

Преобразование люминесценции лазерных красителей в вынужденное излучение в опаловой матрице

О.К.Алимов, Т.Т.Басиев, Ю.В.Орловский, В.В.Осико, М.И.Самойлович

Исследованы люминесцентные и лазерные характеристики синтезированной опаловой матрицы, заполненной органическими красителями, при импульсном наносекундном лазерном возбуждении. Изучено возникновение вынужденного излучения в частично упорядоченной рассеивающей среде. Показано, что если спектр люминесценции красителя (оксазин 17) расположен далеко за пределами фотонной запрещенной зоны опаловой матрицы, то при превышении некоторого порога накачки и в отсутствие внешнего оптического резонатора вдоль выделенного направления в плоскости (111) опаловой матрицы формируется вынужденное излучение. Его спектр существенно сужен по сравнению со спектром фотолюминесценции и состоит из нескольких узких линий, спектральное положение которых совпадает с максимумом в спектре фотолюминесценции красителя. Если же спектр люминесценции красителя (родамин 6Ж) хорошо перекрывается с фотонной запрещенной зоной опаловой матрицы, наблюдается иная картина. Установлено, что влияние потерь излучения в матрице проявляется в сдвиге максимума спектра люминесценции в длинноволновую область, а вынужденное излучение, как и в предыдущем случае, формируется в области, соответствующей максимуму спектра люминесценции.

Ключевые слова: фотонный кристалл, опал, фотонная запрещенная зона, люминесценция, красители оксазин 17 и родамин 6Ж, вынужденное излучение.

1. Введение

Поиск новых типов материалов (в частности, гибридных, состоящих из пористых неорганических матриц с помещенными в них органическими примесями), в которых формируются новые типы взаимодействий активная среда – оптическая матрица, является весьма актуальным. Здесь особое внимание уделяется наноструктурированным материалам, в том числе фотонным кристаллам, которые представляют собой новый тип искусственных сред с пространственной периодичностью оптических характеристик [1, 2]. Наиболее перспективные технологии формирования подобных сред, как представляется, основаны на использовании самоорганизующихся систем, например трехмерных структур с правильной кубической упаковкой наносфер диоксида кремния (SiO_2) – опаловых матриц [3, 4].

Опаловые матрицы состоят из множества близких по диаметру наносфер SiO_2 , упакованных, как правило, в плотную гранецентрированную кубическую решетку. При этом при регулярной упаковке наносфер SiO_2 формируется трехмерная дифракционная решетка с периодом, лежащим в оптическом диапазоне спектра, которая представляет собой «оптический», или фотонный кристалл.

Различия в технологии получения опалов приводят к разной степени совершенства упаковки наносфер и разной степени закрытости пор. В зависимости от указанных

свойств опаловые матрицы можно разбить на две группы: 1) «монокристаллические» опаловые матрицы, в которых регулярная структура занимает значительный объем образца (именно такие опаловые матрицы обладают свойствами фотонных кристаллов); 2) «поликристаллические» опаловые матрицы, в которых имеется много областей с регулярным расположением наносфер, по-разному ориентированных относительно друг друга (такие матрицы могут рассматриваться как сильно рассеивающие среды).

В настоящей работе сферические частицы $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС) в этиловом спирте в присутствии аммиака в качестве катализатора [5]. При гидролизе образовывались мелкие разветвленные полимерные частицы диоксида кремния, которые за счет внутренней поликонденсации превращались в аморфные микрочастицы сферической формы со средним диаметром 230–280 нм. Седиментация суспензии под воздействием гравитационных сил приводила к формированию правильной упаковки наносфер SiO_2 на дне сосуда. После отстаивания суспензии и удаления гидролизата упорядоченный осадок представлял собой гидрогель с весовым содержанием жидкости до 50%–60%, который отжигался для удаления жидкости и упрочнения. Изображение синтезированной опаловой матрицы в пределах одного домена, полученное на сканирующем электронном микроскопе, представлено на рис.1.

