

基于全息聚合物分散液晶的有机二维光子晶体激光器的研究^{*}

邓舒鹏^{1)2)†} 李文萃¹⁾²⁾ 黄文彬¹⁾²⁾ 刘永刚¹⁾ 彭增辉¹⁾ 鲁兴海¹⁾ 宣丽¹⁾

1) (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2010年11月2日收到; 2011年3月30日收到修改稿)

采用一次性曝光光路制备了基于全息聚合物分散液晶的亚微米周期染料掺杂二维光子晶体, 晶格常数为 582 nm. 选取 4-(二氰亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃作为激光染料, 利用输出波长为 532 nm 的 Nd:YAG 倍频脉冲激光器作为抽运光源对染料掺杂二维光子晶体进行抽运, 得到了中心波长为 627.4 nm 的窄线宽、低阈值的输出激光, 激光线宽为 0.4 nm, 阈值能量约为 22.7 μJ . 与目前国外的报道相比, 激光线宽和阈值能量都有了很大幅度的降低. 将其与基于一维光栅的分布反馈式激光器相比, 线宽从 1.4 nm 减小到 0.4 nm. 这一实验结果为可调谐光子晶体激光器的研制提供了一种非常有意义的思路.

关键词: 全息聚合物分散液晶, 二维光子晶体激光器, 带隙结构, 阈值能量

PACS: 61.30.Gd

1. 引言

光刻法或光聚合法等全息方法目前已经被广泛应用于制备有机微结构. 在利用全息光聚合方法制备的各种材料中, 全息聚合物分散液晶^[1] (holographic polymer dispersed liquid crystal, 简记为 HPDLC) 无疑是一种非常有前景的材料, 它将聚合物优良的工艺特性和液晶材料光学性质的电场调谐特性结合在一起. 相比于一般的周期性结构的材料^[2-4], HPDLC 不仅具有制备简易、成本低、易于大量生产的优点, 更重要的是它可以实现器件的电场调谐. 因此, 基于 HPDLC 的微结构在集成光学、可调谐透镜、平板显示、可调谐激光器以及光子领域都有着极为广阔的应用前景^[5-14].

光子晶体是指电介质常数周期分布的一种微结构材料, 它在集成光电子学、量子光学等领域具有广阔的应用前景. 光子晶体具有独特的光子能带结构, 可以有效地控制光子的传播. 有机材料具有折射率对比度低的缺陷, 很难制备具有完全禁带的光子晶体, 然而在这种没有完全光子禁带的光子晶

体结构中, 强耦合电磁作用会在某些区域产生极低的群速度, 从而引起光子的局域放大效应^[15], 因此可以用来制备二维光子晶体激光器. 目前, 制备二维光子晶体激光器的材料体系大都是将无机光子晶体材料与染料掺杂聚合物、染料溶液以及半导体材料^[16-18]结合在一起. 纯有机光子晶体激光器在国内外很少有人报道. 2005 年, Jakubiak 等^[19]首次报道了利用 HPDLC 材料制备的吡咯亚甲基 597 掺杂的二维光子晶体激光器, 得到了中心波长为 594 nm 的输出激光, 激光线宽为 1.9 nm, 阈值能量为 170 μJ . 之后, 南洋理工大学的 Luo 等^[20]报道了基于 HPDLC 的六角晶格二维光子晶体激光器.

在前人工作的基础上, 本文设计了一种可以通过一次性曝光制备染料掺杂二维光子晶体的光路. 选用 4-(二氰亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃 (DCM) 作为激光染料制备了相分离比较理想的亚微米尺度的染料掺杂二维光子晶体, 晶格常数约为 582 nm. 使用输出波长为 532 nm 的 Nd:YAG 倍频脉冲激光器作为光源对染料掺杂二维光子晶体进行抽运, 得到了窄线宽、低阈值的输出激光, 并从理论和实验两方面对实验结果进行了分析与研究.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 60277033, 50473040, 19974046, 59973020) 资助的课题.

