

## 适用于高空间频率透射式全息聚合物分散液晶光栅的材料研究\*

李文萃<sup>1, 2</sup> 邓舒鹏<sup>1, 2</sup> 刘永刚<sup>1\*\*</sup> 姚丽双<sup>1</sup> 鲁兴海<sup>1</sup> 宣 丽<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 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)

(<sup>2</sup> 中国科学院研究生院 北京 100039)

**摘 要** 提出了适用于空间频率为 3000 lp/mm 的透射式全息聚合物分散液晶 (HF-THPDLC) 光栅的材料体系,并在反应动力学方面进行了深入的分析.为了能够得到高衍射效率并具有良好的表面形貌的 HF-THPDLC 光栅,首先确定了体系的平均官能度,使得预聚单体和液晶的扩散时间、液晶的成核时间以及于聚合物的凝胶时间达到最佳匹配状态,从而获得了良好的表面形貌,并降低了光栅的散射损失;然后又通过添加 *N*-乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 提高了体系的双键反应度,分析了 NVP 在光栅形成过程中反应动力学方面的影响并确定了其最佳含量,进一步改善了 HF-THPDLC 光栅的光学特性;实验结果表明,在反应体系平均官能度为 3.2, NVP 含量为 10% 的条件下,空间频率为 3000 lp/mm 的 HF-THPDLC 光栅光学特性最好,衍射效率高达 78.3%.

**关键词** 透射式全息聚合物分散液晶光栅, 空间频率, 表面形貌, 衍射效率

全息聚合物分散液晶 (holographic polymer dispersed liquid crystal, 简称 HPDLC) 光栅是将向列相液晶与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,最终形成液晶层和聚合物层周期交替排列的光栅结构<sup>[1-2]</sup>. 相对于传统的光栅而言<sup>[3-5]</sup> 这种光栅体积小、质量轻、一级衍射效率高,而且可以利用电场进行调谐,因此在光通讯、集成光学、高密度信息存储、激光技术等领域展示出广阔的应用前景<sup>[6-10]</sup>.

近年来,基于 HPDLC 光栅的分布式反馈激光器受到了国内外研究者的广泛关注<sup>[11-15]</sup>,由于光栅结构本身就有禁带的存在,所以在选择了合适的激光染料和泵浦光源之后就会有激光现象的出现.这种分布式反馈激光器在较宽的光谱范围内都会提供相当大的光学增益,使得出射激光的波长可以在相当宽的范围内进行选择,所以这种基于 HPDLC 光栅的分布式反馈激光器具有非常广阔的应用前景.激光器出射光的波长除了和激光染料本身的荧光光谱范围有关,同时也和 HPDLC 光栅的空间频率有着直接的联系<sup>[12]</sup>:

$$\lambda_{\text{las}} = \frac{2n_{\text{eff}}\Lambda}{m} = \frac{2n_{\text{eff}}}{mf} \quad (1)$$

其中,  $\lambda_{\text{las}}$  是出射光的波长,  $n_{\text{eff}}$  为光栅的有效折射率,  $m$  为光栅的衍射级次,  $f$  为光栅的空间频率. 根据 Kogelink 的耦合波理论 ( $m = 2$ ,  $n_{\text{eff}} = 1.52$ )<sup>[16]</sup>, 如果出射光在可见光范围内,光栅的空间频率至少在 2000 lp/mm 以上. 过去的研究一般都集中于反射式光栅,较为容易做到高空间频率<sup>[11-13]</sup>; 然而对于透射式全息聚合物分散液晶光栅 (transmission HPDLC, 简称 THPDLC) 而言,国内外研究小组一般是制备周期为微米量级的光栅<sup>[14-17]</sup>, 也就是说空间频率每毫米只有几百线对; 当空间频率大大提高的时候,光栅的周期常数变的非常小,使得预聚材料的扩散长度大大减小,原有体系的反应速率和扩散速率都发生了变化,对材料体系的选择以及制备环境都有着严格的要求,要获得具有良好光学特性的高空间频率 THPDLC 相对较难,空间频率高达 3000 lp/mm 的透射式光栅更是鲜见报道. 为了制备出具有良好光学特性的高空间频率透射式全息聚合物分散液晶 (HF-THPDLC) 光栅,本文首先确定了体系最佳的平均官能度,使得预聚单体和液晶的扩散时间、

\* 2010-08-03 收稿, 2010-08-31 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 60277033, 50473040, 19974046, 59973020) 和吉林省科委基金 (基金号 20020603) 资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: ygliujilin@yahoo.com.cn

doi: 10. 3724/SP. J. 1105. 2011. 10223

液晶的成核时间以及于聚合物的凝胶时间达到最佳匹配状态,从而获得了良好的表面形貌,并降低了光栅的散射损失;然后又通过添加 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)提高了体系的双键反应度,分析了 NVP 在光栅形成过程中反应动力学方面的作用并确定了其最佳含量,进一步改善了光栅的光学特性,最终制备出具有高衍射效率和良好表面形貌的 3000 lp/mm HF-THPDLC 光栅。

