

双重复合式液晶/聚合物电调谐光栅的制备^{*}

郑致刚^{1)†} 李文萃^{1)‡} 刘永刚¹⁾ 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, 长春 130033)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2007 年 12 月 4 日收到, 2008 年 1 月 28 日收到修改稿)

采用一次性全息曝光的方法同时在样品上制备了周期分别为 $1\ \mu\text{m}$ 和 $4\ \mu\text{m}$, 衍射效率电场可调的双重复合式液晶/聚合物光栅. 使用 He-Ne 激光器对复合光栅的衍射特性进行了实验研究, 发现光栅存在两个 1 级衍射极强峰. 对峰值衍射效率的测定结果表明, 周期 $1\ \mu\text{m}$ 的光栅衍射效率为 90%, 周期 $4\ \mu\text{m}$ 的光栅 60%. 结合耦合波理论计算了周期 $1\ \mu\text{m}$ 和 $4\ \mu\text{m}$ 光栅的衍射效率理论值, 分别为 92.57% 和 63.68%. 实验结果与理论值符合得非常好. 对电光特性的测试表明该复合光栅内的两套子光栅的驱动电压 V_{90} 比较接近, 分别为 $7\ \text{V}/\mu\text{m}$ (周期 $1\ \mu\text{m}$) 和 $6\ \text{V}/\mu\text{m}$ (周期 $4\ \mu\text{m}$), 从而保证了电调谐的同步性.

关键词: 光栅, 液晶

PACC: 8140T, 4270D, 4240E

1. 引 言

有关液晶/聚合物光栅的研究一直是国际研究的热点, 由于这种光栅具有制备简易快捷, 价格低廉, 同时衍射效率又能电场可调, 因此在集成光学、光通讯、激光技术及显示技术等领域有广泛的应用前景^[1-4]. 目前对液晶/聚合物光栅的研究大多为仅在材料中记录一套光栅, 这就大大制约了液晶/聚合物光栅在光通讯多路互联、多角度平板显示以及高密度数据存储等方面的应用. 为此, 通过曝光在材料上记录多重光栅, 以形成复合式电调谐液晶/聚合物光栅的研究就显得特别有意义了.

传统的复合式光栅一般通过陆续的多角度曝光或者一次性多角度曝光来制备, 制备材料多为重铬酸盐类, 所制备的光栅虽然具有良好的衍射效果, 但是不具有电场调谐性^[5-8]. Bowley 等人指出利用液晶和光敏单体的混合物来制备复合式光栅不但可以达到与传统全息光栅效果相近的良好衍射特性, 而且由于液晶分子的折射率电场调谐特性使光栅又具备了衍射特性的电场可调^[9]. 此后 Massenot 等人从理论上分析了制备液晶/聚合物双重复合式光栅的最优制备条件, 并进行了光栅衍射特性和电光特性

的数值模拟^[10]. 但有关液晶/聚合物复合式光栅的制备情况目前在国内外却很少有人报道. 本文在前人工作的基础上设计了一次性双重复合式液晶/聚合物光栅的曝光方法, 制备了子光栅周期分别为 $1\ \mu\text{m}$ 和 $4\ \mu\text{m}$ 的双重复合光栅, 并从实验和理论两个方面对衍射效果和电场调谐特性进行了分析. 制备所用的材料和全息光路的设计在第二部分给出; 第三部分对所制备的复合光栅进行了形貌、衍射效率、驱动电压三个方面的分析.

2. 实 验

2.1. 制备材料

实验中所选用的单体材料主要有两种, 一是具有五官能度的二季戊四醇羟基五丙烯酸酯(DPHPA, 由 Aldrich 公司提供), 另外一种是具有两个官能度的邻苯二甲酸二甘醇二丙烯酸酯(PDDA, 由北京东方亚科利化工科技有限公司提供). 两种单体以质量百分比 1:1 的比例均匀混合. 同时添加少量的 RB (Rose Bengal) 和 NPG, 分别作为光引发剂和协引发剂. 为了降低聚合物和液晶之间的表面作用, 以降低光栅的驱动电压, 获得良好的电调谐性, 材料中通常

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60578053, 50473040)和吉林省科委基金(批准号: 20050520, 20050321-2)资助的课题.

