测得其吸收光谱, 如图 3. 氩离子 ( $Ar^+$ ) 激光器较适合作光源. 将各组分在暗室中混合加热到各向同性态后, 注入到由氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃制作的样品盒内, 盒厚由薄膜控制在  $15\mu m$ . 选择  $514nm$  的  $Ar^+$  激光器作为光源, 激光束被扩束、准直成为平行光, 经直角棱镜分成两束, 交角约为  $30^\circ$ . 两束光产生干涉, 干涉条纹将被记录. 利用偏振片来调节曝光光强的大小. 曝光后, 使用高压汞灯继续固化  $5min$ , 可制备出 HPDLC 样片.

HPDLC 的衍射效率利用 He-Ne 激光器以精确的 Bragg 入射角进行实时或离线测量. 为了研究其相分离情况, 利用飞利浦公司的场发射扫描电镜 (XL30FEG) 来观察表面形貌. 剥离导电玻璃, 将 HPDLC 膜在乙醇中浸泡一天以上, 由于乙醇不溶聚合

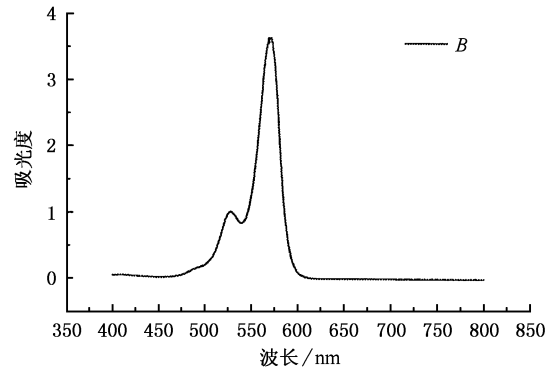


图 3 光引发剂 RB 的吸收光谱

物, 所以其中的液晶分子被将去除, 原位置留下空洞. 干燥后喷金, 在 SEM 下观察.

## 3. 结果与讨论

激光照射下, 干涉区产生光强的调制. 干涉亮条纹处的光强大, 聚合物首先聚合, 而液晶则扩散到干涉暗条纹处, 形成液晶微滴. 随着聚合的完成, 液晶与聚合物相分离, 液晶、聚合物交替排列的 Bragg 光栅结构形成. 如果液晶微滴小, 相分离完全, 液晶/聚合物界面光滑, 富液晶区与富聚合物区的折射率调制大, 并且聚合物基体折射率与液晶寻常光折射率严格相等, 这时可以得到高的衍射效率. 但是诸多因素影响到衍射效率的提高, 必须寻求最佳条件, 使衍射特性得到优化.

### 3.1. 聚合物单体的选择

未加电场时, HPDLC 由光强调制引起折射率调制, 成为周期的位相光栅; 外加电场时, 液晶分子沿电场方向重新排列, 折射率得到匹配, 光栅消失, 成为光学质量较好的透明体, 这样就要求 HPDLC 的聚合物基体折射率  $n_p$  与液晶的寻常光折射率  $n_o$  应尽可能相等. 因此, 聚合物单体的选择在增大其官能度的同时, 更重要的是使其折射率与液晶的寻常光折射率相匹配. 聚合物单体一般用含有两个以上丙烯酸酯结构的单体, 因为它有很快的聚合速率. 选择了 5 种丙烯酸酯类聚合物单体, 折射率分别为  $1^{#} 1.490$ ,  $2^{#} 1.484$ ,  $3^{#} 1.474$ ,  $4^{#} 1.487$ ,  $5^{#} 1.450$ . 由于预聚物中还包括了光引发剂、协引发剂等其他组分, 并且聚合后成膜, 折射率将改变, 与液态时的不同. 首先配制了除液晶外的各组分的混合物, 利用阿贝折

射仪测定了液态时的折射率, 然后使其聚合在玻璃基底上, 固化成膜, 膜的折射率即为 HPDLC 中聚合物基体折射率  $n_p$ . 利用棱镜耦合法测量, 装置如图 4. 以 He-Ne 激光器作光源, 利用光在棱镜内全反射时产生的瞬逝波, 将光耦合到波导中, 测量棱镜内发生全反射时的同步入射角, 利用

$$n_p = \sin \alpha \cos \theta + \left( n_{\text{prism}}^2 - \sin^2 \alpha \right)^{1/2} \sin \theta \quad (1)$$

