

全息聚合物弥散液晶器件电光特性的研究*

张 斌^{1)†} 刘言军²⁾ 徐克璋²⁾

¹⁾(北京交通大学理学院物理系, 北京 100044)

²⁾(复旦大学光学科学与工程系, 上海 200433)

(2003 年 7 月 28 日收到; 2003 年 10 月 30 日收到修改稿)

研究了全息聚合物弥散液晶 (HPDLC) 器件的电光特性, 研究了添加不同表面活性剂对聚合物界面对液晶的锚定能的影响机理, 寻求到了低工作电压的实现方法. 分析了聚合物基体与液晶折射率不匹配性对器件对比度的影响, 测量了 HPDLC 器件的响应时间和弛豫时间, 得到了平均 100 μ s 的快速响应.

关键词: 全息聚合物弥散液晶, 电光特性, 表面活性剂, 对比度, 响应时间

PACC: 4270D, 6130

1. 引 言

全息聚合物弥散液晶 (holographic polymer dispersed liquid crystal, HPDLC) 是一种新型光电子信息功能材料^[1-4]. 由液晶、聚合物单体组成的预聚物, 在两束相干激光照射下, 形成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, 通过外加电场控制液晶分子的重新排列, 从而控制其在衍射与透射 (或衍射与反射) 两种状态下进行光交换, 如图 1 所示. HPDLC 的高衍射效率、快速响应、制作简单的特点使其在光通讯、平板显示、信息存储、集成光学等领域有着广泛的应用前景^[5-7]. 特别是 HPDLC 本身具有电场调制光交换能力, 在光开关器件的制作上更具重要的研究意义和潜在的应用价值.

尽管 HPDLC 应用广泛, 但在实际应用时必须要求其低驱动、高对比、快响应、低损耗. 而很多因素将影响到其电光特性, 特别是驱动电压及对比度, 从而制约了它的应用. 因此, 在对 HPDLC 材料衍射特性的优化进行了系统研究的基础上^[8-10], 本文建立了 HPDLC 器件电光特性的研究测试系统, 重点研究了添加表面活性剂对降低驱动电压的影响, 指出影响对比度的主要因素是聚合物基体与液晶折射率的不匹配性及制备条件. 对器件的驱动电压、对比度、

响应时间进行了测试分析, 得到了驱动电场强度 30V/ μ m、对比度 21dB、平均 100 μ s 响应时间的较好结果.

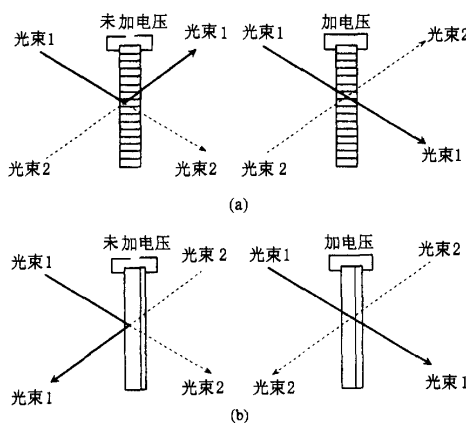


图 1 电场可调制的 HPDLC 器件 (a)透射式, (b)反射式

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. 将配方中各组分按比例 (重量比) 称量好, 先将液晶与聚合物单体混合, 用交联剂 NVP 将协引发剂 NPG 和粉末状光引发剂 RB 溶解, 再将这些组分在暗室中均匀混合加热到各

* 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.

† E-mail: bzhang@center.njtu.edu.cn

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,盒厚是用光刻的方法在 ITO 玻璃上涂覆一层聚酰亚氨的隔离层作间隔来控制的,通过光刻时的工艺步骤使厚度控制在 5—17 μm . 为了避免不需要的聚合反应,配制的样品要尽可能马上进行曝光. 以 514nm Ar⁺ 激光器作光源,激光束经扩束器、针孔滤波器及透镜变成平行光照射到 90°棱镜的顶角中心. 准备好的样品盒用折射率匹配液紧贴在棱镜的弦面上. 经棱镜分开的两束光产生干涉条纹,记录在样品盒上. 曝光光强在 1mW/cm²—40mW/cm²可调,一般曝光时间为 30—120s. 激光曝光后,使用高压汞灯继续固化样品 5min. 其衍射效率利用 He-Ne 激光器以精确的 Bragg 入射角进行实时或离线测量.

电光特性测试装置如图 2 所示. 整个系统由 He-Ne 激光光源、光电倍增管、信号发生器、放大器、存储示波器以及减光器等部件组成. 信号发生器可以产生各种波形及振幅的信号. 加在 HPDLC 器件上的是正弦波或者脉冲,频率 1—10kHz. 衍射光经过减光器后,用光电倍增管探测,产生的电信号与驱动电信号一起通过存储示波器来监视.

