

基于有机半导体激光材料的高灵敏度溶液检测传感器件

池浪 费洪涛 王腾 易建鹏 方月婷 夏瑞东

A highly sensitive chemosensor for solution based on organic semiconductor laser gain media

Chi Lang Fei Hong-Tao Wang Teng Yi Jian-Peng Fang Yue-Ting Xia Rui-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 064202 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.064202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.064202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

光反馈诱发长波长垂直腔面发射激光器低功耗偏振开关

Polarization switching with low power consumption induced by optical feedback in long-wavelength vertical-cavity surface-emitting lasers

物理学报.2016, 65(2): 024204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.024204>

基于平行偏振光注入的 1550nm 波段垂直腔表面发射激光器获取窄线宽光子微波的理论和实验研究

Theoretical and experimental investigation on the narrow-linewidth photonic microwave generation based on parallel polarized optically injected 1550 nm vertical-cavity surface-emitting laser

物理学报.2016, 65(1): 014207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.014207>

锥形太赫兹量子级联激光器输出功率与光束特性研究

Analyses of the output power and beam quality of the tapered terahertz quantum cascade lasers

物理学报.2015, 64(22): 224212 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.224212>

主副垂直腔面发射激光器动力学系统混沌输出的时延特征及带宽分析

Analyses of the time-delay signature and bandwidth of the chaotic output from a master-slave vertical-cavity surface-emitting laser dynamical system

物理学报.2015, 64(22): 224213 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.224213>

基于椭圆偏振光注入垂直腔表面发射激光器的正交偏振模式单周期振荡产生两路光子微波

Two channel photonic microwave generation based on period-one oscillations of two orthogonally polarized modes in a vertical-cavity surface-emitting laser subjected to an elliptically polarized optical injection

物理学报.2015, 64(20): 204203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.204203>

# 基于有机半导体激光材料的高灵敏度溶液 检测传感器件\*

池浪 费洪涛 王腾 易建鹏 方月婷 夏瑞东†

(南京邮电大学, 有机电子与信息显示国家重点实验室, 先进材料研究院, 江苏省先进材料协同创新中心, 南京 210023)

(2015年10月11日收到; 2015年11月26日收到修改稿)

采用光抽运有机激光增益材料产生的放大自发辐射(amplified spontaneous emission ASE), 实现了不同浓度液体的实时检测. 以两种聚合物 poly(9, 9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) 和 poly(3-hexylthiophene) 共混的激光增益介质薄膜作为平面光波导, 观察在滴加少量溶液前后以及不同溶液浓度下, 由于光波导的相对折射率变化导致的放大自发辐射阈值及峰位的变化, 实现对溶液检测. 实验结果显示, 在常温常压下对 25 wt.% NaCl 溶液检测可得与纯水相比, 放大自发辐射光谱红移了 4.5 nm, ASE 阈值从 0.579  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  上升到 1.447  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , 约 2.5 倍, 溶液检测灵敏度达到 97.8 nm/RIU(refractive index unit), 精度达到 141.9 nm/RIU, 充分说明上述方法能实现高灵敏度溶液检测.

**关键词:** 有机半导体激光, 放大自发辐射, 聚合物薄膜, 折射率**PACS:** 42.55.Px, 42.55.Ks, 61.82.Pv, 68.08.De**DOI:** 10.7498/aps.65.064202

## 1 引言

当今环境污染问题日益严重, 环境污染物浓度特别是水资源污染物浓度检测对环境保护是至关重要的. 如何实现简洁、低成本、高灵敏度污染物浓度检测一直是一个重要的科研课题. 现在已有多种分析方法和检测仪器, 如紫外可见吸收光谱仪、质谱分析仪、拉曼光谱仪、核磁共振仪等, 但昂贵而沉重的检测设备和复杂的检测过程都制约了污染物浓度检测的时效性和便捷性. 因此一系列基于光子晶体、表面等离子体振子和微型共振腔结构的传感器件已成为研究的重点, 一些科研成果已经转化为商业应用<sup>[1-5]</sup>. 然而每一种检测技术都有其利弊, 比如微型共振腔结构的传感器件理论分辨率可以达到检测单一分子的能力, 但是实际操作中很难实现检测所要求的精密光学校准, 从而导致测量误差

较大, 并且需要通过高  $Q$  因子激光器达到其高分辨本领<sup>[6-9]</sup>.

