

界面材料 PFN-Br 的光放大性质及其在电泵浦有机激光中的应用潜力*

张志远¹⁾ 肖子晗¹⁾ 郝珊¹⁾ 张琪^{2)†} 夏瑞东^{1)‡} 彭俊彪³⁾

1) (南京邮电大学, 有机电子与信息显示国家重点实验室, 信息材料与纳米技术研究院, 南京 210023)

2) (南京邮电大学, 有机电子与信息显示国家重点实验室, 电子与光学工程学院, 柔性电子(未来技术)学院, 南京 210023)

3) (华南理工大学, 发光材料与器件国家重点实验室, 高分子光电材料及器件研究所, 广州 510640)

(2023 年 5 月 13 日收到; 2023 年 7 月 25 日收到修改稿)

系统研究了水/醇溶性共轭聚电解质 Poly[(9, 9-bis(3'-((N, N-dimethyl)-N-ethylammonium)-propyl)-2, 7-fluorene)-alt-2, 7-(9, 9-dioctylfluorene)]dibromide(PFN-Br) 的光放大性质, 发现其具有较小的放大自发辐射(ASE) 阈值 ($\sim 11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 和 ASE 截止厚度 ($< 50 \text{ nm}$), 是一种高效的蓝光 ($\sim 456 \text{ nm}$) 增益介质. 利用其对于有机溶剂的良好耐性, 如甲苯等, 分别在石英和 ITO 玻璃基底上制备了 PFN-Br/F8BT 以及 PFN-Br/MEH-PPV 双层器件. 经过研究发现, PFN-Br 界面层不会明显增加系统损耗并影响上层 F8BT 的光增益. 然而, 在 ITO 玻璃基底上, 通过引入 PFN-Br 界面层, 减少了 ITO 电极对 MEH-PPV 增益介质损耗, 显著地降低了其 ASE 阈值 (相比于没有 PFN-Br 界面降低约 60%). 这些发现说明了 PFN-Br 本身具备良好的增益性能, 同时也是成熟的载流子传输界面功能材料, 在有机激光领域应用前景十分广泛.

关键词: 有机半导体激光, 放大自发辐射, 聚合物薄膜, 醇溶性聚合物

PACS: 42.70.Hj, 42.60.Lh, 78.40.Me, 68.35.Ct

DOI: 10.7498/aps.72.20230773

1 引言

有机聚合物半导体具备发光范围宽、化学结构易调节、机械柔性佳、制备工艺简单等优点^[1-3], 是理想的光电材料. 基于聚合物有机半导体, 人们已经开发了发光二极管 (PLEDs)^[4,5]、太阳能电池 (PSCs)^[6-8] 以及固态激光器 (OSLs)^[9,10] 等诸多不同类型的光电器件并实现产业化. 在器件中, 为了实现电荷的有效转移输运, 用于提高载流子注入与传输效率的界面层显得尤为重要. 其中, 醇溶性聚合物界面材料因其良好的性能、可低温溶液法制备以及能够构建高稳定性的反型器件等特点, 而受到

广泛的关注^[11].

基于聚芴开发的 Poly[(9, 9-bis(3'-(N, N-dimethylamino)propyl)-2, 7-fluorene)-alt-2, 7-(9, 9-dioctylfluorene)](PFN) 以及其衍生物 Poly[(9, 9-bis(3'-((N, N-dimethyl)-N-ethylammonium)-propyl)-2, 7-fluorene)-alt-2, 7-(9, 9-dioctylfluorene)]dibromide(PFN-Br) 等, 就是一类应用非常广泛的醇溶性聚合物界面材料^[12-15]. 这些界面材料溶于醇等极性溶剂^[16], 而与常见的非极性溶剂 (如甲苯等) 可溶的聚合物材料不互溶. 因而, 此类醇溶性聚合物与其他有机材料搭配, 可以通过低温溶液法制备多层薄膜器件, 具备极强的适应性. 它们与金属电极之间形成强界面偶极子, 降低了金属电极表

* 国家自然科学基金 (批准号: 22090024, 61874058) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zq890531@163.com

‡ 通信作者. E-mail: iamrdxia@njupt.edu.cn

面功函数,促进了载流子向发光层的注入^[17,18]. PFN-Br 具有良好的载流子传输性能,其电子迁移率和空穴迁移率分别为^[19]: $\mu_e = 6.34$ 和 $\mu_h = 5.60$ (单位: $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$),在 PLEDs 和 PSCs 器件中均实现了高效和广泛的应用^[15,19–21].

在光电器件中,此类材料制成的界面层厚度一般只有数个或者十数个纳米.所以,极少有关于 PFN 与 PFN-Br 等醇溶性界面材料的发光性能的报道.然而,PFN 与 PFN-Br 等本质上是聚茚的醇溶性衍生物,在合适条件下,可预期其在发光性能方面具备相当的潜力.

因此,本文以使用 PFN-Br 为例,对此类醇溶性聚合物界面材料的发光性能,尤其是光增益性能做了系统的研究.研究发现,通过将 PFN-Br 的薄膜厚度增大到数十至数百纳米的范围,可得到稳定低阈值的蓝光自发放大辐射 (ASE).证明了 PFN-Br 是一种性能良好的醇溶性有机半导体增益材料.另一方面,将 PFN-Br 作为界面层,置于常见的非极性溶剂可溶的聚合物增益材料 Poly(9, 9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)(F8BT) 或者 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene](MEH-PPV) 与 ITO 基底之间,可有效地避免 ITO 基底接触对于增益介质的激子淬灭,并且良好的界面接触可以减少额外损耗,从而改善了活性层内光增益.

2 实验

2.1 实验材料

本研究中用到的有机聚合物发光材料: 蓝光材料 Poly[(9, 9-bis(3'-((N, N-dimethyl)-N-ethylammonium)-propyl)-2, 7-fluorene)-alt-2, 7-(9, 9-dioctylfluorene)]dibromide, 分子量大于 10000, 购自南京康胜化学品有限公司. 黄绿光材料 F8BT (Poly(9, 9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)), 分子量为 10000—100000, 红光材料 MEH-PPV(Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene]), 分子量为 100000—1000000, 均购自西安宝莱特光电科技有限公司.

所使用的石英基底 (12 mm×12 mm) 购自江苏晶禾光学仪器有限公司. 所使用的 ITO 玻璃为电致发光器件制备中常用的耗材, 购自苏州尚阳太

阳能科技有限公司, ITO 厚度为 180 nm, 方阻为 10Ω , 可见光波段平均透光率大于 80%, 最高透光率为 88%.

