有机微纳激光研究进展

赵金阳, 闫永丽, 赵永生*, 姚建年*

中国科学院化学研究所, 光化学重点实验室, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: yszhao@iccas.ac.cn; jnyao@iccas.ac.cn

收稿日期: 2017-10-16; 接受日期: 2017-12-12; 网络版发表日期: 2018-01-25

国家自然科学基金(编号: 21533013, 21373241)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2017YFA0204502)资助项目

摘要 微纳激光器是一类尺寸或模式体积在波长或亚波长尺度的小型化激光器, 由于其在超灵敏化学、生物传感和片上光信息的产生、传输、处理等领域具有重要应用而备受关注。有机材料来源广泛、吸收与发射截面大, 有利于产生高的光学增益, 为构筑低阈值激光器提供了条件; 其丰富的激发态过程为激光性能的调控提供了便利。有机材料具有良好的柔性和加工性能, 可以通过自组装、3D打印、喷墨打印等多种方法制备得到高品质的光学微腔。因此, 有机材料极有希望成为下一代微纳激光器的理想选择。本文从光学微腔和增益介质两方面概述了有机微纳激光器的研究进展, 着重介绍了通过微腔结构和有机材料的激发态过程来调控激光性能的一系列方法, 介绍了具有特定功能的复合结构有机微纳激光器的设计和构筑策略, 总结了有机微纳激光在化学、生物传感和光学集成等领域的应用进展, 并对其未来的发展方向和研究思路进行了展望。

关键词 纳米光子学, 纳米激光器, 有机纳米材料, 有机光电子, 激发态过程

1 引言

激光器是20世纪以来最伟大的发明之一, 被誉为“最快的刀、最准的尺、最亮的光”, 已经在科技、工业、工程、信息技术、医药和国防等领域得到了广泛应用。微纳激光器是一类器件尺寸或模式体积在波长或亚波长尺度的小型化激光器^[1], 是激光技术与纳米技术交叉产生的研究前沿。微纳激光器能够在微纳尺度提供强相干光信号, 有望给整个科技领域带来革命性的变化, 并开辟出一些全新的应用领域。当前, 微纳激光器已经被广泛应用于超灵敏化学和生物传感以及片上光信息传输与处理等多个领域^[2-4]。

激光产生的三要素是增益介质、泵浦源和光学谐

振腔(图1)^[5,6]。其中, 增益介质提供形成激光的能级结构, 是激光产生的内因^[6]; 泵浦源提供形成激光发射所需的激励能量, 是激光产生的外因; 光学谐振腔为激光器提供反馈放大, 使受激发射的强度、方向性、单色性得到进一步提高。纵观微纳激光器的发展过程, 可以发现光学增益材料的开发起到了非常重要的作用。无机半导体已经被证明是一类优异的微纳激光材料, 具有非常好的稳定性和光电性能^[7]。然而, 无机半导体材料本身也具有一些固有的缺点。例如, 无机半导体种类有限、晶格掺杂不易, 导致微纳激光器的光谱覆盖范围有限, 并且无机半导体材料发射源于带边辐射, 发射峰通常较窄, 波长可调节能力差。此外, 无机半导体大多需要复杂的、高成本的高温加工工艺, 制约了

引用格式: Zhao J, Yan Y, Zhao YS, Yao J. Research progress on organic micro/nanoscale lasers. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 127–142, doi: 10.1360/N032017-00173

图1 激光产生的三个要素示意图(网络版彩图)

无机微纳激光器的进一步发展^[8]。

有机材料作为光学增益介质具有许多传统无机半导体材料所无法比拟的优势: (1) 大的吸收和辐射截面, 有利于产生高的光学增益^[9]; (2) 丰富的激发态过程, 有利于构筑四能级系统实现粒子数反转, 从而降低激光的阈值^[10], 同样也方便于实现激光波长的动态调控^[11]; (3) 种类繁多, 可以实现从紫外到近红外的全谱覆盖^[12]; (4) 柔性易加工, 非常适合大面积器件制备^[13]。因此, 有机增益介质极有希望成为下一代微纳激光器的理想选择。

实际上, 有机激光器的发展可以追溯到1961年, Brock等^[14]预言了有机分子的相干受激发射行为。1967年Soffer等^[15]利用染料掺杂聚合物的体系构筑了有机固态激光器。2007年, Redmond课题组^[16]利用阳极氧化铝模板法制备了有机共轭聚合物纳米线, 实现了有机纳米线激光器。由于具有宽谱可调和易加工等优点, 有机固态激光器吸引了大量的科研工作者参与研究^[17]。其中, 便携式、紧凑型的小型化有机固态激光由于其光谱和医疗等领域所展现的巨大应用潜力而备受关注^[18]。

受各种分子间弱相互作用支配, 有机分子能够在温和条件下自组装或被加工成各种各样规则的微纳结构^[19]。这些具有规则形状的微纳结构能够作为高品质光学微腔, 为低阈值激光的实现提供结构支撑^[9]。例如, 通过溶液再沉淀方法制备得到的规则一维结构, 能够作为法布里-佩罗型的微腔来有效地限域和调制光子的行为, 进而实现微纳相干辐射和光调制等功能^[18]。此外, 有机材料具有良好的柔性, 可以通过改变材料的形状和尺寸, 实现微腔效应的调控^[20]。例如, 可以通过机械刺激, 拉伸或弯折有机聚合物微腔, 从而实现激光

波长的动态调控^[21]。

一般情况下, 有机染料的增益过程是准四能级或四能级结构, 这有利于粒子数反转的实现和低阈值激光的产生^[10]。得益于有机材料中丰富的激发态过程^[22], 有机微纳激光器还具有高增益和宽调谐等特性^[6]。更重要的是, 通过一些特殊的激发态过程, 如分子内电荷转移与准分子发射等, 能够实现基于多个激发态增益竞争过程的可调谐激光器^[22]。

在此基础上, 如何进一步实现与无机激光类似的电泵浦而非光泵浦的有机激光二极管成为有机激光领域数十年来的研究热点和前沿方向之一, 遗憾的是至今电泵浦有机半导体激光仍未实现。而一些有机微纳米晶由于其高的载流子迁移率和自成腔等特性也许会为电泵浦有机激光的实现提供一种可能。

本文从谐振腔和增益介质两方面系统地总结了近年来构筑具有特定功能的有机微纳激光器的研究进展, 阐述了分子组装、微腔结构、激发态过程和激光性能的关系。首先介绍了多种有机微腔的可控制备, 其次讨论了基于有机增益介质的激发态过程来实现可调激光, 并介绍了一些设计和构筑具有特定功能的复合结构有机微纳激光器的方法和策略, 最后从应用层面展现了当前有机微纳激光器件的现状和瓶颈, 对其未来的发展方向和研究思路进行了展望。

2 有机微腔的可控制备

光学微腔作为微纳激光器的基本单元, 能够将具有特定模式或波长的光子限域在腔内并进行放大^[17]。微腔结构主要有以下3类(图2): 法布里-佩罗(Fabry-Pérot, FP)谐振腔、回音壁模式(whispering-gallery-mode, WGM)谐振腔、分布式反馈(distributed feedback, DFB)谐振腔^[6]。

有机分子材料由于具有各种分子间弱相互作用, 如范德华力、偶极-偶极作用、 π - π 作用、氢键等, 能够自发地组装或被加工成各种形貌规则的微纳结构, 如一维纳米线^[23,24]、二维纳米片/盘^[25]、纳米环^[26]、微半球等^[27]。这类形貌规则的纳米结构, 在作为增益介质发光的同时, 亦能作为高质量的谐振腔, 为实现微纳激光器提供了重要的反馈机制。近年来, 已经有大量的研究工作, 相继报道了各种有机微纳米结构的制备方法和策略, 包括气相沉积^[28,29]、液相组

