

多壁碳纳米管掺杂的聚合物分散液晶光栅的电光特性

张伟伟, 李鹏飞, 沈金荣, 刘悠嵘, 蔡智星, 郑继红

引用本文:

张伟伟, 李鹏飞, 沈金荣, 等. 多壁碳纳米管掺杂的聚合物分散液晶光栅的电光特性[J]. 液晶与显示, 2020, 35(11): 1095–1102.
ZHANG Wei-wei, LI Peng-fei, SHEN Jin-rong, et al. Electro-optical characteristics of polymer-dispersed liquid crystal gratings doped with multi-walled carbon nanotubes[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(11): 1095–1102.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203511.1095>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

紫外光强对聚合物分散液晶电光特性的影响

Effect of UV intensities on electro-optic properties of polymer dispersed liquid crystal
液晶与显示. 2018, 33(8): 631–637 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183308.0631>

液晶分子取向对液晶/聚合物光栅电光特性以及激光出射特性的影响

Effect of liquid crystal orientation on LC/polymer grating electro-optical properties and lasing emission properties
液晶与显示. 2018, 33(10): 844–850 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183310.0844>

反应温度对亲核试剂引发点击化学制备聚合物分散液晶电光性能的影响

Effects of reaction temperature on electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal films fabricated by nucleophile-initiated thiol-ene click reaction
液晶与显示. 2017, 32(12): 968–972 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20173212.0968>

聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯对聚合物网络液晶电光特性的影响

Effect of polyoxyethylene sorbitan monooleate surfactant on polymer-network liquid crystal display
液晶与显示. 2018, 33(5): 381–388 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183305.0381>

纳米颗粒掺杂的聚合物稳定液晶微管随机激光器性能研究

Properties of random laser based on polymer stabilized liquid crystal doped with nanoparticles
液晶与显示. 2018, 33(1): 14–22 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183301.0014>

文章编号:1007-2780(2020)11-1095-08

多壁碳纳米管掺杂的聚合物分散液晶 光栅的电光特性

张伟伟^{1,2}, 李鹏飞^{1,2}, 沈金荣^{1,2}, 刘悠嵘^{1,2}, 蔡智星^{1,2}, 郑继红^{1,2*}

(1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

2. 上海理工大学 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093)

摘要:为了提高全息聚合物分散液晶的衍射效率以及降低其驱动电压和阈值电压,通过在聚合物分散液晶中掺杂多壁碳纳米管(MWCNT)研究其对 H-PDLC 光栅的电光特性的影响。本文采用了全息干涉的方法制备了 4 种质量分数(0, 0.03%, 0.05%, 0.07%)MWCNT 掺杂的 H-PDLC 光栅。结果表明 MWCNT 可以提升材料在 532 nm 处吸收率,从而导致掺杂 0.05%多壁碳纳米管的 H-PDLC 光栅的一级衍射效率可以达到 91%。同时引入 MWCNT 通过降低电阻率、增加电容改变了介质的介电性能,从而增强电场,表现为掺杂 0.05% MWCNT 时 0.68 V/ μm 的低阈值电压和 1.78 V/ μm 的低饱和电压。另外,随着 MWCNT 掺杂质量分数增加,H-PDLC 的对比度逐渐降低。

关键词:聚合物分散液晶;全息光栅;多壁碳纳米管;电光特性

中图分类号:O753⁺.2 文献标识码:A doi:10.37188/YJYXS20203511.1095

Electro-optical characteristics of polymer-dispersed liquid crystal gratings doped with multi-walled carbon nanotubes

ZHANG Wei-wei^{1,2}, LI Peng-fei^{1,2}, SHEN Jin-rong^{1,2}, LIU You-rong^{1,2},
CAI Zhi-xing^{1,2}, ZHENG Ji-hong^{1,2*}

(1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering,

University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Shanghai Key Lab of Modern Optical System,

University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In order to improve the diffraction efficiency of holographic polymer-dispersed liquid crystal and reduce its driving voltage and threshold voltage, the effect of its electro-optic properties on H-PDLC gratings was studied by doping multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) in polymer-dispersed liquid crystal. In this paper, the holographic interference method was used to prepare four mass frac-

收稿日期:2020-06-19;修订日期:2020-06-30.

