ЖЭТФ, 2025, том 167, вып. 1, стр. 141–147 © 2025

РЕЗОНАНСНЫЕ ВОЛНОВОДНЫЕ ПОТЕРИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СЛОЕ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА, ОГРАНИЧЕННОГО ITO-ЭЛЕКТРОДАМИ

С. П. Палто**, Д. О. Рыбаков, А. Р. Гейвандов, И. В. Касьянова

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова,
Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт»
119333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 августа 2024 г.,
после переработки 5 сентября 2024 г.
Принята к публикации 5 сентября 2024 г.

В планарно-ориентированном слое нематического жидкого кристалла (ЖК) с люминесцентным красителем исследованы спектры люминесценции, возникающей при лазерном возбуждении молекул красителя и распространяющейся в волноводном режиме. Показано, что наличие ITO-электродов, ограничивающих слой ЖК, приводит к существенным резонансным потерям энергии излучения. Эти потери объясняются фазовым синхронизмом между волноводными модами в слое ЖК и ITO-электродах. Спектральное положение максимумов потерь зависит от состояния поляризации света, а их интенсивность растет с уменьшением толщины слоя ЖК. Показано, что использование ориентирующих ЖК-слоев на основе фторированных полимеров с низким показателем преломления, нанесенных на ITO-электроды, позволяет существенно подавить резонансные потери излучения.

DOI: 10.31857/S0044451025010122

1. ВВЕДЕНИЕ

Наряду с широким применением жидких кристаллов (ЖК) в информационных дисплейных технологиях, в последнее время огромный интерес вызывает использование ЖК в различных фотонных устройствах. В частности, допированные лазерными красителями ЖК могут быть использованы как для изучения фотонных свойств ЖК [1, 2], так и в качестве активной среды для микролазерных систем [3–7]. Особое место среди последних занимают микролазеры, работающие в волноводном режиме генерации света [8–12]. Однако, вместе с множеством преимуществ волноводного режима лазерной генерации, для этого режима характерны и недостатки. Например, для управления слоем ЖК, с целью создания пространственно-периодической модуляции показателя преломления и соответственно распределенной обратной связи, необходимы управляющие электроды, ограничивающие слой ЖК. В ЖК-устройствах широко применяются прозрачные электроды на основе сплава окиси олова и индия (ITO). В последнем случае с неизбежностью возникает проблема, связанная с минимизацией потерь световой энергии в электродах при распространении излучения в волноводном режиме.

В работе [13] методом численного FDTD-моделирования было показано, что распространение излучения в волноводном режиме в ориентированных слоях ЖК, ограниченных прозрачными ITO-электродами, характеризуется сильными резонансными потерями. Эти потери возникают в определенных спектральных диапазонах волн из-за фазосинхронной перекачки энергии излучения из жидкокристаллического слоя в тонкие электродные слои. В настоящей работе предпринята попытка экспериментального наблюдения предсказанных в [13] резонансных потерь, методом возбуждения люминесценции в слое ЖК и регистрации спектра этой люминесценции на выходе жидкокристаллического волновода, образованного самим ЖК-слоем и ограничивающими его слоями, включая ITO. Также изучается возможность уменьшения потерь введением между ITO-электродами и слоем ЖК ориентирующих слоев с низким показателем преломления, как это было рекомендовано в [13].

* E-mail: serguei.palto@gmail.com

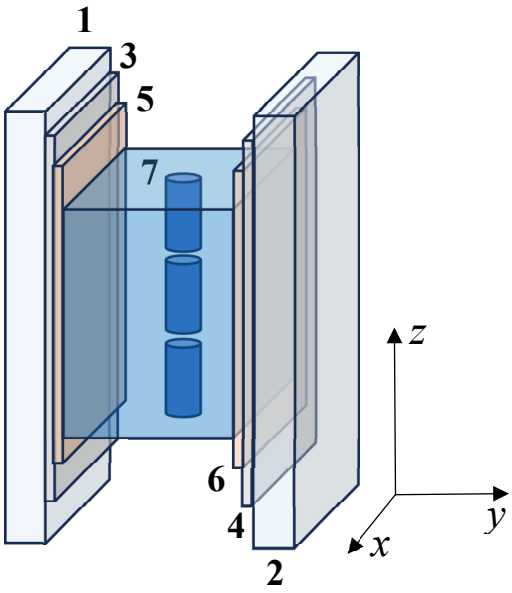

Рис. 1. Схематическое изображение слоистой структуры ЖК-ячейки. *1, 2* — стеклянные подложки; *3, 4* — слои ITO-электродов; *5, 6* — полимерные ориентирующие слои, натертые в направлении z; *7* — слой ЖК (E7) с красителем DCM (оси цилиндров указывают направление директора ЖК)