2.2 薄膜样品制备

本研究中的聚合物薄膜均为旋涂法制得. 按照所需浓度配比, 将 PFN-Br 溶于甲醇, F8BT 和 MEH-PPV 溶于甲苯, 充分搅拌溶解 8 h 以上, 制成溶液备用. 在预清洁的石英或 ITO 玻璃基底表面, 按照所需的转速 (加速度固定 66.67 r/s^2 (4000 rpm/s)) 旋涂有机物溶液, 制备单层或双层薄膜, 完成后立刻转移至热台, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热退火 5 min, 将剩余溶剂蒸干. 各溶液对应不同旋涂条件制得的薄膜厚度总结在表 1 中. 将 F8BT 或者 MEH-PPV 沉积在 PFN-Br 表面的实验过程如图 1 所示.

表 1 不同溶液浓度和转速制备的薄膜

Table 1. Thin films prepared at different solution concentrations and rotational speeds.

材料	溶液浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	转速/(($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$))	膜厚/nm
PFN-Br	3	2000	15
PFN-Br	4	2000	30
PFN-Br	5	2000	50
PFN-Br	6	2000	65
PFN-Br	7	2000	100
PFN-Br	12	4000	120
PFN-Br	12	3000	130
PFN-Br	12	2000	160
PFN-Br	12	1500	170
PFN-Br	12	1000	220
F8BT	25	2000	160
MEH-PPV	25	2000	210

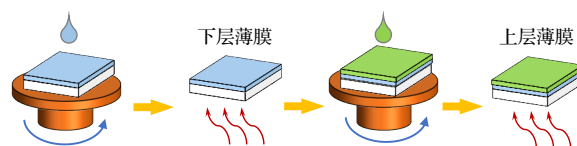


图 1 在不同基底上利用 PFN-Br 做界面层, 改善常见非极性溶剂可溶聚合物增益介质性能的制备过程示意图

Fig. 1. Schematic diagram of fabrication processes of using PFN-Br as interlayer for modifying gain properties of the common non-polar solvent soluble polymeric gain mediums.

2.3 样品表征

薄膜厚度测试: 使用 DektakXT Stylus step 台阶仪 (Bruker Co.) 对薄膜样品进行膜厚表征.

薄膜表面形貌测试: 使原子力显微镜 (Bruker Co.) “Tapping mode” 模式探测薄膜表面的形貌, 通过软件分析计算获得样品的表面粗糙度值.

图 2 展示了 PFN-Br 薄膜对于常见非极性溶剂, 甲苯的耐受性. 通过测试 PFN-Br 薄膜表面在旋涂纯甲苯溶剂前后的均方根粗糙度 R_{rms} , 分别为 1.90, 1.91 nm, 发现额外旋涂甲苯对 PFN-Br 薄膜几乎没有影响. 说明了在 PFN-Br 上制备聚合物薄膜预期能得到较好的界面接触, 不会引入额外的缺陷损耗.

光吸收测试: 使用 PerkinElmer 的 Lambda 35 UV-vis 分光光度计进行吸收测量.

光致荧光发射测试 (PL): 使用岛津的 RF-6000 型荧光分光光度计测量.

放大自发辐射 (ASE) 测试: 使用调 Q 的钕离子掺杂的石榴石钇铝 ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$) 脉冲激光器 (Continuum Surelite II-10) 作为泵浦源, 频率为 10 Hz; 通过 II 型 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) 光参量振荡器 OPO (Panther EX) 对激发波长进行调谐, 提供脉宽 5 ns 的可见光和脉宽 3 ns 的紫外光. 光激发脉冲的能量由能量/功率计测定 (LabMax TOP, Coherent Co.), 激发光的功率通过已校准的中性

密度衰减片组进行调节. 随后激发光依次通过可调节狭缝和柱面透镜 (焦距 10 cm), 在样品表面形成 $550\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ mm}$ 的激发区域. 样品边缘的发射光信号, 通过光纤导入至光栅光谱仪 (SR-500i-D2, Andor Co.) 并最终在 CCD (DU940P-UV, Newton Co.) 上成像. ASE 测试光路如图 3 所示. 泵浦区域的大小, 水平方向上由狭缝控制 (本文中使用的 4 mm), 垂直方向上由使用的柱面镜决定, 大小由“刀片法”测得. 具体的方法是, 将两个刀片通过干板架和连接杆分别固定在两个三轴平移台上, 能够分别自由移动完全遮挡光斑, 并处于柱面镜的焦平面上, 刀片后方放置能量计的探头测量泵浦光斑的能量. 首先垂直移动其中一个刀片, 直至能量计显示接收到的泵浦光能量发生改变, 保持刀片位置不再变化. 此时, 第 1 个刀片已经处于光斑的边缘位置, 再垂直相对移动第 2 个刀片, 记录泵浦光能量发生改变时, 与第 2 个刀片相连的平移台 Z 轴微分头上的读数 D_1 , 继续垂直移动第 2 个刀片直至能量减至原始泵浦光能量的一半, 读取此时平移台 Z 轴微分头的读数 D_2 . 此时 D_1 与 D_2 之间的差值即为光斑在垂直方向的大小.

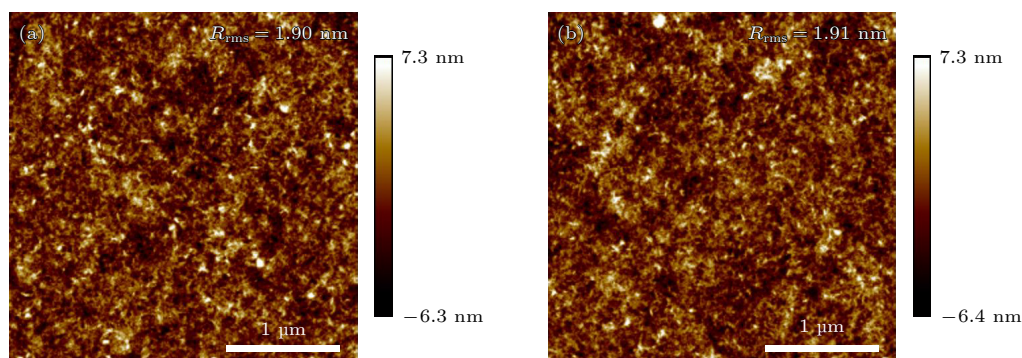


图 2 (a) PFN-Br 薄膜的原子力显微镜 (AFM) 图; (b) 甲苯冲涂后的 PFN-Br 薄膜 AFM 图

Fig. 2. (a) Atomic force microscope (AFM) diagram of PFN-Br film; (b) AFM diagram of PFN-Br film after toluene impact coating.

