

# 染料掺杂光子晶体荧光带隙边缘的激射研究\*

赵秋玲 吕浩 张清悦 牛东杰 王霞<sup>†</sup>

(青岛科技大学数理学院, 光信息技术研究所, 青岛 266061)

(2012年7月30日收到; 2012年9月10日收到修改稿)

利用激光全息光刻技术, 在重铬酸盐明胶感光材料中制备了掺杂有机染料的层状光子晶体。在 532 nm 纳秒脉冲激光激励下, 样品的荧光光谱表现出良好的带隙特征; 随着抽运能量的增加, 在荧光带隙带边位置获得了激射光, 并进一步研究了光子晶体的带边位置与染料荧光峰的匹配对激射的影响。带边位置越靠近染料的荧光峰, 激射阈值越低, 反之则不易产生激射。该研究为超低阈值光子晶体激光器的发展提供了思路和方法。

**关键词:** 全息光刻, 光子晶体, 荧光带隙, 低阈值激射

**PACS:** 42.40.Kw, 42.70.Qs, 78.55.Kz

**DOI:** 10.7498/aps.62.044208

## 1 引言

自 1987 年 Yablonovitch<sup>[1]</sup> 和 John<sup>[2]</sup> 提出光子晶体概念后, 光子晶体因其特殊的通光阻光效应, 在发光二极管<sup>[3]</sup>、光波导<sup>[4]</sup>等方面拥有重要的应用价值。光子晶体由折射率不同的介质周期性排列而成, 具有光子带隙, 可调控光子的运动、抑制或加强原子的自发辐射。1994 年, Dowling 等<sup>[5]</sup> 预测在一维光子晶体结构的禁带边缘, 由于光子群速度接近于零, 若存在增益物质, 则可有效提高增益, 从而可实现低阈值激光器。随后 Kopp 等<sup>[6]</sup> 利用胆甾醇类液晶结构, 获得了自发辐射、受激辐射在带隙内受到完全抑制而在禁带边缘得到增强的现象。此后能自排成一维层状结构的胆甾醇类液晶被大多数研究者用来研究带边激射现象<sup>[7,8]</sup>。

除了应用天然液晶带隙结构外, 有研究者把不同折射率的聚合物用交替旋转涂膜的方法得到多层一维带隙结构, 并把染料掺杂在多层结构中, 得到表面发射分布反馈激光器<sup>[9,10]</sup>, 另有研究小组采用半导体生长技术<sup>[11]</sup> 或电子束刻蚀技术<sup>[12]</sup> 来制作光子晶体结构, 用于研究低阈值激射效应。相比

上述制备方法, 采用一步成型的全息光刻技术来制作光子晶体结构有其独特优势, 该制备技术方便快捷、制作面积大、成本低, 近几年也被广泛应用于光子结构模板的微制作<sup>[13–16]</sup>。Kok 等<sup>[17]</sup> 利用全息光刻技术制备了梯度层状掺染料光子晶体, 在光子带隙的带边位置观察到低阈值激射。本文利用全息光刻技术在重铬酸盐明胶 (dichromated gelatin, DCG) 感光材料中制备了掺杂荧光染料的层状光子晶体; 在能量较小的光脉冲激励下, 光子结构区的荧光光谱表现出明显的带隙特征; 随抽运能量的增加, 在荧光带隙带边位置获得了低阈值激射, 并进一步研究了光子晶体的带边位置与染料荧光峰的匹配对激射的影响。

## 2 一维掺染料光子晶体的激射研究

### 2.1 样品制备

采用 DCG 感光材料制备层状结构光子晶体, 利用了明胶本身自支撑的特点。DCG 感光材料曝光后表现为明胶硬化, 不同曝光区域具有不同的硬度差, 从而可记录下干涉图样, 因此用来制备层状

\* 国家自然科学基金(批准号: 10974106, 11274189)、山东省自然科学基金(批准号: JQ201018, 2009ZRA02051)、山东省高等学校科技计划(批准号: J09LA10)和青岛市科技计划(批准号: 11-2-4-3-(1)-jch)资助的课题。

† 通讯作者。E-mail: phxwang@yahoo.com.cn

结构不会造成坍塌.