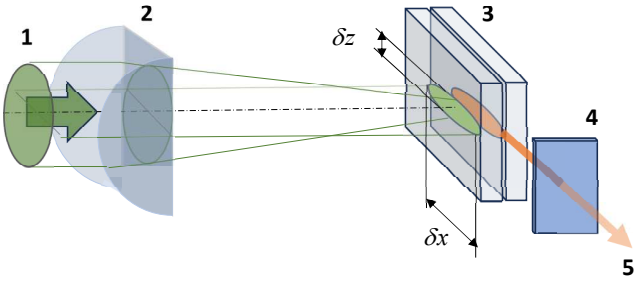

Рис. 2. Схема возбуждения люминесценции в слое ЖК, *1* — лазерный пучок ($\lambda = 532.8$ нм, $\tau = 10$ нс); *2* — цилиндрическая линза (фокусное расстояние 100 мм, характерные размеры области фокусировки $\delta z = 0.1$ мм; $\delta x = 3$ мм); *3* — жидкокристаллическая ячейка; *4* — набор оптических фильтров и поляризатор; *5* — излучение, регистрируемое оптоволоконным спектрометром

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Схема экспериментальной ЖК-ячейки с ITO-электродами показана на рис. 1. Ячейка состоит из двух стеклянных подложек *1, 2*, на внутренние стороны которых нанесены прозрачные ITO-электроды *3, 4*. Нами использованы промышленные стекла для дисплейных технологий с измеренной нами толщиной ITO-электродов 150 ± 10 нм. Для планарной ориентации нематического ЖК (E7, Merck) на поверхность ITO наносились тонкие полимерные пленки *5, 6*, которые механически натирались мягкой тканью вдоль оси z, определяющей направление легкой оси и соответственно направление оптической оси в слое ЖК. Для тонких ориентирующих пленок мы использовали два типа полимеров: а) полиимид (PI) с показателем преломления 1.65 (лак АД9103, НПО Пластик); б) фторированный полимер с показателем преломления 1.42 (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида Ф42-В). Толщина жидкокристаллического слоя, тип ориентирующей пленки и наличие ITO-электродов варьировались в зависимости от номера образца (см. таблицу).

Как видно из таблицы, образец №1 не содержит ITO-электродов. Эта ЖК-ячейка использовалась нами в качестве референсного образца для визуализации в оптических спектрах излучения изменений, связанных с наличием ITO-электродов.

Выбор жидкого кристалла E7 обусловлен высокой степенью изученности данного материала и известностью многочисленных физических параметров. Например, спектральные зависимости показателя преломления, которые очень важны для наших исследований, известны в широком спектральном диапазоне [14], что позволило нам построить реалистичную модель резонансных потерь в слое E7 между ITO-электродами в работе [13]. Для придания слою ЖК люминесцирующих свойств использовался известный лазерный краситель DCM (4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran, Sigma Aldrich, 0.6 вес.%). Данный краситель характеризуется интенсивной люминесценцией в диапазоне длин волн 570–650 нм и широко используется для получения лазерного эффекта в том числе и в различных ЖК-системах.

Схема возбуждения и регистрации люминесценции показана на рис. 2. Возбуждение люминесценции в слое ЖК осуществлялось с использованием излучения *1* от неодимового лазера, работающего в режиме модулированной добротности на длине волны $\lambda = 532.8$ нм при длительности импульса 10 нс. Энергия импульса составляла примерно 80 мкДж. Лазерное излучение было линейно поляризованным в направлении z (вдоль директора ЖК), что обеспечивает максимальную эффективность люминесценции [11]. Лазерный пучок фокусировался на слой ЖК в ячейке *3* цилиндрической линзой *2* в уз-

Таблица. Исследованные образцы и их параметры

№ образца	Толщина слоя ЖК, мкм	Тип образца	Толщина ориентирующей пленки, нм	Наличие ITO
1	6.7 ± 0.2	PI	20 ± 10	Нет
2	6.8 ± 0.2	PI	20 ± 10	Да
3	2.4 ± 0.2	PI	20 ± 10	Да
4	12 ± 0.2	PI	20 ± 10	Да
5	6.3 ± 0.2	Ф42-В	350 ± 20	Да

кую полоску шириной $\delta z = 0.1$ мм и протяженностью $\delta x = 3$ мм в направлении x волноводного распространения люминесценции *5*. Положение x_0 центра сфокусированной области, измеряемое от торца ЖК-ячейки, варьировалось от 1.5 до 2.5 мм.

