

# 基于飞秒激光直写的液晶面外区域定向技术及其应用

高少华<sup>1</sup>, 禹宣伊<sup>1</sup>, 宋筱<sup>1</sup>, 张玉娇<sup>1</sup>, 王佳艺<sup>1</sup>, 李晓荣<sup>1</sup>, 李文华<sup>1</sup>, 冀志超<sup>2</sup>, 廖宏艳<sup>1</sup>,  
李威<sup>1</sup>, Irena Drevensek-Olenik<sup>3</sup>, 张心正<sup>1\*</sup>, 许京军<sup>1\*\*</sup>

<sup>1</sup>南开大学泰达应用物理研究院和物理科学学院弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457;

<sup>2</sup>信阳师范学院物理电子工程学院, 河南 信阳 464000;

<sup>3</sup>卢布尔雅那大学数学物理系, 斯洛文尼亚斯特藩研究所复杂物质系, 斯洛文尼亚 卢布尔雅那 SI-1000

**摘要** 随着激光加工技术和液晶取向工艺的发展,一种新型的基于飞秒激光直写的液晶面外区域定向技术问世。基于飞秒多光子光聚合激光直写技术制备出由聚合物条带构成的微结构,将其制成液晶盒,并充入不同种类的液晶,即可实现电光开关、磁光开关、光场调控等功能。每条聚合物条带的侧壁上都分布有表面浮雕光栅结构,使得液晶在聚合物条带通道内的定向成为可能。该技术不仅使不同区域内的液晶实现了物理隔离,还可以使液晶和聚合物实现完全的相分离。该技术快捷简单,在可调谐衍射光栅的实现、特殊光场的产生、光子晶体中的光场调控等方面具有重要的应用价值。

**关键词** 非线性光学; 飞秒激光直写; 聚合物条带; 液晶; 面外区域定向技术

中图分类号 O437

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0508009

## Compartmentalized Out-of-Plane Alignment of Liquid Crystals Based on Femtosecond Laser Direct Writing and Its Applications

Gao Shaohua<sup>1</sup>, Yu Xuanyi<sup>1</sup>, Song Xiao<sup>1</sup>, Zhang Yujiao<sup>1</sup>, Wang Jiayi<sup>1</sup>, Li Xiaorong<sup>1</sup>,  
Li Wenhua<sup>1</sup>, Ji Zhichao<sup>2</sup>, Liao Hongyan<sup>1</sup>, Li Wei<sup>1</sup>, Irena Drevensek-Olenik<sup>3</sup>,  
Zhang Xinzhen<sup>1\*</sup>, Xu Jingjun<sup>1\*\*</sup>

<sup>1</sup>The MOE Key Laboratory of Weak-Light Nonlinear Photonics, TEDA Institute of Applied Physics and  
School of Physics, Nankai University, Tianjin 300457, China;

<sup>2</sup>School of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan 464000, China;

<sup>3</sup>Faculty of Mathematics and Physics, University of Ljubljana and Department of Complex Matter,  
J. Stefan Institute, Ljubljana SI-1000, Slovenia

**Abstract** Owing to the developments in laser processing technology and liquid crystal alignment technology, a novel compartmentalized out-of-plane alignment technology of liquid crystals based on femtosecond laser direct writing is introduced. Femtosecond multiphoton polymerization based laser direct writing is used to prepare microstructures comprising polymeric ribbons. The liquid crystal cells are fabricated by filling different kinds of liquid crystals that can then function as an electro-optical switch, a magneto-optical switch, and light field control. The surface relief grating structures are distributed on the sidewalls of each polymer ribbon, which make it possible for liquid crystal orientation within the polymeric ribbon channel. The technology can realize the physical isolation of liquid crystals in different regions and complete phase separation of liquid crystals and polymers. The proposed technology is fast and simple, which has great application value in tunable diffraction gratings, special light field generation, and light field control in photonic crystals.

收稿日期: 2019-01-11; 修回日期: 2019-02-19; 录用日期: 2019-03-21

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFA0303800); 国家自然科学基金(11674182, 91750204)、天津市自然科学基金(17JCYBJC16700)、高等学校学科创新引智计划(B07013)、教育部长江学者和创新团队发展计划 PCSIRT 资助项目(IRT\_13R29)、斯洛文尼亚科研署资助项目(ARRS, P1-0192)

\* E-mail: zxz@nankai.edu.cn; \*\* E-mail: jjxu@nankai.edu.cn

**Key words** nonlinear optics; femtosecond laser direct writing; polymer ribbon; liquid crystal; compartmentalized out-of-plane alignment technology

**OCIS codes** 190.4710; 140.3390; 160.3710; 160.5470

## 1 引 言

液晶材料具有光学各向异性、流动性和对外界激励(电场、温度、光场等)十分敏感等诸多独特的性质,这些性质使其在电光与光学器件、显示、生物检测等领域具有重要的应用价值<sup>[1]</sup>。液晶取向技术可以对液晶分子指向矢进行很好的控制,在显示领域发挥着重要作用,直接决定了液晶器件的优劣。1911年,Maugin利用摩擦取向法实现了液晶分子的锚定取向。在聚酰亚胺薄膜表面进行定向摩擦后,就会在薄膜上形成亚微米级沟槽和各向异性的分子链,一旦液晶灌入液晶盒,液晶分子就会沿着凹槽方向取向。该方法工艺简单、成本低廉,适合工业上大面积加工制作和批量生产,是最常见的液晶取向技术。但是,这种方法会引入杂质和产生静电,从而降低液晶显示器的成品率,尤其是在高精度的小尺寸生产工艺中。随着技术的更新,以及人们对微区域、高精度取向技术的需求,各种新型的液晶取向技术逐渐出现,如倾斜蒸镀 SiO<sub>2</sub> 取向技术<sup>[2]</sup>、Langmuir-Blodgett(LB)取向技术<sup>[3]</sup>、纳米压印光刻技术<sup>[4]</sup>、聚合物-液晶-聚合物薄片取向技术<sup>[5]</sup>、光控液晶取向技术<sup>[6]</sup>等,这些取向技术对液晶器件性能的提升和改善具有重要意义。与一般单向摩擦技术的均匀取向方式不同,液晶分区域定向技术可以对不同区域的液晶分子实现不同方向的取向效果,利用这种分区域定向可以使液晶分子指向矢图案化。如:利用纳米压印技术制备的具有正方形网格的表面浮雕结构,实现对液晶平面的双稳态取向<sup>[7]</sup>,该结构在稳态显示方面具有潜在的应用价值;利用光控取向技术将对光偏振敏感的液晶体系以及动态微光刻系统相结合,设计出任意空间变换的轴对称液晶定向图案<sup>[8]</sup>,该图案对光场调控具有重要意义。随着人们对液晶器件功能需求的多元化,这种液晶分区域取向显得越来越重要,同时这也是液晶取向技术研究的课题。

