

文章编号: 1000-7032(2019)11-1434-05

光泵浦低阈值聚合物激光器

林 杰^{1,2}, 刘星元^{1*}, 曲松楠¹

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 高阈值是实现直接电驱动聚合物激光器的主要障碍。本文采用性能优异的蓝光材料-聚芴(PFO)作为激光增益介质,根据腔量子电动力学原理,设计出结构合理的平面光学微腔,通过减薄聚合物层厚度的方法进一步降低有源层材料自吸收;采用两种不同材料体系的分布布拉格反射镜(DBR)构筑光学微腔,减小顶部DBR制备过程中引入的额外光损耗,获得了低损耗、高 Q 值的光学谐振腔;有效调控PFO的自发发射和受激发射特性,最终实现了峰值波长位于443 nm、阈值仅为30 mW/cm²的光泵浦低阈值聚合物激光器。

关键词: 光泵浦; 低阈值; 光学微腔; 聚合物激光器; 聚芴

中图分类号: TN248.4 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20194011.1434

Low Threshold Polymer Lasers Under Optical Pumping

LIN Jie^{1,2}, LIU Xing-yuan^{1*}, QU Song-nan¹

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Author, E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn

Abstract: High threshold is the main obstacle to achieving direct electrically pumped polymer lasers. In this paper, high-performance blue light material, polyfluorene(PFO) is used as a laser gain medium. A planar optical microcavity with appropriate structure is designed based on cavity quantum electrodynamics principle. The self-absorption of active layer material is further reduced by lowering the thickness of polymer layer. Optical microcavity is constructed by DBRs with two different material system. The extra optical loss is cut down in the preparation process of top DBR, and the optical resonator with low loss and high Q value is finally obtained. An optically pumped low threshold polymer laser with a peak wavelength of 443 nm and a threshold of only 30 mW/cm² is realized by effectively controlling the spontaneous emission and stimulated emission characteristics of PFO.

Key words: optical pumping; threshold; optical microcavity; polymer laser; polyfluorene

1 引言

有机半导体激光器由于其材料丰富、低成本、柔性、可溶液加工等优点,是有机光电子领域的核心器

件,在塑料光纤通信、柔性可穿戴设备、智能互连、生物医疗等领域具有潜在的重要应用,有望成为无机半导体激光器的重要补充,已经引起国内外科学家及产业界的极大关注^[1]。然而,有机材料复杂的激

收稿日期: 2019-05-17; 修订日期: 2019-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(61875195)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61875195)

发态过程以及不合理的谐振腔结构引起巨大的光学损耗使得有机激光器的阈值很高, 早期估算认为要实现电泵浦有机激光器的阈值电流密度应高达 $\text{kA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 量级, 与之矛盾的是, 大部分有机材料载流子迁移率较低, 难以达到和承受如此高密度的注入电流^[2-3]。高阈值已经成为发展直接电驱动器件以及有机激光进一步实用化的主要障碍, 因此, 降低有机激光器阈值有助于突破有机激光发展的瓶颈, 推动全新型有机光电子器件的产生和广泛应用。

平面光学微腔由于具备强的 Purcell 效应、制备工艺相对简单等优势, 成为最早被采用的有机激光谐振腔形式之一。1996 年, Tessler 等首次报道了基于聚合物材料的微腔激光器, 从而拉开了有机半导体激光研究的序幕^[4]。随着研究的深入, 微腔有机激光性能得以不断提高, 波导和分布反馈等结构的激光器也取得了重要进展。例如, 2005 年, Leo 等利用双分布布拉格反射镜 (DBR) 构筑光学微腔, 获得了极高 Q 值 ($\sim 4\,500$) 的微腔有机激光^[5]。2014 年, Gather 等利用荧光蛋白分子作为增益材料获得了极低的激射阈值 ($< 100 \text{ pJ/pulse}$)^[6]。2017 年, Kim 等观测到了热延迟荧光材料受激发射^[7]。最近, 南京邮电大学赖文勇课题组报道了首例基于磷光铱配合物作为三线态敏化剂的有机半导体激光器^[8]。对于微腔结构的有机激光器, 由于有源层材料的基态自吸收、激发态吸收以及各种结构损耗等因素, 已报道的光泵浦阈值仍然很高, 不利于电泵浦器件性能的提升, 因此进一步降低有机激光器阈值很有必要。