## 1 实验部分

实验选用的单体材料为五官能度的二季戊四醇羟基五丙烯酸酯(DPHPA 由 Aldrich 公司提供)和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),添加适量的光引发剂 RB(Rose Bengal from Aldrich)和协同引发剂 NPG(*N*-苯基甘氨酸 *N*-phenylglycine from Aldrich),质量百分含量分别为 0.5%,2%,DPHPA、PDDA、RB、NPG 的化学结构如图 1 所示。混合材料在 50℃ 下搅拌 24 h,搅拌之后分别加入向列相液晶 TEB30A( $n_0 = 1.522$ ,  $\Delta n = 0.170$ ,由石家庄实力克公司提供,清亮点为 61.8℃),并保持液晶浓度为 30%,继续在暗室中 60℃ 下搅拌 24 h;在这一系列材料体系中,液晶、光引发剂、协同引发剂的含量没有变,只有聚合物单体 DPHPA 与 PDDA 的含量发生变化。

将上述材料体系灌注到液晶盒内,控制液晶

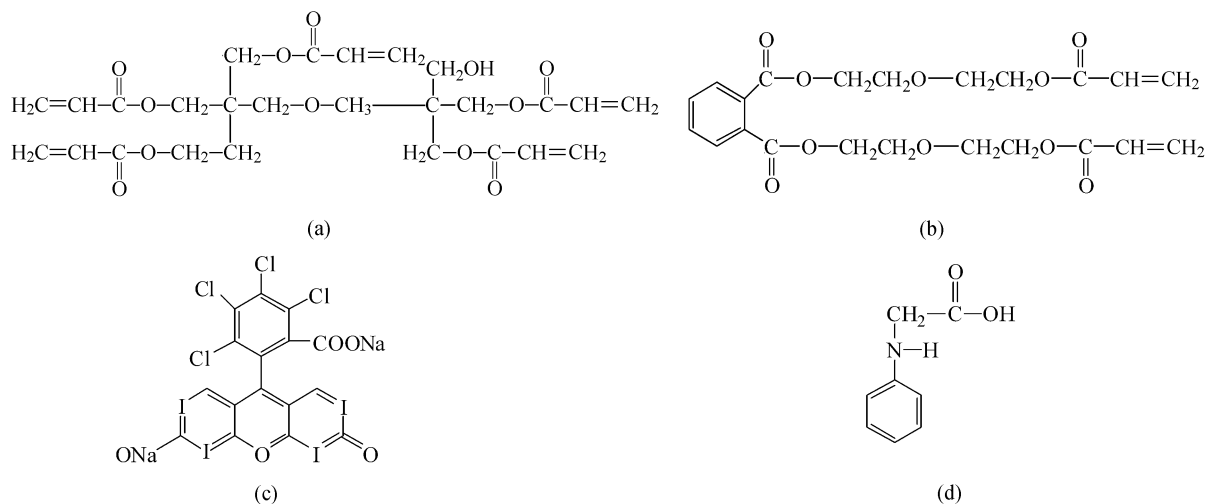


Fig. 1 Chemical structures of DPHPA (a), PDDA (b), RB (c) and NPG (d)

盒厚度 12  $\mu\text{m}$ . 为了避免材料在液晶盒内的缓慢流动对定域相分离造成的影响,将灌注好的液晶盒静止放置在暗室中几分钟,然后再将样品放置于干涉光场下曝光 2 min,曝光波长为 532 nm,单束光功率为 3.6 mW/cm<sup>2</sup>.

由于 HF-THPDLC 光栅周期非常小,用普通的光学显微镜很难进行相分离细节部分的观察,因此实验中使用 SEM (Hitachi S-4800) 来达到以上目的. 在进行 SEM 扫描之前,先将光栅膜从液晶盒中取出,浸泡在乙醇溶液中约 24 h 以上,除去光栅内的液晶. 然后固定在导电基底上,在氮气流中将薄膜吹干.

## 2 结果与讨论

### 2.1 体系官能度的确定

#### 2.1.1 体系聚合速度和扩散速度的匹配

在 HPDLC 的制备中,采用单一的聚合物单体

其折射率很难做到与液晶的折射率严格匹配,其结果使器件的衍射效率、相分离结构及电场调制都不能得到大幅提高,如果混配几种折射率不同的单体,通过调整不同单体的比例,调整体系的反应速率和扩散速率,使得聚合物单体和液晶的扩散时间、液晶的成核时间,以及于聚合物的凝胶时间达到匹配,从而得到较好的相分离结构。

实验所用的聚合物单体 DPHPA 和 PDDA 按一定比例混合以得到平均官能度分别为 4.0, 3.6, 3.2, 2.8, 2.4 的 5 种样品,聚合物单体配比和对应的平均官能度见表 1. 实验所获得的平均官能度不同样品的衍射效率图 2 所示. 可以看出虽然单体在混合物中的重量比相同,但是平均官能度不同制备的样品衍射效率并不相同. 平均官能度为 2.4、2.8 的样品衍射效率较低,分别为 54.6% 和 60.4%,然而平均官能度为 3.2 的样品衍射效率却有了比较明显的提高,最高值可达

67.0%. 随着平均官能度的继续增大, 3.6、4.0 衍射效率又逐渐降低, 分别为 52.4% 和 37.8%.