样品制备光路如图 1(a) 所示. 氩离子激光器发出的 488 nm 波长激光经由透镜  $L_1$  和  $L_2$  构成的扩束准直系统扩束后, 通过光阑获得直径约为 10 mm 的均匀光束, 然后经直角棱镜入射到 DCG 明胶上, 在明胶面后放置平面反射镜, 入射光束与经平面镜反射的光束在明胶内干涉, 如图 1(b) 所示. 同时为避免多次反射, 在各界面间分别加入折射率匹配液. 棱镜系统置于可转动的平台上, 用于控制光束在样品表面的入射角. 根据光的干涉理论, 两束频率相

同、偏振方向一致的激光干涉可在空间形成系列极大值平行平面, 且该系列平面与两入射光束所构成的平面垂直, 并平行于两光束的角平分面. 所得层状结构的周期为

$$d = \frac{\lambda}{2n \cos \varphi}, \quad (1)$$

其中  $\lambda$  为入射光的波长,  $\varphi$  为光在样品表面的入射角,  $n$  为介质的折射率. 由此可知, 通过改变光束入射角, 即可在 DCG 内记录下与明胶表面平行的不同周期的层状结构.

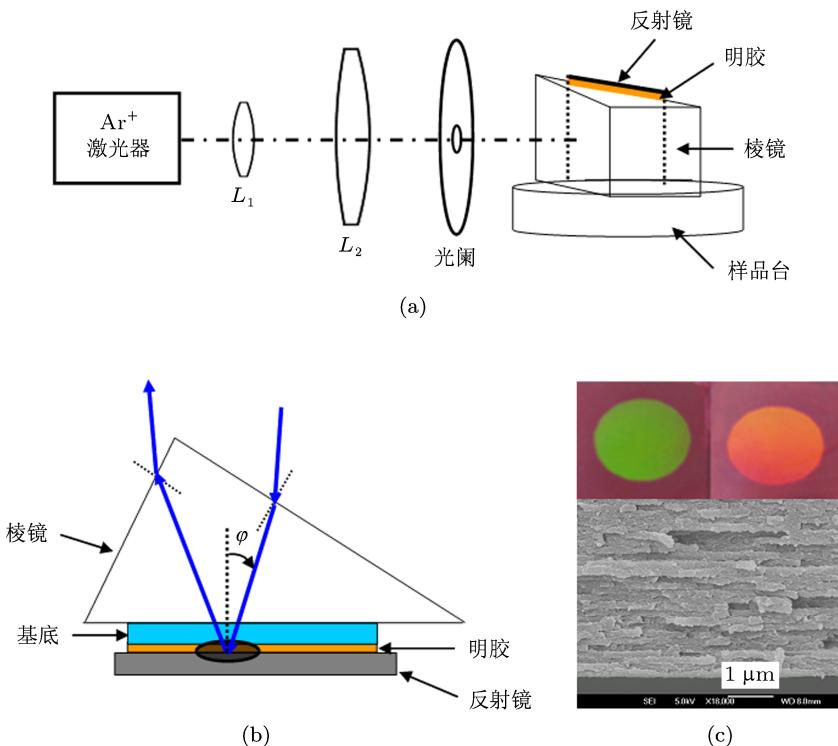


图 1 一维掺染料光子晶体的制备 (a) 样品制备系统; (b) 干涉光路配置; (c) 不同入射角制备的样品在白光下的反射照片和扫描电镜照片

DCG 干板经过曝光后, 用异丙醇清洗掉表面的折射率匹配液. 然后置于 15 °C—16 °C 的蒸馏水中进行吸水, 在该吸水液中预先加入一定浓度的染料, 使染料分子可以在明胶吸水溶胀的过程中有效填充到结构中. 考虑到染料浓度过高可能会导致荧光自吸收带来的湮灭效应, 我们加入了 0.001 g/mL 的罗丹明 590, 为保证染料的有效填充, 吸水时间控制在 30 min. 之后依次放入 50%, 75% 和 100% 的异丙醇中脱水各 3 min, 脱水液中含有与吸水液相同浓度的染料. 脱水后置于烘箱内 100 °C 加热 60 min, 并对样品进行蜡封以防止潮解.