飞秒激光是一种超短脉冲激光,具有极高的峰值功率,可引起不同的非线性光学效应。同时,超短的脉冲持续时间可以显著降低与材料相互作用时的热效应。例如,双光子或多光子的激发过程能够有效抑制热效应,达到冷加工的效果。Liao等<sup>[9-10]</sup>利

用飞秒激光沿着垂直于石英玻璃纵向刻蚀出具有表面纳米波纹形貌微结构的侧壁,实现了对液晶分子的取向,液晶分子的取向来自于侧壁上的表面波纹结构。飞秒激光双光子聚合直写技术具有超衍射加工能力,在微纳结构器件的制备方面具有很重要的应用价值<sup>[11-14]</sup>。Lee等<sup>[15]</sup>利用双光子聚合激光直写技术刻写微米级的周期结构,并将该结构用于液晶的取向控制,液晶分子沿着垂直光栅波矢的方向取向。该结构中的聚合物高度在几十到几百纳米,意味着液晶分子的锚定能来自于基底表面。这种源于结构整体作用的定向方法与摩擦取向法类似,都属于面内定向。结合飞秒激光加工技术,南开大学的许京军课题组提出了一种利用飞秒激光直写技术实现液晶面外区域定向的技术<sup>[16-18]</sup>,在该技术中,液晶分子的定向源于飞秒激光加工的聚合物条带侧壁上形成的表面浮雕光栅结构,每一条聚合物条带可以单独实现对液晶分子的锚定作用。这种技术具有在小尺寸上实现多区域定向的优势<sup>[19-21]</sup>,可应用在可调谐衍射光栅、特殊光场产生、光子晶体中的光场调控等方面。本文就该液晶面外区域定向技术的原理和应用进行综述。

## 2 基于飞秒激光直写的液晶面外区域定向的原理

微纳加工在生物医疗、精密仪器、航天航空等领域具有重要的应用价值,而激光的问世使得微纳加工技术有了很大程度的提升,从而在高精度材料加工领域得到了广泛应用。激光加工技术主要有激光热加工、飞秒激光烧蚀加工和激光光化学反应加工等技术。激光热加工利用激光光束与物质相互作用时引起的快速热效应来达到打孔、切割和焊接等材料加工的目的。与传统的连续或长脉冲激光烧蚀不同,飞秒激光烧蚀利用其极高的脉冲功率密度与物质发生相互作用达到烧蚀的目的,具有破坏阈值低和热扩散范围较小的特点,是一种“冷加工”技术,比传统热加工技术的加工精度更高。激光光化学反应加工利用的是高能激光与物质相互作用时引发的光化学反应实现的加工,该技术也是一种冷加工,如多光子聚合激光直写技术,在微纳加工领域发挥着重要作用。在介质中的光场强度与介质分子内的电场

强度可以相比拟的情况下,许多介质中会出现明显的非线性效应,非线性电极化强度可表示为

$$P(E) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} EEE, \quad (1)$$

式中: $\chi^{(n)}$ 为电极化率,对应着 $n$ 阶非线性光学效应; $\epsilon_0$ 为真空中的介电常数; $E$ 为光电场强度。双光子聚合加工中的双光子吸收对应 $\chi^{(3)}$ 三阶非线性光学效应,它产生的概率正比于光通量密度的平方。飞秒激光能够在低平均输出功率的情况下具有很高的脉冲峰值功率,这使得双光子吸收概率大大提升,使双光子聚合加工成为可能。将飞秒激光聚焦到聚合物单体材料中,在合适的功率下,光引发剂通过双光子吸收产生自由基等活性基团,诱导聚合反应的发生,从而形成高聚合物材料<sup>[22]</sup>。

利用 MATLAB 软件对多脉冲多光子聚合加工进行仿真计算<sup>[23]</sup>,计算中使用的物镜数值孔径(NA)为 1.45。结果显示,飞秒激光加工的聚合体元形貌变化过程受到飞秒激光多脉冲以及聚合体元表面倏逝

波的影响,进而决定了最终聚合物的横向尺寸与长径比。图 1(a)中,OBJ 为物镜, $l$ 为体元的轴向尺寸, $d$ 为体元的横向尺寸, $z$ 为光的传输方向。倏逝波的增强由最初聚合体元的尺寸以及聚合前后的折射率差 $\Delta n(\Delta n = n_2 - n_1)$ ,其中 $n_1$ 为聚合物单体的折射率, $n_2$ 为聚合物的折射率)共同决定,如图 1(b)所示,其中不同的体元环定义了不同脉冲的聚合物区域。折射率差值越大,聚合体元的形貌变化就越明显,两条虚线之间的部分是图 1(a)中焦平面处的初始聚合体元区域。当折射率差 $\Delta n$ 为 0.02~0.2 时,聚合体元随多脉冲向右扩展;当折射率差 $\Delta n > 0.2$  时,由于光的反射作用,聚合物体元开始逐渐向左扩展。研究显示,聚合物微纳结构的尺寸越小,倏逝波对微纳加工的影响越明显。在实验中可以通过控制加工平台的移动速率来控制光刻胶被曝光的时间,从而控制进入到光刻胶的脉冲数目,进而减小倏逝波对整个加工过程的影响,获得预期的加工效果。

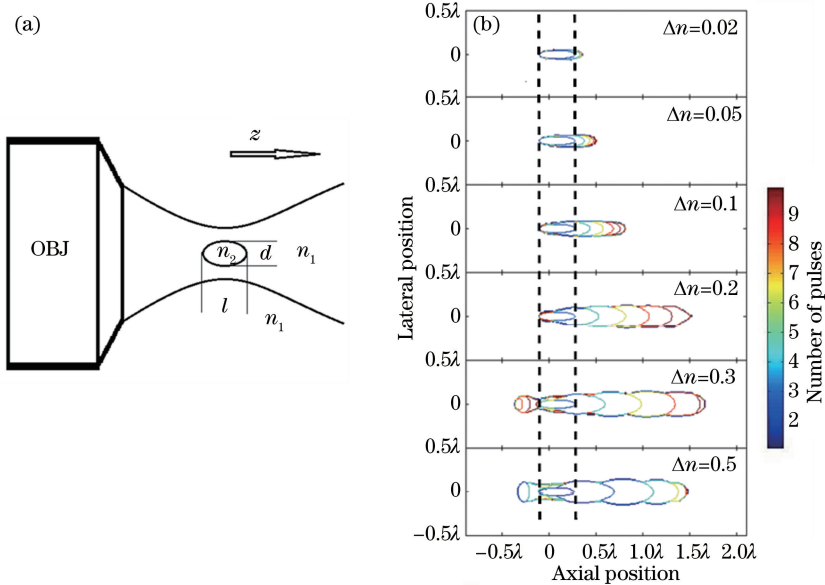


图 1 多脉冲多光子聚合微纳加工<sup>[23]</sup>。(a)微纳加工示意图;(b)不同折射率差下微纳结构的剖面图

Fig. 1 Multi-pulse multiphoton polymerization nanofabrication<sup>[23]</sup>. (a) Sketch of nanofabrication;