**Table 1** Composition of monomer mixtures used in the experiments

| Average functionality | DPHPA (g) | PDDA (g) | RB (mg) | NPG (mg) | TEB30A (g) |
|-----------------------|-----------|----------|---------|----------|------------|
| 2.4                   | 0.18      | 1.17     | 10      | 40       | 0.6        |
| 2.8                   | 0.36      | 0.99     | 10      | 40       | 0.6        |
| 3.2                   | 0.54      | 0.81     | 10      | 40       | 0.6        |
| 3.6                   | 0.72      | 0.63     | 10      | 40       | 0.6        |
| 4.0                   | 0.90      | 0.45     | 10      | 40       | 0.6        |

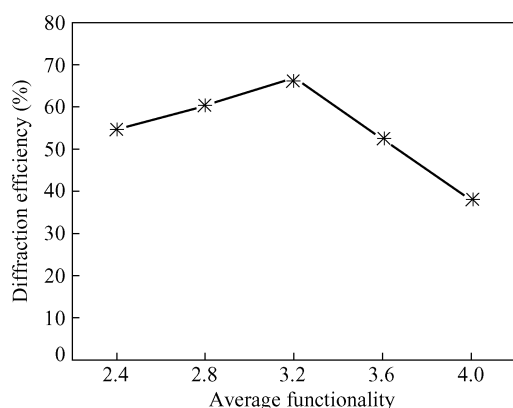


**Fig. 2** Diffraction efficiency of HF-THPDLC grating with different average functionality

对以上出现的结果进行分析, 首先, HPDLC 光栅的衍射效率( $\xi$ )表达式为<sup>[18]</sup>:

$$\xi = \sin^2 \left( \frac{\pi d \Delta n}{\lambda (\cos \theta_s \cos \theta_p)^{\frac{1}{2}}} \right) e^{-2\chi d} \quad (2)$$

$$\Delta n = \frac{\bar{n}_{\text{LC-Rich}} - \bar{n}_{\text{P-Rich}}}{2} \quad (3)$$

其中,  $\Delta n$  为折射率调制度,  $d$  为介质厚度,  $\lambda$  为探测光波长,  $\chi$  为介质吸收系数,  $\theta_s$ 、 $\theta_p$  表示光栅矢量与 S 波、P 波能量传播方向的夹角, 满足  $\cos \theta_s = \vec{K} \cdot \vec{u}_s$ 、 $\cos \theta_p = \vec{K} \cdot \vec{u}_p$ ,  $\cos \theta_p = \vec{K} \cdot \vec{u}_p$ ;  $\bar{n}_{\text{LC-Rich}}$  为光栅富液晶区域的折射率,  $\bar{n}_{\text{P-Rich}}$  为光栅富聚合物区域的折射率. 从式(2)(3)中可以看出, 当入射波长和入射角度一定的情况下, 提高介质的折射率调制度  $\Delta n$  可以提高衍射效率, 而提高  $\Delta n$ , 就是要提高富液晶区域和富聚合物区域的折射率差值. 在理想情况下, 光栅是由聚合物区和液晶区层状交替周期性排列而成, 这时  $\bar{n}_{\text{P-Rich}} = \bar{n}_{\text{P}}$ ,  $\bar{n}_{\text{LC-Rich}} = \bar{n}_{\text{LC}}$ . 而在实际实验中, 相分离过程不可能完全彻底, 聚合物区就会残留还没有来得及扩散出去的

液晶, 而液晶区域也会残留一些来不及扩散出去的单体, 单体发生光聚合反应形成聚合物遗留在液晶区域, 此时的光栅就是则是由富聚合物区和富液晶区层状交替周期性排列而成. 因此, 提高相分离程度, 减少富聚合物区域的液晶, 同时减少富液晶区域的单体能够提高光栅折射率调制度, 从而提高光栅的衍射效率; 也就是说平均官能度不同的样品衍射效率主要与其相分离结构有关, 而相分离结构又与光固化薄膜的性质, 光聚合反应速率、单体和液晶的扩散速度有关, 官能度高的单体反应速率快, 形成的聚合物交联密度大, 官能度低的单体反应速率相对较慢, 形成的聚合物交联密度小. 光聚合反应速度过快或过慢都会导致相分离不完全, 反应速率过快, 液晶未来得及扩散到相应的位置就被固化在固化膜中, 固化区域存有未扩散出的液晶微滴. 光化学反应的速率过低, 液晶区域会存在未反应的单体, 同样导致相分离结构的不清晰, 并且会降低液晶趋于的有效折射率. 只有当光聚合反应速率与液晶分子的扩散速率处于较佳状态的情形下, 才能得到相对比较完全的相分离结构和较高的衍射效率.

