

ИСТОЧНИКИ И ПРИЕМНИКИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.371, 535.621, 621.373, 544.032

Влияние локальных полей вблизи агломерированных наночастиц на эффективность суперлюминесценции в растворах органического красителя

В.А. Донченко, Ал.А. Землянов, Н.С. Кривошеев, В.А. Харенков*

*Сибирский физико-технический институт им. Кузнецова
при Томском государственном университете
634050, г. Томск, пл. Новособорная, 1*

Поступила в редакцию 13.07.2012 г.

Показано, что наличие нерезонансных оптических полей повышенной интенсивности вблизи поверхности агломератов наночастиц приводит к понижению энергетических порогов суперлюминесценции красителя и повышению ее эффективности. Экспериментально исследовалась суперлюминесценция в тонком слое лазерного красителя R6G с наночастицами Ag, Al без проявления в среде random laser и эффекта плазмонного резонанса.

Ключевые слова: агломераты, генерация, локальные поля, суперлюминесценция; agglomerates, lasing, local fields, superluminescence.

Одной из важнейших задач лазерной физики является создание высокоэффективных активных сред. В этом плане весьма многообещающим является направление, связанное с исследованием активных сред, представляющих собой композиты, составленные из лазерно-активных молекул и наноструктур различных материалов. В настоящее время исследования лазерного эффекта в случайно-неоднородных средах образуют новый раздел лазерной физики, который получил название «random lasers» – случайные лазеры [1]. Безрезонаторная генерация света в сильно рассеивающей усиливающей среде была впервые экспериментально получена В.М. Маркушевым в 1986 г. на порошках кристаллов, содержащих редкоземельные ионы [2]. Лазерная генерация была продемонстрирована для растворов красителя, содержащего сильно рассеивающие частицы TiO_2 [3], красителей в полимерных матрицах с наночастицами различных материалов [4].

Лазерные активные среды на базе композитов «активные молекулы – наночастицы» представляют интерес прежде всего потому, что пороги вынужденного излучения в этих средах значительно ниже, чем в активных средах без наночастиц. Этот факт открывает широкие перспективы для создания высокоэффективных лазерных микроизлучателей оптического диапазона. В настоящее время существуют две концепции объяснения физических механизмов понижения порогов вынужденного излуче-

ния в таких средах, на которых строится классификация этих сред.

Лазерные активные среды на базе композитов «активные молекулы – наночастицы» по типу используемых наночастиц условно можно разделить на два класса: активные среды с наночастицами, обладающими в используемом спектральном диапазоне выраженными плазмонно-резонансными свойствами [5], и активные среды с наночастицами, не проявляющими указанных свойств (плазмонные резонансы этих наночастиц не совпадают с частотой излучения накачки и люминесценции лазерно-активных молекул), зато обладающие сильными рассеивающими свойствами [6]. Соответственно физические причины уменьшения порогов генерации в этих двух классах композитов трактуются по-разному.

Для первого класса композитов уменьшение порогов объясняется значительным, до нескольких порядков, увеличением локальных оптических полей накачки вблизи поверхности наночастиц (и, соответственно, увеличением числа возбужденных активных молекул) в случае реализации плазмонного резонанса. В видимом диапазоне плазмонными резонансами обладают наночастицы золота, серебра, меди и некоторых соединений редкоземельных металлов. Этот факт существенно ограничивает спектральные возможности излучателей, создаваемых на основе эффекта плазмонного резонанса.

Для второго класса нанокompозитов причиной уменьшения порогов принято считать увеличение времени взаимодействия фотонов вторичного излучения с молекулами активного вещества за счет многократного светорассеяния на наночастицах. При этом чем больше времени находится свет

* Валерий Алексеевич Донченко (don@spti.tsu.ru); Алексей Анатольевич Землянов (Zeml16@mail.ru); Никита Сергеевич Кривошеев (nik.krivosheyev@gmail.com); Владимир Александрович Харенков (kharenkof@yandex.ru).

в активной среде, тем больше коэффициент усиления вынужденного излучения. Такой режим наиболее эффективно реализуется при диффузном рассеянии, но при этом в рассеивающей среде существенно падает уровень оптической накачки.