(b) nanostructure profiles at different refractive index variations

目前,常用于双光子加工的 MMA(甲基丙烯酸甲酯)、光刻胶 SU-8 等材料均为各向同性体系,各向异性体系中基于双光子吸收的激光直写方面的研究十分少见。文献<sup>[24]</sup>研究了各向异性可聚合液晶体系中飞秒双光子光聚合直写加工的原理,探究了新材料体系对加工分辨率的影响。在该可聚合液晶体系中,RM257(4-(3-丙烯酰氧基丙氧基)苯甲酸 2-甲基-1,4-苯酯)可聚合液晶、向列相液晶 E7、光引发剂 Benzil(二苯基乙二酮)、光引发剂 Irg369 (2-苄

基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉苯基))的质量比为 30:70:1:1。常温下,可聚合液晶 RM257 为白色固体粉末,其与向列相液晶 E7 混合后为黏流体(室温下)。将均匀混合的可聚合液晶体系充入带有平行摩擦聚酰亚胺取向膜的液晶盒内,通过偏光显微镜观察后可知该液晶体系具有良好的定向效果。使用波长为 800 nm、重复频率为 1 kHz、脉宽为 120 fs 的圆偏振飞秒激光对这种各向异性可聚合液晶体系进行加工,加工过程中使用的油浸物镜放大倍数为



100, 数值孔径为 1.35, 工作距离为 200  $\mu\text{m}$ , 激光分别沿平行、垂直于液晶分子取向方向进行扫描, 显影冲洗后可获得二维栅型结构。图 2(a) 所示为样品在扫描电子显微镜(SEM)下的图像, 在加工获得的二维栅型结构中, 平行和垂直于液晶分子定向的两个方向上, 加工分辨率出现了 100 nm 左右的线宽差。通过观察二维点阵可以发现, 单个加工聚合物体元在焦平面上的横向截面为椭圆形, 椭圆的长短轴之间同样存在大约 100 nm 的线宽差, 如图 2(b) 所示, 这种加工分辨率的各向异性是由液晶分子的

取向导致聚合过程中自由基分布和扩散的各向异性造成的。在聚合加工过程中, 沿垂直于液晶分子取向方向的自由基的扩散速度和链增长速度比沿平行取向方向的小, 所以会导致沿垂直取向方向的线宽较小, 该研究结果为进一步提高激光直写的加工分辨率提供了可能性<sup>[24]</sup>。如选用可聚合液晶这种各向异性材料进行聚合加工, 加工过程中自由基的扩散速度和链增长方向具有各向异性, 沿垂直于扩散速度较小的这一方向进行飞秒激光直写加工, 可以在一定程度上提高加工分辨率。

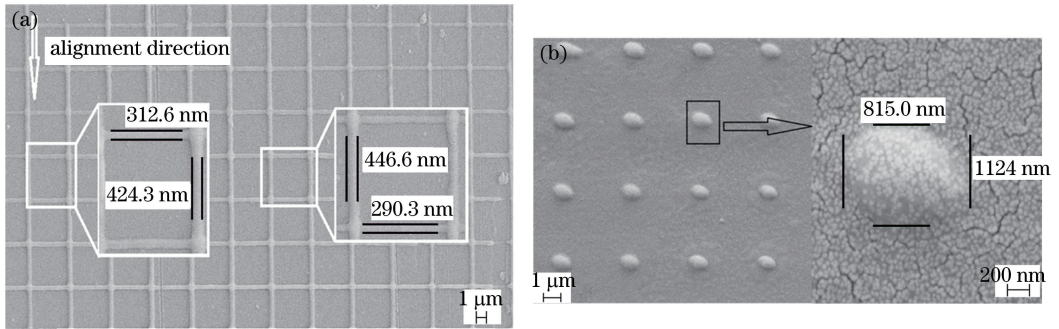


图 2 可聚合液晶体系加工后获得的 SEM 图<sup>[24]</sup>。(a)二维光栅;(b)二维点阵  
Fig. 2 SEM images of polymerizable liquid crystal systems after processing<sup>[24]</sup>.  
(a) Two-dimensional grating; (b) two-dimensional lattice

在飞秒激光聚合加工研究的基础上, 许京军课题组提出了一种液晶面外区域定向技术<sup>[16]</sup>。首先将光刻胶 SU-8 旋涂在干净的钢锡氧化物(ITO)玻璃表面, 之后进行软烘; 然后将样品固定到电控的三维加工平台上, 再将中心波长为 800 nm、脉宽为 130 fs、重复频率为 80 MHz 的掺钛蓝宝石飞秒激光脉冲经过物镜(40 $\times$ , 数值孔径为 0.6)聚焦到样品上, 调整飞秒激光加工功率约为 70 mW, 采用 LabVIEW 软件控制三维平台以 0.2 mm/s 的速度移动, 移动的路径即为发生双光子聚合的区域, 如图 3(a) 所示, 刻写图案可根据不同的要求进行预设计。飞秒激光直写加工结束后, 对样品进行后烘, 最后将样品放在显影液中显影, 只留下聚合物条带直立在玻璃基底表面, 如图 3(b) 所示, 加工得到的聚合物条带的高度约为 10  $\mu\text{m}$ , 宽度约为 2  $\mu\text{m}$ , 条带长径比为 5:1, 且高度宽度均匀。为了观察聚合物条带的侧壁结构, 把制备好的聚合物条带推倒, 使其平铺在玻璃基底表面, 如图 3(c) 所示, 可以看到聚合物条带侧壁上具有表面浮雕光栅结构, 其 SEM 形貌如图 3(d) 所示。通过原子力显微镜(AFM)观察后可知侧壁光栅周期约为 250 nm, 谷峰高度差约为 53 nm, 侧壁上的光栅结构源自于飞秒激光加工时

入射光与反射光的干涉。

为了确定聚合物条带侧壁对液晶分子的锚定效果, 将另一块具有摩擦定向层的玻璃基底和只有一条平铺聚合物条带的结构组成液晶盒, 液晶盒的厚度为 5  $\mu\text{m}$ , 且摩擦方向与聚合条带侧壁浮雕光栅波矢的方向一致, 最后将液晶灌入到液晶盒内, 液晶盒示意图如图 4(a) 所示。将向列相液晶 E7 填充到液晶盒内部后, 在偏光显微镜下观察, 结果如图 4(b)、(c) 所示, 其中 P 代表偏光显微镜的起偏方向, A 代表检偏方向。可以发现: 在聚合物条带区域之外, 只有摩擦定向层在发挥作用, 液晶分子的取向平行于摩擦方向, 因此在正交偏振配置下, 不会引起光的偏振方向的改变, 视场为暗场, 而在平行偏振配置下为亮场; 在聚合物条带区域内, 液晶的取向同时受到下方聚合物条带侧壁和上方摩擦定向层的作用, 所以液晶分子的取向从聚合物层条带到摩擦定向层扭转了 90°, 从而导致在偏光显微镜下, 正交偏振配置下为亮场, 平行配置下为暗场。该实验结果表明聚合物侧壁表面浮雕光栅对液晶分子有很好的锚定效果, 且液晶分子的取向沿着聚合物侧壁光栅沟道的方向, 聚合物条带结构中液晶分子的取向原理示意图如图 5 所示。利用扭矩平衡法<sup>[25]</sup>测试后可知, 聚



