

染料掺杂聚合物分散胆甾相液晶薄膜激光特性研究

岱钦 吴杰 邬小娇 乌日娜 彭增辉 李大禹

Study of laser action in dye-doped polymer dispersed cholesteric liquid crystal film

Dai Qin Wu Jie Wu Xiao-Jiao Wu Ri-Na Peng Zeng-Hui Li Da-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 016101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.016101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

溶液液滴蒸发变干的环状沉积

Ring deposition of drying suspension droplets

物理学报.2013, 62(19): 196102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196102>

InGaAs 薄膜表面的粗糙化过程

Roughening and pre-roughening processes on InGaAs surface

物理学报.2013, 62(3): 036802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036802>

锰的硅化物薄膜在 Si(100)-2×1 表面生长的 STM 研究

STM study of growth of manganese silicide thin films on a Si(100)-2×1 surface

物理学报.2012, 61(6): 066801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.066801>

基于透射式液晶/聚合物光栅的分布反馈式激光器的研究

Distributed-feedback lasing from dye-doped holographic polymer dispersed liquid crystal transmission grating

物理学报.2011, 60(5): 056102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.056102>

La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>(001) 薄膜表面结构的扫描隧道显微术研究

Study of La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>(001) thin film surface structure using scanning tunneling microscopy

物理学报.2011, 60(4): 046801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.046801>

# 染料掺杂聚合物分散胆甾相液晶薄膜 激光特性研究\*

岱钦<sup>1)</sup> 吴杰<sup>1)</sup> 邬小娇<sup>1)</sup> 乌日娜<sup>1)†</sup> 彭增辉<sup>2)</sup> 李大禹<sup>2)</sup>

1)(沈阳理工大学理学院, 沈阳 110159)

2)(中科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)

(2014年5月20日收到; 2014年9月3日收到修改稿)

采用激光染料DCM、向列相液晶TEB30A、手性剂S-811、聚乙烯醇(PVA), 通过微胶囊法制备了聚合物分散胆甾相液晶薄膜, 测量激光辐射谱, 研究了其激光辐射机理和温度调谐特性. 利用正交偏光显微镜观察器件结构, 看到液晶微滴分散均匀, 尺寸较大, 约为80  $\mu\text{m}$ , 并且微滴中液晶分子呈现平面态排列结构. 以532 nm的Nd:YAG固体激光器作为抽运源, 测得在634.5 nm和680.2 nm波长处出现了尖锐的激光辐射峰, 线宽分别约为0.25 nm, 0.29 nm. 并与染料掺杂胆甾相液晶激光器件进行比较. 升高器件温度, 其输出激光波长蓝移, 获得666.7 nm至643.9 nm共22.8 nm的调谐范围. 由实验结果分析得出, 激光辐射机理为光子禁带末端激光, 出射波长分别对应光子禁带的两个边沿.

**关键词:** 薄膜, 聚合物分散胆甾相液晶, 禁带末端激光

**PACS:** 61.30.Pq, 68.37.Ef, 83.80.Xz, 42.55.Tv

**DOI:** 10.7498/aps.64.016101

## 1 引言

平面态排列的胆甾相液晶(cholesteric liquid crystal, CLC)被誉为自组装的一维光子晶体, 具有光子禁带, 与胆甾相液晶相同螺旋性的圆偏振光被禁止传播. 胆甾相液晶中掺杂激光染料, 在一定抽运光的作用下, 光子禁带边沿处出现激光辐射<sup>[1-4]</sup>. 可以通过外场(电场、磁场、温度等)改变液晶分子取向, 调谐辐射激光波长<sup>[5, 6]</sup>. 作为一种新型的光源和新型激光器在光显示、光通讯、光子集成和生物医学工程等领域有着广泛的应用前景. 制作胆甾相液晶激光器, 利用传统的液晶器件工艺, 将激光染料和胆甾相液晶的混合物注入由玻璃基板构成的液晶盒中. 为使液晶分子平面态排列, 玻璃基板需要涂敷取向膜, 高温固化, 摩擦取向, 封盒等, 制备工艺较复杂.

