

聚合物分散液晶薄膜中随机激光辐射的实现

岱 钦, 邬小娇, 吴 杰, 乌日娜

(沈阳理工大学 理学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘 要: 设计制作染料掺杂聚合物分散液晶薄膜激光器件, 研究随机激光辐射行为。利用微胶囊法将激光染料、向列相液晶、手性剂、聚乙烯醇混合, 制备掺杂两种激光染料的聚合物分散液晶薄膜。利用输出激光 532 nm 的 Nd:YAG 倍频脉冲激光器进行泵浦, 在 582~607 nm 波段获得尖锐、离散的随机激光输出, 阈值能量约为 9 mJ, 线宽约为 0.3~0.4 nm。对于器件产生激光辐射的机制, 利用环形腔理论进行了分析。对比掺杂单种激光染料的聚合物分散液晶薄膜激光器件, 实验结果显示, 同时混合不同类型的激光染料制备的聚合物分散液晶薄膜, 能够实现较宽波段的随机激光输出。

关键词: 随机激光; 聚合物分散液晶薄膜; 多重散射

中图分类号: TN248; O484 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0721002

Realization of random lasing in polymer disperse liquid crystal film

Dai Qin, Wu Xiaojiao, Wu Jie, Wu Rina

(School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

Abstract: Dye-doped polymer dispersed liquid crystal film was designed and fabricated, and the random laser action was studied. The mixture of laser dye, nematic liquid crystal, chiral dopant and PVA were used to prepare dye-doped polymer-dispersed liquid crystal by the method of microcapsule. Under frequency doubled 532 nm Nd:YAG (Yttrium Aluminum Garnet) laser-pumped optical excitation, a plurality of discrete and sharp random laser radiation peak can be measured in the range of 582–607 nm. The threshold of the random lasing is about 9 mJ and the line-width is 0.3–0.4 nm. The theory of ring cavity is used to prepare dye-doped cholesteric liquid crystal laser. Comparison with doped one dye polymer dispersed liquid crystal film. The experimental results show that the polymer dispersed liquid crystal film of doped different types of laser dye, it is possible to achieve broad band random lasing.

Key words: random lasing; polymer dispersed liquid crystal film; multiple scattering

收稿日期: 2015-11-13; 修订日期: 2015-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(61378075); 辽宁省教育厅项目(L2012070); 辽宁省高校杰出青年学者成长计划(LJQ2015093); 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

作者简介: 岱钦(1977-), 男, 教授, 博士, 主要从事固体激光技术方面的研究。Email: daiqin2003@126.com

通讯作者: 乌日娜(1978-), 女, 副教授, 博士, 主要从事光电功能材料及器件方面的研究。Email: wurina2007@126.com

0 引言

随机激光是随机增益介质中的受激辐射现象,形成于随机介质中光波的多重散射。与传统的随机激光器不同的是,随机激光器不需要谐振腔仅包括增益介质,具有制备简单、体积小、在各个方向都能出射激光等优点^[1]。聚合物分散液晶是通过一定方法将液晶以微滴状分散在聚合物基体中形成的一种性能优异的液晶功能膜材料^[2],可实现高亮态、易柔性的大面积宽视角的立体显示,因此在平板显示、可切换的布拉格光栅等方面应用广泛^[3]。制备聚合物分散液晶较常用的方法是微胶囊法,将聚合物和液晶混合,搅拌过程中液晶在聚合物基体中形成微胶囊。通过控制搅拌速度、固化程度等,液晶微滴的尺寸可实现纳米到微米级别的变化。聚合物分散液晶中,液晶微滴和聚合物基体形成的折射率差引起光散射。染料掺杂手性向列相液晶自身的螺旋结构利于光波形成多重散射从而获得增益,获得随机激光,无需外加谐振腔,因此具有紧凑的腔结构、低激光阈值、宽辐射波长等特性^[4]。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^[5]。2011年 Damian 等在聚合物分散液晶膜中通过控制微滴的大小实现两种不同机制的激光辐射输出,即光子禁带末端激光与随机激光^[6-7]。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^[8]。

在聚合物分散液晶薄膜研究中,宽波段的随机激光辐射相关报道较少。文中选取激光染料 PM597 与激光染料 DCM,通过微胶囊法制备了同时掺杂两种激光染料的聚合物分散液晶薄膜器件。与掺杂单种激光染料的聚合物分散液晶薄膜对比,获得稳定的较宽波段的随机激光辐射。

