

文章编号 2095-1531(2016)02-0249-06

基于 TiO₂ 纳米粒子薄膜的低阈值 随机激光器的动力学研究

杜江林, 高炳荣, 王海宇*, 陈歧岱

(吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 本文利用共轭聚合物 (MEH-PPV) 覆盖 TiO₂ 纳米粒子薄膜制作随机激光器。随机 TiO₂ 纳米粒子薄膜的激光辐射阈值比平面 MEH-PPV 薄膜的放大自发辐射阈值缩小了 9 倍。这是由于 TiO₂ 纳米粒子诱导的多重散射造成的。进一步的飞秒荧光上转换实验表明, 随机激光器中, 光在增益介质里的停留时间有所增加, 这直接证实了光在随机激光器结构中的多重散射引起光的传播路径增加。因此, 这会促进更多的光发生辐射, 从而降低随机激光器的阈值。

关键词: 随机激光器; TiO₂ 纳米粒子; 共轭聚合物; 飞秒荧光上转换

中图分类号: TN249 文献标识码: A doi: 10. 3788/CO. 20160902. 0249

Dynamics of low-threshold random laser based on TiO₂ nanoparticle films

DU Jiang-lin, GAO Bing-rong, WANG Hai-yu*, CHEN Qi-dai

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic
Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding author, E-mail: haiyu_wang@jlu.edu.cn

Abstract: We have prepared random lasers with conjugated polymer (MEH-PPV) coated on TiO₂ nanoparticle films. The threshold of the lasing based on random TiO₂ nanoparticle film is significantly reduced by a factor of 9 in comparison with the amplified spontaneous emission (ASE) threshold of the flat MEH-PPV film, which is caused by multiple scattering induced by TiO₂ nanoparticles. Further investigation by femtosecond fluorescence up-conversion experiment reveals that the dwell time of light inside the gain medium is increased in the random laser device, which directly confirms that light travels longer path due to the multiple scattering in the random structure. So it stimulates the emission of more light and the threshold of the random laser is lowered.

Key words: random lasers; TiO₂ nanoparticle; conjugated polymer; femtosecond fluorescence up-conversion

收稿日期: 2015-12-11; 修订日期: 2016-01-12

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 资助项目 (No. 2014CB921302); 国家自然科学基金资助项目 (No. 21473077, No. 21273096); 教育部博士点基金资助项目 (No. 20130061110048)

Supported by National Program on Key Basic Research Projects of China (No. 2014CB921302), Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 21473077, No. 21273096), Doctoral Scientific Fund Project of the Ministry of Education of China (No. 20130061110048)

1 引言

近年来,随机激光器作为小型有源元件在光子器件应用领域中备受人们的关注^[1-4]。随机激光器不同于其它类型的传统激光器,它的谐振腔不是通过光学镜面形成的,而是利用多重散射来实现。随机激光器得以工作的两个重要因素是高增益介质和有效的光散射中心,后者将光限制到增益介质中,从而产生更多的有效增益^[5-8]。随机激光器可以由很多种材料和结构来实现,如半导体粉末或薄膜^[9-10]、掺入散射纳米粒子的染料溶液^[2,11]、光子晶体^[12]以及各种形式的共轭聚合物^[5,13-14]。其中,纳米粒子和共轭聚合物更受人们的关注。在纳米粒子形成多重散射体系的随机激光器中,不同模式的光都会经过多重散射的增强而形成输出,为了控制其输出的模式,通过改变纳米粒子半径可以控制多重散射对不同模式的光的增强效果,从而可以调控输出激光的模式^[15-16]。而共轭聚合物作为新型激光增益介质拥有独特的四能级系统电子结构,使得振动和结构弛豫过程将吸收带和发射带分离。另外,其较宽的发射光谱和高发光效率使得聚合物激光器可以在很大光谱范围内进行调谐,并产生短激光脉冲^[17-18]。但是,目前多数聚合物激光器具有很高的激光辐射阈值,其阈值甚至高于电泵浦所能达到的范围。所以,为了减少阈值,了解并提高聚合物激光器的光学设计十分重要。增加光强度的一个最广泛的方法就是利用高折射率的随机结构将光限制到增益介质中。 TiO_2 因其高折射率常常被用作随机激光器材料的一部分来促进多重散射^[19]。但是基于 TiO_2 纳米粒子薄膜的随机激光器并没有相关的报道。

