

温度对染料掺杂胆甾相液晶激光波长的影响及应用

叶丽慧 黄玉华 罗吉祥

浙江师范大学信息光学研究所浙江省光信息检测与显示技术研究重点实验室, 浙江 金华 321004

摘要 研究了温度对激光染料掺杂胆甾相液晶的激光波长的影响,发现胆甾相液晶输出的激光波长总体上随温度的升高而红移,但是不同厚度的样品随温度变化的趋势略有不同。样品较薄时,激光波长随温度变化呈周期性的跳变式增长,而在相邻两个跳变温度之间的一小段温度范围内则随温度的升高而蓝移,且激光波长随温度变化产生突变的周期随样品厚度增加而减小。当样品厚度足够大时,激光波长随温度变化产生的突变消失,几乎随温度呈线性增长。分析了产生该现象的物理机制,并对其进行了理论模拟。模拟结果与实验结果一致。厚的染料掺杂胆甾相液晶样品产生的激光波长随温度线性变化的这一特性,可以用于温度传感。

关键词 材料;胆甾相液晶;液晶激光;温度传感器;波长;厚度

中图分类号 O43 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201643.0106002

Effect of Temperature on Laser Wavelength of Dye-Doped Cholesteric Liquid Crystal and Its Applications in Temperature Sensor

Ye Lihui Huang Yuhua Luo Jixiang

Zhejiang Provincial Key Laboratory of Optical Information Detecting and Display Technology, Institute of Information Optics, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China

Abstract The effect of temperature on laser wavelength from a dye-doped cholesteric liquid crystal (CLC) is studied. It is found that the laser wavelength is red shifted with the temperature rise. For a thin dye-doped CLC sample, the laser wavelength abruptly jumps at a certain temperature and then slightly decreases with the temperature rise within a certain temperature range. When the sample is thick enough, *i.e.* the sample thickness is more than 25 μm , the laser wavelength almost increases linearly with the temperature rise. The physical mechanism of this phenomenon is analyzed, theoretical simulation is performed, and the simulation result is consistent with the experimental result. The property that the laser wavelength increases linearly with the temperature rise can be used for temperature sensors.

Key words materials; cholesteric liquid crystal; liquid crystal laser; temperature sensor; wavelength; thickness

OCIS codes 160.3710; 160.4760; 140.6810; 280.6780

1 引 言

胆甾相液晶(CLC)是一种具有周期性螺旋结构的液晶分子,因为液晶分子具有高双折射率,这种周期性螺旋结构使得胆甾相液晶有效折射率呈周期性变化,相当于一维光子晶体。与普通光子晶体不同的是其反射带仅反射波长落入其反射带内且与螺旋结构手性一致的圆偏振光,而与螺旋结构手性相反的圆偏振光则会顺利通过。由于胆甾相液晶分子反射带的带宽和中心波长很容易受外加电场、磁场、光和热等外界因素的影响^[1-3],因此在传感和可调器件等方面具有广泛的应用前景。相对于普通光子晶体,胆甾相液晶具有制备简单、价格低廉的优势,因此备受关注。胆甾相液晶已被研究用于光开关^[4-7]、可调滤波器^[8-9]和柔性液晶显

收稿日期: 2015-07-03; 收到修改稿日期: 2015-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(61275141)

作者简介: 叶丽慧(1983—),女,硕士研究生,主要从事液晶材料和器件及其特性等方面的研究。E-mail: yelihui1983@163.com

导师简介: 黄玉华(1971—),女,教授,主要从事光学液晶材料及光学器件等方面的研究。E-mail: hyh@zjnu.cn(通信联系人)

示等方面。

由于胆甾相液晶自身可以提供分布式反馈,在其中掺杂激光染料并在抽运光激发下便可以获得激光输出^[10-14]。与传统的激光器相比,基于胆甾相液晶的激光无需外反馈腔,因此具有体积小和操作灵活等优点。此外,胆甾相液晶的光子反射带宽和中心波长很容易受温度、电场、磁场和压力等外界因素的影响,可以很容易获得波长可调光学器件,因此受到了广泛的关注。近年来,对胆甾相液晶激光的研究主要集中于激光效率的提高和激光波长可调^[15-20]。近年来也有研究人员研究了胆甾相液晶激光的偏振特性^[21],基于胆甾相液晶的随机激光^[22]以及胆甾相液晶激光的应用,例如 Moreira 等^[23]于 2004 年提出基于光纤的胆甾相液晶激光温度传感器,将 CLC 和光纤相结合,研究了温度对 20 μm 胆甾相液晶激光波长的影响,然而结果并不理想,激光波长并不随温度单调变化,而是存在周期性的大幅度离散跳跃,这严重影响了传感器的灵敏度和准确性,是任何传感器所不希望的。