基金项目:科技部项目重点研发计划课题(No. 2018YFA0701802);国家自然科学基金项目(No. 61975122);上海理工大学科技发展项目(No. 2020KJFZ102)

Supported by Ministry Science and Technology of China(No. 2018YFA0701802); National Natural Science Foundation of China(No. 61975122); USST Development Project (No.2020KJFZ102)

* 通信联系人, E-mail:jihongzheng@sina.com

tion (0, 0.03%, 0.05%, 0.07%) of MWCNT doped H-PDLC gratings. The results show that MWCNT can increase the absorption rate of the material at 532 nm, resulting in the first-order diffraction efficiency of H-PDLC gratings doped with 0.05% multi-walled carbon nanotubes can reach 91%. At the same time, the introduction of MWCNT changed the dielectric properties of the dielectric by reducing the resistivity and increasing the capacitance, thereby enhancing the electric field. It shows a low threshold voltage of 0.68 V/ μm and a low saturation voltage of 1.78 V/ μm when doped with 0.05% MWCNT. In addition, as the MWCNT doping mass fraction increases, the contrast ratio of H-PDLC gradually decreases.

Key words: polymer dispersed liquid crystal; holographic volume grating; MWCNT; electronic-optical properties

1 引言

聚合物分散液晶 (Polymer-dispersed liquid crystal, PDLC) 材料是于 2000 年由 Bunning 等人发现^[1], 其在全息干涉光场中预聚物单体在干涉亮条纹区域发生光聚合反应, 液晶分子随之向暗条纹区域扩散, 由于液晶与聚合物折射率不匹配, 从而形成聚合物与液晶交替的光栅结构, 即全息聚合物分散液晶 (H-PDLC) 光栅。H-PDLC 光栅不仅继承了预聚物固化便于保存的优点, 同时, 由于液晶的双折射效应使其具有独特的电控可调谐特性, 在光开关、可调谐衰减器、光子晶体、光控微腔^[2-7]等领域被研究报道。近些年, 为获得高衍射、低驱动电压的 H-PDLC 光栅, 研究人员对材料配方、单体的选择对两相分离和形貌结构^[8-14]等方面的影响进行了深入研究。Wu 和 Fuh 等人提出了适用于 532 nm 波段的 NOA81 和 Rose Bengal 体系以及 Rose Bengal 和 N-phenylglycine 体系^[15], 该体系优点是具有较宽的吸收光谱。Kim 等人通过在 H-PDLC 中掺杂了纳米级的二氧化硅^[16], 获得了强稳定性和高衍射效率; Busbee 等人提出掺杂化学修饰的 SiO_2 颗粒的 H-PDLC, 发现其能够很好地分散在聚合物基质中^[17], SiO_2 纳米颗粒掺杂浓度为 10% 的光栅衍射效率达到 81%。此外, 研究报道表明, 适量的纳米金属颗粒包括纳米金、银等可以提高光栅的衍射效率^[18]。

多壁碳纳米管 (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) 是于 1991 年由 Iijima 公司研制, 作为一种新兴的材料, 近年来, 由于其具备独特的电学、物理、机械等性能被研究人员广泛研

究^[19-22]。在许多应用中, 多壁碳纳米管因为其独特的性能, 常被作为一种掺杂材料用于改善体系的性能, 尤其在材料领域电化学应用方面表现优异^[23-24], 在液晶和聚合物复合薄膜材料领域, MWCNT 的引入可以改善材料的电、光、热等性能^[25]。Tie 等人通过在液晶中掺杂 MWCNT 提升了液晶的电学性能^[26]; Shaffer 等人提出掺杂 MWCNT 的聚合物体系, 发现 MWCNT 的引入可以明显改善聚合物的机械和电学性能^[27]; Wu 等人制备了掺杂 MWCNT 的 PDLC 薄膜, 发现 MWCNT 可以有效降低 PDLC 薄膜的阈值电压与饱和电压^[28]。为改善 H-PDLC 光栅的电光特性, 尤其是高衍射效率, 低阈值电压和低饱和电压, 已经成为了研究热点, 然而对于掺杂 MWCNT 的 H-PDLC 透射式光栅的研究一片空白。

本文报道了一种掺杂 MWCNT 的 H-PDLC 光栅, 基于两束平面波干涉形成一维布拉格光栅, 实验结果表明, 该光栅一级衍射效率可以达到 91%, 相较于未掺杂的 H-PDLC 光栅的衍射效率提高了 40%, 阈值电压为 0.68 V/ μm , 饱和电压为 1.78 V/ μm , 均降低到原来的 1/3 左右。同时, 研究了 MWCNT 对 H-PDLC 光栅的衍射效率以及电控特性影响的机理, 建立了 MWCNT 在 H-PDLC 中的分布模型分析实验结果。

2 样品实验制备

实验中, PDLC 材料制备体系包括: (1) 质量分数为 0.15% 的光引发剂, Rose Bengal, RB, 由 Aldrich 公司生产; (2) 质量分数为 0.4% 的协引发剂, N-phenylglycine, NPG, 由 Aldrich 公司生

