

基于多形貌银纳米颗粒的多波长相干随机激光研究

汪昭辉¹, 赵艳^{1, 3, 4*}, 冯超²

1. 北京工业大学材料与制造学部激光工程研究院, 北京 100124
2. 北京工业大学理学部, 北京 100124
3. 北京工业大学, 跨尺度成型制造技术教育部重点实验室, 北京 100124
4. 北京工业大学, 北京市激光应用技术研究中心, 北京 100124

摘要 采用溶剂热法分别制备了球形银纳米颗粒和多形貌银纳米颗粒, 其中球形银纳米颗粒具有 400 nm 的窄带等离激元共振峰, 而多形貌银纳米颗粒的共振区间在 400~700 nm 之间, 将它们分别掺入 R6G 与 PVP 的混合溶液中, 利用旋涂法在玻璃基板上制备银纳米颗粒嵌入染料掺杂聚合物薄膜随机激光器。采用纳秒脉冲激光进行随机激光泵浦实验, 实验结果表明球形银纳米颗粒染料掺杂聚合物薄膜只有自发辐射峰, 而多形貌银纳米颗粒染料掺杂聚合物薄膜具有线宽 <0.8 nm 的相干随机激光发射光谱, 其阈值为 $1.9 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这可能是由于银纳米颗粒的等离激元共振区间与 R6G 的发射光谱重叠, 支持局域等离激元效应的形成, 明显的局域场增强有效地改善了与附近分子的相互作用, 从而激发了更多的辐射光子, 促进了高增益的形成。进一步, 利用多形貌银纳米颗粒在银纳米颗粒染料掺杂聚合物薄膜中随机分布的特性, 通过改变泵浦位置, 实现了 20 nm 范围内的随机激光输出波长的调控, 具体输出范围为 590.1~610.4 nm。认为这是由于多形貌银纳米颗粒在不同位置的组成和分布不同, 改变了表面等离激元的相互作用和光子的散射能力, 从而形成不同的增益效应和不同的封闭光振荡路径。此外, 考虑到多形貌银纳米颗粒的共振波长较宽, 探究了其用于输出其他颜色光的可能性。与上述银纳米颗粒 R6G 染料掺杂聚合物薄膜相似的制备方法, 制备了多形貌银纳米颗粒掺杂 DCJTb 染料聚合物薄膜, 并且进行随机激光泵浦实验。结果表明, 可以有效的产生波长为 675 nm, 半高宽 <0.8 nm 的相干红光随机激光, 并且阈值仅为 $0.98 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。研究结果在宽带可调谐随机激光器研究以及多色随机激光器研究领域具有重要的参考价值。

关键词 激光光谱; 随机激光; 多波长激光输出; 表面等离激元共振; 吸收光谱

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0038-05

引言

自从 1999 年 Cao 等在氧化锌粉末中首次观察到相干随机激光辐射, 并且正式将其命名为“random laser”以来, 这种特殊的激光现象在物理和材料领域受到了广泛的关注。相比于传统激光器需要对谐振腔进行精确的制造对准, 随机激光器利用增益介质中的高折射率介质或金属纳米结构随机形成的闭环腔产生谐振, 使得随机激光器具有小体积、制造成本低廉的优势, 在传感、无散斑成像、照明以及医疗诊断等领域具有广阔的应用前景^[1-4]。

贵金属纳米颗粒在可见光区域存在局域表面等离激元共

振(LSPR), 这使其相比于传统的高折射率介电纳米颗粒, 如 TiO_2 , ZnO 等拥有更大的散射截面^[5], 并且等离激元共振带来的局域场增强效应也可以有效的改善染料分子的辐射跃迁与非辐射跃迁比率, 提高发光效率^[6], 所以贵金属纳米颗粒是一种理想的随机激光散射体。目前, 由于金纳米结构的共振区域一般集中在可见光区中部, 并且其具有较高的化学稳定性, 使其在随机激光领域获得了广泛的研究^[7-9]。Ziegler 等将金纳米球, 金纳米棒, 金纳米星分别嵌入含有染料分子的聚合物薄膜中, 结果表明含有金纳米星的体系具有更低阈值的激光输出, 这是由于金纳米星的多尖端具有更强的局域场增强效应, 进一步提高了染料的激发和发射效率降低了输出阈值^[7]。Zhang 等报道了在染料掺杂纳米纤维网格中, 通

