

大范围可调谐液晶 聚合物光栅有机半导体激光器

刘丽娟^{1*}, 孔晓波¹, 刘彦庆¹, 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 基于液晶/聚合物光栅,以 MDMO-PPV 为增益介质,在抽运增益介质层不同位置处对出射激光波长进行粗略调谐,通过施加外部电压对出射激光波长进行精密调谐,最终得到调谐范围为 18 nm、可连续精密调谐的液晶/聚合物光栅有机半导体激光器。该研究可为改进可调谐分布反馈有机半导体激光器提供一些新思路。

关键词 激光器; 可调谐激光器; 液晶/聚合物光栅; 有机半导体

中图分类号 O753.2; O435

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0401001

Broadband Tunable Organic Semiconductor Laser Based on Liquid Crystal/Polymer Grating

Liu Lijuan^{1*}, Kong Xiaobo¹, Liu Yanqing¹, Xuan Li²

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

²State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China

Abstract Based on the liquid crystal/polymer grating and with MDMO-PPV as the gain medium, the emission wavelengths at different positions of the gain medium layer can be roughly modulated and then precisely tuned by applying an external electric field. A continuous fine-tuning organic semiconductor laser with a tuning range of 18 nm is finally obtained based on the liquid crystal/polymer grating. This study provides some new ideas for the improvement of a tunable distributed feedback (DFB) organic semiconductor laser.

Key words lasers; tunable lasers; liquid crystal/polymer grating; organic semiconductor

OCIS codes 160.3710; 060.3510; 160.5470

1 引 言

在过去 10 年中,可调谐激光器作为激光源,被广泛应用于波分复用^[1]、激光显示器和集成光子电路^[2-3]等领域。由于液晶分子(LC)具有电、热可调性^[4-5],因此将液晶分子嵌入到激光谐振腔中是实现可调谐激光器的一种有效的方法。在基于液晶分子的可调谐激光器中,激光染料能与液晶分子均匀混合,因此激光染料可作为激光器的增益介质^[6-7]。但是,激光染料存在严重的浓度猝灭效应,导致激光器的转化效率较低。与激光染料相比,有机半导体材料不仅没有浓度猝灭效应,还具有吸收谱和发射谱宽、成本低、增益高等优点^[8-9],可将其广泛应用于可

调谐激光器。有机半导体材料已经在多种谐振腔中实现了激光输出^[10],这些谐振腔可以是常规的法布里-珀罗腔,也可以是一些新颖的介观腔,例如回音廊纳米球腔、有机微腔、纳米环腔等,其中分布式反馈(DFB)腔受到最广泛的关注。有机半导体 DFB 激光器具有线宽窄、阈值低、波长稳定性好、选模能力强等优点,国际上主要采用光刻^[11]和纳米压印^[12]等方法来制作波长级有机半导体 DFB 激光器,但是其制作流程较为复杂且成本较高。与其他 DFB 腔相比,液晶/聚合物(HPDLC)光栅既可以提供波长级的周期结构,又具有成本低、成栅速度快、制备简单、可电调谐等优点^[13],因此将 HPDLC 光栅技术应用到 DFB 激光器的研究具有非常重要的

收稿日期: 2018-12-04; 修回日期: 2018-12-27; 录用日期: 2019-01-08

基金项目: 曲阜师范大学引进人才科研启动项目(10761101)

* E-mail: llj2007weihai@163.com

0401001-1

价值。

HPDLC 光栅是将液晶和光敏单体的均匀混合物置于干涉光场中,通过光致分离法(PIPS)制备而成^[14]。在 HPDLC 光栅中,相分离出的液晶分子在外部作用下(力、热、电等)发生旋转,导致液晶层的折射率发生变化,最终使得出射激光的波长发生改变。目前,学者们对于该类激光器的研究主要集中在激光器的电调谐性能上^[5,15],但是液晶层的折射率只能在寻常光折射率 n_o 和非寻常光折射率 n_e 之间变化,其变化范围较小,因此激光器波长调谐范围不超过 2 nm,这就严重限制了激光器的实用。本文采用有机半导体聚合物聚[2-甲氧-5-(3',7'-二甲基硅氧)-1,4-苯烯戊炔](MDMO-PPV)作为增益介质,制备了增益介质层膜厚度渐变的 HPDLC 有机半导体激光器,抽运激光器的位置不同,其出射激光波长不同,与电调谐配合,可实现激光器在 18 nm 范围内的连续精密调谐,大大提升了激光器的调谐范围。