产;(3)质量分数为 9.94%交联剂,1-Vinyl-2-pyrrolidinone, NVP, Aldrich 公司生产;(4)质量分数为 9.94%的表面活化剂,TweenTM80,质量分数为 9.94%, Aladdin 公司提供;(5)质量分数分别为 0,0.03%,0.05%,0.07%的多壁碳纳米管颗粒,20~30 nm,由 Aladdin 公司生产;(6)质量分数为 44.71%的丙烯酸酯化聚氨酯,ebecryl8301, UCB 公司提供,聚合物单体的折射率为 $n_p = 1.49$;(7)质量分数为 34.76%的相列液晶,99%TEB50+0.1%CB15,寻常光折射率 $n_o = 1.519$,非常光折射率 $n_e = 1.711$,介电各向异性 $\Delta\epsilon = 12.4$,购买于石家庄诚志永华显示材料有限公司。

为了防止材料发生其他不必要的聚合反应,材料的制备全部于暗室条件下进行。将材料按照上述比例的浓度进行混合,用超声波乳化仪进行混合加热直至材料均匀,静置 24~48 h 后,形成 MWCNT 掺杂型的 PDLC 材料,将制得的 PDLC 材料通过毛细管作用将材料摩擦均匀渗入两片镀有氧化铟锡(ITO)导电膜的玻璃液晶盒中,用间隔子控制液晶盒的厚度为 20 μm 。

实验光路如图 1(a)所示,实验中所用的固体激光器型号为 Verdi 2W,记录波长为 532 nm,激光经过扩束和准直透镜的滤波准直变成一束平行光束,光阑控制光斑的直径为 1 cm,调节两个半波片使偏振态一致,通过偏振分光棱镜分出两束光经过反射镜照射到 PDLC 样品上,两束平行光干涉夹角为 30°。如图 1(a)所示。为使得两相分离更加彻底,控制平均曝光时间为 70~80 s,平均曝光强度为 40 mW/cm^2 ,由于聚合物的光敏感性,会导致干涉亮条纹处富聚合物,暗条纹处富液晶,从而形成了聚合物与液晶交替的光栅结构,如图 1(b)所示,该光栅为正弦型光栅,图 1(b)为该光栅模拟的结构。

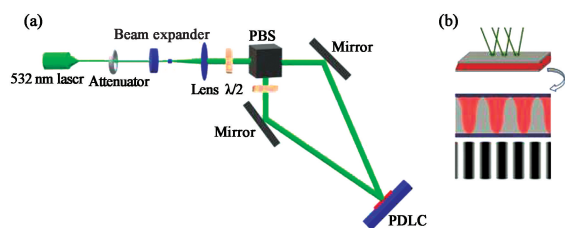


图 1 (a) 实验光路图;(b) 光栅结构图。

Fig.1 (a) Experimental optical path diagram; (b) Grating structure diagram.

3 实验测试结果与分析

3.1 衍射特性分析

理论上,全息光致聚合物分散液晶光栅的衍射效率可表达^[29]为:

$$\eta = \sin^2 \left[\frac{\pi d \Delta n}{\lambda \sqrt{\cos \theta_s + \cos \theta_p}} \right] e^{-2\chi d}, \quad (1)$$

$$\Delta n = \frac{n_{LC} - n_p}{2}, \quad (2)$$

其中: θ_s 为光栅矢量 $\mathbf{K}$ 与 s 波、p 波能量传播方向矢量 $\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_p$ 的夹角,满足条件: $\cos \theta_s = \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\mu}_s$, $\cos \theta_p = \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\mu}_p$; λ 为探测光波的波长; χ 为介质的吸收系数; d 为介质材料的厚度; Δn 为聚合物分散液晶的折射率调制度, n_{LC} 为光栅中富集液晶区域的折射率, n_p 为光栅中富集聚合物区域的折射率。由式(1)和式(2)可知相等全息记录薄膜厚度的情况下,当入射角度和入射光波波长一定时, Δn 与衍射效率成正比,即折射率调制度 Δn 增大时,衍射效率 η 就会增加。即形成光栅时液晶和聚合物相分离越彻底,光栅的衍射效率越高。