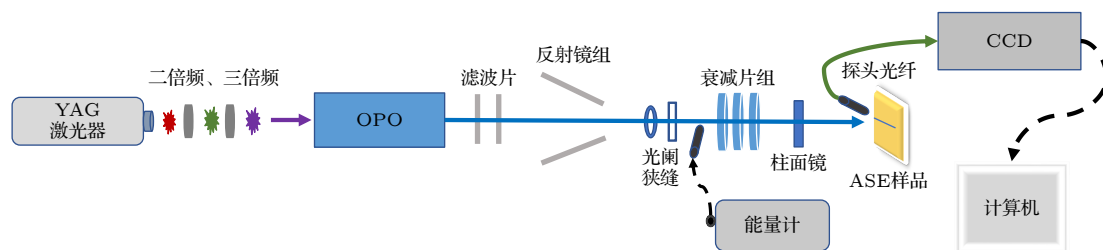


图 3 ASE 测试光路图

Fig. 3. Scheme of light path in ASE test.

3 结果与分析

3.1 PFN-Br, F8BT 和 MEH-PPV 薄膜的光学性质

PFN-Br, F8BT 和 MEH-PPV 的吸收发射分别如图 4(a)—(c) 所示. PFN-Br 薄膜 (厚度~130 nm) 吸收峰值位于 390 nm, PL 光谱上显示有一个位于 428 nm 的主峰, 以及两个分别位于 451 nm 和 477 nm 的肩峰. F8BT 薄膜 (厚度~160 nm) 在 323 nm 和 462 nm 波段存在两个强吸收峰, PL 光

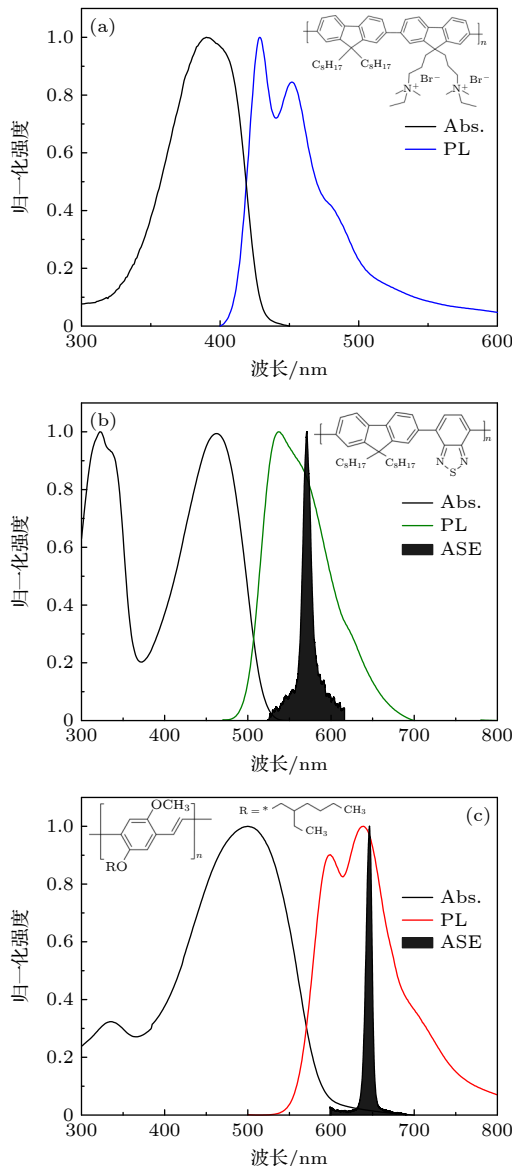


图 4 (a) PFN-Br 薄膜的吸收和 PL 光谱; (b) F8BT 薄膜的吸收、PL 光谱和 ASE 光谱; (c) MEH-PPV 薄膜的吸收、PL 光谱和 ASE 光谱

Fig. 4. (a) Absorption and PL spectra of PFN-Br film; (b) absorption, PL, and ASE spectra of F8BT film; (c) absorption, PL, and ASE spectra of MEH-PPV film.

谱中心位于绿光波段, 有两个分立不明显的发射峰, 分别位于 537 nm 和 570 nm, 与文献 [22, 23] 报道一致, 典型 ASE 发射峰位于 570 nm 处, 见图 4(b). MEH-PPV 薄膜 (厚度~210 nm) 的主吸收峰位于 500 nm, PL 光谱有两个峰分别位于 600 nm 和 638 nm, 与文献 [24] 报道一致, 典型 ASE 发射峰位于 646 nm 处, 见图 4(c).

3.2 PFN-Br 的光放大性质

在 390 nm 脉冲激光泵浦下, 120 nm 厚的 PFN-Br 薄膜发射光谱的强度与半峰宽随泵浦能量的变化, 如图 5(a) 所示. 当泵浦能量达到 $11.9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 半峰宽 (FWHM) 从初始的 92 nm 收缩至 8 nm, 同时发射峰位强度出现明显的非线性增长, 此时泵浦光能量达到 ASE 阈值. 随着泵浦能量进一步增大, 光谱继续窄化至 4.5 nm, 并基本保持恒定. 不同泵浦能量下, PFN-Br 的 PL 发射光谱逐步窄化过程如图 5(b) 所示.

进一步地, 为了研究厚度对于 PFN-Br 薄膜的 ASE 性能影响, 不同厚度的薄膜 (50—220 nm) 在同一条件下进行了对比测试. 不同厚度 PFN-Br 薄膜中测得 ASE 光谱以及相应的 ASE 阈值和峰位变化分别如图 6(a) 和图 6(b) 所示. ASE 峰位随厚度增大呈现小范围的红移 (453—457 nm). 这是因为有机薄膜、基底和空气形成了非对称的平面光波导, 且有机薄膜的折射率 (n_f) 大于基底和空气的折射率 (n_s 和 n_c). ASE 波长调谐可认为是光波导模式作用的结果.

根据光波导模式方程 [25,26], 可以推测出有机薄膜 ASE 行为与有效折射率、膜厚等参数之间的联系与规律, 具体如下.