[†] E-mail: zhigang1982@sina.com

还加入百分含量 4% 的表面活性剂——甲基丙烯酸十二氟庚酯(由哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司提供)。将上述材料均匀混合搅拌 24 h。在搅拌之后的混合物中添加向列相液晶 TEB30A ($n_o = 1.5222$, $\Delta n = 0.1703$, $T_c = 61.2^\circ\text{C}$ 由石家庄永生华清液晶有限公司提供), 液晶和单体的质量百分比为 3:7, 混合后继续搅拌 24 h。

2.2. 光栅制备与相关测试

制备光路如图 1 所示, 以 YAG 倍频激光器 (MSL-III 型 长春新产业光电技术有限公司) 为记录光源, 输出的 532 nm 激光经过扩束之后被偏振分束镜 PBS 分成光强大小相等, 偏振方向相互垂直的两束光(偏振方向已在图 1 中标出, \otimes 表示方向垂直于光学平台)。两束偏振方向互相垂直的光再次被分束镜 BS_1 和 BS_2 分成四束, 在样品表面发生干涉。图 1 中的 L_1, L_2 相互干涉在样品表面记录一套光栅; K_1, K_2 干涉后记录下另一套光栅; 由于偏振方向

相互垂直, L 光和 K 光彼此不干涉。 L_1, L_2, K_1, K_2 的光强保持在 $1.40\text{--}1.50\text{ mW}/\text{cm}^2$ 。控制 L_1 和 L_2 的夹角为 5° , K_1 和 K_2 的夹角为 20° , L_2 和 K_1 的夹角为 20° 。图中 M_1, M_2, M_3 表示反射镜。将 2.1 节所述材料注入液晶盒内, 盒厚控制在 $12\ \mu\text{m}$ 。然后置于干涉光场下曝光 20 min, 用输出波长 633 nm, 功率 $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的 He-Ne 激光进行衍射特性和电光特性的检测。检测光路如图 1 细线条所示, 光束分别从不同的角度入射到样品表面, 通过两个光探测器分别接收两个子光栅的衍射光信号。通过信号发生器对样品施加电场, 同时监测衍射光信号的变化。图中的 M_5, M_6 两面反射镜仅在样品测试时置于如图位置, 样品制备时再将 M_5, M_6 移开。

为了观察光栅表面形貌, 将制备好的样品浸泡入乙醇中 12 h, 使光栅内部的液晶被充分去除, 将除去液晶的聚合物薄膜用高纯氮吹干, 表面溅射镀金 10 nm, 采用 Hitachi S-4800 型 SEM 进行表面观察。

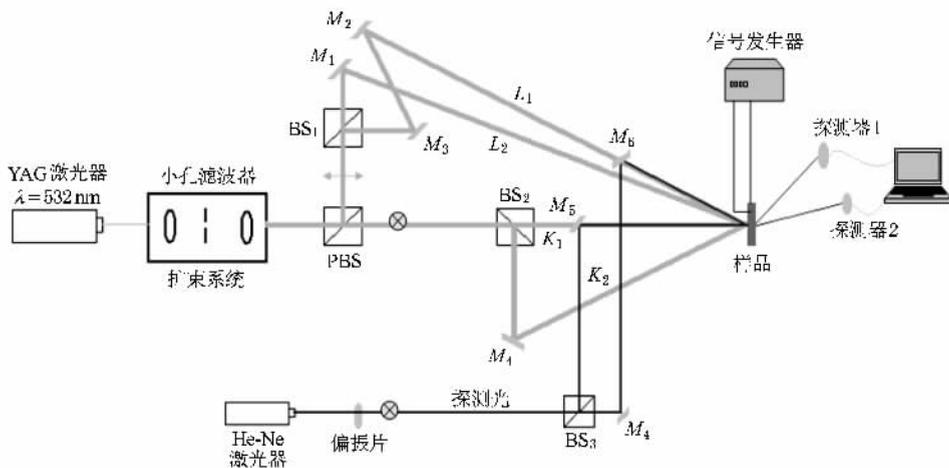


图 1 制备与检测光路

3. 结果与讨论

通过 Bragg 公式可计算出所制备的双重复合型光栅的周期,

$$\Lambda = \frac{\lambda_r}{2n_{\text{ave}} \sin \frac{\theta}{2}}, \quad (1)$$

其中 Λ 表示光栅周期, λ_r 为记录光波长, θ 为光束之间的夹角, n_{ave} 为记录介质的平均折射率, 对于液晶和单体的混合物而言, 其平均折射率可通过如下

