

文章编号:1007-2780(2018)01-0049-06

基于液晶/聚合物光栅的可调谐双波长有机激光器

孔晓波¹, 刘丽娟^{1*}, 刘永刚², 宣 丽²

(1. 曲阜师范大学 物理工程学院, 山东 曲阜 273165;

2. 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, 吉林 长春 130033)

摘要:本文报道了基于液晶/聚合物光栅的可调谐双波长有机激光器的制备,并研究了激光器出射激光的电调谐以及周期调谐性能。利用激光染料 4-二氰亚甲基-2-甲基-6-对-二甲基氨基苯乙烯-4H-吡喃(DCM)和有机半导体材料聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔](MEH-PPV)同时作为增益介质,液晶/聚合物光栅作为谐振腔得到可调谐双波长有机激光器,对激光器施加电压或者改变液晶/聚合物光栅的周期可调谐激光器的出射波长。双波长有机激光器从 DCM 和 MEH-PPV 中出射的激光波长分别为 608.3 nm 和 632.1 nm,在外加电场的作用下,出射激光波长分别蓝移了 9.6 nm 和 1.7 nm。随着光栅周期从 394 nm 增加到 406 nm,出射激光波长分别红移了 18.4 nm 和 19.2 nm。本工作为可调谐有机双波长激光器的研究提供了有益的指导和借鉴意义。

关键词:双波长;有机激光器;液晶/聚合物光栅;电调谐

中图分类号:O753.2;O435.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20183301.0049

Tunable dual-wavelength organic laser based on holographic polymer dispersed liquid crystal gratings

KONG Xiao-bo¹, LIU Li-juan^{1*}, LIU Yong-gang², XUAN Li²

(1. College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China;

2. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics,

Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: A tunable dual-wavelength organic laser based on a holographic polymer dispersed liquid crystal (HPDLC) grating was reported, and the dual-wavelength laser performance under an electric field was also investigated. The gain medium of the dual-wavelength organic laser was dye 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) and organic semiconducting poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene (MEH-PPV), the cavity was HPDLC grating. The laser wavelength could be modulated by using an electric field or changing HPDLC grating period. A dual-wavelength emission at 608.3 nm and 632.1 nm was generated by DCM and MEH-PPV respectively but in one laser beam. The lasers from DCM and MEH-PPV blue shift 9.6 nm and 1.7 nm, under an electric field, respectively. When the period of the grating was changed from 394 nm to 406 nm, the lasing wavelength positions were accordingly modulated, and the lasers from DCM and

收稿日期:2017-12-21;修订日期:2017-12-29.

基金项目:国家自然科学基金(No.61377032)

Supported by National Nature Science Foundation of China(No.61377032)

* 通信联系人, E-mail:llj2007weihai@163.com

MEH-PPV red shift 18.4 nm and 19.2 nm respectively. This work provides guidance for the study of tunable dual-wavelength organic laser.

Key words: dual-wavelength; organic laser; holographic polymer dispersed liquid crystal grating; electrical tuning

1 引言

近年来,双波长激光器(dual-wavelength lasers, DWLs)由于其在激光光谱学、波分多路复用、太赫兹生成器、医疗设备^[1-4]等方面有着广阔的应用前景而引起国内外广泛关注。之前报道的双波长激光器主要是由掺钕晶体或者无机半导体材料作为其增益介质^[5-7]。掺钕晶体双波长激光器需要在激光器中加入额外的光学器件(比如镜子)构成谐振腔,这使得激光器的不稳定性大大增加,同时造成激光器体积过大^[8]。无机半导体激光器的出光性能对于外部环境十分灵敏,这极大地限制了激光器的实际应用。与以上材料不同,包括激光染料和有机半导体在内的有机增益介质具有成本低、宽吸收谱和发射谱、高增益等优点可被广泛用于激光器中^[9-11]。