Результаты теоретических исследований показывают, что в отсутствие эффекта плазмонного резонанса вблизи поверхности наноструктур существуют зоны, в которых интенсивности локальных оптических полей могут превышать интенсивность внешнего падающего поля на один–два порядка и даже более в случае агломерированных наноструктур со сложной поверхностью. Понижение порогов возникновения вынужденного излучения происходит за счет увеличения числа возбужденных молекул активного вещества. Кроме того, за счет эффекта Парселла [7] увеличивается скорость спонтанных переходов в молекулах, в результате чего за время действия накачки рождается больше спонтанных фотонов. В совокупности эти два эффекта увеличивают количество вынужденных фотонов.

Расчеты, выполненные различными группами исследователей, показывают, что применение агломерированных наночастиц, во-первых, расширяет спектр плазмонного резонанса частиц [8], во-вторых, приводит к повышению интенсивности локальных оптических полей вблизи поверхности наноагрегатов [9].

Из этого можно сделать предположение, что агломерированные наночастицы в лазерном красителе при облучении его лазерным излучением, не попадающим в полосу плазмонного поглощения наночастиц, приведут к повышению эффективности суперлюминесценции. Цель нашей работы – показать, что наличие высоких оптических полей вблизи поверхности агломератов наночастиц может вызвать понижение энергетических порогов суперлюминесценции красителя и повышение ее эффективности.

Однако сильные рассеивающие свойства агломератов могут привести к реализации режима *random laser* в среде. Поэтому для экспериментального исследования воздействия локальных полей агломератов на излучательные способности раствора лазерного красителя необходимо создать такие условия эксперимента, при которых можно избежать проявления эффектов плазмонного резонанса и многократного рассеяния.

Экспериментальное исследование проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1.

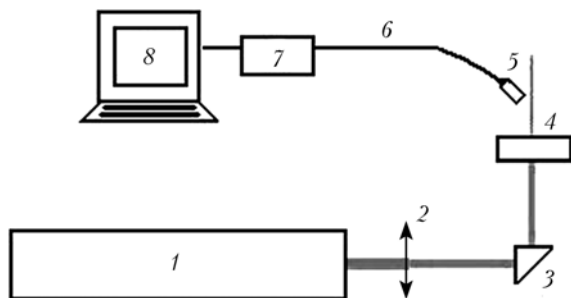
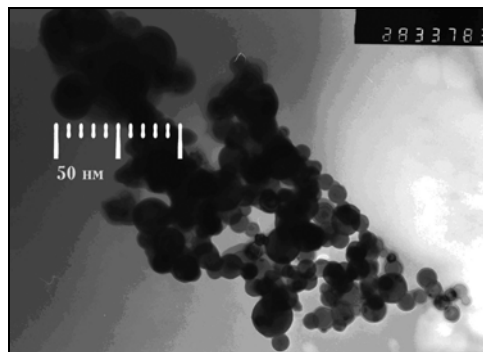


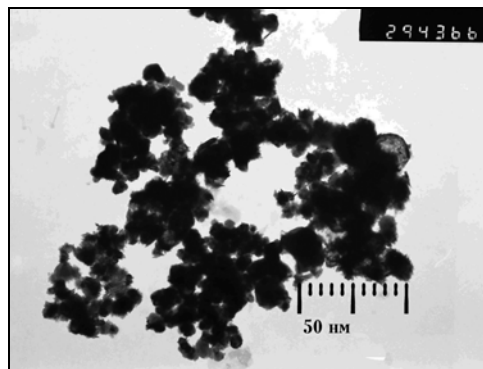
Рис. 1. Схема экспериментальной установки (1 – лазер, 2 – линза, 3 – призма, 4 – кювета, 5 – коллиматор, 6 – оптоволокно, 7 – спектрометр, 8 – ПК)

Сфокусированное лазерное излучение Nd:YAG-лазера Lotis TP LS-2132 UTF (длина волны 532 нм, длительность импульса 6 нс, частота повторения импульсов 1 Гц, диаметр лазерного пучка 2 мм) направлялось через призму полного внутреннего отражения, перпендикулярно вверх и попадало на горизонтально расположенную кювету с раствором лазерного красителя родамин 6G (R6G) с концентрацией 10^{-3} моль/л и наночастицами. Такое расположение кюветы позволяло избежать возможного неравномерного по высоте осаждения наночастиц. Оптический сигнал, проходя через коллиматор и далее оптоволоконно диаметром 400 мкм, регистрировался спектрометром Avaspec-ULS2048L-USB2 (450–680 нм).