方法来计算:

$$n_{\text{ave}} = n_M \phi_M + n_{\text{LC}} \phi_{\text{LC}}, \quad (2)$$

n_M 和 n_{LC} 分别表示单体的折射率和液晶的平均折射率, ϕ_M 和 ϕ_{LC} 表示混合体系中单体和液晶的质量百分含量。

$$n_{\text{LC}} = \frac{2n_o + n_e}{3}, \quad (3)$$

式中的 n_o 和 n_e 为向列相液晶的寻常光折射率和非常光折射率。

实验中, $\lambda_r = 532\text{ nm}$, $n_M = 1.53$, n_o 和 n_e 分别为

1.522 和 1.692, Φ_M 和 Φ_{LC} 为 0.7 和 0.3. 结合方程 (1)–(3) 可估计出实验中所记录的两套子光栅的光栅周期. 对应于 L_1, L_2 相干所制备的一套子光栅, $\theta = 5^\circ$, 所以 $\Lambda = 3.95 \mu\text{m}$; 对应于 K_1, K_2 相干制备的一套子光栅, $\theta = 20^\circ$, 所以 $\Lambda = 0.99 \mu\text{m}$. 如图 2 所示, 通过 SEM 得到了所制备光栅的表面形貌, 测得两套子光栅的周期分别约为 $4.4 \mu\text{m}$ 和 $1 \mu\text{m}$ (已用黑色双箭头在图片中标出), 与理论估计值基本一致, 存在的微小差异的原因在于所记录光栅矢量方向与基板表面存在一定的夹角. 由于 SEM 观察的是表面形貌, 因此所测得的周期事实上是光栅周期与上述夹角的余弦值的商, 这个值显然比光栅周期要大一些. 为了叙述方便, 下文所提及的 $4 \mu\text{m}$ 的光栅即周期 $4.4 \mu\text{m}$.

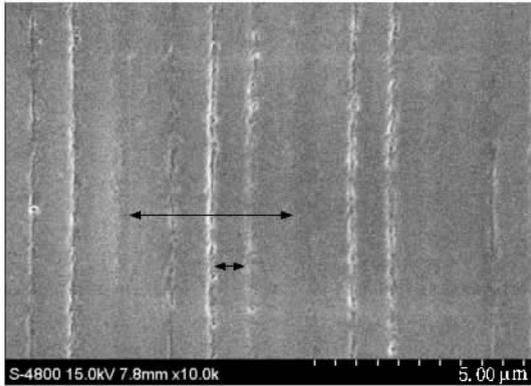


图 2 双重复合式光栅的 SEM 形貌 (图中分别标出了两套子光栅的一个周期)

复合式光栅的衍射特性表现为, 当光以不同的入射角入射到光栅表面可产生多个一级衍射极强点. 那么文中所制备的双重复合光栅应该有两个衍射极大位置. 通过旋转样品 (即改变光束入射角) 并进行一级衍射强度探测, 得到如图 3 所示的测试结果.

从图 3 中可明显发现在旋转样品的过程中产生了两个一级衍射极强峰, 峰值位置分别出现在入射角为 0° (即垂直入射) 和 45° . 0° 极强的结果与实验所记录的光栅矢量方向和基板表面的夹角恰恰等于 Bragg 角有关. 此外对应于周期为 $1 \mu\text{m}$ 的光栅而言一级衍射效率达到 90%, 对于周期为 $4 \mu\text{m}$ 的光栅一级衍射效率仅为 60%, 产生这种差别的原因在于光栅厚度和光栅周期平方的比值随周期的增加迅速减小. 对于 Bragg 型光栅, 通常满足如下 Q 因子