对于层状光子晶体而言, 带隙位置主要取决于

结构的周期  $d$  和介质的有效折射率  $n_{\text{eff}}$ , 满足

$$\lambda_{\text{gap}} = 2n_{\text{eff}} d, \quad (2)$$

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{DCG}}^2 f + n_{\text{air}}^2 (1 - f)}, \quad (3)$$

式中  $n_{\text{DCG}}$  为 DCG 的折射率, 在 488 nm 处  $n_{\text{DCG}} = 1.57$ ,  $n_{\text{air}}$  为空气的折射率,  $f$  为 DCG 的占空比. 由(1)—(3) 式可知, 改变制备光束入射角, 可以改变层状结构周期, 从而可以改变带隙位置. 图 2 给出了带隙位置随制备入射角的理论变化曲线, 其中取 DCG 的占空比  $f = 0.9$ , 可见随着入射角的增大, 带隙位置向长波方向移动. 但由于 DCG 在显影过程中吸水膨胀, 其实际周期会增大, 故实际带隙位置

会大于理论值.

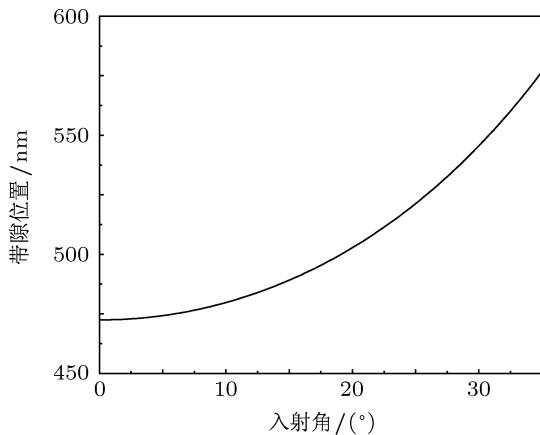


图 2 一维光子晶体的带隙位置随制备入射角的变化

图 1(c) 上方图片为相机拍摄的两样品在白光下的反射照片, 可以看到结构区明亮的颜色. 左右两样品分别对应入射角  $\varphi = 20^\circ$  和  $\varphi = 30^\circ$ , 两者的反射带隙分别位于黄绿色区和橙色区, 同时也可看到染料被有效填充到样品中. 图 1(c) 下方图片为入射角  $\varphi = 20^\circ$  样品截面的扫描电镜照片, 可看出存在层状分布结构, 其周期约为 180 nm, 由于 DCG 感光材料曝光后仅表现为不同曝光区域具有不同的硬度差, 因此其层状周期分布特征在扫描电镜下不

是很明显, 且具有一定的不均匀性.

## 2.2 激射研究

样品的激射实验系统如图 3 所示. 由于罗丹明 590 染料的吸收峰约位于 535 nm, 故选用 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器发出的倍频光 ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) 作为抽运光. 在抽运光路中, 采用两个偏振片组合构成衰减器, 用于调整抽运光强度; 半透半反镜将光束分成两束, 反射光束由能量计直接接收, 用以测量抽运光强度; 透射光束作为抽运光, 经会聚透镜  $L_1$  会聚到样品表面, 抽运光入射方向与样品表面法线方向成  $45^\circ$  夹角. 在样品后, 样品发射的光谱信号经  $L_2$  和  $L_3$  构成的会聚系统会聚到光纤中, 通过光纤光谱仪 (ocean optics, USB4000) 采集样品的发射光谱.

利用该激射系统, 本文分别测试研究了不同入射光束配置下制备的层状光子晶体的光致发光情况. 在较低抽运能量激励下, 测量了样品的荧光带隙特征; 随着抽运能量的增加, 在荧光带隙带边位置获得了激射峰, 并研究了带边位置同染料荧光峰的匹配对激射的影响.

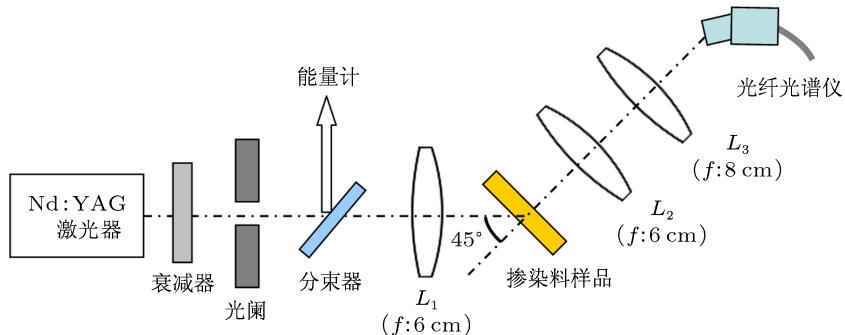


图 3 掺染料光子晶体的激射研究系统

## 3 结果与分析

### 3.1 荧光带隙的带边激射

在光致发光测量过程中, 固定样品位置, 仅改变抽运光的强度, 得到了不同条件下制备的光子晶体的荧光光谱和激射光谱, 如图 4 所示. 图 4(a) 对应  $\varphi = 20^\circ$  的样品, 其中虚线为样品在  $1.5 \mu\text{J}$  单脉冲抽运能量下的荧光光谱; 实线为抽运能量在每脉冲  $5.8 \mu\text{J}$  下的激射谱.

