

基于聚合物支撑形貌液晶/聚合物光栅的低阈值分布反馈式激光器*

刘丽娟¹⁾²⁾ 黄文彬¹⁾²⁾ 刁志辉¹⁾²⁾ 张桂洋¹⁾²⁾ 彭增辉¹⁾
刘永刚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) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2014年3月24日收到; 2014年4月28日收到修改稿)

利用低光强曝光进行全息液晶/聚合物光栅 (HPDLC) 的制备, 获得了内部无液晶微滴具有聚合物支撑形貌的低散射透射光栅结构. 分别研究了染料 PM567, DCM, DCJTI 的放大的自发辐射 (ASE) 阈值及相对出射光强等性质, 得到三种染料中 DCJTI 的 ASE 阈值最低, 相对出射光强最高, 表明 DCJTI 更适于制备低阈值、高转化效率激光器. 分别采用这三种染料制备基于聚合物支撑形貌光栅的分布反馈式激光器, 通过改变光栅周期得到不同出射波长的激光. 其中, 以 DCJTI 为工作物质, 得到中心波长为 648 nm, 阈值为 0.65 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, 转化效率为 1.6%, 线宽为 0.3 nm 的高性能激光. 与国内外同类激光器相比, 在阈值、转化效率、线宽三个方面均有不同程度的提高.

关键词: 液晶/聚合物光栅, 分布反馈激光器, 低阈值

PACS: 42.40.Eq, 42.55.Mv, 42.60.Lh

DOI: 10.7498/aps.63.194202

1 引言

近年来, 全息液晶/聚合物光栅 (holographic polymer dispersed liquid crystal, HPDLC) 由于其在平板显示^[1]、光学数据存储^[2]、光学相位调制器^[3]、光通信^[4]等方面有着广阔的应用前景而引起国内外广泛关注. 用两束相干光照射光敏单体和液晶的均匀混合物, 在条纹亮区光敏单体发生聚合, 由于浓度梯度, 暗区的单体移动到亮区继续聚合, 同时亮区的液晶向暗区移动, 最终形成与干涉条纹对应的聚合物层和液晶层交替排列的周期性结构, 即 HPDLC 光栅. 自 2003 年 Jakubiak 等^[5,6]首次报道了基于 HPDLC 光栅的分布反馈式激光器 (DFB) 便成为一个研究热点. 这种激光器具有制作简单、成本低、可电热调谐^[7-10]、易于集成^[11]

等优点. 但是, 这种激光器还存在着一些问题, 其中最突出的是高阈值和低转化效率. 高阈值会降低激光输出能量, 同时减少染料的工作寿命, 而低转化效率会造成抽运光的极大浪费. 目前, 许多方法用来降低激光器阈值和提高其转化效率, 比如优化混合物中液晶的浓度^[8], 制备二维光栅增强电磁耦合^[12]等. 之前报道的最低阈值为 5 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ ^[8], 最高转化效率为 0.1%^[7], 远达不到工程应用的水平, 所以还需进一步提升激光器的性能.

抽运源、谐振腔、工作物质是激光器的三要素. 光栅作为谐振腔, 其优劣直接影响到出射激光的性能. 制备光栅预聚物中组分的配比不同, 制备光栅的条件不同都会影响光栅的形貌和光电性质. 之前报道的全息液晶/聚合物光栅大多内部含有尺寸为 100 nm 左右的液晶微滴^[13-16], 这种形貌的光栅衍射效率高, 但是散射损失大, 不利于激光在其内部

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174274, 11174279, 61205021, 11204299, 61378075, 61377032) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xuanli@ciomp.ac.cn

震荡. 2002年, Vardanyan等报道了具有聚合物支撑 (polymer scaffolding) 形貌光栅^[17], 液晶分子均匀的排列于聚合物形成的网状结构中, 不再以液晶微滴形式存在, 极大的减少了光栅的散射损失. 染料作为激光器的工作物质, 其性能对输出激光有着极大的影响. 好的激光材料应具备以下三点^[18]: 1) 具有高的发光效率和高的发色团密度; 2) 发射谱和吸收谱重叠少, 以减少重吸收损失; 3) ASE在自发辐射谱最强的地方, 因为那里增益最大. 选择好的激光材料十分重要, 而测试激光材料的ASE的阈值等性能是判断其优劣的一个简单有效的方法.