总之, 平均官能度的调节不单对不同光场的聚合速率有影响, 对整个体系聚合速度和扩散速度的匹配也具有调节作用, 改变了光栅的衍射性能; 实验结果表明, 平均官能度为 3.2 的 HF-THPDLC 光栅材料体系其聚合速度和扩散速度达到良好的匹配状态, 使得液晶区域和聚合物区域之间的折射率差值即折射率调制度最大, 从而具有较高的衍射效率.

## 2.1.2 光栅形貌的改善以及散射损失的降低

为了进一步说明为什么当平均官能度为 3.2 时 HF-THPDLC 光栅的衍射效率比其他条件下都高, 本节从光栅的表面形貌以及散射损失等方面进行深入地分析. 首先, 对以上 5 种样品进行了 SEM 测试来观察不同材料体系下光栅的表面形貌, 实验发现平均官能度为 3.2 的样品具有相对清晰的相分离结构. 如图 3 所示, (a) ~ (e) 分别是平均官能度为 4.0, 3.6, 3.2, 2.8, 2.4 的光栅 SEM 图, 其中致密区域为光栅的聚合物层, 含有孔洞的区域为液晶区, 其孔洞是液晶微滴被溶解后留下的.

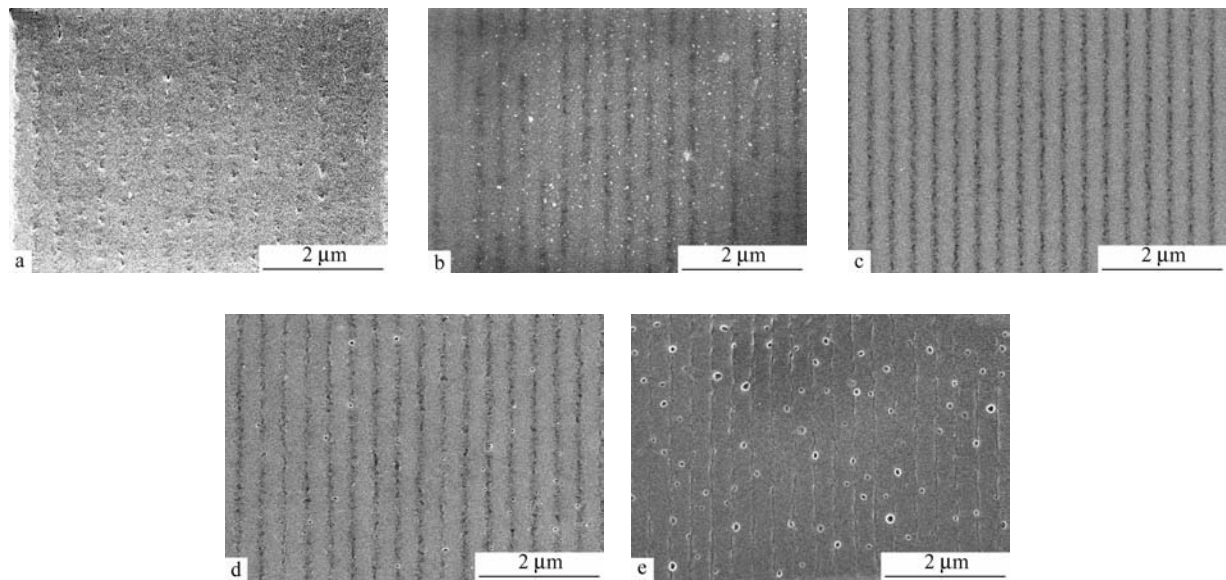


Fig. 3 SEM of HF-THPDLC gratings with different average functionality (a) 4.0, (b) 3.6, (c) 3.2, (d) 2.8 and (e) 2.4

正如 2.1.1 节分析的一样,在 HF-THPDLC 光栅的形成过程中,单体和液晶的扩散时间与液晶的成核时间、聚合物的凝胶时间相匹配,形成的光栅形貌比较理想,如图 3(c) 所示,平均官能度为 3.2 的光栅,其聚合物区域比较致密,几乎没有液晶残留期中,说明绝大部分的液晶都已经被分离,相分离比较彻底,液晶区域的平均折射率变大,折射率调制度也会相应的增大,从而其衍射效率最高,但是也只有 67.0%,其中一个很重要的原因是有一部分光被散射损失掉了.引起散射损耗的重要因素是折射率不匹配以及在全息记录过程中记录激光被重复反射引起的<sup>[19]</sup>.当相分离液晶微滴占暗条纹总体积的百分比 $f_c$ 达到最大 $f_{max}$ 时,即每个液晶微滴都处于相干的刚性栅格位置时,散射波消失,此时衍射效率达到最大;当 $f_c$ 为 0 时,散射和衍射同时消失,光栅不复存在;对于某些 $f_c$ 值,衍射效率可以通过增大液晶微滴条占光栅周期的体积比 $\alpha$ 来提高,这样液晶微滴有更大的空间偏离严格的栅格位置,因此衍射效率也有所增强.从原理上说,制作 100% 衍射效率的 HPDLC 光栅需要出现极限情况,即产生等体积的液晶微滴条纹和聚合物条纹的完全相分离,从直观上来看,提高液晶含量是降低散射损失、提高衍射效率的最佳途径;然而,液晶/聚合物光栅的相分离结构与制备材料体系中液晶的含量是息息相关的,液晶浓度过低或过高都严重影响相分离的驱动力——化学位差的大小,导致相分离结构上