目前随着有机分布反馈式(distributed feedback, DFB)激光器件材料和技术的不断发展<sup>[10-12]</sup>, 已有对基于有机DFB激光器件的新的溶液检测手段的介绍<sup>[13,14]</sup>. 该技术是通过探测DFB激光表面微小折射率变化导致的出射激光波长改变实现溶液浓度检测的新型传感器. 相比于微型共振腔结构, 增益材料的受激辐射能获得更窄的共振态, 所以在较小的  $Q$  因子下也能获得高的分辨率. 不仅如此, DFB激光结构的一些属性非常适合在生物检测方面运用. 例如对器件表面做特异性处理, 使某种细菌或毒素与表面产生亲和性聚集, 从而检出折射率变化. 此外有机DFB激光传感器和其他有机器件一样, 具有薄膜制备简单、可柔性等非常吸引人的特点<sup>[11,14]</sup>. 为此, Haughey等<sup>[13]</sup>利用单层膜结构有机DFB激光溶液传感器, 实现对

\* 国家自然科学基金(批准号: 61376023, 61136003)、江苏高校优势学科建设工程资(PAPD)和南京邮电大学引进人才启动基金(批准号: NY212013, NY213044)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: iamrdxia@njupt.edu.cn

5%—60% (v/v) 浓度范围内的甘油水溶液的检测, 检测精度达到 21 nm/RIU (refractive index unit). Cunningham 等<sup>[5]</sup>利用聚合物多层膜叠层结构的 DFB 生物传感器使表面灵敏度提高了 4.5 倍. 但是 DFB 光栅结构的制作成本相对较高, 这种检测方法对激光活性层厚度和平整度要求很高, 10 nm 的厚度差异就可以导致明显的峰位漂移<sup>[15,16]</sup>, 使检测准确性受到限制, 而溶液制备的激光增益薄膜的厚度误差, 衬底平整度等产生的误差往往是不可避免的, 因此必然影响实际测量的灵敏度和准确性. 另一方面, 有些器件是通过真空蒸镀或磁控溅射技术实现的, 工艺复杂而且在多层膜 ( $n > 10$ ) 制备时也无法实现精确控制<sup>[17]</sup>. 所以如何获得更简单可靠、性能优异的溶液浓度传感器、无论对理论研究还是在实际应用中都具有重要意义.

本文以石英基底上旋涂聚合物 poly(9, 9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)(F8BT) 和 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 共混物作为增益介质获得了一种有机半导体激光传感器件. 高折射率的增益介质薄膜与低折射率的基底和覆盖层在激光照射下形成平面光波导结构, 当传感器表面折射率变化时, 使传感器件的有效折射率发生变化, 从而改变了放大自发辐射 (ASE) 模式, 诱导发射波长的位移变化, 并且增益介质层中导模变成“准导模”会引起光的辐射损耗<sup>[18]</sup>, 因此改变了薄膜的 ASE 峰位及阈值, 通过对增益材料 ASE 阈值和波长变化的测量, 可以监控溶液浓度的变化. 这种器件相对于之前所报道溶液传感器件<sup>[13,19]</sup>, 省去了纳米图形压印制备 DFB 光栅和多次旋涂、溅射制备多层膜微腔结构的复杂工艺过程, 使得器件结构简单、成本低廉, 并易于操作, 而且具有极高的分辨率, 能成功的检测出 NaCl 溶液小于 1 wt.% 的微小浓度变化.

本文所介绍的有机半导体激光传感器件在环境水污染监测具有广阔的实际应用价值和独特的优势. 一方面, 该器件不涉及物质的化学性质, 可适用于任何类型的污染物, 例如含铜、镉、汞等重金属离子污水, 二氯乙烷、乙二醇等有机毒化物以及酸、碱、还原剂及其混合物等, 非常适用于对未经处理而排放的工业废水和生活污水的实施监控; 另一方面, 其特有的高灵敏度优势可以及时地探测出毒、危险化学品泄漏, 防止类似天津港“8.12”火灾、爆炸和大气污染等次生灾害的发生.

## 2 实 验

我们使用西安宝莱特光电科技有限公司提供的聚合物 F8BT 和聚合物 P3HT 共混作为增益材料 (共混比例为 85 wt.% : 15 wt.%)<sup>[15,20,21]</sup>, 在预先清洗的石英衬底上制备薄膜光波导层. 如图 1(a) 所示, F8BT 的光致发光 (PL) 光谱峰位为 550 nm, 最大半峰宽 (FWHM) 约为 60 nm, 这正好和 P3HT 的吸收谱相符合 (吸收峰位为 534 nm, FWHM 为 155 nm), 此外两种材料的偶极子距离约为 4.5 nm, 很适合 Förster 能量转移过程, 使 P3HT 在很低的光抽运条件下产生 ASE<sup>[15,20]</sup>, 因此非常适合作为有机半导体激光传感材料. 薄膜光波导样品制备时将 F8BT 和 P3HT 按 85 : 15 质量百分数 (wt.%) 混合后加入甲苯溶剂制备出浓度为 25 mg/mL 的溶液. 由于薄的光波导层对溶液折射率变化更敏感, 故采用石英作为基底 (面积 12 mm × 12 mm 折射率  $n_{\text{sub}} = 1.46$ ), 将共混溶液以 2000 r/min 转速旋涂在基底表面制备出厚度约为 90 nm 的聚合物薄膜, 这是该增益介质能产生 ASE 的最薄厚度<sup>[21]</sup>. 膜层厚度由 Bruker DektakXT 探针式表面轮廓仪测量, 并在使用前放置于恒温加热台, 在氮气环境下以 70 °C 退火 10 min, 以减小溶液残留, 提高薄膜质量. 图 1(b) 为 F8BT:P3HT 薄膜的紫外/可见吸收、PL 和 ASE 谱图. ASE 峰位波长位于 657 nm, 对应的半峰宽为 11.5 nm, 这与报道的一致<sup>[20]</sup>.