图2 基本光学微腔结构(网络版彩图)

装^[30,31]、电纺丝^[32,33]、软/硬模板法^[34]、微操法^[35]、3D打印^[36]、溶液打印^[37]、纳米压印等^[38]。以下以各种微腔结构的可控制备为例,加以介绍。

2.1 有机纳米线——FP微腔

有机纳米线具有优良的一维光波导性质,是构筑有机柔性纳米光子学回路的关键组成部分^[39]。由于具有平整的端面和良好的光学限域效应,可作为FP型微腔^[40]。同时,部分有机纳米线具有高的荧光量子效率。因此,在纳米光子学回路中,它不仅能起到光学互连的导线作用,还能作为微纳相干光源。目前研究人员已经开发了各种各样的策略和组装方法来构筑一维有机纳米结构。在此具体介绍几类常用的制备方法:物理气相沉积、液相自组装和模板辅助法。

2.1.1 物理气相沉积

物理气相沉积是一种制备高质量的单晶一维纳米材料的有效方法,其一般过程是将纯净的化合物放在高温区,然后用载气将挥发的化合物送到较低温度区(即生长区间)去生长单晶材料。本课题组将硅胶、氧化铝等吸附剂引入有机小分子的气相沉积体系,通过有机分子和吸附剂之间的吸附-脱附平衡,成功地制备了2,4,5-三苯基咪唑(2,4,5-triphenylimidazole, TPI)^[41]以及三(8-羟基喹啉)铝(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum, Alq₃)^[42]近单分散的有机一维纳米单晶材料(图3(a, b))。并且通过改变沉积温度和时间可以实现对纳米线的宽度和长度的调节。其中TPI纳米线可以作为FP谐振腔,在光泵浦条件下实现激光辐射(图3(c))。进一步,本课题组^[43]根据气相沉积中基底表面对材料的成核与生长动力学的影响规律,通过基底表面修饰,控制了纳米线阵列的成核过程,从而实现了纳米线阵列的图案

图3 物理气相沉积法制备有机纳米线^[42]。吸附剂辅助的气相沉积法制备的TPI纳米线(a)和Alq₃纳米线(b)的扫描电子显微镜照片；(c) TPI纳米线在不同泵浦功率激发下的发光光谱；(d) 气相沉积法制备的图案化生长的有机单晶纳米线阵列的扫描电子显微镜照片

化生长(图3(d))。

2.1.2 液相自组装

液相方法由于其成本低、条件温和、工艺简单等特点,被广泛应用于纳米结构的制备过程中。其中,溶液滴铸法是一种最简单的液相制备有机微纳结构的方法。该方法主要依靠溶剂挥发,使溶解的有机物析出成核并结晶。胡文平课题组^[44]把9,10-二苯乙炔基蒽(9,10-bis(phenyl-ethynyl)anthracene, BPEA)的氯苯溶液滴铸在二氧化硅基片上时,随着氯苯溶液的挥发, BPEA很容易自组装形成一维的微/纳米线,其直径在数百纳米到几微米之间,而长度可达数百微米。研究发现,浓度对它们的自组装形貌影响不大,而较稀的溶液(1 mg/mL)仅出现了稀疏的晶体,其形貌和浓溶液没有多大差别。

除了溶液滴铸法,再沉淀法也是一种常用的液相自组装方法。它是利用有机化合物在不同的溶剂中具有不同的溶解度来制备有机微纳结构的方法。具体操作是先将有机物溶于适当的良溶剂中,然后移取一定量该溶液,注入剧烈搅拌的不良溶剂(与良溶剂互溶)中,由于良溶剂在不良溶剂中快速扩散使得目标化合物在不良溶剂中析出、聚集,从而得到分散的有机

微纳米结构. 本课题组^[45]将50 μL 以四氢呋喃作为良溶剂的氰基取代寡聚(对苯基乙烯撑) (cyano-substituted oligo(p-phenylenevinylene))分子溶液注入2 mL不良溶剂正己烷中, 该分子即可在短时间内成核, 继而在分子间作用力促使下自组装形成纳米线(图4(a, b)). 该纳米线可以作为FP形式的谐振腔, 将特定波长的光反馈放大(图4(c)), 为实现纳米线激光提供了必要条件(图4(d)).

2.1.3 模板辅助法

模板辅助法是将一些具有纳米尺寸的孔洞或一维纳米材料本身作为模板, 利用限制效应在孔洞内或一维纳米材料表面上生长所需的一维纳米材料, 之后除去模板得到所要的一维纳米材料的方法. 模板法可分为硬模板法和软模板法两种. 硬模板一般指的是孔径为纳米尺度的多孔固体材料, 包括碳纳米管、多孔阳极氧化铝膜、有纳米孔道的玻璃或二氧化硅等^[46]. 软模板法是利用表面活性剂^[47]、液晶^[48]、生物大分子^[49]等结构在溶剂中形成胶束等模板作用, 调控纳米材料的尺寸及形貌.

本课题组^[47]利用表面活性剂胶束提供的微环境和分子间 π - π 相互作用的协同效应制备了2-[4-(二乙氨基)苯基]-4,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,3,5-三嗪(2-(*N,N*-diethylanilin-4-yl)-4,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,3,5-triazine, DPBT)分子的纳米线. 在该体系中, 表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵的水溶液在超过其临界胶束浓度时将形成球状胶束, 胶束内部的烷基链提供了一个憎水环境, 从而实现有机分子的增溶效应. DPBT分子的引入诱导表面活性剂胶束模板从球形转变成棒状. 在分子间 π - π 相互作用和胶束模板的限域效应的协同作用下(图5(a)), DPBT分子有序堆积并最终形成纳米线结构(图5(b)). 通过改变表面活性剂浓度, 可以有效地控制纳米线的长度和宽度. 该纳米线能够利用平整的两个端面, 有效地反馈和限域波导荧光, 在纳米线轴向上表现出典型的FP微腔效应(图5(c)). 当泵浦激光的功率超过阈值时, 该DPBT纳米线则可实现激光辐射(图5(d)).

2.2 有机纳米盘或微半球等——WGM微腔

高品质因子(factor, Q)的谐振腔对于实现低能耗、超紧凑的微型激光器非常重要, 同时也为研究光

图4 液相法制备有机纳米线^[45]. 寡聚苯乙烯类有机小分子纳米线的荧光显微图片(a)和扫描电子显微镜图片(b); (c) 不同尺寸纳米线的调制光谱; (d) 纳米线在泵浦光激发下的发光光谱及相应的荧光显微照片(网络版彩图)

图5 有机纳米线形成FP型谐振腔^[47]. (a) 沿着 c 轴方向一维生长的DBPT分子; (b) DBPT纳米线的显微结构图片; (c) 不同尺寸纳米线的调制光谱; (d) DBPT纳米线在不同泵浦功率激发下的发光光谱(网络版彩图)

与物质的相互作用、实现各种微纳光学调制器, 提供了基本的结构平台^[50,51]. 有机纳米线由于端面耦合输出损耗较大, 很难得到 Q 值很高的微谐振腔. 与此相反, 有机微纳米盘或微半球等结构能通过边缘对光的全反射, 极大地降低光的耦合输出损耗, 将光很好地限域在结构中, 从而实现类似于北京天坛回音壁的高 Q 微谐振腔^[52]. 基于有机分子材料的柔性和可加工性,

研究人员通过多种方法和策略制备得到了高 Q 的WGM微谐振腔, 如微盘、微半球等结构. 其中, 液相组装、溶液打印、3D打印是3类有代表性的制备有机WGM微腔结构的方法.