收稿日期: 2020-11-26, 修订日期: 2021-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51475014)资助

作者简介: 汪昭辉, 1996 年生, 北京工业大学激光工程研究院硕士研究生 e-mail: 740678645@qq.com

* 通讯作者 e-mail: zhaoyan@bjut.edu.cn

过引入金纳米颗粒, 利用其等离激元增强作用, 可以有效降低随机激光器阈值^[8]。

银纳米颗粒相比于金纳米颗粒具有更低的损耗, 但其共振区域一般集中在蓝紫光波段并且共振区域较窄^[10], 这极大地限制了银纳米颗粒作为等离激元散射体在黄光、红光随机激光器中的应用。本工作制备了多形貌, 尺寸非均一的银纳米颗粒, 该纳米颗粒具有较宽的等离激元共振波长区间, 并分别将其掺入 R6G 与 DCJT B 聚合物薄膜中, 可以很好的产生低阈值相干随机激光。此外, 这种纳米颗粒尺寸和形貌不均一的特点也为实现输出波长调控提供了便利, 在 R6G 薄膜随机激光器中, 我们通过改变泵浦位置实现了从 590.1 ~ 610.4 nm 的波长调控。

1 实验部分

多形状和尺寸的银纳米颗粒采用简单的溶剂热法制备。将 250 mg 硝酸银和 900 mg PVPK30 加入到 DMF 中, 然后磁力搅拌 5 min, 使其混合均匀。然后将混合溶液放入水浴锅中加热, 在加热过程中始终保持温度为 90 °C, 加热时间为 6 h, 最终得到绿色的多形貌银纳米颗粒胶体。将反应时间缩短为 1 h, 得到黄色的球形银纳米颗粒胶体。最后将制得的银纳米颗粒以 12 000 转离心 20 mins, 去除上清液并且

用乙醇清洗, 最终分散在乙醇中。

薄膜随机激光器的制备采用旋涂法: 首先将多形貌和尺寸的银纳米粒子与染料掺杂聚合物溶液(PVP K30 250 mg · mL⁻¹, R6G 2 mg · mL⁻¹)以 1 : 10 的比例混合, 然后连续搅拌, 避免纳米颗粒聚集。最终, 混合溶液以 1 500 r · min⁻¹ 旋转涂覆在玻璃基板上 30 s。然后将制备好的薄膜样品放在加热台上 80 °C 烘干 20 min, 去除残余的溶剂。之后又在相同的工艺条件下制备了嵌入球形银纳米颗粒的 R6G 掺杂聚合物薄膜。

采用二倍频调 Q Nd : YAG 激光器作为泵浦源, 具体参数为: 输出波长 532 nm, 脉冲宽度 8 ns, 重复频率 10 Hz, 光斑经焦距为 10 cm 的透镜聚焦后直径为 5 mm。泵浦光垂直照射在薄膜激光器上, 泵浦光束能量由激光器泵浦电压调节发射光谱采用 Ocean Optics, Maya 2000 Pro, 光纤光谱仪收集, 其分辨率为 0.4 nm。

上述实验示意图如图 1(a) 所示。

2 结果与讨论

为了研究银纳米颗粒的性质, 首先使用透射电子显微镜 (TEM) 来观察它们的形状和大小。图 1(b) 和 (c) 分别为合成的球形银纳米颗粒和多形貌尺寸的银纳米颗粒的 TEM 图像。