光波导模式方程为

$$kn_f h \cos \theta_m + \Phi_s + \Phi_c = m\pi, \quad (1)$$

其中, k 是自由空间波矢量, n_f 和 h 分别是有机薄膜的折射率和厚度, m 表示模式阶数, θ_m 是 m 阶模的传播角, Φ_s 和 Φ_c 分别是膜与基底和空气界面处相变的一半.

TE 偏振下零阶模式 (TE0) 的截止条件由下式给出:

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{\tan^{-1} \sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}}}{2\pi \sqrt{n_f^2 - n_s^2}}. \quad (2)$$

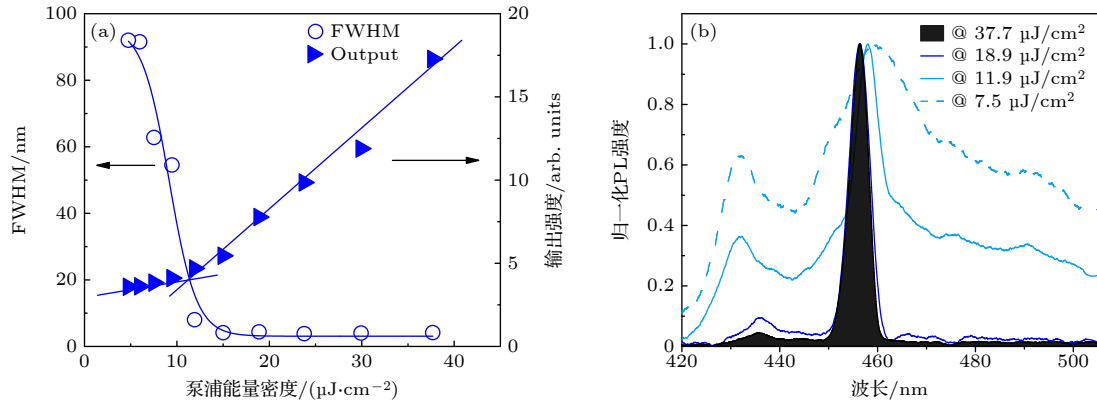


图 5 (a) PFN-Br 薄膜 (120 nm) 的 FWHM 和输出强度随泵浦能量密度的变化; (b) 不同泵浦能量下, PFN-Br 的归一化发射光谱
Fig. 5. (a) FWHM and output intensity of PFN-Br thin film (120 nm) as a function of pump energy density; (b) normalized emission spectra of PFN-Br at different pump energy density.

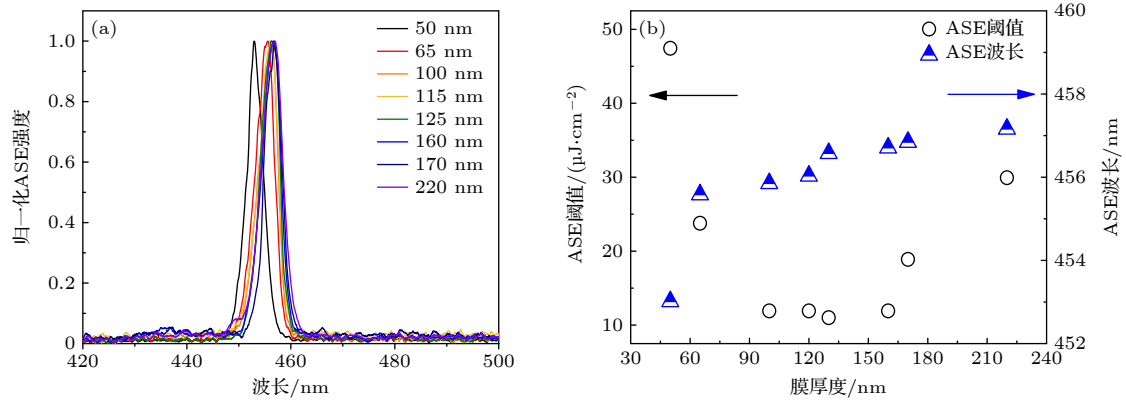


图 6 (a) 不同厚度的 PFN-Br 薄膜的 ASE 光谱; (b) PFN-Br 薄膜的 ASE 阈值和 ASE 波长随膜厚的变化
Fig. 6. (a) ASE spectra of PFN-Br films with different thicknesses; (b) ASE threshold and ASE wavelength of PFN-Br films as a function of film thickness.

对于确定波长的光, 波导厚度需达到最低值才可以支持该波长光的模式在波导内的传播, 此厚度即为该波长光的截止厚度. 类似地, 波导厚度一定时, 高于所谓截止波长的光波无法在波导内传播.

因而, 为了表示波导结构对于某个模式的限制程度, 定义了“限制因子”(F)^[26], 其与 $h_{\text{eff}} - h$ 成反比, 其中 h_{eff} 称为有效厚度, $h_{\text{eff}} = h + x_s + x_c$ (x_s , x_c 分别为光穿透基底和覆盖层的深度), 对于理想的完全模式约束 ($h_{\text{eff}} = h$), 该参数取最大值, 对于较少模式约束, 该参数减小到 0.

根据已有的波导建模研究^[25–27]和有机薄膜 ASE 性质的报道^[26–35], 可以总结如下规律: 1) 从方程 (1) 不难看出, 薄膜厚度越大, 所支持的波导模式数越多; 2) 由方程 (2) 可得出, 同材料的薄膜光波导, 波长越长, 其对应的截止厚度越大; 3) 影响 ASE 峰位的另一个原因是变化的波导模式与

PL 波长的匹配程度, 它与“限制因子” F 、给定波长的 PL 输出强度和泵浦能量等因素有关^[26]. 众多研究结果^[26–31]表明, 有机增益薄膜的 ASE 波长随厚度增大而趋于红移并稳定. 4) 若基底折射率 (n_s) 增大, 则增益薄膜层与基底之间的折射率对比度减小, 增益层中的光限域效应减弱^[32–35], 这类似于增益层的有效折射率 N_{eff} 减小, 使得 ASE 波长趋于蓝移, ASE 阈值增大, 甚至不能支持 ASE 发射^[34].

PFN-Br 的 ASE 阈值呈现随厚度变化先降后升的趋势, 当薄膜厚度在 100–160 nm 时, 阈值较低, 稳定在 11 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 附近, 当膜厚为 130 nm 时, 得到了最低阈值 ($\sim 10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). 在膜厚较大时 ASE 阈值升高可归因于自吸收或者表面形貌劣化等损耗的增大造成; 而在膜厚较小时, 薄膜波导光限域效应有限, ASE 阈值同样会增加, 形成光增益的截止.

