# 有机半导体微腔中极化激元能量的超快光学控制

Kirsty E. McGhee[1], Michele Guizzardi[2], Rahul Jayaprakash[1], Kyriacos Georgiou[1,3], Till Jessewitsch[4], Ullrich Scherf[4], Giulio Cerullo[2,5], Anton Zasedatelev[6], Tersilla Virgili[5], Pavlos G. Lagoudakis[6] 和 David G. Lidzey[1]*

1. 物理与天文学系，谢菲尔德大学，希克斯大楼，霍恩斯菲尔德路，谢菲尔德，S3 7RH，英国 2. 物理系，米兰理工大学，莱昂纳多·达·芬奇广场 32，20133 米兰，意大利 3. 物理系，超快科学实验室，塞浦路斯大学，尼科西亚 1678，塞浦路斯 4. 大分子化学组和伍珀塔尔智能材料与系统中心（CM@S），伍珀塔尔大学，高斯街 20，42119 伍珀塔尔，德国 5. CNR光子学与纳米技术研究所，莱昂纳多·达·芬奇广场 32，20133 米兰，意大利 6. 物理与天文学系，南安普顿大学，大学路，南安普顿 SO17 1BJ，英国 * 通讯作者：d.g.lidzey@sheffield.ac.uk

摘要 激子-极化激元及其凝聚体的操控因其在极化激元模拟器和高速全光逻辑器件中的应用而备受关注。迄今为止，俘获和操控此类凝聚体的方法无法实现动态重构，或会导致激子-光子耦合强度不利地降低。本文提出一种新策略，通过瞬态调制光学腔模，实现对极化激元共振的超快控制。我们构建了多层有机半导体微腔，其中含有两种吸收体：一种与腔光子模强耦合，另一种则处于非共振状态。通过使用超短激光脉冲选择性地激发非共振吸收体，我们调制腔体折射率，并在亚皮秒时间尺度内使下极化激元支产生最高达 8 meV、完全可逆的蓝移，同时不会相应降低激子-光子耦合强度。本研究展示了在超快时间尺度上操控极化激元能量景观的能力，有望应用于新兴计算技术。

## 1. 引言

激子-极化激元是玻色型光-物质准粒子，由一个激子——即一个束缚电子-空穴对——与微腔光子模耦合而成。其存在可通过腔反射率中出现的两条分支得到证实，分别称为下极化激元支（LPB）和上极化激元支（UPB）；它们在激子-光子共振处发生反交叉。LPB底部（约在 $k = 0$）的能量-动量色散关系近似呈抛物线形；热化后，极化激元能够在能量和动量上弛豫至该点。如果足够高密度的极化激元聚集在 LPB 支底部，其波函数的重叠可能导致一种非平衡玻色-爱因斯坦式凝聚过程。在这种宏观状态——即极化激元凝聚态——中，所有极化激元具有相同的能量、动量和相位。这些凝聚体已在含有无机半导体（III-V族、[1–5] II-VI族[6,7]）和有机半导体的微腔中得到广泛研究；由于弗伦克尔激子的束缚能较高，基于有机材料的系统中已观察到室温下的极化激元凝聚体。[8–13]

近年来，通过对极化激元的激子或光子组分进行空间限域来俘获极化激元凝聚体受到了广泛关注。这类陷阱会改变极化激元的能量和密度，从而实现对其输运、相互作用和散射机制的控制。除了为基础研究提供依据外，这一效应还可应用于非线性光子集成电路和极化激元逻辑器件。[14–19] 由于极化激元的有效质量较低（$10^{-4}$ 为电子质量的$10^{-5}$ 倍[20,21]），且具有较长的传播距离，预计基于极化激元凝聚体的器件将具备极高的速度和效率；已有报道显示，极化激元速度最高可达 150 $\mu m\ ps^{-1}$ ，开关能量低于飞焦耳量级。[17,22,23] 此外，由于多个按晶格排列的陷阱能够模拟复杂的多体现象，人们也对其进行了研究。[24–26] 可采用多种物理技术来限域极化激元的光子组分；例如，通过光刻和刻蚀制备微柱，[27–29] 或通过激光图案化制备高斯缺陷。[30] 最近，研究人员利用一系列聚焦激光束，将有机半导体微腔中的局部区域驱动至弱耦合区，形成局域势垒区，从而能够在靠近势垒的强耦合区域中俘获凝聚体。[31] 还可以通过施加机械应变[21,32,33] 或使用结构化激光束[34,35] 来俘获极化激元的激子组分。光学控制技术的优势在于，这类陷阱可以动态调节，从而为极化激元凝聚态提供额外的控制自由度

动力学。

在无机半导体微腔中，光学陷阱生成通常依赖于极化激元与未耦合激子（即所谓的激子库）之间强烈的库仑排斥，从而产生能量蓝移。然而，在有机半导体腔中，凝聚阈值处观察到的 LPB发射蓝移源于两种机制，这两种机制均发生在有机半导体的振子强度降低时。[36] 第一种机制由拉比分裂能（UPB 与 LPB 之间的最小能量间隔）降低所致，并与激子跃迁振子强度的平方根成正比。[37] 在此，有机材料吸收的瞬态漂白会使拉比分裂降低，从而导致 LPB 能量蓝移。第二种机制源于泵浦电子跃迁时腔体折射率的有效变化。在此，通过强光泵浦耗尽基态，可以降低材料在波长长于电子跃迁波长时的有效折射率。这一效应会缩短腔的有效光程，并使 LPB（其能量低于强耦合激子吸收跃迁）发生蓝移。

在本工作中，我们制备了有机半导体微腔，其中包含彼此分离且相互不作用的强耦合分子材料和失谐分子材料。我们选择失谐材料联萘基聚芴（BN-PFO），使其激子跃迁能量高于强耦合材料的相应能量。随后，我们使用超短激光脉冲对该失谐材料进行泵浦，使其基态发生部分漂白；这一效应缩短了腔的光程长度，并在亚皮秒时间尺度上使 LPB 产生最高达 8 meV 的完全可逆能量蓝移。我们通过传输矩阵反射率（TMR）建模表明，BN-PFO 在 LPB 所处光谱区域显现出的激发态吸收，会伴随折射率降低，从而进一步增大蓝移。我们的方法与 Wei 等人在文献 [31]，中所述的方法有很大不同；在后者中，通过对腔进行光泵浦，形成了激子-光子耦合强度降低的蓝移势垒区域。这些势垒区域能够束缚被俘获在势垒邻近强耦合区中的极化激元凝聚体。而在我们的方法中，我们形成蓝移的势垒区域，其中激子-光子耦合强度并未降低，腔的所有部分（包括势垒区域）仍处于强耦合区。我们认为，我们的方法具有潜在优势，因为它提供了一种使极化激元凝聚体能够在光学印制晶格的不同势阱位点之间移动的方法

。事实上，我们表明，腔能量景观可以在超快时间尺度上得到调控，并且能够在几皮秒内部分恢复，这有望实现新型极化激元逻辑器件和超快光开关的构建。然而，我们要强调的是，与文献 [31], 中所述的工作不同，我们并不产生极化激元凝聚体，而是关注可用于俘获凝聚体的束缚势的光物理学。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 分子材料和多层结构

制备了含有一层强耦合分子染料 BODIPY-Br 的微腔（化学结构见图1(a)）。这种材料（及其衍生物）已在有机微腔中得到广泛研究，这类光学腔能够发生极化激元凝聚[11,38,39]。将 BODIPY-Br 分散在聚苯乙烯（PS）基质中，以减少导致线宽展宽和光致发光（PL）猝灭的分子间相互作用。图1(b)展示了质量分数为10%的 BODIPY-Br 分散于 PS 中时的归一化吸收和光致发光光谱。其光学吸收峰位于530 纳米，线宽为24纳米（106 meV）（半峰全宽（FWHM））。采用405纳米连续波激光二极管激发的光致发光在548 纳米处有一个峰，并在约592纳米处出现肩峰，这被认为是振动复制峰和分子聚集体发射共同作用的结果。[40,41]