本文首先采用低的曝光强度 (每束记录光束光强为 3.7 mW/cm^2) 制备内部无液晶微滴的具有聚合物支撑形貌的光栅, 此光栅具有低散射的特性, 为激光器准备了优质的谐振腔. 然后分别研究了染料PM567, DCM, DCJTI的ASE阈值, 出射相对强度等性能, 得到DCJTI的ASE阈值最高, 相对出射强度最大, 表明DCJTI相较于PM567和DCM更适于制备低阈值、高转化效率的激光器. 在光栅体系中分别掺入这三种染料, 分别制备不同周期的光栅, 得到不同出射波长的激光器, 并分别测量其阈值, 最终获得以染料DCJTI为工作物质, 出射波长 648 nm , 阈值为 $0.65 \mu\text{J/pulse}$, 转化效率为 1.6% , 线宽为 0.3 nm 的高性能激光.

2 实验

2.1 染料掺杂液晶/聚合物光栅的制备

本实验中, 预聚物体系包含: $30 \text{ wt.}\%$ 五官能度的二季戊四醇羟基五丙烯酸酯 (DPHPA, 由Aldrich公司提供), $30 \text{ wt.}\%$ 双官能度的邻苯二甲酸二甘醇二丙烯酸酯 (PDDA, 由北京东方亚科利化工科技有限公司提供), $27.5 \text{ wt.}\%$ 相列相液晶TEB30A ($n_o = 1.522, \Delta n = 0.170$, 清亮点为 $61.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 由石家庄永生华清液晶有限公司提供), $10 \text{ wt.}\%$ 交联剂N-乙烯基吡咯烷酮 (NVP, 由Aldrich公司提供), $1.5 \text{ wt.}\%$ 共引发剂N-苯基甘氨酸 (NPG, 由Aldrich公司提供). 向预聚物体系中分别加入 $0.5 \text{ wt.}\%$ 的染料PM567(4, 4-二氟-1, 3, 5, 7, 8-五甲基-2, 6-二乙基-4-硼-3a中, a-二氮杂-s-茛), DCM(4-二氰亚甲基-2-甲基-6-对-二甲基氨基苯乙烯-4H-吡喃), DCJTI((4-二氰亚甲基-2-异丙基-6-(1,1,7,7-tetramethylzolidyl-9-烯基-4H-吡喃)(均由Aldrich公司提供). 三种染料的化学分子式如图1所示. 将混合材料在暗室搅拌 24 h , 使其混合均匀, 再将样品注入到 $8 \mu\text{m}$ 的液晶盒中.