Люминесценция с торца ЖК-слоя регистрировалась оптоволоконным спектрометром Avantes Avaspec 2048. Для исключения регистрации излучения, вытекающего в подложки, торцы последних покрывались слоем светонепроницаемого (черного) красителя и использовалась маска со щелью. Для регистрации поляризационных спектров перед линзой оптоволоконного кабеля спектрометра устанавливался поляризатор *4*, что позволяло регистрировать спектры TE- (направление колебаний электрического вектора вдоль оси z и директора ЖК (рис. 1) и TM-поляризованного излучения (направление колебаний электрического вектора в плоскости xy). Кроме того, для ослабления как рассеянного лазерного излучения, так и люминесценции, в случае необходимости использовались стеклянные оптические фильтры, которые, как и поляризатор, устанавливались перед входной линзой оптоволоконного кабеля спектрометра.

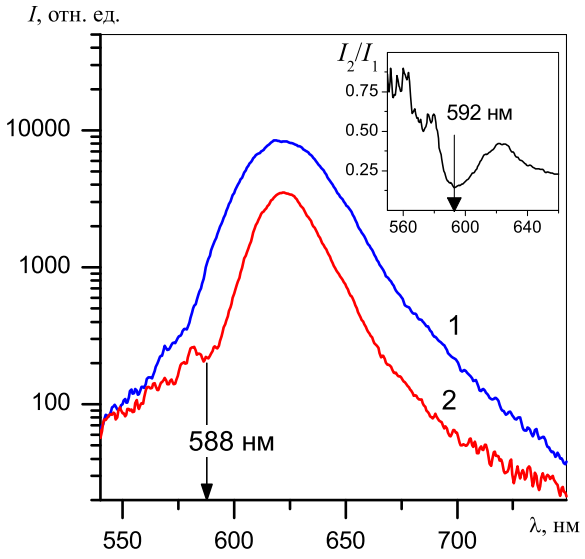

Рис. 3. Спектры люминесценции на выходе торца ЖК-ячейки (см. рис. 2) после распространения излучения в слое ЖК в волноводном режиме. Протяженность области накачки, определяющей длину, на которой распространяется излучение, $\delta x = 3$ мм, расстояние от центра накачки до края ЖК-ячейки $x_0 = 1.5$ мм. Кривая *1* — спектр образца № 1 (ITO-электроды отсутствуют); кривая *2* — спектр образца № 2 (имеются ITO-электроды толщиной 150 нм). На вставке показано отношение спектра образца № 2 к спектру образца № 1

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 показаны спектры неполяризованной люминесценции для референсного образца № 1 (см. таблицу) без ITO-электродов (кривая *1*) и образца № 2 (кривая *2*), полученные при одинаковых энергиях (около 80 мкДж) импульса лазерного возбуждения. Обращаем внимание, что здесь и ниже интенсивность люминесценции показана в логарифмическом масштабе. Как видно, интенсивность люминесценции в случае образца № 2 с ITO-электродами существенно ниже интенсивности люминесценции, зарегистрированной для референсного образца № 1. В спектре (кривая *2*) можно также видеть характерный провал на длине волны 588 нм, который отсутствует в образце без ITO. Если взять отношение спектра *2* к спектру *1*, то получим спектральную зависимость относительных потерь I_2/I_1 в образце № 2 по отношению к образцу № 1 (вставка на рис. 3).

