

文章编号 1004-924X(2010)07-1504-07

高对比度低压驱动全息聚合物分散液晶光栅

李文萃^{1,2}, 郑致刚³, 刘永刚¹, 宋 静⁴, 宣 丽¹

- (1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 华东理工大学 理学院, 上海 200237;
4. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 为了降低全息聚合物分散液晶光栅的驱动电压并提高其对比度, 基于偏振原理设计了一种新型电调谐光栅。对传统的全息聚合物分散液晶(HPDLC)光栅进行了基板表面取向处理, 加强液晶的均一排列程度, 消除了液晶区域内的散射; 然后, 在光栅前面放置扭曲向列(TN)偏振调谐器, 通过调节入射光的偏振方向, 实现光栅内液晶折射率的变化, 进而改变与聚合物折射率的差别, 实现衍射强度的调谐。实验结果表明: 光栅的阈值电压降低到了 0.75~0.8 V, 对比度提高到了 245:1, 是传统 HPDLC 光栅的 6~7 倍, 同时也大幅降低了散射损失且稳定性良好, 可满足高端光学设备及显示产品方面的需求。

关键词: 全息聚合物分散液晶光栅; 扭曲向列(TN)模式; 阈值电压; 对比度

中图分类号: O436.1; O753.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20101807.1504

High contrast and low threshold holographic polymer dispersed liquid crystal grating

LI Wen-cui^{1,2}, ZHENG Zhi-gang³, LIU Yong-gang¹, SONG Jing⁴, XUAN Li¹

- (1. *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China;*
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*
3. *School of Science, East China University of Science and Technique, Shanghai 200237, China;*
4. *School of Material Science and Engineering, Changchun University of Science and Technique, Changchun 130022, China*)

Abstract: To reduce the threshold and to improve the contrast of the conventional Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal(HPDLC) grating, a new type electrically tunable grating based on a Twist Nematic (TN) cell was designed. Firstly, the substrates of conventional HPDLC grating were processed to get an uniform alignment of liquid crystal in the grating, which makes the liquid crystal field depend strongly on the polarization of incident light. Then, a TN polarization modulator was placed in front of the grating to adjust the incident light polarization to change the refractive index of the liquid crystal field. Consequently, by matching the refractive index of polymer with the alignment of liquid crystal, the electrical-optical properties of the grating could be controlled. The experimental results indicate that the threshold voltage of the new HPDLC

收稿日期:2009-07-31;修订日期:2009-09-08.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 60277033;No. 50473040;No. 19974046;No. 59973020);吉林省科委基金资助项目(No. 20020603)

grating is as low as 0.75–0.8 V and the contrast ratio reaches 245 : 1, which is 6–7 times of that of the conventional HPDLC grating. The HPDLC grating can work in a stable state for a long time.

Key words: Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal (HPDLC) grating; Twist Nematic (TN) mode; threshold voltage; contrast ratio

1 引言

全息聚合物分散液晶 (Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal, HPDLC) 光栅是一种新型功能性光学器件,相对于传统的光栅而言^[1-2],HPDLC 光栅的衍射效率具有电场调谐性,已被广泛应用于反射式平板显示、变焦透镜、滤波器、光信息存储以及光通讯等诸多领域^[3-6]。液晶/聚合物光栅是将向列相液晶和光敏单体的混合体系置于双光束干涉场下曝光,光敏单体在干涉光的作用下形成聚合物,并与液晶产生光致相分离,最终形成聚合物层与液晶层周期交替排列的光栅结构^[7-8]。