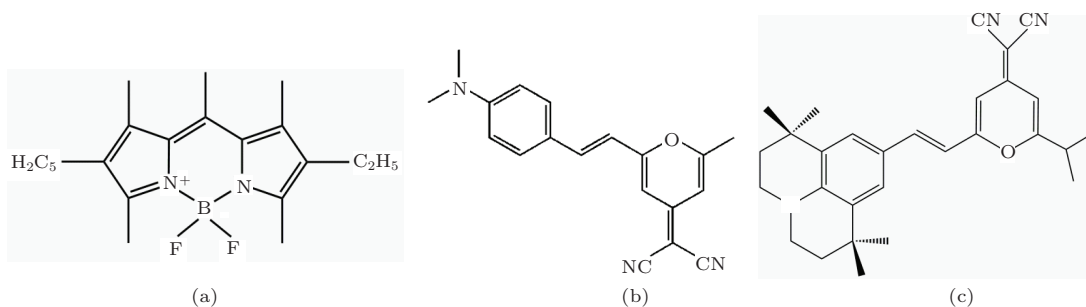


图1 染料分子式 (a) PM567; (b) DCM; (c) DCJTI

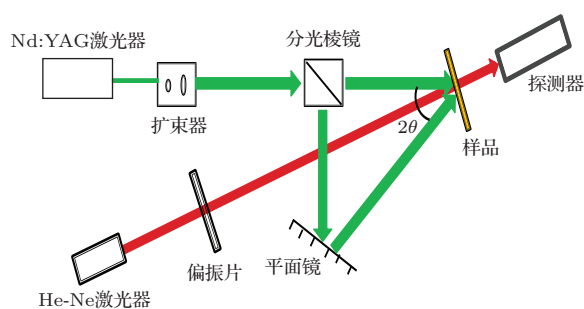


图2 光栅制备与光栅散射实时测量图

光栅制备光路图如图2所示, 从Nd:YAG激光器出射的 532 nm 的激光经扩束器扩束后被分光棱镜分为两束光强相同的相干光照射到样品上, 由光栅周期公式 $\Lambda = \frac{\lambda_{532}}{2 \sin \theta}$ 可知, 通过改变两束相干光夹角 2θ , 我们可以制备出不同周期的光栅, 从而得到阈值、转化效率等性质不同的出射波长激光. 本实验中光栅周期范围为 532 nm 至 658 nm . 每束光光强为 3.7 mW/cm^2 , 曝光时间为 5 min , 光栅区域大小为 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$. 为观察光栅的表面形貌, 制

备样品后, 将样品盒打开, 把光栅薄膜在酒精中浸泡 12 h, 使液晶完全溶解, 然后将光栅用高纯氮吹干, 在 Bruker 原子力显微镜下观察其形貌.

2.2 实时散射测量

光栅的散射损失对于最终出射激光的性能有很大的影响, 如图 2 所示, 在制备光栅的过程中, 为了实时监测光栅的散射损失, 我们将 He-Ne 激光器出射的 633 nm 的激光垂直照射到样品上, 并利用探测器接收, 通过调节偏振片改变探测光的偏振态, 从而获得 p 光和 s 光的实时散射损失. 光栅的实时散射损失 L_s 为

$$L_s = \frac{I_t - I_d}{I_t}, \quad (1)$$

其中, I_t 为制备光栅前透过样品的光强, I_d 为制备光栅过程中实时接收到的光强.

2.3 激光抽运及测试光路

激光抽运光路如图 3 所示, 抽运源为波长为 532 nm 输出的 Nd:YAG 倍频脉冲激光器, 能量脉冲宽度为 8 ns, 重复频率为 1 Hz. 从激光器输出的激光被分束棱镜分为能量相同的两束, 一束由能量计直接探测其能量, 另一束经柱面镜后聚焦为沿光栅矢量长 10 mm, 宽约 0.5 mm 的细条纹. 图 3 中样品 (a) 为测量样品的 ASE 示意图, 制备样品时只需一束光均匀的打到样品上使单体聚合, 这是因为 ASE 并不需要谐振腔结构, 只需在激发态上有足够的粒子数 [19]. 样品 (b) 为测量激光出射的示意图, 抽运光打到液晶/聚合物光栅上, 在样品的侧面

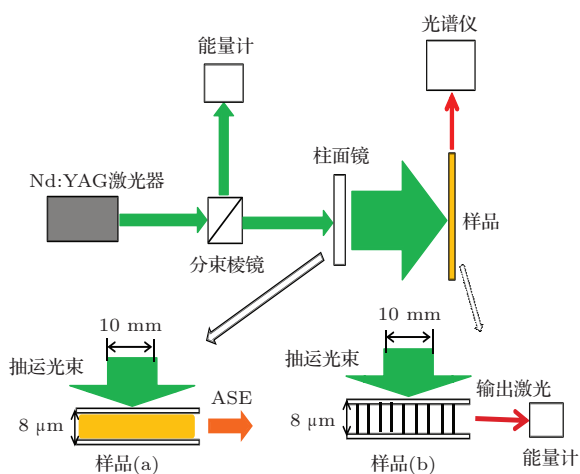


图 3 光谱测量图 (a) ASE; (b) 激光

可以得到激光输出. 出射的 ASE 及激光均由光谱仪 (分辨率为 0.3 nm) 接收, 同时输出的激光能量由能量计测量 (LabMax-TOP; Coherent Inc., Santa Clara, CA, USA).

3 结果及分析

3.1 聚合物支撑形貌光栅

图 4 为原子力显微镜下获得的光栅形貌图, 光栅表面为正弦型, 高峰处对应聚合物层, 由图可以看出光栅表面很平整, 没有由液晶微滴造成的不平整 [20]. 聚合物支撑形貌光栅的形成主要是由于单体反应速率低 [21], 采用低官能度的单体或者制备光栅时采用低的光照强度是降低单体反应速率的两种主要方式. 本实验采用的是后者, 在光栅形成的过程中, 由于制备光强较弱, 在干涉条纹亮区单体形成聚合物的速率较低, 形成的聚合物较为疏松, 阻碍了液晶向暗区快速扩散, 从而避免了液晶微滴的形成.