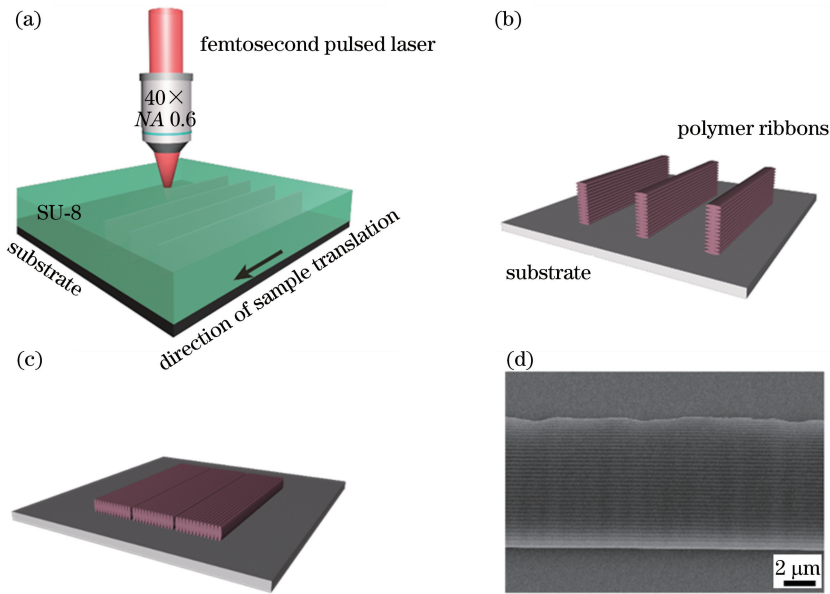


图 3 液晶面外区域定向技术<sup>[16]</sup>。(a)双光子聚合激光直写加工示意图;(b)显影后得到的聚合物条带示意图;(c)经显影液沿垂直于条带方向冲洗后,得到的卧倒聚合物条带示意图;(d)单条聚合物条带侧壁的 SEM 俯视图

Fig. 3 Compartmentalized out-of-plane alignment technology of liquid crystals<sup>[16]</sup>. (a) Schematic of two-photon polymerization based direct laser writing; (b) structural diagram of polymer ribbons obtained by developing; (c) structural diagram of collapsed polymer ribbons by rinsing with developing liquids in perpendicular direction; (d) top view of SEM image of sidewall structure of single polymer ribbon

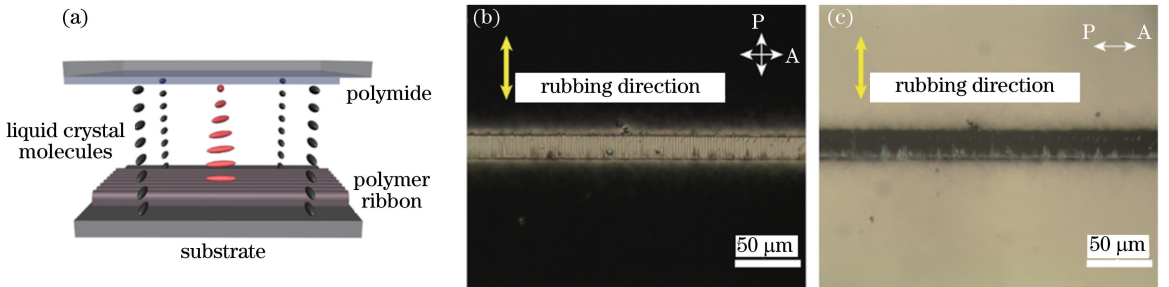


图 4 液晶盒<sup>[16]</sup>。(a)利用卧倒的聚合物条带和具有摩擦定向层的基底组装成的液晶盒结构示意图;(b)液晶盒在正交偏振配置偏光显微镜下的视场图;(c)液晶盒在平行偏振配置偏光显微镜下的视场图

Fig. 4 Liquid crystal cell<sup>[16]</sup>. (a) Structural diagram of liquid crystal cell with collapsed polymer ribbon on bottom substrate and rubbed polyimide layer on top substrate; (b) polarized optical microscope (POM) image of liquid crystal cell under crossed polarizer configuration; (c) POM image of liquid crystal cell under parallel polarizer configuration

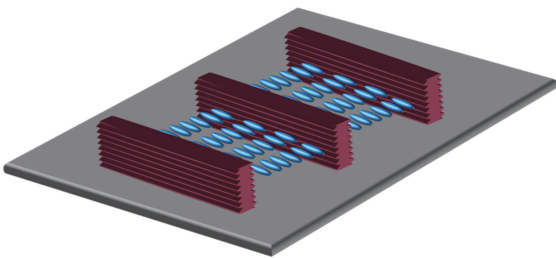


图 5 聚合物条带中液晶分子取向原理示意图

Fig. 5 Schematic of orientation principle of liquid crystal molecules in polymer ribbons

合物条带侧壁起伏光栅结构对液晶的锚定能约为  $1.3 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ 。文献[9]也报道了类似的面外区域定向技术,该技术利用飞秒激光垂直于石英玻璃表面进行多次步进式横向扫描蚀刻加工,获得了具有微槽结构的侧壁,通过改变激光的偏振方向可以改变侧壁微槽的取向,从而改变液晶分子的取向。该技术的侧壁微槽结构是多次扫描烧蚀累加的结果,有别于扫描光化学反应聚合加工的方式。

基于聚合物条带侧壁的锚定作用,通过设计不同的聚合物条带图案,可以对液晶进行分区域定向。

图 6(a)所示为一个具有 Z 字型的聚合物条带通道, 聚合物条带高度为  $10\ \mu\text{m}$ , 通道宽度为  $20\ \mu\text{m}$ , 聚合物条带制备完之后, 将另一块干净的玻璃覆盖到结构上方组成厚度为  $10\ \mu\text{m}$  的液晶盒, 最后把向列相液晶 E7 灌入通道内。Z 字形微结构液晶盒在不同

配置的偏光显微镜下的透射 POM 图如图 6(b)、(c) 所示, 可知, 不同区域的聚合物条带实现了对液晶分子的分区域定向, 这种分区域液晶取向的实现对于功能性液晶器件的制备和多稳态、高级显示技术具有重要价值。