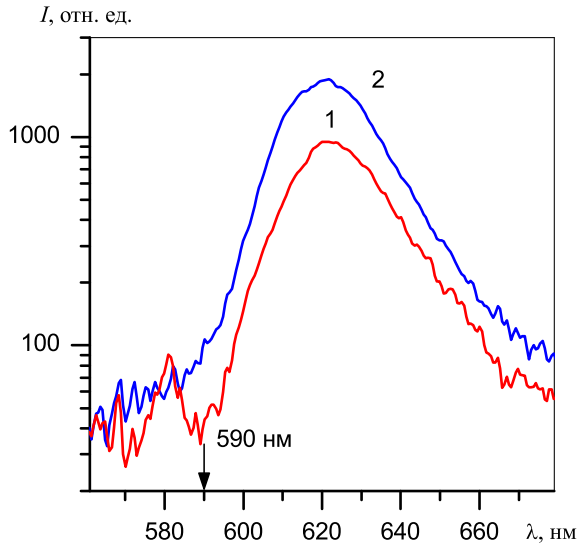

Рис. 4. Поляризационные спектры люминесценции, измеренные для образца № 1, где *1* — TE-поляризация; *2* — TM-поляризация. Расстояние от центра накачки до края ЖК-ячейки $x_0 = 1.5$ мм

Видно, что относительные потери, связанные с наличием ITO-электродов, характеризуются спектральной полосой с максимумом поглощения на длине волны 592 нм. Интенсивность люминесценции на данной длине волны для образца № 2 примерно в 8 раз меньше, чем для образца № 1. Наблюдается также рост потерь на длинах волн более 625 нм. К сожалению, эту более длинноволновую полосу трудно зарегистрировать во всем диапазоне с хорошей точностью из-за очень низкой интенсивности люминесценции на длинах волн более 650 нм.

Согласно численным расчетам в работе [13] для планарно-ориентированного жидкокристаллического слоя E7, ограниченного ITO-электродами толщиной 170 нм, в спектральном диапазоне 550–900 нм существует две резонансные полосы с максимальными потерями на длинах волн $\lambda_1 = 570$ нм и $\lambda_2 = 705$ нм соответственно для TE- и TM-поляризованного света. Спектральное положение этих потерь не зависит от толщины слоя ЖК. Однако, согласно [13], изменение толщины слоя ITO, а также наличие полиимидной пленки могут сдвигать спектральное положение резонансных полос. Принимая во внимание экспериментальную ошибку, связанную с измерением толщины слоя ITO, а также наличие в экспериментальном образце № 2 тонкой ориентирующей полиимидной пленки, мы отождествляем наблюдаемый максимум потерь на длине 592 нм с рассчитанной в [13] резонансной полосой на длине волны $\lambda_1 = 570$ нм для TE-поляризованной моды. Аналогично, увеличивающиеся потери с увеличением длины волны более 625 нм (вставка на рис. 3) объясняются рассчитанной резонансной полосой на длине волны $\lambda_2 = 705$ нм для TM-поляризованного света. Спектральные данные на рис. 4, где показаны поляризационные спектры люминесценции, подтверждают сделанный вывод. Провал в интенсивности люминесценции на длине волны 588 нм характерен лишь для TE-поляризованной моды (кривая *1* на рис. 4). С ростом длины волны выше 625 нм интенсивность TM-поляризованной люминесценции, показанная кривой *2*, убывает быстрее, чем интенсивность TE-моды (кривая *1*). Таким образом, наблюдаемые длинноволновые потери также согласуются с численной моделью в [13].

Согласно аналитической модели тонкого ITO-слоя с показателем преломления n_1 между стеклянной подложкой (показатель преломления n_0) и жидкокристаллическим слоем n_2, длины волн для максимумов резонансных потерь определяются следующими соотношениями [13]:

$$\lambda_{m,TE,TM} = \frac{2d_{ITO}n_2}{m - \dfrac{\delta\phi_{TE,TM}}{2\pi}} \times \times \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_{2,TE,TM}}\right)^2 - 1}, \quad (1)$$

где индексы TE, TM относятся к TE- и TM-поляризованному свету соответственно; m — натуральное число. Для поляризованного света дополнительные набеги фаз $\delta\phi$ в (1), связанные с двойным отражением волн в ITO-слое от границы контакта ITO со стеклянной подложкой и ЖК-слоем, определяются для TE- и TM-поляризованного света следующими соотношениями:

$$\delta\phi_{TE} = -2\left[\operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{\sin^2(\theta_{1,TE}) - \left(\frac{n_0}{n_1}\right)^2}}{\cos(\theta_{1,TE})}\right) + \operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{\sin^2(\theta_{1,TE}) - \left(\frac{n_{2,TE}}{n_1}\right)^2}}{\cos(\theta_{1,TE})}\right)\right],$$

