

# Угловые зависимости люминесценции и плотности фотонных состояний в хиральном жидком кристалле

Б.А.Уманский, Л.М.Блинов, С.П.Палто

*В широком (до 60°) интервале углов по отношению к направлению оси спиральной структуры хирального жидкого кристалла, допированного лазерным красителем, исследованы спектры его люминесценции. С этой целью использовалась полуквадратическая кварцевая призма, позволяющая наблюдать движение и эволюцию фотонной стоп-зоны по мере изменения угла. Из экспериментальных спектров и с помощью численного моделирования рассчитаны спектры плотности фотонных состояний такого кристалла в поляризованном и неполяризованном свете, характеризующие его структуру как хирального одномерного фотонного кристалла.*

**Ключевые слова:** люминесценция, фотоника, хиральные жидкие кристаллы.

## 1. Введение

Хиральные жидкие кристаллы (ХЖК) обладают уникальными оптическими свойствами [1,2] и находят все большее применение в дисплейных элементах, фотонных структурах и микролазерах [3]. Частоту и поляризацию излучения лазеров на ХЖК можно легко изменять, меняя состав материала, а также с помощью внешних воздействий, например температурного, или путем приложения механического напряжения либо электрического поля [4]. Спиральная периодическая структура ХЖК вызывает большой интерес к этим материалам и в области теоретических исследований плотности фотонных состояний (ПФС), ответственной за спектральные характеристики усиления и генерации света [5]. В этой связи спектральные исследования люминесценции ХЖК весьма актуальны, поскольку обеспечивают прямой путь к расчету этой плотности [6, 7].

Одной из важных задач, относящихся к проблеме ПФС в ХЖК, является экспериментальное исследование их оптических свойств не только в направлении оси  $z$  холестерической спирали, но и под углами к этому направлению. Детальные измерения спектров отражения под разными углами к оси  $z$  выполнены в работе [8], а совсем недавно наблюдалась лазерная генерация под большими углами к оси холестерической спирали [9, 10]. Однако для количественной оценки ПФС в широком диапазоне углов нужна люминесценция без усиления, что требует специальной экспериментальной процедуры. Именно эта задача решается в настоящей работе.

## 2. Методика эксперимента

Основу хирального материала, исследуемого в работе, составляла хорошо известная нематическая смесь E7

Б.А.Уманский, Л.М.Блинов, С.П.Палто. Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Россия, 119333 Москва, Ленинский просп., 59; e-mail: umanskii@yahoo.com, palto@hotmail.ru

Поступила в редакцию 13 июля 2013 г., после доработки – 31 июля 2013 г.

Табл.1. Значения коэффициентов преломления E7 при определенных длинах волн.

Коэффициенты	$\lambda$ (нм)			
	436	509	577	644
$n_o$	1.544	1.5311	1.523	1.5175
$n_e$	1.821	1.7737	1.75	1.7354
$\langle n \rangle$	1.6825	1.6524	1.6365	1.6264

(Merck) с коэффициентами преломления для обыкновенного ( $n_o$ ) и необыкновенного ( $n_e$ ) лучей, приведенными в табл.1 (эти значения были необходимы для моделирования спектров пропускания образцов при разных углах падения света на исследуемую структуру). В смесь E7 вносились хиральная добавка (гексилсорбит) в весовой концентрации 3.68%, что обеспечивало шаг спирали  $P_0 = 0.527$  мкм и положение стоп-зоны хиральной смеси в интервале длин волн 800–920 нм при пропускании света вдоль оси спирали (рис.1, кривая 1). На краях стоп-зоны видны осцилляции пропускания, так называемые краевые моды [11], указывающие на хорошую степень ориентированности ХЖК. В хиральную смесь вводился лазерный краситель ди-метиламино-нитростильбен (ДМАНС) в концентрации 0.7%. Его спектр поглощения в диапазоне 370–560 нм позволял использовать для возбуждения

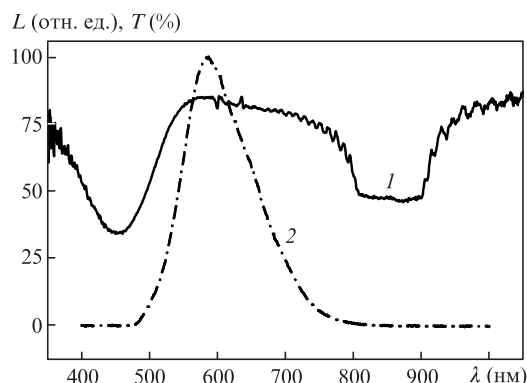


Рис.1. Спектры пропускания  $T$  (1) и люминесценции  $L$  (2) слоя хиральной смеси толщиной 13 мкм.