将实验中制得的 H-PDLC 光栅放置在图 2 的测试光路中测试衍射效率,半导体激光器(读出波长为 632.8 nm)作为光源,激光器发出的红光以布拉格角照射在样品上,用两个光功率计(Thorlabs)分别对光栅的 0 级透射光光强和 +1 级的衍射光光强进行探测。在不考虑其他衍射级次的能量损耗以及材料本身对光的散射和吸收损耗的情况下,本文定义衍射效率的计算表达式为:

$$\eta = \frac{I_1}{I_0 + I_1} \times 100\%, \quad (3)$$

其中: I_0 为透射光光强, I_1 为+1 级衍射光光强。

测试结果显示,多壁碳纳米管的含量不同对于 H-PDLC 光栅的衍射效率影响很大,掺杂多壁碳纳米管的光栅的衍射效率在整体上是高于未掺杂的光栅。掺杂和未掺杂多壁碳纳米管的光栅衍射光斑对比如图 3(a)和(b)所示。掺杂 0.05% MWCNT 的 H-PDLC 光栅的衍射效率为 91%,而未掺杂 MWCNT 的衍射效率仅为 50%左右,掺杂 0.03%和 0.07%的多壁碳纳米管的光栅衍射效率也达到了 60%~75%,说明 MWCNT 的引入可以有效提升 H-PDLC 光栅的衍射效率。

为了更加直观了解不同含量的多壁碳纳米管

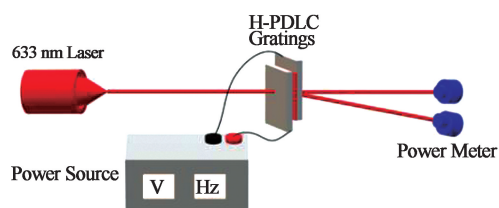


图 2 H-PDLC 电控衍射效率测试电路

Fig.2 Test circuit of H-PDLC electronically controlled diffraction efficiency

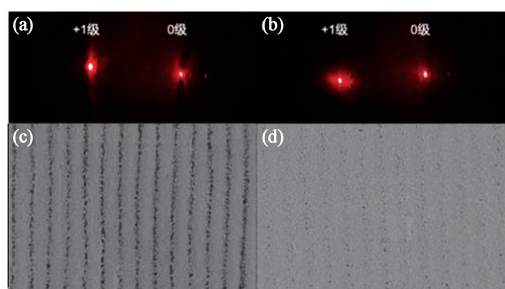


图 3 不同样品衍射光斑对比图和 SEM 光栅形貌图。(a) 掺杂 0.05% MWCNT 的衍射光斑；(b) 未掺杂 MWCNT 的衍射光斑；(c) 掺杂 0.05% 的 MWCNT 的光栅形貌图；(d) 未掺杂 MWCNT 的光栅形貌图。

Fig.3 Comparison of diffraction spots and SEM grating topography of different samples. (a) Diffraction of 0.05% MWCNT; (b) Diffraction of undoped MWCNT; (c) Grating morphology of 0.05% MWCNT; (d) Grating topography of undoped MWCNT.

对光栅结构的影响,将实验制得的 H-PDLC 光栅样品,用液氮迅速冷却样品,打开 ITO 玻璃基板,同时将带光栅膜的基板用酒精浸泡 12 h,待液晶完全溶解掉后再烘干,得到基板上只有聚合物基质的光栅膜。拍摄的 SEM 图如图 3(c)和(d)所示,从图中可以看出多壁碳纳米管的加入使得液晶和聚合物的两相分离更彻底,进而提高了光栅的衍射效率。用卤素白光源(Ocean Optics)以垂直于样品的光入射角照射制得的样品,并记录透射光谱,图 4 为掺杂 MWCNT 和未掺杂 MWCNT 的 H-PDLC 薄膜的光谱测试,从图中可以看出在 532 nm 处,掺杂 MWCNT 的 H-PDLC 有一个明显的吸收峰。分析产生此类现象的原因,由于碳纳米管具有良好的光催化作用^[30],其催化机理可描述为如图 5 所示,其中包括两个过程,一是 MWCNT 作为导体材料,

RB 吸收光能形成激发态,产生自由电子,由 MWCNT 传导至 NPG,经过与 NPG 完成电子转移,NPG 形成自由基,继而引发链增长使单体(EB8301)聚合,二是 MWCNT 本身作为一种窄带半导体或者光敏剂,当可见光照射复合材料时,MWCNT 可以被激发产生光生电子-空穴,电子传导至 NPG 吸收形成自由基,改善液晶和聚合物的两相分离程度,从而提高了 H-PDLC 的一级衍射效率。

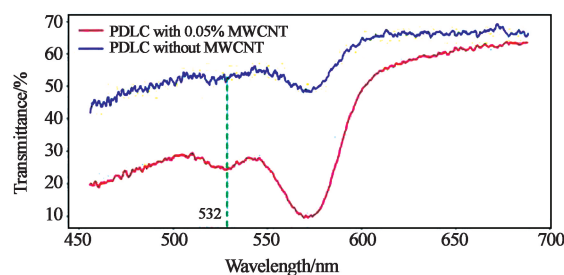


图 4 掺杂与未掺杂多壁碳纳米管的 H-PDLC 透射率光谱

Fig.4 H-PDLC transmittance spectra of doped and undoped multi-walled carbon nanotubes