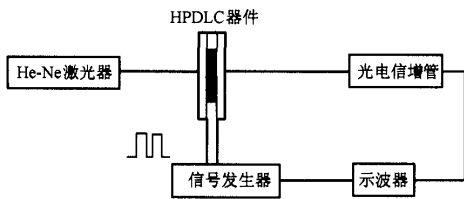


图 2 研究 HPDLC 器件电光特性的装置示意图

3. 结果与讨论

3.1. 驱动电压

与普通 PDLC 不同, HPDLC 器件的驱动电压很高. Wu 等人^[11]推导出 HPDLC 器件的驱动阈值电压可用下式估算:

$$V_{th} = \frac{d_0}{3a} \left(\frac{\sigma_l}{\sigma_p} + 2 \right) \left[\frac{K(l^2 - 1)}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

式中 d_0 为 HPDLC 膜厚; a 为液晶微滴的长轴; σ_l 为液晶的电导; σ_p 为聚合物基体的电导; K 为液晶分子的弹性系数; l 为液晶微滴长短轴的比值; ϵ_0 为真空

中的介电常数; $\Delta \epsilon$ 为液晶介电各向异性常数. K 与 $\Delta \epsilon$ 为向列相液晶的物理参数.

因此,液晶和聚合物材料的介电及黏度性质、液晶微滴的尺寸、器件厚度决定了 HPDLC 的驱动电压. 特别是驱动电压与液晶微滴尺寸成反比,对 HPDLC 驱动电压的影响更是非常突出. 普通 PDLC 中液晶微滴尺寸 1—5 μm , 阈值电场强度一般为 0.25V/ μm , 而 HPDLC 中的液晶微滴是 0.01—0.2 μm , 计算的电场强度为 25 V/ μm , 远高于普通 PDLC 的驱动电压. 而且,由于 HPDLC 液晶微滴很小,被聚合物基体紧紧包裹,它们与聚合物的表面相互作用,即表面锚定能(anchoring energy)很大,需要更高的电压才可以使液晶分子运动. 由于小尺度液晶微滴是 HPDLC 的一个固有特点,因此降低驱动电压只能通过减小 σ_l/σ_p 的比值(即提高聚合物的电导率)或者降低液晶表面锚定能来实现. 据此,我们研究了在配方中添加表面活性剂对 HPDLC 驱动电压的影响,从而找到降低电压的方法.

图 3 所示为添加了三种表面活性剂制作的 HPDLC 器件的电光特性(液晶为 E7, 聚合物为 TMPTA, 各种表面活性剂的比例相同,均为 8%). 可以看出未加表面活性剂的 HPDLC 需要很大外电场强度(约 15V/ μm), 衍射效率才略微下降(与理论分析吻合). 而三种表面活性剂对于降低电压均取得了一定效果,但程度各不相同. 3 号 Tergital Min-Foam 1X (Dow 公司)在降低电压的同时也降低了器件衍射效率. 1 号辛酸(国内公司)在降低电压的同时增加了器件的电导性,使器件在大约 18V/ μm 时被击穿. 只有 2 号 S-271 (ChemService 公司)既降低了电压,又没有影响衍射效率.

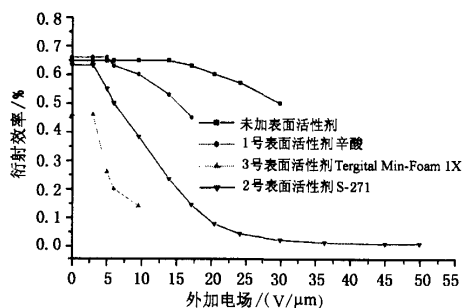


图 3 添加不同表面活性剂的 HPDLC 器件的电光特性曲线

表面活性剂对于降低电压的作用表现在以下几个方面. 首先它是一类在溶液体系中才能表现出具

体特性的物质,具有优良的微乳化、分散、润湿、增容等表面活性. 添加入 HPDLC 中,聚合物溶解度参数将随分子量迅速降低,表面活性剂与聚合物有较大的不相溶,而与液晶的不相溶性较小,光聚合时将改变液晶与聚合物界面情况. 表面活性剂分子在相分离的液晶微滴周围形成一层保护膜,对分子间的各种缔合力起到减弱或屏蔽作用,从而降低表面张力或界面张力,即降低了液晶表面锚定能,使驱动电压下降. 另一方面,离子型的表面活性剂在降低锚定能的同时,还可以增加聚合物的塑性,提高聚合物基体的电导性,从而降低电压. 但是由此也带来负面影响,即电导性增强,HPDLC 器件的击穿电压减小,器件会由于耐压性降低而被击穿,遭到损坏.