溶液检测的实验装置如图 2(a) 所示. 实验所用抽运源为一台三倍频调 Q Nd:YAG 激光器, 通过光参量振荡器 (OPO) 调制出脉宽 5 ns、重复频率 10 Hz、抽运波长 450 nm 的激光束. 激发光先后通过光阑、可调狭缝和不同衰减系数的衰减片入射到呈 45° 的反射镜后垂直通过柱面镜 (焦距  $f = 10$  cm) 在样品表面聚焦成 4 mm × 440 μm 的条形入射光斑, 其长轴的一端与样品的边缘垂直. 激光增益介质自发辐射发光沿着光斑条形方向通过介质层形成波导, 自发辐射光子会在条形增益波导内被受激发射放大, ASE 的强度和偏振性会迅速增加<sup>[7]</sup>, 被放大的光子在条形波导中以一定角度在介质层产生全反射, 因此会有出射光沿着条形光斑从薄膜的侧边发射出来. 如图 2(b) 所示, 从波导层的边缘激发出来的光子被极其靠

近条形增益波导尾端的光纤探头收集、耦合进入配有电荷耦合器(CCD)的光栅光谱仪(谱分辨率0.1 nm).

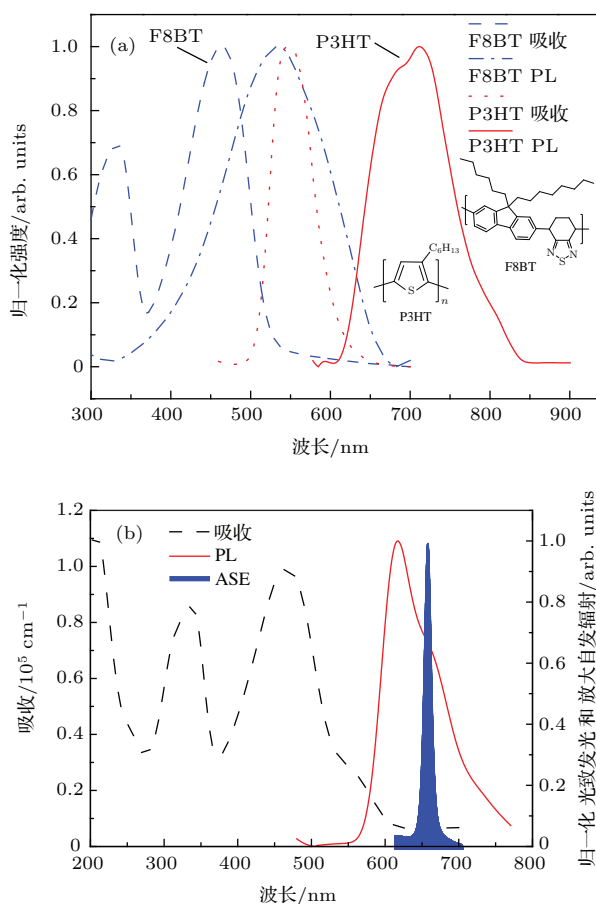


图1 (网刊彩色) (a) F8BT和P3HT的吸收和PL光谱图. 插图为F8BT和P3HT化学式结构; (b) F8BT:P3HT共混聚合物薄膜(90 nm)状态下的紫外/可见吸收光谱(短划线), PL光谱(实线)和相对应的ASE光谱(实心填充线)

Fig. 1. (color online) (a) Absorption and PL spectra of F8BT and P3HT, inset polymer chemical structures is F8BT and P3HT; (b) the UV/vis absorption (dash line) and photoluminescence (PL, solid line) spectra for F8BT:P3HT (90 nm) film, the corresponding ASE spectrum is shown as filled curve.

检测溶液我们选择的是质量浓度0—25 wt.%的NaCl水溶液, 为了更精确地反映传感器的测试精度, 使用阿贝折射仪对所配溶液进行测量, 测得的数据通过拟合得到

$$y = 0.00186x + 1.33931 \quad (1)$$

线性变化关系, 其中  $x$  表示溶液质量百分比浓度,  $y$  表示相对应的溶液折射率. 采用上述的实验装置进行测试, 用移液枪吸取被测溶液, 滴加约 50  $\mu$ L 液滴在增益介质表面, 由于材料的疏水性, 溶液在表

面呈完整的半球形并完全覆盖抽运光照射区域, 如图 2 (b) 所示.

