液晶中波红外光学相控阵关键技术研究进展

贺晓娴[1],汪相如[1,2],李 曼[2],胡明刚[3],柳建龙[4],邱 琪[1]

(1. 电子科技大学 光电信息学院,四川 成都 610054;
2. 光电信息控制和安全技术重点实验室,河北 三河 065201;
3. 西安近代化学研究所,陕西 西安 710065;
4. 电子科技大学 物理电子学院,四川 成都 610054)

摘 要:综述了液晶中波红外相控阵(Mid-LCOPA)关键技术的研究进展。介绍了光学相控阵技术的基本原理,着重介绍近年来中波红外液晶材料的研究进展,包括:三联苯类液晶、炔类液晶;同时还介绍了中波红外透明导电膜的最新工艺技术和发展情况,包括:石墨烯、金属网、石墨烯金属网复合膜。

关键词:光学相控阵; 液晶; 中红外; 石墨烯

中图分类号:TH74 **文献标志码**:A **DOI**:10.3788/IRLA201645.0830003

Research review on mid-infrared liquid crystal optical phased array

He Xiaoxian[1], Wang Xiangru[1,2], Li Man[2], Hu Minggang[3], Liu Jianlong[4], Qiu Qi[1]

(1. School of Optoelctronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;
2. Science and Technology on Electro-Optical Information Security Control Laboratory, Sanhe 065201, China;
3. Xi′an Modern Chemistry Research Institute, Xi′an 710065, China;
4. School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Progress on key technology of mid-infrared liquid crystal optical phased arrays was summarized. The fundamental principles and schemes were introduced. Meanwhile, graphene and mid-infrared liquid crystal were the key technique to realize the practical mid-infrared liquid crystal optical phased array. The latest development on these two technique were emphasized on the topic of non-mechanical mid-infrared laser radar system. The recent development on mid-infrared liquid crystal included tolane liquid crystals and fluorinated liquid crystal. The transparent spectrum and its composite were both given including their working conditions. The recent development on mid-infrared transparent conductive films included graphene, nano-metal-network, graphene-metal composite film. The fabrication process of each kind of film were given, also their properties such as transparent spectrum and mechanical attach forces were introduced in detail.

Key words: optical phased array; liquid crystal; mid-infrared; graphene

收稿日期:2015-12-08; **修订日期**:2016-01-12

基金项目:国家自然科学基金(61405029,91438108);中央高校科研基本业务费(ZYGX2013J126);光电信息控制和安全技术国防重点实验室基金

作者简介:贺晓娴(1996-),女,硕士生,主要研究方向为液晶光电子学。Email: hexiaoxian2@163.com

通讯作者:汪相如(1983-),男,副教授,博士,主要研究方向为液晶光电子学、激光通信、激光合束。Email: xiangruwang@uestc.edu.cn

0 引 言

伴随微波相控阵技术在几乎所有类型的军用和民用雷达产品上的应用,近年中红外光电器件的迅速发展[1-5],针对光学波段的相控阵技术的研究也逐年升温,移相器是所有相控阵系统最为重要的核心组件[6],液晶光学相控阵(LC-OPA)是现有技术相对最为成熟的一种,P.F. Mcmanamon 教授提出的向列型 LC-OPA 技术目前已经实现原理样机的收发通信,同时也是当前非机械波控激光雷达的重要技术[6]。

液晶中红外相控阵(Mid-LCOPA)技术采用完全类似的波控技术方案,相比传统近红外液晶相控阵,其关键技术在于如何使得其工作波长在中波红外波段。常规波段 LC-OPA 无法满足对中红外激光进行相控扫描,除了波控算法有稍许不同之外,实现液晶中波红外相控阵的关键技术主要包括两个方面:高密度透明电极阵列化技术、中红外向列相液晶材料。文中主要从这两个方面深入阐述最近的研究进展和实现原理。