[†] E-mail: spdeng0407@gmail.com

2. 实 验

2.1. 染料掺杂二维光子晶体的制备

与文献 [10] 中 HPDLC 光栅制备使用的材料一样,本实验的材料主体为液晶/预聚物单体的共混体系. 预聚物单体选择由北京东方亚利化工科技有限公司生产的双官能度的邻苯二甲酸二甘醇二丙烯酸酯(室温下折射率为 $n_m = 1.55$) 和由 Aldrich 公司生产的五官能度的二季戊四醇羟基五丙烯酸酯(室温下折射率为 $n_m = 1.49$),两者以质量分数比 1:1 混合. 液晶材料选用石家庄永生华清液晶有限公司生产的向列相液晶 TEB30A ($n_o = 1.522$, $\Delta n = 0.170$,清亮点为 61.2°C). 液晶和预聚物单体按质量分数比 3:7 混合,同时添加少量的光引发剂玫瑰红、共引发剂 N-苯基甘氨酸、交联剂 N-乙烯基吡咯烷酮以及质量分数为 1% 的激光染料 DCM. 将混合材料在 40°C 下搅拌 24 h,使其均匀混合.

基于 HPDLC 的二维光子晶体的制备光路如图 1 所示. 输出激光波长为 532 nm 的 Nd:YAG 连续激光器发出的光经过小孔滤波以及扩束后被偏振分束镜(PBS)分成偏振方向互相垂直的两束光. 其中一束光经过分束棱镜 BS1 后分成两束强度相同的光 K1 和 K2, K2 经过反射镜 M1 反射后与 K1 在样品处(竖直平面内)发生干涉,两光束夹角为 60° ; 另一束光经过 M2 以及分束棱镜 BS2 后分成两束强度相等的光 L1 和 L2, L1 和 L2 分别经过反射镜反射后在样品处(水平平面内)发生干涉,两光束夹角为 53° . 由于 L1, L2 的偏振方向与 K1, K2 互相垂直,因此它们之间不

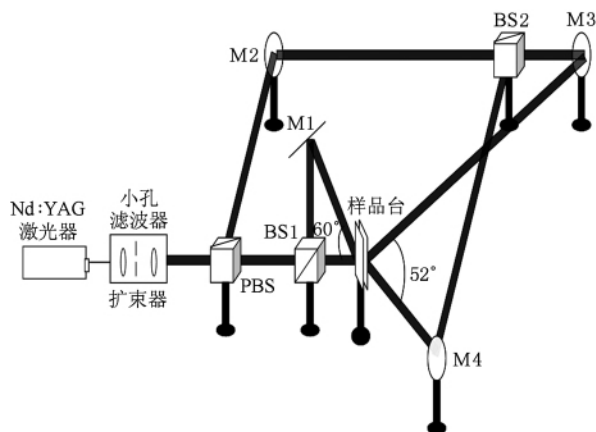


图1 全息法制备二维光子晶体的光路图

会发生干涉. 将预聚物注入到由氧化铟锡导电玻璃制成的样品盒中,置于干涉光场中曝光,曝光时间为 10 min,单束光功率密度约为 $2.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$. 在四束光形成的干涉光场中,单体在亮区发生定域光聚合反应,液晶扩散到暗区从而形成与干涉光场分布相同的二维周期性结构. 液晶盒的厚度为 $9 \mu\text{m}$,由隔垫物控制. 光栅区域为 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$.

为了观察光栅的表面形貌,制备好样品后将液晶盒打开,把光栅薄膜浸泡在酒精中 12 h,使光栅内部的液晶充分溶解,然后将浸泡后剩下的聚合物薄膜用高纯氮气吹干,表面蒸金处理. 采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)进行形貌的观察.

2.2. 激光抽运及探测光路

激光抽运实验的装置如图 2 所示. 抽运光源选择输出激光波长为 532 nm 的 Nd:YAG 倍频脉冲激光器,脉冲宽度为 8 ns,重复频率为 10 Hz. 从激光器中出射的激光光束经过分束棱镜 BS 后分成了强度相同的两束光. 其中一束光经过柱面镜聚焦形成一个狭窄的条状光斑,光斑尺寸大约宽为 0.5 mm、长为 10 mm. 将制作好的染料掺杂二维光子晶体放置在柱面镜焦点处的样品架上进行抽运. 利用光谱仪在如图 2 所示的方向上对产生的激光进行实时探测,测量其光谱特性. 另一束光用微能量计接收,用于测量抽运光的输入能量.