为了解决激光波长随温度变化产生的周期性跳变问题,本文研究了温度对不同厚度的染料掺杂胆甾相液晶样品产生的激光波长的影响,发现样品较薄时,激光波长会随温度变化形成周期性的跳变,在相邻两个跳变温度间的一段温度范围内,激光波长随着温度的升高而蓝移,而当样品足够厚时,例如厚度超过 25 μm 时,输出的激光波长不再随温度变化而跳变,几乎呈线性增长。对产生该现象的物理机制进行了分析,并从理论上模拟了实验结果。结果表明胆甾相液晶样品厚度大于 25 μm 时,输出的激光波长随温度呈线性变化,该特性可用于温度传感。

2 样品制备

实验中使用的染料掺杂胆甾相液晶激光样品由 57.3% E44(质量分数)、41 % CB15 和 1.7% 激光染料 DCM 混合得到,其中 E44 是向列液晶($\Delta n=0.26$),CB15 是一种右旋手性分子,DCM 是一种激光染料。将染料液晶混合物放在温度设为 65 $^{\circ}\text{C}$ 的磁力搅拌器上加热搅拌 4 h,以保证样品中的各成分能够混合均匀。利用毛细作用将染料掺杂的胆甾相液晶混合物灌入厚度分别为 10、15、25、50 μm 的液晶盒中,灌好后将样品缓慢冷却至室温。此时样品内有或多或少的缺陷,且样品越厚,缺陷越多。为了减少样品内部缺陷,从而改善样品内部分子排列结构,采用电击摩擦法对其进行处理^[24]。处理过程如下:首先在样品上施加足以使样品内液晶分子沿电场方向排列的电压,令液晶分子处于极其不稳定的高势态,然后关闭电压,液晶分子在电场撤离后会倒下来沿平行于液晶盒表面的方向排列,但此时不是完好的平面螺旋结构,为了形成较好的平面螺旋结构,在样品表面施加一定的切应力进行摩擦处理,在切应力摩擦作用下,样品内部的液晶分子会慢慢地有序排列并形成较好的平面螺旋结构。该方法仅起到改善胆甾相液晶样品内分子排列的作用,不改变液晶样品内部的螺距,因为螺距是由胆甾相液晶中手性分子的扭转力决定的。

3 实验装置

图 1 所示为实验装置,采用脉冲激光器(Continuum 公司)激发染料掺杂的胆甾相液晶样品,激光波长为 532 nm,脉冲宽度为 1 ns,为了避免光漂白效应,将激光重复频率设为 1 Hz。光束经过透镜聚焦后,以 15 $^{\circ}$ 的角度斜入射到胆甾相液晶样品上,样品置于精度为 1 $^{\circ}\text{C}$ 的温控器加热板上,再用垂直于样品方向的透镜将样品出射的激光聚焦耦合到光纤光谱仪(Ocean Optics USB4000,美国)中。

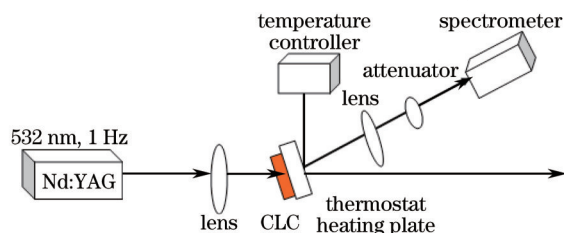


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

4 结果与讨论

用光谱仪测量样品在 13 °C 时的透射率和 532 nm 抽运脉冲激光激发下的激光光谱, 仅以 10 μm 样品为例, 给出其透射光谱和激光光谱[图 2(a)]以及从样品出射的激光强度随抽运光强的变化曲线[图 2(b)]。可以看到样品在其反射带长波长边缘产生 589 nm 的激光波长输出, 出射的激光强度随抽运光强的增加而增加。其他样品的激光波长类似, 激光波长都出射在其反射带长波长边缘处。因为实验研究重点是温度对激光波长的影响, 因此不再一一给出激光强度随抽运光强的变化图。