本文采用染料 DCM 和有机半导体 MEH-PPV 同时作为增益介质,液晶/聚合物光栅作为谐振腔制备双波长有机激光器。液晶/聚合物光栅是一种液晶层和聚合物层交替排列的周期结构,它是由包含光敏单体和液晶的预聚物置于干涉光场中制备而成,由于光栅中有液晶分子的存在,激光器可以被外加电场调谐^[12-16]。本实验中,双波长激光器从 DCM 和 MEH-PPV 中出射的激光波长分别为 608.3 nm 和 632.1 nm,阈值分别为 1.6 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 和 0.18 $\mu\text{J}/\text{pulse}$,与之前报道的只掺杂染料的双波长液晶/聚合物光栅激光器相比^[17],阈值极大降低。在外加电场的作用下,从 DCM 和 MEH-PPV 中出射的激光分别蓝移了 9.6 nm 和 1.7 nm。随着光栅周期从 394 nm 增加到 406 nm,从 DCM 和 MEH-PPV 中出射的激光分别红移了 18.4 nm 和 19.2 nm。

2 实验

双波长液晶/聚合物光栅有机激光器的结构如图 1 所示,溶有有机半导体 MEH-PPV(分子质

量为 12000;由吉林 OLED 材料公司提供)的二甲苯均匀混合溶液(6 mg ml⁻¹)旋涂于一片干净的 ITO(indium-tin-oxide)玻璃基板上,膜厚控制在 80 nm 左右,图 2 为 MEH-PPV 薄膜在原子力显微镜下的形貌,可以看出薄膜表面比较平整。与以往的研究不同^[18],在另一片 ITO 玻璃基板上旋涂 PI(polyimide)溶液并沿着 z 轴方向摩擦取向。然后将两片玻璃制备成液晶盒,盒厚由隔垫物控制为 6 μm 。随后将制备液晶/聚合物光栅的预聚物注入到液晶盒中,预聚物体系主要包括 59%光敏单体邻苯二甲酸二甘醇二丙烯酸酯(PDDA,由 Aldrich 公司提供),28%向列相液晶 TE30A($n_o = 1.522, \Delta n = 0.170$,由 Slichem 公司提供),10%交联剂 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP,由 Aldrich 公司提供),1.5%共引发剂 N-苯基甘氨酸(NPG,由 Aldrich 公司提供),1.5%光引发剂 Rose Bengal(RB,由 Aldrich 公司提供)。1.0%的激光染料 DCM(由 Aldrich 公司提供)。

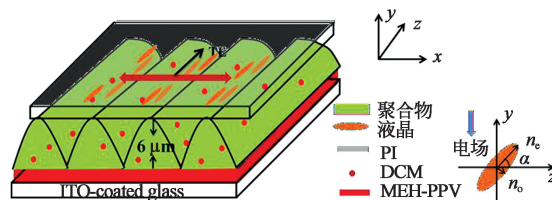


图 1 双波长液晶/聚合物光栅激光器结构示意图
Fig.1 Schematic structure of dual-wavelength laser based on HPDLC gratings

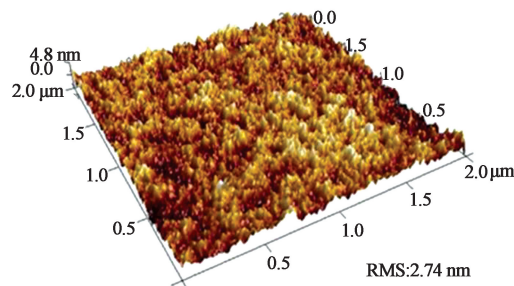


图 2 原子力显微镜下 MEH-PPV 薄膜表面图
Fig.2 AFM images of the MEH-PPV surface

为了制备液晶/聚合物光栅,将注有预聚物的液晶盒置于两束连续的 s 偏振激光(532 nm)形成的干涉场中曝光 5 min,两束激光光强均为 3.7 mW/cm^2 。由公式 $\Lambda = \frac{\lambda_{532}}{2\sin(\theta/2)}$ 可知,光栅周期 Λ 取决于两束相干光夹角 θ ,实验中制备了光栅周期范围为 394 nm 到 406 nm。激光抽运光路如图 3 所示,Nd:YAG 倍频脉冲激光器(532 nm,8 ns,1 Hz,由长春新产业光电技术有限公司提供,DPS-532-B)为泵浦源,泵浦光经柱面镜聚焦和狭缝整形后变为 $4 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ 的细条纹,分束棱镜将细条纹分为能量相同的两束,其中一束泵浦光的能量由能量计直接探测,另一束泵浦样品,其入射角度与样品法线夹角为 45° 。样品出射的激光垂直于样品表面,由光谱仪(分辨率为 0.3 nm,LabMax-TOP,Coherent Inc.)接收。