的差异;理论运算与实验表明,当体系中液晶含量在 30% 时,所制备的光栅具有良好的相分离结构<sup>[20]</sup>.所以在液晶浓度一定(30%)的情况下,液晶区域越宽(即 $\alpha$ 值越大),液晶微滴越均匀,光栅的散射损失越小.表 2 给出了在不同平均官能度的条件下,制备出的 HF-THPDLC 光栅散射损失.我们可以看出,当官能度为 2.4 的时候,光栅的散射损失为 25.8%,因为此时的相分离结构不太明显, $f_c$ 值较低,所以散射损失较大;当官能度增加的时候,光栅的相分离结构趋于清晰,液晶区域变宽,光栅的散射损失随之下降,在平均官能度为 3.2 时,光栅内部液晶区域最宽, $f_c$ 值最大,而且此时液晶微滴的大小非常均匀,所以散射损失最小,只有 13.8%;但是当官能度继续增加,达到 3.6 以上的时候,光栅的散射损失又增加了,分别为 24.7%、30.1%,由于此时的相分离结构的不清晰导致了 $f_c$ 值小,而且液晶微滴的大小不均匀,如图 3(e) 所示,液晶区域出现大大小小的空洞,光入射到在这些界面大部分都发生散射,以至于散射损失变大,光栅的衍射效率降低.

Table 2 Scattering lose of gratings with different average functionality

| Average<br>functionality | 2.4   | 2.8   | 3.2   | 3.6   | 4.0   |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Scattering<br>loss       | 25.8% | 20.2% | 13.8% | 24.7% | 30.1% |

## 2.2 体系双键转化率的提高

为了进一步改善光栅的衍射特性,本文在制备 HF-THPDLC 光栅的材料体系中又添加了 *N*-乙基吡咯烷酮(NVP). 因为虽然平均官能度在 3.2 的时候,光栅的形貌和衍射效率都得到显著的改善和提高,但是体系的双键反应度并不是很高,大概只有 50.5% 左右;这时由于当体系中五官能度的 DPHPA 形成的聚合物网络开始玻璃化而不能扩散的(本质上是静止或被困)时候,DPHPA 的自由基的移动性就变得很差从而很难继续反应,由于大多数丙烯酸酯单体至少有一个双键和网络相连,其他的在侧链上的就被困住不能发生聚合反应,导致了双键转化率不高.

为了解决这个问题,在保证体系平均官能度为 3.2 的条件下,添加了 *N*-乙基吡咯烷酮(NVP),NVP 单体的分子很小,仅含有一个碳碳双键,如图 4 所示,因此 NVP 的添加具有调节交联密度和稀释混合物的作用. 同时,由于 NVP、DPHPA 的竞聚率分别是 0.02、0.08,说明了增长的 NVP 链自由基和丙烯酸酯双键的反应比和自身双键的反应更稳固,丙烯酸酯的链自由基和其本身或是 NVP 双键的反应几率几乎是相同的. 所以,此时能够移动的单官能度的小分子单体(NVP)就可以扩散到那些聚合物网络当中被困住的自由基处与其发生反应,从而增加了自由基链的长度,而增长的自由基链又能够和其他被困的丙烯酸酯的侧链上的双键发生反应.

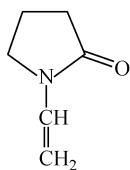


Fig. 4 Chemical structures of NVP

为了进一步了解体系中 NVP 的作用,制备了不同 NVP 含量的样品,所有样品的平均官能度均为 3.2,并对其分别进行了 FTIR 检测. 为了进行双键转化率及相分离过程中光反应动力学研究,使用付利叶变换红外光谱仪(FTIR Bio-Red FTS3000)来探测光反应过程中  $C=C$  双键的转化率. 在测试之前,使用液氮冷却汞镉红外探测器,并清除探测器周围的水蒸气和二氧化碳,降低测试噪声. 双键转化率(conversion)可以按照如下方法进行计算<sup>[21]</sup>:

$$\text{Conversion} = \frac{A_t - A_0}{A_0} \times 100\%$$

其中  $A_0$  为曝光之前  $C=C$  的吸收峰强度( $1632 \sim 1638 \text{ cm}^{-1}$ );  $A_t$  为相分离过程中的  $t$  时刻  $C=C$  的吸收峰强度.