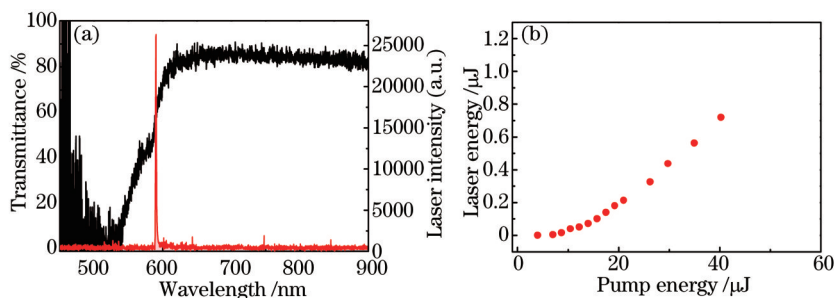


图 2 (a) 10 μm CLC 样品在 16 °C 下的透射谱和激光光谱; (b) 激光随抽运光强的变化

Fig.2 (a) Transmission spectra and laser spectra of the 10 μm CLC sample at 16 °C; (b) variation in laser energy with pump energy

实验中样品温度由温控仪控制, 测量不同厚度样品出射的激光波长随温度的变化, 如图 3 所示。可以看到, 所有样品出射的激光波长随温度升高都产生红移。但是样品较薄(10 μm 和 15 μm)时, 出射的激光波长随温度升高呈阶梯式变化, 每升高一定温度, 激光波长会产生跳变, 在两个相邻跳变之间, 激光波长随温度升高而降低。且随着样品厚度的增加, 波长随温度变化产生跳变的间隔变小, 15 μm 样品出射的激光波长随温度跳变的温度间隔比 10 μm 样品要小。当样品厚度增加到大于 25 μm 时, 激光波长随温度变化几乎呈线性增加, 波长跳变消失, 如图 3(c)、(d)所示, 且样品越厚, 波长随温度变化曲线越光滑。因实验条件限制, 没有更多不同厚度的液晶盒, 无法详细研究激光波长跳变到不跳变的临界样品厚度, 而且这也不是本文研究的重点。本文只给出厚度对激光波长随温度变化的影响以及观察到的激光波长随温度变化跳变消失的大致样品厚度。

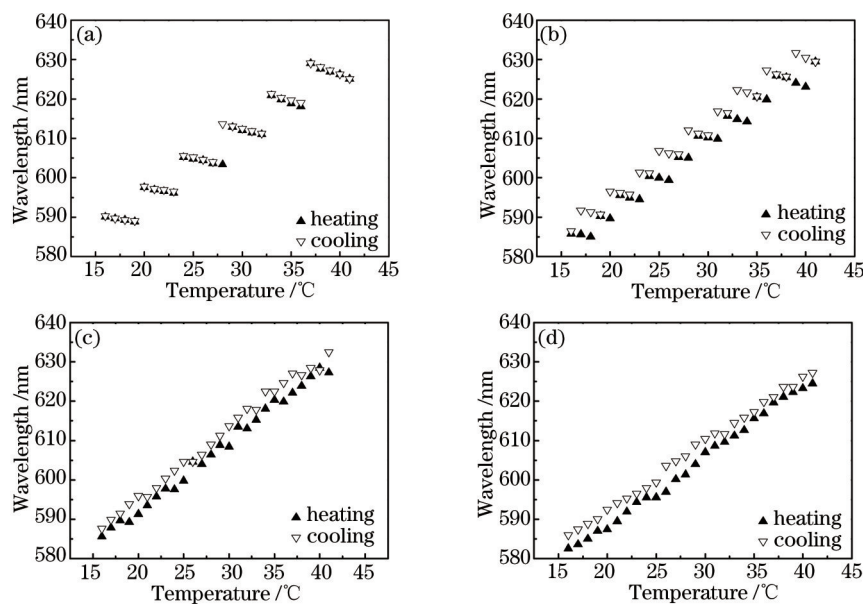


图 3 不同厚度样品出射的激光波长随温度的变化曲线(实心三角形为温度上升过程, 空心三角形为温度下降过程)。

(a) 10 μm; (b) 15 μm; (c) 25 μm; (d) 50 μm

Fig.3 Laser wavelength from CLC samples with different thickness as function of temperature (black triangles and empty triangles represent rising and decaying temperature, respectively). (a) 10 μm; (b) 15 μm; (c) 25 μm; (d) 50 μm