飞秒荧光上转换系统是由 Mahr 和 Hirsch 首先提出^[20],利用超快短脉冲来探测材料或器件皮秒量级的荧光寿命,其分辨率可以达到几十到几百分秒,被广泛地应用到物质的荧光动力学研究中^[21-22]。通过分析材料的荧光动力学,可以更深入地从快过程中探究体系的特性原理。本文首先提出在 TiO_2 纳米粒子薄膜上覆盖共轭聚合物来制作随机激光器,利用 TiO_2 纳米粒子对光产生多

重散射,使其在共轭聚合物增益介质中获得大的增益形成激光。之后通过对比,对器件进行了飞秒荧光上转换实验,进一步来探究这种随机激光器中低阈值特性形成的机理。结果表明随机激光器器件增加了光在增益介质中的停留时间,这直接说明了光在随机结构中的多重散射效应增加了光的传播路径。因此,光增益的增加产生了更多的光发射,降低了随机激光器的阈值。

2 样品制备

如图 1(a)所示,选取聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基乙氧基)-1,4-对亚苯基亚乙烯基](MEH-PPV)作为增益介质材料,首先在氟参杂的 SnO_2 (FTO)衬底上覆盖尺寸为20 nm左右的 TiO_2 纳米粒子薄膜^[23],然后将 MEH-PPV 聚合物薄层覆盖到上面。图 1(b)是样品的原子力显微镜(AFM)图像,展示了 TiO_2 纳米粒子薄膜的随机分布结构。这层薄膜的平均粗糙度约为30 nm。共轭聚合物增益介质层的制作是将 MEH-PPV 以 10 mg/mL 的浓度溶解在氯仿中,然后将 MEH-PPV 溶液旋涂在纳米粒子薄膜上,最后用两层玻璃载玻片对样品进行封装以防止器件被空气中的水和氧气氧化。对照组中平面 MEH-PPV 样品是以同样的方式将 MEH-PPV 溶液旋涂在平整的 FTO 衬底上。实验过程中,为了避免氧化,旋涂和封装过程在含氧量低于 0.1 ppm 的氮气手套箱中进行。

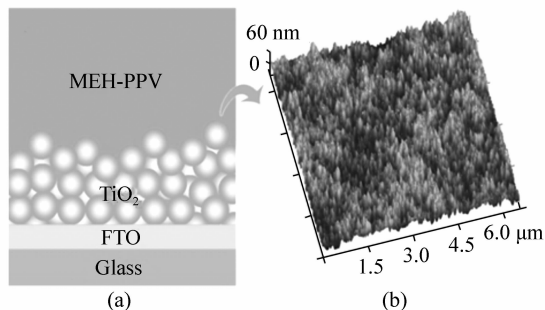


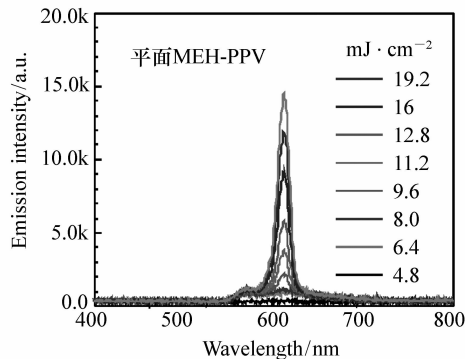
图 1 (a) 随机激光器结构图; (b) TiO_2 纳米粒子薄膜原子力显微镜图像

Fig. 1 (a) Schematic of the fabricated random laser; (b) AFM image of TiO_2 nanoparticle film

3 性能表征

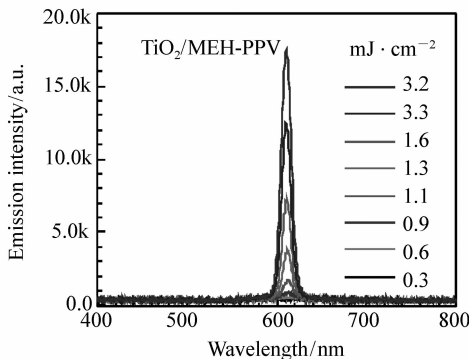
3.1 发射光谱

随机激光器器件在波长为 400 nm 的飞秒量级泵浦光下激发产生激射,逐渐增加泵浦光强度,利用分辨率为 0.6 nm 的 AvaSpec-2048 光纤光谱仪收集记录发射光谱。泵浦光的能量由光路中的衰减片来调制。泵浦光光点半径尺寸大约为 1 mm。从图 2(a)中可以看出,在低泵浦光强度下,对照平面组样品的发射光谱很宽,并且没有明显的特征尖峰。在泵浦光强度为 6.4 mJ/cm²下,