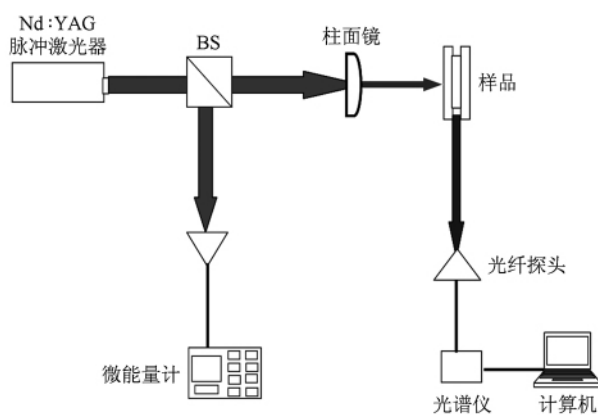


图2 激光抽运实验装置示意图

3. 结果及分析

3.1. 表面形貌的观测

按图 1 所示的光路制备完成染料掺杂二维光子晶体后,利用 Hitachi S-4800 型 SEM 对其表面形貌

进行观测,所得的结果如图 3(a) 所示. 从图 3(a) 可以看出,在图 1 所示的干涉光路中曝光后,液晶/聚合物单体的共混体系形成了液晶柱分布在聚合物中的立方晶格二维光子晶体结构,横轴方向与纵轴方向的周期大致相同,晶格常数大约为 520 nm. 与刻划方法或者全息刻蚀方法制备的光子晶体结构相比,实验中得到的光子晶体界面较为粗糙. 但是,有机材料固有的低折射率可以降低界面粗糙度带来的不良影响,不会影响到激光的出射.

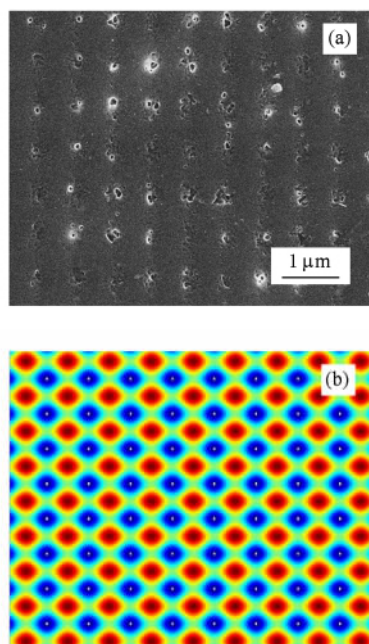


图 3 基于 HPDLC 的二维光子晶体的表面形貌 (a) 二维光子晶体的实测形貌, (b) 二维光子晶体的模拟形貌

下面对二维光子晶体的参数进行理论计算. 对于两束平行光干涉,条纹间距计算公式为

$$\Lambda = \frac{\lambda_w}{\sin\theta_1 - \sin\theta_2}, \quad (1)$$

其中 Λ 为光栅周期, λ_w 为干涉光波长, θ_1 和 θ_2 分别为两束相干光与玻璃基板法线之间的夹角.

实验中的制备光源选用输出波长为 532 nm 的 Nd:YAG 激光器. 根据图 1 中所给光束之间夹角,对于 K1 和 K2 两束光的干涉, θ_1 和 θ_2 分别取 63° 和 0° , 根据 (1) 式计算可得光子晶体垂直方向的周期为 597 nm; 对于 L1 和 L2 这两束光的干涉, $\theta_1 = \theta_2 = 26.5^\circ$, 根据 (1) 式计算可以得到水平方向的周期为 596 nm. 由此可知,水平方向与垂直方向上的周期一致,制备出来的光子晶体是立方晶格结构. 图 3(b) 是根据制备光路中设定的参数通过计算模拟得到的二维光子晶体的形貌.

值得注意的是,晶格常数的计算值约为 600 nm,而 SEM 的测量值约为 520 nm,两者之间存在着大约 80 nm 的差距. 这主要是由于以下两方面的原因所致: 一是二维光子晶体在制备过程中聚合物单体发生聚合会收缩变形,从而使得晶格常数的实际值要比计算值小一些,收缩率大致在 3% 左右. 二是在 SEM 测量之前,首先要将材料放置在酒精溶液中浸泡 12 h,目的是清除材料中的液晶及染料等有机物,在浸泡的过程中,液晶等材料被除去后会导致聚合物的收缩变形,层与层之间的间距会缩减 10% 左右^[19,21]. 将这两个因素的收缩考虑进去进行计算,可以得到晶格常数的计算值大约为 524 nm,与实际测量值相符合. 根据以上分析,可以得到实际的二维光子晶体的晶格常数约为 $600 \text{ nm} \times (1 - 3\%) = 582 \text{ nm}$.