液晶的所有参数, 包括折射率、弹性系数和粘稠系数, 都会随着温度的变化而变化。因为实验出射的激光波长在反射带的长边缘处, 只考虑液晶非寻常折射率 n_e 随温度的变化, 计算公式为^[25]

$$n_c(T) = A - BT + \frac{2}{3}\Delta n, \quad (1)$$

$$\frac{dn_c}{dT} = -B - \frac{2\beta(\Delta n)_0}{3T_c\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1-\beta}}, \quad (2)$$

式中 Δn 为液晶分子的双折射率之差,即 $\Delta n = n_c - n_o$, E44 的 Δn 为 0.26, A 和 B 均为常数 ($B \neq 0$), T 为工作温度, T_c 为液晶材料的清亮温度, β 是一个指数, $(\Delta n)_0$ 表示 $T=0$ K 时的液晶双折射率之差; (2) 式中等号右边的两项都是负数, 表明在整个向列相范围内, 液晶的 n_c 随温度增加而降低。 n_o 和 n_c 直接影响样品反射带短边缘和长边缘波长, 关系式为

$$\lambda_+ = n_o \times P, \quad (3)$$

$$\lambda_- = n_c \times P, \quad (4)$$

式中 P 为胆甾相液晶的螺距, 由手性分子扭转力 f_{HTP} 和浓度 C 决定,

$$P = \frac{1}{f_{HTP} \times C}. \quad (5)$$

螺距 P 与液晶盒厚度和螺距半周期数 N 的关系为

$$N = \frac{D}{P}. \quad (6)$$

由(1)式和(4)式可见, 不考虑其他参数随温度的变化, 仅考虑折射率随温度的变化, 样品长边缘出射的激光波长应该随温度增加而递减, 如图 4 所示。

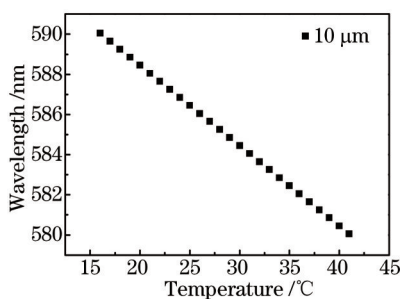


图 4 10 μm 染料掺杂 CLC 样品激光波长随温度的变化

Fig.4 Laser wavelength from 10 μm dye-doped CLC sample as function of temperature

事实上, 温度的变化除了影响液晶折射率, 还会改变液晶的弹性系数。通常液晶的弹性系数随温度的增加而降低, 而弹性系数的减小会使得胆甾相液晶扭转力矩降低, 与液晶表面锚定力相互竞争下使得胆甾相液晶螺旋半周期数减小。由于样品厚度不随温度变化而改变, 螺旋半周期数的减小使得螺距增大, 由(4)式可见螺距的增大会使得样品长边缘出射的波长相应增大。胆甾相液晶螺旋半周期数必须是整数, 只有在某些温度使得螺旋扭转力和锚定能量达到新的动态平衡才能产生一个半周期的变化, 因此由螺旋半周期数随温度的变化引起的波长变化不是连续的, 而是离散的。样品越厚, 产生一个半周期螺距变化所需要的温度变化越小, 因此随着样品厚度的增加, 激光波长跳变的温度间隔变小[图 3(a)、(b)]。当样品足够厚, 厚度超过 25 μm 时, 波长跳变的温度间隔很小, 以至于无法分辨出跳变, 表现为激光波长与温度变化呈线性关系[图 3(c)、(d)]。

根据上述分析, 结合折射率和弹性系数随温度变化导致的螺旋半周期数变化, 利用(1)~(6)式, 计算模拟了不同厚度胆甾相液晶长边缘出射的激光波长随温度变化的曲线。实验中出射的激光波长在样品的反射带长边缘, 因此只计算非寻常光所对应的光学参数。为了确定(1)式中 A 和 B 两个参数, 测量了液晶 E44 在 23 °C 和 30 °C 时的 n_c 值, 利用(1)式计算得到 $A=1.6556$, $B=1.2266$, 将 A 和 B 代入(1)式中可以计算得到任何温度下的 n_c 。由(5)式可知, 胆甾相液晶螺距 P 由手性分子扭转力和浓度决定, 在同一样品中, 手性分子的浓度保持不变, 而手性分子的扭转力会随温度的升高而降低, 当扭转力降低到一定程度, 螺距 P 会变长, 螺旋半周期数 N 会相应地减少 1。结合(4)式和(6)式, 并考虑上述温度变化对液晶的非寻常光折射率 n_c 和样品螺旋半周