2.2.1 液相组装法

液相组装是一种简单、有效的自下而上构筑WGM微腔结构的策略, 得到的微纳结构一般会有光滑的表面. 在组装过程中, 除了分子间相互作用这种内在的因素外, 亲水/疏水环境以及表面张力等外在因素, 也会使得组装过程及产物结构更加可控和便捷. 本课题组^[53]巧妙地利用了分子结构的柔性和水滴的表面张力, 基于液相自组装的办法, 可控地制备了二苯基丙酮(1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-one, DPPDO)单晶有机微环(图6(a)). 受分子间 π - π 相互作用影响, DPPDO表现出沿着 c 轴一维生长的趋势. 该方向的分子间距较大, 使得DPPDO分子晶体具有一定的柔性. 我们在液相组装过程中加入水滴来引入界面张力, 诱导DPPDO分子优先在表面能大的水滴边缘成核. 在分子间相互作用和界面张力的协同作用下, DPPDO最终组装形成形貌规整、无明显缺陷的有机微米环. 该有机微环表现出了较高 Q (400以上)的WGM微腔特性(图6(b, c)). 这证实了有机小分子材料的柔性以及高质量晶体作为微腔的优势. 然而, 随着微环直径的减小, 晶体缺陷和弯曲损耗会明显增加, 最终使得光无法在微环内形成谐振, 这是由于有机晶体材料相对有限的可弯曲能力, 曲率越大, 微晶质量会越差, 限制了光在腔内的传播.

与微环相比, 二维有机晶体微盘通常拥有完美的单晶结构^[54]. 如图6(d)所示, 1,4-均二苯乙烯分子(*p*-disubstituted benzene, DSB)能够在溶液中组装形成规则的六方微盘结构^[55]. 该二维微盘具有高质量的单晶结构, 能够通过6个边对光的全反射进行限域, 形成WGM型的微腔谐振(图6(e)). 即使在边长尺寸仅为3 μm 的微盘中, 光仍然能够发生谐振, 且 Q 值达到数百, 有利于低阈值有机单晶纳米激光器的实现. 然而与传统微加工得到的硅盘(Q 在 10^3 以上)相比, 此类结构的品质因子仍然较低. 这对于需要实现高调制系数的微纳光子学器件依然十分困难. 较低品质因子的原因是这类结构的曲面边缘不够光滑, 导致了严重的边缘散射损耗.

圆形有机微盘拥有光滑的边缘, 表现出更低的腔内损耗, 对于提高 Q 值非常有利. 然而有机小分子易于

图6 溶液自组装法制备有机WGM微腔^[53]. (a) 水滴界面张力诱导的有机微环自组装过程; (b) 环形谐振腔调制光谱; (c) 微米环中的三维电场强度分布; (d) DSB六边形微盘的荧光显微图片; (e) DSB微盘在不同泵浦功率激发下的发光光谱; (f) 乳液自组装法制备有机微盘的示意图; (g) 不同尺寸微盘在泵浦光激发下的发光光谱及相应的荧光显微照片(网络版彩图)

组装形成各向异性的单晶结构, 很难得到各向同性的有机微盘. 而高分子的柔性和难结晶的特性, 使得我们可以通过乳液自组装结合毛细作用力拉伸的办法^[56], 可制备边缘光滑的、形貌规整的有机微盘(图6(f)). 得到的微盘具有光滑的表面和完美的圆形边缘, 可作为高质量的WGM微腔(图6(g)), 其 Q 值可与传统微加工手段得到的硅盘媲美.

2.2.2 溶液打印

通过分子自组装的办法已经能够构筑各种高质量的微纳米谐振腔, 为进一步实现低阈值的微腔激光或调制器等打下了扎实的基础. 然而, 分子自组装得到的微纳结构具有分布随机的特点, 无法形成大范围阵列排布. 因此寻找一种能将各种微腔结构图案化、规

模化的组装加工策略, 对于微腔和微纳激光器的集成化应用非常必要. 受微电子学中溶液加工手段的启发, 我们近来发展了一种溶液打印光子学器件的方法, 成功地构筑了芯片水平的WGM微环阵列^[4]. 如图7(a)所示, 在聚合物薄膜上打印溶液液滴, 被溶液溶解的聚合物基于咖啡环效应会组装成微环结构. 打印得到的微环具有非常光滑的表面(图7(b)), 能够有效地减少散射和波导损耗, 从而作为高 Q 的WGM微腔将光子很好地限域在腔内. 微环的透射光谱的每条谱线的线宽很窄(图7(c)), 表明该微环具有非常大的 Q 值($Q \sim 10^5$). 如此高 Q 的微腔能够极大地增强光与物质的相互作用能力, 为有机微纳激光在集成光子学设备的应用提供了很好的平台.

进一步, Sun课题组^[57]通过溶液直写法在疏水基底上直接打印了聚合物溶液, 由于溶液和疏水基底的界面张力, 该液滴形成了很好的半球形结构(图7(d)). 该半球结构具有光滑的表面和圆形的边界, 能够作为一个高 Q 值的WGM微腔. 在光泵浦条件下, 掺杂染料的聚合物微腔则能够实现WGM激光发射(图7(e)). 当微半球中掺杂两种具有不同增益区间的染料时, 通过选择合适的给受体比例, 调控两者的能量转移效率, 还可以实现多色的激光辐射.

2.2.3 3D打印

利用溶液打印的方法, 我们能够可控地制备得到高品质的WGM微腔结构, 为大面积制备光子学器件提供了很好的加工手段. 但一些复杂的器件结构, 如高脚杯型微腔、3D光子晶体和垂直耦合腔结构等, 则很难通过溶液打印法获得. 3D打印作为一种通过逐层打印的方式来构造物体的技术, 理论上能制备得到各种光子学结构. 其中激光直写技术是用飞秒激光诱发聚合物单体发生双光子聚合的一种微纳结构加工技术, 工艺简单、加工精度高、对加工材料的兼容度高、可实现任意复杂结构模型的加工, 为微纳光学元件的发展提供了巨大的空间^[58]. 双光子聚合具有明显的阈值性, 只有当强度大于或等于双光子聚合的阈值时, 才会在激光聚焦的焦点处发生双光子聚合^[59]. 通过控制激光焦点在材料内部的各个方向的扫描, 就能够实现三维结构的加工.

近来, 吉林大学孙洪波课题组^[60]利用飞秒激光直写技术将掺有激光染料的SU8光刻胶制备成高脚杯型

图7 溶液打印WGM微腔结构^[57]. (a) 溶液打印法制备有机微环的示意图; (b) 打印的微环阵列的显微图像; (c) 单一微环的透射光谱; (d) 溶液直写法制备微半球结构示意图; (e) 掺有染料的微半球的激光光谱(网络版彩图)

微盘谐振腔结构(图8(a, b)), 该微盘具有光滑的表面和完美的圆形边界, 能够作为高 Q 的WGM谐振腔. 在光泵浦条件下, 掺有染料的单个微盘可以形成多模激光出射(图8(c)). 更进一步, 在大盘上制备相内切的小盘结构(图8(d, e))^[61], 形成了垂直方向耦合的复合腔结构, 实现了单模激光的出射(图8(f)).