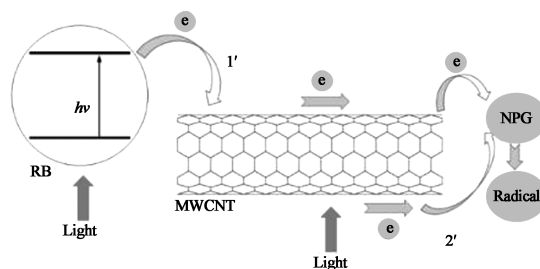


图 5 MWCNT 催化机理过程

Fig.5 MWCNT catalytic mechanism process

3.2 电控特性分析

电控特性作为 H-PDLC 光栅的重要特性之一。由于液晶微滴尺寸小,被聚合物基质包裹,表面锚定能很大,因此光栅阈值电压很高,这也是研究人员一直想要克服的问题。研究了不同掺杂浓度 MWCNT 的 H-PDLC 的衍射效率随电压的变化关系。结果显示,掺杂 MWCNT 的 H-PDLC 光栅由于 MWCNT 可以提升 H-PDLC 的电导率、增加电容,使得阈值电压以及饱和电压有了显著降低的效果。这里给出了阈值电压的理论计算公式^[31]:

$$V_c = \frac{d}{3a} \left(\frac{\sigma_{LC}}{\sigma_p} + 2 \right) \left[\frac{K(l^2 - 1)}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

其中: d 为光栅厚度, σ_{LC} 、 σ_p 分别为液晶和聚合物的电导率, a 为液晶半径, K 为有效弹性常数, l 为液晶长轴与短轴之比, $\Delta\epsilon$ 为液晶的介电各向异性。

图 6(a) 为不同 MWCNT 浓度下的归一化衍射效率 $\eta_{\text{normalized}}$ 随电压的变化关系, $\eta_{\text{normalized}}$ 的定义如下:

$$\eta_{\text{normalized}} = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (5)$$

其中: η 为某电压下的衍射效率, η_0 为电压为 0 V 下的衍射效率。

从图 6(a) 可以看出在掺杂不同质量分数的 MWCNT 下,H-PLDLC 光栅有较低的阈值电压(衍射效率降到最大衍射效率的 90%)以及饱和电压(衍射效率降到最大衍射效率 10%)。由于掺杂 MWNT 的 H-PDLC 会更加容易被击穿,所以最大加载的电压不一致。图 6(b) 给出了不同浓度下的阈值电压以及饱和电压关系图,从图中可以看出随着 MWCNT 的掺杂质量分数逐渐增加,H-PDLC 的阈值电压和饱和电压逐渐降低,当掺杂质量分数大于 0.05% 时,阈值电压基本维持在 0.05% 附近,这是由于 MWCNT 掺杂在 PDLC 中已经达到饱和状态。当掺杂质量分数为 0.05% 的情况下,H-PDLC 的阈值电压和饱和电压最低,分别为 0.68 V/ μm 和 1.77 V/ μm ,而未掺杂的阈值电压和饱和电压分别为 1.64 V/ μm 和 5.11 V/ μm ,是由于 H-PDLC 的液晶微滴尺寸小,被聚合物包裹,表面锚定能很大,因此光栅的阈值电压高。而掺杂 MWCNT 的 H-PDLC 由于介质粘度增加,MWCNT 大部分被困在聚合物中^[32],导致聚合物的电导率增加,由公式(4)可以解释,聚合物电导率的增加可以降低 H-PDLC 光栅的阈值电压,MWCNT 的引入可以大大降低 H-PDLC 光栅的阈值电压与饱和电压。为了充分说明 MWCNT 的引入可以提升聚合物区域的电导率,利用 LCR 测量仪测试了不同掺杂质量分数下电阻率和电容随掺杂质量分数的变化关系。实验中通过间隔子控制光栅的厚度保持在 20 μm ,曝光光斑的直径为 1 cm,LCR 测量仪的电压的驱动频率设置为 400 Hz,测试电压设置为 0.9 V,结果如图 7(a) 所示。随着 MWCNT 的掺杂质量分数增加,整体的电阻率降低,电容增加,当质量分数大于 0.05% 时,基本不变,说明 MWCNT 的掺杂会导致体系的电阻率降低,进而导致电导

