

文章编号: 1001-9014(2011)03-0217-05

Ag 纳米颗粒有机薄膜受激辐射增强研究

赵选科^{1,2}, 吴朝新^{1*}, 徐国金¹, 梁世雄¹, 侯 洵¹

(1. 西安交通大学 电子与信息工程学院 陕西省信息光子技术重点实验室

电子物理与器件教育部重点实验室 陕西 西安 710049;

2. 西安洪庆高技术研究所 物理室 陕西 西安 710025)

摘要: 为进一步降低有机半导体材料的激射阈值, 文章研究利用银纳米颗粒的表面等离子体共振效应来实现对有机半导体薄膜受激辐射的增强. 将制备好的 Ag 纳米溶液旋涂于玻璃基底上, 然后在其上再旋涂 PS: Alq3: DCJTB 有机薄膜发光层, 构成平面波导结构. 用 355nm 波长的 YAG 激光泵浦样品. 实验发现: 相比于无 Ag 纳米颗粒情况, 有 Ag 纳米颗粒时端面受激发射最大增强 10.38 倍, 激射阈值从 2.0mJ/cm² 左右降低到 0.5mJ/cm² 左右; 垂直表面受激发射最大增强 6.13 倍, 激射阈值从 2.5mJ/cm² 左右降低到 1.5mJ/cm² 左右. 该研究对实现低阈值有机半导体激光器具有重要意义.

关键词: 光电子学与激光技术; 受激辐射增强; 表面等离子体共振; Ag 纳米颗粒; 有机半导体激光器

中图分类号: TN248.4 文献标识码: A

Silver-nanoparticle-enhanced stimulated emission of organic thin films

ZHAO Xuan-Ke^{1,2}, WU Zhao-Xin^{1*}, XU Guo-Jin¹, LIANG Shi-Xiong¹, HOU Xun¹

(1. Key Laboratory of Photonics Technology for Information of Shaanxi Province, and Key Laboratory for

Physical Electronics and Devices of the Ministry of Education, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Dept. of Physics, Xi'an Research Inst. of Hi-Tech Hongqing Town, Xi'an 710025, China)

Abstract: To further reduce the lasing threshold of organic semiconductor materials, the surface plasmon resonance effect of silver nanoparticles was investigated. The prepared silver nanoparticle solution was spin-coated on glass substrate, and then PS: Alq3: DCJTB organic thin film was spin-coated on the surface of Ag nanoparticles, and thus formed a planar waveguide. Pumped by YAG ($\lambda = 355\text{nm}$) laser, the stimulated emission results show that compared with the case without Ag nanoparticles, the Ag-nanoparticle-enhanced edge stimulated emission increases 10.38-fold and its lasing threshold reduces to 0.5 mJ/cm² from 2.0 mJ/cm². The vertical surface stimulated emission increases 6.13-fold and its lasing threshold reduces to about 1.5 mJ/cm² from 2.5 mJ/cm². This work may be of great significance in the realization of low-threshold organic semiconductor lasers.

Key words: optoelectronics and laser technology; enhanced stimulated emission; surface plasmon resonance; silver nanoparticles; organic semiconductor lasers

PACS: 42.55. Rz

引言

近年来, 有机半导体材料作为新型的固体激光增益介质受到日益重视. 该类材料属于准四能级系统, 受激发射截面在 $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{cm}^2$ 量级, 容易实现粒子数反转. 与无机半导体激光器相比, 具有成本

低廉, 制备工艺简单, 激光发射波长可覆盖整个可见光谱区, 能够生长准外延或非外延薄膜, 容易与其他光电子器件集成等优势. 有机激光器件的输出功率、量子效率、发射波长等性能比无机激光器件具有更高的温度稳定性. 在光通信、光存储、光显示、光计算、光传感等方面有潜在优势, 将会对未来信息产

收稿日期: 2010-09-01 修回日期: 2010-10-29

Received date: 2010-09-01 revised date: 2010-10-29

基金项目: 国家重大科学研究计划项目(2006CB921602); 陕西省工业科技攻关项目(2006K04-c25)

作者简介: 赵选科(1972-), 男, 陕西宝鸡人, 副教授, 博士生, 主要研究领域为有机半导体激光器. E-mail: chxuke@163.com.