1 高密度透明电极技术

目前,液晶光学相控阵一般采用近场波前的调制方案,液晶是激光相位延迟的工作介质,其在电场的作用下晶体光轴发生旋转,使得对入射激光在对应像素上的相位发生延迟。透明电极是液晶光学相控阵的重要组成部分,一方面要满足中红外激光的通光效率,同时还需要具备较高的电导率,从而实现对液晶进行馈电驱动控制。

氧化铟锡(ITO)薄膜具备高光学透过率、低面电阻和成熟的制造工艺,在作为透明电极方面已广泛地应用在各种光电器件中,也是目前主流液晶显示器件、近红外液晶器件的电极材料。但是由于 ITO 在中波红外的强吸收峰,无法满足在该波段实现高透过率的要求。在中红外透明电极上,微纳结构金属网、石墨烯、碳纳米管是实现高透过率、高电导率的主要技术方案。

1.1 微纳结构金属网技术

近年来不少学者利用一些化学方法制备金属纳米线电极,如斯坦福大学 Y. Cui 教授的研究小组利用溶液法制备银纳米线网络电极,通过浓度控制这些银纳米线电极可以具有不同的密度和面电阻[7]。L. Hu 等利用溶液法将银纳米线制备在柔性衬底上,且利用电化学涂层法减少线与线之间的接触电阻,将接触电阻从 1 GΩ 降至 450 Ω,其面电阻降至低于 100 Ω/sq[8]。

J. F. Zhu 等开发了聚苯乙烯纳米球自组装金属纳米结构透明电极制备技术,其金属纳米网电极可以沉积在柔性塑料衬底上用于新型柔性有机光伏器件开发。金纳米网 P3HT:PCBM 体异质结光伏器件呈现出 61%的填充因子和 3.12%的能量转换效率,接近于 ITO 参照器件光电性能参数。以自然龟裂薄膜为模板沉积金属网,获取大面积均匀透明导电电极。该电极不仅具有优异的光电性能:透光率达到 87%和方阻为 0.5 Ω/sq,同时还具有较好的柔性,是目前 ITO 电极在柔性器件中应用的有利替代者[9]。

2013 年,休斯顿大学任志峰课题组发明出基于晶界光刻的高伸缩性的金纳米网透明电极。金纳米网在拉伸约 160%时,其面电阻从 21 Ω/sq 仅增加到 67 Ω/sq。在拉伸 1000 次后其电阻几乎保持不变[10]。

1.2 碳纳米管/石墨烯技术

作为纳米材料的典型代表,碳纳米管(CNTs)薄膜由于在导电、透光和柔性方面都呈现良好的特性,引起科研工作者的广泛关注,采用 CNTs 合成透明电极,具有宽的透光谱带、稳定的机械性能、成本低廉等优点。单壁碳纳米管(SWCNTs)具有优异的电学性能,直径约为 1 nm 的 SWCNTs,电子在其中运动时具有量子行为,其优异的电导率可达铜的 1 万倍。目前制备 CNTs 透明电极的方法较多,主要指采用 CNTs 均匀分散溶液进行薄膜制备,包含真空抽滤转移法、喷涂法、旋涂法、提拉法、LB 法、电泳法等。快速高效、连续制备大面积柔性薄膜是 CNTs 透明电极制备发展的主要趋势。

近期,在石墨烯透明柔性电极方面,石墨烯薄膜获得突破性的应用[8],理论情况下,单层石墨烯透过率能够达到 97.7%。当石墨烯转移至以易氧化金属表面(如 Cu、Al 等)时,起到防止金属氧化作用。但由于石墨烯薄膜存在晶界、皱褶等缺点,导致其面电阻较大,不掺杂的石墨烯面电阻在 450~1 000 Ω/sq 左右。

2012 年,S Lee 等报道采用化学气相沉积(CVD)

法在 Ni 箔上制备多层石墨烯薄膜,并利用化学法掺杂石墨烯减低其面电阻,其得到的掺杂石墨烯的面电阻约 450 Ω/sq 且透过率为 90%, 石墨烯与掺杂石墨烯的性能比较如图 1 所示[11]。