1 实验

将向列相液晶 TEB30A(折射系数为 $n_e=1.692, n_o=1.522$)、手性剂 S-811 分别与激光染料 PM597 和激光染料 DCM 按 68.55%、29.47%、1.98% 和 73.31%、25.66%、1.03% 的重量百分比混合均匀,制成两种染料掺杂手性向列相液晶。将聚乙烯醇加入到适量去离子水中,在 150 °C 高温下混合蒸发,制成质量分数

为 12.82% 的聚乙烯醇水溶液作为聚合物基底。将掺杂激光染料 PM597 和激光染料 DCM 的手性向列相液晶与聚乙烯醇水溶液分别按质量分数 95.58:4.42 和 95.43:4.5 的比例混合。为制备同时掺杂两种激光染料的聚合物分散液晶薄膜器件,将掺杂激光染料 PM597 的手性向列相液晶、掺杂激光染料 DCM 的手性向列相液晶、聚乙烯醇水溶液混合,其中质量各占总成分的 1.96%、1.89%、96.15%。利用可调高速匀浆机进行混合,转速控制在 1000 r/min 左右,使染料掺杂手性向列相液晶以微滴形式均匀地分散在聚乙烯醇水溶液中,制备染料掺杂聚合物分散液晶。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。微滴的大小对器件的激光辐射机制起着决定性的作用。将制备好的染料掺杂聚合物分散液晶涂于玻璃基板上进行干燥处理,完成掺杂两种激光染料的聚合物分散液晶薄膜器件制备。干燥前膜厚约为 0.2 mm,干燥后膜厚约为 80 μm 。

实验及探测装置如图 1 所示。利用偏光显微镜观察液晶微滴分布情况。激光辐射谱的测量采用 532 nm Nd:YAG 脉冲固体激光器作为泵浦光源,脉冲频率 5 Hz。为降低泵浦光对探测结果的影响,泵浦光的入射方向与样品表面法线方向约成 45°,光纤光谱仪(Avantes)沿垂直器件表面方向探测。

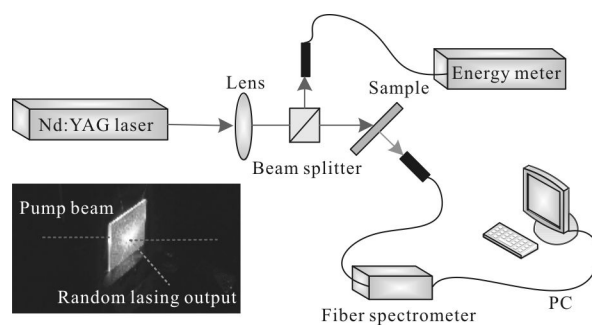


图 1 实验及探测装置示意图

Fig.1 Framework of experiment and detection device

2 结果与分析

利用偏光显微镜观察器件,如图 2 所示,可以看出掺杂激光染料的手性向列相液晶在聚乙烯醇水溶液中混合形成的液晶微滴较均匀地分散在聚合物基体中,直径均在 20~30 μm 范围内变化。由于搅拌速度不均匀,乳化过程中聚合物基底内形成些许气泡,

但不影响实验结果的观察。图中透明的、大小不一的斑点为气泡,其他斑点为液晶微滴,由于实验所制备的样品中微滴尺寸较小,干燥过程中可以忽略表面的锚定作用,因此干燥后液晶微滴螺旋轴的排列方向是随机分布的。确定微滴中液晶排列的因素很复杂,取决于薄膜表面排列情况、手性剂扭曲力、微滴形状以及薄膜的收缩程度。干燥过程中由于水分蒸发使微滴形状从球形变为椭球形,体积的缩减程度取决于样品各成分配比及溶剂含量。PDLC 膜聚合物基底的折射率 n_p 约为 1.52~1.53, 根据公式 $n_{\text{eff}} = (2n_o + n_e)/3$ 得到液晶微滴的有效折射率 n_{eff} 为 1.579。因为 $n_{\text{eff}} > n_p$, 聚合物基底的折射率和液晶微滴的折射率不匹配,所以光在薄膜中可形成多重散射^[9]。