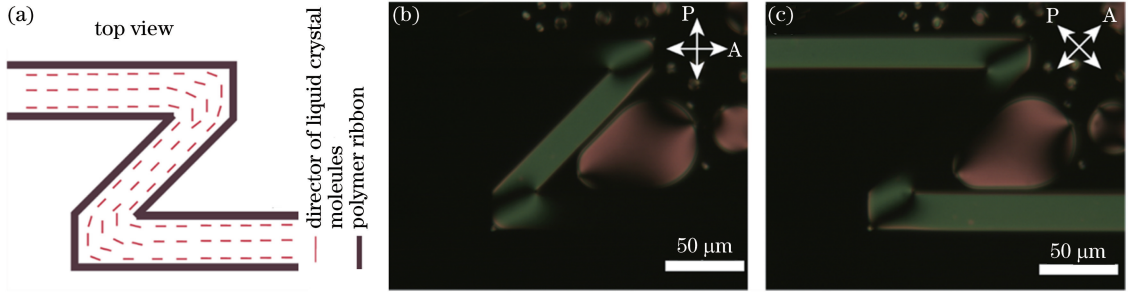


图 6 Z 字形微结构的液晶盒<sup>[16]</sup>。(a) 聚合物条带 Z 字形通道及液晶分子取向示意图; (b)(c) Z 字形微结构液晶盒在不同配置的偏光显微镜下的透射 POM 图

Fig. 6 Liquid crystal cell with Z-shaped microstructure<sup>[16]</sup>. (a) Sketch of director distributions of liquid crystal molecules in Z-shaped polymer pattern; (b)(c) transmission POM images of liquid crystal cell with Z-shaped microstructure under polarized microscopes with different configurations

基于飞秒激光直写的液晶面外区域定向技术结合了飞秒激光与聚合物的非线性相互作用, 以及在扫描加工过程中出现的驻波效应, 成功制备出了具有浮雕光栅侧壁结构的聚合物条带。利用这些聚合物条带组装成液晶盒, 填充液晶后, 液晶分子将沿着聚合物条带通道的方向取向, 亦即沿着聚合物条带侧壁浮雕光栅微槽的方向取向。利用该技术设计特定的聚合物条带图案, 就可以使液晶分子指向矢图案化, 对多区域液晶取向调控的应用具有非常重要的意义。

### 3 应用领域

所提液晶面外区域定向技术依赖于双光子飞秒激光直写技术, 从飞秒激光加工的理论仿真计算, 到实验上聚合物条带的加工, 再到聚合物条带对液晶的取向作用, 最终形成了该液晶面外区域定向技术。利用这种基于飞秒激光直写的液晶面外区域定向技术可以实现任意液晶图案化的结构, 使其能够在液晶功能性器件方面发挥重要作用。目前, 这一技术主要有以下三方面的应用: 实现可调谐衍射光栅, 产生特殊的光场, 调控光子晶体中的光场。

#### 3.1 实现可调谐衍射光栅

衍射光学器件在现代光子学器件中发挥着重要作用, 在光束控制、整形、滤波、信号处理、信号加工等方面具有重要的应用价值<sup>[26-28]</sup>。利用飞秒激光直

写的液晶面外区域定向技术可实现可调谐衍射光栅, 将向列相液晶 E7 填充到制备好的具有一维周期聚合物条带的液晶盒内, 向列相液晶将沿聚合物条带的方向定向, 如图 7(a) 所示。通过给液晶盒电极加载电场就可以实现光学信号的调节<sup>[19]</sup>, 如图 7(c)、(d) 所示, 其中横坐标为有效电压值,  $I_{\text{out}}$  为总的输出光强,  $I_{\text{in}}$  为入射光强。可以看到, s 偏振光的 1 级和 2 级衍射效率随电压的增大而变大, 而 p 偏振光对电压的响应较小, 经过测试可知这种光电响应的的时间约在毫秒量级。

如果在一维周期聚合物条带结构中填充铁磁性向列相液晶, 通过外加磁场即可对液晶分子的取向进行调控, 这里的铁磁性向列相液晶是由向列相液晶 E7 和钐掺杂六角铁氧体 ( $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ , BaHF) 单晶纳米盘混合而成的<sup>[29]</sup>。如图 8(a)、(b) 所示, 在没有外加磁场的情况下, 聚合物条带会自发地对铁磁性向列相液晶定向, 向列相液晶指向矢沿着聚合物条带通道的方向, 随着磁场的出现, 铁磁性液晶分子取向逐渐平行于磁场的方向, 如图 8(c) 所示, 其中  $B$  为磁感应强度。在液晶的电调控中, 一般需要在液晶盒上制备不同的电极来提供液晶分子偏转的电场。区别于液晶的电调谐技术, 利用这种磁场控制手段可对液晶盒中的液晶分子指向矢进行非接触式操控, 这种方法对实现非接触式的可调控衍射光学器件或其他液晶功能性器件具有重要意义。

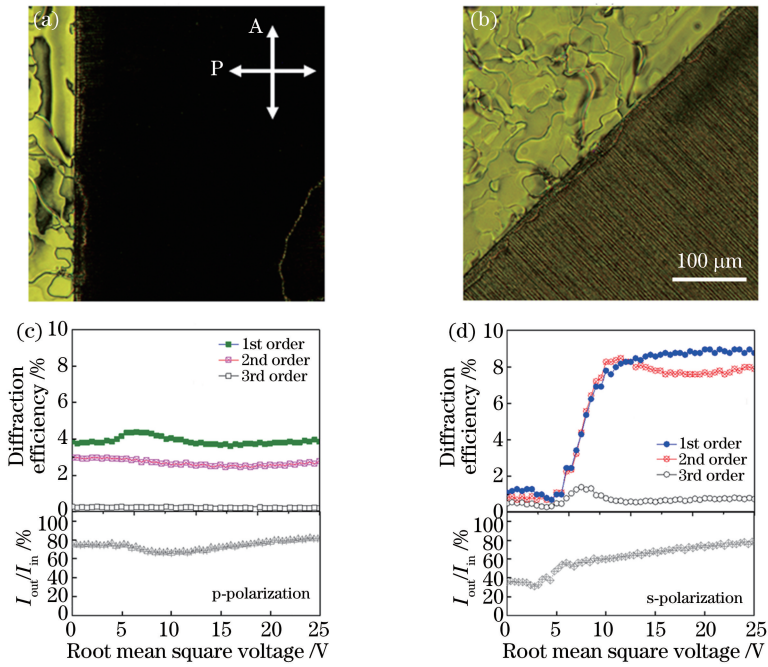


图 7 可调谐衍射光栅<sup>[19]</sup>。(a) 聚合条带与入射 P 偏振方向呈 0°角时的 POM 图;(b) 聚合条带与入射 P 偏振方向呈 45°角时的 POM 图;(c) p 偏振光下的衍射效率及有效透过率随加载电压的变化曲线;(d) s 偏振光下的衍射效率及有效透过率随加载电压的变化曲线