3.2. 光子晶体的带隙结构

利用日本 Shimadzu 公司生产的 UV-3101 型紫外-可见-近红外分光光度计和日本 Hitachi 公司生产的 F-4500 型荧光分光光度计分别测量材料的吸收谱和荧光发射谱,得到的结果如图 4 所示. 激光只可能在 580—680 nm 之间的光谱区域内产生,因为在此光谱区域内材料的吸收非常微弱(几乎可以忽略不计),同时荧光发射谱相对较强,可以得到足够的增益. 因此,在制作染料掺杂二维光子晶体时,必须要考虑晶格常数与光谱区域(580—680 nm)之间的匹配.

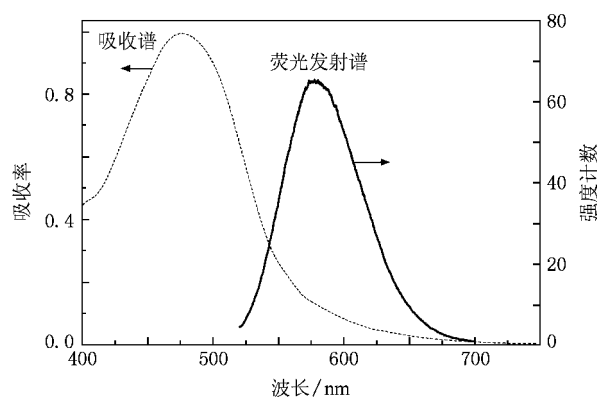


图 4 掺杂 DCM 的液晶/聚合物光栅的吸收谱及荧光发射谱

图 5(a) 显示的是二维立方晶格的第一布里渊区,图 5(b) 是利用平面波展开法计算得到的二维立方晶格的第一布里渊区的带隙结构. 模拟中使用的

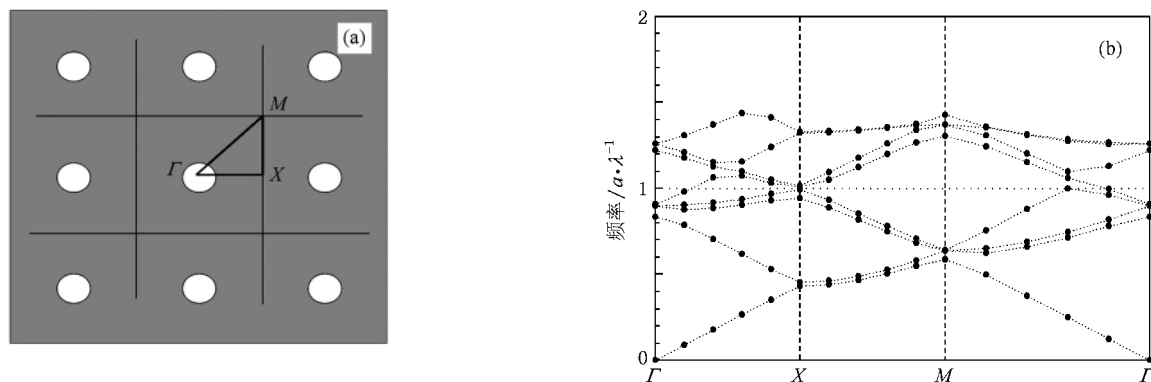


图5 二维立方晶格的第一布里渊区及带隙结构 (a) 二维立方晶格的第一布里渊区, (b) 二维立方晶格带隙结构的模拟图

参数如下: 液晶柱状层的半径为晶格常数的 0.15 倍, 电介质常数差值 $\Delta\epsilon = 0.29$, 聚合物折射率 $n_p = 1.53$, 液晶层的平均折射率 $n_{LC} = 1.622$.

从图 5(b) 可以看出, 在 Γ -X 方向上归一化频率 $a/\lambda = 0.9-1.0$ 的区域存在着群速度异常, 曲线非常平坦, 斜率很小, 而曲线的斜率对应于群速度 $v_g = \partial\omega/\partial k$. 极低的群速度增加了增益介质有效长度, 从而产生局域放大效应, 使某一光子态的光子密度

急速增加, 形成激光. 根据 $a/\lambda = 0.9-1.0$ 可知, 制得的二维光子晶体的晶格常数 582 nm 与可以产生激光的光谱区域 (580—680 nm) 匹配.