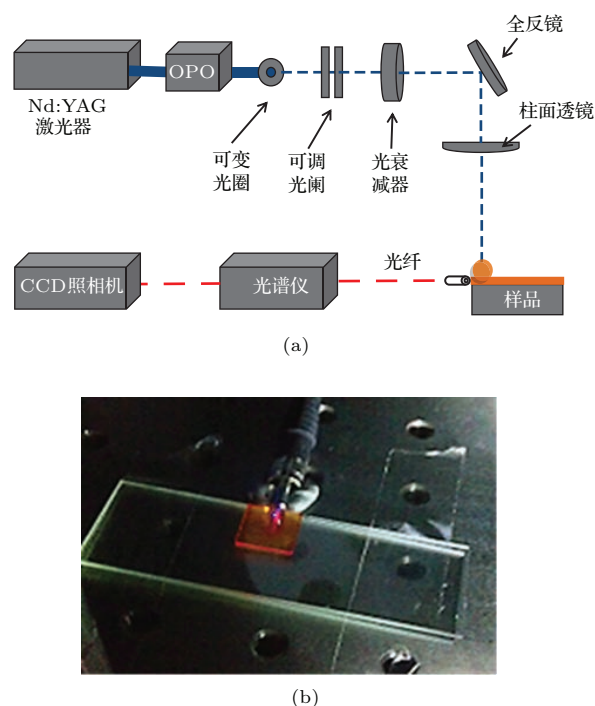


图2 (网刊彩色)(a) 溶液检测实验装置示意图; (b) 溶液检测实验过程图片

Fig. 2. (color online) (a) Schematic of solution detecting measurement experimental set-up; (b) picture of solution detecting experimental process.

### 3 ASE 检测溶液的理论研究

激光增益介质薄膜样品被抽运光激发时, 产生的荧光光子沿着条形抽运区域传播, 最后从样品边缘出射. 欲使自发辐射光子在条形波导传播中放大, 有机增益介质的折射率必须大于衬底折射率, 从而满足全反射条件, 使光子在条形区传播时界面泄露损耗大幅减小, 并在向条形区域边缘传播时得以放大. 用光线传播理论解释, 当光波从光密介质射向光疏介质需满足入射角大于临界角  $\theta_c$ , 如图 3 (a) 所示, 则

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_{\text{sup}}}{n_w}, \quad (2)$$

其中  $n_w$  为波导层的折射率,  $n_{\text{sup}}$  为覆盖层的折射率, 所以波导层的集光能力与材料介质和覆盖层的折射率有关. 在一定条件下,  $n_{\text{sup}}$  与  $n_w$  的差值越大, 临界角的值越大, 光损耗越低, 波导层的集光能力越强, ASE 的阈值越低. 以光的波动理论解释, 从麦克斯韦方程组可以得到严格的波动场解, 再分别对波导层和覆盖层横截面积的电场强度和磁场



强度积分可以得到光功率, 且波导层和覆盖层的功率与折射率是有关的. 图 3(b) 为用波束传播法对不同覆盖层折射率下的平板波导中基模的纵向场分布的模拟仿真. 波导纵切面  $Y$  值在  $0-0.09 \mu\text{m}$  为波导层, 小于  $0$  为衬底层, 大于  $0.09 \mu\text{m}$  为覆盖层, 入射波长  $\lambda_0 = 450 \text{ nm}$ , 基底折射率  $n_{\text{sub}} = 1.460$ , 波导层折射率  $n_w = 1.800$ , 图 3(b) 1, 2, 3 中覆盖层折射率分别为  $n_{\text{sup-1}} = 1.000$ ,  $n_{\text{sup-2}} = 1.333$  和

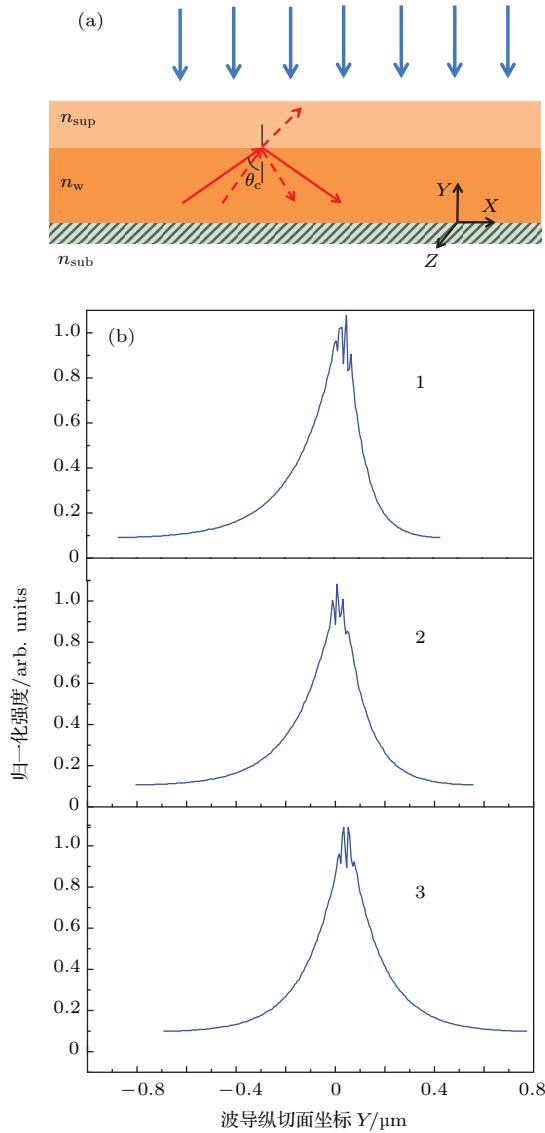


图 3 (网刊彩色) (a) 光线在波导层中传播示意图; (b) 不同覆盖层折射率的三层平板波导中的场分布随波导纵切面坐标  $Y$  的变化曲线 ( $\lambda_0 = 465 \text{ nm}$ ,  $n_{\text{sup-1}} = 1.000$ ,  $n_{\text{sup-2}} = 1.333$ ,  $n_{\text{sup-3}} = 1.460$ ,  $n_w = 1.800$ ,  $n_{\text{sub}} = 1.460$ )