将共轭聚合物 BN-PFO 放入同一个微腔中，但由于其激子峰与腔模共振之间存在较大的能量失谐，因此未与腔模共振。BN-PFO 共聚物由 2,7-(9,9-二正辛基芴)和少量（9.8 Mol%）6,6’-(2,2’-正辛氧基-1,1’-联萘)重复单元随机混合而成（化学结构见图 1(a)）。图 1(c)展示了 BN-PFO 的吸收光谱和光致发光（同样是在 405纳米连续波激发后产生）光谱。可以看出，其吸收光谱较宽（半高全宽为 68 纳米），峰值位于 375 纳米。光致发光光谱的特征是在 421 纳米处出现电子跃迁，并伴有位于 446 和 470 纳米处的振动复制峰。BN-PFO 具有很高的光稳定性，并已被证明能够实现准连续波激射。[42,43] 需要注意的是，BN-PFO 的吸收位于比 BODIPY-Br 更短的波长处；然而，它与 LPB 的距离足够近，因此在光激发 BN-PFO 时，预计 LPB 的局部折射率会发生变化。显然，如果 BN-PFO 与 LPB 之间的光谱间隔

显著增大，那么由 BN-PFO 瞬态漂白引起的 LPB 折射率变化就会减小。

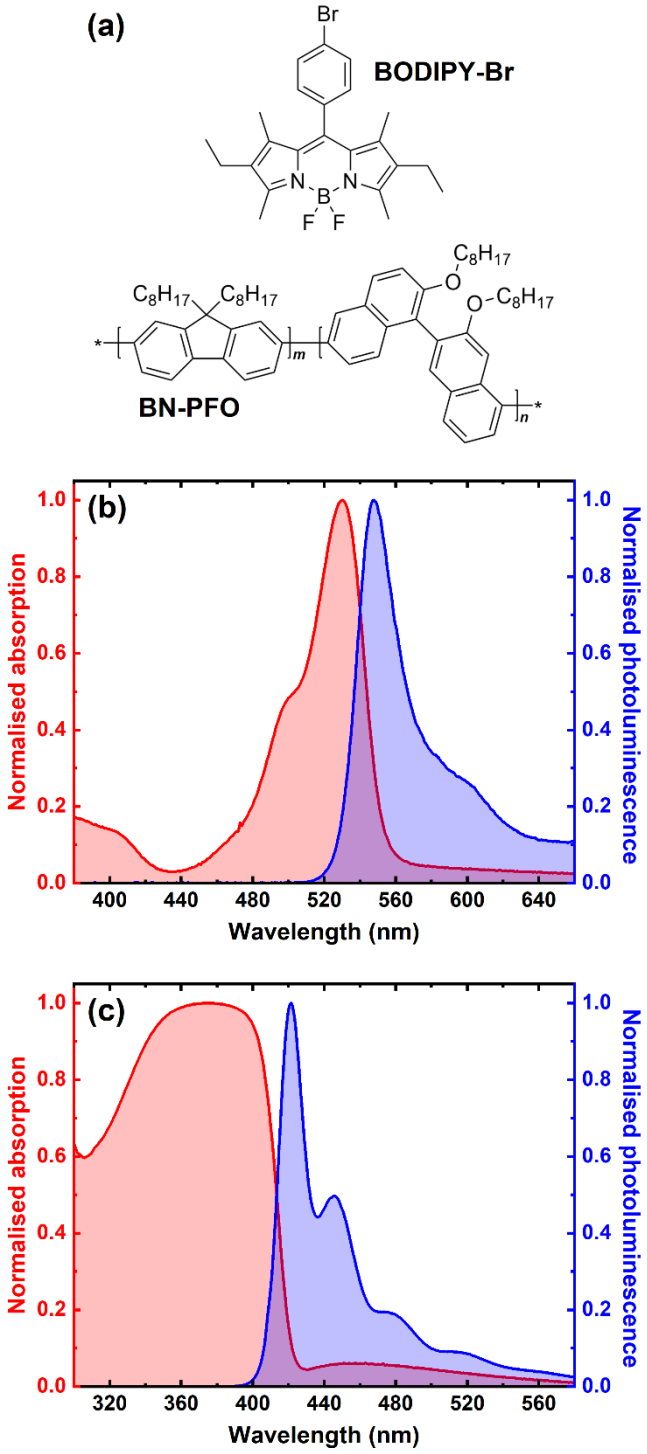


图1. BODIPY-Br和BN-PFO薄膜的表征。(a)部分显示了BODIPY-Br（上）和BN-PFO（下）的分子结构。本文使用的BN-PFO中，$^{n}_{(n+m)}$ = 9.8%，其中$m$ 和$n$ 分别表示PFO和BN单元的相对数量。(b)和(c)部分显示了归一化吸收

BODIPY-Br 和 BN-PFO 的光谱分别为（红色）和光致发光（蓝色）。在 (c) 部分，PL 数据中的激光散射信号已在后处理中去除。请注意，BN-PFO 吸收光谱在较长波长处明显呈现出较弱但相对宽广的背景，这是由光学干涉效应造成的，而非直接电子跃迁产生的。

置于微腔中时，BODIPY-Br 和 BN-PFO 由一层惰性的、厚度为 60 nm 的聚乙烯醇（PVA）间隔层隔开。该间隔层的作用是防止 BN-PFO 与 BODIPY-Br 之间发生直接电子相互作用（例如形成电荷转移态）或偶极-偶极能量转移。我们确信此处不存在这类相互作用过程，因为 PVA 势垒层的厚度远大于分子染料与基于PFO的聚合物之间典型的福斯特转移半径（约 5 nm[44]）。

由于材料的溶解度不同，可以通过溶液加工制备此类多层薄膜。这里，BODIPY-Br（分散于聚苯乙烯中）和 BN-PFO 仅溶于甲苯等常见有机溶剂，而 PVA 仅溶于水性（极性）溶剂。因此，可以将 PVA 旋涂在 BODIPY-Br 薄膜上而不使其溶解，随后再将 BN-PFO 旋涂在 PVA 上，从而形成稳定且界限清晰的多层结构。

我们首先讨论微腔外多层薄膜的光学性质。此处，多层结构为 BODIPY-Br / PVA / BN-PFO，各层厚度分别为 285 nm / 60 nm / 170 nm（示意图见图2(a)）。这些厚度是根据 TMR模型选定的；该模型表明，将 BODIPY-Br 置于微腔中时会发生强耦合，且正入射时 LPB 位于约 570 nm 处——这一波长正是 BODIPY-Br 发生极化激元凝聚的波长附近。

多层结构的吸收和光致发光光谱如图2(b)所示。可以看出，其吸收可描述为 BODIPY-Br 和 BN-PFO 吸收的叠加。我们发现，尽管 BODIPY-Br 在 405纳米 处的光密度较低，但在该波长激发后仍会发出显著的光致发光。事实上，对照测量（见补充信息中的图 S1）表明，在相近条件下激发时，多层薄膜中 BODIPY-Br 发出的光致发光强度实际上高于纯 BODIPY-Br 薄膜。这可能是因为 BN-PFO 发出的光致发光被 BODIPY-Br 再吸收，随后又重新发射。这一点也得到证实