为了对比,给出了在含有不同浓度 NVP 的条件下, HF-THPDLC 光栅(NVP)体系中的碳碳双键( $1636 \text{ cm}^{-1}$ )、DPHPA( $1407 \text{ cm}^{-1}$ )、以及 NVP( $1332 \text{ cm}^{-1}$ ) 在光栅制备前后的变化,如图 5、表 3 所示. 从图中我们可以看出,当 NVP 含量增加,DPHPA 以及体系中碳碳双键在曝光之后剩余的含量会随之明显的减少,但是当 NVP 含量增大到一定程度之后,在曝光之后体系中就会有多余的 NVP 残留,而 DPHPA 以及体系中碳碳双键在曝光之后剩余的含量也会随之增加. 值得注意的是,在含有 NVP10% 的 HPDLC 光栅体系中,其 DPHPA 的最少,基本上绝大本分的 DPHPA 都发生了聚合反应,而不含 NVP 的 HF-THPDLC 光栅体系中 DPHPA 的剩余含量就比较多. 可见, NVP 的添加大大促进了 DPHPA 的聚合. 当体系中不含 NVP 的时候,DPHPA 的反应度以及体系中碳碳双键的转换率都在 55% 左右,随着 NVP 含量的增加,DPHPA 的反应度以及体系中碳碳双键的转换率也随着增大,当体系中含有 10% 的 NVP 时,DPHPA 的反应度以及体系中碳碳双键的转换率达到最大值,大概在 72% 左右,然而当 NVP 含量进一步增大到 20% 的时候,光栅形成之后就会有残余的 NVP 存在,只有 75.53% 的 NVP 发生了反应,DPHPA 的反应度以及体系中碳碳双键的转换率反而大幅地降低,只有 40% 左右. 分析认为,当 NVP 的含量逐渐增加时,预聚混合物的黏度逐步减小,单体和液晶材料的扩散匹配程度越来越好,残留在聚合物中的液晶以及残留在液晶区域中未反应的单体也会相应减少,光栅中聚合物和液晶的相分离逐渐变得清晰,从而使得聚合物区和液晶区的折射率差值增大, HF-THPDLC 光栅的调节能力和衍射效率也就逐步提高. 但是,当 NVP 的含量过高( $>20\%$ )时,低官能度的 NVP 会使整个混合物的黏性大幅降低,同时也使得整个体系的平均官能度下降,这样预聚单体的聚合反应速率就会相应随之降低,液晶区域会存在未反应的单体,同样导致相分离结构的不清晰,并且会降低液晶区域的有效折射率,此时液晶/聚合物光栅的衍射效率也会降低. 如表 1 所示,随着 NVP 含量的

增加,光栅的衍射效率由最初的 67.0% 增加到 78.3%,但是当 NVP 含量达到 20% 时,衍射效率明显降低,只有 58.2%。以上分析说明了 NVP 的