聚合物分散液晶体系(polymer dispersed liquid crystal, PDLC)由连续的聚合物基体和分散在其中的液晶微滴所组成. 这种体系既保留了液晶的外场可调制特性, 又可以做成薄膜器件. 其制备方法一般有UV辐射, 温度、溶剂诱导相分离, 微胶囊法等. 其中微胶囊法由于相分离程度较高、工艺过程简便等优点, 适于工业化的大规模生产<sup>[7]</sup>. 将胆甾相液晶激光构建在聚合物分散液晶薄膜中, 舍去液晶盒结构, 制备工艺更加简单化, 还可以制成柔性器件. 目前, 将染料掺杂液晶微滴构建在聚合物及纳米粒子中, 获得激光辐射的报道较多<sup>[8-11]</sup>, 但多为随机激光辐射(random lasing). 2010年, Lee等研究了纳米级的聚合物分散液晶微滴的随机激光辐射特性<sup>[8]</sup>. 2012年到2014年, Deng等向染料掺杂聚合物分散液晶中引入Ag和ZnO等纳米粒子, 获得了较低阈值的随机激光辐射<sup>[10,11]</sup>.

\* 国家自然科学基金(批准号: 61378075)、辽宁省教育厅项目(批准号: L2012070)、辽宁省高校杰出青年学者成长计划(批准号: LJQ2013022)和沈阳理工大学激光与光信息辽宁省重点实验室开放基金资助课题.

† 通信作者. E-mail: wurina2007@126.com

本文采用微胶囊法, 将掺杂激光染料DCM(4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃)的胆甾相液晶激光构建在聚合物分散液晶薄膜中, 获得了光子禁带末端激光辐射(band-edge lasing). 对比了光子禁带末端激光谱线和玻璃基板液晶盒的胆甾相液晶激光器的激光辐射谱线, 并研究了器件的温度调谐特性, 详细讨论了器件的激光辐射机理. 为染料掺杂胆甾相液晶薄膜激光器件的制作和性能测量等提供了参考.

## 2 实验

### 2.1 器件制作

将 73.4 wt% 向列相液晶TEB30A(清亮点  $61^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  下黏度为  $42\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , 折射系数为  $n_e = 1.692$ ,  $\Delta n = 0.170$  介电常数为  $\epsilon_{\perp} = 9.2$ ,  $\Delta\epsilon = 5.4$ ) 25.6 wt% 手性剂S-811(4-(4-乙氧基)苯甲酰氧基苯甲酸-(S)-(+)-2-辛醇酯), 1.0 wt% 激光染料DCM混合搅拌均匀, 制成染料掺杂胆甾相液晶. 配制成质量分数为17%的聚乙烯醇PVA(聚合度  $1750 \pm 50$ , 醇解度 88%) 水溶液. 将PVA水溶液和染料掺杂胆甾相液晶, 以质量比为 95:5 的比例混合. 用 FSH-2A 型可调高速匀浆机以  $500\text{ r/min}$  的转速搅拌. 由于液晶与染料混合物不溶于聚乙烯醇水溶液, 在搅拌的过程中液晶与激光染料将形成小液滴悬浮在混合液中. 多次实验观察发现, PVA水溶液和染料掺杂胆甾相液晶以质量比为 95:5 的比例混合, 搅拌时间控制在 5 min 左右时, 染料掺杂液晶微滴将均匀分布在混合液中, 能较好的形成乳化剂. 调整匀浆机的转速, 可控制乳化剂中液晶和染料微滴的大小, 微滴的大小对样品的激光辐射机理起着决定性的作用. 用可调式涂布器(KTQ-II, 精度:  $\pm 2\text{ }\mu\text{m}$ , 上海沪粤明科学仪器有限公司)将乳化剂均匀涂布在  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  的玻璃基板上, 在室温下干燥 2 h 以上, 薄膜厚度约为  $70\text{ }\mu\text{m}$ . 至此, 染料掺杂聚合物分散胆甾相液晶薄膜(polymer dispersed cholesteric liquid crystal, PDCLC film)制作完成.

### 2.2 器件性能测试

利用偏光显微镜观察液晶的分子排列结构. 以脉冲频率为 5 Hz, Nd:YAG 脉冲固体KDP 倍频  $532\text{ nm}$  激光器为抽运光源; 利用多通道光纤光谱

仪(avantes) 测量器件激光辐射谱; 为降低抽运光对探测结果的影响, 抽运光的入射方向与样品表面法线方向成  $45^{\circ}$ , 光纤光谱仪的探测方向垂直于样品表面, 如图 1 所示.