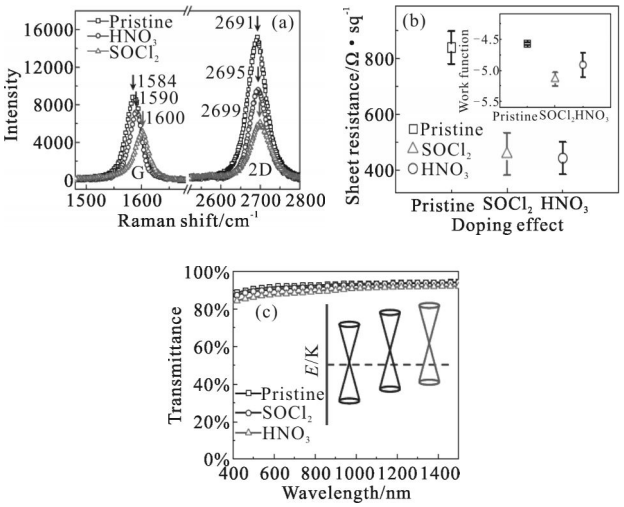

图 1 (a)石墨烯、HNO_3 掺杂石墨烯、$SOCl_2$ 掺杂石墨烯的拉曼光谱图;(b)石墨烯与掺杂石墨烯的面电阻;(c)石墨烯与掺杂石墨烯的透过率图(插图表示掺杂石墨烯的功函数变化)

Fig.1 Raman spectra of graphene, HNO_3 doped graphene, and $SOCl_2$ doped graphene(a); surface resistance of graphene and doped graphene(b); transmittance of graphene and doped graphene (the illustration shows the work function change of doped graphene)(c)

韩国成均馆大学的研究者通过卷对卷的方法实现 30 in(1 in=2.54 cm)的大面积石墨烯转移,将石墨烯转移至柔性 PET 衬底上。其中,该方法中的“热滚压”技术是实现完整转移石墨烯的关键步骤。面电阻为 30 Ω/sq、透过率为 90%。且成功利用石墨烯柔性透明电极制备世界上首个石墨烯触摸屏[12]。

近期,国家纳米科技中心采用光刻法及蚀刻工艺在柔性基底上制备金属网格透明电极,其网格为 50 μm,线宽大小为 5 μm。通过结合金属网格与还原氧化石墨烯制备复合透明电极。其得到的复合电极的光电性能:面电阻为 18 Ω/sq 和透过率为 80%。2014 年,韩国大邱庆北科学技术院制备出了一种石墨烯/纳米线/石墨烯三明治结构的透明复合电极,其稳定性和形貌如图 2 所示,其复合电极表现出优异的光电特性:约 20 Ω/sq 的面电阻和 88.6%的透过率[13]。

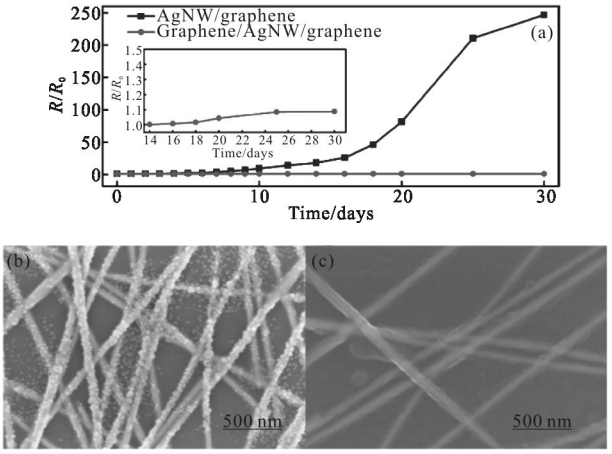

图 2 (a)纳米线/石墨烯复合电极与石墨烯/纳米线/石墨烯复合电极的稳定性研究;(b)和(c)纳米线/石墨烯复合电极与石墨烯/纳米线/石墨烯复合电极的 SEM 图