* 通讯作者: E-mail: zhaoxinwu@mail.xjtu.edu.cn.

业产生重大影响^[1~3].

自从 1996 年有机光泵浦激光器实现以来,如何获得低阈值的电泵浦激光成为该领域的主要研究目标.但由于有机发光材料载流子迁移率低以及金属电极的吸收损耗,使得电泵浦的有机半导体激光器激射阈值很高,至今尚未实现,如何降低激射阈值成为亟待解决的问题^[4].

金属纳米粒子荧光增强现象为解决此问题提供了新思路.1999 年至今, Maryland 大学的 Lakowicz 小组对金属增强荧光效应从理论和实验两方面进行了较系统的研究,发表了大量的研究报告,并成功将其用于生物检验和生物化学等领域^[5~8];国内此方面的研究还刚刚起步,主要研究球形或类球形金属纳米粒子与染料溶液混合体系的荧光性能,比较混合体系与纯染料溶液荧光强度的变化等,研究最多的是 R6G^[9].本文采用 PS: Alq₃: DCJTb 作为激光增益介质,首次研究了 Ag 纳米颗粒对掺杂固态有机薄膜受激发射的增强效应.

1 实验

1.1 Ag 纳米颗粒的制备

银纳米粒子按文献 [7] 的方法制备:将柠檬酸三钠水溶液迅速加入 AgNO₃ 溶液中,不断搅拌加热至 92℃.观察反应溶液,如果出现分层,且上层呈现淡黄绿色,再冷却、离心,去除反应残余物;用去离子水稀释至合适浓度后待用.在超声清洗干净的玻璃基板上,通过溶液旋涂方式制备出 Ag 纳米颗粒,旋涂速率 450r/min,旋涂时间 18s.

1.2 有机薄膜波导器件制备与表征

在玻璃上($n = 1.50$)制备好 Ag 纳米颗粒后,在烘箱中经过短暂退火(120℃/2min)后,再在其上旋涂 50mg/ml 的 PS: Alq₃: DCJTb 作为发光层(掺杂比例 400:100:3.5wt),旋涂速度 1000r/min,旋涂时间 40s)有机薄膜,用椭圆仪测得薄膜厚度 ~900nm,折射率 $n = 1.62$,与外界的空气($n = 1.0$)一起构成非对称 3 层平面波导结构.同时制备了两个样品 a 和 b,除了有无 Ag 纳米颗粒的差别,其它参数相同.

样品 a: glass/PS: Alq₃: DCJTb/air

样品 b: glass/Ag Nps/PS: Alq₃: DCJTb/air

在 PS: Alq₃: DCJTb 掺杂体系中,聚合物 PS 为旋涂基质材料,不参与发光; Alq₃(8-羟基喹啉铝)为发光主体材料,它能有效吸收 355nm 的泵浦光,并通过 Forster 能量传递给客体材料 DCJTb(红色荧光染料),最终 DCJTb 分子发光.通过掺杂,降低了

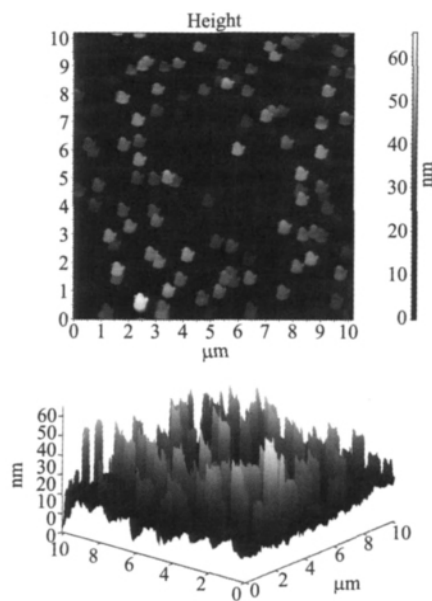


图1 玻璃基底上制备的 Ag 纳米颗粒 AFM 图及三维图像
Fig.1 AFM image and its 3D images of Ag nanoparticles on glass