(a) MEH-PPV覆盖在平面FTO

(a) MEH-PPV on flat FTO



(b) MEH-PPV覆盖在TiO₂纳米粒子薄膜

(b) MEH-PPV on TiO₂ nanoparticle film

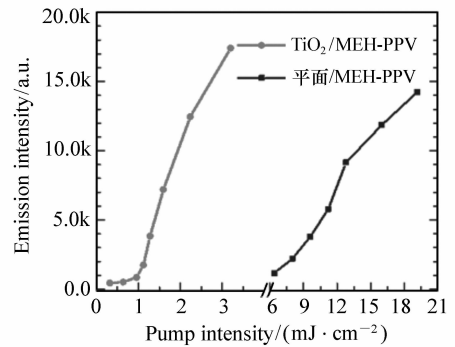
图2 在不同泵浦光强度下的发射光谱

Fig. 2 Measured spectra of the output emission at different pump intensities of MEH-PPV on (a) FTO and (b) TiO₂ nanoparticle film

它的半波宽为 84 nm。然而,当泵浦光强度增加到 9 mJ/cm²以上时,发射峰的强度迅速增加,同时半波宽也缩短到 15 nm。在图 2(b)中,MEH-PPV

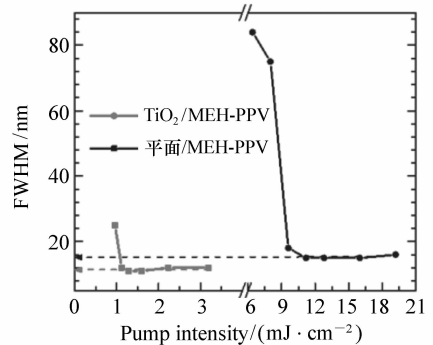
旋涂在 TiO₂ 纳米粒子薄膜上的器件样品,在相对较低的泵浦光强度下就开始形成了很窄的发射光谱。在 1.1 mJ/cm² 的泵浦光强度下,发射光谱的半波宽是 12 nm。

图 3(a) 描绘了发射光谱强度随着泵浦光强度的变化。从图中可以看出,基于随机 TiO₂ 纳米粒子薄膜激光器的阈值在 1 mJ/cm² 左右,这与平面 MEH-PPV 薄膜样品的放大自发辐射阈值(约 9 mJ/cm²)相比缩小了 9 倍。结合图 3(b) 中半波宽的变化规律,随机 TiO₂ 纳米粒子薄膜激光器的发射激光半波宽为 10 nm,比平面 MEH-PPV 薄膜激光器的放大自发辐射的 15 nm 半波宽要窄。这表明了光在随机激光器器件中被更好的限制和局域化。



