

文章编号: 1005-5630(2020)05-0070-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2020.05.011

掺茈聚合物微球的制备及研究

侯娇杰, 蔡 斌

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 为了获得高 Q 值激光器, 利用光学微球谐振腔具有高 Q 值、低阈值和利于集成化等优点, 制备了掺茈聚合物微球。通过改变实验试剂的用量, 实现了对微球直径的控制。研究表明: 所制备的微球表面光滑, 形貌特征完好, 是优良的回音壁腔体; 在飞秒激光泵浦下, 无论是单个微球还是聚集的微球都能激发出激光, 具有良好的应用前景。

关键词: 掺杂聚合物微球; 回音壁模式; 微球激光器

中图分类号: O 432.1 **文献标志码:** A

Preparation and research of perylene-doped polymer microspheres

HOU Jiaojie, CAI Bin

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Optical microsphere resonator has the advantages of high quality factor (Q), low threshold, and easy to integrate. In order to make better use of microsphere resonator, high Q laser can be obtained. In this paper, we successfully prepared perylene doped polystyrene microspheres by solvent-nonsolvent fast injection method. By using this method the diameter of the microspheres can be easily adjusted by changing the parameters of experiments. The microspheres have a smooth surface and intact morphological features, which facilitate whispering gallery modes generation in the sphere cavities. Under the femtosecond laser pumping, we can easily obtain the laser signals from either single microsphere or aggregated microspheres, which shows promising applications.

Keywords: doped polymer microspheres; whispering-gallery-mode; microsphere laser

引 言

光学微腔是指线度在 $5\sim 500\ \mu\text{m}$ 的光学介

电谐振器, 根据腔对光的约束方式可以分为: 法布里佩罗腔、回音壁谐振腔、光子晶体谐振腔等。其中, 回音壁谐振腔具有高 Q 值、模式体积小、可集成等优势^[1-2], 常见的形状有球形、

收稿日期: 2020-04-25

作者简介: 侯娇杰(1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为掺杂聚合物微球。E-mail: houjiaojie@163.com

通信作者: 蔡 斌(1973—), 男, 教授, 研究方向为光电功能材料及器件。E-mail: bullcai@gmail.com

盘形、多边柱形^[3]等。微球激光是利用高 Q 值回音壁模式的介质微球腔得到的,球形腔可以将光约束在腔内沿球的大圆做全反射,并保持稳定的激光输出^[1]。回音壁模式的光学微球激光器具具有极低的阈值和非常窄的线宽,因而受到广泛的研究^[2-4]。目前,用于制备微球腔的材料多为二氧化硅等光学玻璃^[5-10],但石英玻璃的折射率(1.41左右)比较低,对光场的约束能力弱,而本实验使用的聚苯乙烯,折射率为1.59,属于高折射率材料,对光的约束能力更强,更有利于谐振的产生。因此,本文将单分子芘与聚苯乙烯(PS)共混并通过溶剂-非溶剂快速注入法制备成微球,并进一步研究了掺杂微球的荧光特性,同时在飞秒激光的泵浦下,通过其回音壁模式,成功地实现了激光的激射。

1 芘材料特性

芘(Perylene),又称二萘嵌苯,是由五个苯环组成的芳香型荧光材料,结构式如图1所示。

因芘具有较大的 π - π 共轭结构,因此具有高荧光量子产率(>99%)^[11]、宽吸收光谱^[12]、热及光化学稳定性^[13]等优点。芘类化合物已在材料科学、生物、医药等领域有了广泛的研究与应用^[14]。关于芘的研究多为制备芘的纳米晶体^[15-17],与单分子芘相比,晶态下的芘由于分子结构重叠导致其荧光吸收峰随粒径的增大发生红移,并且由于强烈的浓度消光等效效应影响致芘纳米晶体的荧光发射效率随着尺度增大迅速下降^[15]。在芘