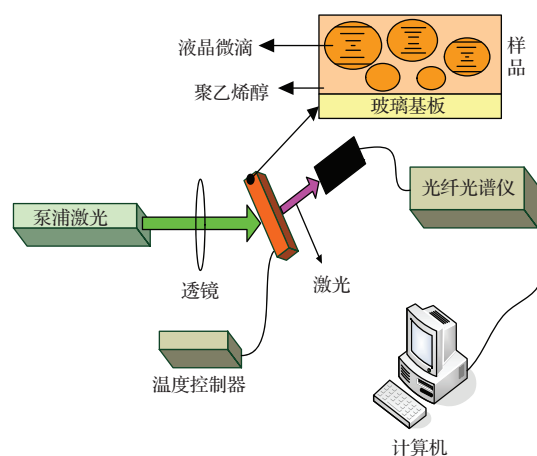


图1 (网刊彩色) 实验测量装置

## 3 结果与分析

### 3.1 辐射机理分析

器件偏光显微镜照片如图 2 所示. 可以看出, 液晶微滴在 PVA 中的分散较均匀, 液晶微滴尺寸约  $80\text{ }\mu\text{m}$ . 在正交偏光显微镜下, 旋转样品  $0^{\circ}$  到  $45^{\circ}$  时织构不变, 说明液晶微滴中液晶分子形成了螺旋周期性的平面态排列. 乳化薄膜的干燥过程, 将抑制微滴的肿胀, 从而使微滴的形状由圆形变为椭圆形. 而椭圆形的液晶微滴, 有利于液晶分子的平面态排列. 这是, 微滴中胆甾相液晶形成平面态排列的重要原因.

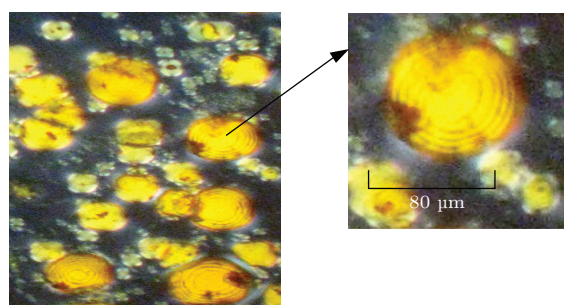


图2 (网刊彩色) 器件偏光显微镜照片

在  $532\text{ nm}$  波长抽运光作用下, 测得激光辐射谱如图 3 所示. 在  $680.2\text{ nm}$  和  $634.5\text{ nm}$  处出现了尖锐的激光辐射峰. 其线宽分别约为  $0.29\text{ nm}$  和  $0.25\text{ nm}$ . 图 3 所示的激光谱线线宽极窄, 明显为高

斯线型. 说明器件中存在光学共振结构, 器件激光辐射机理为光子禁带末端激光. 两个波长分别对应胆甾相液晶光子禁带的两个边沿. 而随机激光辐射则为洛伦兹线型, 并且线宽较光子禁带末端激光宽.