Fig. 3. (color online) (a) Schematic of optical propagation in waveguide; (b) the field distribution along with waveguide longitudinal section  $Y$  of slabs waveguide under three different cover layers (refractive index  $n_{\text{sup-1}} = 1.000$ ,  $n_{\text{sup-2}} = 1.333$ ,  $n_{\text{sup-3}} = 1.460$ ,  $n_w = 1.800$ ,  $n_{\text{sub}} = 1.460$  at  $\lambda_0 = 465 \text{ nm}$ ).

$n_{\text{sup-3}} = 1.460$ . 从图中可以看出相对于低的折射率覆盖层, 高折射率覆盖层对应的波导层内光场分布范围更广, 由于基模能量分散于广大的空间, 模式泄漏损耗随之增大, 使 ASE 阈值增加, 谱线峰位红移 [19,22]. 通过观察溶液作为覆盖层时导致的 ASE 波长红移和阈值增加, 便可反推实现对溶液浓度的检测 [13].

#### 4 结果与讨论

图 4(a) 和 (b) 分别为不同浓度的 NaCl 溶液检测的 ASE 光谱图和峰位波长随 NaCl 浓度的变化曲线. 相比于纯净水, 滴加 NaCl 溶液时 ASE 光谱峰位发生了明显的红移. 滴加纯净水作为检测溶液时, 介质材料的峰位在  $661 \text{ nm}$  处; 当改用  $25 \text{ wt.}\%$  的 NaCl 溶液作为被测物时, 共混增益材料的 ASE 光谱峰位出现在  $665.5 \text{ nm}$  处, 红移约  $4.55 \text{ nm}$ . ASE 峰位随溶液浓度的变化实验值及线性拟合曲线如图 4(b) 所示, 图中误差棒代表用同

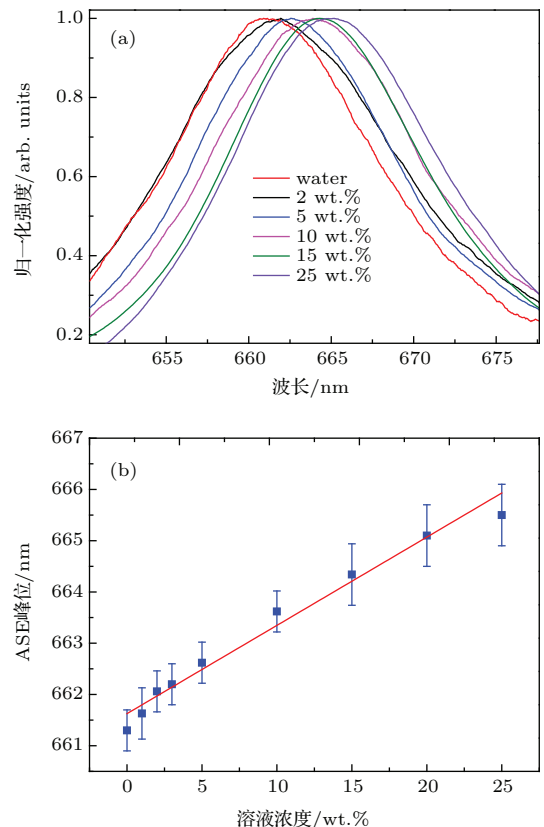


图 4 (网刊彩色)(a) 不同浓度的 NaCl 溶液检测的 ASE 光谱图; (b) 激发波长峰位随 NaCl 溶液浓度红移曲线

Fig. 4. (color online) (a) ASE spectra of sodium chloride solution detect with different mass fraction; (b) ASE peak as a function of sodium chloride solution.

一块检测样品每次在不同区域滴加同种浓度溶液观察到的光谱红移的标准偏差. 拟合后得到的 ASE 峰位随溶液浓度变化关系为  $y = 0.182x + 661.469$ , ASE 峰位随溶液浓度增加的红移率为 0.182 nm/%, 标准误差为 0.017. 常用的传感器灵敏度表示方法为纳米每折射率单位 (nm/RIU), 用图 4 (b) 的线性拟合曲线与上述折射率随溶液浓度变化公式 (1) 进行计算, 可得传感器灵敏度为 97.8 nm/RIU. 远远超过了现在所报道的有机单层膜 DFB 溶液浓度传感器灵敏度 21 nm/RIU [13].