我们在前期研究工作中, 提出使用应力小、可室温制备、沉积能量低的硫化物和氟化物作为高低折射率介质来获得顶部反射镜, 并与常规底部反射镜一起构建低损耗高品质光学微腔, 实现了较低阈值红光有机激光器^[9-11]。有机半导体材料属于准四能级激光系统, 因此阈值的大小主要决定于总的光损耗。其中, 有源层材料自吸收以及器件结构损耗等在总损耗中占较大的比例。针对已报道的聚合物激光器阈值仍然很高的问题, 本文拟通过有源层调控、器件结构设计和工艺优化等方法降低光学损耗, 实现光泵浦低阈值聚合物激光器。我们采用性能优异的蓝光材料——聚芴 (PFO) 作为激光增益介质, 根据腔量子电动力学原理, 设计出结构合理的平面光学微腔^[12]。通过减薄聚合物层厚度的方法降低了有源层材料自吸

收; 采用顶部和底部多层介质反射镜 (DBR) 构筑光学微腔, 减小顶部 DBR 制备过程中引入的光损耗, 获得了低损耗、高 Q 值的光学谐振腔; 通过聚芴的自发发射和受激发射性能的有效调控, 实现了光泵浦低阈值的聚合物激光器。

2 实 验

2.1 材料

实验中所用的 Ta_2O_5 、 SiO_2 、 ZnS 、 MgF_2 、 LiF 等材料均从北京有色金属研究院购置, 纯度为 99.9%; 聚芴 (PFO, 98%) 和氯仿 (TCM, 99.9%) 从西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich) 购买。所有材料均未经过二次提纯。

2.2 器件制备

聚合物微腔器件的基本结构如下: 玻璃衬底/底部 DBR ($> 99\% @ 450 \text{ nm}$)/ LiF /PFO/ LiF /顶部 DBR ($> 98\% @ 450 \text{ nm}$)。底部和顶部 DBR 均在国产 700 型电子束镀膜机上制备完成。首先, 依次使用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗 K9 玻璃衬底, 装入夹具, 放置在基片架上; 抽真空并逐步将腔体温度升高到 200°C , 当本底真空达到 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后, 充高纯氧并将真空度控制在 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 在霍尔离子源辅助条件下交替制备 15.5 周期 Ta_2O_5 和 SiO_2 , 布拉格中心波长位于 450 nm , 蒸发速率控制在 $0.20 \sim 0.25 \text{ nm/s}$ 和 $0.25 \sim 0.30 \text{ nm/s}$; 停止充氧, 将样品冷却到室温 (25°C) 并继续沉积 LiF , 速率为 $0.2 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ 。然后, 在不暴露大气的条件下, 将样品传递到手套箱中, 使用匀胶机旋涂制备 PFO 薄膜, PFO 溶液浓度为 15 mg/mL , 溶剂为氯仿, 旋涂完毕后在 120°C 的热台上退火 30 min 。最后, 将退火后的样品重新传递到电子束镀膜机中, 在室温高真空条件下, 先沉积一定厚度的 LiF , 再交替制备 6.5 周期 ZnS 和 MgF_2 , 布拉格中心波长位于 450 nm , 蒸发速率控制在 $0.3 \sim 0.4 \text{ nm/s}$ 和 $0.3 \sim 0.35 \text{ nm/s}$ 。器件制备完成后, 取出并在室温大气条件下进行测试。

2.3 特性测试

实验中使用 Ambios 台阶仪测量薄膜绝对物理厚度, LAMBDA 1050 紫外可见分光光度计测试 DBR 和微腔器件的反射光谱以及 PFO 薄膜的吸收光谱和发射光谱, 爱丁堡 FLS920 多功能荧光光谱仪测试 PFO 的荧光量子效率。将微腔器件固定在测试夹具上, 使用波长 355 nm 的三倍频 Nd:YAG 脉冲激光器 (20 Hz , 1 ns) 作为泵浦源, 利用 $50/$