可求出样品对应各个模式的折射率.  $\alpha$  为同步输入角,  $\theta$  为棱镜底角,  $n_{\text{prism}}$  为棱镜折射率. 结果见表 1. 从表中可以看出, 最终固化膜均比聚合物单体及混合其他组分后的混合物液体的折射率平均增大 0.03—0.05. 所选用液晶的寻常光折射率为  $n_o = 1.517$ , 只有 3<sup>#</sup> 单体最为接近. 实验结果也证明了选择这种单体可以得到更高的衍射效率.

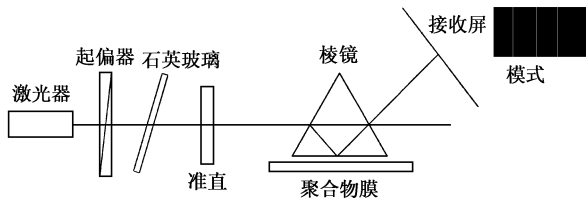


图 4 棱镜耦合法测量聚合物基体折射率的装置图

表 1 折射率测量结果与对应的衍射效率

序 号	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
聚合物单体	1.490	1.484	1.474	1.487	1.450
混合物液体	1.501	1.496	1.489	1.498	1.471
固化膜	1.529	1.5285	1.522	1.5299	1.5023
衍射效率/%	40.8	50	60	11.6	22.2

### 3.2 曝光强度对衍射效率的影响

曝光强度决定了聚合物聚合速率、液晶扩散速率以及产生交联的速率, 从而决定相分离的程度及形成的液晶微滴的大小和形状, 进而影响了衍射效率. 光强过低, 引发能量不够, 使得聚合不完全或聚合速率较慢, 液晶微滴生长时间较长, 最终聚合时将形成较大尺寸的微滴, 这样会使散射增强, 降低了衍射效率. 但是, 光强过强, 聚合反应将迅速发生, 聚合物单体在瞬间聚合完毕, 阻止了液晶的扩散, 无法形成栅状的液晶/聚合物相分离结构, 许多液晶分子来不及扩散, 而埋在聚合物区, 产生光散射中心, 导致衍射效率的降低. 只有一个最佳的曝光强度, 使得聚

合与扩散的速率相匹配, 形成清晰、平滑的栅状结构, 使衍射效率达到最高. 在 40℃—50℃ 温度控制下, 选择了不同的曝光强度和曝光时间, 制备了 HPDLC 样片, 测试其衍射效率. 结果统计如图 5 所示. 可以看出过大、过小的光强都对提高衍射效率不利. 最佳的曝光强度为 10mW/cm<sup>2</sup>, 曝光时间 120s. 这时衍射效率最高为 61%.

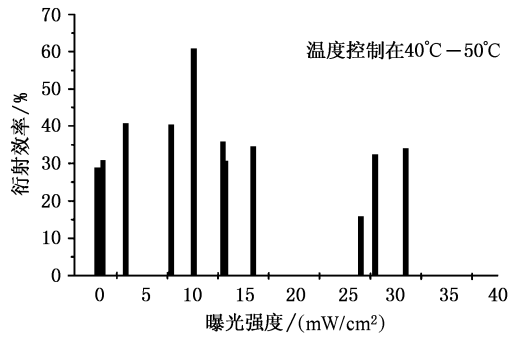


图 5 曝光强度对衍射效率的影响

### 3.3 液晶含量对衍射效率的影响

图 6 给出了在相同并且最佳的曝光条件下, 6 种不同液晶填充重量比下 HPDLC 的衍射效率. 其中当液晶含量为 28wt% 时, 衍射效率最高. 用 SEM 观察其表面形貌, 如图 7 所示. 当液晶含量过高时, 其相分离后形成的富液晶区体积比增大, 液晶微滴尺寸变大, 对光的散射增强, 降低了衍射效率. 但是过小的液晶含量使得相分离后富液晶区还留有聚合物单体, 降低了折射率的调制, 使衍射效率降低. 只有在一个最佳液晶填充含量下, 才能得到较好的栅状相分离结构, 提高衍射效率.