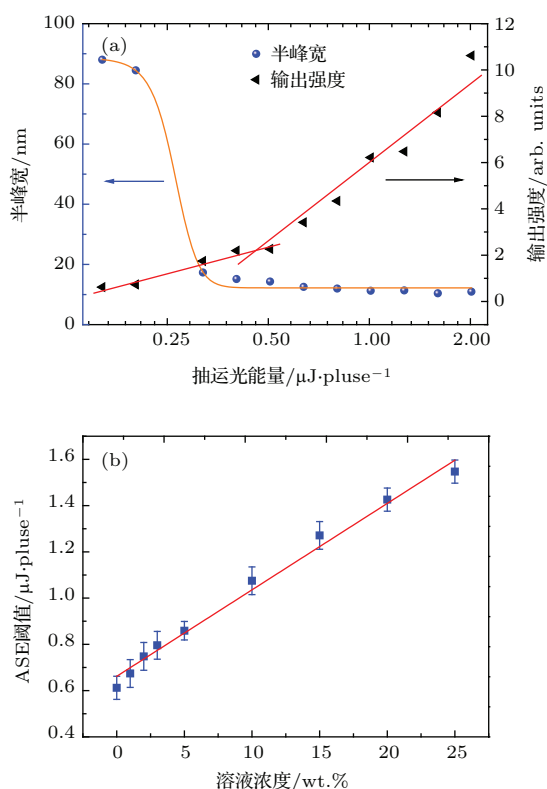


图5 (网刊彩色) (a) F8BT : P3HT (85 : 15) wt.% 的半峰宽和输出强度随着抽运光强的变化曲线; (b) ASE 阈值随着 NaCl 浓度的变化曲线

Fig. 5. (color online) (a) FWHM and output intensity as a function of pump energy in F8BT : P3HT (85 : 15) wt.%; (b) ASE threshold as a function of sodium chloride solution.

我们在研究中发现除了图 4 显示的 ASE 峰位变化, ASE 阈值随检测溶液浓度也有明显变化. 图 5 (a) 显示增益介质的荧光谱线宽度 (半峰宽) 和发光强度随抽运光强度变化曲线. 在抽运能量很低时, 介质的发光谱线与普通荧光谱线形状一致, 但随抽运能量增加, 谱线会急剧变窄, 光谱的峰值强度也会骤然升高, 我们以出光能量突变点对应的抽运光能量来定义 ASE 的能量阈值. 如图 5 (a) 所

示, 增益介质材料 F8BT:P3HT (85 : 15) wt.% 的阈值约为 0.454  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , 比其他红光聚合物激光增益材料在同样测试条件下的 ASE 阈值有明显降低, 是一种非常理想的增益材料 [20]. 为了进一步探究 ASE 阈值与被测 NaCl 溶液浓度变化的关系, 我们从低浓度到高浓度依次滴加 NaCl 溶液对增益材料的 ASE 进行了测量. 如图 5 (b) 所示, 随着被测溶液浓度的升高, 材料的 ASE 阈值有明显上升, 当纯水作为检测溶液时, ASE 阈值仅为 0.579  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , 当溶液浓度逐渐增大到 25 wt.% 时 ASE 阈值到达了 1.447  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , 上升了近 2.5 倍, 变化的幅度非常明显. 在检测精度方面, 2 wt.% 低浓度的 NaCl 溶液所对应材料的 ASE 阈值上升了 0.041  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , 也具有很好的测试精度.

和灵敏度一样, 分辨精度 (分辨率) 也是标志溶液检测传感器性能的重要技术指标. 我们在对器件精度分析时着重研究了对低浓度溶液的检测, 图 4 (b) 和图 5 (b) 显示去离子水和浓度为 0 wt.%, 1 wt.%, 2 wt.%, 3 wt.% 的 NaCl 溶液, 依次滴加进行检测, 所得到的 ASE 峰位 (图 4 (b)) 分别为 661.89, 662.03, 662.48, 662.62 nm, 对应的 ASE 阈值 (图 5 (b)) 分别为 0.612, 0.674, 0.748 和 0.796  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ . 1 wt.% NaCl 溶液浓度差导致的 ASE 峰位差异基本上也达到了所用光栅光谱仪 (Andor SR-500 600 1/mm) 的分辨极限 (0.1 nm). 对图 4 (b) 的低浓度区域 (0—5 wt.%) 峰位漂移的曲线进行线性拟合, 得到其红移率系数为 0.264 nm/%, 因此对微量溶液浓度差的测量精度为 141.9 nm/RIU, 显示该器件的分辨精度是非常高的, 达到甚至超过现在通用光栅光谱仪的分辨精度.