50 分光镜将泵浦光一分为二,其中一束光照射在 Thorlabs 脉冲能量探头上,另一束光从底部 DBR 一侧入射(和微腔法线成 45° 角),利用透镜将泵浦光聚焦到微腔有源区,并在顶部 DBR 法线方向利用光纤光谱仪测试不同泵浦强度下的光谱。

3 结果与讨论

本文将宽带隙、可见光低吸收材料 LiF 和 PFO 薄膜置入底部和顶部 DBR 之间形成半波长平面光学谐振腔的器件结构,聚合物微腔的器件结构和 PFO 的分子式如图 1 所示。PFO 的玻璃化温度 $T_g = 86^\circ\text{C}$, HOMO 能级为 5.42 eV, LOMO 能级为 2.21 eV, 禁带宽度 $E_g = 3.21$ eV, 具有较高的荧光量子效率,达到 80% 以上,并且其受激发射截面大,是非常理想的蓝光聚合物激光材料。采用匀胶机旋涂成膜技术制备 PFO 有源层,电子束蒸镀技术制备腔内填充层 LiF 和 DBR。PFO 和 LiF 的光学厚度 ($n_i d_i$) 满足微腔的谐振条件 $\sum \frac{4\pi}{\lambda} n_i d_i - \Phi_{\text{DBR1}} - \Phi_{\text{DBR2}} = 2m\pi$ 。其中, λ 是腔模式, Φ_{DBR1} 和 Φ_{DBR2} 是顶部和底部 DBR 的反射相移, m 为整数形式的模式级数。为了降低阈值,我们从微腔器件的结构设计和工艺优化两个方面,定性分析影响光学损耗以及微腔激光器件阈值的主要因素,并提出初步的解决方案。

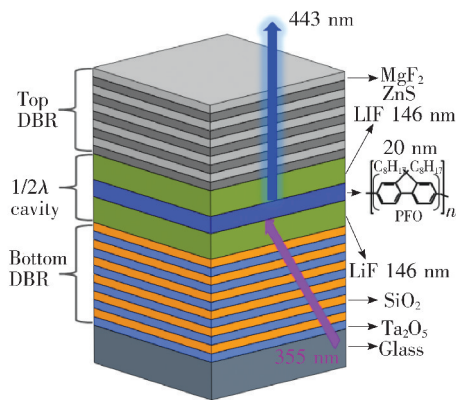


图 1 聚合物微腔激光器件结构示意图和 PFO 的化学结构

Fig. 1 Schematic diagram of polymer microcavity laser and chemical structure of PFO

微腔激光器件的阈值和其品质因子 (Q 值) 密切相关,在不考虑自吸收等其他损耗的理想情况下,光学微腔的 Q 值由下式决定:

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{2nL_{\text{cav}}}{\ln(R_1 R_2)^{-1}}, \quad (1)$$

而微腔的光损耗 α 则和微腔 Q 值相关,两者具有如下关系:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda Q}, \quad (2)$$

其中, R_1 为顶部 DBR 的反射率, R_2 代表底部 DBR 的反射率, L_{cav} 代表微腔总的腔长。除了 Q 值以外,微腔的光谱整体增强因子也会显著影响阈值。根据费米黄金定则,微腔光谱整体增强因子 G_{int} 由下面的公式决定:

$$G_{\text{int}} = \frac{\xi}{2} \frac{2}{\pi} \frac{1 - R_1}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \sqrt{\pi \ln 2} \frac{\lambda}{\Delta\lambda_n} \frac{\lambda_{\text{cav}}}{L_{\text{cav}}} \frac{\tau_{\text{cav}}}{\tau_0}, \quad (3)$$