与纯 BN-PFO 薄膜相比，多层薄膜中 BN-PFO 光致发光的强度相对较低。

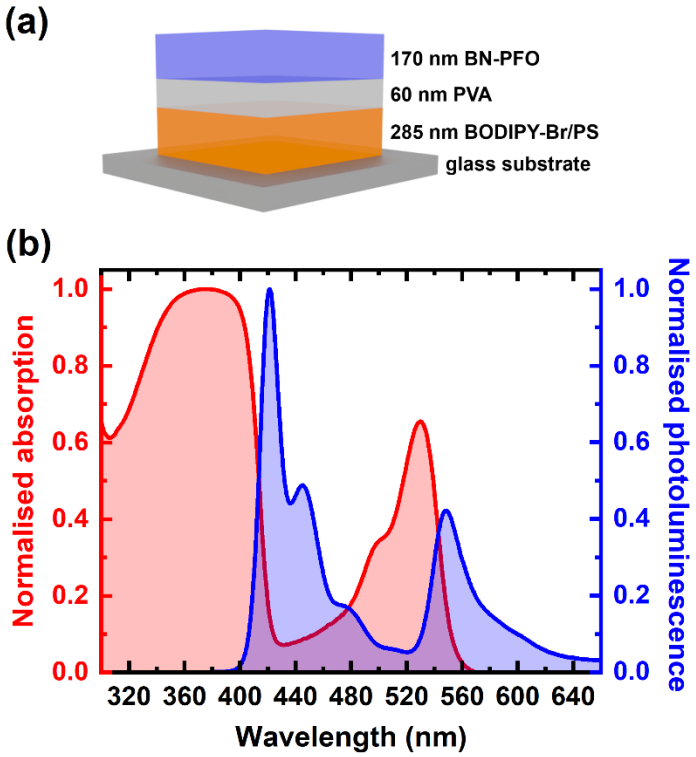


图2. 多层薄膜。部分 (a) 展示了 BODIPY-Br / PVA / BN-PFO 薄膜的示意图。部分 (b) 展示了其归一化吸收和光致发光 (PL) 光谱（通过玻璃基底以 405纳米 激发后测得），其中光致发光的测量方式为 从背面测量（即同样通过基底测量）。两种光谱均为 BN-PFO 和 BODIPY-Br 单层薄膜光谱的叠加。

## 2.2 多层微腔的设计与制备

我们使用TMR模型设计了一种微腔，其结构是在上述多层薄膜两侧各放置一个分布式布拉格反射镜（DBR）。腔体结构示意图见图3(a)。其中，底部DBR由10对$SiO_2$/$Nb_2O_5$组成，顶部DBR由8对$SiO_2$/$TiO_2$, 组成，两面镜子的反射率中心波长均为560纳米。通过在腔区两侧分别放置8对和10对DBR镜，可以构造出一个腔体，其中一面镜子的反射率较低，光因此更容易耦合进出腔体。作为模型的输入，我们通过将BODIPY-Br的吸收光谱拟合为一系列洛伦兹函数，计算了其复折射率的实部（n）和虚部（k）；其中使用的背景折射率近似于聚苯乙烯基质的平均折射率（n = 1.59）。而BN-PFO的n和k值则通过对其吸收光谱应用克拉默斯-克罗尼希关系计算得到，其中n =

1.8用作背景折射率。该值是通过将TMR模型拟合到含有BN-PFO、并置于两面半透明银镜之间的弱耦合腔中的光子色散而提取的。

TMR模型表明，在外部观察角为41o时，BODIPY-Br会与腔模发生强耦合，拉比劈裂为103 meV；此时，BODIPY-Br吸收峰与腔光子模的能量简并。模型还预测，BN-PFO由于线宽较宽且与腔光子模存在较大的正失谐，因此仍会保持未耦合状态。图3(b)绘出了模型预测的角度依赖腔反射率 如预期，TMR模型还表明，BN-PFO层消光系数的任何变化（降低）都应导致其在波长> 375 nm处的折射率降低（见补充信息中的图S3），从而使腔模，进而使LPB发生蓝移。

为检验这一概念，我们制作了图3(a)所示的微腔（详细制作说明见方法）。我们使用测角仪系统记录了腔的角度依赖白光反射率，如图3(c)所示。这里，我们将实验数据（以色彩图表示）与 TMR模型预测的极化激元模能量（图3(b)，以黑色叉号表示）叠加。该模型与数据高度吻合，并表明 UPB 与 LPB 之间的拉比劈裂为 103 meV。将其与 BODIPY-Br 激子线宽（半高全宽为 106 meV）和腔光子线宽（半高全宽为 3.2 meV）进行比较，可知该腔完全处于 Savona 等人提出的判据所定义的强耦合区内 [45]。补充信息中的图 S2 展示了相同 TMR 数据和实验反射率数据的瀑布图。

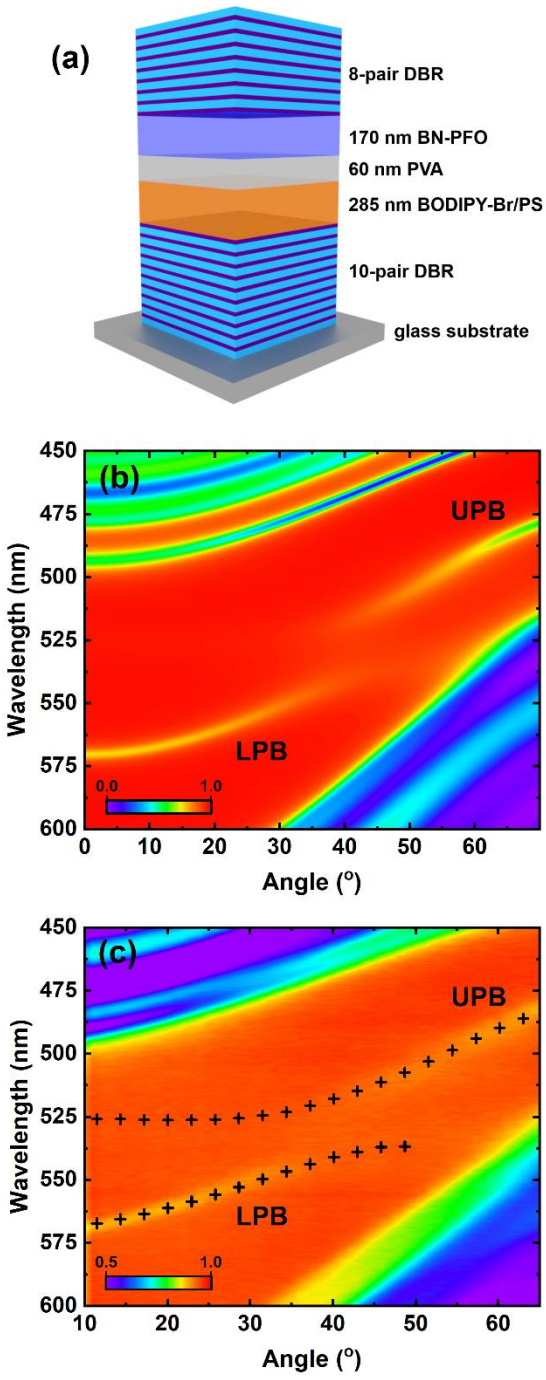


图3. BODIPY-Br / PVA / BN-PFO 多层膜腔。(a)部分展示了腔的示意图。(b)部分为腔反射率的TMR模拟，显示在41°角处出现了明显的劈裂。(c)部分展示了随角度变化测得的腔反射率光谱。图中叠加了TMR模型的结果（黑色十字），以供与实验数据比较。在(b)和(c)部分中，我们分别通过标签UPB和LPB标出上、下极化激元分支。