2 实验方法

可调谐 HPDLC 有机半导体激光器的结构如图 1 所示,利用匀胶机将溶有有机半导体 MDMO-PPV(相对分子质量为 105,由西安 P-OLED 材料公司提供)的氯苯混合溶液(MDMO-PPV 的质量分数为 0.8%)旋涂于铟锡氧化物(ITO)玻璃基板上,转速为 2000 r/min。为使 MDMO-PPV 薄膜厚度有变化,在匀胶机上粘贴双面胶,使玻璃基板稍作倾斜,玻璃基板位置低的一端薄膜较厚,而位置高的一端薄膜较薄。薄膜制备完成后,选取 5 个不同的位置使用台阶仪(Dektak 150)测量其厚度,如图 1(a)所示,测量结果分别为 70、82、95、101、113 nm。将旋涂有 MDMO-PPV 薄膜的 ITO 玻璃基板与另一片旋涂有聚酰亚胺(PI)溶液并沿着 z 轴方向摩擦取向的 ITO 玻璃基板制备成液晶盒,采用隔垫物将液晶盒的厚度控制为 6 μm 。在暗室中将预聚物注入到液晶盒,待预聚物在液晶盒中扩散均匀后,将液晶盒放置在由两束波长均为 532 nm 的相干光形成的干涉场中曝光,每束相干光的光强为 4.5 mW/cm^2 ,制备光路与文献^[16-17]相同。在光栅的制备过程中,波长为 633 nm 的激光以光栅的布拉格角入射,实时监测光栅的衍射效率^[18]。制备光栅的预聚物体系包括光敏单体二季戊四醇羟基五丙烯酸酯(DPHPA,由 Aldrich 公司提供,质量分数为 30%)、光敏单体邻苯二甲酸二甘醇二丙烯酸酯

(PDDA,由 Aldrich 公司提供,质量分数为 30%)、向列相液晶 TEB30A($n_o = 1.522$,液晶分子长轴与短轴的折射率差值 $\Delta n = 0.170$,由 Slichem 公司提供,质量分数为 28%)、交联剂 N-乙基吡咯烷酮(NVP,由 Aldrich 公司提供,质量分数为 10%)、共引发剂 N-苯基甘氨酸(NPG,由 Aldrich 公司提供,质量分数为 1.5%)和光引发剂 Rose Bengal(RB,由 Aldrich 公司提供,质量分数为 0.5%)。光栅周期 $\Lambda = \frac{\lambda_{532}}{2\sin(\theta/2)}$,其中 Λ 为光栅周期, λ_{532} 为制备光栅的激光波长, θ 为两束相干光的夹角。本实验制备的光栅周期均为 395 nm。

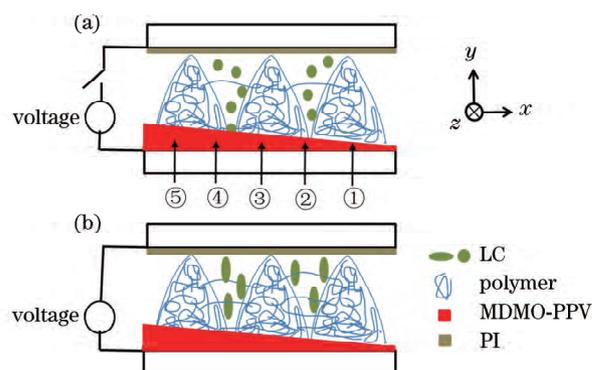


图 1 激光器结构示意图。(a)未施加电压;(b)施加饱和电压
Fig. 1 Structural diagram of laser. (a) Without applied voltage; (b) with applied saturation voltage

激光抽运光路如图 2 所示,将波长为 532 nm(重复频率为 2 Hz,脉冲持续时间为 8.6 ns,长春新产业光电技术有限公司)的 Nd:YAG 脉冲激光器作为抽运光源。脉冲激光经柱面透镜和可调狭缝后形成尺寸为 4 mm \times 0.1 mm 的细条纹,并聚焦到样品上,抽运光入射角与样品基板法线的夹角为 45°。样品出射激光方向垂直于玻璃基板,并被光纤光谱仪(分辨率为 0.3 nm)接收。