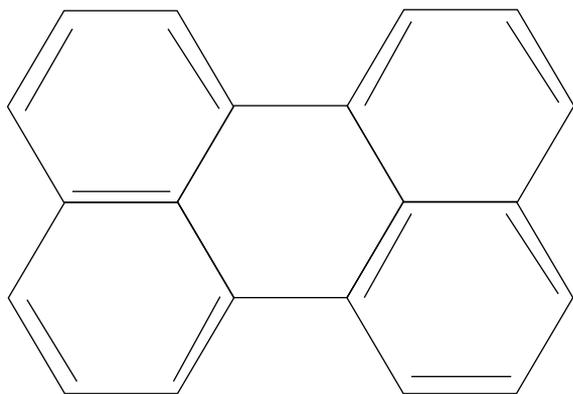


图1 芘分子结构

Fig.1 Molecular structure of perylene

的纳米晶体制备过程中,由于晶体需要经过周期培养,所以等待时间长、步骤复杂,易受多种因素的影响。

2 掺芘微球的制备

掺芘的微球是通过溶剂-非溶剂快速注入法制备而得。该实验原理是将含有芘和聚苯乙烯均匀分散的甲苯溶液(溶剂)快速注入到修饰剂CTAB的水溶液(非溶剂)中,在修饰剂和水的表面张力的作用下,使包裹着芘的聚苯乙烯析出成球。制备掺芘微球的化学试剂均是直接使用没有进行再次加工,使用的试剂如下:

芘(Perylene,百灵威,>98%),聚苯乙烯,甲苯(Toluene,SCR,>99.5%),DISPERBYK-180(BYK-180),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,TCI,>98.0%)。

具体的制备步骤如下:

1)配置芘的甲苯溶液、聚苯乙烯的甲苯溶液和CTAB的水溶液。用电子天平称量3.78 mg的固体粉末芘,并将其加入到5 mL的甲苯中,制备成浓度为 1.5×10^{-3} mol/L的芘的甲苯溶液;称量2 g固体颗粒聚苯乙烯,并将其加入到10 mL的甲苯中;称量10 mg CTAB固体粉末,并将其加入到10 mL的蒸馏水中。将3瓶溶液一同放在加热台上搅拌30 min使液体为澄清状,搅拌转速约为700 r/min。

2)配置混合溶液。取1 mL刚配好的芘的甲苯溶液和0.5 mL聚苯乙烯甲苯溶液,再取1 mg修饰剂BYK-180,制成混合溶液,此时芘的浓度变为 1.0×10^{-3} mol/L,再次搅拌30 min使其混合均匀。

3)取样观察。将CTAB的水溶液放置在加热台中央,室温下以1500 r/min的速度高速搅拌。用微量进样器取前述混合溶液100 μ L,快速注入到CTAB的水溶液中,此时便得到了悬浮着无数颗掺杂芘的聚苯乙烯微球的水溶液。停止搅拌,用一次性胶头滴管取微量液体,滴在玻璃片上,自然晾干后,再放进70 $^{\circ}$ C的真空烘箱烘12 h。在去除微球中残留的微量甲苯后,使用荧光显微镜观察微球。

3 结果与讨论

3.1 微球直径的控制

通过改变修饰剂的用量,可以使微球的直径在 3~20 μm 之间进行变化。图 2 是在保持聚苯乙烯、芘和 CTAB 的用量不变,仅改变修饰剂 BYK-180 的用量情况下制得的 3 种不同直径的微球,图片均由光学显微镜(ZEISS Axio Scope

A1)在 365 nm 激发光下拍摄。图 2(a)是按照上述实验用量,即在混合溶液中加入 1 mg BYK-180 制得的微球,直径分布在 5~10 μm 之间,且大多数微球直径约为 8 μm ;图 2(b)是将 BYK-180 的用量增加至 3 mg,与 2(a)相比,微球直径变小且数量增多,大多数微球直径分布在 3~5 μm 之间;图 2(c)是不使用 BYK-180,微球直径增至为 20 μm 。由于聚苯乙烯的用量是固定的,所以在单颗微球直径增大的情况下,总体微球的数量将会相应减少。