对于入射角  $\varphi = 20^\circ$  光束配置下制备的样品, 由图 4(a) 可知, 在低于阈值的抽运能量激励下, 样品荧光光谱曲线在 564—573 nm 处出现凹陷, 荧光强度趋近于零, 这同染料连续变化的荧光光谱曲线不同, 体现出样品的光子结构特征, 即光子带隙, 在

抽运能量为  $4.2 \mu\text{J}$  下的激射谱. 图 4(b) 对应  $\varphi = 25^\circ$  的样品, 其中虚线亦为样品在  $1.5 \mu\text{J}$  单脉冲抽运能量下的荧光光谱; 实线为抽运能量在每脉冲  $5.8 \mu\text{J}$  下的激射谱.

该带隙内, 荧光发光受到抑制. 在高于阈值的抽运能量激励下, 由激射光谱曲线可知在 562 nm 处出现激射峰. 两条谱线是在不改变样品位置, 仅改变抽运能量的情况下得到的, 故可以保证对应样品结构的同一微区, 可见激射现象出现在样品荧光带隙的边缘. 对于入射角  $\varphi = 25^\circ$  光束配置下制备的样品, 由图 4(b) 可知, 荧光带隙位于 578—596 nm; 激射峰出现在 575 nm, 同样位于荧光带隙边缘处. 另外, 两样品的实际带隙位置均较图 2 所示的理论带隙位置有一定程度的红移, 这是由于明胶在显影过程中吸水膨胀导致层间隔增大造成的.

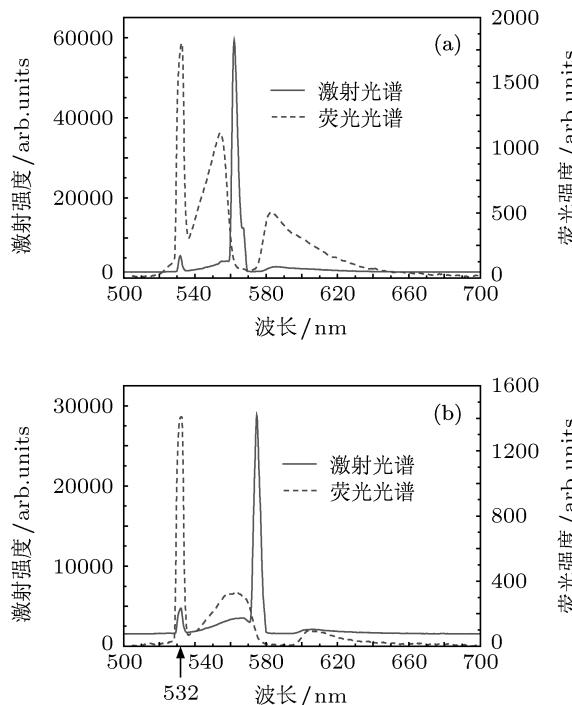


图 4 光子晶体的荧光带隙光谱及带边激射光谱 (a) 样品制备光束入射角为  $20^\circ$ ; (b) 样品制备光束入射角为  $25^\circ$

图 4 中各曲线最左侧的峰值对应抽运光波长  $\lambda = 532$  nm. 可见, 当抽运能量未达到激射阈值时, 可观察到荧光带隙(虚线), 此时泵光的能量相比较荧光谱能量较强; 但当抽运能量增大到出现激射现象时(实线), 此时泵光的能量几乎全部转化为激射光出射, 导致泵光能量相对较弱. 根据理论分析<sup>[5]</sup>, 在光子带隙边缘处, 光子群速度急剧降低, 光子态密度增加, 从而可使发光介质获得非常高的增益, 产生低阈值激射, 可见实验结果与理论预测相符.