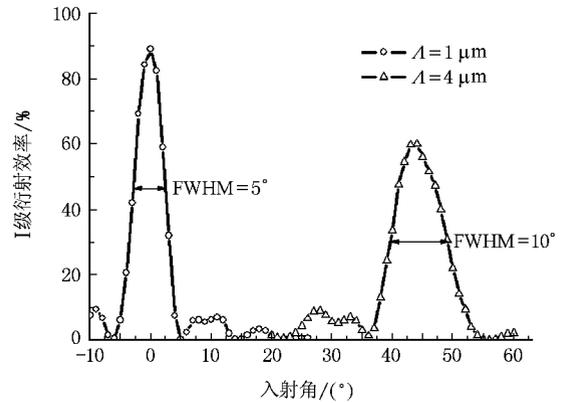


图 3 复合式光栅 1 级衍射强度随探测光入射角的关系 (○表示周期 $1 \mu\text{m}$ 的光栅, △表示周期 $4 \mu\text{m}$ 的光栅)

关系^[11]:

$$Q = 2\pi \frac{\lambda d}{n\Lambda^2} \gg 1, \quad (4)$$

其中 λ 代表探测光波长、 d 代表光栅厚度、 n 代表光栅介质折射率、 Λ 代表光栅周期. 若满足 $Q \ll 1$, 则为 Raman-Nath 型光栅. 若 Q 值在 1 左右, 则光栅兼有 Bragg 和 Raman-Nath 型的性质. 实验中所使用探测光波长 $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$, $d = 12 \mu\text{m}$, n 由方程 (2) 和 (3) 可得出, 为 1.5447. 那么, 当 $\Lambda = 1 \mu\text{m}$ 时, $Q = 31 \gg 1$, 满足方程 (4), 所以为标准的 Bragg 光栅, 具有典型的 Bragg 光栅的特性——1 级衍射效率高. 当 $\Lambda = 4 \mu\text{m}$, $Q = 2$, 则依据 Q 因子判据该光栅不是标准的 Bragg 光栅, 它同时具有 Raman-Nath 光栅的多级分光特性, 在 1 级上的能量集中能力没有 Bragg 型光栅高, 因此其衍射效率也低一些. 从图 3 还可发现, 对于 $\Lambda = 1 \mu\text{m}$ 的 Bragg 光栅而言 1 级主极强的半值宽度 $\text{FWHM} = 5^\circ$. 而对于 $\Lambda = 4 \mu\text{m}$ 的光栅, $\text{FWHM} = 10^\circ$, 是前者的两倍, 这也与它的能量集中程度不够有关.

为了进一步证实上述事实, 对实验所制备双重复合光栅进行了折射率分布形态的数值模拟. 由 Bowley 的结论, 将光栅折射率分布近似为一阶 Fourier 展开的正弦分布形式^[9],

$$N(x) = N_0(x) - N_1(x) \cos(K_1 x), \quad (5)$$

$$N_0(x) = N_0 + \delta N_0 \sin^2(K_2 x/2), \quad (6)$$

$$N_1(x) = N_1 + \delta N_1 \sin^2(K_2 x/2), \quad (7)$$

(5)–(7) 式中, $N_0(x)$ 和 $N_1(x)$ 分别为平均折射率和光栅的折射率调制度, $K_1 = 2\pi/\Lambda_1$ 和 $K_2 = 2\pi/\Lambda_2$ 为周期 $4 \mu\text{m}$ 和 $1 \mu\text{m}$ 的两个子光栅的光栅矢量. 为

便于计算,近似地取 $N_0 = \delta N_0 = 1.544$, $N_1 = \delta N_1 = N_0 - n_M = 1.544 - 1.53 = 0.014$,结合方程(5)–(7)得到如图4所示的复合式光栅的折射率分布。

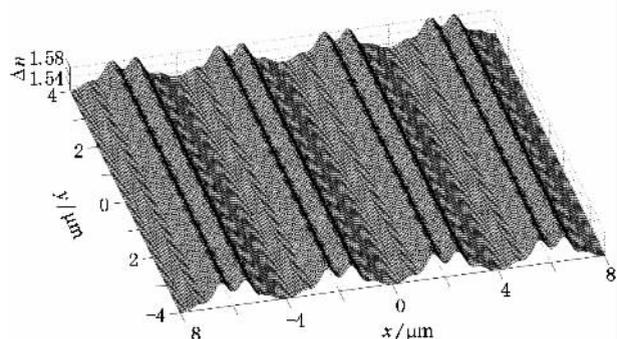


图4 双重复合式光栅的折射率分布数值模拟

模拟结果表明,对于 $\Lambda = 4 \mu\text{m}$ 的光栅,液晶区和聚合物区的折射率差为 0.0186,而对于 $\Lambda = 1 \mu\text{m}$ 的光栅,差值为 0.0257。于是,借助耦合波理论可分别得到两套光栅的 1 级衍射效率