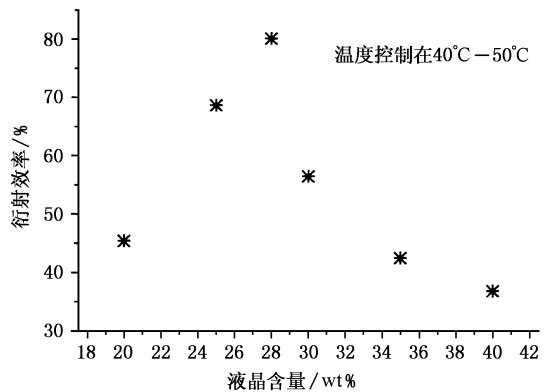


图 6 液晶含量对衍射效率的影响

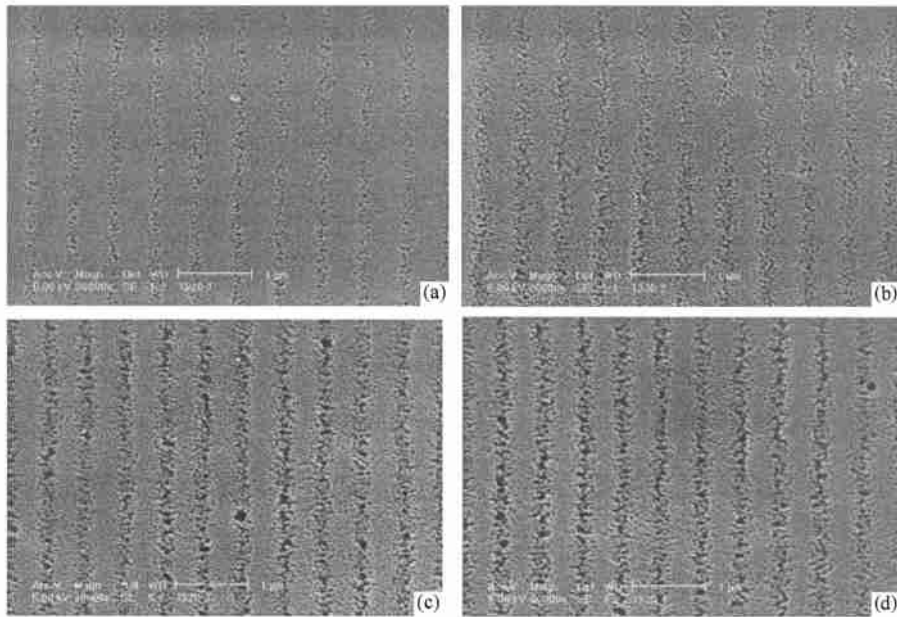


图 7 相同放大倍率下不同液晶含量的 HPDLC 表面形貌(温度  $40^{\circ}\text{C}$ — $50^{\circ}\text{C}$ ) (a)20wt%, (b)30wt%, (c)40wt%, (d)28wt%

### 3.4 温度对衍射效率的影响

对于同样配方, 同样曝光强度, 我们在冬季和夏季实验中发现衍射效率有较大差别. 说明温度对衍射效率有大的影响. 因此利用工业陶瓷加热器配以温控仪, 在 HPDLC 样片制作过程中进行温度控制. 在  $40^{\circ}\text{C}$ — $50^{\circ}\text{C}$  之间时得到较好的结果, 如图 8. 由于预聚物是单体与液晶各向同性混合物, 我们所用液晶的清亮点为  $82^{\circ}\text{C}$ , 与聚合物混合后最初相分离温度是  $62^{\circ}\text{C}$ . 当温度过低, 例如冬季的室温  $12^{\circ}\text{C}$  时, 液晶和聚合物的互溶性变得很差, 不需要光能也会自