3 有机激光材料的能级结构和激发态过程

有机分子材料具有丰富而有效的光物理、光化学过程, 特别是分子激发态能级过程, 如单重态准四能级跃迁、激发态分子内质子转移(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)、准分子态发射、分子内电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT)等^[8], 能够被用来构筑各种各样的高性能纳米光子学器件. 这些

图 8 3D打印制备WGM谐振腔结构^[60,61]. (a) 3D打印制备微盘示意图; (b) 从侧面观察得到的高脚杯型微盘的扫描电子显微镜图; (c) 微盘的激光调制光谱; (d) 从顶端观察得到的耦合腔结构的显微图片; (e) 从侧面观察得到的耦合腔结构的扫描电子显微镜图; (f) 耦合腔得到的单模激光光谱(网络版彩图)

激发态过程通常对分子结构或分子所处的环境非常敏感, 因此可以通过分子/晶体工程或外界刺激调制它们的增益过程, 实现可调激光. 以下介绍一些与粒子数反转、增益行为相关的激发态过程及其调控.

3.1 基于准四能级结构的有机微纳激光器

有机分子丰富的能级结构和激发态过程, 有助于设计新型微纳激光材料以及构筑高性能激光器. 如图9(a)所示, 有机分子的基态能级(S_0)、第一单线激发态能级(S_1)以及它们各自的振动亚能级共同构成了一个准四能级系统^[62]. 由于有机分子的吸收和发射都满足弗兰克-康顿原理, 当其吸收光子时会由原来的基态最低能级(E_1)垂直跃迁到第一单线激发态的高振动能级(E_4)上. 处于高振动态的电子会经无辐射跃迁迅速振动弛豫到第一单线激发态的最低能级(E_3)上. 同样是由于弗兰克-康顿原理, 处于(E_3)能级上的电子会垂直跃迁到基态的高振动能级(E_2)上, 并会经无辐射跃迁振动弛豫到基态的最低能级上. 由于振动态(E_2 和 E_4)上粒子数寿命非常短, 一般在皮秒或亚皮秒量级, 而(E_3)态上的粒子数寿命较长, 通常在纳秒量级, 所以有机分子的能级结构构成了一个准四能级系统.

在脉冲光的激发下, 具有微腔效应和准四能级增益过程的有机微晶就会实现有机微纳激光. 如图9(b)所示, 由TPI分子自组装得到的纳米线在0~1光谱带处存在很强的UV光发射性质(图9(c))^[41], 同时该纳米线的两个平整端面可以作为反射镜, 构成一个FP谐振腔.

图 9 有机微纳激光器的准四能级结构^[62,41]. (a) 有机分子的四能级结构; (b) TPI纳米线的荧光显微图片; (c) TPI纳米线(实线)和单体(虚线)的吸收发射光谱; (d) TPI纳米线在0~1发射带的激光光谱(网络版彩图)

因此, 在较低的泵浦功率下, TPI纳米线就成功实现了基于0~1带受激跃迁(374 nm)的激光出射(图9(d)).

3.2 基于有机激发态分子内质子转移过程的波长可切换激光器

常规材料中的准四能级系统是基于振动能级实现的, 不可避免地会存在一定的自吸收效应, 使得激光阈值仍然较高. 如果能在有机材料的基态能级与第一单线激发态之间引入一个能量较低的亚稳态能级, 将有效减少材料体系中的自吸收损耗, 有助于激光阈值的进一步降低.

2015年本课题组^[63]利用ESIPT过程构筑了具有更低阈值的纳米线激光器. 如图10所示, 我们选择具有ESIPT过程及较高发光效率的有机分子2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑(2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole, HBT), 利用液相自组装制备了纳米线结构(图10(a)). 所制备的纳米线具有非常大的斯托克斯位移(~160 nm) (图10(b)), 使得纳米线的光学传输损耗非常低(~30 dB/cm), 因此在非常低的泵浦功率(197 nJ/cm^2)下实现了纳米线的激光发射. 通过优化纳米线结构, 可以进一步降低激光阈值至 70 nJ/cm^2 , 这是当时有机微纳激光器领域中的最低值. 进一步研究表明, 该有机纳米线中分子的ESIPT过程中存在两个酮式态(图10(c)), 利用两个态的转换过程, 还实现了双波长可切换的纳米线激光(图10(d)).

图10 波长可切换的纳米线激光器^[63]。(a) HBT纳米线的荧光显微照片; (b, c) 酮式激发态扭转参与的ESIPT四能级跃迁过程; (d) 单根纳米线在不同泵浦功率激发下的激光光谱(网络版彩图)

3.3 基于激基缔合物发光的波长可切换激光器

处于激发态的分子可以通过分子间电荷转移(charge transfer, CT)相互作用与相邻的分子形成CT态,如果是与同种分子发生CT相互作用,则形成的复合物叫激基缔合物(也叫准分子态, excimer)。如图11(a)所示,此类准分子在辐射出光子后形成的基态准分子是极不稳定的,会快速解离到单分子基态,如此则会在单分子和准分子之间形成有效的四能级过程(monomer-monomer*-excimer*-excimer-monomer)^[62]。该能级过程通常还伴随单分子的准四能级跃迁辐射过程,由于准分子态的形成涉及分子间相互作用,浓度的大小将会直接影响准分子态和单分子态的比重。

因此,基于有机分子的这一特殊的能级过程,可以通过调控分子浓度或聚集状态来实现宽带波长可调的有机激光器^[64]。我们选择具有有机激基缔合物发光性能的4-(二氰亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲氨基苯乙烯基)-4*H*-吡喃(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4*H*pyran, DCM)分子作为模型化合物,掺杂到自组装的聚苯乙烯(polystyrene, PS)微球中,得到多种掺杂浓度的微球结构。在低掺杂浓度下(DCM@PS, 0.5 wt%)得到了波长在580 nm的单分子态激光(图11(b)),在高掺杂(3.0 wt%)条件下得到了波长在630 nm的激基缔合物激光(图11(c)),在中等掺杂浓度(1.5 wt%)下,则同时观察到了两者的激光出射。更

图11 波长可切换的微球激光器^[62]。(a) 单分子态和激基缔合物态受激辐射体系的激发态过程; (b, c) 掺杂浓度为0.5 wt%和3.0 wt%的DCM@PS微球在不同泵浦功率激发下的发光光谱及相应的荧光显微照片; (d) 在375和532 nm激光的循环照射下, DCM@PS微球的激光转换行为(网络版彩图)

进一步,在该体系中引入螺吡喃光致变色分子。该光致变色分子在紫外光照射后发生异构化反应,从在可见波段没有吸收的螺恶嗪构型变成在590 nm附近有吸收峰的部花菁构型,该部花菁构型可以选择性地吸收DCM单分子态的发光,这样就能够有效地调节该体系中单分子态和激基缔合物态之间的发光平衡,进而实现对两个波长激光的动态切换(图11(d))。

3.4 基于分子内电荷转移过程控制的宽谱可调激光器

在高度极化的化合物中,光激发直接产生的局域激发(local excitation, LE)态会发生伴随着分子内扭转的电荷转移过程,从而产生一个新的低能态,即扭转的分子内电荷转移(twisted intramolecular charge transfer, TICT)态。ICT化合物可以从LE态和TICT态向基态跃迁产生两个具有不同波长的辐射带。这使得我们可以通过控制电荷转移化合物的两个辐射态上的粒子数分布来调节增益区间(图12(a)),进而实现激光波长的调控。

本课题组^[65]从ICT化合物的能级结构优化入手,选择环糊精包合策略构筑了具有两个协同增益能态(LE态和TICT态)的能级结构。利用液相自组装方法制备了环糊精包合的ICT化合物复合微晶。如图12(b)所示,所制备的超分子单晶微片具有优异的发光性能和

图 12 基于 ICT 过程控制的宽谱可调激光器^[65]. (a) 温度控制的 ICT 过程; (b) ICT 染料掺杂的环糊精超分子晶体的荧光显微图像; (c) 单一超分子晶体的温度调制激光光谱(网络版彩图)

规整的形貌,可以同时作为增益介质和光学谐振腔,在光泵浦的条件下实现了低阈值的激光出射.基于 LE 态和 TICT 态的两个上能态协同增益的全新激光产生机制,通过温度调控两个上能级粒子数分布来动态调控增益区间,并最终实现了温度控制的宽波长动态可调的激光发射行为(图 12(c)).更重要的是,这种可调的激光行为帮助我们深入了解了有机材料的能级结构以及增益过程,对功能化的微纳激光器的设计与开发具有重要的指导意义.