除了对同种材料不同浓度的测定, 我们还使用该方法对不同溶液进行了检测识别. 图 6 显示相同质量百分数浓度 (10 wt.%) 的蔗糖溶液、NaCl 溶液和蜂蜜水溶液按随机顺序滴在 F8BT:P3HT (85 : 15) wt.% 薄膜上得到的 ASE 图谱. 从图中可以清楚地分辨出三种溶液对应的增益薄膜 ASE 阈值点处的峰位值分别为: 蔗糖溶液, 661.90 nm; NaCl 溶液, 663.31 nm; 蜂蜜水溶液, 664.01 nm. 它们对应的 ASE 阈值为 0.827, 1.053 和 1.215  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , 而用阿贝折射率计测量出三种溶液的折射率依次为 1.3480, 1.3579 和 1.3658, 说明这里由溶液折射率变化导致的增益薄膜 ASE 峰位

和阈值的变化与上述对不同浓度 NaCl 溶液实验得到的 ASE 峰位随待测溶液折射率增加红移、阈值能量随折射率增加而增大的结果相一致, 展示了该溶液检测手段的广泛应用范围.

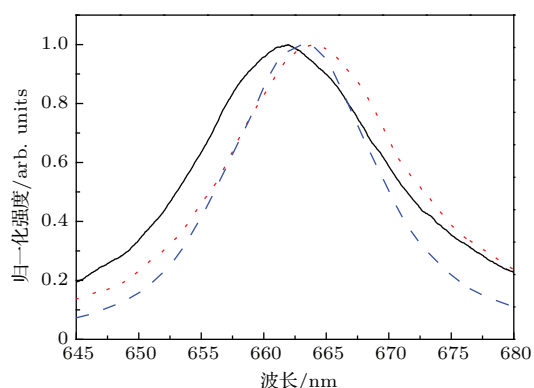


图6 (网刊彩色) 10 wt.% 蔗糖溶液(实线), 10 wt.% NaCl 溶液(短划线)和 10 wt.% 蜂蜜水溶液(点划线)检测的 ASE 光谱图

Fig. 6. (color online) ASE spectra of 10 wt.% sucrose solution (solid line), 10 wt.% sodium chloride solution (dash line) and 10 wt.% hydromel solution (dot line).

## 5 结 论

本文研究了一种基于有机半导体激光增益介质薄膜 ASE 峰位及阈值变化检测溶液种类及同种溶液的浓度变化的新方法. 以 F8BT 和 P3HT (85 : 15) wt.% 共混薄膜作为传感器的材料, 利用峰位变化, 有效地检测出 NaCl 溶液从 0 wt.% 到 25 wt.% 范围内的浓度变化. 灵敏度达 97.8 nm/RIU, 精度达到了 141.9 nm/RIU, 均属于目前国内外报道的最高水平. 同时, 材料 ASE 阈值也随检测溶液浓度发生明显变化, 从纯水的 0.579  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  上升到溶液浓度为 25 wt.% 的 NaCl 溶液时的 1.447  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , 变化幅度明显, 检测结果与利用峰位变化得到的结果一致. 值得指出的是本文采用的是最常见的几种溶液作为待测样品, 并系统测量了 NaCl 水溶液引起增益薄膜 ASE 峰位及阈值的变化, 但原则上说, 其他溶剂分子例如乙醇分子、水与乙醇共混溶剂或固体物质都可以改变溶液的折射率, 导致增益材料 ASE 峰位或阈值变化, 从而被检测出来. 因此该方法还可以用于多种溶液检测, 能够很容易对溶液进行高灵敏度准确分辨. 这一新型传感器的进一步完善, 将为医疗检验、环境监测等领域提供简单、低成本、高灵敏度的溶液检测手段.