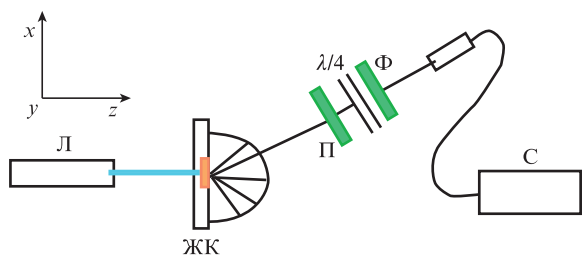


Рис.2. Схема экспериментальной установки (вид сверху): Л – лазер; ЖК – жидкокристаллическая ячейка; С – спектрометр; П – поляризатор; Ф – фильтр;  $\lambda/4$  – четвертьволновая пластинка.

люминесценции лазерные диоды с длинами волн 405 и 532 нм. В то же время спектр люминесценции красителя ДМАНС в интервале 480–800 нм (кривая 2) можно было наблюдать под большими углами к оси спирали в области стоп-зоны, сильно смещающейся в коротковолновую сторону по мере увеличения угла наблюдения.

Хиральная смесь с красителем втягивалась капиллярными силами в зазор ячейки, образованной плоским стеклом и кварцевой полуцилиндрической призмой. Внутренние поверхности стекла и кварца были покрыты полиимидными слоями и натерты тканью для получения однородной ориентации длинных молекулярных осей (директора) ХЖК на поверхностях вдоль направления оси  $x$  и ориентации оси спирали в объеме вдоль оси  $z$  (рис.2). Зазор фиксировался тефлоновыми прокладками, которые и определяли толщину слоя жидкого кристалла, равную для двух исследованных образцов 21 и 13 мкм. Излучение красителя возбуждалось тонким пучком излучения лазерного диода мощностью 20–50 мВт в направлении оси  $z$ . Спектрометр (Avantes-2048) регистрировал спектр люминесценции через оптоволоконный кабель, который был зафиксирован на платформе со шкалой, поворачивающейся в плоскости  $xu$  вместе с фильтром, поляризатором и четвертьволновой пластинкой  $\lambda/4$  (см. рис.2). Установка позволяла поворачивать зрачок световода на угол  $\alpha \leq 72^\circ$ , обеспечивая максимальный внутренний угол в ХЖК  $\beta \leq 58^\circ$  в соответствии с законом Снеллиуса  $\sin \alpha = \langle n \rangle / n_q \sin \beta$  при показателях преломления  $n_q = 1.458$  для кварцевой призмы и  $\langle n \rangle = 1.636$  для ХЖК в спектральной области люминесценции (см. табл.1).

### 3. Измерение люминесценции

Прежде всего определим положения краев стоп-зоны в спектрах люминесценции в зависимости от внешнего угла  $\alpha$  и сопоставим их с положениями стоп-зон в спектрах пропускания, которые легко моделируются с использованием параметров ХЖК (рис.3). Моделирование выполнялось с помощью алгоритма, разработанного ранее на основе точного решения уравнений Максвелла для слоистых сред с использованием  $4 \times 4$  матриц Берремана [12, 13]. Матрица Берремана позволяет находить пропускание и отражение световых волн в среде с непрерывно меняющимися параметрами в случае произвольного угла падения света и с учетом интерференции при многократных отражениях. В работе [12] этот алгоритм описан очень подробно, с использованием в качестве примеров нескольких жидких кристаллов. Представленные на рис.3 экспериментальные данные о положении длинноволнового ( $\lambda_c$ ) и коротковолнового ( $\lambda_o$ ) краев стоп-зоны получены из спектров круговой правополяризованной люминесценции.

