

# 有机盐掺杂聚合物微腔的受激发射特性研究

徐 登<sup>†</sup>

(常州机电职业技术学院, 常州 213164)

(2008 年 9 月 9 日收到, 2008 年 10 月 17 日收到修改稿)

采用新型有机吡啶盐 trans-4[ p-( N-hydroxyethyl-N-methylamino )styryl ]-N-methylpyridinium iodide (ASPI) 与有机小分子 8-羟基喹啉银( Alq<sub>3</sub> )组成能量传递体系, 掺杂于惰性聚合物聚甲基丙烯酸酯( PMMA )薄膜中作为增益介质, 利用分布布拉格反射镜( DBR )和金属 Ag 层作为反射镜, 制备了垂直微腔结构的有机半导体固体激光器. 在纳秒脉冲激光抽运下研究了该有机微腔的受激发射特性, 观测到峰值位于 600 nm 处谱半高全宽为 2.43 nm 的单模激光出射, 同时观察到明显的激光能量阈值特性, 单脉冲的受激发射能量阈值为 8 μJ.

关键词: 有机盐, 能量转移, 微腔, 受激发射

PACC: 7855, 7865T, 4255

## 1. 引 言

近十几年以来, 以共轭聚合物以及有机小分子材料为激光增益介质的有机半导体激光器<sup>[1-3]</sup>, 成为人们的研究热点. 相对于传统的染料激光器, 有机半导体激光器具有受激发射能量阈值小、全固态无污染、有望实现直接电抽运等优势, 在光通信、光存储、显示等领域具有极大的应用价值. 目前实现直接电抽运激光器主要面临的最大问题在于实现受激发射所需的注入电流过高, 器件无法承受<sup>[4]</sup>. 因此科研人员们的研究重点主要集中在降低受激发射量阈值方面: 一是寻找新的高增益特性的材料或材料体系作为增益介质<sup>[5-7]</sup>; 二是采用微腔效应来改变腔内辐射模式, 帮助实现粒子数反转激射.

本文将新型有机盐 trans-4[ p-( N-hydroxyethyl-N-methylamino )styryl ]-N-methylpyridinium iodide (ASPI) 和有机小分子 8-羟基喹啉银( Alq<sub>3</sub> )组成 Förster 能量传递体系<sup>[8]</sup>, 掺杂于惰性聚合物聚甲基丙烯酸酯( PMMA )薄膜中作为增益介质, 以银和分布布拉格反射镜( DBR )构成的上下反射镜为微型平面光学谐振腔, 制备了 DBR/ASPI:Alq<sub>3</sub>:PMMA/Ag 微腔器件, 研究了在纳秒连续脉冲激光抽运下的受激发射特性.

## 2. 实 验

实验所用材料 ASPI 以及 Alq<sub>3</sub> 的化学分子结构以及能级结构如图 1 所示. 分别将 ASPI、Alq<sub>3</sub>、PMMA 按 1:25:100 的重量比溶解在环戊酮中( 其中 PMMA 的配比浓度为 40 mg/ml ). 单层有机 ASPI:Alq<sub>3</sub>:PMMA 薄膜由旋涂机在洁净的方形石英片上旋涂上述溶液制得; DBR/ASPI:Alq<sub>3</sub>:PMMA(210 nm)/Ag(200 nm) 微腔器件则是在抛光的石英片上通过离子束蒸发的方法生长 DBR, 然后在 DBR 上分别采用旋涂( 制备参数与单层有机薄膜相同 ) 和真空热蒸发的方法( 真空度高于 1.0 × 10<sup>-3</sup> Pa ) 依次生长有机掺杂层和银层制得. 薄膜的厚度由台阶仪测量记录, 吸收谱由日本岛津公司 UV-3600 型紫外分光光度计记录, 稳态荧光谱由 Edinburgh FS900 型荧光光谱仪测量记录, 薄膜厚度由 XP-1 型台阶仪测量, 厚度为 210 nm.

微腔光学实验激发光源为 Nd:YAG 激光器( PowerLite Precision II 8010 )的三倍频光, 激发波长为 355 nm, 重复频率为 10 Hz, 脉冲宽度为 8 ns. 微腔发射谱由 Acton Research 公司生产的 SpectraPro-300i 型光学多道分析仪测量记录, 分辨率为 0.1 nm. 所有的实验均在室温常压下完成.

<sup>†</sup> E-mail: 1844@czmec.cn

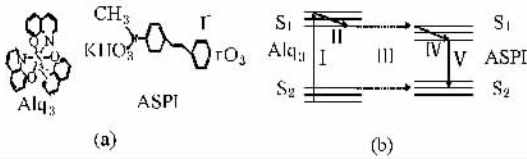


图 1 Alq<sub>3</sub>、ASPI 的化学分子结构 (a) 和能级结构 (b)