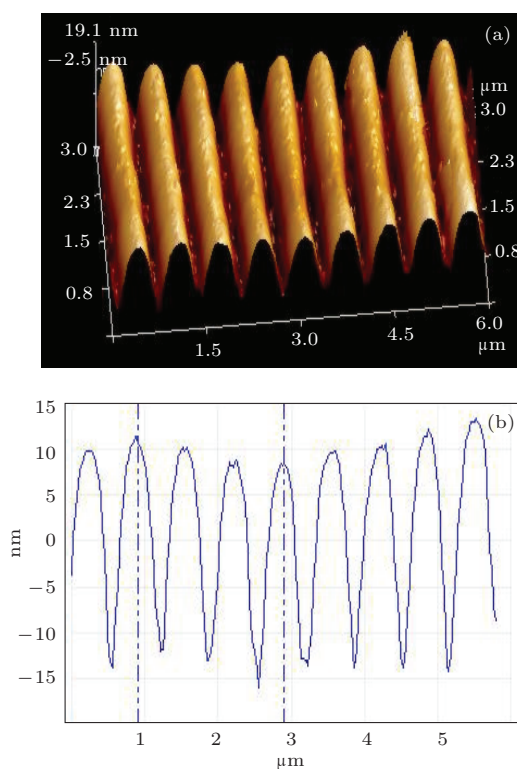


图 4 液晶/聚合物光栅的 AFM 形貌 (a) 立体结构图; (b) 截面图

虽然液晶/聚合物光栅中不存在液晶微滴, 但是却存在着一些散射微畴, 这些微畴对抽运光有很强的散射作用, 使得激光器对抽运光的利用率

下降 [22]. 图 5 为光栅制备过程中散射损失的实时的测量结果, 从图中可以看到, 光栅散射损失最高不超过 6%, 比存在液晶微滴的光栅散射损失小的多 [23,24]. 同时, 我们也看到 s 光的散射损失比 p 光的散射损失小, 这是由于对于 p 光, 液晶的折射率为 n_e (1.692), 聚合物层的折射率为 1.53 (由阿贝折射仪测量得到), 两者折射率差值较大, 而液晶对 s 光的折射率 1.522, 因此对 s 光, 液晶层和聚合物层折射率差值小, 匹配度更高. 正是由于光栅具有形貌好, 低散射等优质性能, 才为出射性能好的激光准备了条件.

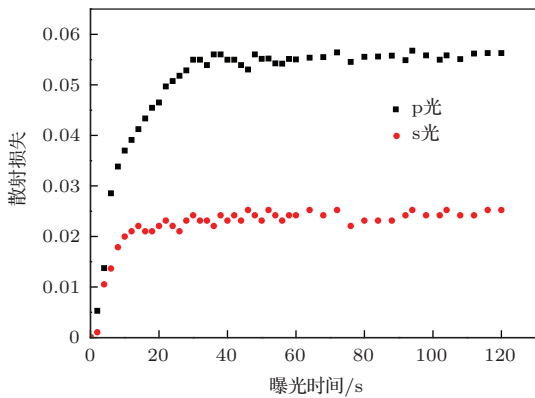


图 5 光栅散射损失实时测量曲线

3.2 激光光谱特性

ASE 是自发辐射所产生的光, 该光在增益介质中被受激辐射过程光学放大. ASE 谱线比自发辐射谱线窄, 这是由于谱线中心的增益比偏离谱线中心的增益大 [25]. ASE 是一种能很好的表征激光出射区域和激光阈值分布信息的方法 [19,26]. 测量 ASE 可以确定对于激光器来说是不是好的增益介质 [27]. 表 1 为染料 DCJTI, DCM, PM567 的 ASE 测试结果, 各种染料 ASE 的峰值波长、相对强度 (测试光路如图 3 (a), 抽运光为 $12 \mu\text{J}/\text{pulse}$) 以及阈值相差很大. DCJIT 的 ASE 阈值约为 PM567 的 1/4, 强度高 10 多倍. 结果表明 DCJIT 相较于 PM567 和 DCM 更适于作为增益介质制备低阈值、高转化效率的激光器.