然而,由于单体的引入,HPDLC 光栅的应用主要存在两个方面的问题,其一是该光栅的阈值电压很高(通常驱动电压为 10 V/ μm)^[8-10],难以集成化;其二是光栅的对比度不高(一般在 10 : 1 ~ 20 : 1)^[7-10],限制了其在显示器件方面的应用。为了解决上述问题,研究者多采用添加表面活性剂,如辛酸^[11]或是含氟单体^[12-13]来降低液晶层和聚合物层之间的锚定能。界面锚定能的降低,在一定程度上降低了 HPDLC 光栅的阈值电压,同时也改善了相分离结构,这些工作对 HPDLC 光栅领域的材料发展有着非常重要的作用;然而,仅仅通过改变材料特性很难实现 HPDLC 光栅在某些特定领域的发展(比如高端光学设备及显示产品方面),因此,通过改变器件结构、器件模式、外界环境条件等方法来实现低阈值电压、高对比度的 HPDLC 器件更加令人关注。本文通过使用扭曲向列(TN)排列模式的液晶盒作为偏振转换器来调节入射光的偏振方向,实现光栅内液晶折射率的变化,进而改变液晶区与聚合物区的折射率调制度 Δn ,实现衍射特性的调谐。

2 实验

2.1 材料的制备

实验中所用到的单体由具有五官能度的二季

戊四醇羟基五丙烯酸酯(DPHPA)(室温下 $n_D = 1.49$,由 Aldrich 公司提供)和具有双官能度的邻苯二甲酸二甘醇二丙烯酸酯(PDDA)(室温下 $n_D = 1.55$,由北京东方亚科利化工科技有限公司提供)构成,二者以 1 : 1 的比例均匀混合。在上述单体混合物中添加向列相液晶材料 TEB30A($n_D = 1.52, \Delta n = 0.17$,由石家庄实力克公司提供,清亮点为 61.2 °C),单体和液晶以 7 : 3 的比例混合;同时在体系中添加少量的光引发剂 RB(Rose Bengal from Aldrich)、协引发剂 NPG(N-苯基甘氨酸 N-phenylglycine from Aldrich)以及含量为 4% 的表面活性剂甲基丙烯酸十二氟庚酯(Actyflon-G04,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司提供,纯化)。将混合材料在 40 °C 下搅拌 24 h。

2.2 光栅的制备

对液晶盒玻璃基板内表面进行反平行摩擦处理并控制盒厚为 12 μm 。将材料注入液晶盒内,置于干涉光场下曝光 16 min,曝光波长为 532 nm,单束光功率为 3.6 mW/cm²,实验光路如图 1 所示。

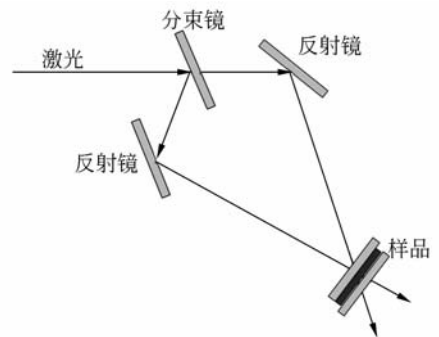


图1 光栅制备示意图

Fig. 1 Diagram of fabricating grating

3 设计构想与实验结果

3.1 实现低压调谐及低散射损失的设计与实验

传统的液晶/聚合物光栅形成以后,液晶分子由于受到聚合物墙的锚定而产生一定的取向作

用,称为自发取向作用。虽然自发取向的效果比较明显,但是在微观情况下液晶分子的排列并不均一。为了能产生比较均一的分子取向,首先要研究液晶分子自发取向的大致方向,然后沿着这个方向对基板表面进行取向处理,液晶分子在取向膜作用下只需做小幅度的排列形态调整即可达到比较理想的均一取向效果。

为了探究光栅内液晶分子的自发取向方向,本文采用偏振光测试法进行检测,实验平台如图 2 所示。由 He-Ne 激光器发出的光束经过扩束之后形成直径与光栅区域面积相当的圆形光斑,利用偏振片转换入射光的偏振态,使用 CCD 探测器检测衍射光强随施加电压的变化情况。实验结果表明:S 偏振态入射时,光栅衍射效率变化幅度很大,从未施加电场时的 92% 变化到饱和值 15%,P 偏振态入射时,衍射效率仅有微小变化,从 5% 变化到 8%,如表 1 所示,说明光栅内液晶分子的自发取向是垂直于聚合物墙的方向,即沿着光栅矢量的方向。