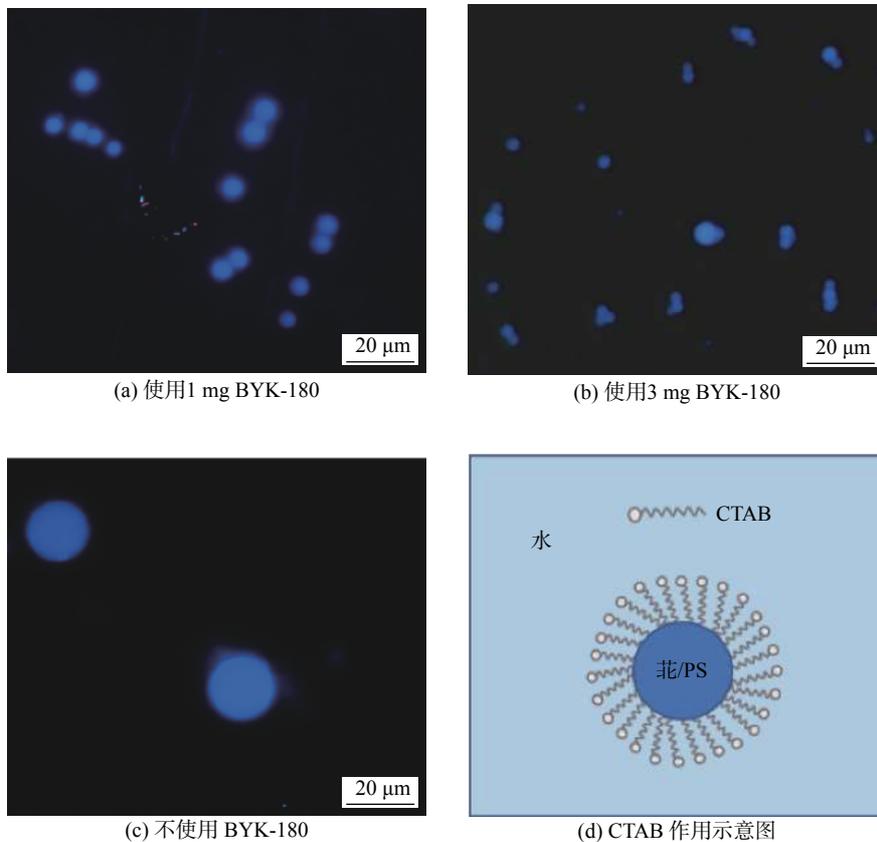


图 2 使用不同量 BYK-180 制备的微球及 CTAB 的作用示意图

Fig. 2 The microspheres prepared with different amounts of BYK-180 and schematic diagram of CTAB

实验中的修饰剂 CTAB 对整个成球过程起着重要的作用,在未使用该修饰剂时,同样的方法并不能得到形状完好的微球。CTAB 一端亲水另一端疏水,很好地隔绝了水与聚苯乙烯的接触,使聚苯乙烯在表面张力的作用下形成结构良好的微球,如图 2(d)所示。由于是在高速搅拌的条件下注入的微量聚苯乙烯溶液,所以聚苯乙烯在水中形成的微球尺寸较小,这使得其中包含

的甲苯也更容易挥发,再经过高温烘箱的烘干,使微球中的甲苯完全挥发,最终得到了包裹着芘的聚苯乙烯微球。

3.2 芘的浓度对荧光强度的影响

荧光物质在溶液中有浓度消光现象,即在浓度较低的情况下,溶液的荧光强度随溶液浓度的增加而增加,但当浓度较高时,溶液的荧光强度

几乎不再随溶液浓度的增加而增加, 甚至还会出现降低的情况^[18]。为了提高芘的利用效率, 在制备微球前, 我们首先研究了芘的浓度与荧光强度的关系, 以得到最优化的芘的浓度。