### 3.2 带边位置与染料荧光峰的匹配对激射的影响

罗丹明 590 染料的荧光峰位于 560 nm 处, 为了研究不同的带边位置对激射的影响, 对  $\varphi = 20^\circ$  和  $\varphi = 25^\circ$  两样品分别测量了不同抽运能量下的激射谱, 结果如图 5 所示. 由图 5(a) 可知,  $\varphi = 20^\circ$  样品对应的激射阈值约为每脉冲  $2.1 \mu\text{J}$ , 随抽运能量增加, 激射峰值强度迅速增加, 当单脉冲抽运能量为  $4.5 \mu\text{J}$  时, 其激射峰值强度已超出光纤光谱仪的可探测范围, 信号出现饱和. 由图 5(b) 可知,  $\varphi = 25^\circ$  样品对应激射阈值约为每脉冲  $3.2 \mu\text{J}$ , 随抽运能量增加, 激射峰值强度增加较前者缓慢, 当抽运能量为每脉冲  $8.5 \mu\text{J}$  时, 信号尚未出现饱和. 可见制备光束入射角为  $20^\circ$  的光子结构比入射角为  $25^\circ$  的光子结构具有更低的激射阈值和更高的激射效率, 这同两者的带边位置有关, 前者激射峰位于 562 nm 处, 非常接近染料荧光峰位置, 而后者激射峰位于 575 nm 处, 距染料荧光峰相对较远.

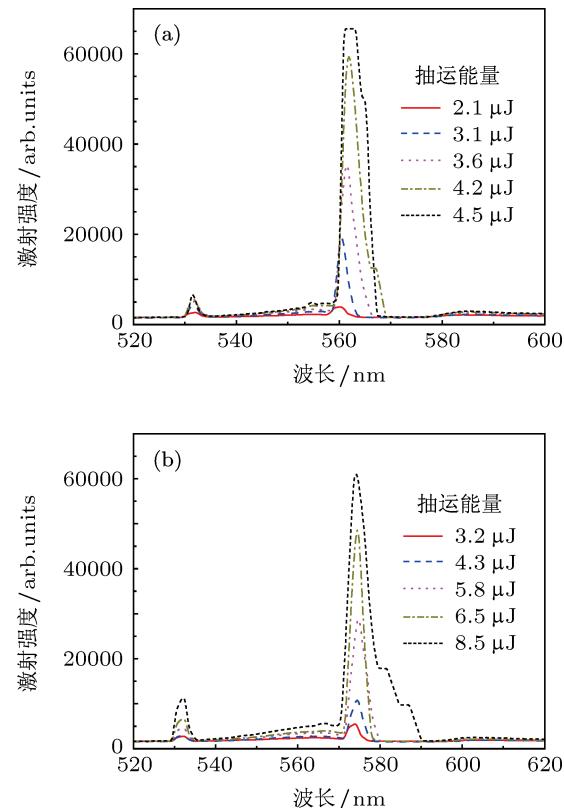


图 5 不同样品在不同抽运能量下的激射 (a) 样品制备光束入射角为  $20^\circ$ ; (b) 样品制备光束入射角为  $25^\circ$

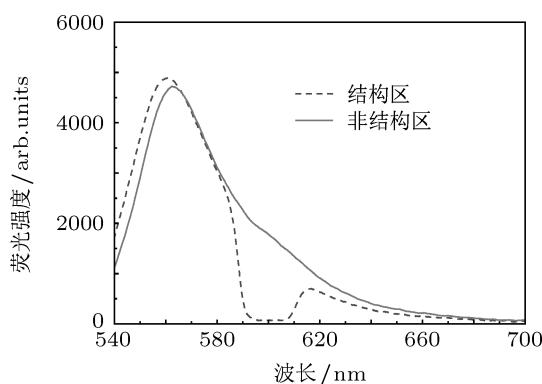


图 6 制备入射角为  $30^\circ$  样品的荧光光谱和非结构区的荧光光谱

对于入射角  $\varphi = 30^\circ$  光束配置下制备的样品, 在激射研究中未观察到激射现象, 其样品处理过程与前述两样品相同. 图 6 给出了该样品的荧光光谱(虚线)和罗丹明 590 在非结构区的荧光光谱(实线). 该样品的荧光光谱同样表现出明显的光子带隙, 其位于 592—607 nm, 带边位置距离染料荧光峰 560 nm 比较远. 即使最大限度增加抽运能量, 在该

样品中亦未观察到激射现象, 这应与带边位置同染料荧光峰波长不匹配有关, 这也进一步说明带边位置同染料荧光峰值匹配是获得低阈值激射的重要条件.