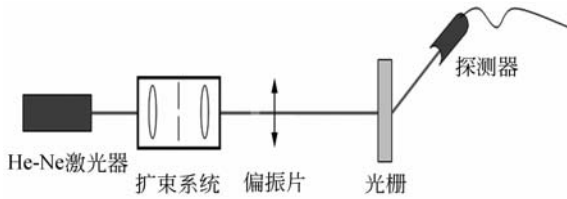


图 2 自发取向检测实验平台

Fig. 2 Experimental setup of testing self-alignment

表 1 S 和 P 偏振态下的光栅衍射效率与施加电压

Tab. 1 Diffraction efficiencies of grating with different applied voltages under S and P polarization states

施加电压(V)	光栅衍射效率/%	
	S 态	P 态
0	92	5
20	91	5
40	86	5
60	55	6
80	28	7
100	20	8
120	16	8
140	15	8
160	15	8

在确定液晶分子自发取向方向的情况下,对

液晶盒的基板进行取向处理。将平行取向膜涂于玻璃基板表层,表面摩擦取向,摩擦方向沿着分子的自发取向方向,制备成反平行盒,暗室条件下注入光栅制备材料,全息曝光制备成光栅,光栅内部的液晶分子沿表面取向方向均一排列(如图 3)。

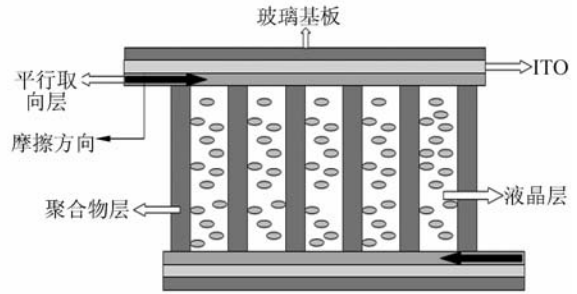


图 3 光栅内液晶分子的排列示意图

Fig. 3 Sketch map of liquid crystal alignment

TN 调谐液晶/聚合物光栅的实验结构设计原理如图 4 所示。He-Ne 激光源透过偏振片之后形成偏振光,偏振光的偏振方向由偏振片后面的 TN 偏振调谐器控制,在不施加电压的情况下,它可以使偏振方向实现 90° 的旋转;当施加一高于阈值的电压之后,TN 盒内液晶的扭曲排列消失,偏振光透过后的偏振面不发生改变。因此,TN 盒在此起到了偏振调谐器的作用。由于光栅内部的液晶分子沿表面取向方向均一排列,因此液晶区域的折射率对入射光的偏振方向非常敏感。通过一个比较低的电压驱动 TN 盒,改变偏振光入射方向,从而改变液晶区域折射率,即可以改变光栅的 Δn ,调节衍射效率。说明光栅的电调谐并不依赖于其本身,而是由 TN 盒的驱动特性所决定的。TN 盒的驱动电压和饱和电压都非常低,足以与 IC 相匹配,将这种结构引入光栅中即可实现液晶/聚合物光栅的低压电调谐。

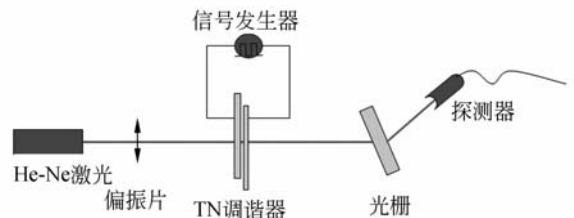


图 4 TN 调谐液晶/聚合物光栅的工作原理

Fig. 4 Diagram of HPDLC grating based on TN modulator

与此同时,对液晶基板进行取向处理也是降

低光栅散射损失的有效途径。Sutherland 曾对液晶/聚合物光栅的散射损失问题做过理论研究,认为造成器件散射的主要原因在于两个方面:一是光栅内部液晶微滴所造成的瑞利散射;二是由于界面锚定作用的不同造成光栅内部的液晶微滴之间有序度差异从而形成的折射率差异所产生的光散射。若假设液晶微滴为球体,瑞利散射可以通过以下方程来表述^[14]:

$$\begin{cases} I_s = \frac{8\pi^4 N r^6}{d^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \phi) I_0, \\ m = n_i / n_o \end{cases}, \quad (1)$$