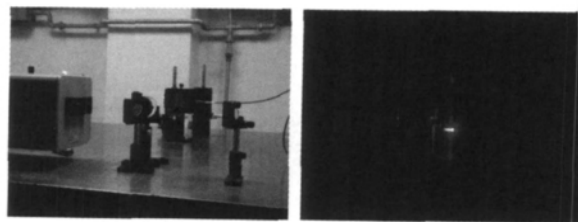


图2 实验装置及实验样品
Fig.2 experimental setup and sample

DCJTb 光活性态密度,避免了浓度淬灭,可显著降低激光阈值^[2].

2 结果与讨论

2.1 Ag 纳米颗粒形貌

图 1 为玻璃基底上制备出的 Ag 纳米颗粒表面形貌.由图中可以看出,银纳米颗粒分布大致均匀,没有出现明显的团聚,颗粒粒径大约 300~400nm,高度 30~60nm,在 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 面积内大约有 60 个左右纳米粒子.

2.2 端面与垂直表面受激辐射增强

制备好的样品经短暂烘烤退火后,用 355nm/5.5ns/10Hz 的三倍频 YAG(美国 Continuum 公司的 Surelite I 型号)激光器泵浦样品,光斑尺寸 $\Phi 4\text{mm}$.受激发射光谱由 SphereOptics 公司 SLM-12 型光纤光谱仪接受,光谱分辨率 0.34nm.

实验发现:在相同泵浦能量密度下,相比于无 Ag 纳米颗粒情况,有 Ag 纳米颗粒时端面受激峰值

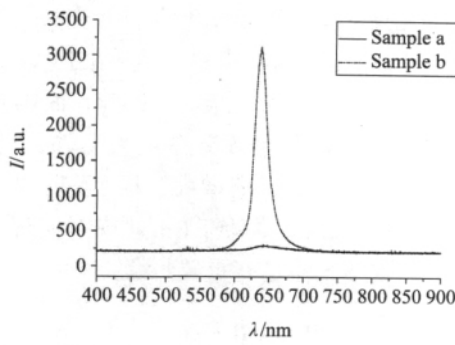


图3 样品 a,b 的端面发射光谱($I_{pump} = 1.011\text{mJ}/\text{cm}^2$)
Fig.3 edge emission of sample a and b at $I_{pump} = 1.011\text{mJ}/\text{cm}^2$

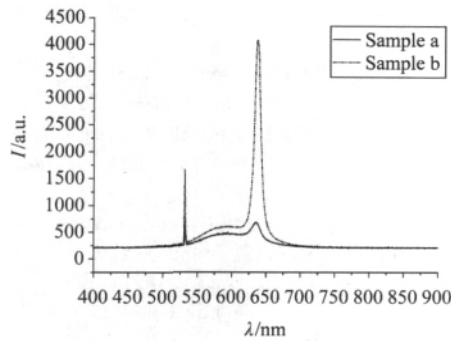


图4 样品 a,b 的垂直表面发射光谱($I_{pump} = 3.542\text{mJ}/\text{cm}^2$)
Fig.4 surface emission of sample a and b at $I_{pump} = 3.542\text{mJ}/\text{cm}^2$

发射最大增强 10.38 倍,垂直表面受激峰值发射最大增强 6.13 倍,如图 3、图 4 所示.

2.3 端面与垂直表面激射阈值

随着泵浦光能量的增大,端面发射与垂直表面发射强度也随之增大,谱线半高宽从初始的 80nm 左右变窄到最小 7nm 左右,见图 5、图 6;发射光强度与泵浦光强度之间出现了明显的阈值现象,见图 7.