DFB 激光器依赖于内部周期结构的有效反馈. 根据分布反馈式激光原理 [28], 激光出射波长满足布拉格方程: $\lambda_o = \frac{2n_{\text{eff}}\Lambda}{m}$, 其中, n_{eff} 为有效折射率, Λ 为光栅周期, m 为布拉格级次, 本实验选为 3. 我们分别得到 PM567 从 550 nm 到 603 nm 的激光

出射波长, DCM 从 584 nm 到 654 nm 的激光出射波长, DCJTI 从 619 nm 到 680 nm 激光出射波长, 它们分别对应的光栅周期是 532 nm 到 596 nm, 567 nm 到 641 nm, 598 nm 到 658 nm. 激光阈值随波长变化曲线如图 6 所示, 每组染料阈值最低处与其 ASE 谱线峰值对应, 因为在 ASE 峰值处增益最强, 出射波长范围与 ASE 谱一致.

表 1 三种染料 ASE 的峰值波长, 相对强度, 半宽及阈值.

染料	峰值波长	ASE	半宽	ASE 阈值
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	相对强度	FWHM/nm	$T/(\mu\text{J}/\text{pulse})$
PM567	559	300	5	5.2
DCM	612	800	8	4.4
DCJTI	633	4100	10	1.4

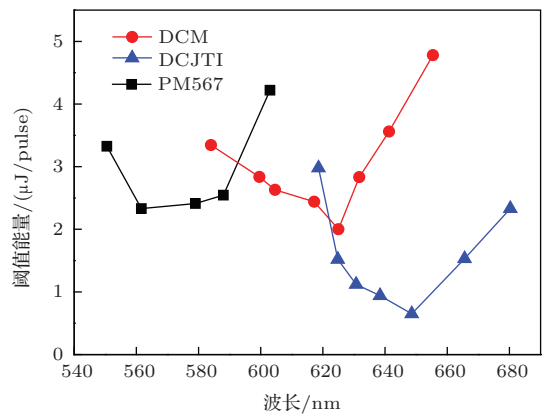


图 6 三种染料出射激光随波长变化曲线图

图 7 (a), (b), (c) 分别为 PM567, DCM, DCJTI 阈值最低处对应出射激光的能量转化图, 对应的插图为其光谱图. 从图中我们可以看到 PM567 最低阈值为 $2.33 \mu\text{J}/\text{pulse}$, 转化效率为 0.6%, 相应的激光波长为 562 nm, 半宽为 0.5 nm; DCM 最低阈值为 $2.00 \mu\text{J}/\text{pulse}$, 转化效率为 0.7%, 相应的激光波长为 625 nm, 半宽为 0.5 nm, 而 DCJTI 阈值可以降到 $0.65 \mu\text{J}/\text{pulse}$, 转化效率高达到 1.6%, 相应的激光波长为 649 nm, 半宽为 0.3 nm. DCJTI 相比 PM567 和 DCM 的各方面性能, 尤其是在阈值和转化效率方面有了显著提高, 与我们测量的 ASE 结果一致, 同时这也是目前国内外报道的同类激光器中的最好水平. 这为我们选择低阈值激光材料提供了一个简便方法, 即只需比较激光材料的 ASE 阈值, 不必制备成激光器测量其出射波长的阈值, ASE 阈值低的激光材料出射激光的阈值也低.