其中, N 为微滴个数, r 为微滴半径, d 是光强探测器与样品之间的距离, λ 为入射光波长, ϕ 为入射光与液晶微滴之间的入射角, I_0 表示入射光强, m 为体系内任意两个液晶微滴之间的折射率比。

由式(1)可知,在其他条件都一定的情况下,散射强度与液晶微滴的大小成正比,微滴越大,散射越强烈。此外,液晶微滴之间的有序度差异造成微滴之间折射率差异增大,结合式(1)第二式,这种关系可以通过以下方程表述:

$$m = \sqrt{1 + \frac{\Delta S}{\frac{6n_i^2}{n_c^2 - n_o^2} + S}}, \quad (2)$$

其中, n_i 为各向同性态液晶的折射率, n_c 和 n_o 分别为液晶分子的非常光折射率和寻常光折射率, ΔS 为分子排列有序度差异。当 ΔS 增加时, m 增加,因而造成散射强度的增加。结合方程(1)(2)可知,若将 ΔS 减小至零,则无论液晶微滴多大,散射损失均为零。因此,可对玻璃基板表面进行摩擦取向处理,通过表面取向作用使光栅内的液晶分子均一排列,由此来降低微滴之间的有序度差异,在不减小液晶微滴的同时可以降低光栅的散射损失。

为了验证上述分析,分别在基板表面无取向和有取向两种条件下制备了光栅,并使用 CCD 探测器在实时条件下测试了在两种情况下相分离过程中光栅衍射能力随曝光时间的变化,并比较了曝光末态时两种光栅的衍射能力。图 5 所示为 CCD 所探测的结果,通过该图可以分析相分离过程中的分子动力学行为。在曝光开始的 30 s 内,表面无取向条件下光栅的相分离速率略大于表面取向条件,主要原因在于表面对液晶分子的锚定

作用在曝光刚开始的一段时间影响了液晶的扩散。随着相分离的继续进行,两种情况下光栅的相分离速率趋于相等,原因在于当相分离的驱动力——化学位梯度达到一定值之后,表面的锚定作用已无法抑制液晶朝化学位低的区域扩散,因此在曝光后的 30~60 s 内,相分离速率非常接近。大约在曝光后的 1 min,光栅衍射能力达到峰值。随后两种情况下光栅的衍射特性出现非常明显的差别,对于表面没有取向的光栅,在衍射能力达到峰值之后出现了一个明显的下降趋势,一直到曝光 150 s 时才达到平稳,衍射能力从 97% 下降到 86%。Bunning^[9]将这种现象解释为光栅内部散射的增强对衍射能力产生的破坏。对于表面有取向的条件,光栅的衍射能力在曝光 60 s 达到峰值之后就一直处于平稳状态,这一点也说明表面的取向作用的确对光栅的散射损失产生了非常明显的抑制作用,从而提高了光栅的光学特性。

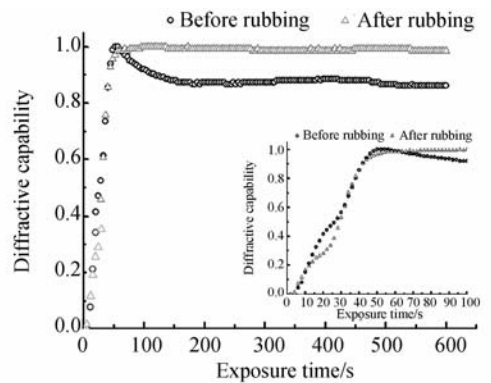


图5 基板表面无取向和有取向两种状态下光栅的衍射能力随时间变化的曲线(内置图为前 100 s 情况的放大)