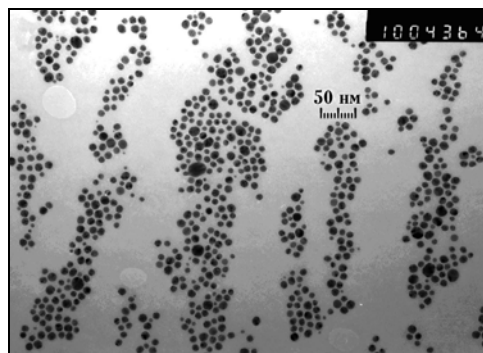
Использованные в эксперименте наночастицы Ag, Al, Ni (рис. 2) были получены электровзрывным способом в атмосфере аргона и представляют собой агломераты наночастиц.



а



б



в

Рис. 2. Фотографии наночастиц: а – агломерат наночастиц Ag; б – агломерат наночастиц Al; в – одиночные наночастицы Ag

Размер агломератов — 100–1000 нм, размер частиц, составляющих агломераты, — 10–50 нм. Одиночные наночастицы Ag (см. рис. 2) размером 10–15 нм были получены химическим способом, микрофотографии наночастиц — с помощью электронного микроскопа JESP-II.

С целью определения роли эффекта рассеяния на наночастицах были проведены измерения ослабления оптического излучения в исследуемых растворах. В результате получено, что значение оптической толщины для кюветы толщиной 140 мкм, заполненной этанолом со взвешенными наночастицами с объемной долей наночастиц 2%, равно $\approx 0,33$. Согласно [10] при такой оптической толщине доля многократно рассеянного излучения в среде пренебрежимо мала по сравнению с однократным рассеянием. Это говорит о том, что при использованных концентрациях наночастиц в рабочем растворе не проявляется режим random laser.

Исследование спектров поглощения рабочих растворов с наночастицами показало, что в полосу поглощения наночастиц не попадают ни излучение накачки ($\lambda = 532$ нм), ни излучение люминесценции лазерного красителя родамин 6G. Следовательно, эффекты плазмонного резонанса в условиях нашего эксперимента не проявляются.

Спектры свечения растворов представлены на рис. 3 при различных интенсивностях накачки. Важно отметить тот факт, что максимумы спектров суперлюминесценции в чистом растворе R6G и в растворах с любыми из использованных наночастиц совпадают. Это еще раз свидетельствует о том, что режим random laser в условиях нашего эксперимента не реализуется.

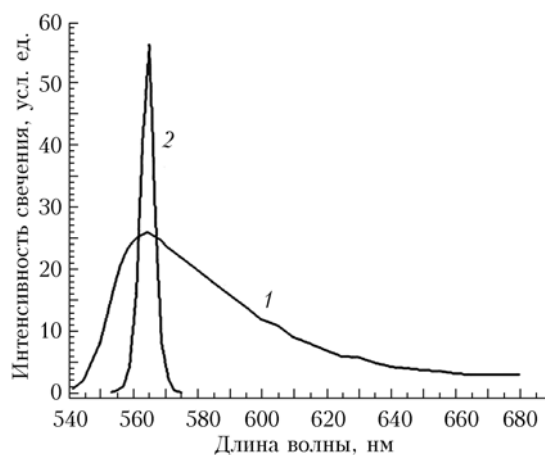


Рис. 3. Типичные спектры спонтанной люминесценции (1) и суперлюминесценции (2) в растворах R6G с наночастицами

Из полученных в ходе эксперимента спектров свечения были построены зависимости интенсивности свечения от интенсивности накачки (рис. 4) и определены пороговые значения накачки суперлюминесценции рабочих растворов. Значения порогов суперлюминесценции определялись по резкому изменению темпов роста интенсивности свечения.

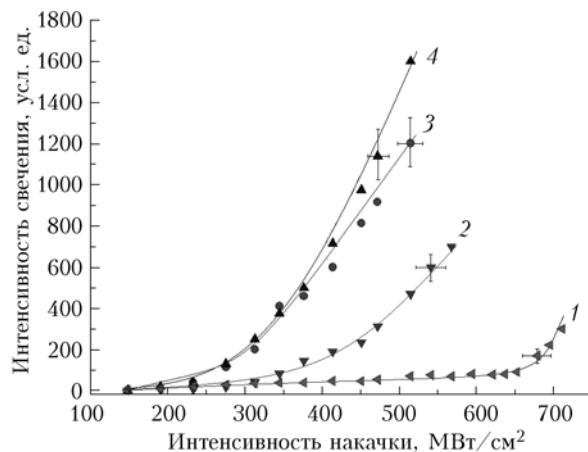


Рис. 4. Зависимость интенсивности свечения от интенсивности накачки: 1 — чистый R6G; 2 — R6G с одиночными наночастицами Ag; 3 — R6G с Al; 4 — R6G с агломератами наночастиц Ag