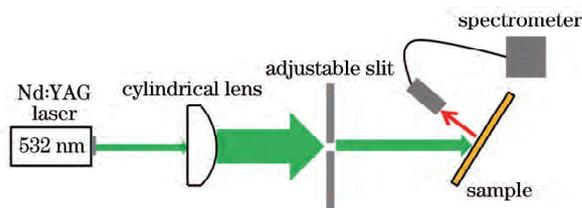


图 2 激光抽运光路

Fig. 2 Optical path for laser pumping

3 结果及分析

3.1 激光器的电调谐性能激光出射

为了更好地理解激光器的电调谐性能,需要确

定 HPDLC 光栅中液晶分子的取向。由于 HPDLC 光栅制备过程中液晶分子与单体不能完全分离,因此一部分液晶分子残留在聚合物层中随机排列,不能通过外部电场自由旋转;另一部分液晶分子通过相分离构成液晶层,这些液晶分子的取向对 HPDLC 光栅的衍射效率有重要影响。与液晶分子长轴的折射率 n_e (1.692) 相比,聚合物层的折射率 n_p (1.525) 更接近于液晶分子短轴的折射率 n_o , 因此偏振态平行于液晶分子长轴的探测光具有更高的衍射效率。图 3 所示为 HPDLC 光栅的 s 偏振探测光(偏振矢量在入射和反射光平面的光)和 p 偏振探测光(偏振矢量垂直于入射和反射光平面的光)的实时衍射效率。可以看出, s 偏振探测光的衍射效率为 46%, 远大于 p 偏振探测光的衍射效率(2%), 因此液晶分子沿着与 s 偏振态平行的方向(即 z 轴)排列, 如图 1(a) 所示。造成这一取向的原因是在玻璃基板上旋涂了 PI 膜, 并将 PI 膜沿 z 轴摩擦取向^[17]。

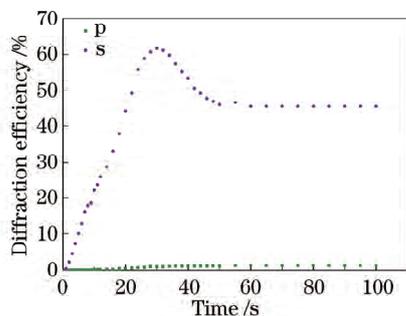


图 3 光栅 s 偏振光和 p 偏振光的实时衍射效率
Fig. 3 Real time diffraction efficiencies for s polarization light and p polarization light

对样品的②点进行光抽运, 并施加外部电压, 出射激光波长随电压的变化关系如图 4 所示, 当施加电场从 $0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 增大到 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 光栅中相分离出的液晶分子由沿着 z 轴方向排列逐渐变为沿着 y 轴方向排列, 如图 1(b) 所示。横电 (TE) 偏振光在液晶层中的折射率由 n_e 变为 n_o , 因此光栅层的有效折射率变小, 导致出射激光蓝移。激光器电调谐的范围为 1.7 nm , 虽然能够实现精确的连续调谐(精度为 0.1 nm), 但是调谐范围较小, 限制了激光器的实用范围。因此, 本实验还研究了增益介质层厚度对出射激光波长的影响, 以期提高激光器的调谐范围。

3.1 MDMO-PPV 膜厚对出射激光的影响

将样品架固定在一个移动平台, 分别抽运图 1(a) 中标记的①~⑤这 5 个点, 光纤探头与样品表面

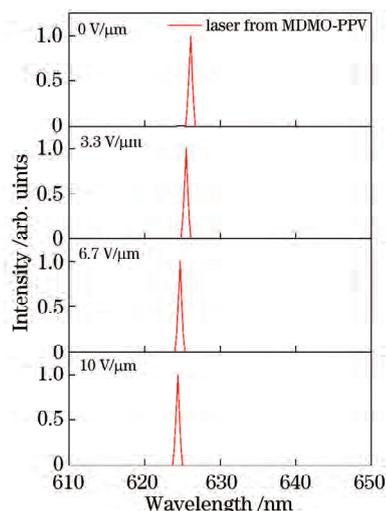


图 4 出射激光波长随施加电场的变化关系

Fig. 4 Output laser wavelength versus applied electric field 垂直, 以接收出射激光并测量其出射光谱。DFB 激光出射波长满足布拉格条件:

$$m\lambda = 2n_{\text{eff}}\Lambda, \quad (1)$$

式中: n_{eff} 为激光器的有效折射率; m 为布拉格级次, 本实验选为 2; λ 为出射激光波长。图 5 所示为上述 5 个标记点的出射激光光谱, 可以看到, 出射激光均为单模, 并且随着增益介质层厚度的增加, 出射激光波长红移。增益介质层厚度 h 从 70 nm 增加到 113 nm , 出射激光波长相应的由 621.0 nm 增大到 637.8 nm , 这主要是因为随着增益介质层厚度的增大, 激光器的有效折射率变大, 由布拉格方程可知, 出射激光波长也因此变大。值得注意的是, 当增益介质层厚度分别为 70 nm 和 113 nm 时, 激光器出射的光谱同时存在放大的自发辐射谱 (ASE) 和激光光谱, 且出射激光的光强较弱, 这主要是因为在外反馈结构的激光器中, 倏逝波从增益介质层扩散到与之临近的光栅层中获得反馈。当增益介质层太薄