含量存在一个最佳值(10% ~ 15%),能使 HPDLC 光栅的衍射效率达到一个最优的状态。

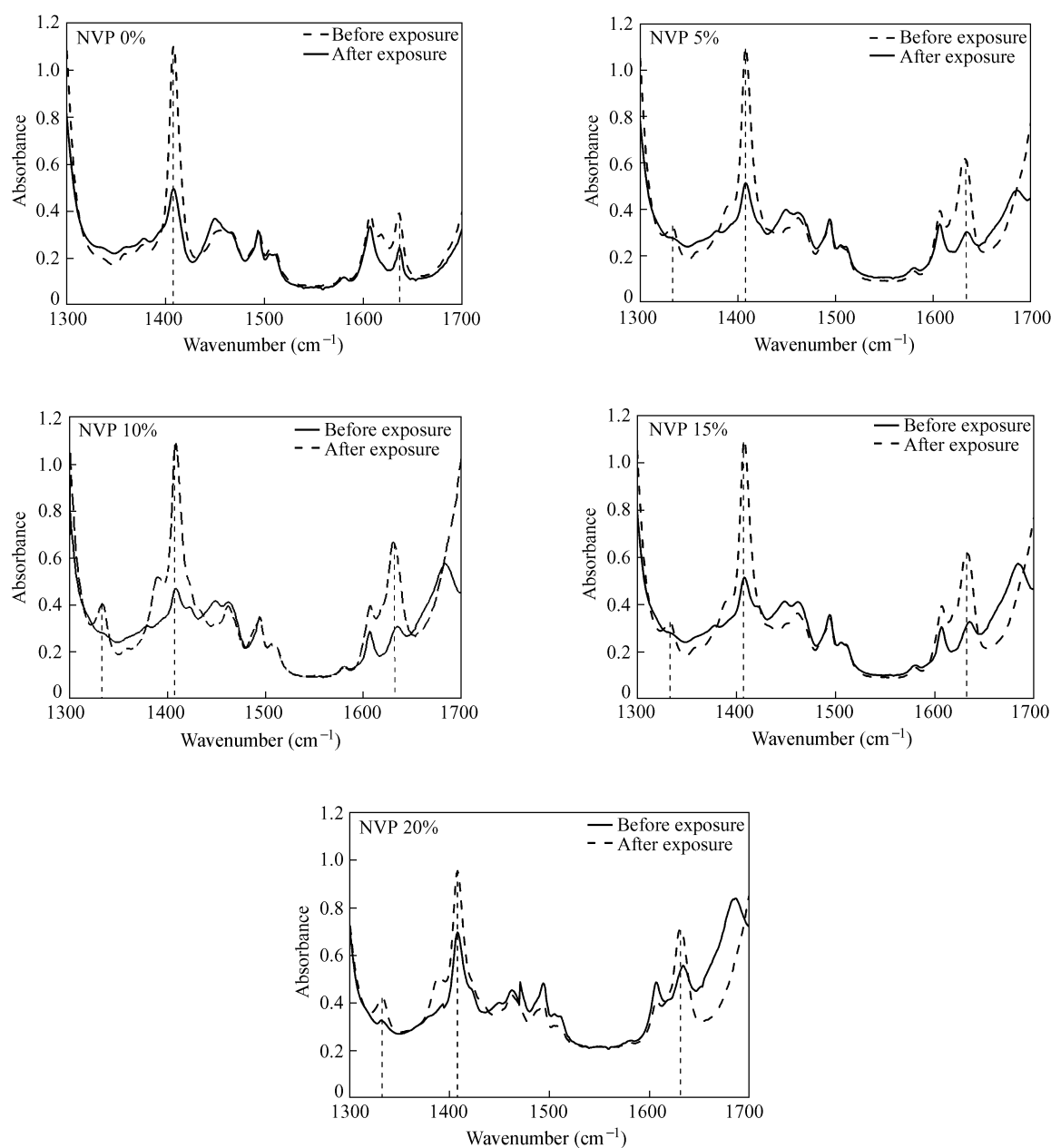


Fig. 5 FTIR examination of gratings with different NVP concentration

**Table 3** Parameter values of HF-THPDLC grating with different NVP concentration

| NVP concentration( % )         | 0     | 5     | 10    | 15    | 20    |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Double bonds conversation( % ) | 55.44 | 70.36 | 71.90 | 70.82 | 40.61 |
| DPHPA conversation( % )        | 56.40 | 72.12 | 72.44 | 71.61 | 54.74 |
| NVP conversation( % )          | —     | ~ 100 | ~ 100 | ~ 100 | 78.53 |
| Diffraction efficiency( % )    | 67.0  | 72.5  | 78.3  | 75.7  | 58.2  |

### 3 结论

本文报道用于分布式反馈激光器的空间频率为 3000 lp/mm 透射式全息聚合物分散液晶光栅的材料和制备. 首先确定了体系的平均官能度, 使得预聚单体和液晶的扩散时间、液晶的成核时间以及于聚合物的凝胶时间达到最佳匹配状态, 从而获得了良好的表面形貌, 并降低了光栅的散射损失, 实验表明平均官能度为 3.2 的 HF-THPDLCL 光栅具有相对清晰的相分离结构和良好的表面形貌, 并具有较高的衍射效率; 然后, 添加了单官能度的 *N*-乙基基吡咯烷酮 (NVP), 由于 NVP 成为

了聚合物网络的一部分, 当高交联度的聚合物网络开始形成的时候, 小分子 NVP 更易于和丙烯酸类的双键反应, 使原本被束缚在聚合物网络当中的悬垂的双键能继续发生反应, 由此提高了体系的双键转化率, 使得光栅的相分离更加彻底, 结果在获得良好的表面形貌的同时也增大了光栅的折射率调制度, 从而进一步提高了 HF-THPDLCL 的衍射效率. 最终, 在反应体系平均官能度为 3.2, NVP 含量为 10% 的添加下, 制备出了具有良好的表面形貌和光学特性的 3000 lp/mm 透射式全息聚合物分散液晶光栅, 其衍射效率高达 78.3%.