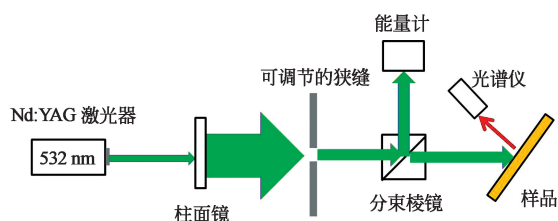


图 3 泵浦样品示意图

Fig.3 Optical setup for pumping the sample

3 结果及分析

3.1 激光出射

当泵浦光能量大于激光器阈值时,激光器将出射双波长激光,出射激光垂直于样品表面方向。图 4(a)为出射激光光谱图,出射激光波长分别为 608.3 nm 和 632.1 nm,相应的光谱半高宽(full width at half maximum, FWHM)为 0.5 nm 和 0.6 nm。为了区分这 2 个波长的来源,泵浦只有 MEH-PPV 不含染料 DCM 的样品,出射激光光谱图如图 4(b)所示,激光波长为 632.1 nm,由此可知,有机半导体 MEH-PPV 层产生的激光波长为 632.1 nm,染料 DCM 产生的激光波长为 608.3 nm。

激光出射波长 λ 满足布拉格方程: $m\lambda = 2n_{\text{eff}}\Lambda$, 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 2。根据布拉格方程可以计算出,从 DCM 和 MEH-PPV 中出射的激光的有效折射率分别为 1.54 和 1.60。

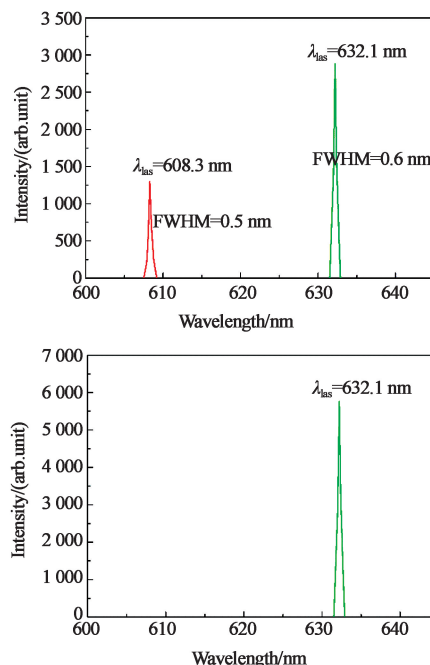


图 4 (a)双波长激光光谱图;(b)不含 DCM 的单波长激光光谱图

Fig.4 (a)lasing spectra of a dual-wavelength laser;(b)lasing spectra of a single-wavelength without a DCM-doped

图 5 为出射激光的偏振特性测量结果,从图中可以看出激光器出射的两个波长激光均为 TE 偏振。但是对于两个波长的激光来说,造成这一

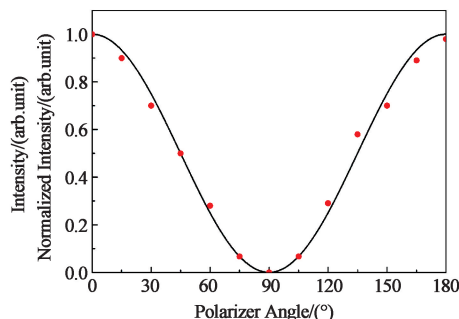


图 5 出射激光透射强度随偏振片旋转角度的变化图

Fig.5 Transmitted intensity of lasers on the dependence of the rotation angle

结果的原因却不相同。对于 DCM 产生的激光来说,由于光栅中液晶分子沿着光栅沟槽方向(z 轴)排列,TE 偏振光在液晶层中的折射率为 n_e (1.692),与聚合物层折射率(1.529)差值大,得到的光反馈强。而 TM 偏振光在液晶层中的折射率为 n_o (1.522),与聚合物层折射率相近,得到的光反馈弱,因此激光器最终只有 TE 光出射。MEH-PPV 产生的激光只有 TE 偏振却是因为波导理论。MEH-PPV 薄膜在 TE 方向折射率为 1.90,在 TM 方向折射率为 1.52,光栅层折射率为 1.54,玻璃基板的折射率为 1.516,对于光栅层/MEH-PPV 层/玻璃构成的波导而言,只有 TE 模式的光可以有效束缚在谐振腔内并且得到增益放大。