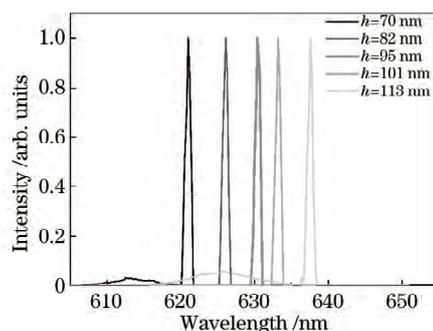


图 5 抽运激光器处在不同位置的出射激光光谱
Fig. 5 Output laser spectra at different positions of pump laser

时,大部分模式能量传播到增益介质层外,光在增益介质层获得的增益较弱;当增益介质层太厚时,大部分模式能量被束缚在增益介质层,光栅中的能量很小,因此光栅反馈作用较弱。当增益介质的层厚度分别为 82、95、101 nm 时,出射激光的光强增大,主要是因为此时增益介质层厚度适中,可以平衡模式能量在增益介质层和光栅层中的分配,既能保证增益效果较好,又使得光栅的反馈作用较强。此外,对于本实验的增益介质材料而言,出射激光的波长为 630 nm 时,增益最大,因此增益介质层厚度为 95 nm 时,出射激光的光强最大。

在 HPDLC 光栅/MOMD-PPV/玻璃基板构成的非对称波导中,TE 模式的激光还满足波导方程:

$$\frac{2\pi h}{\lambda} \sqrt{n_M^2 - n_{\text{eff}}^2} = M\pi + \arctan \sqrt{\frac{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{glass}}^2}{n_M^2 - n_{\text{eff}}^2}} + \arctan \sqrt{\frac{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{grating}}^2}{n_M^2 - n_{\text{eff}}^2}}, \quad (2)$$

式中: n_{grating} 为光栅层的折射率(1.54); n_M 为 MDMO-PPV 层的折射率(1.86); n_{glass} 为玻璃基板的折射率(1.516); M 为激光模式, $M=0, 1, 2, \dots$ 。将(1)式代入(2)式,得到出射激光波长随薄膜厚度的变化关系如图 6 所示,其中正方形的点为选取的 5 个标记点的实验数值。可以看出,实验数据与理论模拟结果一致。本实验的样品制备过程中,通过改变 MDMO-PPV 层厚度来改变出射激光的波长,可实现大约 17 nm 的激光器调谐范围。由于在制备渐变增益介质层时,增益介质层厚度无法均匀变化,因此较难实现激光器出射波长的精细调谐。基于此,结合激光器的电调谐性质,在大范围调谐时移动样品位置,而精密连续调谐时则施加外部电压,这样激光器可在大约 18 nm 范围内实现连续精密调谐,大大扩大了激光器的应用范围。图 7 所示为 95 nm 层厚度处出射激光的转换效率,可以看到,出

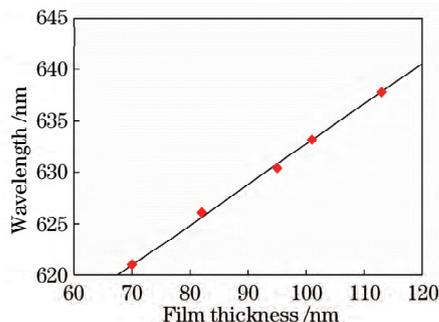


图 6 出射激光波长随薄膜厚度的变化关系

Fig. 6 Output laser wavelength versus film thickness

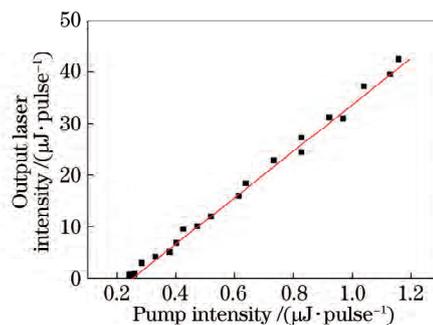


图 7 薄膜厚度为 95 nm 处的出射激光转换效率

Fig. 7 Output laser conversion efficiency at position with film thickness of 95 nm