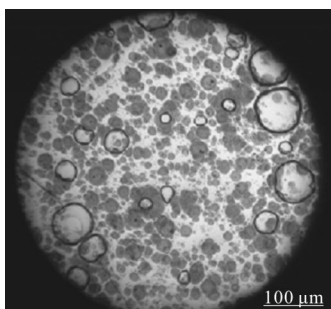


图 2 偏光显微镜照片

Fig.2 Polarizing microscope image

泵浦光的入射方向与样品表面法线方向成 45° 时,同一位置不同时刻随机激光辐射谱如图 3 所示。图 3(a)为掺杂两种激光染料的聚合物分散液晶薄膜器件,可以看出,在 582~607 nm 波段出现离散的、尖锐的随机激光辐射峰,线宽约为 0.3~0.4 nm。与只掺杂一种激光染料的器件进行了比较,图 3(b)为掺杂激光染料 PM597 的聚合物分散液晶薄膜,图 3(c)为掺杂激光染料 DCM 的聚合物分散液晶薄膜。激光染料 PM597 和激光染料 DCM 的荧光峰位置不同,因此图 3(b)中出现随机激光辐射谱的范围为 573~584 nm,线宽约为 0.2~0.3 nm;而图 3(c)中出现随机激光辐射谱的范围为 606~613 nm,线宽约为 0.2~0.3 nm。比较得出,同时混合两种激光染料获得出射激光波段的叠加,实现了较宽波段的随机激光输出。由激光辐射强度随着泵浦能量的变化得出,获得的随机激光具有明显的能量阈值,约为 9 mJ,如图 3(a)左上角小图所示。由光谱图可以看出,不同时刻的随机激光

峰位及强度均有所改变,这是随机激光辐射的显著特点之一。

随机激光辐射峰的出现是由于光的多重散射所形成。当聚合物分散液晶薄膜中液晶微滴密度增大时,由于尺寸较小可忽略表面锚定作用。液晶微滴在聚合物基底中随机分布,这样手性向列相液晶自身形成的螺旋结构畴无序混乱分布,即每个液晶微滴中螺旋轴指向不同,利于光子在液晶微滴间多重散射,光子通过多重散射可能形成一个闭合回路或微

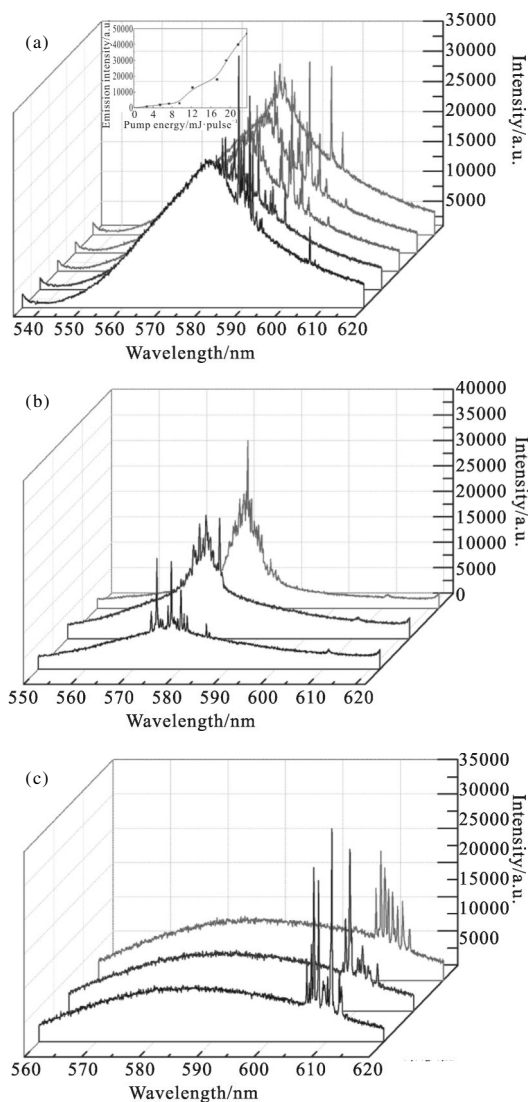


图 3 激光辐射谱(a)掺杂两种激光染料的聚合物分散液晶薄膜; (b)掺杂激光染料 PM597 的聚合物分散液晶薄膜; (c)掺杂激光染料 DCM 的聚合物分散液晶薄膜

Fig.3 Laser radiation spectrum (a) the polymer disperse liquid crystal film of doping two kind of laser dye; (b) dye PM597-doped polymer disperse liquid crystal film; (c) dye DCM-doped polymer disperse liquid crystal film