$$\delta\phi_{TM} = 2\pi - 2\left[\operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{\sin^2(\theta_{1,TM}) - \left(\frac{n_0}{n_1}\right)^2}}{\left(\frac{n_0}{n_1}\right)^2\cos(\theta_{1,TM})}\right) + \right.$$
$$\left. + \operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{\sin^2(\theta_{1,TM}) - \left(\frac{n_{2,TM}}{n_1}\right)^2}}{\left(\frac{n_{2,TM}}{n_1}\right)^2\cos(\theta_{1,TM})}\right)\right].$$

Здесь также важно учитывать спектральную дисперсию показателей преломления: $n_0 \equiv n_0(\lambda)$ — показатель преломления стеклянной подложки, $n_1 \equiv n_1(\lambda)$ — показатель преломления ITO, $n_{2,TE,TM} \equiv n_{2,TE,TM}(\lambda)$ — зависящий от состояния поляризации показатель преломления ЖК (для планарно ориентированного ЖК $n_{2,TE} = n_\parallel$, $n_{2,TM} = n_\perp$), θ_1 — угол между нормалью к слоям и волновым вектором волны в ITO-слое (если речь идет о перекачке планарно распространяющейся моды из ЖК-слоя в ITO, то $\sin\theta_1 = n_1/n_{2,TE,TM}$).

Как следует из (1), реальные решения существуют лишь при условии $n_1 \geq n_2$. Для ITO имеет место сильная спектральная дисперсия показателя преломления [13], поэтому соответствующие решения существуют лишь в определенных спектральных диапазонах, которые различаются для TE- и TM-поляризованного света из-за оптической анизотропии ЖК и, соответственно, требований

$$n_1 \geq n_{2,TE}, \quad n_1 \geq n_{2,TM}.$$

Как показано в [13], в случае планарной ориентации ЖК, для TM-поляризованного света существуют лишь два решения: $\lambda_m \cong 720$ нм для $m = 1$ и $\lambda_m \cong 440$ нм для $m = 2$. Поскольку спектр люминесценции ограничен диапазоном примерно 550–700 нм, мы можем наблюдать лишь коротковолновый край поглощения для TM-моды с $m = 1$, который, как мы полагаем, хорошо виден на длинах волн более 625 нм (вставка на рис. 3). Для TE-поляризации соответствующий пик потерь оказывается на длине волны 570 нм, который, с учетом погрешностей и некоторых различий между нашим экспериментом и моделью, очень близок к наблюдаемому на длине волны 592 нм (см. вставку на рис. 3). В эксперименте, как и в модели, этот пик потерь наблюдается исключительно для TE-поляризованного света (рис. 4).

Модель в [13] предсказывает сильный рост потерь с уменьшением толщины ЖК-слоя. Это подтвердилось и в эксперименте (рис. 5). В данном случае кривая *1* получена для образца №3 (см. таблицу), где толщина ЖК-слоя $d = 2.4$ мкм, а кривая *2* — для толщины $d = 12$ мкм. Обе кривые получены для неполяризованного света, поэтому можно видеть как потери с максимумом на длине волны

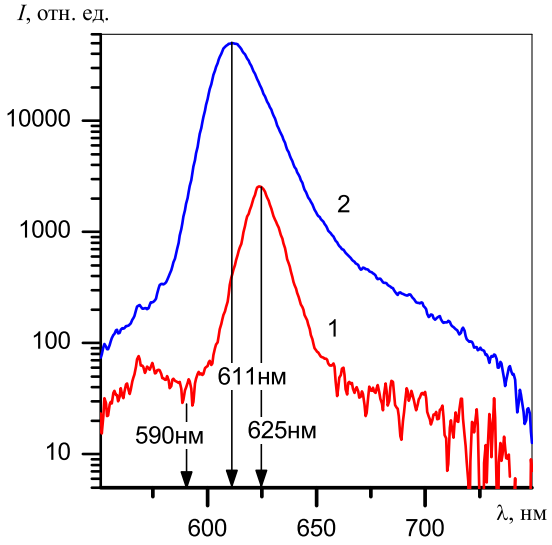

Рис. 5. Спектры неполяризованной люминесценции для образца №3 (кривая *1*, $d = 2.4$ мкм) и для образца №4 (кривая *2*, $d = 12$ мкм). Расстояние от центра накачки до края ЖК-ячейки $x_0 = 2.5$ мм