4 基于复合结构的有机微纳激光器

随着光子学领域的不断发展,对微纳激光器的性能提出了越来越高的要求.单一的材料和器件结构由于其性质和功能受限,无法满足实际的光子学应用对微纳激光器性能提升和功能拓展的需求.因此基于复合结构的高性能微纳激光器的构筑逐渐引起人们的关注.以下介绍了一些关于设计和构筑具有特定功能的复合结构有机微纳激光器的方法和策略.

4.1 轴向耦合有机纳米线谐振腔的双色单模激光

随着光子学信息处理对集成度和准确度要求的提高,在同一个器件中实现宽带调谐的同时,获得具有较高的信号纯度和稳定性的激光出射^[66],即多色单模激光,越来越受到人们的重视.最近,本课题组^[45]通过构

建轴向耦合纳米线异质结实现了双色单模激光器.我们选择具有准四能级结构和较高发光效率的两种发光颜色的寡聚苯乙烯类有机小分子染料作为模型化合物.利用液相自组装方法分别制备了两种分子的单晶纳米线,在光泵浦条件下,两种纳米线可以实现不同颜色的多模激光辐射.随后选择不同长度的两种纳米线构建成轴向耦合纳米线异质结(图 13(a)).在该纳米线异质结中,每一根纳米线既可以作为对应材料的激光增益介质也可以作为另一根纳米线的模式滤波器.分别激发纳米线异质结中不同纳米线时,则可得到对应颜色的单模激光出射;当整体激发该异质结时,则实现了双色单模激光出射(图 13(b)).此外,由于该器件中两种增益介质是分离的,使得不同输出端口输出了不同的激光信号,为进一步构筑理想功能的光子学元件提供了新思路.

4.2 基于线盘耦合结构的激光方向性输出

微纳激光器应用过程中的一个基本要求是激光信号的定向输出.而 WGM 谐振腔为各向同性,其激光信号均匀地沿径向发射,不利于光子集成.将波导结构与微纳 WGM 激光器集成起来构筑复合结构,是实现激光信号定向输出非常有效的方法(图 14(a)).我们通过协同自组装的方法制备了有机纳米线和微盘的耦合结构^[56],如图 14(b)所示,在乳液法自组装法制备染料掺杂 PS 微盘结构的过程中,引入另外一种有机小分子 Alq₃ 进行协同组装. Alq₃ 从溶液中析出,在 PS 微盘边缘

图 13 轴向耦合的纳米线异质结实现双色单模激光^[45]. (a) 利用轴向耦合异质结通过相互选模机制实现双色单模激光示意图; (b) 轴向耦合纳米线异质结在不同激发位置下的激光光谱及其荧光显微图片(网络版彩图)

图14 切向耦合的线盘结构实现WGM激光的定向输出^[56]. (a) 微盘结构和切向耦合的线盘结构中的电场分布; (b) 线盘耦合结构的组装示意图; (c) 线盘耦合结构的明场照片和定点激发微盘时所对应的荧光显微照片; (d) 圆盘边缘和纳米线两端所采集到的光谱(网络版彩图)

成核并生长成单晶纳米线, 形成了有机纳米线耦合微盘激光器的异质结构(图14(c)). 有机微盘的WGM激光信号能够由纳米线高效地耦合输出(图14(d)), 这为WGM激光器与其他光功能器件的集成奠定了基础.

4.3 基于有机/金属异质结构的激光亚波长输出

受衍射极限限制, 激光输出器件尺寸都在波长量级以上, 这严重限制了器件的进一步小型化和集成化的发展. 表面等离子体激元是指电子在金属表面集体振荡^[67], 能够将光限域在亚波长尺寸的金属波导结构中, 因此将激光耦合到金属波导中有望打破衍射极限, 实现激光模式的亚波长输出.

我们设计构建了有机-金属复合结构^[68], 有机聚合物材料与银纳米线通过毛细作用辅助液相组装, 最终形成银线/有机微盘复合结构. 染料掺杂的微盘同时作为增益介质和光学微腔能够实现低阈值的WGM激光, 而银纳米线能够支持激光模式的亚波长输出(图15(a, b)). 在光泵浦条件下, 染料掺杂的微盘产生的光子与银纳米线表面等离子体耦合, 在银线端头实现信号高保真度的亚波长的有效输出. 通过在有机柔性微盘中掺杂具有不同增益区间的染料, 实现了全色激光的亚波长输出(图15(c)). 这种超小型的耦合输出体系为发展亚波长尺度的光源提供很好的启示, 同时为实现基于

图15 全色激光的亚波长输出^[68]. (a) 有机/金属异质结构实现激光的亚波长输出示意图; (b) 异质结构中的电场分布图; (c) 从异质结构的银线端点输出的光谱(网络版彩图)

有机/金属复合材料的纳米光子学器件, 如光学逻辑计算元件^[69]、定向耦合^[70]和光子学复用器等提供了新思路.

5 有机微纳激光的应用

有机微纳激光器性能的不断提高, 大大促进了其在光计算、信息存储和纳米分析等多个领域的应用. 尤其是有机材料良好的化学响应性和生物相容性, 使得其在在化学和生物医学工程中展现重要的应用价值, 如生物传感器、显微技术、激光外科以及鉴别化学物质等.

5.1 化学传感

近年来, 随着人类社会工业化进程的加快, 我们所接触到的有害化学气体越来越多: 煤矿瓦斯和家庭燃气等易燃易爆气体(如 CH_4 、 CO), 工业生产和室内装修所产生的有机挥发性气体(如丙酮、甲醛和甲苯等), 汽车尾气排放的有毒气体(如 NO_x 、 NH_3 、 H_2S 、 SO_2 、 Cl_2)等严重威胁着人类的健康. 因此, 开发具有高灵敏、快速响应的新型化学气体传感器是人们迫切需要解决的问题. WGM谐振腔具有高 Q 值和小的模式体积^[71], 显著增强了光与物质的相互作用. 周围环境很细微的变化会使其共振模式发生位移或劈裂^[72], 为我们提供了一种高灵敏的光学传感技术.

我们选择发光共轭高分子聚(9,9-二辛基芴并苯噻二唑) (poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole, F8BT)作为模型化合物^[73], 可控制备了F8BT组分的WGM谐振腔, 在光泵浦的作用下得到了稳定的激光发射, 大幅缩减了谐振腔共振模式的线宽, 有效地提高了其光谱分辨率. 由于高品质的WGM腔对环境变化具有灵敏的响应性(图16(a)), 我们在一个与气体循环系统相连通的密闭玻璃罩中(图16(b)), 精确地确定了丙酮气体浓度与激光波长之间的关系(图16(c, d)), 证明WGM微腔其作为高灵敏化学气体传感器的可行性, 为构筑稳定灵敏的化学气体传感器提供了一个新思路和新途径.