分别使用紫外可见分光光度计(SHIMADZU, UV-2600)、光学显微镜(ZEISS Axio Scope A1)和光谱仪(复享 PG pro-2000)测得芘的甲苯溶液吸收和荧光光谱, 如图3所示。由图3(a)可以看出: 芘的吸收波长在350~440 nm之间共有3个吸收峰, 它们分别为390 nm、412 nm和439 nm; 芘的荧光发射光谱图3(a)与吸收光谱

近似成镜像对称关系, 它的3个荧光峰值分别是449 nm、472 nm和503 nm。为了研究浓度与荧光强度的对应关系, 我们配置了0.1~9.9 mmol/L不同浓度的甲苯溶液, 其荧光光谱如图3(b)所示(光谱仪的积分时间均为50 ms)。472 nm峰值与对应芘的浓度的关系如图3(c)所示, 在浓度低于1.6 mmol/L时, 甲苯溶液的荧光强度随浓度的升高而增强, 而当浓度超过 1.6×10^{-3} mmol/L时, 甲苯溶液的荧光强度不增反降, 说明此时发生了浓度消光现象。因此在制备微球时, 我们选择低于该浓度的甲苯溶液进行。

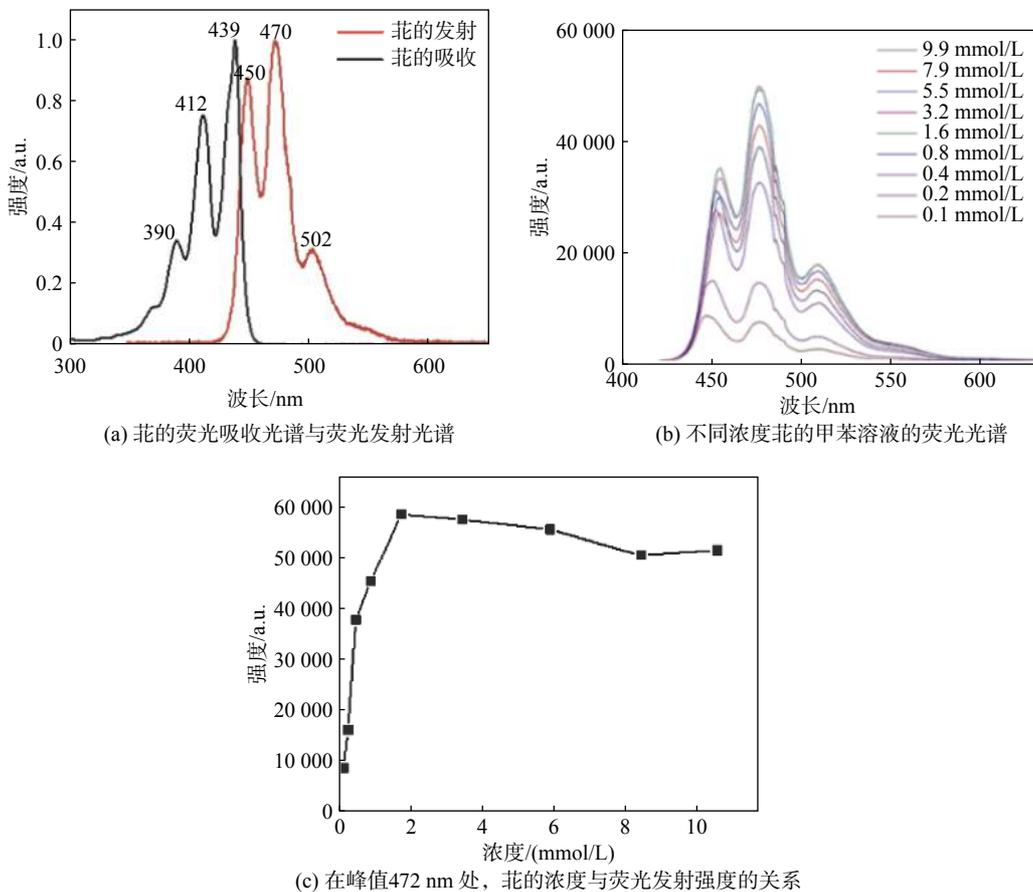


图3 芘的吸收光谱与发射光谱

Fig. 3 Absorption and emission spectra of Perylene

3.3 微球的荧光特性

图4是芘的微球和溶液的荧光光谱, 通过比较可以发现, 二者波形和波峰位置基本一致。图4(a)的曲线表明, 芘在微球中是以单分子的形式存在, 并没有成为聚集体或晶体; 图4(b)的波形有锯齿状, 这表明光进入微球内部后会引