### REFERENCES

- 1 Natarajan L V, Sutherland R L, Tondiglia V P, Bunning T J, Adams W W. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 1074 ~ 1076
- 2 Sutherland R L, Natarajan L V, Tondiglia V P. *Chem Mater*, 1993, 5: 1533 ~ 1538
- 3 Wu Na(吴娜), Zhang Shanwen(张善文), Song Keping(宋可平), Bayin Hexige(巴音贺希格), Qi Xiangdong(齐向东), Gao Jianxiang(高键翔). *Optics and Precision Engineering(光学精密工程)*, 2009, 17: 1497 ~ 1501
- 4 Tan Xin(谭鑫), Liu Ying(刘颖), Xu Xiangdong(徐向东), Hong Yilin(洪义麟), Fu Shanjun(付绍军). *Optics and Precision Engineering(光学精密工程)*, 2009, 17: 33 ~ 35
- 5 Liu Longhua(柳龙华), Liu Gang(刘刚), Xiong Ying(熊瑛), Huang Xinlong(黄新龙), Chen Hao(陈洁), Li Wenjie(李文杰), Tian Jinping(田金萍), Tian Yangchao(田扬超). *Optics and Precision Engineering(光学精密工程)*, 2009, 17: 72 ~ 75
- 6 Tanaka K, Kato K, Date M. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: 277 ~ 278
- 7 Popovich M, Sagan S. *SID International Symposium Digest of Technical Papers*, 2000, 31: 1060
- 8 Fiske T G, Silverstein L D, Colegrove J, Yuan H. *SID International Symposium Digest of Technical Papers*, 2000, 31: 1134 ~ 1136
- 9 Domash L H, Crawford G P, Ashmead A C, Smith R T, Popovich M M. *SPIE*, 2000, 4107: 46 ~ 49
- 10 Li Wencui(李文萃), Zheng Zhigang(郑致刚), Liu Yonggang(刘永刚), Song Jing(宋静), Xuan Li(宣丽). *Optics and Precision Engineering(光学精密工程)*, 2010, 7: 1504 ~ 1510
- 11 Lucchetta D E, Criante O, Francescangeli, Simoni F. *Applied Physics Letters*, 2004, 84: 4893 ~ 4895
- 12 Hsiao V K S, Lu C, He G S, Pan M, Cartwright A N, Prasad P N. *Optics Express*, 2005, 13: 3787 ~ 3794
- 13 Jakubiak R, Natarajan L V, Tondiglia V, He G S, Prasad P N, Bunning T J, Vaia R A. *Applied Physics Letters*, 2004, 85: 6095
- 14 Liu Y J, Sun X W, Shum P, Li H P, Mi J, Ji W, Zhang X H. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 061107: 1 ~ 3
- 15 Liu Y J, Sun X W, Elim H I, Ji W. *Applied Physics Letter*, 2007, 90: 011109: 1 ~ 3
- 16 Kogelnik H, Shank C V. *J. Appl. Phys.*, 1972, 43: 2327 ~ 2330
- 17 Liu Yonggang(刘永刚), Zheng Zhigang(郑致刚), Peng Zenghui(彭增辉), Li Wencui(李文萃), Deng Shupeng(邓舒鹏), Hu Lifa(胡立发), Cao Zhaoliang(曹召良), Xuan Li(宣丽). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (4): 408 ~ 415
- 18 Caputo G, Zgonik M. *Phys. Rev. E*, 1997, 55: 1035 ~ 1037
- 19 Sutherland R L, Natarajan L V, Tondiglia V P. *SPIE*, 1997, 3010: 142 ~ 144
- 20 Zheng Zhigang(郑致刚). *Fabrication studies of Liquid Crystal/Polymer phase separated gratings and the active optical devices(液晶/聚合物相分离光栅及主动光学器件的制备研究)*. *Doctoral Dissertation of Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics(长春光机所博士论文)*, 2009. 14 ~ 18
- 21 Bhargava R, Wang S Q, Koenig J L. *Macromolecules*, 1999, 32: 8982 ~ 8983

## MATERIALS FOR TRANSMISSION HALOGRAPHIC POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSYAL GRATING WITH HIGH SPATIAL FREQUENCIES

LI Wencui<sup>1,2</sup>, DENG Shupeng<sup>1,2</sup>, LIU Yonggang<sup>1</sup>, YAO Lishuang<sup>1</sup>, LU Xinghai<sup>1</sup>, XUAN Li<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics,  
Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033)

(<sup>2</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** Transmission halographic polymer dispersed liquid crsytal grating with high spatial frequencies (3000 lp/mm), abbrevrated as HF-THPDLC, was fabricated, and the material system was investigated. In order to get the HF-THPDLC grating with high diffraction efficiency and perfect surface morphology, the average functionality of the reaction system was determined first. Therefore, the diffusion time of the pre-polymer monomer and the liquid crystal, the nucleation time of the liquid crystal and the gelation time of the polymer are on the same order. Consequently, the perfect surface morphology was obtained and the scattering loss of the grating was reduced. Secondly, small monomer NVP was added into the reaction system of fabricating grating, and the optimum concentration was found. The addition of NVP enhanced the degree of phase separation and got perfect surface morphology as well as higher refractive index modulation. And accordingly the diffraction efficiency of HF-THPDLC grating was remarkably improved. Experimental results indicated that when the average functionality was 3.2 and NVP concentration was 10%, the optical properties of the HF-THPDLC grating were the best and the diffraction efficiency reached 78.3%.

**Keywords** Transmission HPDLC grating, Spatial frequency, Surface morphology, Diffraction efficiency