3.3. 激光光谱特性和阈值特性

利用图 2 的激光抽运光路对制备的染料掺杂二维光子晶体进行抽运, 抽运光的方向垂直于玻璃基板表面, 光谱仪在 Γ -X 方向上对输出激光的谱线

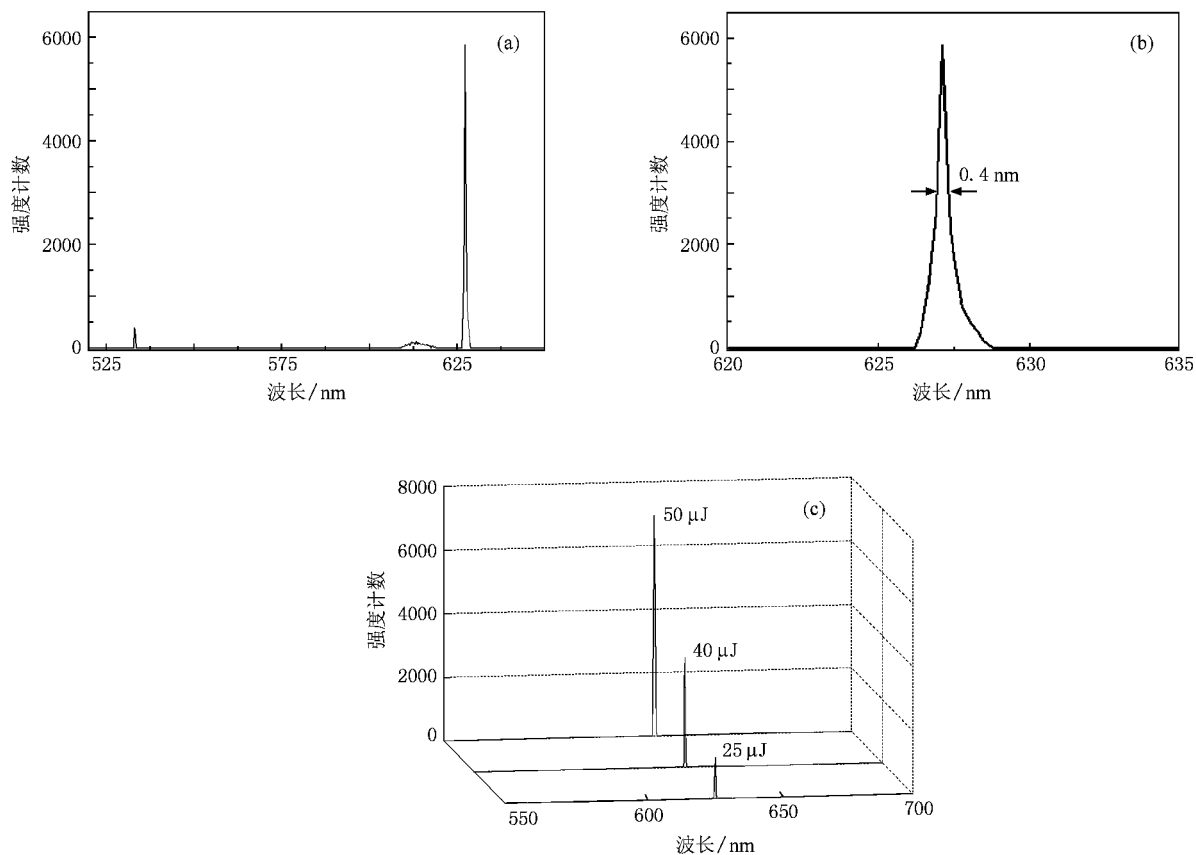


图6 基于 HPDLC 的二维光子晶体激光器的激光光谱 (a) 抽运光能量为 45 μJ 时的激光光谱, (b) 为 (a) 图的局部放大, (c) 不同抽运光能量的激光光谱