3.3 PFN-Br 中间层对 F8BT 增益性质的影响

为了验证 PFN-Br 作为界面层, 对于聚合物介质增益性能的影响, 首先在石英基底上制备了 F8BT 单层 (160 nm) 和包含不同厚度 PFN-Br 中间层 (15, 30, 50, 65, 100 nm) 的 PFN-Br/F8BT 双层器件. 选用 450 nm 激光作为光源, 从 PFN-Br 侧进行泵浦, 测试了当 PFN-Br 界面层厚度改变时, F8BT 薄膜 ASE 性能的变化. 图 7(a) 和图 7(b) 分别展示的是, 在引入不同厚度 PFN-Br 界面层后, F8BT 薄膜中测得发射光谱半峰宽 FWHM 和峰位强度随泵浦能量的变化. 其中, 单层 F8BT 的 ASE 阈值为 $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$; 在 PFN-Br(15 nm)/F8BT 双层器件中, F8BT 的 ASE 阈值为 $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$; PFN-Br 厚度更大 (30—65 nm) 的双层器件中, F8BT 的 ASE 阈值为 $26 \mu\text{J}/\text{cm}^2$; 当 PFN-Br 增至 100 nm 时, F8BT 的 ASE 阈值为 $32 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. 由此可见随

着 PFN-Br 厚度增大, F8BT 的 ASE 阈值呈现上升的趋势. 这主要是因为 PFN-Br 折射率 (~ 1.73) 大于石英基底的折射率 (~ 1.46), PFN-Br 的引入可认为使基底折射率 n_s 增大, 如上文 3.2 节所述, F8BT 层内的发射光限域效应减弱, ASE 阈值增大且峰位蓝移. 但由于 PFN-Br 在 570 nm 波段自吸收很小, 尽管 PFN-Br 从 0 nm 增至 100 nm, F8BT 的 ASE 阈值仅增大了一倍.

图 8 为使用不同厚度 PFN-Br 作为界面层时, F8BT 薄膜 ASE 光谱的示意图. 使用 PFN-Br 作为中间层, 相对于单层 F8BT, 由于光波导结构的变化, ASE 峰位小幅蓝移 (570—567 nm), 保持了稳定的本征发射波段. 进一步地, 通过比较 F8BT 单层和 PFN-Br(50 nm)/F8BT 双层中 F8BT 的损耗, 如图 9 所示, 分别为 8.57 cm^{-1} 和 8.77 cm^{-1} , 说明引入 PFN-Br 界面层, 不会明显增加缺陷或者其他因素导致的损耗.

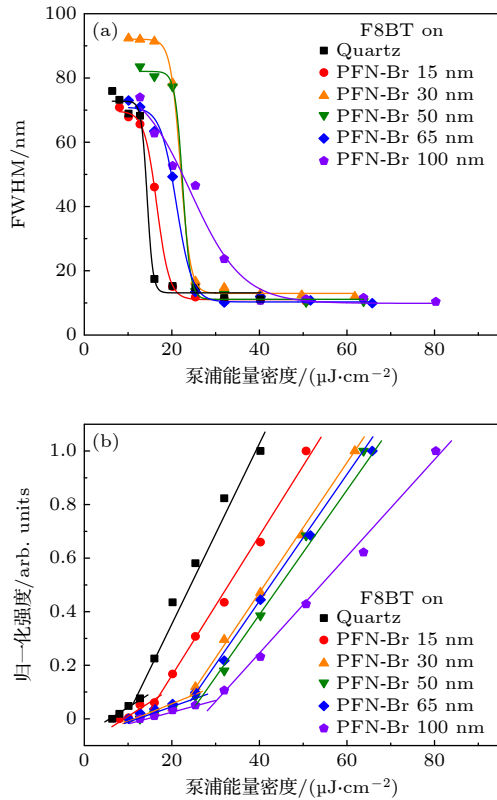


图 7 在石英基底上, 引入不同厚度 PFN-Br 界面层条件下, 测得的 F8BT 薄膜发射谱的 (a) FWHM 和 (b) 峰位强度随泵浦能量变化的示意图

Fig. 7. (a) FWHM and (b) peak intensities under different pump energies measured in F8BT films on quartz substrates with inserted PFN-Br interlayers of various thickness values.

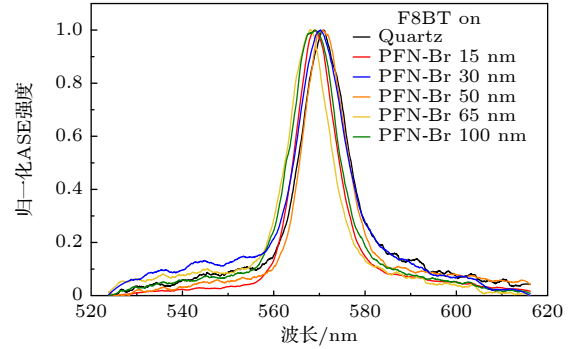


图 8 在石英基底上, 不同 PFN-Br 厚度上 F8BT 薄膜的 ASE 光谱

Fig. 8. ASE spectra of F8BT films on quartz with inserted PFN-Br interlayers of different thickness values.

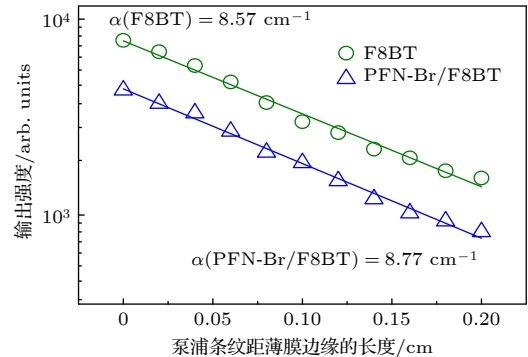


图 9 F8BT 单层和 PFN-Br(50 nm)/F8BT 双层器件中 F8BT 薄膜的损耗

Fig. 9. Loss coefficient of F8BT in monolayer and PFN-Br (50 nm)/F8BT bilayer structures.