(a) 发射光强度随泵浦光强度的变化

(a) Output intensity as a function of the pump intensities



(b) 半波宽随泵浦光强度的变化

(b) FWHM as a function of the pump intensities

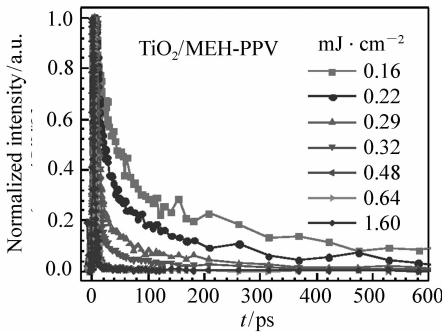
图3 发射光强度和随泵浦光强度的变化

Fig. 3 Output intensity and FWHM as a function of the pump intensities

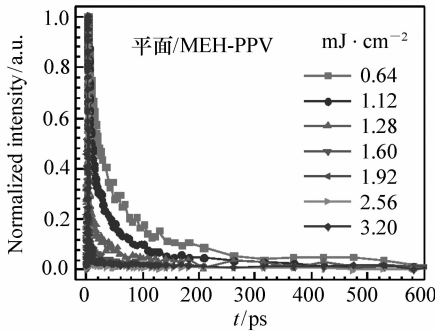
3.2 飞秒荧光上转换实验

为了进一步证实这种随机激光器低阈值现象的机理,我们利用飞秒荧光上转换实验来研究两

种样品的荧光动力学。本实验中应用的荧光上转换系统在很多工作中均有详细的介绍^[24-25],此技术利用非相干荧光的和一束超快门控光在非线性晶体上时空都重合时能够产生和频信号这一原理。通过改变产生荧光的激发光和门控光之间的时间延迟可以探测随时间变化的和频信号,由于门控光强度不变,所以和频信号的强度正比于荧光信号的强度,从而得到荧光的衰减动力学。



(a) MEH-PPV覆盖在TiO₂纳米粒子薄膜
(a) MEH-PPV on TiO₂ nanoparticle film



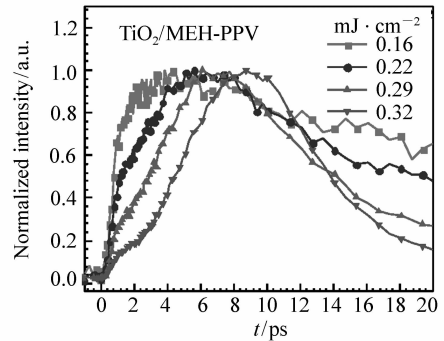
(b) MEH-PPV覆盖在平面FTO
(b) MEH-PPV on flat FTO

图4 610 nm 出射光的动力学随不同激发光强度的变化

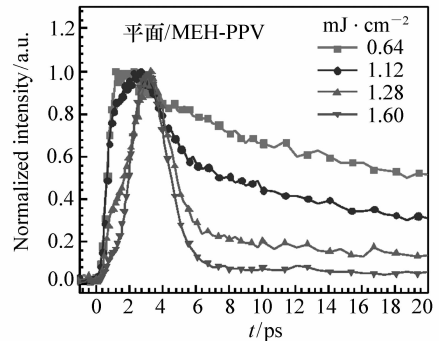
Fig. 4 Emission dynamics of 610 nm under varies excitation intensities of MEH-PPV on (a) TiO₂ nanoparticle film and (b) flat FTO

波长为 400 nm 的二次谐波聚焦成半径为 1 mm 的光点来激发样品。设备的响应函数半波宽约为 400 fs。图 4 中展示了不同激发光强度下的 610 nm 处的荧光动力学。两种样品中,发射光的衰减时间均随着泵浦光强度的增加而减少。而相同的泵浦光强度下(如 6.4 mJ/cm²),TiO₂ 纳米粒子-MEH-PPV 样品的寿命明显快于平面 MEH-PPV 样品。短时间的上升过程的变化在图 5 中有

更清楚的展现。随着泵浦光强度的增加,两种样品的上升过程逐渐变慢,可以看出,两种样品的上升由两个过程构成,在低泵浦光下(TiO₂ 纳米粒子-MEH-PPV 样品中 0.16 mJ/cm²,平面 MEH-PPV 样品中 0.64 mJ/cm²),快过程占主导地位,而分别到了 0.32 mJ/cm² 和 1.6 mJ/cm² 的泵浦光强度下,快过程基本消失,慢过程占据主导。而在对应泵浦光强度下,TiO₂ 纳米粒子-MEH-PPV 样品的上升时间约为 10 ps,比平面 MEH-PPV 样品的 3 ps 上升时间要长很多。



(a) MEH-PPV覆盖在TiO₂纳米粒子薄膜
(a) MEH-PPV on TiO₂ nanoparticle film



(b) MEH-PPV覆盖在平面FTO
(b) MEH-PPV on flat FTO

图5 610 nm 出射光的动力学随不同激发光强度在短时间范围内的快过程变化

Fig. 5 Emission dynamics of 610 nm under low excitation intensities of MEH-PPV on (a) TiO₂ nanoparticle film and (b) flat FTO in short time window