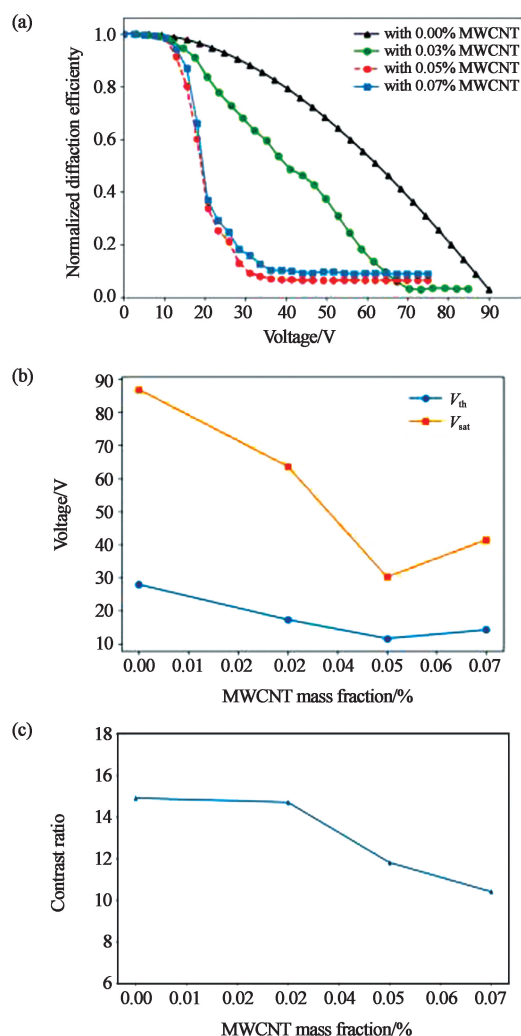


图 6 (a) 归一化衍射效率 $\eta_{\text{normalized}}$ 随电压的变化; (b) 阈值电压和饱和电压随 MWCNT 质量分数的变化; (c) 对比度随 MWCNT 质量分数的变化。

Fig.6 (a) Normalized diffraction efficiency $\eta_{\text{normalized}}$ changed with voltage; (b) Threshold voltage and saturation voltage changed with MWCNT mass fraction; (c) Contrast changed with MWCNT mass fraction.

率增加,尤其是聚合物区域的电导率增加,验证结果如图 7(b) 所示。

实验中发现虽然 H-PDLC 的加入可以获得优异的电控特性,但是随着掺杂质量分数的增加,光栅的对比度会降低,本文中对比度的定义如下:

$$CR = 10 \lg \frac{\eta_{\text{max}}}{\eta_{\text{min}}}, \quad (6)$$

其中: η_{min} 为全息光栅在饱和电压下的衍射效

率, $\eta_{\max}$ 为在 0 V 电压下的衍射效率, 从图 6(a) (c) 可以看出在达到饱和电压的情况下, 随着掺杂质量分数的增加, $\eta_{\text{normalized}}$ 逐渐变大, 对比度逐渐降低; MWNT 含量为 0.05% 时, 该光栅的对比度为 11.8, 而未掺杂 MWCNT 的对比度为 14.9, 相较之下, 掺杂了 MWCNT 的对比度有了明显降低。为了解释这个现象, 建立了如图 8 的 MWCNT 在 H-PDLC 光栅中的分布模型。由于介质粘度增加, MWCNT 大部分被困在聚合物中, 并且在液晶与聚合物区域交界处存在一些 MWCNT, 由于聚合物锚定力强会使得处于交界面处的 MWCNT 阻止部分液晶微滴旋转。另外, 处于液晶区的部分 MWCNT 发生聚合会阻止液晶旋转, 这会使得在饱和电压下, 部分液晶未旋转, 聚合物区与液晶区存在一定折射率差, 衍射效率高, 进而导致对比度的下降。

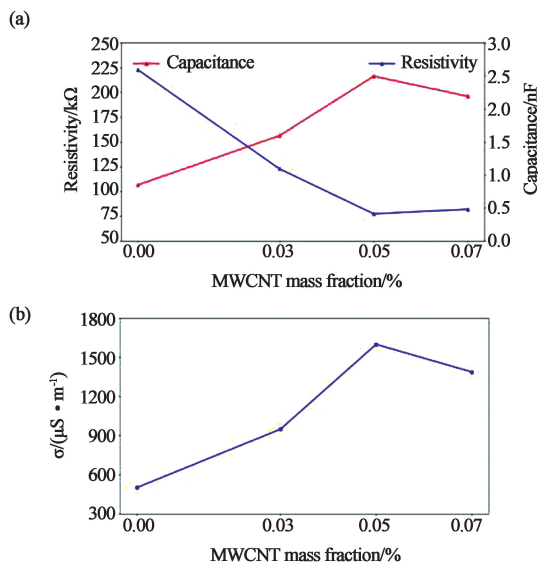


图 7 (a) 电阻和电容随 MWNT 质量分数变化;
(b) 电导率随 MWNT 质量分数变化。

Fig.7 (a) Resistivity and capacitance changed with MWNT mass fraction; (b) Conductivity changed with MWNT mass fraction.