## 2.3 泵浦-探测光谱

为探究实际中是否能够观测到 LPB 可测量的蓝移，我们已经

对微腔和多层对照薄膜均进行了超快泵浦探测光谱测量。由于对照薄膜在光学频率下的透射率相对较高，因此瞬态测量采用透射配置。然而，微腔的分布式布拉格反射镜反射率很高，导致其光学透射率较低，因此采用反射配置测量腔结构。因此，所有薄膜测量均以透射探测信号的相对变化量 $\frac{\Delta T}{T}$ 表示，而微腔测量则以反射探测信号的相对变化量 $\frac{\Delta R}{R}$ 表示。不过，我们可以将其概括写为

$$\frac{\Delta X}{X}(t) = \frac{X_{ON}(t) - X_{OFF}}{X_{OFF}} \quad (1)$$

其中，$X_{ON}(t)$ 和 $X_{OFF}$ 分别表示有无光泵浦时的反射（R）或透射（T）探测信号，t 为泵浦-探测延迟。对于这两种测量，均使用 1 kHz 的 100 飞秒脉冲从样品“顶侧”（即不穿过玻璃基底）以 400 纳米泵浦，并使用 2 kHz、经时间延迟的宽带白光脉冲进行探测。更多细节请参阅“方法”；补充信息中的图 S4 展示了一个探测光谱示例。

2.3.1 多层薄膜瞬态透射的测量

本节讨论对多层结构及其各个组成部分进行的瞬态测量。具体而言，我们比较了 285 纳米 BODIPY-Br 薄膜、170 纳米 BN-PFO 薄膜，以及 BODIPY-Br / PVA / BN-PFO 多层膜，其中各层厚度分别为 285 纳米 / 60 纳米 / 170 纳米。这三种结构均以 400 纳米光激发，泵浦通量相对较高，为 35 μJ/cm$^2$。$\frac{\Delta T}{T}$ 光谱记录为时间延迟在 -0.5 ps 至 290 ps 范围内的函数。此处，负延迟表示探测脉冲先于泵浦到达，而正延迟表示探测脉冲晚于泵浦到达。

图 4(a)绘制了三种对照薄膜在延迟 250 fs 时，$\frac{\Delta T}{T}$ 光谱随波长的变化。对于所有薄膜，此延迟对应于$\frac{\Delta T}{T}$ 信号达到最大值或接近最大值的时刻。我们首先考察 BN-PFO 的瞬态透射（图中的蓝线）。可以看到，在 420 - 510 纳米的波长范围内，$\frac{\Delta T}{T}$ 为正，在 445 纳米处出现一个峰，在 467 纳米处出现一个肩峰。这与 446 纳米处的峰非常接近

以及图 1(c)所示光致发光光谱中 470 纳米处观察到的肩峰。因此，我们得出结论，在此波长范围内，瞬态信号主要由 BN-PFO 的受激发射（SE）主导。在波长长于 510 纳米时，$\frac{\Delta T}{T}$ 逐渐变为负值，这一结果与单线态激子[46,47] 或链间带电态引起的激发态吸收（ESA）一致。[48] Xu 等人 对类似材料 PFO 在更宽光谱范围内进行的类似测量 报告称，该激发态吸收信号随波长增加至 800 纳米，随后在> 850 纳米[49]处开始减小。

BODIPY-Br $\frac{\Delta T}{T}$ 光谱以橙色线条表示。在此，540 纳米处观察到一个正峰，可能是基态漂白（GSB）与受激发射（SE）的叠加：前者对应于 530 纳米处吸收光谱的峰，后者对应于 548 纳米处光致发光光谱的峰。与 BN-PFO 相比，BODIPY-Br $\frac{\Delta T}{T}$ 信号的幅度相对较小，这与 BN-PFO 在泵浦波长（400 纳米）处具有大得多的吸收系数相符。此外，在 440 纳米附近还可观察到一个较小的负信号；此前在类似的 BODIPY 衍生物中，这一信号被归因于三重态导致的激发态吸收[50–52]。

多层结构的$\frac{\Delta T}{T}$ 光谱以紫色线条绘出。正如预期，这与 BN-PFO 的瞬态透射高度吻合，不过在波长长于 530 纳米时，光谱之间仍存在细微差异。这些差异的来源尚未完全明了。值得注意的是，多层结构光谱中未见由 BODIPY 的基态漂白和受激发射产生的光谱特征。这是因为 BODIPY-Br 在 400 纳米处的光密度较低，在该波长下进行光激发只能产生少量激发态 BODIPY-Br 分子。

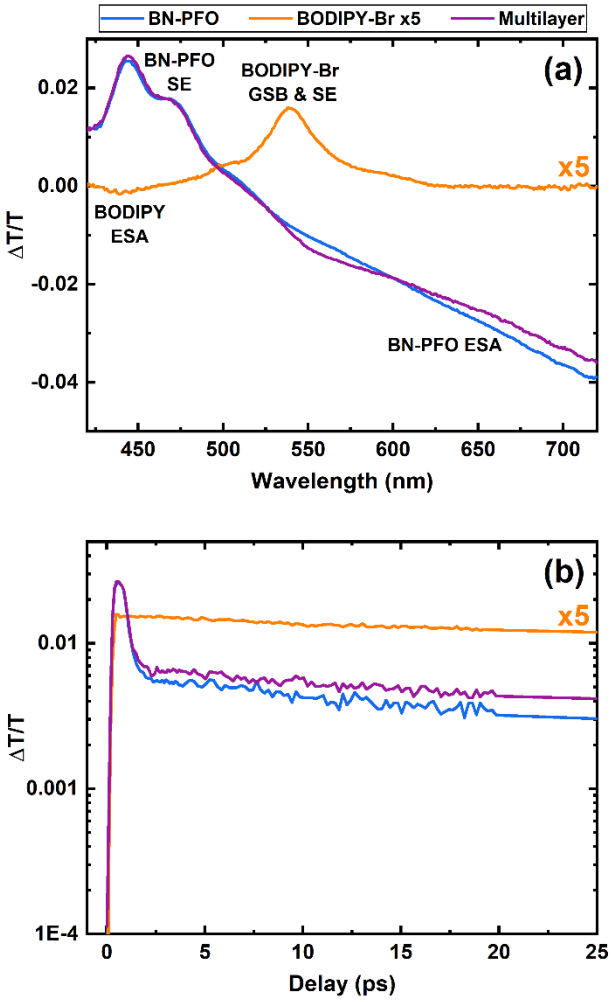


图4. BN-PFO和BODIPY薄膜的瞬态吸收测量。部分 (a) 显示了泵浦通量为 35 μJ/cm$^2$, 时 BN-PFO（蓝色）、BODIPY-Br（橙色）和多层结构（紫色）薄膜的差分透射光谱 $\frac{\Delta T}{T}$；为便于观察，BODIPY-Br 光谱放大了 5 倍。所有光谱中，泵浦脉冲和探测脉冲之间的延迟时间均为 250 飞秒。在这一延迟时间下，$\frac{\Delta T}{T}$ 光谱中的峰（BN-PFO 和多层薄膜中为 445 纳米，BODIPY-Br 薄膜中为 540 纳米）达到或接近最大值。部分 (b) 显示了 BN-PFO 和多层薄膜中 445 纳米处（对应 BN-PFO 的受激发射峰），以及 BODIPY-Br 薄膜中 540 纳米处（由基态漂白（主吸收峰位于 530 纳米）和受激发射（主要光致发光峰位于 548 纳米）共同产生）的$\frac{\Delta T}{T}$ 信号随时间的变化。为便于观察，BODIPY-Br 数据同样放大了 5 倍。标签 GSB、SE 和 ESA 分别表示基态漂白、受激发射和激发态吸收。

图4(b)绘出了在 BN-PFO 和多层薄膜中于 445 纳米处测得的$\frac{\Delta T}{T}$ 信号强度，以及在 BODIPY-Br 薄膜中于 540 纳米处测得的信号强度随延迟时间（最长达 25 ps ）的变化。对于所有薄膜，$\frac{\Delta T}{T}$ 信号均瞬间（在我们的时间