Fig.2 Stability of nanowire/graphene composite electrode and graphene/nanowire/graphene composite electrode (a); SEM image of graphene/nanowire composite electrode and grapheme/nanowire/graphene composite electrode(b)and(c)

1.3 金属网石墨烯复合结构

课题组与近年提出金属网/石墨烯复合结构,研究采用网状模板制作金属网格,可制备大面积且高质量的金属网格。通过控制金属膜来改变金属网结构,进而控制电极的透过率和面电阻,如图 3 所示。

通过 CVD 法、优化工艺、合理选用衬底,获得大面积单层石墨烯。选用 25 μm 厚度的铜箔作为衬底;将其置于管式炉中, 在 H_2 保护气氛下高温退火,以达到清除衬底表面氧化物和增强衬底晶粒尺寸的效果;然后,在 CH_4 气氛中加热 1 030°,使 CH_4 在铜箔的催化作用下分解, 并在金属表面沉积出碳原子,结晶形成大面积石墨烯;生长结束后迅速冷却至室温。取出铜箔后,将铜箔上的石墨烯转移至石英玻

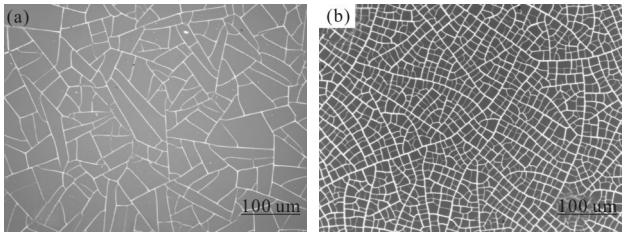

图 3 (a)Ag 网结构电极的光学显微镜图;(b)Au 网结构电极的光学显微镜图

Fig.3 Optical microscope image of Ag mesh electrode structure(a)and Au mesh electrode structure(b)

璃和柔性衬底(PET)上,并对转移后的石墨烯进行了拉曼光谱和透过率(可见光范围为 97.3%)测试,如图 4 所示。

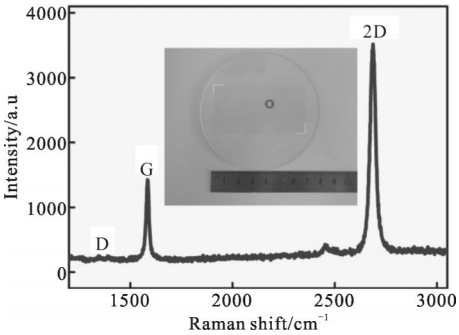

图 4 石墨烯的拉曼光谱图(面积为 50 mm×70 mm 石墨烯转移至石英玻璃)

Fig.4 Raman spectra of graphene(an area of 50 mm× 70 mm graphene transferred to a quartz glass)

该研究采用石墨烯薄膜与金属网格复合的方式制备出石墨烯与金属网格复合膜的透明电极。通过石墨烯覆盖金属网格的方法，不仅使金属网格提高其电子收集效率，而且克服了石墨烯面电阻较大的缺点。此外,复合电极制备在柔性基底(如 PET)上表现出良好的机械柔韧性能和热力稳定性能。如图 5 所示,这种石墨烯-金属网复合电极可应用在太阳能电池、有机发光二极管等光电器件。

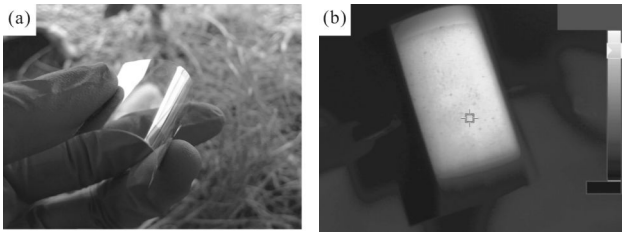

图 5 (a)复合电极制备在柔性基底;(b)复合电极的红外热成像图

Fig.5 Preparing a composite electrode on a flexible substrate(a); Illustration of infrared thermal imaging of composite electrode (b)