起回音壁模式共振, 共振形成稳定的驻波, 强度得到增强的波长反映在光谱上就是一个凸起的小尖峰, 即共振峰^[19]。这也证明了该微球的结构非常优良。

3.4 微球的激光信号

在微球的泵浦实验中, 我们使用重复频率

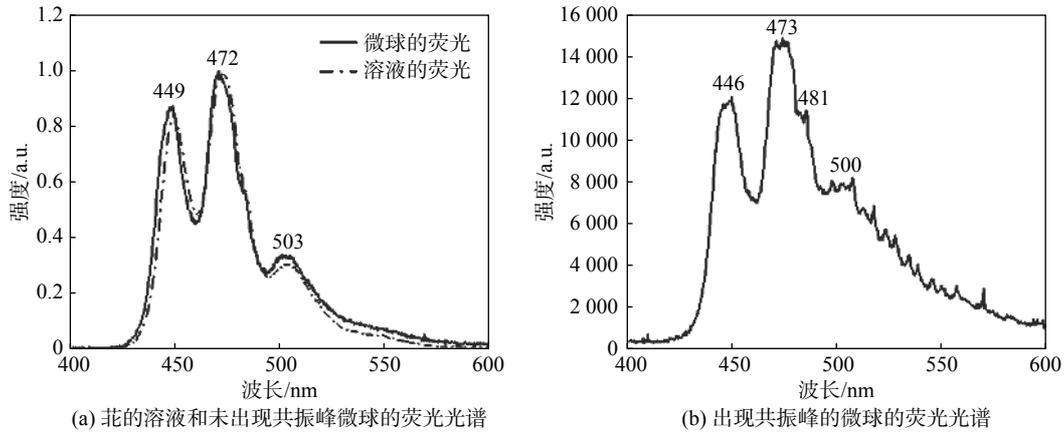


图 4 芘的溶液和微球的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of perylene solution and microspheres

为 666 Hz、波长为 800 nm、脉冲宽度为 30~50 fs 的飞秒激光器对微球进行激发，光路图如图 5 所示。激发光经过倍频晶体后，其波长变为 400 nm，再经衰减片调节光强、凸透镜聚焦和反射镜反射后打在微球样品上，微球样品激发出的激光进入显微镜系统后被光谱仪收集。

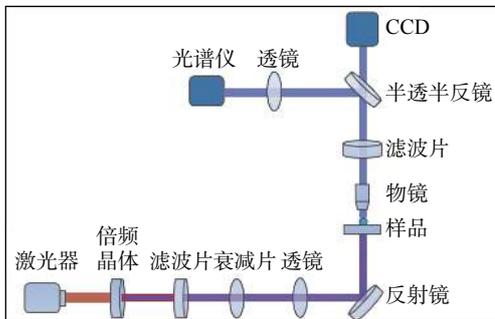


图 5 微球激光泵浦测试光路图

Fig. 5 Optical setup for microsphere lasing

图 6 是激发单颗微球时得到的激光信号。由图 6(a)可以看出，最高的激光峰在 478 nm 处，半高宽为 0.84 nm，图 6(b)显示了微球的图像和激光阈值(219 μJ/cm²)。