3.4 PFN-Br 中间层减少 ITO 电极对光增益的损耗

为了进一步验证 PFN-Br 作为导电界面层在光增益方面应用的潜力, 在 ITO 玻璃基底上, 制备了 MEH-PPV 单层 (210 nm) 以及包含有不同厚度 PFN-Br 中间层 (15, 30, 50, 65, 100 nm) 的 MEH-PPV(210 nm)/PFN-Br/ITO(180 nm) 叠层器件. 并引入石英与普通玻璃基底上的单层 MEH-PPV 器件作为对比. 使用 450 nm 激光作为泵浦源, 从 MEH-PPV 侧入射, 测试了 MEH-PPV 的 ASE 性能变化. 图 10(a) 和图 10(b) 分别是各不同基底上单层和 ITO 玻璃上叠层器件中 MEH-PPV 的发射光谱 FWHM 与峰位强度随泵浦能量的变化. 如图 10(a) 所示, 石英和玻璃基底上 MEH-PPV 单层的 ASE 阈值分别为 $25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 和 $31 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 基本可以认为只是由于基底折射率改变引起的轻微变化. 而 ITO 玻璃上单层 MEH-PPV 的 ASE 阈

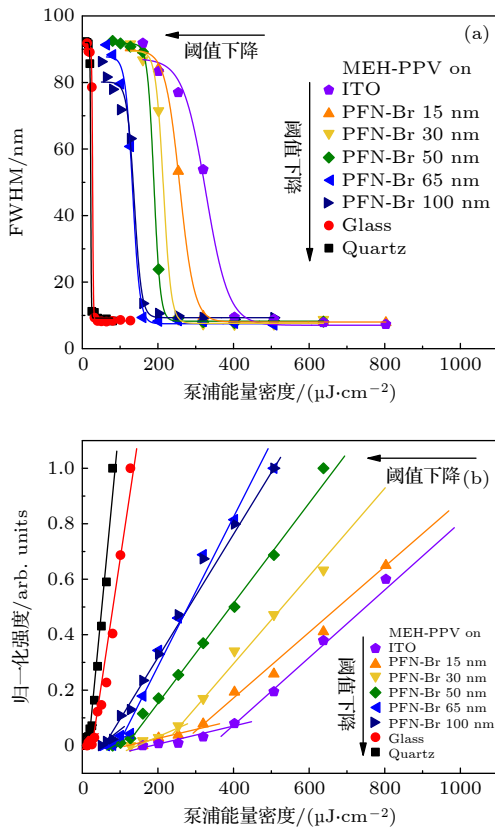


图 10 MEH-PPV 在石英、玻璃以及在引入不同厚度 PFN-Br 界面层条件下 ITO 玻璃上测得的 (a) 发射谱半峰宽以及 (b) 发射峰强度随泵浦能量的变化

Fig. 10. (a) FWHM and (b) peak intensities measured in MEH-PPV films on ITO glass with inserted PFN-Br interlayers of different film thickness, compared with MEH-PPV monolayer on quartz and glass.

值则大幅增至 $402 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 证明引入 ITO 后对于聚合物增益的损耗明显. 然而随着引入 PFN-Br 界面层, 损耗有所减少, 这一方面得益于有效折射率的改变, 另一方面如上文所述得益于改善的界面接触以及增加的激子与电极间的距离. 即使 PFN-Br 界面层的厚度很薄, 仅为 15 nm, 叠层器件中 MEH-PPV 的 ASE 阈值就下降了 $\sim 20\%$, 降至 $319 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. 随着 PFN-Br 厚度的增大, 对于 MEH-PPV 层的 ASE 改善效应更加明显. 在 PFN-Br 厚度为 30, 50, 65, 100 nm 的叠层器件中, MEH-PPV 的 ASE 阈值呈明显下降趋势分别 253, 201, 160, $160 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

图 11 为 MEH-PPV 在单层和各叠层器件中测得的 ASE 光谱. MEH-PPV 薄膜在石英和玻璃基底上测得的 ASE 峰位分别为 646 nm 和 645 nm, 在 ITO 基底上则蓝移至 636 nm. 如 3.2 节所述, 这主要是由于红光波段不同基底折射率 (石英 ~ 1.46 , 玻璃 ~ 1.51 , ITO ~ 1.8) 的改变而导致的光波导模式变化. 为进一步说明, 如图 12, 分别测试了 ITO 基底的吸光度, 以及 MEH-PPV 薄膜分别在 ITO 和石英基底上的吸收光谱 (已除去基底的吸收背景, 如插图) 和 PL 光谱. 由于 ITO 在 MEH-PPV 发射波段具有均匀且极低的吸光度 (~ 0.05), 光谱变化可排除 ITO 基底的吸收影响.

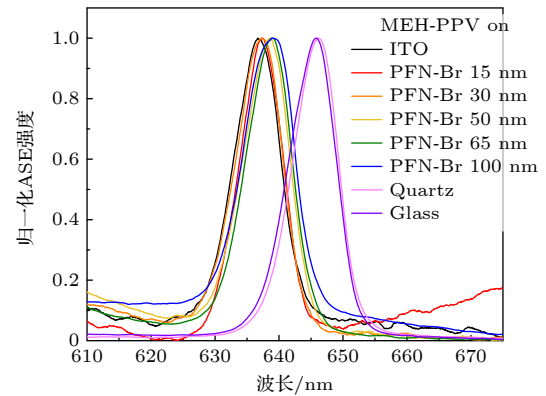


图 11 MEH-PPV 薄膜在不同基底上以及在不同厚度 PFN-Br 薄膜上 (ITO 玻璃基底) 的 ASE 光谱

Fig. 11. ASE spectra of MEH-PPV monolayer on different substrates and in bilayer devices with inserted PFN-Br interlayers of different thickness on ITO glass.

从图 12 可以看出, MEH-PPV 在 ITO 基底上的吸收光谱变宽, PL 两个峰的相对强度发生变化并轻微蓝移, 这些现象均与已有的研究结果相类似 [36], 可归因于 ITO 电极降低了聚合物的有效共轭长度, 通过电子-声子耦合影响聚合物的电子结

构, 从而导致 PL 光谱中的振动能级发生变化. 由于 MEH-PPV 在 ITO 基底上的 PL 的峰位移动很小, 特别在 0-1 发射峰 (仅蓝移 2—3 nm), 因此在 ASE 峰位的蓝移主要归因于 ITO 基底引起的波导模式变化.