Fig. 7 Tunable diffraction grating<sup>[19]</sup>. (a) POM image for 0° between polymer ribbon and polarization direction (P) of incident light; (b) POM image for 45° between polymer ribbon and polarization direction (P) of incident light; (c) diffraction efficiency and effective transmittivity as functions of applied voltage for p-polarized light; (d) diffraction efficiency and effective transmittivity as functions of applied voltage for s-polarized light

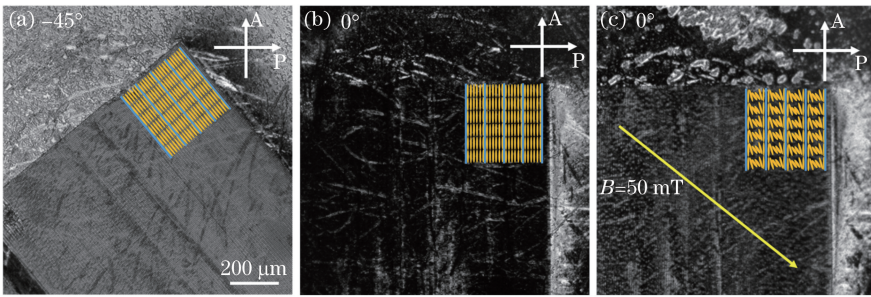


图 8 聚合物条带与入射光偏振方向呈不同角度时,填充有铁磁性向列相液晶的一维聚合物条带周期结构的 POM 图  
Fig. 8 POM images of 1D polymer ribbon structure filled with ferromagnetic nematic liquid crystalline material for different orientation angles of grating structure with respect to polarization direction of incident light

### 3.2 产生特殊的光场

特殊光场具有超衍射聚焦、螺旋相位波前、空心光强分布等诸多独特的光学性质,在光学操纵、光通信、激光加工等领域具有潜在的应用前景,因此受到了人们的极大关注,光场调控技术也随之成为热门。特殊光场的产生需要对入射光场波前上任意位置的偏振和相位分别进行不同的调制。液晶 q 波片是产生特殊光场的一种高效器件,基于飞秒激光直写的液晶面外区域定向技术实现的液晶分子指向矢图案化,可以快捷地制作不同种类的液晶 q 波片<sup>[20]</sup>。图

9(a)所示为飞秒激光直写的具有径向结构的聚合物图案,在通道内部灌入向列相液晶 E7 之后,在偏光显微镜下进行观察可得到如图 9(b)~(e)所示的 POM 图,可以看到液晶在结构中的取向效果良好,液晶分子的取向示意图如图 9(f)所示。由于聚合物条带的锚定作用,液晶在不同区域具有不同的取向,这种取向对光波前的各个位置具有不同的偏振调节。而且,通过给液晶 q 波片加载电场可以调节液晶分子的光轴方向,从而可以对光实现不同程度的相位延迟,进而调节光波前的相位。利用该径向



结构的液晶 q 波片 ( $q=1, \alpha_0=0$ ,  $q$  为液晶 q 波片的拓扑荷,  $\alpha_0$  为初始角) 可以实现不同特殊光场 (涡旋光、矢量涡旋光、矢量光) 的产生, 如图 9 (g) 所示。除了径向结构, 还可以根据需求设计不同的液晶分

子指向矢图案, 实现所需要的特殊光场, 如图 10 所示的等角螺旋线结构液晶 q 波片 ( $q=1, \alpha_0=\pi/4$ ) 和类指纹结构的液晶 q 波片 ( $q=1/2, \alpha_0=0$ ), 以及对应结构产生的特殊光场<sup>[30]</sup>。

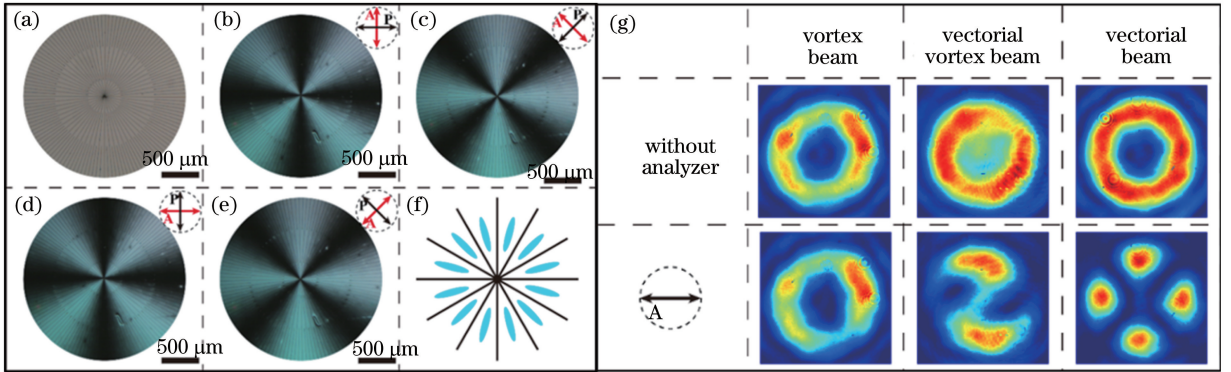


图 9 液晶 q 波片<sup>[20]</sup>。(a) 径向聚合物条带结构; (b)  $0^\circ$  角正交配置的透射 POM 图; (c) 偏  $45^\circ$  角正交配置的透射 POM 图; (d) 偏  $90^\circ$  角正交配置的透射 POM 图; (e) 偏  $135^\circ$  角正交配置的透射 POM 图; (f) 条带结构产生的液晶定向示意图; (g) 利用液晶 q 波片产生的特殊光场

Fig. 9 Liquid crystal q-plate<sup>[20]</sup>. (a) Radial structure of polymer ribbons; (b) transmission POM image for  $0^\circ$  orthogonal configuration; (c) transmission POM image for  $45^\circ$  orthogonal configuration; (d) transmission POM image for  $90^\circ$  orthogonal configuration; (e) transmission POM image for  $135^\circ$  orthogonal configuration; (f) sketch of liquid crystal alignment induced by ribbon pattern; (g) special light field generated by liquid crystal q-plate