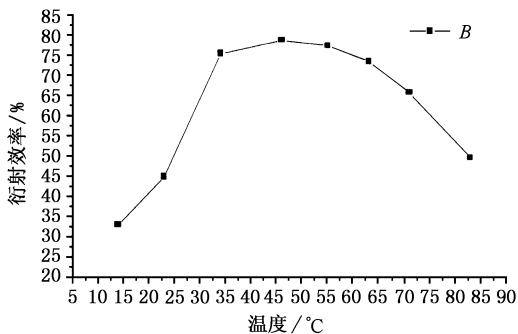


图 8 温度对衍射效率的影响

然发生相分离, 即热引发的相分离(TIPS). 这对于制备 HPDLC 是十分不利的. 因为这样将使得聚合后富聚合物区内仍然保留一定量的液晶分子, 同时富液晶区也含有一定的聚合物, 导致液晶/聚合物折射率调制的下降, 降低了衍射效率. 而温度过高, 接近液晶清亮点或高于清亮点, 衍射效率有所下降. 因此存在一个最佳的相分离温度, 有利于得到高的衍射效率.

## 4. 结 论

HPDLC 是一种新型的光电信息功能材料, 这种可开关的体位相全息, 由于衍射效率高、响应时间短, 有着广阔的应用空间. 本文主要研究了聚合物单体、曝光强度、液晶含量、温度对衍射效率的影响, 并结合扫描电镜下的相分离微观结构加以分析, 找到了最佳条件, 可实现良好的聚合物/液晶栅状相分离结构, 提高了 HPDLC 的衍射效率, 优化了衍射特性, 此时曝光强度  $10\text{mW}/\text{cm}^2$ , 曝光时间 120s, 温度  $40^{\circ}\text{C}$ — $50^{\circ}\text{C}$ , 液晶含量 28wt%. 在  $632.8\text{nm}$  He-Ne 激光测试下, 衍射效率达到 80.2%.

- [1] Mommile P, Musto P, Petti L, Ragosta G and Villano P 2000 *Appl. Phys. B* **70** 249
- [2] Cupelli D, Macchione M *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2856
- [3] Doane J W, Vas N S, Wu B G and Zumer S 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 269
- [4] Sutherland R L, Natarajan L V and Tondiglia V P 1993 *Chem. Mater.* **5** 1533
- [5] Natarajan L V, Sutherland R L, Bunning T J and Tondiglia V P 1998 *SPIE* **3292** 44
- [6] Tondiglia V P, Natarajan L V and Sutherland R L 1995 *Opt. Lett.* **20** 1325
- [7] Domash L H, Chen Y M, Gomatam B and Gozewski C 1996 *SPIE* **2689** 188
- [8] Yuan H, Colegrove J, Hu G, Fiske T, Lewis A *et al* 1999 *SPIE* **3690** 196
- [9] Liu R B, Xu K S *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2289 (in Chinese)  
[ 吕瑞波、徐克 等 1999 物理学报 **48** 2289]
- [10] Liu R B, Xu K S *et al* 1999 *Chinese Phys.* **8** 670

## Optimization of diffraction properties for holographic polymer dispersed liquid crystal<sup>\*</sup>

Zhang Bin<sup>1)†</sup> Liu Yan-Jun<sup>1)</sup> Jia Yu<sup>2)</sup> Xu Ke-Shu<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>(State Key Laboratory for Advanced Photonic Materials and Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

<sup>2)</sup>(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 6 April 2002; revised manuscript received 7 June 2002)

### Abstract

Holographic polymer-dispersed liquid crystal (HPDLC) is a kind of switchable volume holography. It can be manufactured according to the photo-initiated polymerization-induced phase separation. HPDLC is composed of parallel, periodic polymer-rich and liquid crystal-rich planes. The diffraction efficiency can be modulated by the application of electric field. HPDLC devices are potentially useful for optical communication, information storage and display. How to increase the diffraction efficiency is the key to application. We investigated the dependence of diffraction efficiency on the refractive index of the polymer, exposure intensity, liquid crystal loading and temperature. The best conditions were found to make the diffraction properties optimized. Now the highest diffraction efficiency was 80.2%. The HPDLC morphologies were also observed and analyzed by scanning electron microscope (SEM).

**Keywords:** holographic polymer dispersed liquid crystal, diffraction efficiency, phase separation, morphology

**PACC:** 4270D, 6130

<sup>\*</sup>Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60077003), and by the Shanghai Development of Science and Technology Foundation (Grant No. 012261009).

<sup>†</sup>Corresponding author; Tel.: 86-21-65642156, 86-21-65589623; Fax: 86-21-65641344; Email: zhangbin@fudan.edu.cn