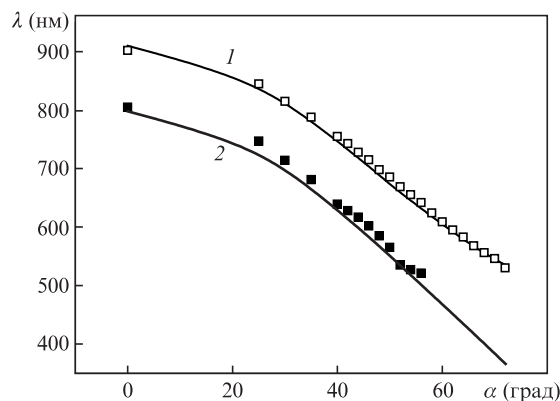


Рис.3. Спектральное положение краев стоп-зоны в зависимости от угла наблюдения. Экспериментальные данные (квадраты) и расчетные кривые (сплошные линии) соответствуют спектральным положениям длинноволнового (1) и коротковолнового (2) краев стоп-зоны.

Расчетные зависимости получены при моделировании пропускания света (тоже круговой правополяризованной компоненты) с использованием зависимости коэффициентов преломления от длины волны (в соответствии с табл.1), а также шага спирали  $P_0 = 0.5259$  мкм и толщины слоя ХЖК  $d = 21$  мкм (40 витков спирали). При этом предполагается, что ХЖК находится в среде со средним для него коэффициентом преломления  $\langle n \rangle = 1.626$ , что исключает нежелательные отражения от границ слоя. Следует отметить хорошее согласие экспериментальных данных с численным расчетом пропускания.

На рис.4,а приведена типичная зависимость спектра люминесценции круговой правополяризованной компонента

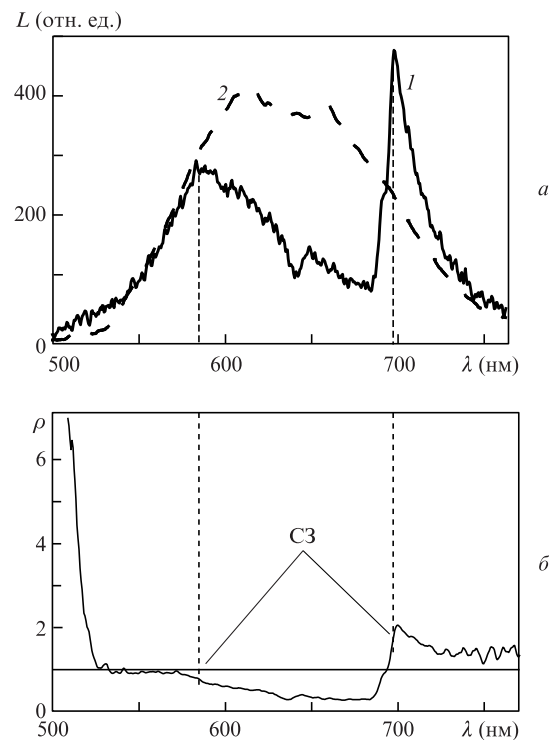


Рис.4. Спектр люминесценции ХЖК круговой правополяризованной компоненты, измеренный под углом  $\alpha = 48^\circ$  (1) и при  $\alpha = 0$  (2) (а), и спектр ПФС  $\rho$  к при  $\alpha = 48^\circ$  в единицах  $\langle n \rangle / c_0$ . Ширина стоп-зоны (СЗ) обозначена вертикальными штриховыми линиями (б).