5.2 生物激光

传统激光已在医学中得到广泛应用, 如传感和诊断. 然而, 传统的光医疗设备主要是基于一些生物相容性差的固态材料, 如具有优异光学特性的玻璃和塑料. 为了能发挥激光在医学上的潜力, 亟需发展一批具有生物相容性的激光材料, 发展活体成像等技术. 越来越多的科研人员将目光集中在了高生物/环境相容性的天然生物材料上, 如蛋白质、细胞及细胞代谢产物等.

荧光蛋白是一类高荧光量子产率的生物材料. 美国麻省总医院威尔曼光医学研究中心的Gather和Yun^[74]基于蛋白质的咖啡环效应自组装形成环形腔激光器. 他们利用空间效应将绿色荧光蛋白微环与红色荧光蛋白微环靠在一起, 实现了多色的WGM激光输出(图17(a, b)). 另外, 他们还将绿色荧光蛋白与西红柿红荧光蛋白掺杂, 并研究了在不同掺杂浓度下的荧光共振能量转移关系.

绿色荧光蛋白的发现促进了荧光蛋白的飞速发展, 越来越多的荧光蛋白被发现和提取出来, 除了对应的蛋白结构, 一个重大的进步就是通过基因工程将荧光蛋白在细胞内表达出来. Yun课题组^[75]将绿色荧光蛋白表达的肾脏细胞放置在两个高反射率镜子中间(图17(c)), 在激光泵浦条件下, 得到了阈值约为1 nJ的激光输出(图17(d, e)). 这是世界上首先报道的基于单个细胞的生物激光, 尽管这种单个激光脉冲持续时间非常短, 仅有几纳秒, 但是其所携带的大量有用信息将帮助人们进一步了解细胞.

能植入病人体内的可兼容生物激光技术对于医学

图 16 基于有机WGM激光的高灵敏化学传感器^[73]. (a) 同一WGM谐振腔在不同折射率环境下的倏逝场变化; (b) 气体传感示意图; (c) F8BT微球在不同浓度丙酮气氛中的激光光谱; (d) 微球激光模式位移随丙酮浓度的变化趋势(插图为激光模式位移与丙酮浓度之间的线性校正曲线) (网络版彩图)

图 17 生物激光器^[74-76]. (a) 泵浦强度与绿色荧光蛋白的荧光强度关系; (b) 荧光蛋白激光光谱; (c) 外加腔的细胞激光示意图; (d) 细胞激光的输出能量与泵浦功率的关系; (e) 不同泵浦功率下的细胞激光器的输出光谱; (f, g) 细胞内液滴微腔示意图和对应的共聚焦荧光成像图; (h) 细胞内部的液滴微腔的激光光谱(网络版彩图)

诊断意义重大, 而外腔的加入阻碍了激光器在活体内的应用, 因此开发细胞内激光器十分有必要. Yun课题

组^[76]通过注射的方式将掺杂激光染料的液滴转移到细胞内部, 实现了细胞内WGM激光的输出(图17(f~h)). 生物相关的激光器不仅局限于细胞和蛋白质, 生物体代谢的产物都可以用来构建生物相容性的激光器, 如淀粉、核黄素、荧光素等^[77,78]. 本课题组^[79]采用普遍存在于植物中的生物聚合物淀粉作为模型化合物. 利用其丰富的羟基结构与花菁染料相结合, 从而构筑了染料掺杂的淀粉复合物. 由于淀粉内部螺旋空间的限域作用, 提高了激光染料的荧光效率. 淀粉天然的微球/椭球形貌为激光提供了高效的谐振腔, 从而实现了低阈值的激光输出. 通过有目的地诱导淀粉内部结构的改变, 获得了高敏感的激光行为, 为实现激光在生物探测等方面的应用提供了思路和方法.

5.3 光子学集成回路

光子学集成回路是以光子为信息载体, 具有高的传输速度和并行处理能力. 因此, 光子学集成回路被认为是替代电子学集成回路而实现对信息高速并行传输与处理的最佳选择. 微纳激光器的一个重要应用就是作为光子学集成回路的信号源. 但如何将有机微纳激光器嵌入光子集成回路, 实现芯片级别的器件的精准、可控制备仍是一个很大的挑战. 本课题组^[4]已经发展了一种基于溶液加工程序化的打印微米线和微米环构筑微激光阵列的方法实现光子器件的柔性集成. 如图18(a)所示, 在打印制备的线环耦合结构实现了激光的产生和有效耦合输出(图18(b)). 基于线环耦合基本元件构筑了滤波器(图18(c)). 两个近邻的微环之间可以形成比较强的游标效应, 实现了模式调制效果(图18(d, e)). 基于此进一步实验上实现了可应用于光信息存储器件的耦合谐振腔光波导的制备(图18(f)). 这些基于有机微激光的光子学回路不仅具有可以媲美硅基光子学的性能, 在某些方面比传统硅光子学更有优势, 如温和的加工方法、柔性掺杂、活性/灵敏的响应特性等. 鉴于柔性电子学的快速发展, 这项作为为柔性光子学集成开辟了崭新的途径.

6 有机微纳激光的发展前景

目前所有的有机微纳激光器都是通过光泵浦实现的, 而获得电泵浦有机半导体激光器是这一领域的最终目标, 因为它不需要外部泵浦光源, 而且能实现紧

图18 光子学集成回路^[4]. (a) 微环谐振腔与波导线切向耦合微结构的显微图片; (b) 微环WGM激光的波导耦合输出光谱; (c) 线环耦合结构构成差分滤波器; (d, e) 双环耦合微结构的显微图片和输出光谱; (f) 打印微环结构作为耦合腔光波导的示意图(网络版彩图)

凑、高效低成本激光器, 这将大大促进有机微纳激光器的发展及应用^[6]. 然而, 在有机电致发光器件中, 注入的电子和空穴会形成单线态激子和三线态激子, 其比例为1:3. 由于三线态激子的吸收截面大于其发射截面, 因此理论上来说很难让三线态激子实现受激辐射. 同时, 三线态激子和单线态激子之间会存在严重的单线态-三线态湮灭, 对于单线态的受激辐射也存在致命的影响^[80]. 为此, 参考有机发光二极管(OLED)器件中利用延迟荧光^[81]和激基复合物材料^[82]来提高三线态激子的利用效率, 可能是解决三线态问题的一个的方法. Adachi课题组^[83]报道了基于延迟荧光材料体系的光泵浦激光. 但该工作指出三线态激子在受激辐射过程中没有起到增益单线态激子发射的目的. Kim课题组^[82]研究了基于激基复合物的材料体系用于实现高效的电致发光器件. 由于激基复合物中形成的是电荷转移激发态, 因此注入的电子和空穴复合后能在三线态和单线态之间不断转化, 提高了三重态激子的利用效率, 进而提高了电致发光效率. 但是由于所选材料的载流子迁移率较低, 很难达到足够高的电流注入密度, 仍没有观测到电泵浦激光.