此外,表面活性剂的添加还可以改变折射率调制. 一般的表面活性剂折射率都低于液晶寻常光折射率,因此将会降低液晶区的平均寻常光折射率,如果选择的聚合物基体折射率略低于液晶寻常光折射率时,那么表面活性剂的添加可以使 HPDLC 器件在加电开态下有更好的折射率匹配,从而改进开关的动态响应.

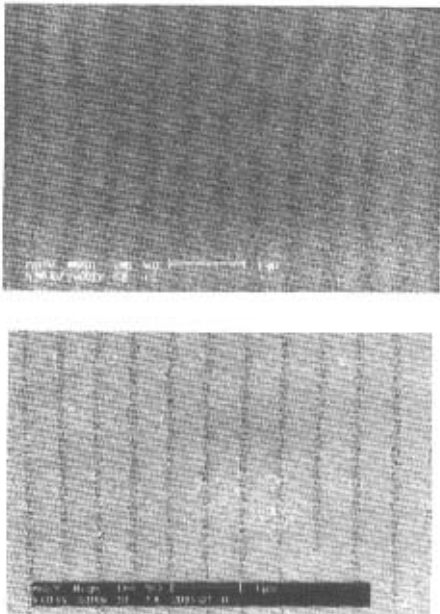


图 4 添加(上图)与未添加(下图)表面活性剂的 HPDLC 表面形貌对比

从扫描电镜下观察到的对比情况看出,表面活性剂的添加,对 HPDLC 膜的表面形貌也将产生影

响,如图 4,使液晶微滴的尺寸更小. 但驱动电压却有明显的下降,表明表面活性剂使电压降低的最大作用是降低了液晶表面锚定能.

但是由于表面活性剂化学结构不同,降低表面张力效果所能达到的最低限值也不相同,而且表面活性剂所含的离子会影响反应物之间的相互作用,从而影响液晶微滴的生成和生长. 因此表面活性剂的选择以及掺杂浓度的控制很重要,决定了能否在有效地降低电压的同时,又不影响 HPDLC 器件的衍射效率. 表 1 给出了 2 号表面活性剂不同掺杂浓度时的衍射情况. 只有在 8% 掺杂时才得到较好的衍射效率和较低的驱动电压.

表 1 表面活性剂 S-271 不同掺杂浓度对衍射效率的影响

S-271 的重量/%	8	10	12	15
衍射效率/%	70	64	50	22

3.2. 对比度

HPDLC 器件的另一重要参数是对比度. 取决于断开态的光衍射性(最大衍射效率)和导通态的光透过性(最小衍射效率),可定义为最大衍射效率与最小衍射效率之比 η_{\max}/η_{\min} . 如果断开态光衍射不充分或者导通态存在剩余的衍射都将导致对比度下降. 影响对比度的主要因素是富聚合物区与富液晶区折射率的不匹配,而导致不匹配的原因主要有以下三个方面.

1) 所选用的液晶和聚合物基体材料的固有折射率不相等.

液晶微滴在外电场作用下的情况如图 5 所示. θ_b 是布拉格入射角, $\theta_{(E)}$ 是液晶分子指向矢(液晶光轴)相对外电场的角度,当 $\theta_{(E)} = \theta_b$, 即液晶指向矢旋转后方向与入射光行进方向一致时,液晶平均折射率为其寻常光折射率,如果选择聚合物基体折射率 n_p 与寻常光折射率 n_o 相匹配,HPDLC 中液晶和聚合物折射率差调制降到零,光栅消失,入射光可以直接透过,这时衍射效率最小. 继续增加电压,指向矢与入射光方向出现夹角,折射率呈现不匹配状态,衍射效率再次开始变大,直到加足够电压使液晶分子完全沿电场排列. 图 6 给出了 HPDLC 器件衍射效率与外电场之间的关系测试结果,与理论分析一致.