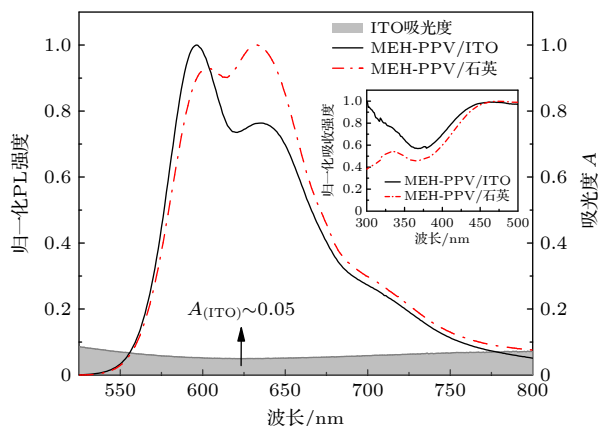


图 12 ITO 基底的吸收光谱, 以及 MEH-PPV 薄膜分别在 ITO 玻璃和石英基底上的吸收光谱 (已除去基底的吸收背景, 如插图) 和 PL 光谱

Fig. 12. Absorption spectra of ITO substrates; the absorption spectra (small illustration) and PL spectra of MEH-PPV thin films on ITO glass and quartz, respectively.

随着不同厚度 (0—100 nm) 的 PFN-Br (折射率~1.7) 界面层的引入, MEH-PPV 的 ASE 峰位持续发生红移 (636—639 nm), 向以玻璃为基底时的发射波长 (646 nm) 靠近, 证实了 PFN-Br 界面层能有效地改善相应的波导性能, 减少损耗.

4 结 论

本文系统研究了水/醇溶性的界面材料 PFN-Br 的光增益性能, 发现其是一种高效率 (ASE 阈值~11 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) 的蓝光增益材料 (ASE 峰位~456 nm), 并且具有较小的 ASE 截止厚度 (<50 nm).

利用 PFN-Br 薄膜对于常见非极性溶剂的良好耐性, 将 PFN-Br 作为界面层分别在石英与 ITO 基底上制备了其 F8BT 和 MEH-PPV 的叠层器件. 在石英基底上, PFN-Br/F8BT 双层器件中, PFN-Br 厚度对 F8BT 增益性质影响较小, ASE 阈值与 ASE 峰位保持稳定. 在 ITO 玻璃基底上, 对于 MEH-PPV 而言, PFN-Br 界面层的引入可明显地改善 ITO 电极对光增益的损耗, 降低了 MEH-PPV 在 ITO 基底上的 ASE 阈值 (最大~60%). 结合 PFN-Br 作为载流子传输层在其他类型有机光电器件中

的成熟的应用经验, 我们预期此类型的醇溶性聚合物材料在未来电泵浦有机激光领域的应用前景十分广泛, 值得深入挖掘.

参考文献

- [1] Chenais S, Forget S 2012 *Polym. Int.* **61** 390
- [2] Yap B K, Xia R D, Campoy-Quiles M, Stavrinou P N, Bradley D D C 2008 *Nat. Mater.* **7** 376
- [3] Kim H, Schulte N, Zhou G, Mullen K, Laquai F 2011 *Adv. Mater.* **23** 894
- [4] Feng Z J, Cheng Z, Jin H X, Lu P 2022 *J. Mater. Chem. C Mater.* **10** 4497
- [5] Sarma M, Chen L M, Chen Y S, Wong K T 2022 *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **150** 100689
- [6] Al-Azzawi A G S, Aziz S B, Dannoun E M A, Iraqi A, Nofal M M, Murad A R, Hussein A M 2023 *Polymers* **15** 164
- [7] Li B, Yang X, Li S Y, Yuan J Y 2023 *Energy Environ. Sci.* **16** 723
- [8] Wang J J, Wen S G, Hu J, Han J H, Yang C P, Li J F, Bao X C, Yan S K 2022 *Chem. Eng. J.* **452** 139462
- [9] Yazdani S A, Mikaeili A, Bencheikh F, Adachi C 2022 *Jpn. J. Appl. Phys.* **61** 074003
- [10] Zhang Q, Tao W W, Huang J S, Xia R D, Cabanillas-Gonzalez J 2021 *Adv. Photonics. Res.* **2** 2000155
- [11] He Z C, Zhong C M, Su S J, Xu M, Wu H B, Cao Y 2012 *Nat. Photonics* **6** 591
- [12] Zhao Y Y, Zhang Q W, Liu Y F, Lv C, Guo S, Liu X P, Bi Y G, Li H W, Wu Y Q 2022 *Org. Electron.* **109** 106620
- [13] Feng C, Wang X J, He Z C, Cao Y 2021 *Sol. RRL* **5** 2000753
- [14] Hsu F C, Lin Y A, Li C P 2021 *Org. Electron.* **89** 106008
- [15] Li M Q, Jiang J X, Ning Y J, Zhao S L, Masri W F A, Wagh S, Al-Ghamdi A 2022 *Synth. Met.* **289** 117122
- [16] Hu Z C, Zhang K, Huang F, Cao Y 2015 *Chem. Commun.* **51** 5572
- [17] Huang F, Wu H B, Wang D, Yang W, Cao Y 2004 *Chem. Mater.* **16** 708
- [18] Wu H B, Huang F, Mo Y Q, Yang W, Wang D L, Peng J B, Cao Y 2004 *Adv. Mater.* **16** 1826
- [19] Fu J F, Yuan L G, Ling F, Duan R M, Chen Q Y, Ma H, Zhou M, Song B, Zhou Y, Li Y F 2020 *J. Power Sources* **449** 227474
- [20] Xiong X, Xue X N, Zhang M, Hao T Y, Han Z Y, Sun Y Y, Zhang, Y M, Liu F, Pei S P, Zhu L 2021 *ACS Energy Lett.* **6** 3582
- [21] Ohisa S, Kato T, Takahashi T, Suzuki M, Hayashi Y, Koganezawa T, McNeill C R, Chiba T, Pu Y J, Kido J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 17318
- [22] Stevens M A, Silva C, Russell D M, Friend R H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 165213
- [23] Xia R D, Heliotis G, Bradley D D C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3599
- [24] Hayes G R, Samuel I D W, Phillips R T 1997 *Synth. Met.* **84** 889
- [25] Kretsch K P, Belton C, Lipson S, Blau W J, Henari F Z, Rost H, Pfeiffer S, Teuschel, A, Tillmann H, Horhold H H 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 6155
- [26] Calzado E M, Villalvilla J M, Boj P G, Quintana J A, Diaz-Garcia M A 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 093103
- [27] Anni M, Perulli A, Monti G 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 093109
- [28] Heliotis G, Bradley D D C, Turnbull G A, Samuel I D W