进行探测记录,得到的结果如图 6 所示. 图 6(a) 所示是抽运光能量为 $45 \mu\text{J}$ 时的激光光谱,图 6(b) 是将 $620\text{--}635 \text{ nm}$ 之间的光谱放大后得到的结果. 从图 6(a) 可以看出,激光的中心波长为 627.4 nm ,线宽为 0.4 nm . 制备得到的光子晶体的晶格常数为 582 nm ,通过计算可以得到 $a/\lambda = 0.93$,在 $a/\lambda = 0.9\text{--}1.0$ 的群速度异常区域,实验结果与理论推导相符合. 激光输出的光谱线宽为 0.4 nm ,比文献 [10] 所报道的基于一维光栅的分布反馈式激光器的光谱线宽 (1.4 nm) 窄了 1 nm . 与文献 [20] 报道的线宽最小值 (1.5 nm) 相比,也有了大幅度的降低. 图 6(c) 是不同抽运能量下的光谱. 从图 6(c) 可以看出,随着抽运能量的增加,激光输出的能量也随之增加.

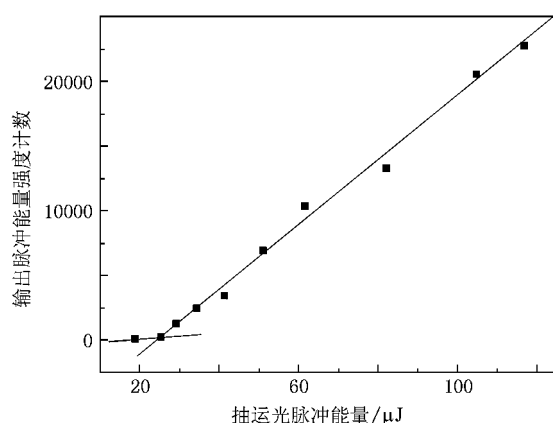


图 7 激光输出特性曲线

图 7 所示是实验测量得到的输出激光脉冲能量与抽运光脉冲能量之间的关系. 从图 7 可以看出,当抽运能量超过阈值能量时,激光输出脉冲能量随着抽运脉冲能量的增大而呈线性增大,激光阈值能量约为 $22.7 \mu\text{J}$. 与文献 [9] 的报道值 ($170 \mu\text{J}$) 相比,阈值能量有了大幅度的降低.

4. 结 论

本文设计了一种采用四束光干涉,通过一次性曝光制备二维光子晶体的干涉光路. 选用 DCM 作为激光染料,利用全息光聚合的方法制备了基于 HPDLC 的 DCM 掺杂的立方晶格二维光子晶体,晶格常数大致为 582 nm . 使用 Hitachi S-4800 型 SEM 对其表面形貌进行了观测,所得结果与理论模拟符合很好,尽管界面有些粗糙,但是对制作二维光子晶体激光器影响不大. 用输出激光波长为 532 nm 的 Nd:YAG 倍频脉冲激光器作为抽运光源对制备好的二维光子晶体进行抽运实验,得到了中心波长为 627.4 nm 的窄线宽、低阈值的输出激光. 激光线宽为 0.4 nm ,远小于目前国外报道的 1.5 nm 的线宽,与之前制备的基于一维光栅的分布反馈式激光器相比,线宽也减小了 1 nm ; 阈值能量约为 $22.7 \mu\text{J}$,远低于目前国外的报道值. 这种新型的微型激光光源不仅在可调谐激光器、集成光路等领域有着广阔的应用前景,而且为光子晶体激光器的制备提供了一种非常有意义的思路.

- [1] Sutherland R L, Natarajan L V, Tondiglia V P 1993 *Chem. Mater.* **5** 1533
- [2] Wu N, Zhang S P, Song K P, Bayin H Q G, Qi X D, Gao J X 2009 *Opt. Precis. Eng.* **17** 1497 (in Chinese) [吴娜、张善平、宋可平、巴音贺齐格、齐向东、高建翔 2009 光学精密工程 **17** 1497]
- [3] Tan X, Liu Y, Xu X D, Hong Y L, Fu S J 2009 *Opt. Precis. Eng.* **17** 33 (in Chinese) [谭鑫、刘颖、徐向东、洪义麟、付绍军 2009 光学精密工程 **17** 33]
- [4] Liu L H, Liu G, Xiong Y, Huang X L, Chen H, Li W J, Tian J P, Tian Y C 2009 *Opt. Precis. Eng.* **17** 72 (in Chinese) [柳龙华、刘刚、熊瑛、黄新龙、陈浩、李文杰、田金萍、田扬超 2009 光学精密工程 **17** 72]
- [5] Sutherland R L, Natarajan L V, Tondiglia V P, Bunning T J, Adams W W 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1074
- [6] Domash L H, Crawford G P, Ashmead A C, Smith R T, Popovich M M, Storey J 2000 *Proc. SPIE* **4107** 46
- [7] Tanaka K, Kato K, Date M 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 277
- [8] Zheng Z G, Li W C, Liu Y G, Xuan L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7344 (in Chinese) [郑致刚、李文萃、刘永刚、宣丽 2008 物理学报 **57** 7344]
- [9] Zheng Z G, Ma J, Song J, Liu Y G, Hu L F, Xuan L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 15 (in Chinese) [郑致刚、马骥、宋静、刘永刚、胡立发、宣丽 2007 物理学报 **56** 15]
- [10] Deng S P, Li W C, Huang W B, Liu Y G, Lu X H, Xuan L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 056102 (in Chinese) [邓舒鹏、李文萃、黄文彬、刘永刚、鲁兴海、宣丽 2011 物理学报 **60** 056102]
- [11] Zhang B, Liu Y J, Xu K S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1850 (in Chinese) [张斌、刘言军、徐克璁 2004 物理学报 **53**