图 6 为出射激光的能量转化图,实点为实验数据,实线为拟合数据,实线与横轴交点为出射激光的阈值,实线斜率为出射激光的转化效率。对于 DCM 出射的波长为 608.3 nm 的激光,阈值为 $1.6 \mu\text{J}/\text{pulse}$,转化效率为 1.2%。对于 MEH-PPV 出射的波长为 632.1 nm 的激光,阈值为 $0.18 \mu\text{J}/\text{pulse}$ 转化效率为 5.9 %。

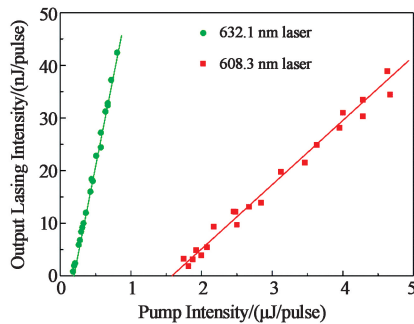


图 6 双波长激光器出射激光能量转化图

Fig.6 Lasing output intensity as a function of pump intensity for the dual-wavelength laser

3.2 电场调谐

液晶/聚合物光栅中的液晶分子沿着 z 轴方向排列,当施加外部电压时,液晶分子排列方向由 z 轴转向 y 轴,如图 1 所示,光栅 s 光衍射效率会随施加电压而改变。图 7 为光栅 s 光衍射效率随施加电压变化图,随着施加电压的增加光栅 s 光衍射效率逐渐减小,当施加电压增大到 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时衍射效率不再减小,此时光栅 s 光衍射效率与 p 光衍射效率相等。

根据布拉格方程可知,当布拉格级次选定

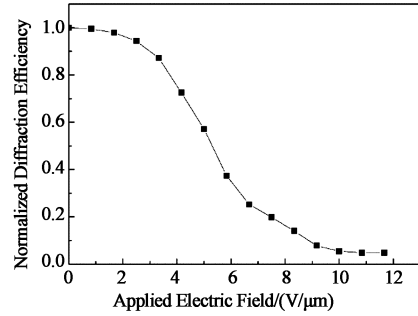
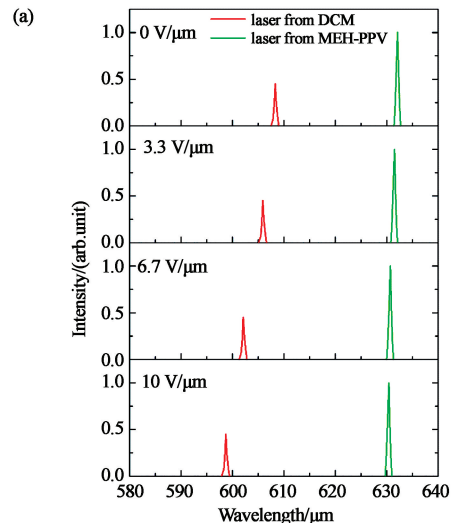


图 7 衍射效率随外加电场变化图

Fig.7 Diffraction efficiency as a function of the applied electric field

后,若要调谐出射激光波长,需要改变有效折射率或者光栅周期。图 8(a)为双波长随着施加电压变化图,施加电压从 $0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 增大到 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,从 DCM 出射的激光蓝移了 1.7 nm,从 MEH-PPV 出射的激光蓝移了 9.6 nm。这一结果与图 7 中衍射效率的变化一致。当施加电压为 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,光栅中相分离出的液晶分子沿着 y 轴方向排列,TE 偏振光在液晶层中的折射率由 n_e 变为 n_o ,光栅层的有效折射率变小,从而导致出射激光蓝移,实验结果与其他的报道一致^[19]。若采用双折射率更大的液晶分子制备光栅,激光器的波长调谐范围可进一步增大。图 8(b)为激光器出射波长随光栅周期变化图。光栅周期从 394 nm 增大到 406 nm 时,DCM 出射的激光从 606.8 nm 红移至 625.2 nm,MEH-PPV 出射的激光从 630.4 nm 红移至 649.6 nm。