腔。这些闭合回路类似于一个环形谐振腔^[10]。由激光染料获得增益,不断反馈放大形成共振,这样光子被局域在微腔中,当增益超过损耗时将产生激光辐射^[11]。根据环形腔理论公式 $L=\lambda^2/(n \cdot \Delta\lambda)$, L 为环形腔的长度, λ 为随机激光形成过程中辐射光的光波长, n 为介质折射率, $\Delta\lambda$ 为辐射峰平均波长间隔^[12]。依据上述公式计算实验所测得的随机激光相关数据,计算得出多重散射过程中形成的腔长 L 为 421~458 μm , 远大于液晶微滴的尺寸 20~30 μm , 这说明环形腔在液晶微滴间形成^[13]。光子通过多重散射形成的闭合环形腔决定振荡频率,每个环形腔的频率、位置、发光方向都是不同的。实验观察到的光谱是一部分环形腔共同作用的结果。由于环形腔的随机分布,样品在不同时刻、不同位置获得的激光输出特性,例如辐射峰位置、谱线结构等会发生改变。

3 结 论

利用微胶囊法将激光染料 PM597、激光染料 DCM、向列相液晶、手性剂、聚乙烯醇混合,制备同时掺杂两种激光染料的聚合物分散液晶薄膜器件。利用输出激光 532 nm 的 Nd:YAG 倍频脉冲激光器进行泵浦,在 582~607 nm 波段获得波长范围为 25 nm 的较宽波段的随机激光辐射,阈值能量约为 9 mJ,线宽约为 0.3~0.4 nm。由于激光染料 PM597 和激光染料 DCM 的荧光峰位置不同,因此出射激光波段位置不同,同时混合两种激光染料能够获得出射激光波段的叠加,实现了宽波段的随机激光输出。由于聚合物基体中液晶微滴尺寸较小,液晶螺旋结构畴无序混乱分布,光子在聚合物基体中形成多重散射,光子通过多重散射可能形成一个闭合回路或微腔,这些闭合回路类似于一个环形谐振腔。由激光染料获得增益,不断反馈放大形成共振,这样光子被局域在微腔中,当增益超过损耗时将产生随机激光辐射。

参 考 文 献:

[1] Zhou Libing, Liu Jinsong, Wang Kejia, et al. Research progress of random laser action in liquid crystal[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, 45(9): 16-24. (in Chinese)

周利兵,刘劲松,王可嘉,等. 液晶随机激光辐射的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2008, 45(9): 16-24.

[2] Mormile P, Musto P, Petti L, et al. Electro optical properties of a PDLC based on unsaturated polymer resin [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2000, 70: 249-752.

[3] Liu Y J, Sun X W, Liu J H, et al. A polarization insensitive 2x2 optical switch fabricated liquid crystal-polymer composite [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(4): 041115.

[4] Wiersma D S, Cavalieri S. A temperature-controlled random laser[J]. *Nature*, 2001, 414(6865): 708-709.

[5] Lee C R, Lin S H, Guo C H, et al. All-optically controllable random laser based on a dye-doped polymer-dispersed liquid crystal with nano-sized droplets [J]. *Optics Express*, 2010, 18(3): 2406-2412.

[6] Gardiner D J, Morris S M, Hands P J W, et al. Paintable band-edge liquid crystal lasers [J]. *Optics Express*, 2011, 19(3): 2432-2439.

[7] Hands P J W, Gardiner D J, Morris S M, et al. Band-edge and random lasing in paintable liquid crystal emulsions[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98: 141102.

[8] Li L W, Wang L, Deng L G. Low threshold random lasing in DDPDLCS, DDPDLC @ ZnO nanoparticles and dye solution @ ZnO nanoparticle capillaries [J]. *Laser Physics Letters*, 2014, 11(2): 025201.

[9] Liu Y J, Sun X W, Shu M P, et al. Low-threshold and narrow-linewidth lasing from dye-doped holographic polymer-dispersed liquid crystal transmission gratings [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 061107.

[10] Wang Hong, Liu Jinsong. Recent investigation on random lasers in theories and achievements[J]. *Physics*, 2003, 32(4): 235-241. (in Chinese)
王宏,刘劲松. 随机激光器的理论与研究现状 [J]. *物理*, 2003, 32(4): 235-241.

[11] Liu Y J, Zhang B, Jia Y, et al. Improvement of the diffraction properties in holographic polymer dispersed liquid crystal Bragg gratings [J]. *Optics Communications*, 2003, 218(1-3): 27-32.

[12] Ye L H, Hou C, Lv C G, et al. Tailoring of random lasing characteristics in dye-doped nematic liquid crystals [J]. *Applied Physics B*, 2014, 115: 303-309.

[13] Tosuke N, Ryushi F, Kotaro K. Coherent random laser fluid of nematic liquid crystal emulsions [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 53: 01AE05.