若液晶折射率与聚合物基体折射率不相等,即

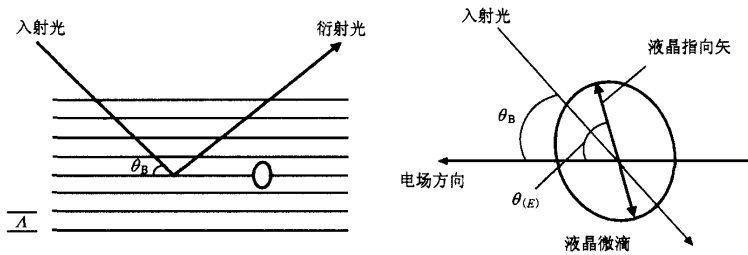


图 5 液晶微滴在外加电场时的情况

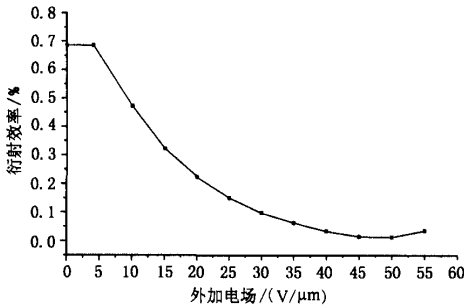


图 6 衍射效率与外加电场的关系

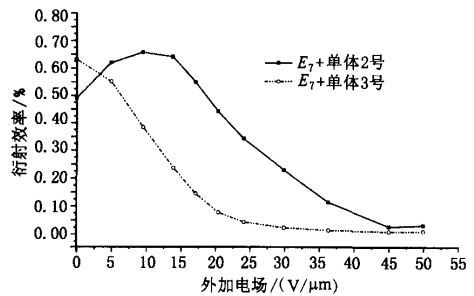


图 7 不同折射率单体 HPDLC 器件衍射效率与外加电场的关系

使只相差 0.001,也足以导致 HPDLC 在开态时有残余衍射,使对比度下降.图 7 给出了两种不同聚合物单体制作的 HPDLC 器件衍射效率与外加电场关系曲线.根据之前的折射率测量^[8],3 号单体的固化膜折射率(1.52)比 2 号单体的折射率(1.5285)更接近液晶寻常光折射率(1.517),3 号配方的衍射效率高于 2 号配方,外加电场后 3 号配方的最小衍射效率为 0.5%,低于 2 号配方的 2.3%,因此 3 号 HPDLC 器件的对比度为 126:1,约为 21dB,而 2 号器件的对比度仅为 21:1,约为 13dB.此外,2 号器件在外加电场强度到 10V/μm 时,衍射效率没有继续降低反而升到一个最大值,然后才下降,这可以用透射光栅过调制来解释^[12].

但是单一聚合物很难做到折射率的严格匹配,可以考虑将两种不同折射率的聚合物,一种比液晶寻常光折射率 n_o 大,另一种比 n_o 小,通过调整两种聚合物的比例来满足折射率的匹配.也可以选择两种折射率不同的液晶混合达到与聚合物基体折射率的匹配.

2)相分离不完全.

若制备过程没有很好控制,如光强过强,光聚合反应迅速,将破坏液晶与聚合物相分离动态扩散过

程,使相分离进行得不完全,一部分液晶没有扩散到富液晶区,而是残留在富聚合物基体内,从而增大了基体的有效折射率,降低了与液晶折射率的匹配,导致一定程度的散射,衍射效率降低,对比度也将降低.因此必须对 HPDLC 膜制备条件进行预先优化^[8],尽可能消除由于相分离不完全而造成的折射率不匹配.

3)液晶微滴的尺寸.

液晶微滴的尺寸越小,聚合物基体对液晶分子的锚定作用越强,在聚合物基体和液晶微滴交界处,液晶分子越不容易沿电场排列,这会造成一定的散射,降低对比度,但添加表面活性剂后这种情况将得到改善.

3.3. 响应时间

HPDLC 器件可用于光交换开关器件并且优于其他类型光开关原因之一在于更快速的响应.目前流行的 MEMS 光开关响应时间在毫秒量级,而 HPDLC 器件可以达到几十微秒. HPDLC 的响应时间和弛豫时间^[13]分别为

$$\tau_{ON} = \frac{\gamma}{\Delta\epsilon \times E^2}, \tag{2}$$

$$\tau_{\text{OFF}} = \frac{\gamma a^2}{K(J^2 - 1)}, \quad (3)$$

其中 γ 为液晶的黏滞系数, E 为外加电场强度, $\Delta\epsilon$ 为介电各向异性. 可以看出响应时间与液晶的黏滞系数、外加电场有关, 而弛豫时间与黏滞系数及液晶微滴尺寸有关. 黏滞系数是液晶的重要参数, 黏滞系数越大, 液晶指向矢在外场或自身弹性力的作用下, 从一个状态转变到另一个状态的时间越长, 开关速度就越慢. 实验证明, 黏滞系数小的液晶 E7 比黏滞系数大的 E63 的响应时间更快. 弛豫时间与液晶滴尺寸平方成正比, 因此 HPDLC 器件的弛豫时间也由普通 PDLC 的数十毫秒降到了数十微秒. 而响应

时间是依赖于电场的, 会比弛豫时间更快. 图 8 是通过存储示波器观察的电光响应. 加在器件上的电场强度仅为 $5\text{V}/\mu\text{m}$, 但已经达到驱动的阈值电压, 液晶分子开始沿电场旋转运动, 衍射效率降低. 从图中的实时响应曲线可以看出平均响应时间为 $100\mu\text{s}$, 如果电压加到足够高, 响应时间将会更快.