参 考 文 献:

- [1] BUNNING T J, NATARAJAN L V, TONDIGLIA V P, *et al.* Holographic polymer-dispersed liquid crystals (H-PDLCs) [J]. *Annual Review of Materials Science*, 2000, 30: 83-115.
- [2] LI M S, FUH A Y G, LIU J H, *et al.* Bichromatic optical switch of diffractive light from a BCT photonic crystal based on an azo component-doped HPDLC [J]. *Optics Express*, 2012, 20(23): 25545-25553.
- [3] DIAO Z H, HUANG W B, PENG Z H, *et al.* Anisotropic waveguide theory for electrically tunable distributed

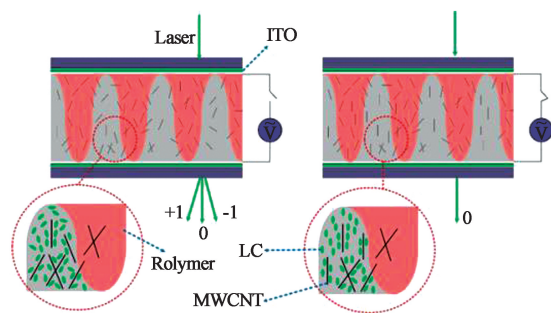


图 8 掺杂 MWNT 的 H-PDLC 光栅电控模型

Fig.8 Electronic control model of H-PDLC grating doped with MWNT

4 结 论

实验结果表明, MWCNT 可以改善 H-PDLC 光栅的衍射特性以及电控特性。通过实验, 得到了掺杂 0.05% MWCNT 的 H-PDLC 光栅具有 91% 的衍射效率, 对比未掺杂 MWCNT 的 H-PDLC 光栅, 其 50% 的衍射效率有了巨大的提升, 这是由于 MWCNT 的引入可以增强光敏剂在 532 nm 处的吸收, 从而导致两相分离更加彻底。另外, 实验验证了 MWCNT 可以降低 H-PDLC 的电阻率, 增加电容, 所以 MWCNT 可以有效降低 H-PDLC 光栅的阈值电压以及饱和电压, 在掺杂 0.05% MWCNT 质量分数下, 具有 0.68 V/ μm 的阈值电压和 1.77 V/ μm 的饱和电压, 而未掺杂的阈值电压为 1.64 V/ μm , 饱和电压为 5.11 V/ μm , 极大改善了 H-PDLC 的电控特性。通过建立 MWCNT 在 H-PDLC 光栅电控下的分布模解释了掺杂 MWCNT 后光栅的对比度下降的原因是: 处于交界面处的 MWCNT 阻止部分液晶微滴旋转和处于液晶区的部分 MWCNT 发生聚合会阻止液晶旋转, 这会使得在饱和电压下, 部分液晶未旋转, 聚合物区与液晶区存在一定折射率差。