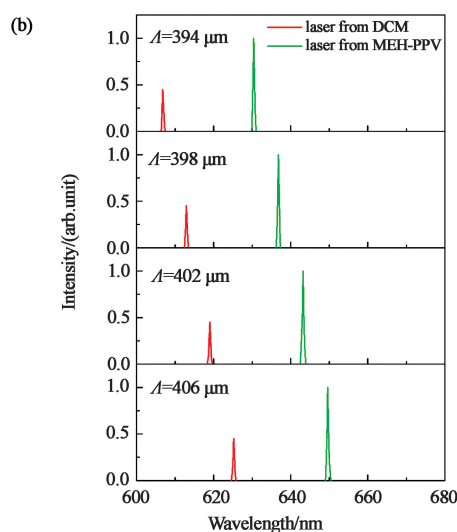


图 8 (a) 出射激光波长随施加电压变化图; (b) 出射激光波长随光栅周期变化图

Fig.8 Spectra of the organic dual-wavelength laser on the dependence of (a) electric fields and (b) grating periods.

4 结 论

本文采用染料 DCM 和有机半导体 MEH-PPV 同时作为增益介质,液晶/聚合物光栅作为谐振器,获得了性能良好的双波长激光器。从染料 DCM 中出射的激光波长为 608.3 nm,半高宽为 0.5 nm,阈值为 1.6 $\mu\text{J}/\text{pulse}$,转化效率为 1.2%。从 MEH-PPV 中出射的激光波长为 632.1 nm,半高宽为 0.6 nm,阈值为 0.18 $\mu\text{J}/\text{pulse}$,转化效率为 5.9%。虽然机理不同,但是 2 个波长的激光均为 TE 偏振。本文还进一步研究了双波长激光器在外加电场和光栅周期变化下的调谐特性,从 DCM 和 MEH-PPV 出射的激光在外加电场作用下,波长分别蓝移了 9.6 nm 和 1.7 nm,当光栅周期从 394 nm 增加到 406 nm 时,两波长分别红移了 18.4 nm 和 19.2 nm。这一工作研究了可调谐双波长有机激光器的出光及调谐性能,推动了可调谐双波长有机激光器的实用化进程。

参 考 文 献:

- [1] WANG C L, CHUANG Y H, PAN C L. Two-wavelength interferometer based on a two-color laser-diode array and the second-order correlation technique [J]. *Opt. Lett.*, 1995, 20(9): 1071-1073.
- [2] 陈烽,叶雄英,伍康,等. 双波长集成光栅干涉微位移测量方法[J]. *光学精密工程*, 2012, 20(11): 2433-2438.
CHEN F, YE X Y, WU K, *et al.* Displacement measurement method based on integrated grating interferometry with two-wavelength lasers [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(11): 2433-2438. (in Chinese)
- [3] MAIWALD M, FRICKE J, GINOLAS A, *et al.* Dual-wavelength monolithic Y-branch distributed Bragg reflection diode laser at 671 nm suitable for shifted excitation Raman difference spectroscopy [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2013, 7: L30-L33.
- [4] 付喜宏,檀慧明,李义民,等. 全固态单纵模 593.5 nm 和频激光器[J]. *光学精密工程*, 2007, 15(10): 1469-1473.
FU X H, TAN H M, LI Y M, *et al.* All-solid-state single-longitudinal-mode 593.5 nm sum-frequency laser [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(10): 1469-1473. (in Chinese)
- [5] GUO L, LAN R, LIU H, *et al.* 1319 nm and 1338 nm dual-wavelength operation of LD end-pumped Nd:YAG ceramic laser [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(9): 9098-9106.
- [6] HE X, FANG X, LIAO C, *et al.* A tunable and switchable single-longitudinal-mode dual-wavelength fiber laser with a simple linear cavity [J]. *Opt. Express*, 2009, 17(24): 21773-21781.
- [7] PAVEL N. Dual-wavelength laser operation at 1061 and 942 nm in Nd:GSAG [J]. *Laser Phys.*, 2010, 20: 215-221.
- [8] CHEN Y F. CW dual-wavelength operation of a diode-end-pumped Nd: YVO4 laser[J]. *Appl. Phys. B*, 2000, 70 (4): 475-478.
- [9] LIU Y J, SUN X W, SHUM P, *et al.* Low-threshold and narrow-linewidth lasing from dye-doped holographic polymer-dispersed liquid crystal transmission gratings [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88: 061107.
- [10] SAMUEL I D W, TUENBULL G A. Organic Semiconductor Lasers [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107: 1272-1295.
- [11] 谢世伟,肖啸,谭建军,等. 基于石墨烯基电极染料敏化太阳能电池的研究进展[J]. *中国光学*, 2014, 7(1): 47-56.
XIE S W, XIAO X, TAN J, *et al.* Recent progress in dye-sensitized solar cells using graphene-based electrodes