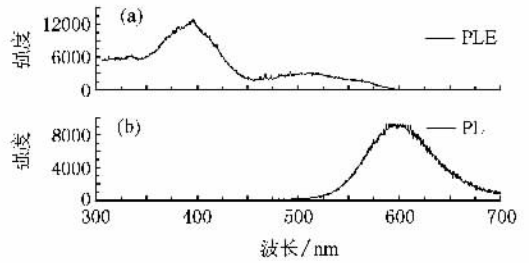


图 3 ASPI:Alq<sub>3</sub>:PMMA 薄膜的光致激发谱 (a) 和荧光谱 (b)

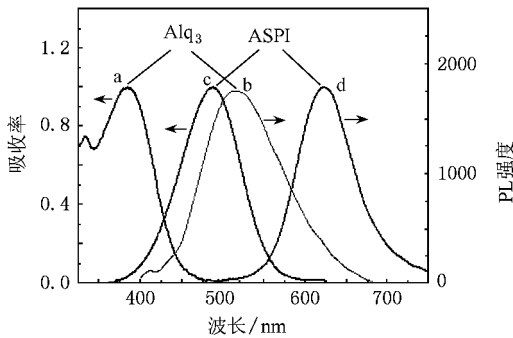


图 2 Alq<sub>3</sub> 环戊酮溶液的吸收光谱 (a) 荧光光谱 (b) 以及 ASPI 环戊酮溶液的吸收光谱 (c) 荧光光谱 (d)

### 3. 结果及讨论

ASPI 和 Alq<sub>3</sub> 环戊酮溶液的吸收荧光谱如图 2 所示. 由图可知 Alq<sub>3</sub> 吸收峰位于 390 nm, 荧光峰在 520 nm, ASPI 吸收峰位于 490 nm, 荧光峰位于 620 nm. 由于 Alq<sub>3</sub> 的发射谱和 ASPI 的吸收谱有较大的谱线重叠, 所以分子间可以存在有效的共振 Förster 能量传递<sup>[9]</sup>. 实验中, 我们选择 PMMA 作为掺杂母体, 原因在于 PMMA 具有良好成膜性和透光性, 在可见光区几乎不发光, 此外它还可以作为稀释剂来降低发光材料分子浓度, 降低其无辐射跃迁的速率, 增大光活性态密度<sup>[10]</sup>.

图 3 记录了 ASPI:Alq<sub>3</sub>:PMMA 薄膜的光致激发

谱和荧光谱. 光致激光谱上 390 nm 和 500 nm 处的两个峰分别对应于 Alq<sub>3</sub> 和 ASPI 的特征激发, 而 PL 谱峰值位于 620 nm, 520 nm 处 Alq<sub>3</sub> 的特征发光已经消失, 可见 ASPI 与 Alq<sub>3</sub> 之间的 Förster 能量传递非常有效. 经光抽运后处于激发态的 Alq<sub>3</sub> 主体分子很容易将能量非辐射地传递给 ASPI 客体分子, 从而获得 ASPI 的特征发光. 这种 ASPI 和 Alq<sub>3</sub> 的主客体能级结构类似于一个四能级体系 (如图 (b)), 能更有效地促进激光体系所需的粒子数反转<sup>[11]</sup>, 降低 ASPI 的自吸收损耗, 从而实现客体分子 ASPI 的受激发射.

微腔发射谱的测量方法是, 激发光脉冲在 DBR 端与腔面成 45°角斜入射 (如图 4 (a)), 出射光谱在与腔面垂直的 DBR 端探测接收. DBR 反射带位于 550 nm 到 680 nm, 中心波长为 615 nm, 平均反射率达 98.5%, 对 355 nm 光的透过率约 50% (如图 4 (b)). 微腔的发射谱如图 5 所示, 呈单模发射, 峰值位于 600 nm, 谱半高全宽为 2.43 nm.

图 6 记录了不同抽运能量下, 微腔输出能量以及谱半高全宽. 由图可知, 随着抽运能量的增加, 微腔的 600 nm 处单模发射功率非线性增长, 谱线半高全宽也随之降低. 说明光行微腔的增益区域内发生了受激辐射, 单脉冲的能量阈值为 16 μJ. 考虑 DBR 对 355 nm 抽运光 50% 的透射率, 其实际单脉冲的激光能量阈值为 8 μJ.

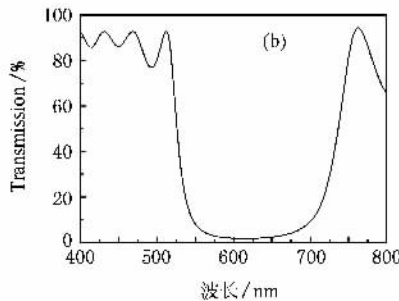
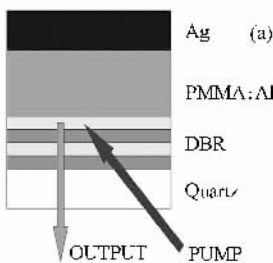


图 4 微腔结构图 (a) 及 DBR 的透射谱 (b)