同时，研究中还利用网状模板和磁控溅射镀膜等方法制备金属网结构电极,通过 CVD 法在铜箔上生长大面积高质量的单层石墨烯，再将铜箔表面的石墨烯转移至金属网电极上,得到石墨烯-金属网复合电极。复合电极表现出优异的光电特性,例如面电阻在 30 Ω/sq 时透过率为 90%,如图 6 所示。其光电特性优于现今商业化的 ITO 电极。

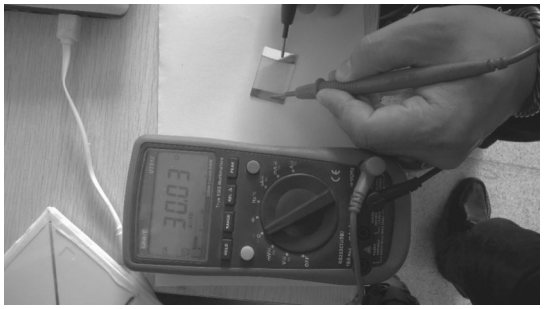

图 6 复合电极的电阻测试

Fig.6 Resistance test of composite electrode

2 中红外液晶材料

在中红外液晶光电子器件上，国外的研究机构关注液晶在中红外的应用较早,T. S. Wu 在 1985 年对液晶在中红外的潜在应用进行了讨论，指出现有可见光波段的液晶材料应用于红外波段存在的主要问题是：液晶作为一种有机物在红外波段存在一定吸收，造成器件的透过率低而失去光调制特性[14]。1988 年,T. S. Wu 又报道了 4-腈基-4'-戊基-二苯乙炔结构的红外液晶材料，该材料在中红外波段下透过率为 50%左右，同时也提出了理想的中红外液晶材料应具有:高的双折射率、高的透射率、小的粘度/弹弹性常数比值。此外,理想的中红外液晶材料还应具有宽的向列相温度范围、合适的介电各向异性值及优异的光化学稳定性[15]。

早期的中红外液晶材料主要为含 4-烷基-4'-氰基联苯、二苯乙炔类液晶(如 E7、E44 等),这类材料虽然在 3~5 μm 存在一些透明窗口,但是对 3~3.5 μm 的波长几乎截止。2002 年,T. S. Wu 通过对戊基联苯腈(5CB)进行全氘化得到全氘代戊基联苯腈(D-5CB),使 C-H 键在~3.5 μm 的吸收转移至 C-D 键的4.7 μm。但是 D5CB 的合成需要使用重水等稀有的化学试剂,极大地增加了制备成本;而且由于氘代的不完全(~95%),D-5CB 在 3.4 μm 处的透射率仍小于 80%[16]。此外,对含烷基链进行全氟代也可减少液晶化合物在中红外的吸收，但是全氟代后会造成液晶的熔点升高,液晶相消失等问题。如将 4-正庚基联苯腈(7CB)的烷基链全氟代后,熔点由 30 ℃升高至 120 ℃,液晶相也消失。

在中红外波段(3~5 μm),由于 CH,CH_2,CH_3,CN 和 NCS(异硫氰基 isothiocyanato)的分子键的存在,因

此 3~5 μm 是其分子本征吸收,CH 系列的吸收是在 3.2~3.7 μm,CN 在 4.48 μm 左右，而 NCS 在 4.5~5.2 μm 有非常强的吸收峰。

2011 年,Chen Yuan 等人[17]合成了以三氟甲氧基为端基的三联苯类液晶 FT，其在 3~5 μm 中波波段透过率达到 90%以上。消除了分子饱和烷基链在中红外波段的吸收,使得液晶分子在 3~5 μm 中波波段透过率提高;但是由于缺少长链的柔性端基,造成分子的熔点升高及相区的变窄 (FT 熔点为 85.8 ℃,液晶相区间不到 2 ℃)，此外，由于分子中没有长的共轭基团，该液晶分子在 λ=633 nm 的双折射率仅为 0.205，在中红外波长下双折射率会下降至 0.18 左右，这远远达不到中红外光学相控阵相位调制量的需要。