- [J]. *Chin. Opt.*, 2014, 7(1):47-56. (in Chinese)
- [12] 刘明欢,李大禹,姚丽双,等. 基于液晶/聚合物光栅选频的高效率有机半导体激光器[J]. 液晶与显示, 2017, 32: 853-860.
- LIU M H, LI D Y, YAO L S, *et al.* High efficiency organic semiconductor laser using a liquid crystal/polymer grating as an oscillation cavity [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2017, 32:853-860. (in Chinese)
- [13] 刘丽娟,黄文斌,刁志辉,等. 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[J]. 物理学报, 2014, 63(19): 194202.
- LIU L J, HUANG W B, DIAO Z H, *et al.* Low threshold distributed feedback laser based on scaffolding morphologic and holographic polymer dispersed liquid crystal gratings [J]. *Acta. Phys. Sin.*, 2014, 63(19): 194202. (in Chinese)
- [14] LIU L J, HUANG W B, DIAO Z H, *et al.* Low threshold of distributed feedback lasers based on scaffolding morphologic holographic polymer dispersed liquid crystal gratings: reduced losses through forster transfer [J]. *Liq. Cryst.* 2013, 41: 145-152.
- [15] LIU L J, XUAN L, ZHANG G Y, *et al.* Enhancement of pump efficiency for an organic distributed feedback laser based on a holographic polymer dispersed liquid crystal as an external light feedback layer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 21: 5566-5572.
- [16] 刘桢,沈冬,王骁乾,等. 蓝相液晶材料与光子学器件研究进展[J]. 液晶与显示, 2017, 32(5):321-338.
- LIU Z, SHEN D, WANG X Q, *et al.* Progresses on the researches of blue phase liquid crystal materials and photonic devices [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2017, 32(5):321-338. (in Chinese)
- [17] DIAO Z H, DENG S P, HUANG W B, *et al.* Organic dual-wavelength distributed feedback laser empowered by dye-doped holography [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 23331.
- [18] DIAO Z H, XUAN L, LIU L Jiao, *et al.* A dual-wavelength surface-emitting distributed feedback laser from a holographic grating with an organic semiconducting gain and a doped dye [J]. *J. Mater. Chem. C* 2, 2014, 30: 6177.
- [19] DIAO Z H, KONG L, XUAN L, *et al.* Electrical control of the distributed feedback organic semiconductor laser based on holographic polymer dispersed liquid crystal grating [J]. *Org. Electron.*, 2015, 27:101-106.

作者简介:孔晓波(1988—),男,山东曲阜人,硕士,实验员,2015 年于上海大学获得硕士学位,主要从事有机激光器、高分子材料等方面的研究。E-mail: bobo5212010@163.com

刘丽娟(1988—),女,山东曲阜人,博士,讲师,2016 年于长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事有机激光器、太阳能电池等方面的研究。E-mail: llj2007weihai@163.com