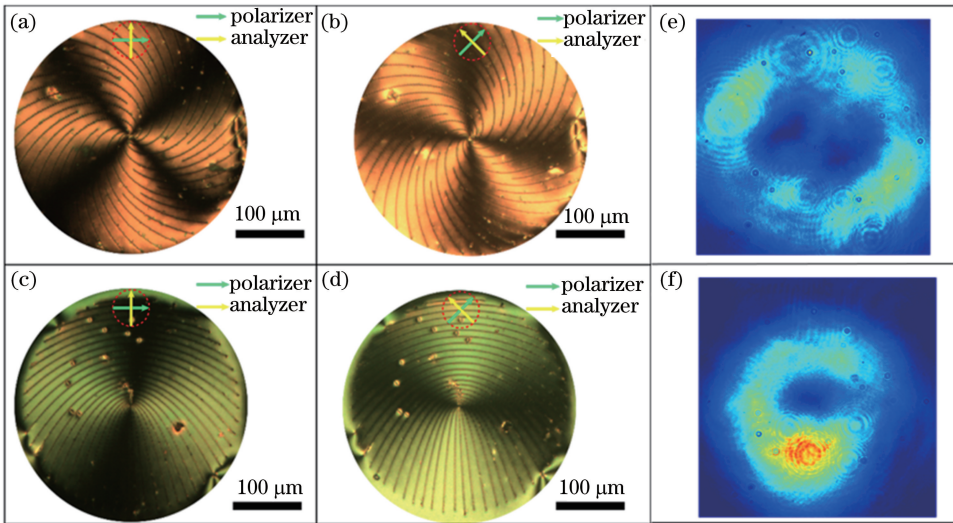


图 10 不同液晶 q 波片的透射 POM 图及产生的光场<sup>[30]</sup>。(a) 等角螺旋线结构,  $0^\circ$  正交配置的 POM 图; (b) 等角螺旋线, 偏  $45^\circ$  角正交配置的 POM 图; (c) 类指纹结构,  $0^\circ$  正交配置的 POM 图; (d) 类指纹结构, 偏  $45^\circ$  角正交配置的 POM 图; (e) 等角螺旋线结构产生的涡旋光场; (f) 类指纹结构产生的涡旋光场

Fig. 10 Transmission POM images of different liquid crystal q-plates and generated light fields<sup>[30]</sup>. (a) Isometric spiral polymer strips, and POM image for  $0^\circ$  orthogonal configuration; (b) isometric spiral polymer strips, and POM image for  $45^\circ$  orthogonal configuration; (c) fingerprint-like structure, and POM image for  $0^\circ$  orthogonal configuration; (d) fingerprint-like structure, and POM image for  $45^\circ$  orthogonal configuration; (e) vortex light field generated by isometric spiral polymer strip structure; (f) vortex light field generated by fingerprint-like structure

### 3.3 光子晶体中的光场调控

胆甾相液晶属于一种自组装的具有螺旋结构的一维光子晶体, 并且只对与其旋向相同的圆偏振光

存在光子禁带。将胆甾相液晶灌入一维周期聚合物条带结构中, 由于聚合物条带侧壁的锚定作用, 胆甾相液晶螺旋轴会沿着垂直于通道的方向取向, 如图

11(a)所示。对于胆甾相液晶这种一维光子晶体体系来说,聚合物条带在结构中充当着缺陷层的作用,这导致胆甾相液晶的光子禁带中出现了缺陷模式,缺陷模式束缚在缺陷层的位置。理论计算后可以发现<sup>[21]</sup>,随着缺陷层数增加,透射谱中的缺陷模式随之发生劈裂,且每一个缺陷模式的劈裂数正好等于缺陷层数,如图 11(a)中的透射光谱所示。这种模式的劈裂源于缺陷层之间的模式耦合作用,该劈裂行为类似于固体物理中的紧束缚近似理论所描述的

电子能带的劈裂行为。当存在无限多个周期缺陷层时,由于缺陷模式之间的耦合作用会形成一个光子通带,如图 11(b)、(c)所示的色散关系,其中, $\omega_c$  为胆甾相液晶光子禁带的中心频率, $k$  为光波矢的大小, $\omega$  为频率, $v_g$  为群速度, $c$  为光速。在胆甾相液晶光子禁带内部出现了两条微型能带,分别对应着结构中的两个缺陷模式,微型能带光谱宽度为 4 nm,该微型能带对应的群速度如图 11(d)所示。该结构在滤波器、激光器领域具有潜在的应用价值。

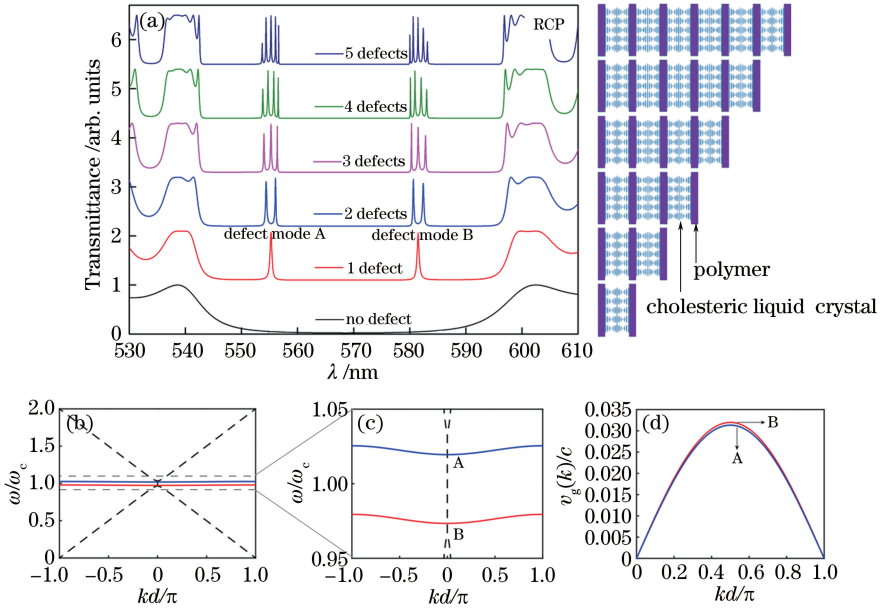


图 11 胆甾相液晶及其性能<sup>[21]</sup>。(a) 多缺陷层-胆甾相液晶示意图及不同单元数体系下仿真计算的右旋圆偏(RCP)光的透射光谱;(b)(c) RCP 光在第一布里渊区内的胆甾相液晶和缺陷模式 A、B 的色散关系图;(d)微型能带对应的群速度  
Fig. 11 Cholesteric liquid crystal and its properties<sup>[21]</sup>. (a) Sketch of multiple defect layers in cholesteric liquid crystal (CLC) and simulated transmission spectra of right-circularly-polarized (RCP) light with varying number of structural units; (b)(c) dispersion diagrams of CLC and defect modes (A and B) formed in MDL-CLC for RCP light in the first Brillouin zone; (d) group velocity corresponding to mini-band