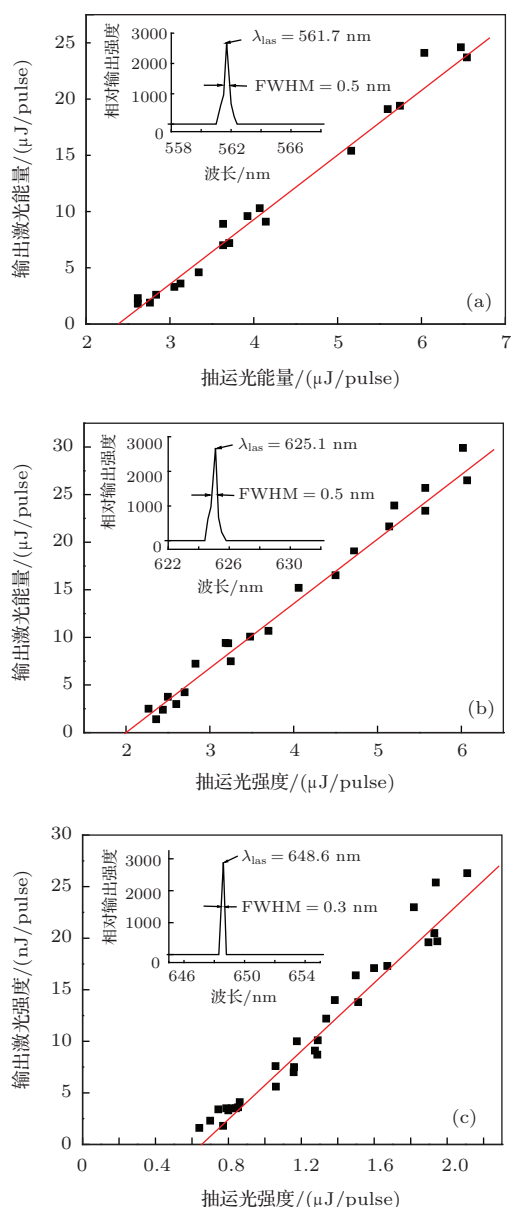


图7 激光特性图 (a) PM567 能量转化曲线图, 插图为 562 nm 处光谱图; (b) DCM 能量转化曲线图, 插图为 625 nm 处光谱图; (c) DCJTI 能量转化曲线图, 插图为 649 nm 处光谱图

4 结 论

本文在制备液晶/聚合物光栅激光器时采用低光强曝光, 使得单体聚合速率降低, 阻碍了液晶向暗区快速扩散形成微滴, 从而得到聚合物支撑形貌的光栅. 光栅结构平整, 散射损失小, 最高不超过 6%, 我们通过原子力显微镜及光散射实时测量证实了以上结论. 优质的光栅为制备高性能的激光器准备了条件. 把 PM567, DCM, DCJTI 三种染料掺杂到制备光栅的混合物体系中, 先测量了三种染料的 ASE, 随后制备了一系列不同周期的光栅, 得到

不同出射波长的激光, 低 ASE 阈值的染料出射激光性能相对较好, 这为我们寻找好的激光材料提供了一个简单有效的方法. 利用低散射的优质聚合物支撑形貌的光栅做谐振腔, 采用低 ASE 阈值的染料 DCJTI 做增益介质, 我们得到, 出射波长为 649 nm, 线宽为 0.3 nm, 阈值为 0.65 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, 转化效率为 1.6% 的激光, 为目前国内外报道的同类激光器的最高水平. 这种低阈值、窄线宽、高转化效率的微型激光器在光通讯、平板显示中具有广阔的应用前景.

参考文献

- [1] Date M, Takeuchi Y, Kato K 1998 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 2225
- [2] Zheng Z G, Song J, Zhang L L, Liu Y G, Guo F Z, Ma J, Li W C, Deng S P, Xuan L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3227
- [3] Huang W B, Deng S P, Liu Y G, Peng Z H, Yao L S, Xuan L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 094208 (in Chinese) [黄文彬, 邓舒鹏, 刘永刚, 彭增辉, 姚丽双, 宣丽 2012 物理学报 **61** 094208]
- [4] Li M S, Wu S T, Fuh AY-G Appl 2006 *Phys. Lett.* **88** 091109
- [5] Jakubiak R, Bunning T J, Vaia R A, Natarajan L V, Tondiglia V P 2003 *Adv. Mater.* **15** 241
- [6] Jakubiak R, Natarajan L V, Tondiglia V, He G S, Prasad P N, Bunning T J, Vaia R A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6095
- [7] Hsiao VKS, Lu C, He G S, Pan M, Cartwright A N, Prasad P N 2005 *Opt. Express.* **13** 3787
- [8] Liu Y J, Sun X W, Elim H I, Ji W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 011109
- [9] Deng S P, Huang W B, Liu Y G, Diao Z H, Peng Z H, Yao L S, Xuan L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 126101 (in Chinese) [邓舒鹏, 黄文彬, 刘永刚, 刁志辉, 彭增辉, 姚丽双, 宣丽 2012 物理学报 **61** 126101]
- [10] Huang W B, Diao Z H, Yao L S, Cao Z L, Liu Y G, Ma J, Xuan L 2013 *Appl. Phys. Express* **6** 022702
- [11] Ye C, Shi L, Wang J, Lo D, Zhu X G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4101
- [12] Jakubiak R, Tondiglia V P, Natarajan L V, Sutherland R L, Lloyd P, Bunning T J, Vaia R A 2005 *Adv. Mater.* **17** 2807
- [13] Sutherland R L, Natarajan L V, Tondiglia V P 1993 *Chem. Mater.* **5** 1533
- [14] Diao Z H, Huang W B, Deng S P, Liu Y G, Peng Z H, Yao L S, Xuan L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 034202 (in Chinese) [刁志辉, 黄文彬, 邓舒鹏, 刘永刚, 彭增辉, 姚丽双, 宣丽 2013 物理学报 **62** 034202]
- [15] Sutherland R L 2002 *J. Opt. Soc. Am. B.* **19** 2995
- [16] Drevensšek-Olenik I, Fally M, Ellabban M A 2006 *Phys. Rev. E* **74** 021707

