

染料掺杂聚合物薄膜中金纳米颗粒增强的随机激光

兰燕燕^{1,2}, 吕浩^{1,2*}, 赵秋玲^{1,2}, 王霞^{1,2*}

1. 青岛科技大学数理学院, 山东 青岛 266061
2. 山东省新型光电材料与技术工程实验室, 山东 青岛 266061

摘要 基于金属纳米结构而获得随机激光的增强, 其独特的性质及其潜在的应用价值具有重要的研究意义, 在表面增强荧光、光学开关器件、表面等离子激元激光等方面实现了较多应用。报道一种快捷有效的制备纳米颗粒的手段并基于该纳米颗粒结构分析了染料掺杂聚合物薄膜涂覆的随机激光现象和规律。利用离子溅射沉积和高温热处理在石英基底上制备了 Au 纳米颗粒, 改变溅射时间 Au 纳米颗粒的尺寸发生可控变化, 该方法便捷、工艺简单。研究采用 40, 80 和 120 s 三种不同的时间进行 Au 膜溅射并在 650 °C 下高温处理, 得到粒径尺寸不同的 Au 纳米颗粒, 随着溅射时间延长 Au 纳米颗粒的尺寸逐渐变大。通过涂覆有机荧光染料 DCJT 掺杂的 PMMA 聚合物薄膜构建光致激射系统, 利用纳秒脉冲激光对样品进行激发, 得到随机激光并研究其出射光强度和阈值的规律特征。40, 80 和 120 s 三种溅射时间下所得 Au 纳米颗粒的平均粒径尺寸分别为 230, 250 和 390 nm, 在 532 nm 激光激发下产生随机激光的阈值分别为 20.5, 17.5 和 12.5 $\mu\text{J} \cdot \text{pulse}^{-1}$ 。Au 纳米颗粒尺寸越大、粒子间距越小时, 光子散射的平均自由程越短, 光在金属颗粒之间可以多次有效散射, 从而显著提高散射效率, 产生较低阈值的激光发射; Au 纳米颗粒的吸收峰与染料的荧光峰恰好匹配时, 将会显著增强染料的荧光效应, 激发更多染料分子发生能级跃迁, 增加光子态密度, 获得峰值更高、阈值更低的激射现象; 泵浦光不破坏染料分子的情况下, 可以多次循环泵浦获得激光, 染料分子的发光效率随着多次激发略有降低, 有助于随机激光器件的研究开发。实验研究结果与理论分析相一致, 进一步明确了 Au 纳米颗粒对光子散射和等离子共振对光吸收增强的随机激光发射机理。该研究以 Au 纳米结构对光子的强散射效应为增益, 通过理论分析和实验测量获得随机激光, 为实现高效率、低阈值的随机激光研究提供了一种便捷的技术手段, 有望促进随机激光器件的开发和应用。

关键词 激射光谱; 荧光增强; 随机激光; 金纳米颗粒; 表面等离子激元

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3061-05

引言

金属纳米结构具有显著的纳米尺寸效应和优良的光学性能, 得到了越来越多研究人员的关注, 并被广泛用于电子、光学器件和纳米医学领域, 如制作新型纳米结构的催化剂、各类传感器、光诊断及靶向治疗等^[1-4]。当入射光的频率与金属纳米结构传导电子的整体振动频率相匹配时, 金属结构会对光子能量产生很强的吸收作用, 产生等离激元共振^[1], 由此可以获得基于金属纳米结构的随机激光增强^[5]。其独特的性质及其潜在的应用价值具有重要的研究意义, 如表面增

强荧光、光学开关器件、表面等离子激元激光等都已经实现较多应用^[5-7]。Wu^[7]等报道了不同的 Ag 纳米颗粒作为散射体实现随机激光的发射, 当纳米颗粒的等离激元共振峰与染料的荧光峰重叠时, 可获得显著的局域增强效应。改变散射体的结构单元和周期分布, 可以调节随机激光的出射方向、阈值等, 为随机激光器的研究提供了新的思路。Zhang 等^[8]以罗丹明 6G 为探测分子, 系统研究了颗粒尺寸、多聚体聚合程度以及激发光的偏振性质对表面增强荧光效应的影响。结果表明, Ag@SiO₂ 纳米复合衬底对吸附在其表面的罗丹明 6G 分子具有明显的荧光增强作用, 且增强效果受到颗粒粒径、团聚程度以及偏振性质变化的调控。

收稿日期: 2018-08-27, 修订日期: 2019-01-12

基金项目: 山东省青年教师成长计划, 山东重点研发计划项目(2018GGX101008), 国家自然科学基金项目(11874232), 青岛科技大学科研启动基金项目(010022936)资助

作者简介: 兰燕燕, 女, 1992年生, 青岛科技大学数理学院硕士研究生 e-mail: 597107373@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: phwangxia@163.com; lvhao@qust.edu.cn

金属表面的等离子体共振与染料的有效耦合是影响随机激光出射效率的关键^[9-10], 金属纳米结构制备过程的优化也是实现激光发射应用的核心问题。为实现等离子体随机激光的增强, 我们利用金属溅射沉积和高温热处理的方法获得金属纳米结构, 研究结构与光的相互作用。通过在金纳米颗粒上涂覆一层掺杂有机荧光染料的聚合物薄膜, 在脉冲光激发下产生等离子体增强低阈值随机激光现象, 并研究出射激光的性质与结构的依赖关系。

1 实验部分

实验用有机荧光染料为 DCJTB, 英文名称为 4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1, 1, 7, 7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4h-pyran(百灵威公司), 红色粉末状结构, 是常用的荧光染料之一, 可溶于二氯甲烷、异丙醇等有机染料。它的吸收峰在 511 nm, 采用 532 nm 光激发时, 荧光峰在 602 nm 处。

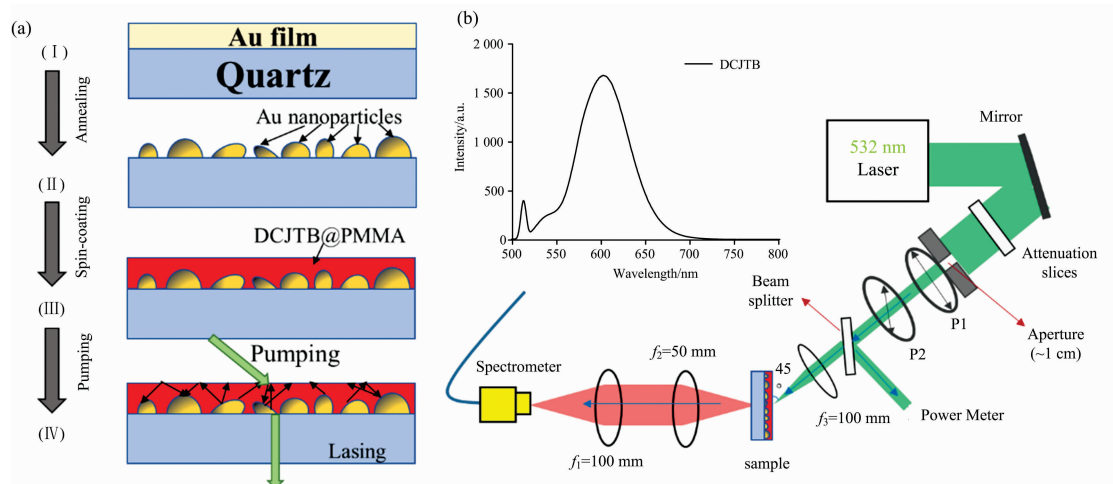


图 1 Au 纳米颗粒激光测量(a)流程图和(b)光路图; 插图 DCJTB 的荧光光谱

Fig. 1 (a) Process schematic of lasing measurement with Au nanoparticles; (b) Optical setup for lasing measurement; The illustration of (a) shows the fluorescence spectrum of DCJTB

1.2 激光测量

基于 Au 纳米颗粒的染料掺杂聚合物薄膜在泵浦光的激发下研究其激光现象和规律。如图 1(b)所示, 从 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器发出的 532 nm 光通过两个偏振片精细调节光的偏振和强度。五五分光镜将光束分成等光强两束, 反射光束用于实时测量光的能量, 透射光束经过汇聚后获得直径约 3 mm 的光斑, 以 45°角入射到表面激发样品。测量过程中采用 2 个透镜组合收集汇聚激光并通过光纤收集于光谱仪(Ocean Optics, USB4000)中获得激光光谱并进行表征分析。

2 结果与讨论

2.1 Au 纳米颗粒的表征

为对比分析 Au 纳米颗粒对激光的影响, 我们改变溅射时间, 获得了不同颗粒大小的 Au 纳米颗粒, 如图 2 所示。

1.1 DCJTB: PMMA@Au 样品制备

Au 纳米颗粒的制备通过溅射沉积和高温处理来实现。如图 1(a)所示, 在 6 Pa 的真空仓内, 采用 SBC-12 小型离子溅射仪(北京中科科仪), 在石英基底上溅射沉积出一层金薄膜。将溅射后的样品置于箱式电阻炉(龙口电炉制造厂)中加热, 从室温开始按照 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度加热到 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 20 min 后自然退火冷却至室温。

将 DCJTB 按照 $3\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的浓度溶于二氯甲烷溶液并与 $14\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度的 PMMA(polymethyl methacrylate)二氯甲烷溶液按照 1:1 的比例充分混合, 使染料分子能够均匀的嵌入到 PMMA 膜层, 旋涂在样品表面形成一种波导结构, 利于光子的散射增强和激光。将染料掺杂的膜层通过台式匀胶机(KW-4A, 北京赛德凯斯)以 $1500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度旋涂在 Au 纳米颗粒表面后形成波导状结构, 即为 DCJTB: PMMA@Au 样品。金属等离子体共振将会有效增强染料分子对光的吸收, 金属纳米颗粒作为散射体有效加强光的散射, 获得金属纳米颗粒增强随机激光发射^[11-12]。

(a-c)为 15 mA 电流、 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理时, 溅射时间为 40, 80 和 120 s Au 纳米颗粒的 SEM 图, 通过 ImageJ 软件统计分析, Origin 软件进行图形绘制得到(d-f)为对应样品的颗粒粒径分布直方图和高斯拟合曲线。由图可以清楚地看到不同溅射时间下 Au 纳米颗粒粒径的变化情况。短的溅射时间制作的 Au 膜较薄, 获得图 2(a)中粒径较小且彼此间隔较大的 Au 纳米颗粒, 平均粒径约 230 nm。随着溅射时间的增大, 产生更厚的 Au 膜, 加热后熔融的 Au 在冷却时更容易团聚在一起, 产生图 2(b)中平均粒径约 250 nm 的近圆球状纳米岛结构和图 2(c)中近 390 nm 较大的不规则颗粒。

2.2 不同泵浦能量下的激光规律

对涂覆掺杂染料聚合物薄膜的金纳米颗粒进行激光测量, 获得图 3 所示激光光变化规律图。测量过程中, 保持泵浦光入射到样品表面位置相同, 改变激发光的强度, 测量出射光的强度变化。图 3(a)显示了溅射条件 15 mA 200 s、加

热温度 550 °C 下所得的样品在不同泵浦能量下的激光发射强度, 随着泵浦光功率的增大荧光增强越来越明显。当能量高于 $12 \mu\text{J} \cdot \text{pulse}^{-1}$ 时, 在 628 nm 处可以观察到较强的激光发射峰, 在 $31 \mu\text{J} \cdot \text{pulse}^{-1}$ 下的半峰宽约为 10 nm, 具备随机激光发射峰的特征。Au 纳米颗粒除了作为散射体可以加强光

子的散射以外, 在介质表面处会产生等离子激元, 具有强的等离子体共振效应, 对染料荧光峰所在波段的光具有强的吸收, 从而会促进光子局域现象, 增强染料分子对光的吸收, 获得更高强度的激光。

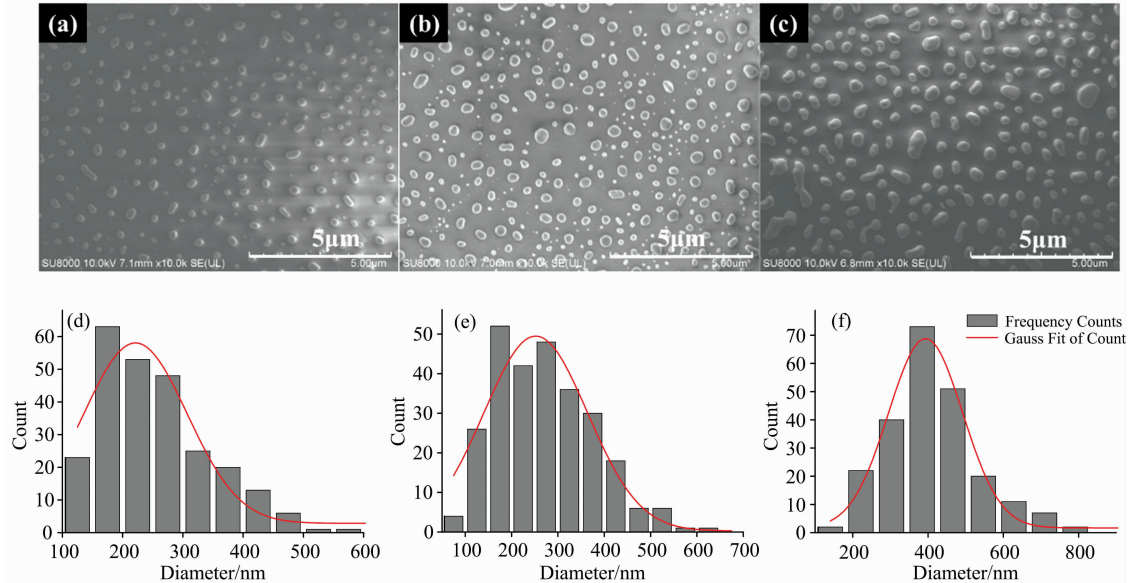


图 2 15 mA 550 °C 下沉积加热所得 Au 纳米颗粒的 (a—c) SEM 图和 (d—f) 粒径分布统计图

(a) 和 (d), (b) 和 (e), (c) 和 (f) 中溅射时间分别为 40, 80 和 120 s

Fig. 2 (a—c) SEM images and (d—f) particle diameter distribution of Au nanoparticles fabricated in 15 mA sputtering and 550 °C annealing temperature

The sputtering times of (a) (d), (b) (e), and (c) (f) are 40, 80 and 120 s, respectively

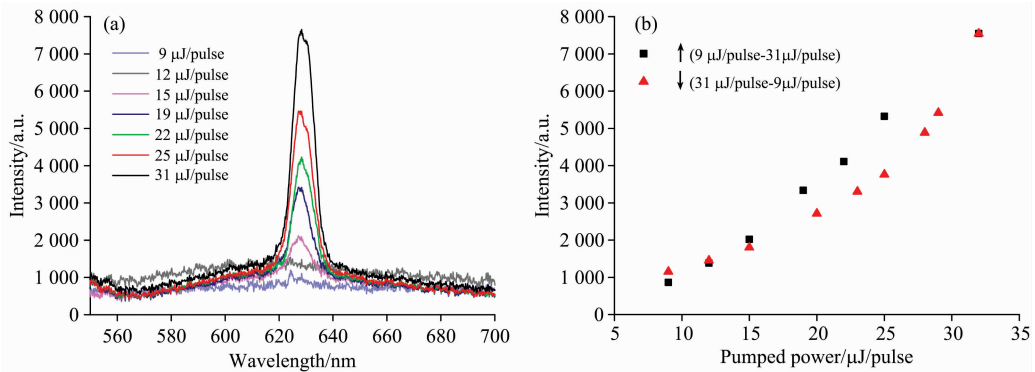


图 3 DCJT B: PMMA@Au 系统在不同泵浦能量下的 (a) 激光光谱; (b) 激光峰强度与泵浦能量的关系曲线

Au 纳米颗粒的制作条件为 15 mA、200 s 溅射且 550 °C 加热

Fig. 3 (a) Emission spectra of DCJT B: PMMA@Au system under different pump powers; (b) The output intensity of the random lasing as a function of pump power

The Au nanoparticles are fabricated with 15 mA, 200 s sputtering and 550 °C annealing

为进一步研究激光光与泵浦光关系的变化规律, 测量中泵浦光强度先逐渐升高 ($9 \sim 31 \mu\text{J} \cdot \text{pulse}^{-1}$), 达到 $31 \mu\text{J} \cdot \text{pulse}^{-1}$ 后逐渐降低 ($31 \sim 9 \mu\text{J} \cdot \text{pulse}^{-1}$), 在一个完整的泵浦光能量循环内分析激光峰强度的变化, 获得图 3(b) 激光峰强度与泵浦光能量的关系图。随着泵浦能量逐渐升高, 激光峰强度随之增强。在能量降低过程中, 激光峰强度随着泵浦光

能量的降低而下降, 但略低于升高过程相同能量下的激光强度值, 这是由于染料分子的发光效率随着多次激发而逐渐降低, 在不破坏染料分子的情况下引起激光峰强度降低。通过完整循环的激光测量, 进一步确定了金属纳米颗粒增强染料掺杂聚合物膜系统的随机激光现象和效率。

2.3 颗粒尺寸对激光的影响

金纳米颗粒的尺寸对激光发射强度及阈值有较大影响。为了探究不同粒径的金纳米颗粒对激射的影响,我们对三种不同样品进行激射测量,获得图 4(a)所示的样品的激射峰强度与泵浦光的关系曲线。在泵浦光入射到染料和样品上时,PMMA 膜层中的染料分子吸收光并发生跃迁产生光子,并在 Au 纳米颗粒的作用下发生强的散射效应,由此获得染料荧光峰的增强放大。当泵浦光的能量超过某一阈值时,便会

产生激光。三种溅射条件下所得阈值分别为 20.5, 17.5 和 12.5 $\mu\text{J} \cdot \text{pulse}^{-1}$ 。随着金纳米颗粒粒径尺寸的增大,同一泵浦能量下所得的激射峰强度更强,激射阈值更低。随着 Au 纳米颗粒尺寸变大,颗粒之间的间距变小,光子散射的平均自由程降低,引起光在金属颗粒之间有效散射次数增加,从而显著提高散射效率,产生较低阈值的激光发射。

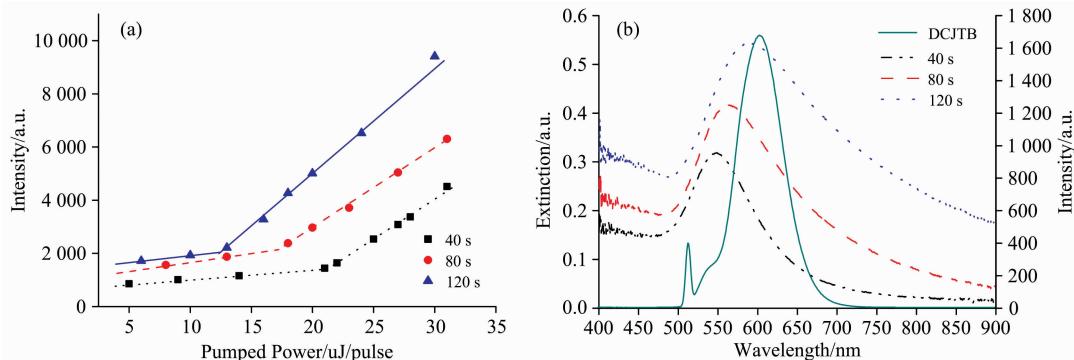


图 4 550 $^{\circ}\text{C}$ 不同溅射时间 40, 80 和 120 s 下所得样品的 (a) 激射峰强度与泵浦光的关系曲线; (b) 消光光谱

Fig. 4 (a) The output intensity and (b) extinction spectra of random lasing as a function of the pump power of different samples fabricated at annealing temperature of 550 $^{\circ}\text{C}$, and sputtering time of 40, 80 and 120 s, respectively

不同尺寸 Au 纳米颗粒对光的吸收也会影响激射的性质。图 4(b)显示溅射时间为 40, 80 和 120 s 时, Au 纳米颗粒的消光光谱。当染料荧光分子的发射峰与金属离子的共振峰重叠时,染料的荧光效应将会显著增强,从而激发更多染料分子发生能级跃迁,增加光子态密度,促进激光发射^[13]。随着 Au 纳米颗粒尺寸的增加,分布在颗粒表面自由电子的有效振荡距离增大,导致等离子共振效应的吸收峰红移。三种不同样品消光光谱吸收峰分别为 542, 567 和 596 nm,其中 120 s 溅射条件下所得的样品的等离子共振吸收峰 596 nm 与染料的荧光峰 602 nm 匹配度最高,因而获得高强度、低阈值的随机激光。在散射和吸收增强两种机制的作用下,随着 Au 纳米颗粒尺寸的增大,DCJTB:PMMA@Au 系统的随机激光阈值降低。对于更大尺寸的纳米颗粒,由于染料荧光峰与金属离子的共振峰匹配度减弱,激射现象开始减弱。

3 结论

便捷有效地构建了光致激射系统。通过改变溅射时间和退火温度,制备了不同大小和形貌的 Au 纳米颗粒,研究了基于 Au 纳米颗粒的染料掺杂聚合物薄膜的激射现象和规律,获得不同发射强度和阈值的随机激光。结果表明,在粒径尺寸小于 400 nm 范围内, Au 纳米颗粒的尺寸越大,光子散射的平均自由程越短,对染料的荧光增强作用越强,更有利于激射的产生。当染料荧光分子的发射峰与金属离子的共振峰匹配度更高时,激发更多染料分子发生能级跃迁,产生更高浓度的光子,获得的激射峰强度更高、激射阈值更低。本研究为金纳米颗粒增强随机激光提供了便捷有效的方法,为高效率的随机激光器制备和应用提供了技术途径。

References

- [1] Ning S, Dong H, Zhang N, et al. *Optical Materials Express*, 2016, 6(12): 3725.
- [2] Wang Z, Meng X, Choi S H, et al. *Nano Letters*, 2016, 16(4): 2471.
- [3] Ning S, Wu Z, Dong H, et al. *Optics Letters*, 2015, 40(6): 990.
- [4] Ziegler J, Djiango M, Vidal C, et al. *Optics Express*, 2015, 23(12): 15152.
- [5] LI Yu, HUANG Xiao-ping, WANG Ying, et al (李 玉, 黄小平, 王 影, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(12): 3725.
- [6] Wan Y, An Y, Deng L. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1.
- [7] Shi X, Wang Y, Wang Z, et al. *Advanced Optical Materials*, 2013, 2(1): 88.
- [8] ZHANG Cheng-yun, ZHANG Zheng-long, HAN Qing-yan, et al (张成云, 张正龙, 韩庆艳, 等). *SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica (中国科学: 物理学 力学 天文学)*, 2018, (4): 044202.
- [9] He D, Bao W, Li L, et al. *Optics & Laser Technology*, 2017, 91: 193.
- [10] Huang H L, Chou C F, Shiao S H, et al. *Optics Express*, 2013, 21(18): A901.

- [11] Heydari E, Flehr R, Stumpe J. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(13): 1110.
[12] Schaub A, Slepik P, Karp I, et al. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 1.
[13] Zhai T, Xu Z, Wu X, et al. *Optics Express*, 2016, 24(1): 437.

Random Lasing from Dye-Doped Polymer Covered Au Nanoparticles

LAN Yan-yan^{1,2}, LÜ Hao^{1,2*}, ZHAO Qiu-ling^{1,2}, WANG Xia^{1,2*}

1. College of Mathematics and Physics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China

2. Shandong Advanced Optoelectronic Materials and Technologies Engineering Laboratory, Qingdao 266061, China

Abstract It's of great significance to conduct researches of plasmonic enhanced random lasing based on metal nanoparticles which have special property and potential applications. Plasmonic enhanced random lasing has been used in surface fluorescence enhancement, optical switching device, surface plasmon laser and so on. In this paper, we propose a convenient and high-efficiency way to fabricate Au nanoparticles and study the random lasing property based on a dye-doped film covering on these particles. By changing sputtering time with 40, 80, and 120 s, different sized gold nanoparticles are prepared by sputtering and the thermal annealing on quartz substrate. The particle size increases with sputtering time enlarging. After being covered by DCJTBDye-doped PMMA film, low-threshold random lasing phenomenon is obtained by a 532 nm pulse beam pumping. In this study, the mean particle size of Au nanoparticles, obtained at 40, 80 and 120 s sputtering time, is 230, 250 and 390 nm, respectively, and the threshold for generating random lasing under 532 nm pump beam excitation is 20.5, 17.5 and 12.5 $\mu\text{J} \cdot \text{pulse}^{-1}$, respectively. The larger the size and the smaller the particle spacing of Au nanoparticles, the shorter average free path of photon scattering. In that case, the light can be effectively scattered among metal particles for many times, so the scattering efficiency can be significantly improved, resulting in low threshold laser emission. When the absorption peak of Au nanoparticles is exactly matched with fluorescence peak of the dye, the fluorescence effect can be significantly enhanced. As a result, more dye molecules can be excited to generate energy level transition, and the density of photonic state is increased. During limit of damaging dye molecules by pump light, the laser can be obtained by stimulating dye molecules in multiple cycles with a slightly decrease of lasing intensity at the same level pump beam power, which is helpful for the research and development of random laser devices. The experimental results meet well with lasing theoretical analysis, which plays a significant role in clarifying random lasing emission mechanism of Au nanoparticles on photon scattering and plasmon resonance on optical absorption enhancement. Our study could provide a convenient technical method for high-efficiency and low-threshold random laser research which is expected to promote the development and application of random laser devices.

Keywords Lasing spectrum; Fluorescence enhancement; Random laser; Au nanoparticles; Surface plasmons

(Received Aug. 27, 2018; accepted Jan. 12, 2019)

* Corresponding authors