## 4 结束语

飞秒激光加工技术的发展使得微纳加工工艺大幅提升,同时,其与液晶应用领域的“碰撞”促进了新型液晶取向技术——基于飞秒光聚合激光直写的液晶面外区域定向技术的诞生。利用飞秒激光双光子聚合直写技术实现了聚合物条带的加工制备,而且由于加工过程中入射光和反射光的驻波干涉,导致每一条聚合物条带侧壁上具有表面浮雕光栅结构,这是液晶面外区域定向的来源。液晶分子会沿着侧壁上凹槽的方向定向,亦即液晶分子的取向平行于聚合物条带通道的方向。利用这种技术可以实现液晶的分区定向,在可调谐衍射光栅、特殊光场领域以及光子晶体中的光场调控方面具有重要的应用价

值。此外,为了使这些液晶器件具有更好的表现,可以利用飞秒激光双光子聚合直写技术能突破光衍射极限的特点,加工出纳米尺度的微结构,从而实现更小空间尺度的光场调控,提高光场调控中特殊光场的转换效率;减小结构中的液晶区域,提高液晶的电光响应速度;利用铁磁液晶材料,实现非接触式磁光调控液晶功能性器件。

除了上述介绍的应用领域外,还可以将液晶面外定向技术拓展到液晶显示、微流控以及光子集成器件等应用领域。

## 参 考 文 献

[1] Bi S G. Structures and properties of nematic liquid-crystalline physical gels and PVA dispersed liquid

- crystals [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013.
- 毕曙光. 向列相液晶物理凝胶与 PVA 分散液晶的结构与性能[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [2] Janning J L. Thin film surface orientation for liquid crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 1972, 21(4): 173-174.
- [3] Murata M, Awaji H, Isurugi M, *et al.* Alignment of nematic liquid crystals by polyimide Langmuir-Blodgett films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, 31(2B): L189-L192.
- [4] Lin R S, Rogers J A. Molecular-scale soft imprint lithography for alignment layers in liquid crystal devices[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(6): 1613-1621.
- [5] Infusino M, Ferraro A, de Luca A, *et al.* POLYCRYPS visible curing for spatial light modulator based holography [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2012, 29(11): 3170-3176.
- [6] Miyachi K, Kobayashi K, Yamada Y, *et al.* The world's first photo alignment LCD technology applied to generation ten factory[J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2010, 41(1): 579.
- [7] Yi Y W, Khire V, Bowman C N, *et al.* Organization of liquid crystals on submicron scale topographic patterns with fourfold symmetry prepared by thiolene photopolymerization-based nanoimprint lithography [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(9): 093518.
- [8] Ji W, Lee C H, Chen P, *et al.* Meta-q-plate for complex beam shaping[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25528.
- [9] Liao Y, Huang M, Ju Y F, *et al.* Alignment of liquid crystal molecules in a micro-cell fabricated by femtosecond laser [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 498(1/2/3): 188-191.
- [10] Liao Y, Qiao L L, Wang Z H, *et al.* Fabrication of a liquid crystal light modulator by use of femtosecond-laser-induced nanoripples [J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(10): 1698-1704.
- [11] Zhou X Q, Hou Y H, Lin J Q. A review on the processing accuracy of two-photon polymerization [J]. *AIP Advances*, 2015, 5(3): 030701.
- [12] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, *et al.* Finer features for functional microdevices [J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [13] Zhang X Z, Xia F, Xu J J, *et al.* The mechanisms and research progress of laser fabrication technologies beyond diffraction limit [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(14): 144207.
- 张心正, 夏峰, 许京军, 等. 激光超衍射加工机理与研究进展[J]. *物理学报*, 2017, 66(14): 144207.
- [14] Duan X M, Sun H B, Kaneko K, *et al.* Two-photon polymerization of metal ions doped acrylate monomers and oligomers for three-dimensional structure fabrication [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 453/454: 518-521.
- [15] Lee C H, Yoshida H, Miura Y, *et al.* Local liquid crystal alignment on patterned micrograting structures photofabricated by two photon excitation direct laser writing [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(17): 173509.
- [16] Ji Z C, Zhang X Z, Shi B, *et al.* Compartmentalized liquid crystal alignment induced by sparse polymer ribbons with surface relief gratings [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(2): 336-339.
- [17] Zhang X, Xu J J, Li W. Micro-nano region liquid crystal alignment method and system based on laser direct-writing: CN201410108057.3 [P]. 2016-08-17. 张心正, 许京军, 李威, 等. 一种基于激光直写的微纳区域液晶定向的方法及其系统: CN201410108057.3 [P]. 2016-08-17.
- [18] Zhang X, Xu J J, Drevensek-Olenik I, *et al.* A method and system for liquid crystal alignment in micro/nano region based on laser direct writing: EP14886165.1 [P]. 2018-09-05.
- [19] Li W, Cui W, Zhang W J, *et al.* Characterisation of POLICRYPS structures assembled through a two-step process [J]. *Liquid Crystals*, 2014, 41(9): 1315-1322.
- [20] Ji Z C, Zhang X Z, Zhang Y J, *et al.* Electrically tunable generation of vectorial vortex beams with micro-patterned liquid crystal structures [J]. *Chinese Optics Letters*, 2017, 15(7): 070501.
- [21] Gao S H, Zhai Y Z, Zhang X Z, *et al.* Coupling of defect modes in cholesteric liquid crystals separated by isotropic polymeric layers [J]. *Polymers*, 2018, 10(7): 805.
- [22] Cao T X. Study of voxel profile in photopolymerization nanofabrication [D]. Tianjin: Nankai University, 2014: 1-4. 曹天祥. 聚合物纳微结构的激光加工形貌特性研究 [D]. 天津: 南开大学, 2014: 1-4.
- [23] Li W, Cao T X, Zhai Z H, *et al.* Influence of evanescent waves on the voxel profile in multipulse multiphoton polymerization nanofabrication [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(21): 215301.
- [24] Liao H Y. Polymer matrix composite and their micro-nano structures fabrication [D]. Tianjin: Nankai University, 2015: 43-48. 廖宏艳. 聚合物基复合材料及其微纳结构制备 [D]. 天津: 南开大学, 2015: 43-48.



- [25] Akahane T, Kaneko H, Kimura M. Novel method of measuring surface torsional anchoring strength of nematic liquid crystals [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1996, 35(8): 4434-4437.
- [26] Soifer V A. Diffractive optics and nanophotonics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- [27] Soskind Y G. Field guide to diffractive optics [M]. Bellingham, WA: SPIE, 2011.
- [28] Caputo R, de Luca A, de Sio L, *et al.* POLICRYPS: a liquid crystal composed nano/microstructure with a wide range of optical and electro-optical applications[J]. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2009, 11(2): 024017.
- [29] Mertelj A, Lisjak D. Ferromagnetic nematic liquid crystals[J]. Liquid Crystals Reviews, 2017, 5(1): 1-33.
- [30] Ji Z C. Study on control of light field based on liquid crystal/polymer composite structures [D]. Tianjin: Nankai University, 2017: 79-88.  
冀志超. 基于聚合物液晶复合结构的光场调控研究 [D]. 天津: 南开大学, 2017: 79-88.