Fig. 5 Diffraction capability curves of alignment HP-DLC grating and traditional HPDLC grating with different exposure time (the inset shows the magnified scale for the beginning 100 s)

3.2 实现高调谐对比度的设计

对于一种实用化的液晶调谐器件而言,调谐对比度是它的又一个重要评价指标。常规的液晶/聚合物光栅调谐对比度仅仅能达到 10,这一数值对于普通的通讯器件或者低端显示器件当然是足够的,但是对于高解析度、高色彩度的器件都远远不够。为此,设法提高器件对比度是至关重要的。

定义调谐对比度为最高衍射效率与最低衍射效率的比值,由于衍射效率与光栅的 Δn 成正比,

提高调谐对比度的重要途径是扩大 Δn 的调谐范围。有两点必须注意：(1)光栅内液晶区域和聚合物区域的折射率匹配关系必须良好，即液晶分子的寻常折射率必须与聚合物折射率相等或者近似相等。(2)必须保证光栅内液晶分子排列的均一程度，这一点从第四节的分析结论中看不存在很大问题，因此取得良好的折射率匹配条件非常重要。

为了达到这个目的，实验中选择了两种互溶性较好、反应活性较高的丙烯酸类单体。一种是五官能度的 DPHPA，其折射率为 1.49；另一种是二官能度的 PDDA，其折射率为 1.55。两者 1:1 混合，此外依照前面的工作结论添加了少量含氟表面活性剂 HDFA，折射率为 1.55，将向列相液晶 TEB30A ($\Delta n=0.17, n_e=1.69$) 以 30% 的浓度添加入上述混合单体。

通常，实验中所使用的丙烯酸类单体在聚合之后，折射率会升高 $0.03\sim 0.05$ ^[15]，因此，可以计算出实验中所使用的单体平均折射率为：

$$n_M = n_{DPHPA} \times \Phi_{DPHPA} + n_{PDDA} \times \Phi_{PDDA} + n_{HDFA} \times \Phi_{HDFA} = 1.48, \quad (1)$$

其中， n 表示折射率， Φ 为含量权重。这样，单体聚合之后，聚合物的折射率可以近似为 $n_p = 1.47 + 0.05 = 1.52$ ，这与液晶 (TEB30A) 的寻常折射率 $n_o = 1.53$ 非常接近，两者之间匹配良好。

3.3 器件测试结果

对器件的电光特性进行测试，使用信号发生器输出频率为 50 Hz 的正弦交流信号。测试结果如图 6 所示，光栅的驱动电压为 0.75~0.8 V，

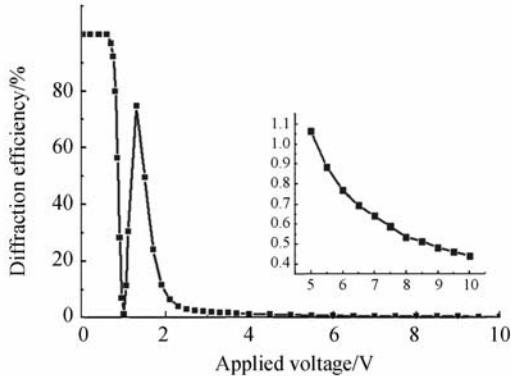


图 6 TN 调谐器实现液晶/聚合物光栅低压调谐 (内置图为电压 5~10 V 时的放大)

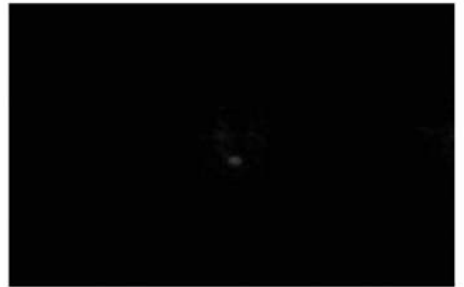
Fig. 6 Electro-optical property of HPDLC grating based on TN modulator (the inset shows the magnified scale for 5~10 V)