- feedback laser from dye-doped holographic polymer dispersed liquid crystal [J]. *Liquid Crystals*, 2014, 41(2): 239-246.
- [4] LIU L J, XUAN L, ZHANG G Y, *et al.* Enhancement of pump efficiency for an organic distributed feedback laser based on a holographic polymer dispersed liquid crystal as an external light feedback layer [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(21): 5566-5572.
- [5] LIU Y J, SUN X W. Electrically tunable two-dimensional holographic photonic crystal fabricated by a single diffractive element [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(17): 171101.
- [6] WU P C, YE H E R, ZYRYANOV V Y, *et al.* Spatial and electrical switching of defect modes in a photonic bandgap device with a polymer-dispersed liquid crystal defect layer [J]. *Optics Express*, 2014, 22(17): 20278-20283.
- [7] FLATAE A M, BURRESI M, ZENG H, *et al.* Optically controlled elastic microcavities [J]. *Light: Science & Applications*, 2015, 4(4): e282.
- [8] POGUE R T, NATARAJAN L V, SIWECKI S A, *et al.* Monomer functionality effects in the anisotropic phase separation of liquid crystals [J]. *Polymer*, 2000, 41(2): 733-741.
- [9] CRAMER N B, DAVIES T, O'BRIEN A K, *et al.* Mechanism and modeling of a thiol-ene photopolymerization [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(12): 4631-4636.
- [10] JAZBINŠEK M, DREVENŠEK OLENIK I, ZGONIK M, *et al.* Characterization of holographic polymer dispersed liquid crystal transmission gratings [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(8): 3831-3837.
- [11] BUTLER J J, MALCUIT M S, RODRIGUEZ M A. Diffractive properties of highly birefringent volume gratings: investigation [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2002, 19(2): 183-189.
- [12] SUTHERLAND 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]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(12): 123104.
- [13] 刘永刚,郑致刚,彭增辉,等.单体材料结构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*, 2009, 24(4): 487-492.
- LIU Y G, ZHENG Z G, PENG Z H, *et al.* Influence of chemical structure of monomers on electro-optical characteristics of HPDLC gratings [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(4): 487-492. (in Chinese)
- [14] DE SARKAR M, GILL N L, CRAWFORD G P, *et al.* Effect of monomer functionality on the morphology and performance of the holographic transmission gratings recorded on polymer dispersed liquid crystals [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(3): 630-638.
- [15] WU S T, FUH A Y G. Lasing in photonic crystals based on dye-doped holographic polymer-dispersed liquid crystal reflection gratings [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(2): 977-980.
- [16] KIM E H, WOO J Y, KIM B K. Nanosized-silica-reinforced holographic polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(7): 553-557.
- [17] BUSBEE J D, YUHL A T, NATARAJAN L V, *et al.* SiO₂ nanoparticle sequestration via reactive functionalization in holographic polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(36): 3659-3662.
- [18] ZHANG M H, ZHENG J H, GUI K, *et al.* Electro-optical characteristics of holographic polymer dispersed liquid crystal gratings doped with nanosilver [J]. *Applied Optics*, 2013, 52(31): 7411-7418.
- [19] XIN Z, ZHOU J J, OU-YANG Z C. Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory [J]. *Physical Review B*, 2000, 62(20): 13692-13696.
- [20] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [21] NISHIJIMA H, KAMO S, AKITA S, *et al.* Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(26): 4061-4063.
- [22] NIU J F, DAI P X, WANG K, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of BiOI - MWCNT composites synthesised via rapid and facile microwave hydrothermal method [J]. *Materials Technology*, 2019, 34(9):

- 506-514.
- [23] 黄海平, 吕连连, 陈重镇, 等. 基于多壁碳纳米管-氧化钨纳米复合材料的多巴胺电化学传感器[J]. 分析化学, 2018, 46(5): 765-772.
- HUANG H P, LV L L, CHEN Z Z, *et al.* Electrochemical dopamine sensor based on multi-walled carbon nanotubes-tungsten oxide nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(5): 765-772. (in Chinese).
- [24] 刘书绘, 雷杰, 吴媛, 等. 基于四氧化三钴-多壁碳纳米管纳米复合材料修饰阳极的苯酚/氧气燃料电池的构建[J]. 分析化学, 2019, 47(8): 1195-1204.
- LIU S H, LEI J, WU Y, *et al.* Construction of phenol/oxygen fuel cell based on Cobaltic oxide-multi-walled carbon nanotubes nanocomposite-modified electrode as anode [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(8): 1195-1204. (in Chinese).
- [25] SINGH M A, SARMA D K, HANZEL O, *et al.* Machinability analysis of multi walled carbon nanotubes filled alumina composites in wire electrical discharge machining process [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(9): 3107-3114.
- [26] TIE W W, YANG G H, BHATTACHARYYA S S, *et al.* Electric-Field-induced dispersion of multiwalled carbon nanotubes in nematic liquid crystal [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(44): 21652-21658.
- [27] SHAFFER M S P, WINDLE A H. Analogies between polymer solutions and carbon nanotube dispersions [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(20): 6864-6866.
- [28] WU Y, CAO H, DUAN M Y, *et al.* Effects of a chemically modified multiwall carbon nanotubes on electro-optical properties of PDLC films [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 45(7): 1023-1031.
- [29] MONTEMEZZANI G, ZGONIK M. Light diffraction at mixed phase and absorption gratings in anisotropic media for arbitrary geometries [J]. *Physical Review E*, 1997, 55(1): 1035-1047.
- [30] ZHAO X F, ZHANG J, WANG X Q, *et al.* Polyimide aerogels crosslinked with MWCNT for enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 266-274.
- [31] WU B G, ERDMANN J H, DOANE J W. Response times and voltages for PDLC light shutters [J]. *Liquid Crystals*, 1989, 5(5): 1453-1465.
- [32] LU X C, SONG L, DING T T, *et al.* CuS - MWCNT based electrochemical sensor for sensitive detection of bisphenol A [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2017, 53(4): 366-373.

作者简介:



张伟伟(1995—),女,安徽合肥人,硕士研究生,2018年于安徽师范大学获得学士学位,主要从事全息光栅的研究。
E-mail: 1650267488@qq.com



郑继红(1975—),女,安徽怀宁人,博士,教授,2003年于上海理工大学获得博士学位,主要从事聚合物分散液晶和信息光学方面的研究。E-mail: jihongzheng@sina.com