其中 $R_1 < R_2$, 从顶部出光, τ_0 和 τ_{cav} 为无腔和有腔时有源层的激发态寿命; λ 和 λ_{cav} 代表腔内有源层的本征发光波长和微腔谐振模式对应的发光波长, $\Delta\lambda$ 为微腔光谱半宽, $\Delta\lambda_n$ 为腔内有源层的本征光谱半宽; ξ 为驻波波腹增强因子,在有源层位置恰当时一般为 2。

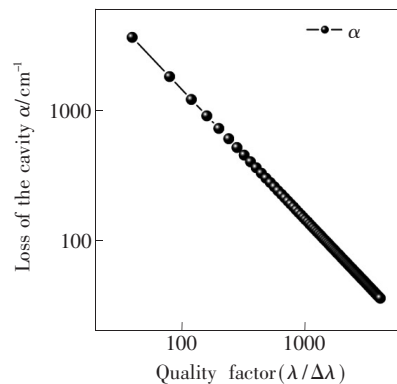


图 2 模拟的微腔光损耗随 Q 值的变化曲线

Fig. 2 Simulated change curve of microcavity optical loss with the Q value

有机微腔激光器由于谐振腔长度较短,因此,镜面反射损耗 ($-\ln(R_1 R_2)/2L_{\text{cav}}$) 比较大。图 2 是根据公式(2)模拟的不同 Q 值下对应的光损耗 α 。从图 2 中可以看出,随着 Q 值的不断增加, α 呈现显著降低的趋势。因此,为了降低谐振腔的光损耗,通常需要提高 DBR 反射率来增大 Q 值。本文中采用的底部和顶部 DBR 的反射率分别为 99.2% 和 98.6% (图 3(b)), 利用公式(1)可以计算出微腔的理论 Q 值为 284, 此时对应的光损耗约为 499 cm^{-1} 。微腔的谐振模式位于 443 nm (图 3(b)), 这和 PFO 薄膜的光致发光 (PL) 光谱的主峰位置是重合的, 此时, PFO 的受激发射截面最

大, 为 $3.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (图 3(a))。为了获得低阈值激光器, 需要将微腔光谱整体增强因子 G_{int} 最大化。从公式(3)可知, G_{int} 和 DBR 的反射率、驻波波腹增强因子(ξ)、总的微腔长度(L_{cav})等因素密切相关。当 DBR 反射率和 L_{cav} 确定以后, G_{int} 大小主要由 ξ 决定。已报道的很多有机微腔激光器, 为了简化工艺, 常采用将微腔内全部填充有源层材料的方法来增大 ξ , 但同样会出现由于有源层厚度的增加引起很强的自吸收、大幅增加阈值的现象。本文通过改变 PFO 的厚度, 结合使用不同厚度的填充层 LiF 来满足微腔谐振条件, 制备了 3 种不同的聚合物微腔器件, 分别为器件 a、b、c, 对应的 PFO 厚度分别为 260, 100, 20 nm。随着 PFO 的厚度从 260 nm 减小到 100 nm 和 20 nm, 聚合物微腔器件的光泵浦阈值从 140 mW/cm^2 降低到 68 mW/cm^2 与 30 mW/cm^2 (图 3(c))。微腔器件阈值显著下降主要有如下两个方面原因: 第一, 从理

论上优化器件结构设计, 使用两个 DBR 构建高 Q 值、低损耗微腔, 并通过减薄有源层的方法降低自吸收, 确保 PFO 可以在低泵浦强度下实现粒子数反转; 微腔器件的光泵浦阈值随有源层 PFO 厚度的减小出现明显降低, 证明通过减薄有源层的方法降低自吸收可以起到有效降低微腔器件的光泵浦阈值的作用; 第二, 优化制备工艺, 使用应力小、可室温制备、沉积能量低的硫化物和氟化物制备顶部 DBR, 减小顶部 DBR 制备过程中引入的光损耗, 进一步降低了微腔器件的阈值。减薄聚合物有源层 PFO 的厚度, 不但可以降低有源层引起的自吸收, 同时还可以降低高泵浦强度下激子和激子的相互作用, 从而有效提升聚合物激光器的效率^[13]。图 3(c) 中, 器件 c 的 PFO 的厚度仅为 20 nm, 其两侧 LiF 的厚度约为 146 nm, LiF 的存在既可以作为高质量的腔内填充层, 同时还可以起到保护 PFO 有源层的作用, 降低顶部 DBR 沉积过