Q 值是表征激光谐振腔质量的参数，与激光谐振腔的损耗成反比， Q 值越高，越容易产生激光振荡。 Q 值表达式为

$$Q = \Delta\lambda/\lambda \quad (1)$$

式中： λ 为峰值位置； $\Delta\lambda$ 为峰值处半高宽。由此，可计算得到单颗微球的激光 Q 值为 569.05。受光谱仪分辨率 0.4 nm 的限制，无法测得更窄

的半高宽，实际 Q 值应该更高。激光的自由光谱范围为 FSR，表示了两个相邻的谐振波长之间的最小距离，可以表示为

$$FSR = |\lambda_1 - \lambda_2|_{\min} \quad (2)$$

式中 λ_1 和 λ_2 为微腔透射光谱上 2 个相邻的谐振峰的谐振波长。光谱上共有 3 个明显的激光峰，分别是 475.44 nm、477.95 nm 和 480.45 nm，由此得到 FSR 为 2.48 nm。另外，FSR 还可表示为

$$FSR = \lambda^2/n_{\text{eff}}D\pi \quad (3)$$

式中： λ 为最高峰位置； D 为微球的直径； n_{eff} 为微球材质的折射率。计算可得该微球的 FSR 为 2.41 nm，与实验值十分接近。

图 7 是激发相邻两颗微球后产生的激光信号，由于微球距离较近，两颗球的激光信号产生了叠加，受限于光谱仪分辨率无法逐一区分二者，这也是激光峰看起来更宽的原因。图 7 中，最高峰的位置在 476 nm 处，有 4 个激光峰，它们分别是 474.81 nm、476.23 nm、477.46 nm 和 478.83 nm。与单颗微球的激光相比，半高宽变宽为 1.37 nm， Q 值降低为 347.61，阈值变大为 544 μJ/cm²，出射激光的强度变强。

在对多颗微球进行激发时，得到的激光信号如图 8 所示。此时激发阈值为 480 μJ/cm²，峰值位置为 478 nm，有 4 个明显的激光峰，分别为 476.26 nm、476.73 nm、477.69 nm 和 478.81 nm，所呈现出的激光信号为多颗微球产生的回音壁模式激光的叠加。