4 结果与讨论

首先,在稳态荧光发射光谱的试验中,两种样品均在一定强度的激发光下发生光谱窄化。但是在 TiO₂-MEH-PPV 样品中,光谱窄化的阈值约为

平面 MEH-PPV 样品的阈值小了 9 倍左右。通常情况下,在纯共轭聚合物薄膜中的光谱窄化,并且峰值在 610 nm 处,主要是由于放大自发辐射效应造成的。自发辐射形成的光子被导入增益介质中,在其中的受激发射作用下形成更多的光子,从而放大了发射光强度,形成放大自发辐射^[15]。而在 TiO₂纳米粒子-MEH-PPV 样品中,由于 TiO₂的随机纳米分布结构和高折射率,经过多重散射的光能够再次返回到纳米粒子上。所以 TiO₂纳米粒子除了形成光波导,还诱导出了闭环激光。因此,限制在增益介质中的光在随机结构中传播更长的路径,进而增强了传播过程中光获得的增益,从而降低了阈值,更容易实现激光的出射。

而在瞬态荧光上转换试验中,两种样品的荧光寿命均有所不同。在低泵浦光强度下,发射光的衰减主要由两个过程组成:一个是自发辐射或激光辐射的快过程;另一个是对应普通荧光发射的慢过程。相应的发射光的上升也由两个过程组成:一个是对应普通荧光发射的快过程;另一个是形成自发辐射或激光辐射的慢过程。在泵浦光达到一定强度下,TiO₂纳米粒子-MEH-PPV 样品在 0.32 mJ/cm²激发下,形成激光辐射的慢过程主导了上升过程,而平面 MEH-PPV 样品在 1.6 mJ/cm²激发下,形成自发放大辐射的慢过程主导了上升过程。从两个样品的上升过程来看,相比于平面样品中的自发放大辐射过程,随机激光器样品激光辐射过程更容易在低泵浦光强度下形成。而更长的上升时间说明了光被限制在增益介质中的时间更长。在随机激光器器件中,由于 TiO₂纳米粒子的存在,使得经过散射的光能够再次返回到纳米粒子上,这种随机多重散射形成一种光学腔效应,延长了光经过增益介质的时间与

路程。从而,增益介质中的光放大被进一步增强,使得激光的形成变得更加容易,即降低了阈值。若继续增加泵浦光强度,激光的上升时间缩短,发射光脉冲宽度变窄,这与之前的报道一致^[25]。这也表明了共轭聚合物的宽光谱特性可以用来产生短脉冲激光。

5 结 论

制作了共轭聚合物覆盖 TiO₂纳米粒子薄膜结构的随机激光器。基于随机 TiO₂纳米粒子薄膜的激光阈值为 1 mJ/cm²,与平面 MEH-PPV 薄膜的放大自发辐射阈值相比缩小了 9 倍。同时,发射谱线宽变窄,从半波宽 15 nm 减少到 10 nm。这表明 TiO₂纳米粒子结构对光形成多重散射,使光在增益介质中传播了更长的路径,获得更多的增益而更容易达到阈值形成激光。另外,利用飞秒荧光上转换实验进一步研究了随机激光器的低阈值机理。普通的荧光发射组分在上升过程中基本消失时,MEH-PPV 覆盖 TiO₂纳米粒子薄膜激光器的激光发射积累时间约为 10 ps,比平面样品的放大自发辐射过程的积累时间长得多。光在增益介质中的停留时间增加,说明随机结构形成了有效的光学腔。随机激光器器件中,光被更好的限制在增益介质中,并且传播更长的路径以获得更多的增益,从而降低了阈值。可见,飞秒荧光上转换技术在研究随机激光器基本物理规律中具有强大的作用,为高光增益随机激光器的设计指明方向。此外,TiO₂纳米粒子薄膜具有低阈值特性,以及良好导电特性,在电泵浦激光器领域有更大的应用潜力,进一步促进电泵浦激光的实现。

参考文献:

- [1] DENG C M, HE Q G, HE C, *et al.*. Conjugated polymer-titania nanoparticle hybrid films: random lasing action and ultra-sensitive detection of explosive vapors[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114: 4725.
- [2] LAWANDY N M, BALACHANDRAN R M, GOMES A S L, *et al.*. Laser action in strongly scattering media[J]. *Nature*, 1994, 368: 436.
- [3] WIERSMA D. The smallest random laser[J]. *Nature*, 2000, 406: 132.
- [4] 李志全, 赵晶晶, 孟晓云, 等. 基于波导、金和氧化锌的随机激光器的研究[J]. *发光学报*, 2015, 36(5): 557-562.
LI ZH Q, ZHAO J J, MENG X Y, *et al.*. Research of random laser based on waveguide, Au and ZnO[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2015, 36(5): 557-562. (in Chinese)