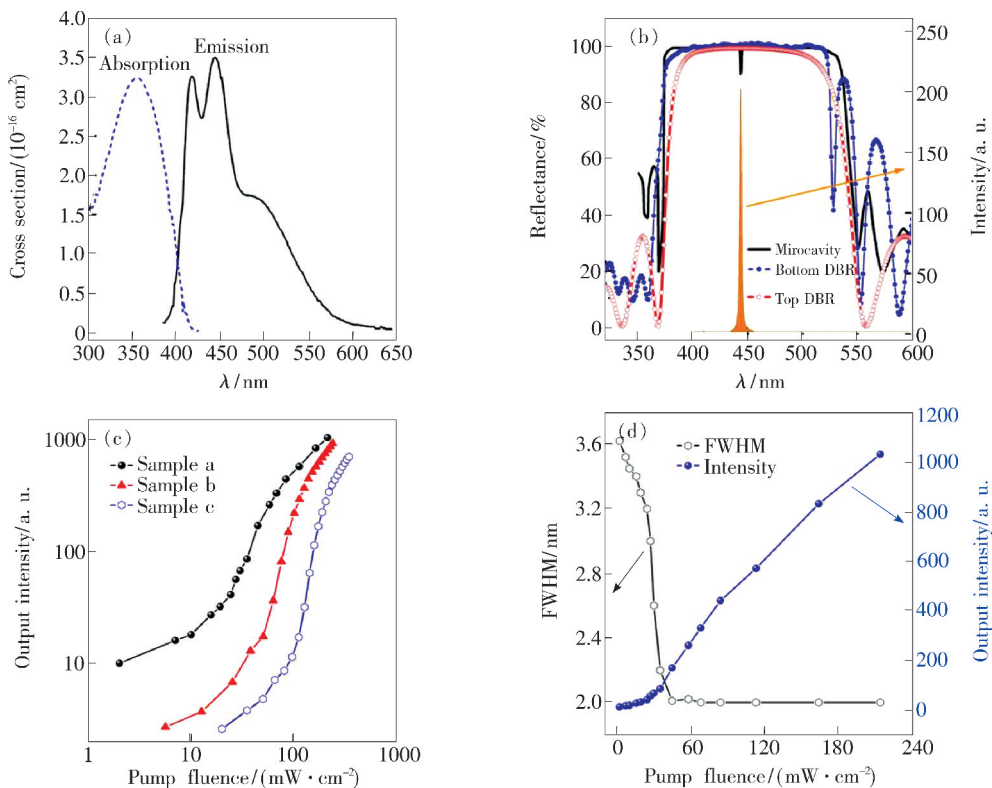


图 3 PFO 微腔器件的激光性能。(a) PFO 薄膜的受激吸收与受激发射截面;(b) 顶部 DBR、底部 DBR 及微腔器件顶部的反射光谱,微腔器件的输出光谱;(c) 基于不同厚度 PFO 微腔器件的双对数输出特性曲线;(d) PFO 厚度为 20 nm 时,聚合物微腔器件的光谱半高全宽和输出强度随着光泵浦功率的变化曲线。

Fig. 3 Lasing properties of PFO microcavity devices. (a) Absorption and emission cross section of PFO films. (b) Lasing spectra of polymer microcavity, reflectance spectra from top of microcavity device, the bottom and top DBRs. (c) Dependence of output spectrum peak intensity on pump intensity (lg-lg curve). (d) Dependence of FWHM and output intensity of the polymer microcavity laser with the 20 nm PFO on pump fluence.