期数的影响,模拟实验结果,如图5红线所示。可以看到模拟结果与实验结果相吻合,表明该模型可以很好地解释实验观察到的不同厚度染料掺杂胆甾相液晶产生的激光波长随温度变化的现象。

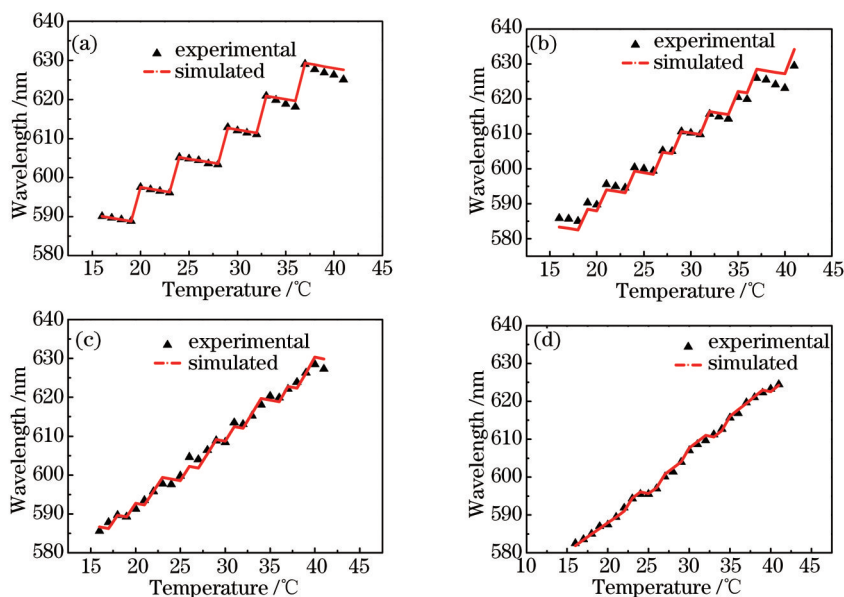


图5 激光波长随温度变化的理论模拟与实验结果。(a) 10 μm ; (b) 15 μm ; (c) 25 μm ; (d) 50 μm

Fig.5 Experimental and simulated results of laser wavelength dependence on temperature. (a) 10 μm ; (b) 15 μm ; (c) 25 μm ; (d) 50 μm

5 结 论

研究了温度对激光染料掺杂的胆甾相液晶激光波长的影响,发现胆甾相液晶激光波长总体而言随温度的升高而红移。当样品较薄时,激光波长会在某些温度发生周期性的突变,在两个相邻突变之间的一段温度内,波长随着温度的升高而蓝移,且激光波长随温度变化产生突变的温度间隔随样品厚度增加而减小。当样品超过一定厚度后,激光波长随温度变化而产生的突变消失,随温度的升高几乎呈线性增长。分析了产生该现象的物理机制,并对其进行了理论模拟,模拟结果与实验结果相吻合。厚的染料掺杂胆甾相液晶样品产生的激光波长随温度升高呈线性红移的这一特性可以用于温度传感。

参 考 文 献

- 1 Xie Yuzhang. The Physics of Liquid Crystals[M]. Beijing: Science Press, 1988.
谢毓章. 液晶物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- 2 Prost J. The Physics of Liquid Crystals[M]. Oxford: Oxford University Press, 1995.
- 3 Guan Ronghua, Yang Liwei. Influence of elastic deformation of chiral nematic liquid crystal on helical optic axis rotation angle and electro-optics response time[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(2): 0216001.
关荣华, 杨立伟. 弹性形变对手征液晶螺旋光轴及电光响应时间的影响[J]. 光学学报, 2014, 34(2): 0216001.
- 4 Morris J A, Pollock C R, Shankar N K, *et al.*. Optical switches using cholesteric or chiral nematic liquid crystals and method of using same[P]. US Patent 4991924, 1991.
- 5 Van Delden R A, van Gelder M B, Huck N P, *et al.*. Controlling the color of cholesteric liquid-crystalline films by photoirradiation of a chiroptical molecular switch used as dopant[J]. Advanced Functional Materials, 2003, 13(4): 319-324.
- 6 Delden R A, Mecca T, Rosini C, *et al.*. A chiroptical molecular switch with distinct chiral and photochromic entities and its application in optical switching of a cholesteric liquid crystal[J]. Chemistry - A European Journal, 2004, 10(1): 61-70.
- 7 Li Xueying, Cao Fengmei, Sun Yunfeng. Preparation of miniature PDLC film optical switch[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(2): 022304.
李雪莹, 曹峰梅, 孙云峰. 小型聚合物分散液晶薄膜光开关的研制[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(2): 022304.
- 8 Du F, Lu Y Q, Ren H W, *et al.*. Polymer-stabilized cholesteric liquid crystal for polarization-independent variable optical attenuator[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2004, 43(10): 7083-7086.