Введение в межсферические пустоты опаловых матриц различных оптически активных веществ (обладающих, например, усилительными, нелинейными, сенсорными свойствами) позволяет формировать нанокомпозиты с новыми, зачастую уникальными свойствами. Эти свойства обусловлены значительным увеличением внутренней поверхности нанокомпозита и многократным рассеянием света в подобных структурах, а также модификацией условий испускания спонтанного излучения веще-

Т.Т.Басиев, Ю.В.Орловский, В.В.Осико. Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М.Прохорова, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: orlovski@lst.gpi.ru

М.И.Самойлович. ОАО «ЦНИТИ "Техномаш"», Россия, 121108 Москва, ул. И.Франко, 4

О.К.Алимов. Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан, 702132 Ташкент, пос. Улугбек

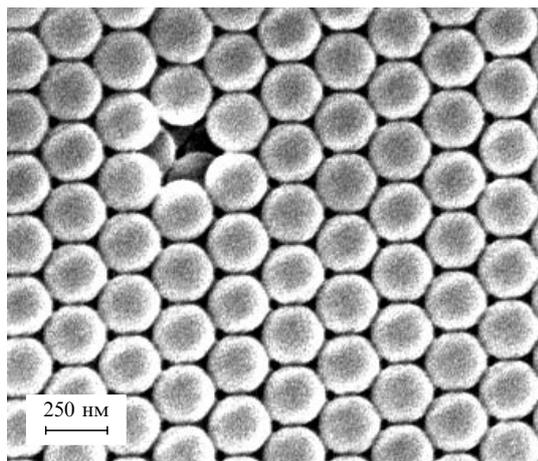


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение опаловой матрицы в пределах одного домена.

ством в случае, когда размеры неоднородностей среды сравнимы с длиной волны оптического излучения или меньше ее (андерсоновская локализация, эффект Парселла) [6]. Кроме того, в фотонных кристаллах [1, 2] формируются селективные спектральные зоны для распространения излучения, что приводит к изменениям во взаимодействии излучения с веществом, включая изменения вероятностей излучательных переходов, спектра излучения и его пространственных и поляризационных характеристик. Идея использования фотонных кристаллов для создания беспороговых лазеров была выдвинута еще на ранних стадиях их исследования [1, 7]. В настоящее время рассматриваются разные варианты создания источников вынужденного излучения на основе фотонных кристаллов [8]: генерация за счет оптической обратной связи, связанная с брэгговским отражением в фотонной запрещенной зоне, лазерная генерация с распределенной обратной связью в периодической структуре и генерация в сильно рассеивающей среде.

Безрезонаторная генерация в рассеивающей усиливающей среде была предложена В.С.Летоховым в 1967 г. [9] и впервые осуществлена в порошках кристаллов, содержащих редкоземельные ионы [10]. В последние годы вынужденное излучение получено для растворов красителей, содержащих сильно рассеивающие частицы TiO_2 , для порошков ZnO и различных полимерных матриц, заполненных красителями. Подобный вид излучения характерен для систем с большой плотностью центров рассеяния, когда средняя длина рассеяния фотона немного превышает длину волны излучения. Если плотность центров рассеяния достаточно высока, испускаемое излучение может возвращаться к рассеивателю, на котором оно рассеялось ранее, формируя, таким образом, замкнутые петли. Если усиление вдоль отдельных петель, которые действуют как лазерные резонаторы, превышает потери в них, возникает лазерная генерация. Из условия, что фазовый сдвиг излучения вдоль петли должен быть кратен 2π , определяются частоты генерации. В спектре вынужденного излучения из таких резонаторов содержатся дискретные узкие пики.

Опаловые матрицы (в том числе и со слабо выраженной полидоменностью) являются перспективным объектом для подобных исследований. Исходная полидоменная опаловая матрица представляет собой эффективный диффузный рассеиватель света со средней длиной рассея-

ния фотона ~ 8 мкм для длины волны 630 нм (измерения проводились с использованием обратного когерентного рассеяния [11]). Слабая опалесценция на воздухе является результатом брэгговской дифракции от различных кристаллографических плоскостей. Если в такую систему вводится активная среда с коэффициентом усиления, достаточным для компенсации потерь хотя бы для одной из мод, то в рассеивающей среде формируется лазерное излучение. Вследствие необычного механизма обратной связи такие лазеры обладают рядом свойств, интересных как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Авторы работ [8, 12, 13] продемонстрировали возможность получения лазерной генерации в таких системах.

В настоящей работе при наносекундном импульсном лазерном возбуждении исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики синтетической полидоменной опаловой матрицы, заполненной растворами лазерных красителей оксазин 17 и родамин 6Ж в этаноле.