端面激射阈值从 2.0mJ/cm² 左右降低到 0.5 mJ/cm² 左右,阈值减小 4 倍;垂直表面激射阈值从 2.5mJ/cm² 左右降低到 1.5mJ/cm² 左右,阈值减小 1.6 倍.

2.4 受激辐射增强的理论分析

Ag 纳米颗粒受激辐射增强的机理,一是当荧光分子与金属粒子表面距离合适时,激发光诱导或激发态荧光分子诱导产生的金属表面等离子体共振 (SPR),导致了荧光分子附近局域电场的增强,提高了对荧光分子的激发强度和效率^[10];二是由于从荧光分子到金属表面等离子体的能量转移以及等离子

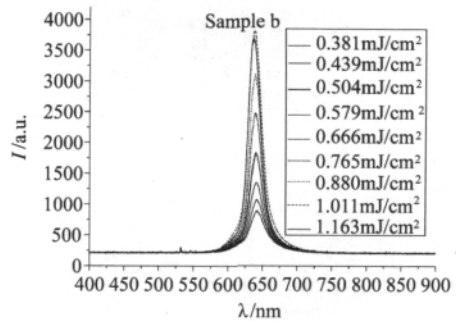
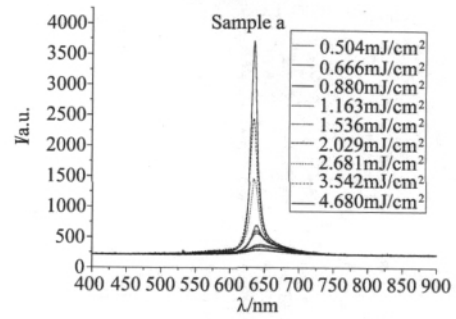


图5 YAG 激光泵浦端面发射光谱
Fig.5 Edge emission of sample a and b pumped by YAG laser

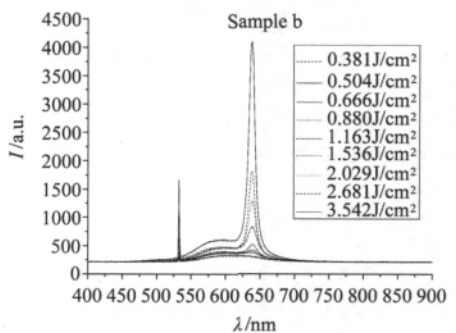
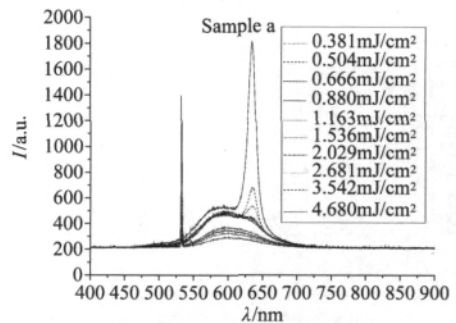


图6 YAG 激光泵浦垂直表面发射光谱
Fig.6 Surface emission of sample a and b pumped by YAG laser

体耦合发射,使得表面等离子体在激发态荧光分子发射荧光的诱导下,产生与荧光分子辐射波长一致的辐射,同时增大了体系的辐射衰减速率,减小了荧光寿命,使荧光量子产率增大,导致荧光增强^[11].图 8 的 Jablonski 能级图形象地解释了该过程^[5].