- 9 Huang Y. Polarization independent two-way variable optical attenuator based on polymer-stabilized cholesteric liquid crystal[J]. Optics Express, 2010, 18(10): 10289-10293.
- 10 Zhou Y, Huang Y, Lin T H, *et al.*. Direction controllable linearly polarized laser from a dye-doped cholesteric liquid crystal[J]. Optics Express, 2006, 14(12): 5571-5580.
- 11 Matsuhisa Y, Ozaki R, Ozaki M, *et al.*. Single-mode lasing in one-dimensional periodic structure containing helical structure as a defect [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(20): 629-632.
- 12 Ozaki R, Matsuhisa Y, Ozaki M, *et al.*. Electrically tunable lasing based on defect mode in one-dimensional photonic crystal with conducting polymer and liquid crystal defect layer[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(11): 1844-1846.
- 13 Ozaki R, Shinpo T, Yoshino K, *et al.*. Tunable liquid crystal laser using distributed feedback cavity fabricated by nanoimprint lithography [J]. Applied Physics Express, 2008, 1(1): 012003.
- 14 Kopp V, Fan B, Vithana H, *et al.*. Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals[J]. Optics Letters, 1998, 23(21): 1707-1709.
- 15 Zhou Y, Huang Y, Rapaport A, *et al.*. Spatial tuning of laser emission in a dye-doped cholesteric liquid laser using a reflector[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(23): 231107.
- 16 Zhou Y, Huang Y H, Wu S T. Enhancing cholesteric liquid crystal laser performance using a cholesteric reflector[J]. Optics Express, 2006, 14(9): 3906-3916.
- 17 Matsuhisa Y, Ozaki R, Yoshino K, *et al.*. High Q defect mode and laser action in one-dimensional hybrid photonic crystal containing cholesteric liquid crystal[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(10): 101109.
- 18 Huang Y H, Lin T H, Zhou Y, *et al.*. Enhancing the laser power by stacking multiple dye-doped chiral polymer films[J]. Optics Express, 2006, 14(23): 11299-11303.
- 19 Huang Y H, Zhou Y, Doyle C, *et al.*. Tuning the photonic band gap in cholesteric liquid crystals by temperature-dependent dopant solubility [J]. Optics Express, 2006, 14(3): 1236-1242.
- 20 Huang Y H, Zhou Y, Wu S T. Spatially tunable laser emission in dye-doped photonic liquid crystals[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(1): 011107.
- 21 Wang Hongying, Cheng Zhen, Zhao Xiaoxia, *et al.*. Polarization controlling of vertical cavity surface emitting laser with cholesteric liquid crystal overlay[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(11): 111402.
王红英, 成 桢, 赵小侠, 等. 表面涂覆胆固醇液晶-垂直腔面发射激光器的偏振特性[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(11): 111402.
- 22 Wu Rina, Wu Xiaojiao, Wu Jie, *et al.*. Research of laser emission in the photonic liquid crystal fiber[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(2): 0223003.
乌日娜, 邬小娇, 吴 杰, 等. 光子晶体液晶光纤随机激光研究[J]. 光学学报, 2015, 35(2): 0223003.
- 23 Moreira M F, Carvalho I C S. Cholesteric liquid-crystal laser as an optic fiber-based temperature sensor[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(14): 2691-2693.
- 24 Luo Jixiang, Huang Yuhua, Jin Min. One method for improving the alignment of cholesteric liquid crystal[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(12): 121601.
罗吉祥, 黄玉华, 晋 敏. 一种改善胆固醇液晶排列的简易方法[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(12): 121601.
- 25 Li J, Baird G, Lin Y H, *et al.*. Refractive-index matching between liquid crystals and photopolymers[J]. Journal of the SID, 2005, 13(12): 1017-1026.

栏目编辑: 吴秀娟