- 1850]
- [12] Zhang B, Liu Y J, Jia Y, Xu K S 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 91 (in Chinese) 张斌、刘言军、贾瑜、徐克瑞 2003 *物理学报* **52** 91]
- [13] Li W C, Zheng Z G, Liu Y G, Song J, Xuan L 2010 *Opt. Precis. Eng.* **18** 1504 (in Chinese) [李文萃、郑致刚、刘永刚、宋静、宣丽 2010 *光学精密工程* **18** 1504]
- [14] Tondiglia V P, Natarajan L V, Sutherland R L, Tomlin D, Bunning T J 2002 *Adv. Mater.* **14** 187
- [15] Sakoda K, Ohtaka K, Ueta T 1999 *Opt. Express* **4** 481
- [16] Meier M, Mekis A, Dodabalapur A, Timko A, Slusher R E, Joannopoulos J D, Nalamasu O 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 7
- [17] Inoue K, Sasada M, Kawamata J, Sakoda K, Haus J W 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L157
- [18] Kwon S H, Ryun H Y, Kim G H, Lee Y H, Kim S B 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3870
- [19] Jakubiak R, Tondiglia V P, Natarajan L V, Sutherland R L, Lloyd P, Bunning T J, Vaia R A 2005 *Adv. Mater.* **17** 2807
- [20] Luo D, Sun X W, Dai H T, Liu Y J, Yang H Z, Ji W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 151115
- [21] Jakubiak R, Tondiglia V P, Natarajan L V, Lloyd P, Sutherland R L, Vaia R A, Bunning T J 2009 *Proc. SPIE* **7232** 72320

All-organic two-dimensional photonic crystal laser based on holographic polymer dispersed liquid crystals*

Deng Shu-Peng^{1)2)†} Li Wen-Cui¹⁾²⁾ Huang Wen-Bin¹⁾²⁾ Liu Yong-Gang¹⁾

Peng Zeng-Hui¹⁾ Lu Xing-Hai¹⁾ Xuan Li¹⁾

1) (State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

2) (Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 2 November 2010; revised manuscript received 30 March 2011)

Abstract

In this paper, we report a kind of dye-doped two-dimensional photonic crystal based on holographic polymer dispersed liquid crystals (HPDLC) with a lattice constant of 582 nm, which is prepared conveniently with a single step holographic exposure. Under the excitation of a frequency-doubled Nd:yttrium-aluminum-garnet laser operating at a wavelength of 532 nm, optically pumped lasing with narrow bandwidth and low threshold is observed from a 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran dye-doped two-dimensional photonic crystal. The results show that the emitted lasing peak is centered at about 603 nm with a full width at half maximum of only 0.4 nm, and the threshold energy is about 22.7 μJ , which is evidently lower than the reported previously. The laser bandwidth decreases by a factor of three from 1.4 nm to 0.4 nm compared with that of the dye-doped HPDLC transmission grating. This result exhibits a bright prospect in application of tunable photonic crystal laser.

Keywords: holographic polymer dispersed liquid crystal, two-dimensional photonic crystal laser, band structure, threshold energy

PACS: 61.30.Gd

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60277033, 50473040, 19974046, 59973020).

† E-mail: spdeng0407@gmail.com