射激光转换效率为 4.7%,阈值为 0.25 μJ/pulse。

4 结 论

制备了可大范围精密连续调谐的液晶/聚合物光栅有机半导体激光器。将制备所得的薄膜厚度渐变的 MDMO-PPV 层作为增益介质,抽运不同的位置时可以获得不同的波长,实现激光器在 18 nm 大范围内的调谐;而对激光器施加外部电压时,可以实现 1.7 nm 小范围内的连续精密调谐。将二者结合,激光器出射激光波长便可在大范围内连续变化。激光器转换效率可达 4.7%,阈值为 2.5 μJ/pulse。因此,有源光学器件 HPDLC 光栅和有机半导体材料的结合,将为激光源的设计提供了一个新方法,而增大激光器的调谐范围可拓宽有机半导体激光器在激光显示器和集成光子电路领域的应用。

参 考 文 献

- [1] Coldren L A, Fish G A, Akulova Y, *et al.* Tunable semiconductor lasers; a tutorial [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2004, 22(1): 193-202.
- [2] Zhang L P, Yin G L, Li F Q, *et al.* All-solid-state tunable Ti: sapphire laser with high-power and single-frequency at 900 nm [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(12): 1201002.
张连平, 殷国玲, 李凤琴, 等. 900 nm 波段的全固态高功率单频可调谐钛宝石激光器 [J]. *中国激光*, 2017, 44(12): 1201002.
- [3] Duarte F J. *Tunable laser applications* [M]. New York: CRC Press, 2009.
- [4] Kong X B, Liu L J, Liu Y G, *et al.* Tunable dual-wavelength organic laser based on holographic polymer dispersed liquid crystal gratings [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2018, 33(1): 49-54.
孔晓波, 刘丽娟, 刘永刚, 等. 基于液晶/聚合物光栅

- 的可调谐双波长有机激光器[J]. 液晶与显示, 2018, 33(1): 49-54.
- [5] Diao Z H, Kong L S, Xuan L, *et al.* Electrical control of the distributed feedback organic semiconductor laser based on holographic polymer dispersed liquid crystal grating[J]. Organic Electronics, 2015, 27: 101-106.
- [6] 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]. Applied Physics Letters, 2006, 88(6): 061107.
- [7] Luo D, Sun X W, Dai H T, *et al.* Two-directional lasing from a dye-doped two-dimensional hexagonal photonic crystal made of holographic polymer-dispersed liquid crystals[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(15): 151115.
- [8] McGehee M D, Heeger A J. Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers[J]. Advanced Materials, 2000, 12(22): 1655-1668.
- [9] Samuel I D W, Turnbull G A. Organic semiconductor lasers[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(4): 1272-1295.
- [10] Li C W, Chen X, Cai Y Y, *et al.* Design of one-dimensional edge-emitting organic semiconductor photonic crystal lasers[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(9): 0914001.
李长伟, 陈笑, 蔡园园, 等. 一维边发射有机半导体光子晶体激光器设计[J]. 光学学报, 2018, 38(9): 0914001.
- [11] Riechel S, Kallinger C, Lemmer U, *et al.* A nearly diffraction limited surface emitting conjugated polymer laser utilizing a two-dimensional photonic band structure[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(15): 2310-2312.
- [12] Hide F, Diaz-Garcia M A, Schwartz B J, *et al.* Semiconducting polymers: a new class of solid-state laser materials[J]. Science, 1996, 273(5283): 1833-1836.
- [13] Diao Z H, Xuan L, Liu L J, *et al.* A dual-wavelength surface-emitting distributed feedback laser from a holographic grating with an organic semiconducting gain and a doped dye [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(30): 6177.
- [14] Liu L J, Kong X B, Wang Q D, *et al.* High pump efficiency of a second-order distributed feedback laser based on holographic polymer dispersed liquid crystals with preferred liquid crystal molecular orientation[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6: 9517-9522.
- [15] Zhang G Y, Liu L J, Liu M H, *et al.* Tunable surface-emitting dual-wavelength laser from a blended gain layer with an external holographic grating feedback structure [J]. Optical Materials Express, 2016, 6(10): 3320.
- [16] 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]. Liquid Crystals, 2014, 41(2): 145-152.
- [17] 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]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(21): 5566-5572.
- [18] Liu L J, Kong X B, Liu Y G, *et al.* Enhancement of conversion efficiency for an organic semiconductor laser based on a holographic polymer dispersed liquid crystal[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(24): 244204.
刘丽娟, 孔晓波, 刘永刚, 等. 基于液晶/聚合物光栅的高转化效率有机半导体激光器[J]. 物理学报, 2017, 66(24): 244204.