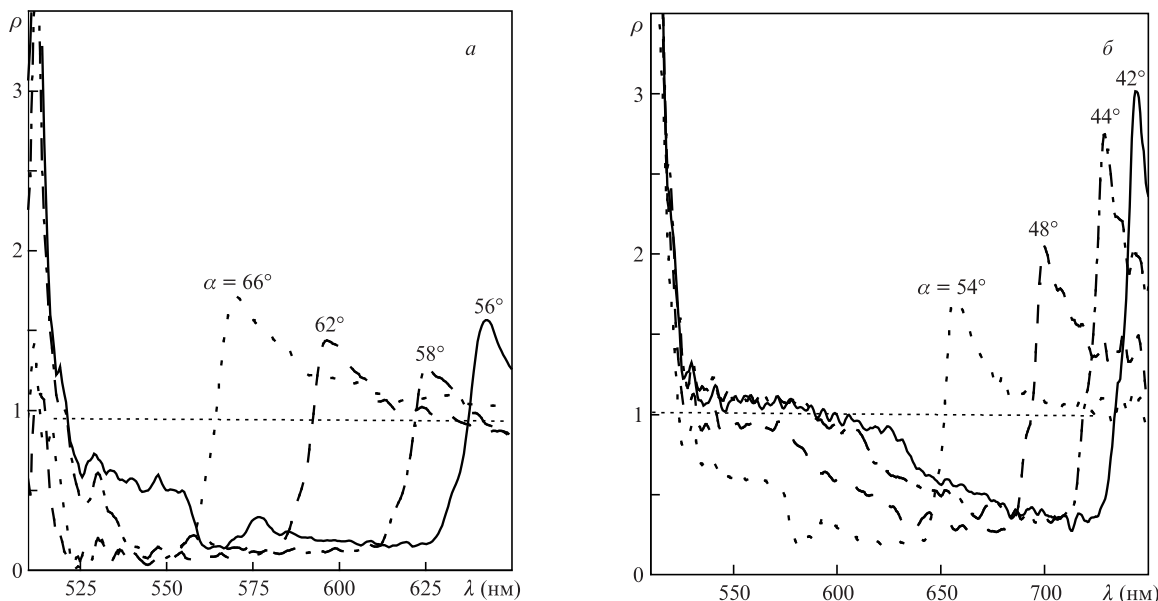


Рис.5. Спектры плотностей состояний  $\rho$  для света с правой круговой поляризацией и внешних углов отклонения пучка люминесценции от оси холестерической спирали  $\alpha = 56\text{--}66^\circ$  (а) и  $\alpha = 42\text{--}54^\circ$  (б).

ты в области стоп-зоны, измеренная под внешним углом  $\alpha = 48^\circ$  (сплошная кривая). Хорошо виден характерный провал в центре зоны, соответствующий некоторому вкладу круговой левополяризованной компоненты, подробно обсуждавшийся ранее в связи с измерениями спектров отражения [8]. Кривая 2 соответствует спектру люминесценции круговой правополяризованной компоненты под нулевым углом, когда стоп-зона находится за пределами этого спектра (см. рис.1). Заметим, что форма этой кривой практически не отличается от формы спектра красителя ДМАНС в нематическом (без закрутки) жидком кристалле E7. Поэтому кривую 2 можно использовать для нормировки спектра люминесценции и расчета спектра ПФС. Именно отношение численных значений спектров 1 и 2 дает кривую для плотности  $\rho$ , показанную на рис.4,б, причем  $\rho = 1$  на оси ординат соответствует люминесценции однородного слоя виртуального ХЖК без спирали. Чтобы получить абсолютные значения  $\rho$  достаточно умножить значения, приведенные на оси ординат, на величину  $\langle n \rangle / c_0 = 5.417 \times 10^{-9} \text{ c/м}$ , где  $\langle n \rangle = 1.625$ , а  $c_0$  – скорость света в вакууме [6, 7].

#### 4. Угловые зависимости спектров $\rho$ и обсуждение результатов

Для экономии места на рис.5 приведены основные результаты измерений спектров ПФС образца толщиной 21 мкм только для круговой правополяризованной компоненты, где в области стоп-зоны  $\rho \sim 0$ . Хотя для неполяризованного света зависимости не приведены, отметим, что при малых углах ( $\alpha = 30\text{--}59^\circ$ ) дно стоп-зоны находится вблизи  $\rho = 0.5$ , но с увеличением угла возникают провалы, связанные с пропусканием света левой круговой поляризации и достигающие  $\sim 0.2$  при  $\alpha = 62^\circ$ .