592 нм, так и начало резкого уменьшения люминесценции на длинах волн выше 625 нм, что связывается нами с существованием более длинноволновой полосы потерь с максимумом на длине волны более 700 нм. Из сравнения интенсивностей люминесценции на длине волны 590 нм легко видеть, что при уменьшении толщины от 12 до 2.4 мкм потери увеличились примерно в 40 раз. Наличие интенсивных полос потерь для образца №3 в окрестности $\lambda_m \cong 590$ нм и в более длинноволновой области ($\lambda_m > 700$ нм) приводит к тому, что спектральная область люминесценции сильно сужается (кривая *1*, рис. 5), а максимум люминесценции смещается в длинноволновую область спектра к $\lambda = 625$ нм, где потери минимальны. В образце №4 (кривая *2*) полосы потерь выражены лишь в виде плеч в спектре люминесценции, а спектрального сдвига максимума люминесценции практически не наблюдается ($\lambda = 611$ нм). Отметим, что при фиксированной накачке примерно 80 мкДж в образце №4 интенсивность люминесценции в максимуме оказалась настолько высокой, что нам пришлось сдвинуть центр накачки от края ЖК-ячейки до значения $x_0 = 2.5$ мм, чтобы оставаться в пределах динамического диапазона спектрометра.

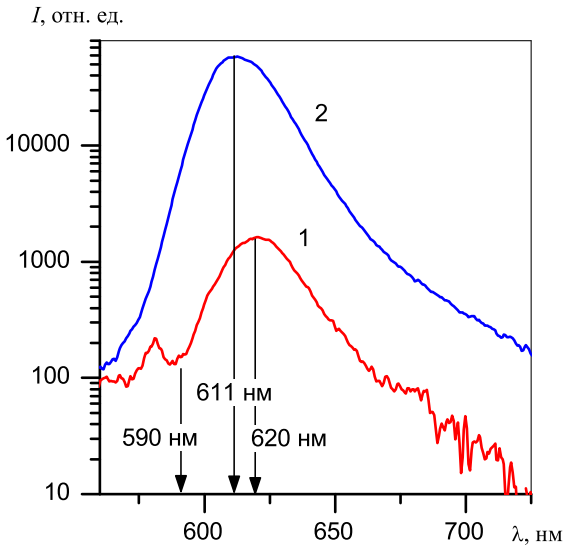

Рис. 6. Спектры неполяризованной люминесценции для образца № 2 (кривая *1*, $d = 6.8$ мкм) и для образца № 5 (кривая *2*, $d = 6.3$ мкм). Расстояние от центра накачки до края ЖК-ячейки $x_0 = 1.5$ мм

Таким образом, спектральные измерения полностью подтвердили наличие резонансных потерь, обусловленных ITO-электродами. Согласно уже упомянутому численному моделированию, резонансные потери могут быть существенно подавлены введением между слоем ЖК и ITO-электродами тонких пленок с низким показателем преломления. Именно этому условию удовлетворяет образец № 5, где в качестве ориентирующих ЖК-пленок используются сравнительно толстые (350 нм) пленки из фторированного полимера Ф42-В с показателем преломления 1.42. Результаты измерения спектров люминесценции оказались весьма впечатляющими (рис. 6). При фиксированной энергии импульса накачки 80 мкДж интенсивность люминесценции в максимуме выросла примерно в 50 раз по сравнению с образцом № 2. Также исчезли характерная полоса с максимумом потерь на 590 нм и потери в длинноволновой части спектра, характерные для образца № 2. На длинах волн более 650 нм люминесценция существенно выросла так, что даже на 750 нм измеряемый сигнал люминесценции существенно превышает уровень шума.