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi\Delta n d}{\lambda_1 \cos\theta_B}\right), \quad (8)$$

$$\theta_B = \sin^{-1}\left(\frac{\lambda_1}{2n\Lambda}\right), \quad (9)$$

(8)式中 Δn 为液晶区和聚合物区的折射率差, d 为光栅厚度, λ_1 为探测光波长。 θ_B 表示对应光栅的 Bragg 角,可通过(9)式计算出。(9)式中 n 为光栅介质的平均折射率(由于聚合前后单体和聚合物的折射率发生变化,依据文献报道聚合后的折射率相对于聚合之前约增加了 0.03^[12,13],因此可通过方程(2)得到聚合前混和单体的平均折射率,然后加上 0.03 来近似光栅介质的平均折射率),由此我们得到两套子光栅的 1 级衍射效率理论值。 $\Lambda = 1 \mu\text{m}$, $\eta = 92.57\%$; $\Lambda = 4 \mu\text{m}$, $\eta = 63.68\%$ 。这与实验测得的结果非常符合,说明通过一次曝光光路所制备的双重复合光栅的衍射特性已非常接近理论水平。

作为一种可实现电调谐的双重复合光栅,其电光特性也是十分重要的。在液晶盒上施加垂直于光栅薄膜的电场,由于液晶分子在电场的作用下折射率越来越趋向于聚合物的折射率,因此 Δn 变小使两套光栅的衍射效果减弱,以此来实现复合式光栅的电调谐。分别测得了两套子光栅的电光特性曲线,如图5所示。

定义当衍射效率的值下降到未施加电压状态的 90% 时所对应的外加电压为驱动电压 V_{90} 。图5表明

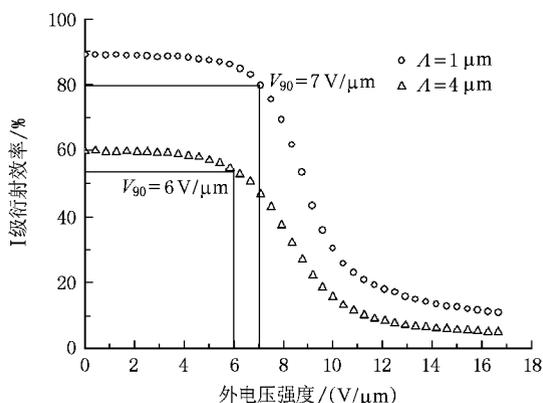


图5 复合光栅的电光特性曲线

对于周期 $1 \mu\text{m}$ 的光栅,驱动电压 $V_{90} = 7 \text{ V}/\mu\text{m}$;对于周期为 $4 \mu\text{m}$ 的光栅,驱动电压 $V_{90} = 6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。两套光栅驱动电压大致相近从而保证了双重复合光栅电调谐的一致性与同步性。此外驱动电压上存在的微小差异可能是由于光栅周期不同导致分散在液晶区域的液晶微滴尺寸不同所致。对于 $\Lambda = 1 \mu\text{m}$ 的这套光栅,其微滴尺寸小于 $\Lambda = 4 \mu\text{m}$,那么根据 Wu 等人的结论^[14],前者驱动电压应该高于后者。

4. 结 论

通过一次性曝光法在液晶和光敏单体混合材料上同时记录了包含周期 $1 \mu\text{m}$ 和 $4 \mu\text{m}$ 的两套子光栅的双重复合式电调谐光栅。对所记录的两套子光栅分别进行了衍射特性的测试,发现周期 $1 \mu\text{m}$ 的光栅由于其满足 Bragg 光栅 Q 因子判据,因此该光栅具有典型的 Bragg 光栅特性,1 级衍射效率较高,达到 90%,1 级衍射峰 FWHM 为 5° 。而对于周期 $4 \mu\text{m}$ 的光栅则略显 Raman-Nath 型光栅的分光特性,1 级衍射强度的集中能力相对 Bragg 光栅低,所以衍射效率也低于前者,为 60%,1 级衍射峰的 FWHM 较前者增加了一倍,达到 10° 。结合光栅折射率分布的数值模拟和耦合波理论得到了周期 $1 \mu\text{m}$ 和 $4 \mu\text{m}$ 两套光栅的 1 级衍射效率理论值,分别为 92.57% 和 63.68%,与实验结果符合得很好,反过来也证明了实验所制备的双重复合光栅已经接近理论水平。此外,复合光栅的电光特性测试表明,周期为 $1 \mu\text{m}$ 和 $4 \mu\text{m}$ 的两套光栅有较为接近的驱动电压,分别为 $7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 和 $6 \text{ V}/\mu\text{m}$,从而保证了复合式光栅电调谐作用的同步性。