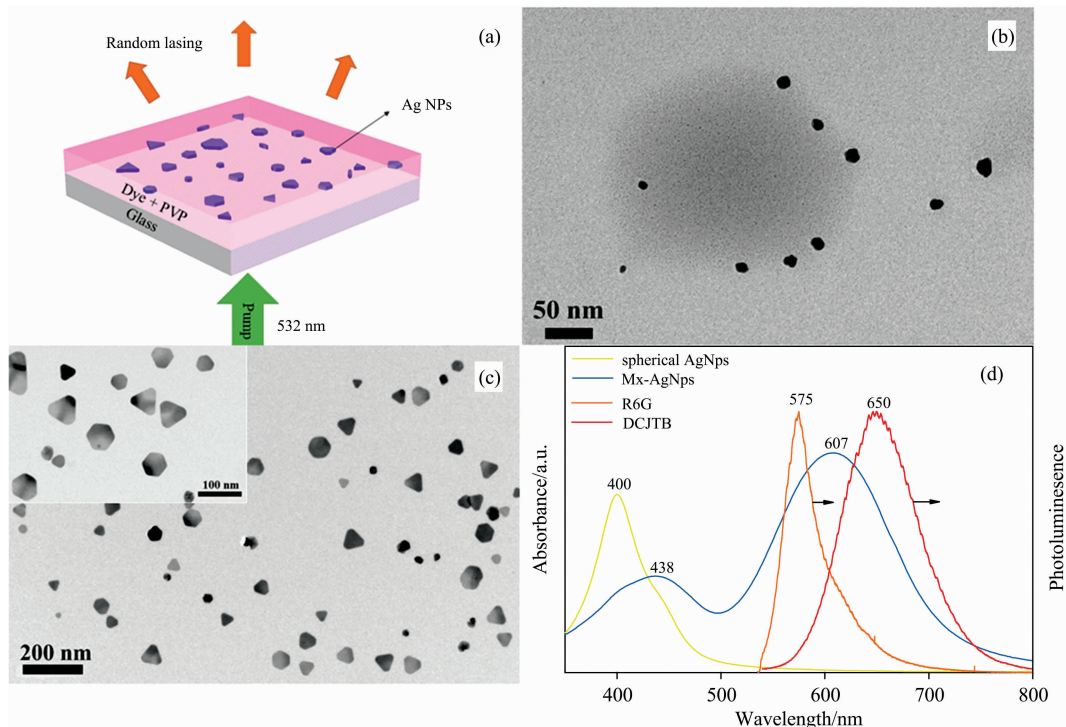


图 1 (a) 随机激光示意图; (b) 球形银纳米颗粒 TEM 图, 标尺为 50 nm; (c) 多形貌银纳米颗粒 TEM, 标尺为 200 nm, 插图为标尺 100 nm 下的 TEM; (d) 球形银纳米颗粒 (黄线) 和多形貌银纳米颗粒 (蓝线) 吸收光谱以及 R6G (橙线) 和 DCJT B (红线) 掺杂聚合物薄膜的荧光光谱

Fig. 1 (a) Schematic of the proposed random laser; (b) TEM images of spherical silver nanoparticles scale bars is 50 nm; (c) TEM images of multi-shaped silver nanoparticles, scale bars is 200 nm. Inset: TEM images of multi-shaped silver nanoparticles, scale bars is 100 nm; (d) Absorption spectrum of spherical silver nanoparticles (yellow) and multi-shaped silver nanoparticles (blue), photoluminescence spectrum of R6G (orange) and DCJT B (red) membrane

在图 1(b)中可以清楚地观察到银纳米颗粒的形貌近似球形。而在多形貌尺寸的银纳米颗粒的样品中,观察到所制备的纳米颗粒具有球形、三角形、多边形以及一些不规则形貌,纳米颗粒的尺寸大约在 25~70 nm 之间。

为了分析 LSPR 的特征,测量了分散在酒精中的球形和多形貌尺寸银纳米颗粒的吸收光谱,如图 1(d)所示。在 400 nm 附近,球形银纳米颗粒有一个狭窄的单一 LSPR 峰,这是由于球形纳米颗粒相对均匀,并且尺寸较小^[11]。与之不同的是,多形貌尺寸银纳米颗粒展现出了宽带等离激元共振效应,其共振区域在 400~700 nm 之间,这是由于它的形貌和尺寸不均一所致。具体的来说,400~500 nm 区间的 LSPR 宽峰可能源于球形和椭球形的纳米颗粒,500~700 nm 区间的宽峰可能是由于较大尺寸的三角形、六边形以及一些不规则形态的共同作用^[12]。因此,具有多种形状和尺寸的银纳米颗粒可能在一个较宽的光谱范围内具有局域场增强作用以及较强的光散射。此外,图 1(d)还显示了 R6G 和 DCJTb 掺杂聚合物薄膜的光致发光光谱,表明其与球形银纳米颗粒和多形貌尺寸银纳米颗粒的吸收光谱的重叠程度,从图中可以看出它们与多形貌尺寸银纳米颗粒的吸收光谱有相当大的重叠面积。

在实验中,研究了嵌入球形银纳米颗粒的 R6G 掺杂聚

合物薄膜在不同泵浦能量密度下的发射光谱,如图 2(a)所示。它具有较宽的发射光谱,所观察到的发射峰几乎不随泵浦能量密度变化。这可能是由于 10 nm Ag NPs 的 LSPR 峰值远离 R6G 的发射波长所致,LSPR 效应很难增强 R6G 分子的电子空穴复合与等离激元共振之间的能量耦合,该纳米颗粒并不能有效的促进随机激光输出。图 2(b)表明在低泵浦能量密度下,嵌入了多形貌银纳米颗粒的 R6G 掺杂聚合物薄膜中观察到的类似的宽带发射光谱,而随着泵浦功率密度的增加,发射谱中出现了几个明显的尖峰,这些尖峰的半高宽 < 0.8 nm,表明产生了相干随机激光。图 2(c)清楚地显示了激光的阈值特性,该随机激光器阈值约为 $1.9 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。不同形状和尺寸的银纳米颗粒表现出多个等离激元共振,与 R6G 的发射光谱重叠,支持局部等离激元效应的形成,如图 2(d), (e)和(f)所示,明显的局域场增强效应分布在不同形貌的银纳米颗粒边界,该电场分布图是通过 FDTD 模拟而得。高的局域场增强有效地改善了与附近分子的相互作用,从而激发了更多的辐射光子,有利于高增益的形成。此外,该纳米颗粒还通过其大的散射截面提供了强的多次散射以产生相干反馈。在表面等离激元增强和平面波导束缚的共同作用下,该激光器的阈值与之前所报道的 R6G 作为增益介质的随机激光器的阈值相比是较低的^[13-14]。

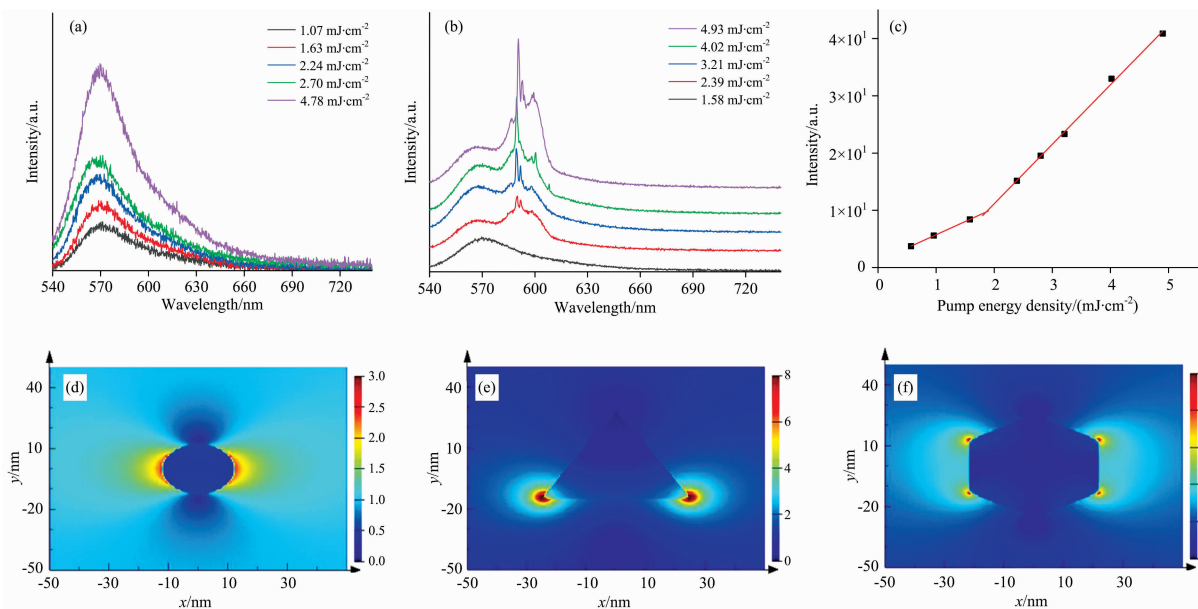


图 2 (a) 嵌入球形银纳米颗粒的 R6G 掺杂聚合物薄膜辐射光谱; (b) 嵌入多形貌银纳米颗粒的 R6G 掺杂聚合物薄膜辐射光谱; (c) 辐射强度随泵浦能量密度函数关系; (d), (e), (f) 分别为球形, 三角形片状, 六边形片状银纳米颗粒在 590 nm 波长下其横截面电场分布图

Fig. 2 (a) Emission spectra of PVP-R6G film embedded spherical silver nanoparticles with different pump energy densities; (b) Emission spectra of PVP-R6G film embedded multi-shaped silver nanoparticles with different pump energy densities; (c) Evolution of lasing intensity as functions of pump intensity. The electric-field distribution of the (d) spherical AgNPs, (e) triangle AgNPs, (f) hexagonal AgNPs

通过改变泵浦位置,使样品在泵浦光束下随机移动,证明了波长的可调性。图 3(a)显示了不同泵浦位置的发射光谱,激光波长从 590.1 nm 移动到 610.4 nm。激光峰的位移是明显且不可预测的,这可能是由于所使用的银纳米颗粒在

形状和尺寸上不同,并且在聚合物膜中随机分布的结果。银纳米颗粒在不同位置的组成和分布不同,改变了表面等离激元的相互作用和光子的散射能力,从而形成不同的增益效应和不同的封闭光振荡路径。此外,该随机激光器实现了 20

nm 的宽波长调谐范围,比之前报道的可调谐等离激元随机激光器更宽^[15-16]。该实验表明,多形貌银纳米颗粒作为散射体的随机激光器在实现宽带波长可调谐的方面具有明显的优势。

功率傅里叶变换(PFT)分析法已经广泛使用在随机激光光谱分析中,可以用于计算随机腔的腔长。以图 3(a)中黑线的光谱作为代表对其进行 PFT 处理,首先将用公式 $k=2\pi/\lambda$, 计算波矢, 然后进行傅里叶分析得到傅里叶谐波, 如图 3

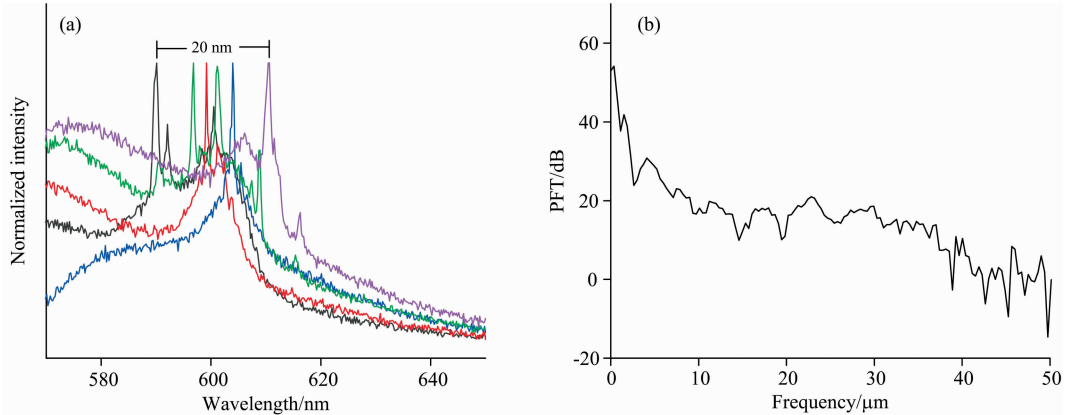


图 3 (a)不同位置下随机激光输出光谱; (b)激光辐射谱的功率傅里叶变换计算结果

Fig. 3 (a) Random lasing spectra of the laser at different pump positions; (b) Calculation results of the power Fourier transforms of the random lasing emission spectra

此外,考虑到多形貌和尺寸的银纳米颗粒具有较宽的局域表面等离激元共振区域,研究了其是否可以用于输出红色随机激光。我们采用上述制备 R6G 薄膜随机激光器的方法,同样将多形貌银纳米颗粒嵌入到掺杂 DCJT B 的聚合物薄膜中。图 4(a)展示了其输出光谱,可以看出在低泵浦能量密度

下,其仍然为自发辐射光谱,当泵浦能量密度提高后,明显的出现了几个非常窄的尖峰,展现出了明显的相干反馈,图 4(b)显示了发射强度与泵浦能量密度的函数关系,阈值低至 $0.98 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。该实验表明,多形貌银纳米颗粒在多色薄膜随机激光器研究中具有巨大的潜力。

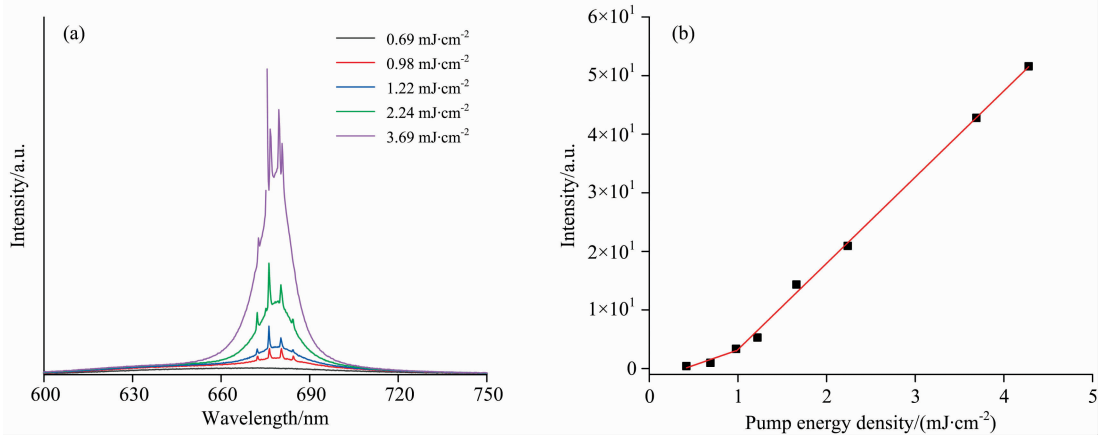


图 4 (a)不同泵浦能量下随机激光输出光谱; (b)辐射强度与泵浦能量密度关系图

Fig. 4 (a) Emission spectra of the random laser with different pump energy densities; (b) Evolution of lasing intensity as functions of pump intensity

3 结 论

采用简单的溶剂热法合成了球形和多形貌银纳米颗粒,多形貌银纳米颗粒具有较宽的等离激元共振波长区间。分别

将球形银纳米颗粒和多形貌银纳米颗粒掺入 R6G 染料聚合物薄膜中,结果表明球形银纳米颗粒的情况下,只能产生自发辐射放大,而多形貌银纳米颗粒可以产生低阈值,亚纳米线宽的相干随机激光,激光阈值为 $1.9 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这可能是由于多形貌的银纳米颗粒共振区域和 R6G 染料辐射峰高度

重叠,改善了与 R6G 分子的相互作用,有利于形成高增益。由于不同位置银纳米颗粒的组合与分布不同,多形貌银纳米颗粒在实现波长调控存在优势,仅通过改变泵浦位置就可以

实现在 590.1~610.4 nm 范围的波长调控。此外,将该纳米颗粒掺入 DCJTB 聚合物薄膜中,同样可以实现低阈值亚纳米线宽的红光随机激光输出,其阈值为 $0.98 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

References

- [1] Redding B, Choma M, Cao H. *Nature Photonics*, 2012, 6(6): 355.
- [2] Wang Y, Duan Z, Qiu Z, et al. *Scientific Reports*, 2017, 7: 8385.
- [3] Luan F, Gu B, Gomes A, et al. *Nano Today*, 2015, 10(2): 168.
- [4] Gaio M, Caixeiro S, Marelli B, et al. *Phys. Rev. Appl.*, 2017, 7: 034005.
- [5] Zhang X Y, Hu A, Zhang T, et al. *ACS Nano*, 2011, 5: 9082.
- [6] Khatua S, Paulo P M R, Yuan H, et al. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4440.
- [7] Ziegler J, Djiango M, Vidal C, et al. *Optics Express*, 2015, 23(12): 15152.
- [8] Zhang R, Knitter S, Liew S F, et al. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(1): 011103.
- [9] LAN Yan-yan, LÜ Hao, ZHAO Qiu-ling, et al(兰燕燕, 吕浩, 赵秋玲, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(10): 3061.
- [10] Li X, Hong F, Wang S, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 790: 558.
- [11] Li X, Choy W C H, Lu H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23: 2728.
- [12] Mahajan A, Bedi R K, Kumar S, et al. *RSC Adv.*, 2016, 6: 48064.
- [13] Chiad B T, Latif K H, Kadhim F J, et al. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2011, 1: 20.
- [14] Sun Y Y, Wang Z N, Shi X Y, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2013, 30: 2523.
- [15] Zhai T, Chen J, Chen L, et al. *Nanoscale*, 2015, 7: 2235.
- [16] Lee Y J, Chou C Y, Yang Z P, et al. *Nanoscale*, 2018, 10(22): 10403.

Multi-Wavelength Random Lasing Form Doped Polymer Film With Embedded Multi-Shaped Silver Nanoparticle

WANG Zhao-hui¹, ZHAO Yan^{1, 3, 4*}, FENG Chao²

1. Institute of Laser Engineering, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China
2. Institute of Applied Mathematics and Physics, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China
3. Key Laboratory of Trans-scale Laser Manufacturing Technology (Beijing University of Technology), Ministry of Education, Beijing 100124, China
4. Beijing Engineering Research Center of Laser Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract In this paper, spherical silver nanoparticles and multi-shaped silver nanoparticle were synthesized using the facile solvothermal method. The spherical silver nanoparticle has a narrow single LSPR peak around 400 nm, and a multi-shaped silver nanoparticles resonance region between 400~700 nm. A random laser was achieved in doped polymer film embedded multi-shaped silver nanoparticles on glass. It is experimentally shown that the spherical silver nanoparticles doped polymer film only has spontaneous emission peak, and dye doped polymer film with morphology of silver nanoparticles has a line width of 0.5 nm coherent random laser emission. The threshold is $1.9 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Due to multi-shaped silver nanoparticles exhibiting multiple plasmon resonances, spectrally overlapping with the emission of R6G, improving interactions with nearby molecules to stimulate more emission, which is beneficial to the formation of high gain. Further, by changing the pump position, the random lasing emission can be tuned in the range of 20 nm, wavelength ranging from 590.1 to 610.4 nm. It is likely the composition and distribution of silver nanoparticles at different locations are distinct, which change the interaction of surface plasmonic and the scattering ability of photons, leading to different gain effects and distinct closed optical oscillating paths. In addition, considering that multi-shaped silver nanoparticles have a broad localized surface plasmonic resonance region, we investigated whether multi-shaped silver nanoparticles can be used to achieve red random laser. Under the same preparation method, we embedded it into a polymer film doped with DCJTB. The results show that the coherent read coherent random lasing with a wavelength of 675 nm can be generated effectively, and the threshold value is only $0.98 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. The results of this work are a great reference value in the research of wideband tunable random laser and random multicolor laser.

Keywords Lasing spectrum; Random laser; Multi-wavelength; Plasmonic; Absorption spectrum

* Corresponding author

(Received Nov. 26, 2020; accepted Mar. 28, 2021)