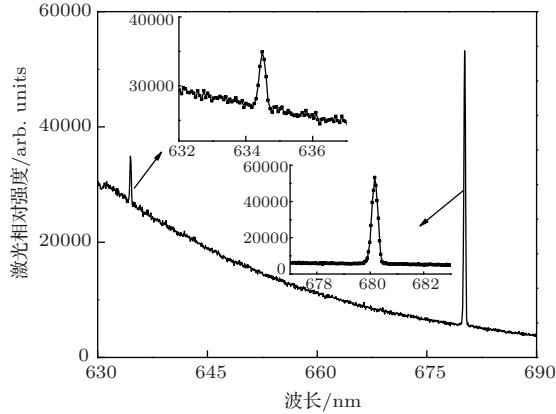


图3 染料掺杂聚合物分散胆甾相液晶薄膜激光辐射谱

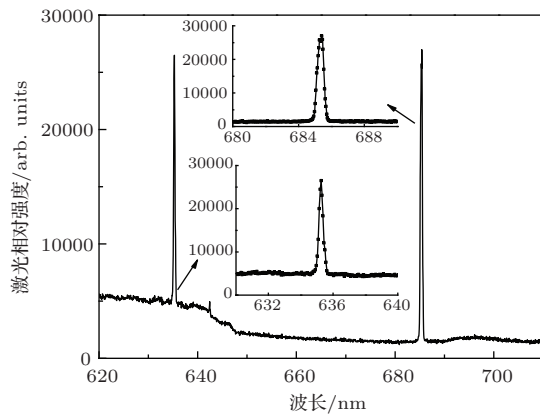


图4 染料掺杂胆甾相液晶激光辐射谱

为了进一步证实器件激光辐射机理为光子禁带末端激光, 制作了相同配比材料(液晶、手性剂、染料)玻璃基板液晶盒的胆甾相液晶激光器件, 并测量其激光辐射谱, 结果如图4所示. 同样获得了两个波长的尖锐的辐射峰 635.3 nm 和 685.4 nm, 分别对应光子禁带的长波和短波边沿辐射, 线宽分别约为 0.35 nm 和 0.31 nm. 众所周知, 玻璃基板中构成的平面态胆甾相液晶激光为光子禁带边沿辐射<sup>[12]</sup>.

### 3.2 器件的温度调谐特性

胆甾相液晶对温度非常敏感, 温度改变其螺距发生相应的变化. 在大多数胆甾型衍生物中, 螺距

P 随温度增加而减小<sup>[13]</sup>. 升高器件温度胆甾相液晶的螺距会减小, 器件光子禁带将产生蓝移现象. 若在升温过程中用适当的激光抽运器件, 则可以实现在器件输出激光波长的温度调谐.

用加热台控制器件温度, 并用 532 nm 脉冲固体 Nd:YAG 激光器抽运样品, 测得器件输出激光波长随温度变化谱线如图5所示. 随温度的升高, 器件输出激光波长产生蓝移. 获得 666.7 nm 至 643.9 nm 共 22.8 nm 的调谐激光输出. 当温度升高到一定程度, 胆甾相液晶转变为各向同性相, 液晶微滴中分子的平面态排列遭到破坏, 无激光辐射. 需要指出的是温度在升高的过程中, 由于液晶微滴内液晶分子排列的变化, 器件在相邻位置可能产生多个模式的激光输出, 如图5中 31 °C 和 36 °C 激光谱线所示.

器件的温度调谐特性, 进一步证明了激光输出是由液晶微滴中胆甾相液晶分子平面态排列提供反馈形成的光子禁带末端激光辐射, 而非由散射引起的随机激光.

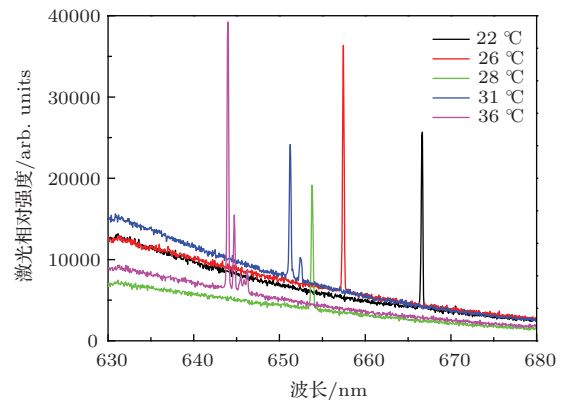


图5 (网刊彩色) 器件在不同温度下激光辐射谱

## 4 结 论

采用激光染料DCM、向列相液晶TEB30A、手性剂S-811、聚乙烯醇(PVA), 通过微胶囊法设计制作了聚合物分散胆甾相液晶薄膜. 偏光显微镜照片显示了胆甾相液晶特征织构, 说明液晶微滴中液晶分子形成了平面态排列. 测量激光辐射谱, 获得了 634.5 nm 和 680.2 nm 波长尖锐的激光辐射峰, 线宽较窄, 分别约为 0.25, 0.29 nm. 得出结论, 激光辐射机理为光子禁带末端激光. 与玻璃基板制作的胆甾相液晶激光器件的辐射谱进行分析比较, 并控制器件温度, 获得调谐范围从 666.7 nm 至 643.9

nm 共 22.8 nm 的激光输出, 更加证明了这一点. 染料掺杂胆甾相液晶薄膜中, 得到了光子禁带末端激光辐射. 辐射激光峰位分别对应胆甾相液晶光子禁带两个边沿.