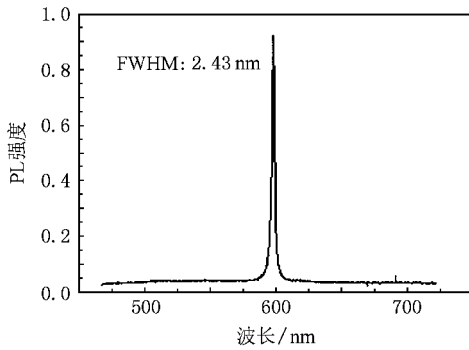


图5 微腔器件的发射谱

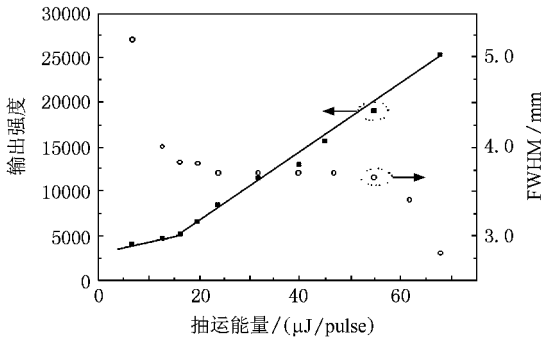


图6 不同抽运能量下微腔输出能量以及谱半高全宽

值得一提的是,由于金属银层对光场存在吸收及其反射率不够理想(600 nm 处仅为 95%),既增加了微腔的光学损耗,同时也限制了实验中获得更高品质因子的微腔,不利于受激发射阈值的进一步降低.针对这一问题,近年来 Koschorreck<sup>[12]</sup>和 Persano<sup>[13]</sup>等尝试了双 DBR 垂直微腔,并取得了不错的实验结果.拟在后续实验中也采用该结构来对现有微腔做出改进,以期获得更高品质因子的微腔、更低的激射阈值、更好的出光质量.

## 4. 结 论

本文将有机盐 ASPI 和有机小分子  $\text{Alq}_3$  薄膜共掺于 PMMA 中,制备了有机掺杂 ASPI: $\text{Alq}_3$ :PMMA 薄膜,并以该薄膜 ASPI: $\text{Alq}_3$ :PMMA 为增益介质,以 Ag 和 DBR 为上下反射镜,制备了 DBR/ASPI: $\text{Alq}_3$ :PMMA/Ag 有机半导体微腔激光器,实现了红光波段的有机半导体激光发射,谱峰值位于 600 nm,激光谱半高全宽 2.43 nm,激光能量阈值  $8 \mu\text{J}$ .实验表明,该有机盐在有机半导体固态激光器领域有着较好的应用前景.

- [ 1 ] Tessler N, Denton G J, Friend R H 1996 *Nature* **382** 695  
 [ 2 ] Kozlov V G, Bulovic V, Burrows P E, Forrest S R 1997 *Nature* **389** 362  
 [ 3 ] Bulovic V, Kozlov V G, Khalfin V B, Forrest S R 1998 *Science* **279** 553  
 [ 4 ] Baldo M A, Holmes R J, Forrest S R 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035321  
 [ 5 ] Tessler N 1999 *Adv. Mater.* **11** 363  
 [ 6 ] Xia R, Heliotis G, Campoy-Quiles M, Stavrinou P N, Bradley D D C, Vak D, Kim D Y 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 083101  
 [ 7 ] Otomo A, Yokoyama S, Nakahama T, Mashiko S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3881  
 [ 8 ] Xu D, Ye L H, Cui Y P, Xi J, Li L, Wang Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3267 (in Chinese) [徐 登、叶莉华、崔一平、奚 俊、李 丽、王 琼 2008 物理学报 **57** 3267]

- [ 9 ] Förster T 1959 *Discuss. Faraday Soc.* **21**  
 [ 10 ] Wu D J 2000 *Ph. D. Dissertation*, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences p104 (in Chinese) [吴 丁 2000 长春光学精密机械与物理研究所博士学位论文, [104页]]  
 [ 11 ] Berggren M, Donghalapur, Slusher R E 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2230  
 [ 12 ] Koschorreck M, Genhaar R, Lyssenko V G, Swoboda M, Hoffmann M, Leo K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 181108  
 [ 13 ] Persano L, Carro P, Mele E, Cingolani R, Pisignano D, Zavelani-Rossi M, Longhi S, Lanzani G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 121110

# Stimulated emission properties of an organic salt-doped polymer film in microcavity

Xu Deng<sup>†</sup>

( *Changzhou Institute of Mechatronic Technology, Changzhou 213164, China* )

( Received 9 September 2008 ; revised manuscript received 17 October 2008 )

## Abstract

An organic vertical cavity surface emitting laser has been fabricated , using a Forster energy transfer system of organic pyridium salt dye ASPI and Alq<sub>3</sub> doped in PMMA film as the gain medium , which was sandwiched between a high-reflectance distributed Bragg reflector and a silver reflector . The stimulated emission properties were investigated by nanosecond-pulsed laser pumping . The lasing phenomenon was observed with a full width at half maximum of 2.43 nm at the lasing wavelength of 600 nm , and the threshold energy for lasing was estimated to be about 8  $\mu$ J per pulse .

**Keywords** : organic salt , energy transfer , microcavity , stimulated emission

**PACC** : 7855 , 7865T , 4255

已撤稿

<sup>†</sup> E-mail :1844@czmec.cn