分辨率），之后信号衰减。对于 BN-PFO 和多层薄膜，我们观察到信号衰减中有一个非常快速的初始分量，寿命约为 290 飞秒，我们将其归因于高效的激子-激子湮灭[46,47]。如下文所述，这种超快的上升和衰减动力学反映在强耦合微腔中 LPB 能量的快速变化上。

为完整起见，我们在补充信息的图 S5.1 中展示了与图4所示数据相当的数据，激发通量较低，为 7 μJ/cm$^2$ 。在这里，我们发现所有薄膜的瞬态光谱与图 4(a) 相当，但振幅如预期更低。然而，由于激子密度显著降低，在此激发通量下，BN-PFO 和多层薄膜动力学中观察到的快速初始衰减（图 4(b)）并不明显。在补充信息的图 S5.2 中，我们绘制了两种激发通量下所有薄膜的归一化动力学，延迟时间最长为 290 ps。我们发现，BN-PFO 和多层薄膜的$\frac{\Delta T}{T}$ 信号在较长延迟时间后变为负值。这可能是 BN-PFO 的受激发射与寿命更长的激发态吸收信号叠加所致。我们将在补充信息中更详细地讨论这一效应。

2.3.2 微腔瞬态反射率的测量

在明确了多层薄膜及其组成材料的基本光物理学特性后，我们现在讨论对微腔进行的瞬态反射率测量。我们的目标是确定通过在 400 纳米处泵浦 BN-PFO，能否使 LPB 产生瞬时蓝移。本文所呈现的数据中，探测光以相对于腔体法线 10o 的角度测量反射率，泵浦光束与探测光几乎共线。我们还在更大的角度下进行了测量，发现其现象学特征总体相似。

图 5(a) 绘出了含有多层薄膜的微腔在一系列泵浦通量下，随波长变化的瞬态反射率（$\frac{\Delta R}{R}$）。这里，我们考虑了泵浦光束透过顶部 DBR 的有限透射率；所列的每个通量均为计算得到的微腔内泵浦光束通量，从而可以直接与图 4、S4 和 S5 所示数据进行比较。图 5(a) 中的数据对应于 LPB 光谱区域（568 nm）附近的最大 $\frac{\Delta R}{R}$ 信号（由于微腔内的光子俘获效应，该信号在 750 - 800 fs 的延迟时间处检测到）。在每个通量下，瞬态反射率信号均呈导数线形，在 < 566nm 波长处为负，在 > 568 nm 波长处为正。这种导数线形源于 LPB 的蓝移，

该蓝移由光泵浦引起；具体而言，在 LPB 蓝移至的波长处，反射率降低（$\frac{\Delta R}{R}$ 为负），而在泵浦前 LPB 峰值所在的波长处，反射率升高（$\frac{\Delta R}{R}$ 为正）。

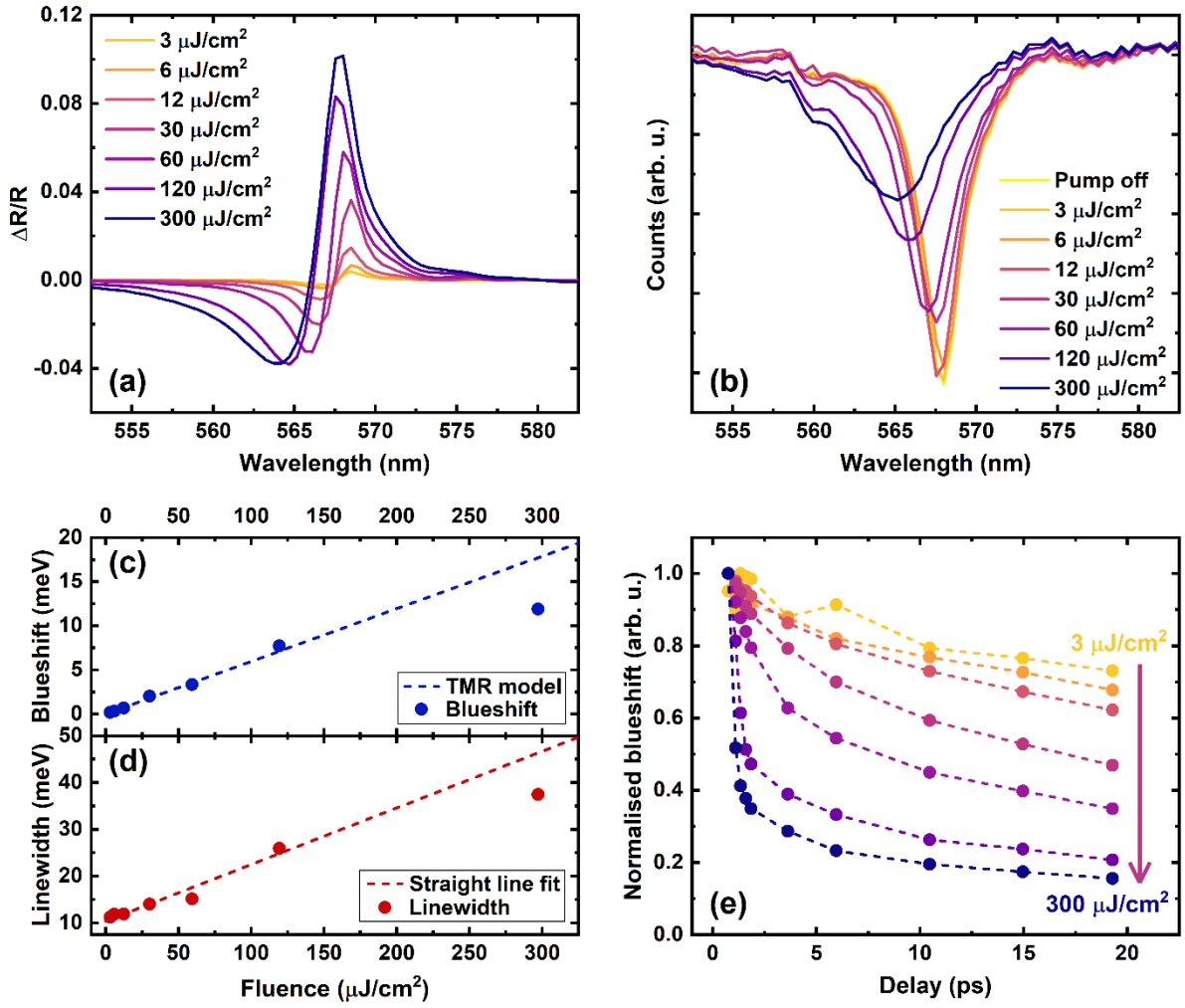


图 5. 在相对于腔体法线 10° 的角度下，对 BODIPY-Br / PVA / BN-PFO 微腔进行的瞬态反射率测量。(a) 部分显示了在泵浦-探测延迟为 750–800 飞秒时、不同激发通量下的差分反射率，$\frac{\Delta R}{R}$。该导数线形是模式蓝移的特征——在此情况下为 LPB。(b) 部分显示了在泵浦-探测延迟为 750–800 飞秒时、不同通量下的反射探测光（经过基线扣除），表明随着激发通量增加，LPB 确实发生了蓝移。(c) 部分显示了测得的蓝移随泵浦通量的变化（圆圈）以及 TMR模型（虚线），表明在最高通量下出现了退化的迹象。(d) 部分显示了 LPB 线宽随泵浦通量的变化（圆圈），并以前六个数据点（即不包括最高通量数据点）进行直线拟合作为视觉参考；在最高泵浦通量下同样明显出现了退化。(c) 和 (d) 部分中的实验数据通过对 (b) 部分所示的 LPB 进行洛伦兹拟合得到。(e) 部分显示了初始光泵浦后，蓝移随时间向其未受扰动水平弛豫的过程。(a) 部分中的图例同样适用于 (e) 部分。

事实上，我们可以直接从在泵浦-探测延迟为 750 - 800 飞秒时、不同泵浦通量下记录的延迟依赖反射探测信号 $R_{ON}(t) = R_{OFF}(1+\frac{\Delta R}{R}(t))$ 中观察到 LPB 的蓝移。这如图5(b)所示。该图还显示了无泵浦时记录的探测信号。（注意，为了之后对 LPB 拟合洛伦兹函数，该数据经过了基线扣除校正。）从图5(b)可以看出，在没有泵浦时，反射探测光束在 568 nm 处出现对应于 LPB 的负向凹陷。然而，当存在泵浦时，由于 BN-PFO 的折射率降低，LPB 发生蓝移，进而导致有效腔程减小。显然，这种蓝移还伴随着 LPB 的展宽。

为量化蓝移和线宽展宽幅度随通量的变化，我们对图5(b)中的数据拟合了洛伦兹函数，拟合参数分别如图5(c)和(d)所示。从图5(c)可以看出，当泵浦通量为 ≤ 120 μJ/cm$^2$ 时，LPB 蓝移幅度与泵浦通量呈线性关系。通量更高时，蓝移以次线性方式增加；当腔内通量为 300 μJ/cm$^2$ 时，最大蓝移达到 12 meV（3.1 nm）。我们使用TMR模型（图中的虚线），在假设 BN-PFO 的消光系数降低幅度与泵浦通量成正比的前提下，预测蓝移随通量增加的变化趋势。该模型与低通量下的实验数据高度吻合，但当泵浦通量为 300 μJ/cm$^2$ 时，观测到的蓝移（12 meV）小于预期。我们认为，这一现象是 BN-PFO 发生不可逆光降解所致，光降解使其振子强度永久降低；重复泵浦-探测扫描中发现 $\frac{\Delta R}{R}$ 信号减弱，也支持这一结论。较低通量下未观察到此类退化。因此，我们得出结论：在不会造成明显光降解的情况下，可产生最高达 8 meV、完全可逆的蓝移。

图5(d)绘出了LPB线宽随泵浦通量的变化。可以看出，随着泵浦通量增加，LPB线宽变宽（其原因将在下文讨论），从11 meV（无泵浦）增至37 meV（腔内泵浦通量为300 μJ/cm$^2$ ）。同样，这一趋势在线性范围内持续至通量达到120 μJ/cm$^2$, ，而在泵浦通量为300 μJ/cm$^2$时则出现偏离线性的情况。图中使用直线拟合突显了这一效应，该拟合应用于除最后一个数据点外的所有数据点。我们再次将通量为300 μJ/cm$^2$ 时出现的非线性偏离归因于BN-PFO发生了不可逆光降解。

图5(e)绘出了不同泵浦通量下LPB归一化蓝移随延迟时间的变化。此类瞬态曲线同样是通过根据$\frac{\Delta R}{R}$信号和无泵浦时的探测光重建腔反射率（$R_{ON}(t)$）得到的（$R_{OFF}$）。我们指出，文献[53]报道了与此处所用方法类似的方法。通过这一流程，我们可以提取LPB峰值波长，从而追踪泵浦脉冲之后蓝移随时间的变化。可以看出，随着泵浦通量增加，蓝移的弛豫逐渐加快。此外，我们发现，在所研究的时间延迟范围内，LPB并未完全恢复到其初始位置。相反，在泵浦通量为120 μJ/cm$^2$, 时，蓝移在不到1 ps内“关闭”了50%以上；我们将这一效应归因于BN-PFO中的非线性激子-激子湮灭效应，该效应会迅速调制其折射率。关于衰减时间尺度的定量讨论，见《补充信息》第6节。蓝移“开启”时间也体现出这种超快动力学，约为750 fs。由于BN-PFO和多层薄膜中的$\frac{\Delta T}{T}$信号上升时间实际上是瞬时的（即达到我们的实验分辨率极限），腔中的上升时间由腔品质因数（Q ~ 2600）决定。

接下来，我们讨论 LPB 线宽随泵浦通量变化而出现展宽的原因。我们认为，这一效应源于 BN-PFO 的激发态吸收跃迁（ESA）。事实上，图 4(a) 表明，在与 LPB 对应的光谱区域附近，BN-PFO 的 ESA 相当显著。这种吸收显然会成为腔内的一种损耗机制，导致腔的 Q 因子降低、LPB 线宽增大。我们在 TMR 模型中加入一个峰值位于 720 nm、半高全宽为 600 meV 的洛伦兹吸收体，从而对这一效应进行半定量描述。通过将 BN-PFO 的相对振子强度降低 12%（即降至未受扰动水平的 88%），并调整表示 BN-PFO 激发态吸收的洛伦兹函数的幅度，我们得以重现实验中观测到的 LPB 线宽蓝移 8 meV 和展宽至 2.1 倍的现象。值得注意的是，在模型中不加入激发态吸收时，在有效泵浦通量为 120 μJ/cm$^2$ 时，LPB 的蓝移最大仅为 3 meV。这实际上表明，观测到的蓝移大部分源于激发态吸收跃迁的存在；该跃迁降低了 LPB 波长附近 BN-PFO 的折射率，而非源于 BN-PFO 基态的直接漂白。此模拟见补充信息第 7 节，并在其中进行了讨论。

显然，与这种激发态吸收相关的光学损耗很可能会淬灭光学增益，并可能抑制极化激元凝聚。我们认为，这未必构成问题，因为此处探讨的效应或可用于写入能够限制凝聚体的“势垒”，而不是界定实际发生凝聚的区域（也就是说，凝聚体局域化的区域与损耗增大的势垒区域在物理上彼此分离）。

最后，我们探讨了与激发态吸收（ESA）相关的光学损耗是否足以使腔进入弱耦合区。正如补充信息第7节所示，我们对腔反射率进行的TMR模拟表明，即使在采用最高激发通量时，腔仍保持强耦合。事实上，我们的模型表明，拉比分裂能应随激发通量增加而增大。这是因为光泵浦腔体的光程长度缩短，会使BODIPY-Br跃迁的单位长度有效振子强度增加，从而增大拉比分裂能（另请参见文献中给出的拉比分裂能关于光程长度的解析表达式 [54]）。不过，值得进一步探讨的是，能否通过设计一种微腔结构来降低ESA损耗，使LPB位于约500 nm处；在这一波长下，BN-PFO的ESA显著降低（见图4），不过，这种改动可能会减小蓝移幅度。

## 3. 结论

我们制备了含有分子染料 BODIPY-Br 的多层强耦合有机半导体腔体，并在其中调控下极化激元支的能量（蓝移）。这一效应是通过选择性漂白置于腔内、与共振失谐的吸收体（BN-PFO）实现的；这会降低其折射率并缩短腔的光程长度。BN-PFO 在约 720 nm 处存在较宽的激发态吸收，这也会进一步显著降低折射率，从而产生蓝移。我们表明，蓝移幅度直接取决于激发通量，其效应持续时间的倒数也同样如此。事实上，我们证明，当腔以 120 μJ/cm$^2$ 的通量受到泵浦时，可在 750 fs 内产生 LPB 底部 8 meV 的完全可逆蓝移。蓝移衰减也很快，不到 1 ps 即达到最大值的 50%。值得注意的是，蓝移还伴随着 LPB 显著展宽（增至两倍），这源于激发态吸收

与共振失谐的 BN-PFO 吸收层。提高泵浦通量可实现高达 12 meV 的更大蓝移；然而，这会导致 BN-PFO 发生不可逆光降解。不过，预计 BN-PFO 的这种光降解不会影响 BODIPY-Br，也不会削弱其发生极化激元凝聚和激光发射的能力。

本研究中观察到的蓝移显著大于强耦合 BODIPY-Br 光学腔在凝聚阈值处观察到的蓝移，后者通常仅为 3–5 meV。[11,38,39] 我们认为，这种较大的蓝移效应可用于在微腔中构建能量势垒，以限制或引导极化激元凝聚体的流动。此类限制效应也可用于构建动态极化激元晶格，进而制备极化激元模拟器件、极化激元波导和路由器。[34,35]

方法

BN-PFO的合成：BN-PFO是一种共轭聚芴类共聚物，其2,7-(9,9’-二正辛基芴)和(2,2’-正辛氧基-1,1’-联萘)-6,6’二基重复单元随机分布（作为少数组分的6,6’-(2,2’-正辛氧基-1,1’-联萘)重复单元的摩尔含量：9.8 Mol%；$M_n$：68,300；$M_w$：131,000）。该共聚物以二溴化物形式的芴和联萘单体为原料，按照文献[42]报道的方法，通过镍(0)介导的山本型均偶联反应合成。

薄膜制备：将 BN-PFO 溶于甲苯中，浓度为 30 mg/mL；将 BODIPY-Br 按质量分数 10% 溶于聚苯乙烯（PS，Sigma-Aldrich，分子量 ~192,000）的甲苯溶液中，该溶液浓度为 35 mg/mL。将各溶液分别旋涂于石英镀层玻璃基底上，制备薄膜。使用配备氙灯的 Horiba Fluoromax 4 荧光计测量各薄膜的吸收。使用 Bruker DektakXT 轮廓仪测定各薄膜的厚度。多层薄膜的制备方法如下：先将 BODIPY-Br/PS 溶液旋涂于石英镀层玻璃基底上，随后旋涂浓度为 15 mg/mL 的聚乙烯醇（PVA）去离子水溶液，最后旋涂 BN-PFO 溶液。

腔体制备：Helia Photonics Ltd 采用离子辅助电子束蒸发（$Nb_2O_5$）和热蒸发（$SiO_2$）相结合的方法，在石英镀层玻璃基底上制备了由10对$SiO_2/Nb_2O_5$ 组成的分布式布拉格反射器。随后，按照上述方法在该反射镜上旋涂多层有机薄膜，再使用Angstrom电子束沉积系统在其上蒸发沉积由8对$SiO_2/TiO_2$ 组成的顶部分布式布拉格反射器。此处，沉积腔内装有两个

Telemark 25 cc电子束源，配备装有$SiO_2$ 或$TiO_2$, 的高强度石墨坩埚，层的沉积速率为2 $Å s^{-1}$ ，本底压力为$4x10^{-6}$ mbar。

稳态光学表征：使用 Ocean Optics Deuterium-Tungsten 378 灯（DH-2000-BAL）进行腔的角度依赖白光反射率测量。该灯通过光纤耦合至电动测角仪装置的激发臂。反射光由收集臂上的光纤收集，并传输至 Andor Shamrock SR-303i-A 三光栅 CCD 光谱仪。相同装置也用于测量薄膜的光致发光光谱。在这种情况下，使用 405纳米 Thorlabs 二极管激光器，通过相对于激发臂和收集臂处于离面方向的第三臂聚焦至样品。瞬态吸收和反射率测量：使用一台再生放大的钛蓝宝石激光器产生透射和反射配置下的泵浦光束和探测光束。该激光器以 2 kHz 的重复频率发射波长为 800 纳米、脉宽为 100 飞秒的脉冲。将基频光（800 纳米）聚焦至蓝宝石晶体上，产生宽带白光探测光束。通过在 β-硼酸钡晶体中对 800 纳米光束进行二次谐波产生，得到 400 纳米泵浦光束，随后使其通过延迟线和机械斩波器，将重复频率降至 1 kHz。这样便可进行泵浦-探测测量和仅探测测量。泵浦光束的直径（435 μm）设定为远大于探测光束的直径（100 μm），并使用 ThorLabs 相机确保泵浦光束激发了整个探测区域。

作者贡献

K.E.M. 对有机染料和薄膜进行了表征，并在 R.J. 和 K.G. 的协助下设计、制备和表征了光学腔，D.G.L. 提供指导。K.E.M. 和 M.G. 在 T.V. 和 G.C. 的指导下进行了瞬态吸收和反射率测量，并对结果进行了分析。T.J. 在 U.S. 的指导下合成了 BN-PFO。A.Z.、P.G.L. 和 D.G.L. 构思了本项目。所有作者均参与了稿件的撰写。

致谢

我们感谢英国工程与自然科学研究委员会通过“混合极化激元学”计划资助（EP/M025330/1）为本研究提供经费。K.E.M. 感谢英国工程与自然科学研究委员会授予博士生培训账户博士奖学金（EP/R513313/1），并感谢 Rank 奖基金通过“重返科研”资助为其前往米兰理工大学开展研究之旅提供经费。 T.V.、M.G. 和 K.E.M. 感谢

感谢Lucia Ganzer博士提供的有益讨论 s.

## 利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

## 参考文献

[1] H. Deng, G. Weihs, D. Snoke, J. Bloch, Y. Yamamoto，美国国家科学院院刊 2003, 100, 15318.[2] S. Christopoulos, G. H. von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J. F. Carlin, N. Grandjean, Phys Rev Lett 2007, 98, 126405.[3] G. Christmann, R. Butt{\'e}, E. Feltin, J. F. Carlin, N. Grandjean, Appl Phys Lett 2008, 93, 1. [4] A. Amo, J. Lefrère, S. Pigeon, C. Adrados, C. Ciuti, I. Carusotto, R. Houdré, E. Giacobino, A. Bramati, Nat Phys 2009, 5, 805. [5] E. Wertz, L. Ferrier, D. D. Solnyshkov, P. Senellart, D. Bajoni, A. Miard, A. Lemaître, G. Malpuech, J. Bloch, Appl Phys Lett 2009, 95, 051108. [6] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, L. S. Dang, Nature 2006, 443, 409.[7] K. G. Lagoudakis, M. Wouters, M. Richard, A. Baas, I. Carusotto, R. André, L. S. Dang, B. Deveaud-Plédran, Nat Phys 2008, 4, 706. [8] M. Slootsky, Y. Zhang, S. R. Forrest, Phys Rev B Condens Matter Mater Phys 2012, 86, 1. [9] J. D. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf, R. F. Mahrt, 自然·材料 2014, 13, 247. [10] K. S. Daskalakis, S. A. Maier, R. Murray, S. Kéna-Cohen, 自然·材料 2014, 13, 271. [11] T. Cookson, K. Georgiou, A. Zasedatelev, R. T. Grant, T. Virgili, M. Cavazzini, F. Galeotti, C. Clark, N. G. Berloff, D. G. Lidzey, P. G. Lagoudakis, Adv Opt Mater 2017, 5, 1700203. [12] D. Sannikov, T. Yagafarov, K. Georgiou, A. Zasedatelev, A. Baranikov, L. Gai, Z. Shen, D. Lidzey, P. Lagoudakis, Adv Opt Mater 2019, 7, 1. [13] S. Betzold, M. Dusel, O. Kyriienko, C. P. Dietrich, S. Klembt, J. Ohmer, U. Fischer, I. A. Shelykh, C. Schneider, S. Höfling, ACS Photonics 2020, 7, 384. [14] D. Ballarini, M. De Giorgi, E. Cancellieri, R. Houdré, E. Giacobino, R. Cingolani, A. Bramati, G. Gigli, D. Sanvitto, Nat Commun 2013, 4, 1778. [15] H. S. Nguyen, D. Vishnevsky, C. Sturm, D. Tanese, D. Solnyshkov, E. Galopin, A. Lemaître, I. Sagnes, A. Amo, G. Malpuech, J. Bloch, Phys Rev Lett 2013, 110, 236601. [16] F. Marsault, H. S. Nguyen, D. Tanese, A. Lemaître, E. Galopin, I. Sagnes, A. Amo, J. Bloch, Appl Phys Lett 2015, 107, 201115. [17] A. Dreismann, H. Ohadi, Y. Del Valle-Inclan Redondo, R. Balili, Y. G. Rubo, S. I. Tsintzos, G. Deligeorgis, Z. Hatzopoulos, P. G. Savvidis, J. J. Baumberg, 自然·材料 2016, 15, 1074. [18] A. V. Zasedatelev, A. V. Baranikov, D. Urbonas, F. Scafirimuto, U. Scherf, T. Stöferle, R. F. Mahrt, P. G. Lagoudakis, 自然·光子学 2019, 13, 378. [19] F. Chen, H. Li, H. Zhou, S. Luo, Z. Sun, Z. Ye, F. Sun, J. Wang, Y. Zheng, X. Chen, H. Xu, H. Xu, T. Byrnes, Z. Chen, J. Wu, Phys Rev Lett 2022, 129, 057402. [20] H. Deng, H. Haug, Y. Yamamoto, 现代物理评论 2010, 82, 1489. [21] A. S. Kuznetsov, K. Biermann, P. V. Santos, 物理评论研究 2019, 1, 1. [22] G. Lerario, D. Ballarini, A. Fieramosca, A. Cannavale, A. Genco, F. Mangione, S. Gambino, L. Dominici, M. De Giorgi, G. Gigli, D. Sanvitto, 光：科学与应用 2016, 6, e16212. [23] A. Kavokin, T. C. H. Liew, C. Schneider, P. G. Lagoudakis, S. Klembt, S. Hoefling, 自然

Reviews Physics 2022, 4, 435. [24] A. Amo, J. Bloch, C R Phys 2016, 17, 934.[25] M. Dusel, S. Betzold, O. A. Egorov, S. Klembt, J. Ohmer, U. Fischer, S. Höfling, Nat Commun 2020, 11, 1.[26] F. Scafirimuto, D. Urbonas, M. A. Becker, U. Scherf, R. F. Mahrt, T. Stöferle, Commun Phys 2021, 4, 39.[27] M. Obert, J. Renner, A. Forchel, G. Bacher, R. André, D. Le Si Dang, Appl Phys Lett 2004, 84, 1435.[28] A. M. Adawi, A. Cadby, L. G. Connolly, W. C. Hung, R. Dean, A. Tahraoui, A. M. Fox, A. G. Cullis, D. Sanvitto, M. S. Skolnick, D. G. Lidzey, Advanced Materials 2006, 18, 742. [29] D. Bajoni, P. Senellart, E. Wertz, I. Sagnes, A. Miard, A. Lemaître, J. Bloch, Phys Rev Lett 2008, 100, 1.[30] R. Jayaprakash, C. E. Whittaker, K. Georgiou, O. S. Game, K. E. McGhee, D. M. Coles, D. G. Lidzey, ACS Photonics 2020, 7, 2273. [31] M. Wei, W. Verstraelen, K. Orfanakis, A. Ruseckas, T. C. H. Liew, I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, H. Ohadi, Nat Commun 2022, 13, 7191.[32] R. Balili, V. Hartwell, D. Snoke, L. Pfeiffer, K. West, Science (1979) 2007, 316, 1007.[33] R. Balili, B. Nelsen, D. W. Snoke, L. Pfeiffer, K. West, Phys Rev B Condens Matter Mater Phys 2009, 79, 1.[34] G. Tosi, G. Christmann, N. G. Berloff, P. Tsotsis, T. Gao, Z. Hatzopoulos, P. G. Savvidis, J. J. Baumberg, Nat Phys 2012, 8, 190.[35] P. Cristofolini, A. Dreismann, G. Christmann, G. Franchetti, N. G. Berloff, P. Tsotsis, Z. Hatzopoulos, P. G. Savvidis, J. J. Baumberg, Phys Rev Lett 2013, 110, 186403. [36] T. Yagafarov, D. Sannikov, A. Zasedatelev, K. Georgiou, A. Baranikov, O. Kyriienko, I. Shelykh, L. Gai, Z. Shen, D. Lidzey, P. Lagoudakis, Commun Phys 2020, 3, 1.[37] Y. Kadoya, K. Kameda, M. Yamanishi, T. Nishikawa, T. Kannari, T. Ishihara, I. Ogura, Appl Phys Lett 1995, 281, 281.[38] A. Putintsev, A. Zasedatelev, K. E. McGhee, T. Cookson, K. Georgiou, D. Sannikov, D. G. Lidzey, P. G. Lagoudakis, Appl Phys Lett 2020, 117, 123302. [39] K. E. McGhee, A. Putintsev, R. Jayaprakash, K. Georgiou, M. E. O'Kane, R. C. Kilbride, E. J. Cassella, M. Cavazzini, D. A. Sannikov, P. G. Lagoudakis, D. G. Lidzey, Sci Rep 2021, 11, 20879. [40] R. T. Grant, P. Michetti, A. J. Musser, P. Gregoire, T. Virgili, E. Vella, M. Cavazzini, K. Georgiou, F. Galeotti, C. Clark, J. Clark, C. Silva, D. G. Lidzey, Adv Opt Mater 2016, 4, 1615. [41] A. J. Musser, S. K. Rajendran, K. Georgiou, L. Gai, R. T. Grant, Z. Shen, M. Cavazzini, A. Ruseckas, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, J. Clark, D. G. Lidzey, J Mater Chem C Mater 2017, 5, 8380.[42] T. Rabe, M. Hoping, D. Schneider, E. Becker, H. H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, B. S. Nehls, U. Scherf, T. Farrell, T. Riedl, Adv Funct Mater 2005, 15, 1188.[43] M. Lehnhardt, T. Riedl, U. Scherf, T. Rabe, W. Kowalsky, Org Electron 2011, 12, 1346.[44] T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, Advanced Materials 2000, 12, 58.[45] V. Savona, L. C. Andreani, P. Schwendimann, A. Quattropani, Solid State Commun 1995, 93, 733. [46] G. Cerullo, S. Stagira, M. Zavelani-Rossi, S. De Silvestri, T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, Chem Phys Lett 2001, 335, 27.[47] H. Marciniak, M. Teicher, U. Scherf, S. Trost, T. Riedl, M. Lehnhardt, T. Rabe, W. Kowalsky, S. Lochbrunner, Phys Rev B 2012, 85, 214204.[48] T. Virgili, D. Marinotto, C. Manzoni, G. Cerullo, G. Lanzani, Phys Rev Lett 2005, 94, 117402. [49] S. Xu, V. I. Klimov, B. Kraabel, H. Wang, D. W. McBranch, Phys Rev B 2001, 64, 193201. [50] R. P. Sabatini, T. M. McCormick, T. Lazarides, K. C. Wilson, R. Eisenberg, D. W. McCamant, J Phys Chem Lett 2011, 2, 223. [51] X.-F. Zhang, X. Yang, J Phys Chem B 2013, 117, 5533.

[52] J. Al Anshori, T. Slanina, E. Palao, P. Klán, 《光化学与光生物科学》 **2016**, *15*, 250.[53] K. Yamashita, U. Huynh, J. Richter, L. Eyre, F. Deschler, A. Rao, K. Goto, T. Nishimura, T. Yamao, S. Hotta, H. Yanagi, M. Nakayama, R. H. Friend, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 2182.[54] M. S. Skolnick, T. A. Fisher, D. M. Whittaker, 《半导体科学与技术》 **1998**, *13*, 645.