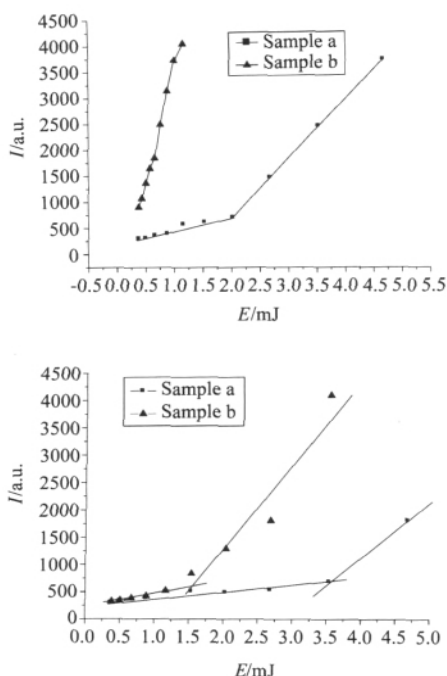
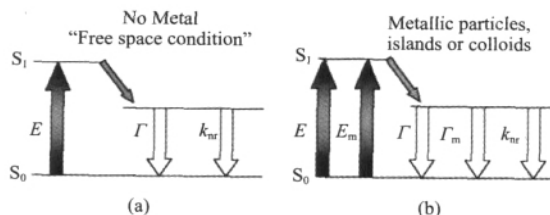


图7 端面与垂直表面发射阈值曲线

Fig.7 Threshold of edge emission and surface emission

图8 在自由空间条件下 (a)和金属颗粒,岛状粒子或溶胶存在时 (b)的 Jablonski 能级图^[5]Fig.8 Jablonski diagram for the free-space condition (a) and the modified form in the presence of metallic particles, islands or colloids^[5], E-excitation, E_m -metal enhanced excitation rate, and Γ_m -radiative decay rate in the presence of metal

3 结语

文章首次研究了 Ag 纳米颗粒对有机固态薄膜

PS: Alq3: DCJTb 波导端面及垂直表面受激发射的增强及其激射阈值的影响. 实验发现: 由于 Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振效应, 使其表面附近的荧光物质得到强烈激发, 激发效率大大增强, 辐射衰减率 Γ_m 增加, 荧光量子产率增大, 从而发射强度大大增强, 受激辐射阈值显著降低. 本研究对实现低阈值的有机半导体激光器具有重要意义.

REFERENCES

- [1] Tessler N, Denton G J, Friend R H. Lasing from conjugated polymer microcavities [J]. *Nature*, 1996, **382** (22): 695—697.
- [2] Bulovic V V, Kozlov V G, Khalfin V B, *et al.* Transform-limited, narrow linewidth lasing action in organic semiconductor microcavities [J]. *Science*, 1998, **279** (23): 553—555.
- [3] Tessler N, Lasers based on semiconducting organic materials [J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11** (5): 363—370.
- [4] Baldo MA, Holmes RJ, Forrest SR. Prospects for electrically pumped organic lasers [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66** (3): 035321. 1—16.
- [5] Geddes C D, Lakowicz J R. Metal-enhanced fluorescence [J]. *J. Fluoresc* 2002, **12** (2): 121—129.
- [6] Joseph R. Lakowicz. Radiative Decay Engineering: Biophysical and Biomedical Applications [J]. *Analytical Biochemistry* 2001, **298**: 1—24.
- [7] Asian K, Leonenko Z, Lakowicz J R, *et al.* Fast and slow deposition of silver nano-rods on planar surface: application to metal-enhanced fluorescence [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 3157—3162.
- [8] FU Yi, ZHANG Jian and Lakowicz J R. Plasmonic enhancement of single-molecule fluorescence near a silver nanoparticle [J]. *J. Fluoresc* 2007, **17**: 811—816.
- [9] ZHANG Dou-Guo, WANG Pei, JIAN Xiao-Jin, *et al.* Fluorescence enhancement of a polymer planar waveguide doped with rhodamine B and Ag nanoparticles [J]. *CHIN. PHYS. LETT.* 2006, **23**: 2848—2851.
- [10] Lakowicz J R, Shen Y, DAuria S, *et al.* Radiative decay engineering 2: effect of silver island films on fluorescence intensity, lifetime, and resonance energy transfer [J]. *Anal. Biochem.* 2002, **301**: 261—277.
- [11] Lakowicz J R. Radiative decay engineering 5: Metal-enhanced fluorescence and plasmon emission [J]. *Anal. Biochem.* 2004, **337** (2): 171—194.