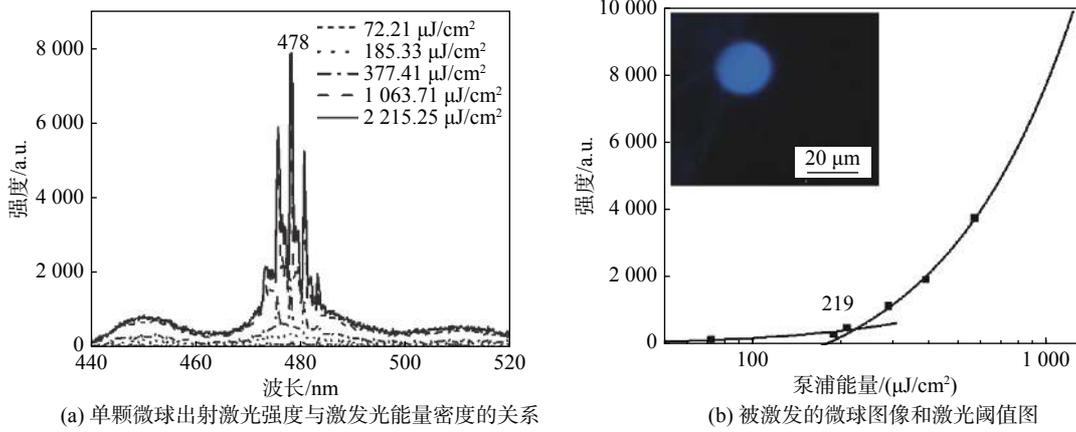


图 6 单颗微球的激光信号

Fig. 6 Laser signal of single microsphere

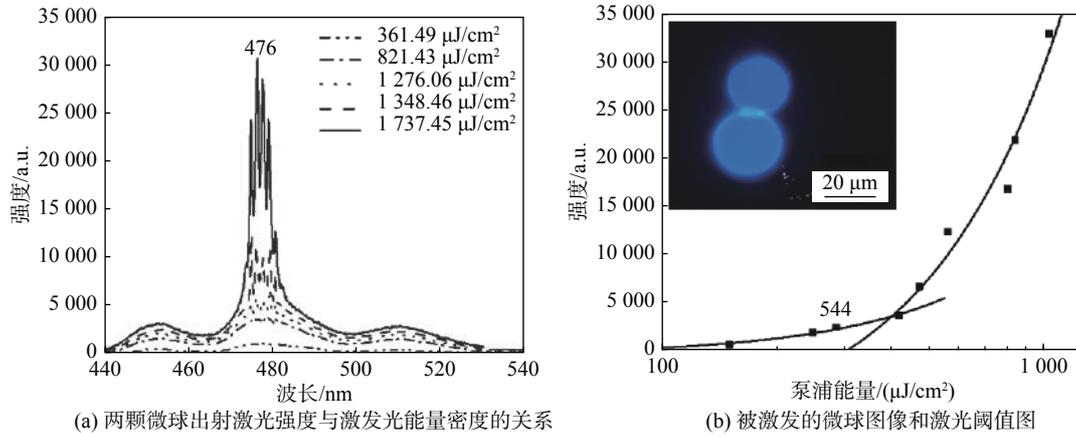


图 7 两颗微球的激光信号

Fig. 7 Laser signal of two microspheres

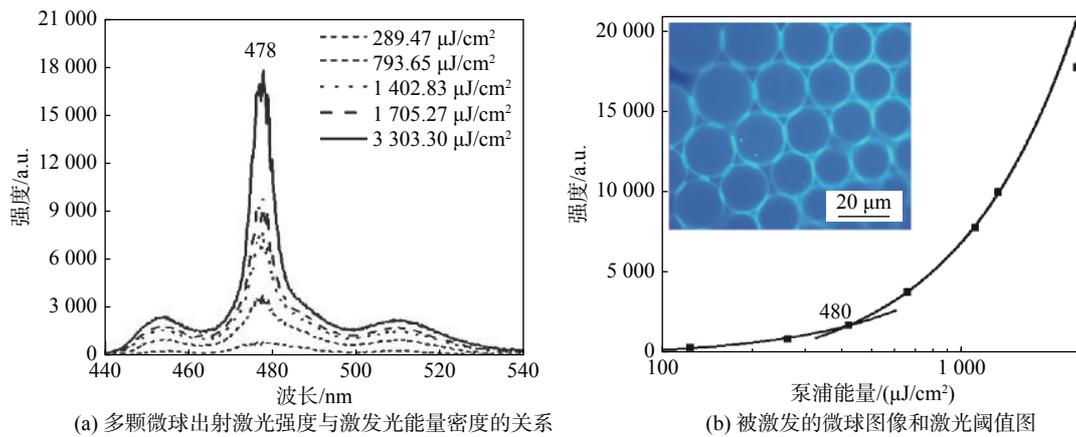


图 8 多颗微球的激光信号

Fig. 8 Laser signal of multiple microspheres

综上, 该实验方法得到的包裹着花的聚苯乙烯微球形态完好, 能作为优良的回音壁腔激发出

激光。不同尺寸、数量的微球均可以激发出不同阈值的激光信号, 且保持中心波长不变。由激光

阈值的绝对值可知,多颗微球激发激光的阈值偏高,这是因为泵浦激光的波长远远偏离了苝的最大吸收峰,从而导致泵浦效率不高。通过选取合适的泵浦波长,该阈值有可能进一步下降。