## 参考文献

- [1] Kristensen M, Kruger A, Groothoff N, Garcia-Ruperez J, Toccafondo V, García-Castelló J, Bañuls M, Peransi-Llopis S, Maquieira A 2011 *OSA Optical Sensors SWB1*
- [2] Shamah S M, Cunningham B T 2011 *Analyst* **136** 1090
- [3] Koubová V, Brynda E, Karasová L, Škvor J, Homola J, Dostálek J, Tobiška P, Rošický J 2001 *Sens. Actuators B: Chem.* **74** 100
- [4] Baaske M, Vollmer F 2012 *Chem. Phys. Chem.* **2** 427
- [5] Cunningham B, Qiu J, Li P, Lin B 2002 *Sens. Actuators B: Chem.* **87** 365
- [6] Zhao M R, Wu Z M, Deng T, Zhou Z L, Xia G Q 2015 *Chin. Phys. Sin.* **24** 054207
- [7] Zhang Q, Zeng W J, Xia R D 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 094202 (in Chinese) [张琪, 曾文进, 夏瑞东 2015 物理学报 **64** 094202]
- [8] Volmer F, Arnold S 2008 *Nat. Methods* **7** 591
- [9] Armani A M, Kulkarni R P, Fraser S E, Flagan R C, Valaha K J 2007 *Science* **317** 783
- [10] Zhang Q, Zhang Y, Xu W D, Li X C, Liu J G, Guo X R, Xia R D, Huang W 2015 *Opt. Express* **23** 465
- [11] Niu Q L, Zhang Q, Xu W D, Jiang Y, Xia R D, Bradley D D C, Li D, Wen X S 2015 *Org. Electron* **18** 95
- [12] Qian Y, Wei Q, Pozo G D, Mróz M M, Lüer L, Casado S, Cabanillas-Gonzalez J, Zhang Q, Xie L, Xia R D, Huang W 2014 *Adv. Mater.* **26** 2937
- [13] Haughey A M, Guilhabert B, Kanibolotsky A L, Skabara P J, Burley G A, Dawson M D, Laurand N 2013 *Sens. Actuators B: Chem.* **185** 132
- [14] Tan Y, Ge C, Chu A, Lu M, Goldshlag W, Huang J, Pokriyal A, George S, Cunningham B T 2012 *IEEE Sensors J.* **12** 1174
- [15] Xia R D, Heliotis G, Stavrinou P N, Bradley D D C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 031104
- [16] Xia R D, Lai W Y, Levermore P A, Huang W, Bradley D D C 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2844
- [17] Vollmer F, Braun D, Libchaber A, Khoshima M, Teraoka I, Arnold S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **21** 4057
- [18] Shen X, Zou H, Zheng R L, Zheng J J, Wei W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 024210 (in Chinese) [沈晓, 邹辉, 郑锐林, 郑加金, 韦玮 2015 物理学报 **64** 024210]
- [19] Haughey A M, McConnell G, Guilhabert B, Burley G A, Dawson M D, Laurand N 2016 *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* **22** 1300109
- [20] Xia R D, Stavrinou P N, Bradley D D C, Kin Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 123107
- [21] Xia R D, Heliotis G, Hou Y, Bradley D D C 2003 *Org. Electron.* **4** 165
- [22] Tong Z, Wei H, Wang M G, Wang Z, Jian S S 2002 *Acta Opti. Sin.* **22** 1088 (in Chinese) [童治, 魏淮, 王目光, 王智, 简水生 2002 光学学报 **22** 1088]

# A highly sensitive chemosensor for solution based on organic semiconductor laser gain media\*

Chi Lang Fei Hong-Tao Wang Teng Yi Jian-Peng Fang Yue-Ting Xia Rui-Dong<sup>†</sup>

(Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays and Institute of Advanced Materials, Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

( Received 11 October 2015; revised manuscript received 26 November 2015 )

## Abstract

Laser has been widely applied in the scientific and engineering areas including communications, medical treatment, industry, and military due to its extremely strict monochromaticity, high coherence and high energy density. Organic laser based on solution processable polymer gain media has attracted considerable attention in various applications due to its easy fabrication, compact system and flexibility. At present, the chemosensors based on organic semiconductor laser have been widely developed. It has been reported to achieve solution monitoring by organic DFB (distributed feedback) laser. Although the method has its own advantages, there are still many operability and craftsmanship problems to be resolved. In this paper we introduce a new type of the real-time monitoring for various solution. The monitor is realized by using amplified spontaneous emission (ASE) from optically pumped organic semiconductor gain media. The gain media comprising blends of poly(9, 9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) at a ratio of (15 : 85) wt.% is dissolved into toluene (25 mg/mL). Thin films (90 nm thickness) of P3HT/F8BT are obtained by spin coating (2000 r/min) from solution onto pre-cleaned quartz substrates. The P3HT/F8BT film demonstrates the absorption peak at 471 nm, the PL peak at 622 nm, and the ASE peak at 661 nm with FWHM (full-width-at-half-maximum) linewidth of  $\sim 10$  nm under the stripe laser pumping. The thin films are, then, covered by droplet of solution to form planar waveguide structure with variable effective refractive index. Upon analyte binding, a change in refractive index at the P3HT/F8BT film surface results in a change in the effective refractive index of the planar waveguide and in turn induces shift of the ASE mode wavelength and variation of ASE threshold of the organic gain media. The changes in ASE wavelength and threshold can be monitored for sensing. The red shift of 4.5 nm in the ASE spectrum is from 661 to 665.5 nm and the threshold increases from 0.579  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  to 1.447  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  which can be detected with the concentration of sodium chloride increasing from 0 to 25 wt.% in pure water. Our experimental results show that this method is easy to detect the concentration grads of 1 wt.% sodium chloride solution. The measurement sensitivity of solution reaches 97.8 nm/RIU (refractive index unit), and accuracy reaches 141.9 nm/RIU. Furthermore, we demonstrate that the chemosensor could be used for detecting different kinds of solution in the same concentration. The ASE peak position and threshold display clearly different when the droplet 10 wt.% sodium, chloride solution and hydromel solution onto P3HT/F8BT film. Our study suggests that the organic gain media films have potentiality to be developed as a high sensitivity and high accuracy chemosensor to detect solution due to the high sensitivity of the ASE peak position and threshold to the refractive index of the solution.

**Keywords:** organic semiconductor lasers, amplified spontaneous emission, polymer films, refractive index

**PACS:** 42.55.Px, 42.55.Ks, 61.82.Pv, 68.08.De

**DOI:** 10.7498/aps.65.064202

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61376023, 61136003), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions and the Natural Science Foundation of Nanjing University of Posts and Telecommunications, China (Grant Nos. NY212013, NY213044).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: iamrdxia@njupt.edu.cn