Отметим, что интенсивность люминесценции в образце № 5 существенно превышает не только таковую в образце № 2, но и в образце № 1, где ITO-электроды отсутствуют. Таким образом, высокая интенсивность люминесценции в образце № 5 связана не только с устранением резонансных потерь. Мы предполагаем, что в случае образца № 5 существенным фактором, способствующим увеличению интенсивности люминесценции, является и то, что показатель преломления фторполимера ($n = 1.42$) существенно ниже показателя преломления стеклянных подложек ($n_0 = 1.51$). Благодаря этому в ЖК-слое образца № 5 может распространяться существенно большее количество волноводных TM- и TE-поляризованных мод излучения, чем в образцах № 1, 2. Действительно, в случае образцов № 1, 2 наименьший показатель преломления ЖК $n_\perp = 1.52$, с которым взаимодействуют TM-поляризованные моды, оказывается очень близким к показателю преломления дисплейного стекла (1.51). Поэтому критический угол по отношению к плоскости подложек, ниже которого существуют волноводные моды, очень мал и значительное количество TM-поляризованного излучения люминесценции, распространяющегося под углом выше критического, вытекает в стеклянные подложки. Ситуация усугубляется и тем, что в реальности директор ЖК не строго совпадает с направлением TE-поляризации из-за наличия небольшого (2–4°) угла преднаклона директора по отношению к плоскости подложек. Таким образом, даже TE-поляризованное излучение, для которого условие волноводного режима выполнено для широкого диапазона углов распространения, частично преобразуется по мере распространения в TM-поляризованные моды, вытекающие в подложку. Резонансные потери, в свою очередь, характеризуются достаточно широкими спектрами, что приводит к значительному уменьшению интенсивности люминесценции даже на длинах волн вдали от резонансных максимумов. Это не только видно на вставке к рис. 3, но, например, особенно ярко выражено на рис. 5 для образца № 3 (кривая *1*), где, как уже отмечалось, из-за существенных потерь на «хвостах» резонансных полос наблюдается сужение спектра и сдвиг максимума люминесценции. Таким образом, резонансные потери приводят к уменьшению люминесценции во всем спектральном диапазоне. Отметим также, что моделирование в [13], где резонансные полосы являются сравнительно узкими, было выполнено для одномодового режима, когда «инжектированный» в волновод свет характеризовался волновым вектором, строго параллельным плоскости ЖК-слоя.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально подтверждено наличие резонансных потерь при распространении излучения в волноводном режиме в жидкокристаллическом слое, ограниченном ITO-электродами. Наблюдаемые спектральные полосы потерь являются поляризационно-чувствительными. Спектральное положение этих полос не зависит от толщины слоя ЖК, а их интенсивность увеличивается по мере уменьшения толщины слоя. Также продемонстрировано, что использование ориентирующих пленок из фторированного полимера, обладающего низким показателем преломления, позволяет подавить резонансные потери. Полученные результаты являются важными для использования волноводного режима в управляемых электрическим полем жидкокристаллических устройствах, использующих волноводный режим распространения света, и, в частности, жидкокристаллических микролазерах.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Долганов, В. К. Долганов, Письма в ЖЭТФ **108**, 170 (2018).

2. П. В. Долганов, Письма в ЖЭТФ **105**, 616 (2017).

3. И. П. Ильчишин, Е. А. Тихонов, В. Г. Тищенко и др., Письма в ЖЭТФ **32**, 27 (1980) [I. Il'chishin, E. Tikhonov, V. Tishchenko et al., JETP Lett. **32**, 24 (1980)].

4. W. Cao, A. Munos, P. Palffy-Muhoray et al., Nature Mater. **1**, 111 (2002).

5. A. Chanishvili, G. Chilaya, G. Petriashvili et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 051107 (2005).

6. J. Ortega, C. L. Folcia, and J. Etxebarria, Materials **11**, 5 (2018).

7. S. P. Palto, N. M. Shtykov, B. A. Umanskii et al., J. Appl. Phys. **112**, 013105 (2012).

8. T. Matsui, M. Ozaki, and K. Yoshino, in *Proc. SPIE 5518, Liquid Crystals VIII* (2004).

9. Y. Inoue, H. Yoshida, K. Inoue et al., Appl. Phys. Express **3**, 102702 (2010).

10. H. Yunxi, Z. Xiaojuan, Y. Benli et al., Nanophotonics **10**, 3541 (2021).

11. Н. М. Штыков, С. П. Палто, Б. А. Уманский и др., Кристаллография **64**, 275 (2019).

12. N. M. Shtykov, S. P. Palto, A. R. Geivandov et al., Opt. Lett. **45**, 4328 (2020).

13. S. P. Palto and A. R. Geivandov, Photonics **10**, 1089 (2023).

14. J. Li, C.-H. Wen, S. Gauza et al., J. of Display Technol. **1**, 52 (2005).