程中对其光物理特性的影响。而器件 a 中,腔内功能层均为 PFO 材料。器件 c(PFO 20 nm)的光泵阈值仅为 30 mW/cm^2 ,而器件 a(PFO 260 nm)的光泵阈值则为器件 c 阈值的 4.66 倍。因此,器件 a 阈值较高的原因,除了有源层的自吸收较大以外,顶部 DBR 沉积过程对 PFO/顶部 DBR 界面的破坏以及对 PFO 发光特性的影响等因素都会显著增大器件阈值。性能最好的 PFO 微腔激光器件的阈值仅为 30 mW/cm^2 ,光谱峰值位于 443 nm,随着泵浦强度的增加,光谱半高全宽(FWHM)从阈值前的 3.6 nm 逐渐窄化到阈值以

后的 2.0 nm(图 3(d))。

4 结 论

针对目前聚合物激光器阈值普遍较高的问题,提出从微腔器件的结构设计和工艺优化两个方面进行研究,通过降低有源层 PFO 的厚度来降低自吸收,使用应力小、可室温制备、沉积能量低的硫化物和氟化物减小顶部高反镜制备过程引入的额外光损耗,实现了阈值仅为 30 mW/cm^2 的光泵浦聚合物激光器。极低的光泵浦激光阈值有利于电驱动聚合物激光器的实现及实用化。

参 考 文 献:

- [1] LUPTON J M. Over the rainbow [J]. *Nature*, 2008, 453(7194): 459-460.
- [2] SAMUEL I D W. Laser physics; fantastic plastic [J]. *Nature*, 2004, 429(6993): 709-710.
- [3] SAMUEL I D W, NAMDAS E B, TURNBULL G A. How to recognize lasing [J]. *Nat. Photon.*, 2009, 3(10): 546-549.
- [4] TESSLER N, DENTON G J, FRIEND R H. Lasing from conjugated-polymer microcavities [J]. *Nature*, 1996, 382(6593): 695-697.
- [5] KOSCHORRECK M, GEHLHAAR R, LYSSENKO V G, et al.. Dynamics of a high-*Q* vertical-cavity organic laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(18): 181108-1-4.
- [6] GATHER M C, YUN S H. Bio-optimized energy transfer in densely packed fluorescent protein enables near-maximal luminescence and solid-state lasers [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 5722-1-18.
- [7] KIM D H, D'ALÉO A, CHEN X K, et al.. High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter [J]. *Nat. Photon.*, 2018, 12(2): 98-104.
- [8] JIANG Y, LV P, PAN J Q, et al.. Low-threshold organic semiconductor lasers with the aid of phosphorescent Ir(III) complexes as triplet sensitizers [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(19): 1806719.
- [9] LIU X Y, LI H B, SONG C Y, et al.. Microcavity organic laser device under electrical pumping [J]. *Opt. Lett.*, 2009, 34(4): 503-505.
- [10] 张镭, 李颜涛, 林杰, 等. 基于 Alq₃/DCJT 薄膜的光泵浦 650 nm 微腔激光 [J]. *发光学报*, 2015, 36(9): 1059-1063. ZHANG L, LI Y T, LIN J, et al.. Microcavity lasing at 650 nm from Alq₃/DCJT film under optical pumping [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(9): 1059-1063. (in Chinese)
- [11] LIN J, HU Y S, LV Y, et al.. Light gain amplification in microcavity organic semiconductor laser diodes under electrical pumping [J]. *Sci. Bull.*, 2017, 62(24): 1637-1638.
- [12] 林杰, 曲松楠, 褚明辉, 等. 全介质镜微腔的结构设计与发光特性的模拟 [J]. *发光学报*, 2013, 34(3): 329-333. LIN J, QU S N, CHU M H, et al.. Simulation of luminescence properties and structure design of microcavity based on two dielectric mirrors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(3): 329-333. (in Chinese)
- [13] KUEHNE A J C, GATHER M V. Organic lasers: recent developments on materials, device geometries, and fabrication techniques [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(21): 12823-12864.



林杰(1981-),男,河南新野县人,博士,助理研究员,2011年于中国科学院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/量子点微腔激光器及机理的研究。
E-mail: lin@ciomp.ac.cn



刘星元(1970-),男,黑龙江伊春人,博士,研究员,1999年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事微腔光电子器件物理的研究。
E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn