

偶氮苯聚合物掺杂液晶光栅的研究

宋 静¹, 栗宏亮¹, 刘永刚², 宣 丽²

(1. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022, E-mail: songjing1202@sina.com.cn;

2. 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)

摘要: 将偶氮苯聚合物和向列相液晶以一定比例混合后注入液晶盒, 用线性偏振光进行掩膜光照, 引发偶氮苯聚合物发生顺反异构, 诱导液晶产生光双折射现象, 形成偶氮苯聚合物掺杂液晶光栅, 样品通过光学显微镜和 He-Ne 激光器的检测, 结果表明该光栅具有清晰的光栅结构, 衍射效率高并具有电场可调谐性, 更为重要的是驱动电压大幅降低, 可与集成电路匹配。

关键词: 液晶; 偶氮苯聚合物; 光栅; 电光特性

中图分类号: O753⁺. 2; TP211. 6 **文献标识码:** A

Analysis of Azobenzene Polymer Doped Liquid Crystal Grating

SONG Jing¹, LI Hong-liang¹, LIU Yong-gang², XUAN Li¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China, E-mail: songjing1202@sina.com.cn;

2. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Azobenzene polymer and liquid crystal are mixed in certain ratio, then the mixture is injected into cells. Nonlinearly photoinduced birefringence takes place when linearly polarized ultraviolet is applied with the pattern photomask covering on the cells, which results in the formation of azobenzene polymer doped liquid crystal grating. The samples are checked by optical microscope and He-Ne laser. The results indicate the samples have clear grating structure, and the diffraction efficiencies can be modulated by electric field. It is important that the driving voltage of the sample is low enough to match the driving integrated circuit.

Key words: liquid crystal; azobenzene polymer; grating; electric-optical property

1 引 言

光栅是重要的光学元件, 在计量、无线电天文学、集成光学、光通信和信息处理等许多领域都有着十分广泛的应用。尽管目前传统光栅的工艺已经很成熟, 但光栅的衍射、反射效率不具有可调性, 严重制约了光栅的使用范围。目前广泛采用全息聚合物分散液晶(Holographic Polymer Dis-

persed Liquid Crystal, HPDLC)技术制备可调谐光栅, 由于聚合物含量高, 所以驱动电压过高, 很难与 TFT 或大规模集成电路相匹配; 同时聚合物与液晶的相分离不完全, 器件衍射效率不高^[1]。

1991年, I. Janossy 等人^[2]报道了异构体染料分子掺杂在液晶中控制液晶的取向。当液晶中掺入少量(通常质量分数<1%)异构体染料分子, 在光场作用下染料分子可诱导液晶取向。近几年

Artem Petrossian 等人^[3-5]将偶氮染料甲基红掺入液晶中,利用偶氮染料甲基红在光栅光场中的光异构特性,使垂直取向的单畴液晶变为水平、垂直周期性取向变化的折射率调制可擦除光栅。使用的偶氮染料甲基红分子量低,其异构体不能长期稳定。本文根据这一现象,利用光致变色高分子代替光敏单体材料掺杂在液晶中制备了液晶折射率调制光栅,不仅提高了光栅的稳定性,更为重要的是由于诱导液晶取向变化的染料分子浓度很小,驱动电压可以很低,因此获得了一种高衍射率、低驱动电压的可调谐光栅,同时对其电光特性进行了测试,探讨了该光栅的形成机理。

2 实 验

实验中选用向列相液晶 TEB30A ($n_o = 1.533, \Delta n = 0.187$, 石家庄实力克公司提供) 2.5 g, 再向其中添加占总质量 0.5% 的光致变色高分子材料(本实验合成)0.013 g。该光致变色高分子材料具有侧链一端带有偶氮苯基团的高分子结构,分子结构如图 1 所示。利用 UV-3101PC 型紫外可见光谱仪(岛津公司,日本)对高分子的紫外吸收光谱进行测定,如图 2 所示。该分子在 190 nm 和 320 nm 处有强烈吸收。

在室温下搅拌混合物至均匀,将其注入带有 ITO 电极的液晶盒,控制盒厚为 7 μm 。如图 3 所示,用线性偏振紫外光照射样品,其中掩模板的缝

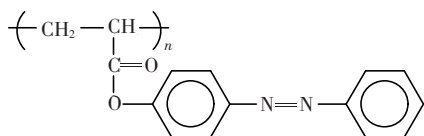


图 1 偶氮苯聚合物分子式

Fig. 1 Molecular formula of azobenzene polymer

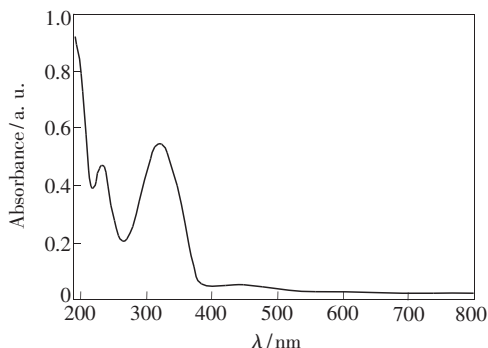


图 2 偶氮苯聚合物的 UV-VIS 吸收光谱

Fig. 2 UV-VIS absorption spectrum of azobenzene polymer before irradiation

宽为 65 μm ,缝与缝之间的距离为 65 μm ,紫外光强为 3 mW/cm^2 ,制备温度为 20 $^\circ\text{C}$,曝光时间为 20 min。

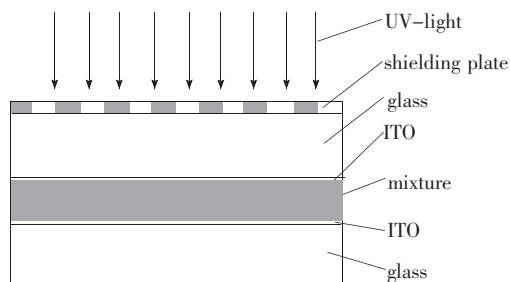


图 3 偶氮苯掺杂液晶双折射光栅的制备示意图

Fig. 3 Fabrication of azobenzene polymer doped liquid crystal birefringence grating

3 结果与讨论

在正交偏光显微镜下观察所制的液晶折射率光栅,如图 4 所示,栅格由不同取向的液晶层交替构成,栅格界面平整。

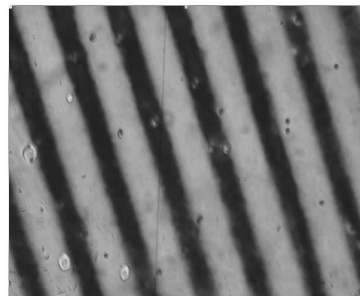


图 4 偶氮高分子掺杂液晶光栅的偏光显微镜照片

Fig. 4 Images of azobenzene polymer doped liquid crystal grating observed by polarizing microscope

图 5 为光栅在电场作用下的衍射级次图片。其衍射级次随施加电压的增高而减少。其中(a)是驱动电压为 0 时的衍射光斑;(b)是驱动电压为 5 V 时的衍射光斑;(c)是驱动电压为 10 V 时的衍射光斑;(d)是驱动电压为 20 V 时,衍射消失的图像。光栅的饱和电压为 2.8 V/m。对光栅的零级衍射透过率进行测定,结果如图 6 所示,外加电压从 0 增加到 20 V,光栅的零级透过率由原来的 25% 增加到 90% 左右。

实验中配制了一系列不同偶氮聚合物浓度的混合物。质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%。液晶混合材料在光

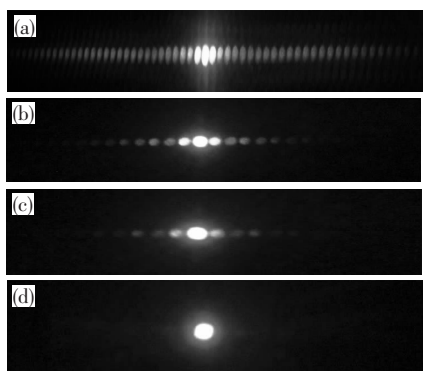


图5 样品在不同电场作用下的衍射图样。(a) 0; (b) 5 V; (c) 10 V; (d) 20 V.

Fig. 5 Diffraction patterns of sample at different electric field. (a) 0; (b) 5V; (c) 10 V; (d) 20 V.

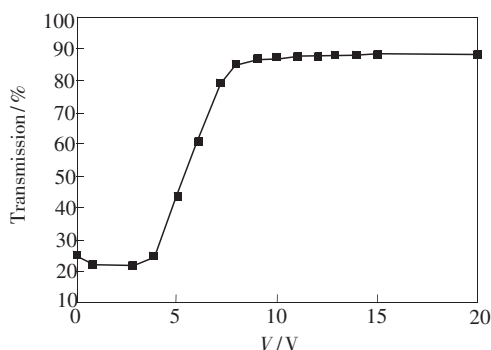


图6 光栅零级透过率与电场对应关系

Fig. 6 The 0th order transmission as a function of driving voltage

照前均匀混合,注入液晶盒。当偶氮聚合物质量分数在 0.3% 以下时,采用紫外掩模曝光不能形成光栅。当质量分数为 0.7% 时,偶氮聚合物不能完全溶解在液晶中,过高的偶氮聚合物浓度导致其很容易沉积在玻璃基板表面上,诱导液晶分子垂直取向,最终不能形成光栅。

偶氮聚合物诱导液晶取向形成光栅的微观机理比较复杂。尽管目前对光栅的形成机理还没有

一个普遍接受的模型,但不可否认液晶掺杂偶氮高分子后必将引起二者之间的相互影响^[6-7]。液晶分子对偶氮基的影响主要有液晶分子的极性、分子周围的自由空间、液晶分子与偶氮高分子之间的作用力等;偶氮高分子对液晶分子的影响主要是偶氮基团在光反应过程中构型变化必将引起液晶分子的物理与化学性能的变化^[8]。

在光照前将混合物注入液晶盒,此时盒中液晶分子混乱取向。当紫外光透过掩模板照射在液晶盒上时,亮区受到紫外光激发而能量升高,亮区偶氮高分子间相互作用增强,引起分子团积,从而使此区间偶氮聚合物分子浓度增加,同时排挤液晶分子向暗区扩散,偶氮分子浓度降低,形成偶氮聚合物浓度周期性分布的现象。因此,偶氮聚合物的浓度对光栅的形成起到决定性的作用,过低或过高的浓度都不利于光栅的形成。另一方面,由于 LPUV 的照射,链接在聚合物上的偶氮苯基团发生 trans-cis 的异构现象,经过多次循环后,偶氮基团将沿着垂直于光场偏振方向重新取向,在诱导液晶取向的同时引起主链链段的取向。当这种分子团积效应和主链链段取向有序性形成以后,就需要相当大的能量才能使其恢复原先的各向同性状态,光照完毕后,光栅的周期分布状态就会被冻结,从而实现了光栅的长久存储。

4 结 论

利用光致变色高分子诱导液晶取向原理,选用侧链带有偶氮苯基团的高分子诱导液晶取向,在线形紫外偏振光的照射下制备了可调谐的双折射光栅。由于聚合物掺杂质量分数低且不发生光聚合反应,因此和 HPDLC 光栅相比,具有衍射效率高、驱动电压低的优点。目前该光栅可稳定使用 8 个月,如进一步提高此类光栅的稳定性,将会在光通讯、衍射光学、光开关等领域有广泛的应用前景。

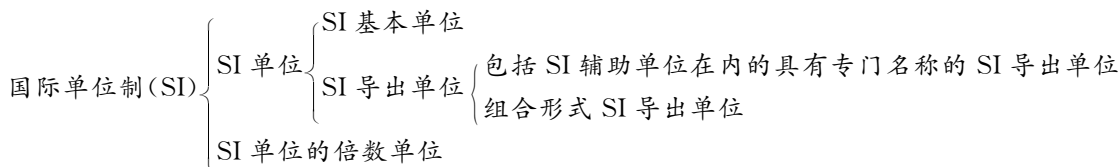
参 考 文 献:

- [1] 李文萃, 郑致刚, 郭福忠, 等. 表面混合排列取向对全息聚合物分散液晶光栅电光特性的影响[J]. 液晶与显示, 2008, 23(3): 266-271.
- [2] Janossy I, Yloyd A D. Low-power optical reorientation in dyed nematics[J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, 203: 77-84.
- [3] Petrossian A, Residori S. Light driven motion of the nematic director in azo-dye-doped liquid crystals[J]. *Optics Communications*, 2003, 228(1-3): 145-153.

- [4] Pei M L, Wang Y J, Carlisle G O. Polymer-enhance diffraction in an azo-dye-doped li-quad crystal[J]. *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, 2001, 40(8):1481-1485.
- [5] Kawatsuki N, Uchida E. Birefringent control and optical switching of copolymer liquid crystal film with azobenzene and photocrosslinkable side groups[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(8):1560(1-3).
- [6] Khoo I C, Slussarenko S, Guenther B D, *et al.* Optically induced space-charge fields, dc voltage, and extraordinarily large nonlinearity in dye-doped nematic liquid crystals [J]. *Opt. Lett.*, 1998 23(4):253-255.
- [7] 王沛,明海,梁忠诚,等. 偶氮侧链聚合物液晶的光学性质及其光存储应用[J]. *物理*, 2002, 31(5): 287-292.
- [8] Ichimura K. Phtotalignment of liquid-crystal systems[J]. *Chem. Rev.*, 2000, 100(5):1847-1873.

国际单位制(SI)

在科技期刊和科技论文中,要求物理量和单位使用国际单位制(SI)和法定计量单位。国际单位制的构成是:



公差表示法

1. 参量与其公差单位相同时,单位可以只写 1 次。例如:“12.5 mm±0.2 mm”可写为“(12.5±0.2)mm”,但不得写作“12.5±0.2 mm”。公差用百分数表示时,例如:“λ=550 nm±2 %”这种表示是错误的,应为“λ=550×(1±0.02)nm”。

2. 参量的上、下公差相等但单位相同时,公差分别写在参量的右上、右下角,且单位只写一次,例如:10^{+0.1}_{0.2}g;当参量与公差单位不同时要分别写出,例:30 cm⁺⁵₃ mm。

3. 参量上、下公差的有效数字应全部写出。例如:18^{+0.200}_{-0.255} mg。

4. 参量的上或下公差为“0”时,“0”前面的符号应省略。例如:273₀⁺¹ K。

5. 表示 2 个绝对值相等、公差相同的量值范围时,范围号不能省略。例如:(-7.0±0.5)~(7.0±0.5)℃。

6. 表示带百分数公差的中心值时,百分号只需写 1 次,且“%”前的中心值与公差应用括号括起来。例如:(65±0.5)%。