根据苯环中 CH 的吸收峰远远窄于烃基，对比 1CB,5CB 能够发现,5CB 在 3.4 μm 位置的吸收峰更宽一些 (将液晶材料溶解到四氯甲烷)，而在 F7CB 中,能够发现在 4.25 μm 位置有一个吸收峰,是因为烃基中的 C-H 被 C-F 替换，同时要降低 4.25 μm 位置的吸收峰，可以通过部分替换而不是全部取代的方法。

用 OCF3 来对整个烃基进行替换成为氧烃基，并且将 H 替换成 F，采用三联苯的方式来提高双折射,取代后的 FT 和 5CB 的对比结果如图 7 所示。可以看出,具备明显好的吸收效果,同时在 6 μm 处有一些吸收,是因为 C-O 所产生的。

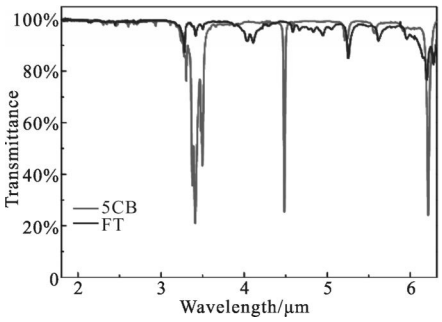

图 7 FT 和 5CB 的透射谱线

Fig.7 Transmission spectra of FT and 5CB

随后,在中红外液晶材料上,针对高熔点和小温度范围问题,国内某研究所有人提出采用炔类液晶来进一步提高双折射工作温度,吸收峰位置基本保持不变,但是双折射率能够提高到 0.25 以上,工作温度范围已经大大拓展,中波红外出的透射谱线见图 8,在整个中波谱段都具备较好的透过率[18]。

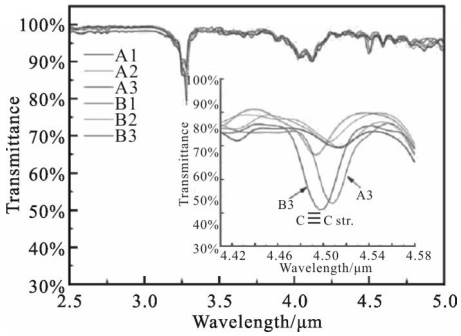

图 8 AB 炔类氟取代液晶的透射谱

Fig.8 Transmission spectra of AB acetylenic fluorine substituted liquid crystal

3 结 论

光学相控阵是一种使光束波面的光相位产生周期性调制的光学器件，能够完成远场波束指向位置的电控扫描。中波红外液晶材料作为实现对中红外激光光束调制的核心功能材料，对液晶光学器件的位相调制量、响应时间、工作电压、工作温度范围、激光功率范围等关键指标起决定性作用。通过氘代、氟代等原子替代方案，现在已经在很大程度上解决了液晶在中波红外波段的强吸收问题。在中波红外的电极技术上,石墨烯/金属网复合技术能够在提高电导率的同时,降低对中波红外的吸收,同时具备较大的薄膜基底吸附力和柔韧性。

参考文献:

[1] Xiao Yongchuan, Qu Pengfei, Zhou Jingran, et al. Integrated vector sum microwave photonic phase shifter based on asymmetric Mach-Zendner structure in SOI [J]. ***Chinese Journal of Optics***, 2011, 4(4): 418-422. (in Chinese)
肖永川, 瞿鹏飞, 周敬然, 等. 基于 SOI 非对称马赫曾德尔结构的集成矢量和微波光子移相器[J]. 中国光学, 2011, 4(4): 418-422.