除了解决三重态的问题, 开发和利用同时具有高的载流子迁移率和高发光效率的有机半导体材料对于实现有机电泵浦激光也是非常必要的. Iwasa课题组^[84]利用 α,ω -bis(biphenyl)terthiophene (BP3T)材料制备了双极性有机单晶场效应晶体管. 其中BP3T单晶相的发光效率超过80%, 其双极迁移率接近 $10^0 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 量级. 当注入的电流密度超过 229 A/cm^2 时, 电致发光光谱显示了一个光谱窄化现象. 但是其能达到的最高

的电流密度仅为 412 A/cm^2 , 低于其实现粒子数反转的理论阈值电流密度 10.3 kA/cm^2 , 因此未能在 BP3T 的场效应晶体管器件结构中观测到受激辐射现象. 近来, 胡文平课题组^[85]报道的 2,6-diphenylanthracene (DPA) 分子, 其单晶的空穴迁移率高达 $34 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 其发光量子效率达到 41.2%. 同时由 DPA 制成了发光亮度为 6627 cd/m^2 , 开启电压为 2.8 V 的蓝光 OLED. 随后, 胡文平课题组^[86]又合成了 2,6-di(2-naphthyl)anthracene 分子. 由于这种蒽的衍生物在固态下的 J 型堆积模式, 能实现其优异的载流子传输性能和高效的固态发光特性之间的平衡. 以上这些工作为开发适用于有机电泵浦激光的材料体系提供了一种途径.

如上所述, 要实现电泵浦有机激光是十分复杂且艰巨的任务. 除了材料的设计以及激发态过程的优化, 还需要考虑到电致发光器件结构对发光效率的影响. OLED^[80]、电化学发光 (ECL)^[87]、发光电化学池 (LEC)^[88]、有机场效应晶体管 (OLET)^[89] 都已经证明在某些特定的体系中实现大的电流注入密度下高效的发光, 都可能在电泵浦激光中扮演重要的角色. 此外, 有

机材料的稳定性问题, 包括高电流注入密度下的材料稳定性以及对空气的稳定性^[6], 也是一个关键问题. 因此封装、低温和脉冲电注入等操作可能可以解决稳定性的问题. 综上, 设计和构筑有效的分子激发态过程、高迁移率增益材料和新的器件结构等, 来实现超高光学增益和避免严重的损失, 有望加速电泵浦有机激光的实现.

7 结论

本文从分子组装、微腔结构和激发态过程等方面总结了有机微纳激光的最新进展, 展示了分子结构、组装过程、器件结构、激发态过程和激光性能之间的关系, 为设计和构筑具有特定功能的光子学器件提供了很好的启发. 同时介绍了有机微纳激光在化学、生物传感和光学集成等领域的应用进展, 并对其未来的发展方向, 特别是电泵浦有机激光的研究现状、发展瓶颈和可能的解决方法等进行了分析和总结, 以期有助于电泵浦有机激光的进一步研究.

参考文献

- Hill MT, Gather MC. *Nat Photon*, 2014, 8: 908–918
- Ma RM, Ota S, Li Y, Yang S, Zhang X. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 600–604
- He L, Ozdemir SK, Zhu J, Kim W, Yang L. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 428–432
- Zhang C, Zou CL, Zhao Y, Dong CH, Wei C, Wang H, Liu Y, Guo GC, Yao J, Zhao YS. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500257
- Samuel IDW, Nandas EB, Turnbull GA. *Nat Photon*, 2009, 3: 546–549
- Samuel IDW, Turnbull GA. *Chem Rev*, 2007, 107: 1272–1295
- Yan R, Gargas D, Yang P. *Nat Photon*, 2009, 3: 569–576
- Clark J, Lanzani G. *Nat Photon*, 2010, 4: 438–446
- Zhang C, Yan Y, Zhao YS, Yao J. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 3448–3458
- Gierschner J, Varghese S, Park SY. *Adv Opt Mater*, 2016, 4: 348–364
- Yan Y, Zhao YS. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 4325–4340
- Fang HH, Yang J, Feng J, Yamao T, Hotta S, Sun HB. *Laser Photon Rev*, 2014, 8: 687–715
- Grivas C, Pollnau M. *Laser Photon Rev*, 2012, 6: 419–462
- Brock EG, Csavinsky P, Hormats E, Nedderman HC, Stirpe D, Unterleitner F. *J Chem Phys*, 1961, 35: 759–760
- Soffer BH, McFarland BB. *Appl Phys Lett*, 1967, 10: 266–267
- O'Carroll D, Lieberwirth I, Redmond G. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 180–184
- Kranzelbinder G, Leising G. *Rep Prog Phys*, 2000, 63: 729–762
- Zhang W, Yao J, Zhao YS. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 1691–1700
- Li YJ, Yan Y, Zhao YS, Yao J. *Adv Mater*, 2016, 28: 1319–1326
- Duong Ta V, Chen R, Ma L, Jun Ying Y, Dong Sun H. *Laser Photonics Rev*, 2013, 7: 133–139
- Chen R, Ta VD, Sun H. *ACS Photonics*, 2014, 1: 11–16