Максимальные значения  $\rho$  для неполяризованного света показаны на рис.6 (кривая 2) вместе с максимумами для круговой правополяризованной компоненты (кривая 1), соответствующими приведенным на рис.5. На рис.6 четко прослеживается тенденция к уменьшению максимального значения плотности состояний с увеличением

угла  $\alpha$ . Экспериментальные исследования поляризованной люминесценции вдоль оси спирали ( $\alpha = 0$ ) дают  $\rho_{\text{max}} \sim 5$  [6] при почти той же толщине ячейки ( $d = 22 \text{ мкм}$ ), что и в нашем случае. Экстраполируя кривые на рис 6 к  $\alpha = 0$ , мы получаем  $\rho_{\text{max}} \sim 5\text{--}6$  в диапазоне углов  $0\text{--}20^\circ$ . Отметим, что прямой расчет плотности состояний вдоль оси идеальной спирали (без потерь на поглощение и рассеяние света) с использованием комплексного коэффициента пропускания [14] дает при  $\alpha = 0$  и  $d = 20 \text{ мкм}$   $\rho \sim 20$ . Наблюдаемое значительное расхождение экспериментальных и теоретических данных обусловлено различными потерями и особенно доменным характером структуры ХЖК, возникающим при изготовлении ячейки.

Остается вопрос: почему с увеличением угла выхода люминесценции уменьшается ПФС? Насколько нам известно, пока нет теории расчета таких спектров, кроме случая, когда свет распространяется в ХЖК вдоль оси спирали [6, 14]. Поэтому мы приведем простую оценку угловых зависимостей  $\rho$  с использованием подхода, предложенного в работе [15] и основанного на соотношении неопределенности,  $\Delta\omega\Delta t \approx 2$ , связывающего ширину  $\Delta\omega$  частотных краевых мод лоренцевой формы с временем  $\Delta t$

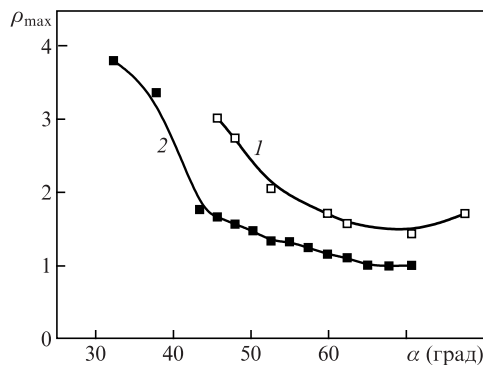


Рис.6. Угловые зависимости максимальных значений плотности состояний  $\rho_{\text{max}}$  для правополяризованного (1) и неполяризованного (2) света.

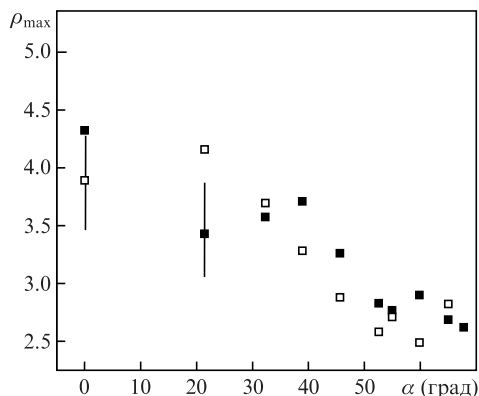


Рис.7. Угловые зависимости максимума плотности состояний  $\rho_{\max}$  для право- (черные квадраты) и лево- (светлые квадраты) циркулярно поляризованного света, полученные моделированием соответствующих спектров пропускания.