4 结 论

通过溶剂-非溶剂快速注入法,我们制备出了直径可调(3~20 μm)的掺苝聚苯乙烯微球,且该方法简单,材料易得。因微球具备极高的光学质量,无需特殊光纤耦合即可激发出高 Q 值激光,在高精度传感器、微纳滤波器、微纳激光器件集成等方面有着广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] VAHALA K J. Optical microcavities[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 839 – 846.
- [2] 黄尧,刘之景,王克逸,等.微球激光的最新研究进展[J].*强激光与粒子束*, 2004, 16(8): 957 – 961.
- [3] 邹长铃,董春华,崔金明,等.回音壁模式光学微腔:基础与应用[J].*中国科学:物理学 力学 天文学*, 2012, 42(11): 1155 – 1175.
- [4] HE L N, ÖZDEMİR Ş K, YANG L. Whispering gallery microcavity lasers[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(1): 60 – 82.
- [5] WARD J, BENSON O. WGM microresonators: sensing, lasing and fundamental optics with microspheres[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2011, 5(4): 553 – 570.
- [6] 李昂震,王鹏飞.基于玻璃材料的微球激光器的研究进展[J].*激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170616.
- [7] YAKUNIN S, PROTESESCU L, KRIEG F, et al. Erratum: low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8515.
- [8] TANG B, DONG H X, SUN L X, et al. Single-mode lasers based on cesium lead halide perovskite submicron spheres[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10681 – 10688.
- [9] CHE K J, TANG D Y, REN C Y, et al. Thermal characteristics of brillouin microsphere lasers[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2018, 54(3): 1000108.
- [10] WANG X X, XU C X, QIN F F, et al. Ultraviolet lasing in Zn-rich ZnO microspheres fabricated by laser ablation[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(37): 17852 – 17857.
- [11] TA V D, CAIXEIRO S, FERNANDES F M, et al. Microsphere solid - state biolasers[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(8): 1601022.
- [12] GENG Y, LI H B, WU S X, et al. The interplay of intermolecular interactions, packing motifs and electron transport properties in perylene diimide related materials: a theoretical perspective[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(39): 20840 – 20851.
- [13] ZHANG X, ZHAN C L, ZHANG X L, et al. Orientation of bromination in bay-region of perylene diimides[J]. *Tetrahedron*, 2013, 69(38): 8155 – 8160.
- [14] FUINI J F, SURAMPUDI A B, PENICK M A, et al. The photophysical characterisation of novel 3,9-dialkyloxy- and diacyloxyperylene[J]. *Dyes and Pigments*, 2011, 88(2): 204 – 211.
- [15] SEGURA J L, HERRERA H, BÄUERLE P. Oligothiophene-functionalized naphthalimides and perylene imides: design, synthesis and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(18): 8717 – 8733.
- [16] 谢锐敏,肖德宝,姚建年.苝纳晶的制备及其光谱的尺寸依赖性[J].*物理化学学报*, 2002, 18(1): 34 – 38.
- [17] 刘丽敏,石建军,张艳红.苝纳米晶体的光电性质研究[J].*化工新型材料*, 2016, 44(10): 173 – 175.
- [18] CAMPO L F, RODEMBUSCH F S, STEFANI V. New fluorescent monomers and polymers displaying an intramolecular proton - transfer mechanism in the electronically excited state (ESIPT). IV. Synthesis of acryloylamide and diallylamino benzazole dyes and its copolymerization with MMA[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(5): 2109 – 2116.
- [19] 谢爱娟,罗士平,吴卫忠.含萘荧光单体和聚合物的紫外和荧光分析[J].*光谱实验室*, 2012, 29(3): 1609 – 1614.

(编辑:刘铁英)