- [5] TULEK A, POLSON R C, VARDENY Z V. Naturally occurring resonators in random lasing of π -conjugated polymer films [J]. *Nat. Phys.*, 2010, 6:303.
- [6] WIERSMA D S. The physics and applications of random lasers [J]. *Nat. Phys.*, 2008, 4:359.
- [7] CAO H. Random lasers development, features and applications [J]. *Opt. Photon. News*, 2005, 16:24.
- [8] ZHAI T R, ZHANG X P, PANG Z G, *et al.*. Random laser based on waveguided plasmonic gain channels [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11:4295.
- [9] CAO H, XU J Y, SEELIG E W, *et al.*. Microlasers made of disordered media [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76:2997.
- [10] SUN T, QIU Z R, SU H M, ZHANG X D, *et al.*. Dynamics of random laser and coherent backscattering of light from ZnO amplifying random medium [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91:241110.
- [11] GARC A-REVILLA S, FERN NDEZ J, ILLARRAMENDI M A, *et al.*. Ultrafast random laser emission in a dye-doped silica gel powder [J]. *Opt. Express*, 2008, 16:12251.
- [12] POLSON R C, CHIPOULINE A, VARDENY Z V. Random lasing in p-conjugated films and infiltrated opals [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13:760.
- [13] ANNI M. A flexible organic random laser based on poly(9,9-dioctylfluorene) deposited on a surface corrugated polyphthalate-carbonate substrate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98:253304.
- [14] FROLOV S V, VARDENY Z V, YOSHINO K, *et al.*. Stimulated emission in high-gain organic media [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59:R5284.
- [15] LI Z Q, DU Y Y, SUN Y C, *et al.*. Lasing emission of waveguide random scattering system [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34:617.
- [16] LI Z Q, DU Y Y, SUN Y C, *et al.*. Research of random laser based on waveguide, Au and ZnO [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36:557.
- [17] MCGEHEE M D, HEEGER A J. Semiconducting (Conjugated) polymers as materials for solid-state lasers [J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12:1655.
- [18] SAMUEL I D W, TURNBULL G A. Organic semiconductor lasers [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107:127.
- [19] BALACHANDRAN R M, LAWANDY N M, MOON J A. Theory of laser action in scattering gain media [J]. *Opt. Lett.*, 1997, 22:319.
- [20] HIRSCH M D, MARCUS M A, LEWIS A, *et al.*. A method for measuring picosecond phenomena in photolabile species: the emission lifetime of bacteriorhodopsin [J]. *Biophysical Journal*, 1976, 16:1399.
- [21] QIAO Z W, WANG H Y, WANG L. Ultrafast spectroscopy study on T4 organic dye-sensitized films [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35:791.
- [22] LI Z S, YUE Y Y, ZHANG Y X, *et al.*. The electron transfer mechanism of butylamine-capped CdSe quantum dot sensitized nanocrystalline TiO₂ films [J]. *Chinese Optics*, 2015, 8:428.
- [23] WANG H, WANG H Y, GAO B R, *et al.*. Exciton diffusion and charge transfer dynamics in nano phase-separated P3HT/PCBM blend films [J]. *Nanoscale*, 2011, 3:2280.
- [24] GAO B R, WANG H Y, HAO Y W, *et al.*. Time-resolved fluorescence study of aggregation-induced emission enhancement by restriction of intramolecular charge transfer state [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114:128.
- [25] GOOSSENS M, RUSECKAS A, TURNBULL G A, *et al.*. Subpicosecond pulses from a gain-switched polymer distributed feedback [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85:31.

作者简介:



杜江林 (1990—), 男, 吉林长春人, 硕士研究生, 主要从事纳米结构发光特性与碳纳米材料发光机理方面的研究。E-mail: ado1990x@sina.com



王海宇 (1967—), 男, 吉林长春人, 教授, 博士生导师, 主要从事超快激光光谱学方面的研究。E-mail: haiyu_wang@jlu.edu.cn