- 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 415
- [29] Peng X, Liu L Y, Wu J F, Li Y G, Hou Z J, Xu L, Wang W C, Li F M 2000 *Opt. Lett.* **25** 314
- [30] Feng Y J, Yu X L, Zhang R, Wu J W, Zhang P, Chen S J, Zhang, D K 2017 *J. Alloys Compd.* **729** 513
- [31] Du H J, Li R, Luo Y F, Wang Z J, Wu X, Yi S Y, Pi M Y, Zhang D K 2019 *Sci. Sin. Chim.* **49** 1475 (in Chinese) [杜惠军, 李睿, 骆逸夫, 王竹君, 吴霞, 伊书颖, 皮明雨, 张丁可 2019 *中国科学: 化学* **49** 1475]
- [32] Lahoz F, Oton C J, Capuj N, Ferrer-Gonzalez M, Cheylan S, Navarro-Urrios D 2009 *Opt. Express* **17** 16766
- [33] Pauchard M, Swensen J, Moses D, Heeger A J, Perzon E, Andersson M R 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3543
- [34] Haugeneder A, Neges M, Kallinger C, Spirkel W, Lemmer U, Feldmann J, Amann M C, Scherf U 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 1124
- [35] Reufer M, Feldmann J, Rudati P, Ruhl A, Muller D, Meerholz K, Karnutsch C, Gerken M, Lemmer U 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 221102
- [36] Therezio E M, Hidalgo A A, Oliveira O N, Silva R A, Marletta A 2015 *J. Braz. Chem. Soc.* **26** 1798

Optical gain properties of interfacial material PFN-Br and its application potentials in future electrically pumped organic lasers^{*}

Zhang Zhi-Yuan¹⁾ Xiao Zi-Han¹⁾ Zhu Shan¹⁾ Zhang Qi^{2)†}
Xia Rui-Dong^{1)‡} Peng Jun-Biao³⁾

1) (Institute of Information Materials and Nanotechnology, State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

2) (College of Electronic and Optical Engineering & College of Flexible Electronics (Future Technology), State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

3) (Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 13 May 2023; revised manuscript received 25 July 2023)

Abstract

In this paper, the optical gain properties of the water/alcohol soluble conjugated polyelectrolyte (Poly[(9,9-bis(3'-((N,N-dimethyl)-N-ethylammonium)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]) (PFN-Br) and its potential applications in future electrically pumped organic lasers are revealed and systematically studied. To the best of our knowledge, no studies on the optical gain properties of PFN-Br or its prototype, poly[(9,9-bis(3'-((N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene))] have been reported before. These conjugated polyelectrolytes are widely used as the interlayers in organic light emitting diodes or organic solar cells. The thickness of such an interlayer is usually less than 10 nm, which is considered not sufficient for supporting light waveguiding. Therefore, the thickness of the PFN-Br layer used in this work is increased to more than 100 nm. Through careful study, the polymer is found to possess a low threshold of amplified spontaneous emission (ASE) ($\sim 11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) and a small ASE cutoff thickness ($< 50 \text{ nm}$). It is an efficient blue emission ($\sim 456 \text{ nm}$) gain medium. The ASE peak of the PFN-Br film is red-shifted as the thickness increases from 50 to 220 nm. By utilizing the great resistance of PFN-Br against the organic solvent, such as toluene, PFN-Br/F8BT bilayer devices on quartz and PFN-Br/MEH-PPV bilayer devices on ITO glass are fabricated and characterized. In the PFN-Br/F8BT bilayer devices, it is found that the PFN-Br interlayer has very limited influence on F8BT. The ASE threshold of F8BT increases only twice, compared with that of F8BT monolayer

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 22090024, 61874058).

[†] Corresponding author. E-mail: zq890531@163.com

[‡] Corresponding author. E-mail: iamrdxia@njupt.edu.cn

device, when 100-nm-thick PFN-Br layer is introduced beneath the F8BT film. No significant change in optical gain or loss is observed. Most of the extra losses in F8BT due to the introduction of PFN-Br are attributed to the larger refractive index of PFN-Br than that of quartz substrate. Furthermore, in the PFN-Br/MEH-PPV bilayer devices on ITO glass, introducing PFN-Br interlayer resulting in optimal ASE performance of MEH-PPV compared with that on bare ITO surface. The ASE threshold of MEH-PPV is reduced as much as 60% (from 402 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ to 160 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) while the PFN-Br layer is sandwiched between ITO and MEH-PPV. The PFN-Br layer modifies the waveguiding modes, and reduces the interaction between excitons and ITO electrodes. As a result, the ASE performance of MEH-PPV is improved. The findings of this report indicate that the PFN-Br is not only a good carrier transport material but also a highly-efficient gain medium. PFN-Br, combined with its advantages in different fields, is expected to play various roles in future organic electrically pumped lasers.

Keywords: organic semiconductor laser, amplified spontaneous emission, polymeric film, water soluble polymer

PACS: 42.70.Hj, 42.60.Lh, 78.40.Me, 68.35.Ct

DOI: [10.7498/aps.72.20230773](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230773)

界面材料PFN-Br的光放大性质及其在电泵浦有机激光中的应用潜力

张志远 肖子晗 郝珊 张琪 夏瑞东 彭俊彪

Optical gain properties of interfacial material PFN-Br and its application potentials in future electrically pumped organic lasers

Zhang Zhi-Yuan Xiao Zi-Han Zhu Shan Zhang Qi Xia Rui-Dong Peng Jun-Biao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 214204 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230773

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230773>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用全息法在偶氮聚合物薄膜中记录涡旋光场

Recording optical vortices in azo polymer films by applying holographic method

物理学报. 2021, 70(5): 054204 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201496>

导热高分子聚合物研究进展

Research progress of polymers with high thermal conductivity

物理学报. 2022, 71(2): 023601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211876>

非磁性发光材料的磁场效应: 从有机半导体到卤化物钙钛矿

Magnetic field effects in non-magnetic luminescent materials: from organic semiconductors to halide perovskites

物理学报. 2022, 71(6): 068502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211872>

塑料类高分子聚合物材料水中目标声学参数反演

Inversion for acoustic parameters of plastic polymer target in water

物理学报. 2019, 68(21): 214301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190991>

高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density

物理学报. 2020, 69(21): 217706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201209>

单分子光学探针揭示易混聚合物受限纳米区域的动力学

Single-molecule probes revealed dynamics of confined nano-regions in miscible polymer blends

物理学报. 2019, 68(14): 148201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190423>