- [17] Vardanyan K K, Qi J, Eakin J N, Sarkar M D, Crawford G P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4736
- [18] McGehee M D, Heeger A J 2000 *Adv. Mater.* **12** 1655
- [19] Kevin P K, Colin B, Stephen L, Werner J B, Fryad Z H, Henning R, Steffen P, Annett T, Hartwig T, Hans-Heinrich H 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 6155
- [20] Sarkar M D, Qi J, Crawford G P 2002 *Polymer.* **43** 7335
- [21] Huang W B, Liu Y G, Diao Z H, Yang C L, Yao L S, Ma J, Xuan L 2012 *Appl. Opt.* **51** 4013
- [22] Caputo R, Luca A D, Sio L D, Pezzi L, Strangi G, C-Umeton, Veltri A, Asquini R, dAlessandro A, Donisi D, Beccherelli R, Sukhov A V, Tabiryan N V 2009 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **11** 024017
- [23] Sutherland R L, Natarajan L V, Tondiglia V P, J. Bunning T, Adams W W 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1074
- [24] Caputo R, Sio L D, Veltri A, Umeton C, Sukhov A V 2004 *Opt. Lett.* **29** 1261
- [25] McGehee M D, Gupta R, Veenstra S, Miller E K, A. Diaz-Garc Ma, Heeger J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7035
- [26] Tsutsumi N, Kawahira T, Sakai W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2533
- [27] Takahashi H, Naito H 2004 *Thin Solid Films* **477** 53
- [28] Kogelnik H, Shank C V 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 2327

Low threshold distributed feedback laser based on scaffolding morphologic and holographic polymer dispersed liquid crystal gratings*

Liu Li-Juan¹⁾²⁾ Huang Wen-Bin¹⁾²⁾ Diao Zhi-Hui¹⁾²⁾ Zhang Gui-Yang¹⁾²⁾
 Peng Zeng-Hui¹⁾ Liu Yong-Gang¹⁾ Xuan Li^{1)†}

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

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

(Received 24 March 2014; revised manuscript received 28 April 2014)

Abstract

We have made a low scattering holographic polymer dispersed liquid crystal (HPDLC) transmission grating with polymer scaffolding morphology, which was fabricated under the condition of low curing intensity and no liquid crystal droplet. We studied the amplified spontaneous emission (ASE) thresholds and relative intensities of PM567(4, 4-difluoro-1, 3, 5, 7, 8-pentamethyl-2, 6-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene), DCM (4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-p-dimethylaminostyryl-4H-pyran), and DCJTI(4-dicyanomethylene)-2-isopropyl-6-(1, 1, 7, 7-tetramethylzolididyl-9-enyl)-4H-pyran). It is shown that the dye DCJTI has the best properties of ASE, the lowest threshold and the highest relative intensity among the three dyes. Results suggest that DCJIT is a promising material for low threshold, high slope efficiency lasers. Each dye was doped in HPDLC grating with polymer scaffolding morphology individually, and lasers with different wavelengths can be obtained by changing the period of the gratings. The excellent laser property is obtained from the DCJIT-doped laser. A spectral linewidth of 0.3 nm is observed at pump energy threshold 0.65 J/pulse and a conversion efficiency of 1.6% is achieved at the operating wavelength 635 nm. The laser performance is improved in some aspects such as threshold energy, conversion efficiency, and linewidth to some extent as compared with those reported previously.

Keywords: polymer dispersed liquid crystal grating, distributed feedback laser, low threshold

PACS: 42.40.Eq, 42.55.Mv, 42.60.Lh

DOI: 10.7498/aps.63.194202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174274, 11174279, 61205021, 11204299, 61378075, 61377032).

† Corresponding author. E-mail: xuanli@ciomp.ac.cn