Из представленных зависимостей видно, что внедрение в лазерный краситель R6G использованных наночастиц приводит к существенному уменьшению порога суперлюминесценции и повышению интенсивности свечения при фиксированных накачках, т.е. к повышению эффективности суперлюминесценции. Эффективность суперлюминесценции в растворах с агломерированными наночастицами как Ag, так и Al в $(4 \pm 0,8)$ раза выше, чем в растворах с одиночными наночастицами Ag при фиксированной интенсивности накачки (515 ± 15) МВт/см².

Так как в наших экспериментах были устранены условия реализации сильного рассеяния, т.е. условия random laser, а также отсутствовали эффекты плазмонных резонансов, то наблюдаемое повышение интенсивности суперлюминесценции в растворах с агломератами наночастиц Ag по сравнению с интенсивностью суперлюминесценции в растворах с одиночными наночастицами Ag при одинаковых интенсивностях накачки обеспечивается более высокими интенсивностями локальных оптических полей вблизи поверхности агломерированных наночастиц. Это подтверждает результаты теоретических работ [9–11], в которых показано, что интенсивность локальных полей вблизи группы близкорасположенных наночастиц резко возрастает по сравнению с интенсивностью полей одиночных наночастиц.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ, регистрационный номер 2.4219.2011, и при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ: ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 16.518.11.7048, 14.518.11.7053).

1. Wiersma D.S. The physics and applications of random lasers // Nature physics. 2008. V. 4. P. 359–367
2. Markushev V.M., Zolin V.F., Briskina Ch.M. Powder laser // Zh. Prikl. Spektrosk. 1986. V. 45. P. 847–850.

3. *Sha W.L., Liu C.H., Alfano R.R.* Spectral and temporal measurements of laser action of Rhodamine 640 dye in strongly scattering media // *Opt. Lett.* 1994. N 19. P. 1922–19244.
4. *Xiangeng Meng, Koji Fujita, Yanhua Zong et al.* Random lasers with coherent feedback from highly transparent polymer films embedded with silver nanoparticles // *Jpn. Appl. Phys.* 2008. V. 55, N 23. P. 13265–13287.
5. *Armstrong R.L., Kim W.T., Shalaev V.M., Safonov V.P.* Fraktals in mikro-cavities: giant coupled, multiplicative enhancement of optical responses // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82, N 24. P. 4811–4814.
6. *Hema Ramachandran* Mirrorless lasers // *Pramana. J. Phys.* 2002. V. 58, N 2. P. 313–322.
7. *Purcell E.M.* Spontaneous emission probabilities at radio frequencies // *Phys. Rev.* 1946. V. 69. P. 681.
8. *Karpov S.V., Bas'ko A.L., Popov A.K., Slabko V.V., George T.* Optics of nanostructured fractal silver colloids in «Recent Research Developments in Optics». V. 2 / Managing Editor S.G. Pandalai // *Research Signpost. Kerala, India.* 2002. V. 2. P. 427–463.
9. *Sweatlock L.A., Maier S.A., Atwater H.A.* Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles // *Phys. Rev.* 2005. V. 62, N 12. P. 10265–10287.
10. *Ван де Хюлст.* Рассеяние света малыми частицами / Под ред. В.В. Соболева. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 537 с.
11. *Zhdanov M.P., Kreuzer Rao S.* Detection of Plasmon – enhanced luminescence fields from an optically manipulated pair of partially metal covered dielectric spheres // *Opt. Lett.* 2008. V. 33, N 23. P. 43–52.

V.A. Donchenko, Al.A. Zemlyanov, N.S. Krivosheev, V.A. Kharenkov. **The influence of local fields near the agglomerated nanoparticles on the superluminescence efficiency in organic dye solutions.**

In order to show that the presence of nonresonant optical fields near the surface of the agglomerates of nanoparticles may lead to decrease of lasing dye energy threshold of superluminescence and increase its efficiency. The superluminescence was studied experimentally in a thin layer of laser dye R6G with nanoparticles of Ag, Al, Ni, without manifestations of random laser medium and the effect of the plasmon resonance.