- 22 Zhang W, Zhao YS. *Chem Commun*, 2016, 52: 8906–8917
- 23 Zhao YS, Xiao D, Yang W, Peng A, Yao J. *Chem Mater*, 2006, 18: 2302–2306
- 24 Zhao Y, Xu J, Peng A, Fu H, Ma Y, Jiang L, Yao J. *Angew Chem*, 2008, 120: 7411–7415
- 25 Wang X, Li H, Wu Y, Xu Z, Fu H. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16602–16608
- 26 Jeukens CRLPN, Lensen MC, Wijnen FJP, Elemans JAAW, Christianen PCM, Rowan AE, Gerritsen JW, Nolte RJM, Maan JC. *Nano Lett*, 2004, 4: 1401–1406
- 27 Ta VD, Chen R, Sun HD. *Adv Mater*, 2012, 24: OP60–OP64
- 28 Zhao YS, Wu J, Huang J. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3158–3159
- 29 Zhao Y, Fu H, Hu F, Peng A, Yang W, Yao J. *Adv Mater*, 2008, 20: 79–83
- 30 Takazawa K, Kitahama Y, Kimura Y, Kido G. *Nano Lett*, 2005, 5: 1293–1296
- 31 Chandrasekhar N, Chandrasekar R. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3556–3561
- 32 Morello G, Moffa M, Girardo S, Camposeo A, Pisignano D. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 5225–5231
- 33 Camposeo A, Di Benedetto F, Stabile R, Neves AAR, Cingolani R, Pisignano D. *Small*, 2009, 5: 562–566
- 34 Fu H, Xiao D, Yao J, Yang G. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 2883–2886
- 35 Li H, Li J, Qiang L, Zhang Y, Hao S. *Nanoscale*, 2013, 5: 6297–6302
- 36 Sun YL, Hou ZS, Sun SM, Zheng BY, Ku JF, Dong WF, Chen QD, Sun HB. *Sci Rep*, 2015, 5: 12852
- 37 Singh M, Haverinen HM, Dhagat P, Jabbour GE. *Adv Mater*, 2010, 22: 673–685
- 38 Persano L, Camposeo A, Carro PD, Fasano V, Moffa M, Manco R, D'Agostino S, Pisignano D. *Adv Mater*, 2014, 26: 6542–6547
- 39 Zhang C, Zhao YS, Yao J. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 9060–9073
- 40 Eaton SW, Fu A, Wong AB, Ning CZ, Yang P. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16028
- 41 Zhao YS, Peng A, Fu H, Ma Y, Yao J. *Adv Mater*, 2008, 20: 1661–1665
- 42 Zhao YS, Di C, Yang W, Yu G, Liu Y, Yao J. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1985–1991
- 43 Zhao YS, Zhan P, Kim J, Sun C, Huang J. *ACS Nano*, 2010, 4: 1630–1636
- 44 Wang C, Liu Y, Ji Z, Wang E, Li R, Jiang H, Tang Q, Li H, Hu W. *Chem Mater*, 2009, 21: 2840–2845
- 45 Zhang C, Zou CL, Dong H, Yan Y, Yao J, Zhao YS. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700225
- 46 Wu CG, Bein T. *Science*, 1994, 264: 1757–1759
- 47 Zhang C, Zou CL, Yan Y, Hao R, Sun FW, Han ZF, Zhao YS, Yao J. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 7276–7279
- 48 Samitsu S, Takanishi Y, Yamamoto J. *Macromolecules*, 2009, 42: 4366–4368
- 49 Li F, Martens AA, Åslund A, Konradsson P, de Wolf FA, Cohen Stuart MA, Sudhölter EJR, Marcelis ATM, Leermakers FAM. *Soft Matter*, 2009, 5: 1668–1673
- 50 Hu X, Jiang P, Ding C, Yang H, Gong Q. *Nat Photon*, 2008, 2: 185–189
- 51 Min B, Ostby E, Sorger V, Ulin-Avila E, Yang L, Zhang X, Vahala K. *Nature*, 2009, 457: 455–458
- 52 Yang S, Wang Y, Sun H. *Adv Opt Mater*, 2015, 3: 1136–1162
- 53 Zhang C, Zou CL, Yan Y, Wei C, Cui JM, Sun FW, Yao J, Zhao YS. *Adv Opt Mater*, 2013, 1: 357–361
- 54 Zhang W, Peng L, Liu J, Tang A, Hu JS, Yao J, Zhao YS. *Adv Mater*, 2016, 28: 4040–4046
- 55 Wang X, Liao Q, Kong Q, Zhang Y, Xu Z, Lu X, Fu H. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5863–5867
- 56 Wei C, Liu SY, Zou CL, Liu Y, Yao J, Zhao YS. *J Am Chem Soc*, 2014, 137: 62–65
- 57 Ta VD, Yang S, Wang Y, Gao Y, He T, Chen R, Demir HV, Sun H. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 221103
- 58 Kawata S, Sun HB, Tanaka T, Takada K. *Nature*, 2001, 412: 697–698
- 59 Zhang YL, Chen QD, Xia H, Sun HB. *Nano Today*, 2010, 5: 435–448
- 60 Ku JF, Chen QD, Zhang R, Sun HB. *Opt Lett*, 2011, 36: 2871–2873
- 61 Ku JF, Chen QD, Ma XW, Yang YD, Huang YZ, Xu HL, Sun HB. *IEEE Photon Technol Lett*, 2015, 27: 1157–1160
- 62 Khan AU, Kasha M. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1983, 80: 1767–1770
- 63 Zhang W, Yan Y, Gu J, Yao J, Zhao YS. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7125–7129
- 64 Wei C, Gao M, Hu F, Yao J, Zhao YS. *Adv Opt Mater*, 2016, 4: 1009–1014
- 65 Dong H, Wei Y, Zhang W, Wei C, Zhang C, Yao J, Zhao YS. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1118–1121

- 66 Gao H, Fu A, Andrews SC, Yang P. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 865–869
- 67 Yang A, Hoang TB, Dridi M, Deeb C, Mikkelsen MH, Schatz GC, Odom TW. *Nat Commun*, 2015, 6: 6939
- 68 Lv Y, Li YJ, Li J, Yan Y, Yao J, Zhao YS. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 11329–11332
- 69 Yan Y, Zhang C, Zheng JY, Yao J, Zhao YS. *Adv Mater*, 2012, 24: 5681–5686
- 70 Li YJ, Yan Y, Zhang C, Zhao YS, Yao J. *Adv Mater*, 2013, 25: 2784–2788
- 71 Vahala KJ. *Nature*, 2003, 424: 839–846
- 72 Ward J, Benson O. *Laser Photon Rev*, 2011, 5: 553–570
- 73 Gao M, Wei C, Lin X, Liu Y, Hu F, Zhao YS. *Chem Commun*, 2017, 53: 3102–3105
- 74 Gather MC, Yun SH. *Nat Commun*, 2014, 5: 5722
- 75 Gather MC, Yun SH. *Nat Photon*, 2011, 5: 406–410
- 76 Humar M, Yun SH. *Nat Photon*, 2015, 9: 572–576
- 77 Coles DM, Yang Y, Wang Y, Grant RT, Taylor RA, Saikin SK, Aspuru-Guzik A, Lidzey DG, Tang JKH, Smith JM. *Nat Commun*, 2014, 5: 5561
- 78 Fan X, Yun SH. *Nat Meth*, 2014, 11: 141–147
- 79 Wei Y, Lin X, Wei C, Zhang W, Yan Y, Zhao YS. *ACS Nano*, 2017, 11: 597–602
- 80 Kuehne AJC, Gather MC. *Chem Rev*, 2016, 116: 12823–12864
- 81 Nakanotani H, Furukawa T, Adachi C. *Adv Opt Mater*, 2015, 3: 1381–1388
- 82 Park YS, Lee S, Kim KH, Kim SY, Lee JH, Kim JJ. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 4914–4920
- 83 Nakanotani H, Furukawa T, Hosokai T, Hatakeyama T, Adachi C. *Adv Opt Mater*, 2017, 5: 1700051
- 84 Bisri SZ, Takenobu T, Yomogida Y, Shimotani H, Yamao T, Hotta S, Iwasa Y. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1728–1735
- 85 Liu J, Zhang H, Dong H, Meng L, Jiang L, Jiang L, Wang Y, Yu J, Sun Y, Hu W, Heeger AJ. *Nat Commun*, 2015, 6: 10032
- 86 Li J, Zhou K, Liu J, Zhen Y, Liu L, Zhang J, Dong H, Zhang X, Jiang L, Hu W. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 17261–17264
- 87 Horiuchi T, Niwa O, Hatakenaka N. *Nature*, 1998, 394: 659–661
- 88 Pei Q, Yu G, Zhang C, Yang Y, Heeger AJ. *Science*, 1995, 269: 1086–1088
- 89 Muccini M. *Nat Mater*, 2006, 5: 605–613

Research progress on organic micro/nanoscale lasers

Jinyang Zhao, Yongli Yan, YongSheng Zhao^{*}, Jiannian Yao^{*}

Key Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Corresponding authors (email: yszhaoy@iccas.ac.cn; jnyao@iccas.ac.cn)*

Abstract: Micro/nanoscale lasers that can deliver intense coherent light signals at (sub)wavelength scale have attracted great interest because of their promising applications ranging from on-chip information processing to high-throughput sensing. Compared with traditional inorganic materials, organic materials are ideal platforms to construct high performance microlasers, mainly because of their superiority in flexibly assembled structures for high-quality microcavities and abundant excited-state processes with large active cross sections for high gain emissions. This review begins with an overview of the research evolution of organic microlasers in terms of microcavity resonators and energy-level gain. Then a series of strategies to tailor the microcavity structures and excited-state dynamics of organic materials for the modulation of lasing performances are highlighted. Subsequently, we present the design and construction of organic-microlaser-based hybrid structures with advanced photonic functionalities. In the following part, we introduce their applications in chemical sensing, biosensing and integrated nanophotonics. Finally, we provide our outlook on the current challenges as well as the future direction of organic microlasers. It is anticipated that this review will provide inspiration for the development of miniaturized lasers with desired performances by tailoring of excited-state processes and microcavity structures toward practical applications.

Keywords: nanophotonics, nanolaser, organic nanomaterial, organic optoelectronics, excited-state process

doi: [10.1360/N032017-00173](https://doi.org/10.1360/N032017-00173)