### 参考文献

- [1] Kopp V I, Zhang Z Q Genack A Z 2003 *Progress in Quantum Electronics* **27** 369
- [2] Furumi S, Yokoyama S, Otomo A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2491
- [3] Ma J, Zheng Z G, Liu Y G, Xuan L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 024212
- [4] Huang Y H, Wu S T 2010 *Opt. Express* **18** 27697
- [5] Lin T H, Chen Y J, Wu C H, Fuh A Y G, Liu J H, Yang P C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 161120
- [6] Park B, Kim M, Kim S W, Jang W, Takezoe H, Kim Y, Choi E H, Seo Y H, Cho G S, Kang S O 2009 *Advanced Materials* **21** 771
- [7] Bi S G, Peng H Y, Liao Y G, Yang Y J, Bogumil Brycki, Xie X L 2012 *Acta Polymerica Sinica* **6** 628 (in Chinese) [毕曙光, 彭海炎, 廖永贵, 杨亚江, Bogumil Brycki, 解孝林 2012 高分子学报 **6** 628]
- [8] Lee C R, Lin S H, Guo C H Chang S H, Mo T S, Chu S C 2010 *Opt. Express* **18** 2406
- [9] Liu Y J Sun X W, Ji W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 011111
- [10] Li L W, Wang L, Deng L G 2014 *Laser Phys. Lett.* **11** 025201
- [11] Li L W, Deng L G 2012 *Physica B* **407** 4826
- [12] Dai Q, Li Y, WU R N, Geng Y, Quan W, Li Y Q, Peng Z H, Yao L S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 044219 (in Chinese) [岱钦, 李勇, 乌日娜, 耿岳, 全薇, 李业秋, 彭增辉, 姚丽双 2013 物理学报 **62** 044219]
- [13] Gennes P G D (translated by Sun Z M, Wang X J) 1987 *The Physics of liquid crystals (Shanghai: Shanghai translation publishing company)* pp291–292(in Chinese) [德纳然著 (孙正民王新久译)1987 液晶物理学 (上海: 上海翻译出版公司) 第 291—292 页]

# Study of laser action in dye-doped polymer dispersed cholesteric liquid crystal film\*

Dai Qin<sup>1)</sup> Wu Jie<sup>1)</sup> Wu Xiao-Jiao<sup>1)</sup> Wu Ri-Na<sup>1)†</sup> Peng Zeng-Hui<sup>2)</sup> Li Da-Yu<sup>2)</sup>

1) (School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

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

( Received 20 May 2014; revised manuscript received 3 September 2014 )

## Abstract

In this work, laser dye DCM, nematic liquid crystal TEB30A, chiral dopant S-811 and PVA are used to prepare polymer dispersed cholesteric liquid crystal (LC) films by the method of microcapsule. Lasing mechanism and temperature-tunable characteristics of the films are investigated. The diameters of large droplets in the films are about 80  $\mu\text{m}$  and LC molecules are planar-textured in the droplets when viewed between crossed polarisers through a polarization microscope. Pumped by the 532 nm Nd:YAG laser, narrow linewidths in laser emissions are obtained at 634.5 nm and 680.2 nm, and the linewidths are of 0.25 nm and 0.29 nm, respectively. The device is then compared with a dye-doped cholesteric liquid crystal laser. The wavelength of output laser will blueshift when the temperature of the device is increased, and a 22.8 nm tunable lasing, from 666.7 nm to 643.9 nm, is obtained. Analysis concludes that the lasing mechanism of the film is band-edge lasing, and the emission wavelengths are corresponding to the two edges of the photonic band gap.

**Keywords:** film, polymer dispersed cholesteric liquid crystal, band-edge lasing

**PACS:** 61.30.Pq, 68.37.Ef, 83.80.Xz, 42.55.Tv

**DOI:** [10.7498/aps.64.016101](https://doi.org/10.7498/aps.64.016101)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61378075), the Science and Technology Research of Liaoning Province, China (Grant No. L2012070), the Colleges and Universities in Liaoning Province Outstanding Young Scholars Growth Plans(Grant No. LJQ2013022), and the Shenyang ligong University Laser and Optical Information of Liaoning Province key Laboratory open funds.

† Corresponding author. E-mail: [wurina2007@126.com](mailto:wurina2007@126.com)