4. 结 论

HPDLC 材料在光子学领域有着重要的研究意义, HPDLC 器件更是在光通讯、显示、信息存储等应用领域展示了优良的特性. 本文在已对 HPDLC 材料机理及衍射特性优化研究的基础上, 重点开展了 HPDLC 器件电光特性的研究和测试, 研究了添加表面活性剂可以极大降低器件驱动电压的主要原因, 分析了影响器件对比度的主要因素, 讨论了折射率不匹配性对对比度的影响, 并且测试了器件的响应时间, 得到平均 $100\mu\text{s}$ 的快速响应. 尽管 HPDLC 材料与器件表现出巨大的应用潜力, 但要达到完全实用化还需要进一步的探索和研究. 目前大部分工作还仅限于实验室研究阶段, 我们将继续进行更深入的研究, 特别是相分离、扩散、聚合的微观过程和动力学的研究.

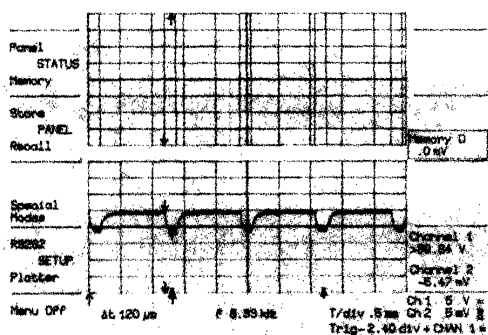


图 8 HPDLC 器件电光响应(2号表面活性剂 8%)

- [1] Sutherland R L, Natarajan L V, Tondiglia V P and Bunning T J 1993 *Chem. Mater.* **5** 1533
- [2] Sutherland R L, Tondiglia V P, Natarajan L V and Bunning T L 1994 *Appl. Phys.* **64** 1074
- [3] Mormile P, Musto P, Petti L, Ragosta G and Villano P 2000 *Appl. Phys. B* **70** 249
- [4] Cupelli D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2856
- [5] Sutherland R L *et al* 1994 *SPIE* **2153** 303
- [6] Tanaka K, Kato K, Tsuru S and Sakai S 1994 *J. SID.* **2** 37
- [7] Parker B 1999 *Laser Focus World* **3** 135
- [8] Zhang B *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 91 (in Chinese) [张斌等 2003 物理学报 **52** 91]
- [9] Lü R B *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2289 (in Chinese) [吕瑞波等 1999 物理学报 **48** 2289]
- [10] Lü R B *et al* 1999 *Chin. Phys.* **8** 670
- [11] Wu B G, Erdmann J H, Doane J W 1989 *Liq. Cryst.* **5** 1453
- [12] Smith, Howard M. 1975 *Principles of Holography* (New York) 61
- [13] Tondiglia V P, Natarajan L V and Sutherland R L 1995 *Opt. Lett.* **20** 1325

Electro-optical properties of holographic polymer dispersed liquid crystal devices^{*}

Zhang Bin^{1)†} Liu Yan-Jun²⁾ Xu Ke-Shu²⁾

¹⁾ (*Department of Physics, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

²⁾ (*Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 28 July 2003; revised manuscript received 30 October 2003)

Abstract

Holographic polymer dispersed liquid crystals (HPDLC) are a kind of novel photoelectronic information functional materials. It has the perfect characters including high diffraction efficiency, rapid response and easy manufacture. HPDLC devices are potentially useful for optical communication, panel display, information storage and integrated optics. Based on the study of the diffraction properties optimization of HPDLC, we have established the measurement system for electro-optical properties of the HPDLC device. The influence of different surfactants loading on the anchoring energy of liquid crystal have been explored, which was demonstrated to be a good way to decrease the operating voltage. The experimental results indicated that the index matching plays an important role in improving the contrast ratio of device. The response time was measured and the average response time of 100 μ s was obtained.

Keywords: holographic polymer dispersed liquid crystal, electro-optical property, surfactant, contrast ratio, response time

PACC: 4270D, 6130

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation (Grant No. 60077003), and by the Shanghai Development of Science and Technology Foundation (Grant No. 012261009).

[†] E-mail: bzhang@center.njtu.edu.cn