[2] Zhu Jun, Zhu Jinglei, Feng Chen, et al. Design of refracting reflecting infrared detection optical system with high spatial resolution [J]. ***Infrared and Laser Engineering***, 2013, 42(5): 1280-1284. (in Chinese)
朱钧, 朱景雷, 冯辰, 等. 高分辨折反式红外探测系统光学设计[J]. 红外与激光工程, 2013, 42(5): 1280-1284.

[3] Ke Changjun, Kong Xinyi, Wang Ran, et al. Research progress on mid-IR Fe: ZnSe laser technology [J]. ***Infrared and Laser Engineering***, 2016, 45(3): 0305002. (in Chinese)
柯常军, 孔心怡, 王然, 等. 中红外 Fe: ZnSe 激光技术最新研究进展[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(3): 0305002.

[4] Sun Quanshe, Chen Kunfeng, Shi Xueshun. Mid infrared laser power stabilizer [J]. ***Infrared and Laser Engineering***, 2015, 44(7): 2127-2131.(in Chinese)
孙权社, 陈坤峰, 史学舜. 中红外激光器功率稳定器技术[J]. 红外与激光工程, 2015, 44(7): 2127-2131.

[5] Feng Dejun, Huang Wenyu, Ji Pengyu, et al. Erbium-doped fiber ring cavity pulsed laser based on graphene saturable absorber[J]. ***Optics and Precision Engineering***, 2013, 21(5): 1097-1101. (in Chinese)
冯德军, 黄文育, 纪鹏宇, 等. 基于石墨烯可饱和吸收体的掺铒光纤环形腔脉冲激光器[J]. 光学 精密工程, 2013, 21(5): 1097-1101.

[6] McManamon P F, Bos P J, Escuti M J, et al. A review of phased array steering for narrow-band electrooptical systems [J]. ***Proceedings of the IEEE***, 2009, 97(6): 1078-1096.

[7] Hu L, Kim H S, Lee J Y, et al. Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes [J]. ***ACS Nano***, 2010, 4(5): 2955-2963.

[8] Hecht D S, Hu L, Irvin G. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures[J]. ***Advanced Materials***, 2011, 23(13): 1482-1513.

[9] Zhu J, Xue M, Shen H, et al. Plasmonic effects for light concentration in organic photovoltaic thin films induced by hexagonal periodic metallic nanospheres [J]. ***Applied Physics Letters***, 2011, 98(15): 151110.

[10] Lan Y, Lin F, Li Y, et al. Gallium nitride porous microtubules self-assembled from wurtzite nanorods [J]. ***Journal of Crystal Growth***, 2015, 415: 139-145.

[11] Lee G H, Cooper R C, An S J, et al. High-strength chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries [J]. ***Science***, 2013, 340(6136): 1073-1076.

[12] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes [J]. ***Nature Nanotechnology***, 2010, 5(8): 574-578.

[13] Lee D, Lee H, Ahn Y, et al. High-performance flexible transparent conductive film based on graphene/AgNW/graphene sandwich structure[J]. ***Carbon***, 2015, 81: 439-446.

[14] Wu S T, Efron U, Hess L D. Infrared birefringence of liquid-crystals [J]. ***Applied Physics Letters***, 1984, 44(11): 1033-1035.

[15] Wu S T, Cox R J. Potential infrared liquid-crystals [J]. ***Liquid Crystals***, 1989, 5(5): 1415-1424.

[16] Wu S T, Wang Q H, Kempe M D, et al. Perdeuterated cyanobiphenyl liquid crystals for infrared applications [J]. ***Journal of Applied Physics***, 2002, 92(12): 7146-7148.

[17] Chen Yuan, Xianyu Haiqing. Low absorption liquid crystals for mid-wave infrared applications[J]. ***Optics Express***, 2011, 19(11): 10843.

[18] Hu M, An Z, Li J, et al. Tolane liquid crystals bearing fluorinated terminal group and their mid-wave infrared properties[J]. ***Liquid Crystals***, 2014, 41(12): 1696-1702.