- [1] Domash L H , Crawford G P , Ashmead A C , Smith R T , Popovich M M , Storey J 2000 *SPIE* **4107** 46
- [2] Sutherland R L , Natarajan L V , Tondiglia V P , Bunning T J , Adams W W 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1074
- [3] Fiske T G , Silverstein L D , Colegrove J , Yuan H 2000 *SID International Symposium Digest of Technical Papers* **31** 1134
- [4] Tanaka K , Kato K , Date M 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L277
- [5] Piazzolla S , Jenkins B K , Armand R T 1992 *Opt. Lett.* **17** 676
- [6] Mok F H 1993 *Opt. Lett.* **18** 915
- [7] Shin D , Jang J 1998 *Appl. Opt.* **37** 329
- [8] Han X , Kim G , Chen R T 2002 *Opt. Eng.* **41** 2799
- [9] Bowley C C , Fontecchio A K , Crawford G P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 523
- [10] Massenot S , Kaiser J , Perez M C , Chevallier R , Jean-Louis de Bougrenet de la Tocnaye 2005 *Appl. Opt.* **44** 5273
- [11] Bunning T J , Natarajan L V , Tondiglia V P , Sutherland R L 2000 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 83
- [12] Zhang B , Liu Y J , Jia Y , Xu K S 2003 *Acta Physica Sinica* **52** 91 (in Chinese) [张 斌、刘言军、贾 瑜、徐克 2003 物理学报 **52** 91]
- [13] Liu Y J , Zhang B , Jia Y , Xu K S 2003 *Opt. Comm.* **218** 27
- [14] Wu B G , Erdmann J H , Doane J W 1989 *Liq. Cryst.* **5** 1453

Electrically tunable multiplexed grating with alternate liquid crystal-polymer structure^{*}

Zheng Zhi-Gang^{1,2)†} Li Wen-Cui^{1,2)} Liu Yong-Gang¹⁾ 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 School of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)*

(Received 4 December 2007 ; revised manuscript received 28 January 2008)

Abstract

In this paper , we report a kind of electrically tunable multiplexed grating which is prepared conveniently with a single step holographic exposure on the mixture of nematic liquid crystals and photosensitive monomers. The periods of two sub-gratings contained in the multiplexed grating are tested with scanning electronic microscopy (SEM) , the results show that their periods are $1\ \mu\text{m}$ and $4\ \mu\text{m}$, respectively. Diffraction properties of this multiplexed grating are tested , and it is found that there are two diffraction peaks when the testing beam incidents at two different incidence angles. The corresponding diffraction efficiencies of the two sub-gratings are 90% (for $\Lambda = 1\ \mu\text{m}$) and 60% (for $\Lambda = 4\ \mu\text{m}$) , which have a good agreement with the theoretical results obtained by coupled wave theory (the theoretical values being 92.57% for $\Lambda = 1\ \mu\text{m}$ and 63.68% for $\Lambda = 1\ \mu\text{m}$). In addition , the electro-optical performance indicates , that the threshold voltage for the sub-gratings are similar with each other , the V_{90} of $\Lambda = 1\ \mu\text{m}$ is $7\ \text{V}/\mu\text{m}$ and $6\ \text{V}/\mu\text{m}$ for $\Lambda = 4\ \mu\text{m}$, respectively. Such results show the good synchronized electrically-tunable property of multiplexed grating.

Keywords : grating , liquid crystal

PACC : 8140T , 4270D , 4240E

^{*} Project supported by the National Natural Sciences Foundation of China (Grants Nos. 60578035 , 50473040) and Science Foundation of Jilin Province , China (Grant Nos. 20050520 , 20050321-2).

[†] E-mail : zhigang1982@sina.com