饱和电压为 7 V，比通常情况下的液晶/聚合物光栅的驱动电压低 2 个数量级，且驱动特性不受光栅本身厚度的影响。当电压达到饱和值时，光栅的对比度达到 245:1，相比通常情况下，提高了 1 个数量级。图 7 给出了对 TN 调谐器施加电压前后光栅的衍射态照片。可见施加电压之后，光栅的衍射特性基本消失，衍射强度非常弱。



(a) 无外加电压

(a) Without applying voltage



(b) 外加电压 (7 V)

(b) With applying square wave of 7 V

图 7 电调谐前后光栅衍射斑照片

Fig. 7 Diffraction spots of grating

最后进行了器件时间稳定性的测试，实验中以调谐对比度为反映器件稳定性的指标。如图 8 所示，在 5 个星期内对比度稳定在 245:1 左右，

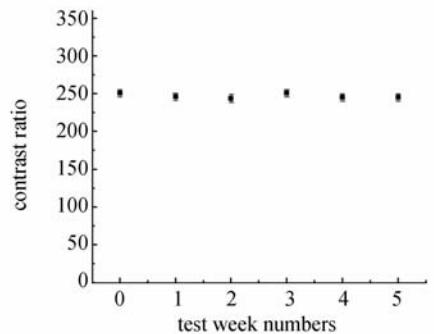


图 8 器件调谐特性的稳定程度

Fig. 8 Stability testing for contrast of HPDLC grating

表明了光栅内部液晶分子排列得非常稳定。

4 结 论

本文制备了一种取向控制的新型 HPDLC 光栅器件,在光栅内部液晶排列一致达到了和聚合物折射率的匹配,并且通过 TN 偏振调谐器成功实现了光栅的电场调谐。由于 TN 调谐器只需很低的电压即可实现偏振态的改变,大大降低了整

个器件的阈值电压,同时也提高了器件的对比度。实验结果表明:光栅的阈值电压降低到 0.75~0.8 V,对比度提高到了 245:1,是传统 HPDLC 光栅的 6~7 倍,同时也大幅降低了散射损失且在相当长的时间内保持稳定,实现了液晶/聚合物光栅的低电压调谐和高对比度,满足其在高端光学设备及显示产品方面的需求,这种结构设计思想亦可用于其他类型的液晶/聚合物光学器件,是一种普适方法。

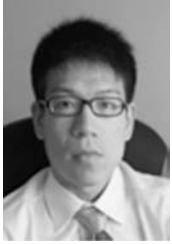
参考文献:

- [1] 时轮,郝德阜.变栅距衍射光栅的原理及应用[J].光学精密工程,2001,9(3):284-287.
SHI L, HAO D F. Theory and applications of varied line-space grating [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2001,9(3):284-287. (in Chinese)
- [2] 郭玉彬,葛璜.光纤 Bragg 光栅的研究[J].光学精密工程,1999,7(1):31-34.
GUO Y B, GE H. Fabrication of fiber Bragg grating[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2001,7(1):31-34. (in Chinese)
- [3] TANAKA K, KATO K, DATE M. Fabrication of holographic polymer dispersed liquid crystal (HPDLC) with high reflection efficiency[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999,38:277-278.
- [4] LAWRENCE H, DOMASH, TONY C, *et al.*. Switchable-focus lenses in holographic polymer-dispersed liquid crystal[J]. *SPIE*, 1996, 2689: 188-194.
- [5] XIANYU H, QI J, COHN R F, *et al.*. Total-internal-reflection mode in holographic polymer dispersed liquid crystals[J]. *Optics Letters*, 2003, 28(10):792-794.
- [6] DOMASH L H, CRAWFORD G P, ASHEAD C, *et al.*. Holographic PDLC for photonic applications [J]. *SPIE*, 2000, 4107: 46-58.
- [7] SUTHERLAND R L, NATARAJAN L V, TONDIGLIA V P. Bragg gratings in an acrylate polymer consisting of periodic polymer-dispersed liquid-crystal planes[J]. *Chem. Mate.*, 1993,5:1533-1538.
- [8] NATARAJAN L V, SUTHERLAND R L, TATARAJAN V P, *et al.*. Electrically switchable volume gratings in polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994,64(9):1074-1076.
- [9] BUNNING T J, NATARAJAN L V, TATARAJAN V P, *et al.*. Holographic polymer-dispersed liquid crystals[J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, 30:83-115.
- [10] MUCHA M. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28:837-873.
- [11] KLOSTERMAN J, NATARAJAN L V, TONDIGLIA V P, *et al.*. The influence of surfactant in reflective HPDLC gratings [J]. *Polymer*, 2004, 45:7213-7218.
- [12] 宋静,郑致刚,刘永刚,等.含氟单体材料对全息聚合物分散液晶 Bragg 光栅光电特性的影响[J].液晶与显示,2006,21(5):443-446.
SONG J, ZHENG Z G, LIU Y G, *et al.*. Influence of fluorinated methacrylate monomers on electro-optical characteristics of HPDLC bragg gratings[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2006,21(5):443-446. (in Chinese)
- [13] SARKAR M D, QI J, CRAWFORD G P. Influence of partial matrix fluorination on morphology and performance of HPDLC transmission gratings [J]. *Polymer*, 2002,43:7335-7344.
- [14] SURTHERLAND R L, TONDIGLIA V P, NATARAJAN L V, *et al.*. Coherent diffraction and random scattering in thiol-ene-based holographic polymer-dispersed liquid crystal reflection gratings [J]. *Appl. Phys.*, 2006, 99: 123104-1-123104-12.
- [15] LIU Y J, ZHANG B, JIA Y, *et al.*. Improvement of the diffraction properties in holographic polymer dispersed liquid crystal Bragg gratings [J]. *Opt. Comm.*, 2003,218:27-32.

作者简介:



李文莘(1984—),女,河南许昌人,博士研究生,2002年于国防科学技术大学获得学士学位,主要从事聚合物分散液晶光栅器件的制备和研究工作。E-mail:elf8650@163.com



郑致刚(1982—),男,浙江舟山人,博士,2009年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事液晶光调谐器件与材料的研究。E-mail:zhigang1982@sina.com



刘永刚(1973—),男,吉林通化人,助理研究员,1997年于长春科技大学获学士学位,2002年于吉林大学获硕士学位,主要从事液晶/聚合物光栅激光器、液晶材料合成等方面的研究。E-mail:ygliujilin@yahoo.com.cn



宋 静(1977—),女,陕西宝鸡人,博士,讲师,1996年于天津大学获学士学位,2007年于中国科学院光学精密机械与物理研究所获博士学位,主要从事液晶材料与器件的研究。E-mail:zhigang1982@sina.com

导师简介:



宣 丽(1957—),女,江苏常州人,研究员,博士生导师,,1983年于吉林大学获学士学位,1986年于中科院长春物理所获硕士学位,1998于日本东北大学获得博士学位,1999年入选中国科学院“百人计划”,主要从事液晶自适应光学、液晶器件物理、液晶材料等方面的研究。E-mail:xuanli@ciomp.ac.cn

● 下期预告

光纤衰减全反射生物量浓度在线检测传感器

赵明富,钟年丙,罗彬彬,胡新宇,钟连超
(重庆理工大学 电子信息与自动化学院,重庆 400050)

为了实现生物膜滴滤塔降解有机废气过程中生物量浓度的测量,设计了光纤衰减全反射(Attenuated Total Reflection, ATR)生物量浓度传感器,论述了传感器组成原理、结构参数、光路分析及其理论解释。根据光波进入光密介质(Si晶体)与光疏介质(生物菌液)的分界面时所产生的隐失波现象,以及生物菌液对隐失波的散射和吸收引起接收光能量变化的物理现象和理论,建立了一种新的生物量浓度测量方法。实验选用可见光源,在25℃恒温情况下对生物量浓度测量进行了实验研究。实验结果表明:该方法测量结果的相对误差均值为2.217%,基本上满足生物量浓度在线测量要求。