пребывания этих мод в резонаторе. Зная спектральную ширину мод  $\Delta\lambda$  в объеме ХЖК, получаем

$$\Delta\omega = 2\pi c_0 \Delta\lambda / \langle n \rangle \lambda^2, \quad (1)$$

а также

$$\rho = \frac{\partial k(\omega)}{\partial \omega} = \frac{1}{v_g} = \frac{\tau}{d} = \frac{2}{d\Delta\omega}. \quad (2)$$

Здесь  $k$  и  $v_g$  – волновой вектор и групповая скорость света в слое ХЖК. Справедливость этого подхода была проверена сравнением значений  $\rho$ , найденных по приведенной формуле для угла  $\alpha = 0$ , и расчетом с помощью комплексного пропускания для того же нулевого угла [14]. Кроме того, поскольку, в отличие от эксперимента, краевые моды хорошо видны при моделировании угловых зависимостей спектров пропускания, их спектральную ширину  $\Delta\lambda$ , примерно равную промежуткам между модами, можно оценить по числу мод  $N$  на определенном интервале  $\Delta\lambda$ , например  $\Delta\lambda \sim 20$  нм. Угловая зависимость  $\rho = \lambda^2 / (\pi d \Delta\lambda)$  в единицах  $c_0 / \langle n \rangle$ , найденная с помощью такого простого расчета (рис.7), качественно соответствует рис.6. В результате обоих подходов оказалось, что ширины спектральных полос слабо уменьшаются с увеличением угла выхода люминесценции, но это не приводит к увеличению ПФС из-за более сильного снижения фактора  $\lambda^2$ .

## 5. Заключение

В настоящей работе решалась одна из важных задач, относящихся к проблеме плотности фотонных состояний в ХЖК, а именно осуществлялось экспериментальное исследование пропускания и люминесценции света не только в направлении оси холестерической спирали, но и под большими углами к этому направлению. Исследуемый ХЖК состоял из стандартной нематической смеси E7 с хиральной добавкой и лазерным красителем. В этой смеси отчетливо проявляется фотонная стоп-зона, смещающаяся в сторону коротких длин волн с увеличением угла выхода люминесценции вплоть до  $60^\circ$  в объеме жидкого кристалла, т.е. примерно на  $70^\circ$  при повороте детектора излучения. Для этого использовалась полцилиндрическая кварцевая призма. Из экспериментальных спектров и с помощью численного моделирования рассчитаны спектры плотности фотонных состояний в поляризованном и неполяризованном свете, характеризующие структуру ХЖК как хирального одномерного фотонного кристалла.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований ОФН РАН и гранта РФФИ № 11-02-00899-а.

1. Беляков В.А., Сонин А.С. *Оптика холестерических жидких кристаллов* (М.: Наука, 1982).
2. Блинов Л.М. *Жидкие кристаллы: структура и свойства* (М.: ЛИБРОКОМ, 2012).
3. Палто С.П., Блинов Л.М., Барник М.И., Лазарев В.В., Уманский Б.А., Штыков Н.М. *Кристаллография*, **56**, 667 (2011).
4. *Liquid Crystal Microlasers*. Ed. by L.M.Blinov, R.Bartolino (Kerala, India: Transworld Research Network, 2010).
5. Kopp V.I., Zhang Z.-Q., Genack A.Z. *Progr. Quantum Electron.*, **27**, 369 (2003).
6. Schmidtke J., Stille W. *Eur. Phys. J.*, **B31**, 179 (2003).
7. D'Aguzzo G., Mattiucci N., Scalora M., Bloemer M.J., Zheltikov A.M. *Phys. Rev. E*, **70**, 016612 (2004).
8. Takezoe H., Ouchi Y., Hara M., Fukuda A., Kuze E. *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**, 1080 (1983).
9. Lee C.-R., Lin S.-H., Yeh H.-C., Ji T.-D., Lin K.-L., Mo T.-S., Kuo C.-T., Lo K.-Y., et al. *Opt. Express*, **17**, 12810 (2009).
10. Palto S.P., Shtykov N.M., Umanckii B.A., Barnik M.I. *J. Appl. Phys.*, **112**, 013105 (2012).
11. Беляков В.А., Семенов С.В. *ЖЭТФ*, **136**, 687 (2009).
12. Палто С.П. *ЖЭТФ*, **119**, 638 (2001).
13. Блинов Л.М., Палто С.П. *Квантовая электроника*, **43**, 841 (2013).
14. Блинов Л.М. *Письма в ЖЭТФ*, **90**, 184 (2009).
15. Palto S.P., in *Liquid Crystal Microlasers*. Ed. by L.M.Blinov, R Bartolino (Kerala, India: Transworld Research Network, 2010, pp 141–163).