## 4 结 论

本文采用激光全息光刻技术, 在 DGG 感光材料中成功制备了带隙特征良好的掺杂染料的层状光子晶体. 采用 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器发出的 532 nm 倍频光作为抽运源, 对制备的样品进行了激射研究. 结果表明, 样品的荧光光谱表现出明显的带隙特征, 激射峰位于荧光光谱带隙边缘处; 光子结构带边位置同染料的荧光峰匹配越好, 激射阈值越低, 激射效率越高; 反之则不容易产生激射. 选择同激光染料荧光特征最佳匹配的光子结构, 可以获得特定波长的超低阈值激射, 这为高效率发光二极管和光子晶体激光器的研究提供了新思路.

- [1] Yablonovitch E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059
- [2] John S 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2486
- [3] Tocci M D, Bloemer M J, Scalora M, Dowling J P, Bowden C M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2324
- [4] Knight J C, Broeng J, Birks T A, Russell P S J 1998 *Science* **282** 1476
- [5] Dowling J P, Scalora M, Bloemer M J, Bowden C M 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1896
- [6] Kopp V I, Fan B, Vithana H K M, Genack A Z 1998 *Opt. Lett.* **23** 1707
- [7] Matsui T, Ozaki R, Funamoto K, Ozaki M, Yoshino K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3741
- [8] Matsuhisa Y, Huang Y, Zhou Y, Wu S T, Ozaki R, Takao Y, Fujii A, Ozaki M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 091114
- [9] Komikado T, Yoshida S, Umegaki S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 061123
- [10] Yoon J, Lee W, Caruge J, Bawendi M, Thomas E L, Kooi S, Prasad P N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 091102
- [11] Yang H, Xie P, Chan S K, Lu W X, Zhang Z Q, Sou I K, Wong G K L, Wong K S 2006 *IEEE J. Quantum Electron.* **42** 447
- [12] Nagawa M, Ichikawa M, Koyama T, Shirai H, Taniguchi Y, Hongo A, Tsuji S, Nakano Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2641
- [13] Wang X, Ng C Y, Tam W Y, Chan C T, Sheng P 2003 *Adv. Mater.* **15** 1526
- [14] Wang X, Xu J, Lee J C W, Pang Y K, Tam W Y, Chan C T, Sheng P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 051901
- [15] Wang X, Tam W Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5398 (in Chinese) [王霞, 谭永炎 2006 物理学报 **55** 5398]
- [16] Lü H, Zhao Q L, Zhang Q Y, Niu D J, Wang X 2012 *Appl. Opt.* **51** 302
- [17] Kok M H, Lu W X, Lee J C W, Tam W Y, Wong G K L, Chen C T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 151108

# Lasing in dye-doped photonic crystals at the edge of fluorescence band gaps\*

Zhao Qiu-Ling Lü Hao Zhang Qing-Yue Niu Dong-Jie Wang Xia<sup>†</sup>

(Institute of Optical Information Technology, School of Mathematics and Physics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

(Received 30 July 2012; revised manuscript received 10 September 2012)

## Abstract

Based on holographic lithography, layered dye-doped photonic crystals are fabricated in dichromated gelatin emulsions. Under pumping of 532 nm pulse laser, fluorescence spectrums of samples show up remarkable band gaps, and lasing is achieved at the edge of fluorescence band gap with pumping energy increasing. Furthermore, the effects on lasing of matching between the edge of band gap and the peak of fluorescence are studied. Lasing threshold becomes lower as the edge of band gap is closer to the peak of fluorescence. Otherwise, it is difficult for lasing. The study provides new idea and method for the development of super low-threshold photonic crystal laser.

**Keywords:** holographic lithography, photonic crystals, fluorescence band gaps, low-threshold lasing

**PACS:** 42.40.Kw, 42.70.Qs, 78.55.Kz

**DOI:** 10.7498/aps.62.044208

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974106, 11274189), the Natural Science Foundation of Shandong Province of China (Grant Nos. JQ201018, 2009ZRA02051), the Higher Educational Science and Technology Program of Shandong Province, China (Grant No. J09LA10), and the Science and Technology Project of Qingdao, China (Grant No. 11-2-4-3-(1)-jch).

† Corresponding author. E-mail: phxwang@yahoo.com.cn