2. Экспериментальные результаты

Краситель оксазин 17 растворился в этиловом спирте (концентрация красителя $c = 10^{-3}$ моль/л), и полученный раствор заливался в кварцевую кювету толщиной $h = 5$ мм, куда предварительно помещалась опаловая матрица. Спектральное положение запрещенной зоны, измеренное по спектру пропускания, находится в области длин волн 520–580 нм, а ее максимум – в области 550–560 нм (при диаметре наносфер SiO_2 , примерно равном 250 нм, $n_{\text{эфф}} = 1.37$ и угле падения светового пучка на плоскость (111), близком к 90°). Измерения проводились после полного заполнения пор опала раствором красителя, а кювета располагалась так, чтобы избежать паразитных отражений.

Геометрия возбуждения лазерным излучением опаловой матрицы, заполненной раствором красителя оксазин 17, и регистрации свечения представлены на рис.2. Возбуждение опаловой матрицы с красителем оксазин 17 ($c = 10^{-3}$ моль/л) осуществлялось излучением второй гармоники (531 нм) импульсного Nd:GdG-лазера (длительность импульса $\tau = 15$ нс, частота повторения $f = 12.5$ Гц) под углом α к плоскости (111), который изменялся в процессе эксперимента. Лазерное излучение фокусировалось линзой (фокусное расстояние $F = 80$ мм) на поверхность опаловой матрицы (диаметр пятна $d \sim 500$

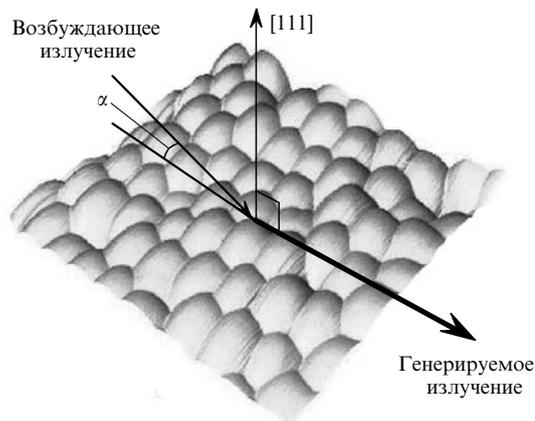


Рис.2. Геометрия возбуждения и регистрации вынужденного излучения в красителе оксазин 17 в опале.

мкм), а свечение красителя собиралось конденсором и проецировалось на щель монохроматора. Для измерения спектра люминесценции в области 600–750 нм использовался монохроматор МДР-2, а для регистрации сигнала – фотоумножитель ФЭУ-79, работающий в токовом режиме. Спектры люминесценции записывались с помощью стробированного вольтметра Voxsar PAR 162/164, позволяющего измерять и усреднять по многим реализациям в пределах временного окна Δt мгновенные значения сигнала люминесценции с возможностью изменения времени его задержки t_d относительно запускающего импульса.

На рис.3 представлены спектры люминесценции раствора красителя оксазин 17 в этиловом спирте и того же раствора, введенного в поры опаловой матрицы (здесь и в последующих измерениях время задержки $t_d \leq 0.5$ нс, длительность строба $\Delta t = 50$ нс). Возбуждение и регистрация люминесценции проводились под равными углами $\alpha = 45^\circ$ к поверхности образцов. Спектры люминесценции расположены в области длин волн 600–750 нм, а их максимумы – в области 650 нм и при малых интенсивностях возбуждения в обоих случаях имеют вид широкой полосы, характерной для красителя оксазин 17 в растворе этилового спирта. Полоса люминесценции раствора красителя оксазин 17 не перекрывается с запрещенной зоной опаловой матрицы. По мере повышения интенсивности накачки до 0.7 МВт/см² (при сохранении угла 45° между направлением накачки и плоскостью (111) опаловой матрицы) наблюдается лишь рост интенсивности излучения без изменения спектра. Уменьшение угла накачки до 20° приводит к резкому сужению спектра люминесценции и появлению в нем узких линий (рис.4,а), а излучение оказывается направленным вдоль плоскости (111). При угле $\alpha = 15^\circ$ излучение сохраняло узкую диаграмму направленности, а его спектр сужался еще сильнее (рис.4,б). При малых углах α генерация направленного излучения сохраняется также и в отсутствие кварцевой кюветы. Переход от режима люминесценции к режиму вынужденного излучения при уменьшении угла α связан, по-видимому, с увеличением возбуждаемого объема образца. Таким образом, можно говорить о возникновении вынужденного излучения в частично упорядоченной рассеивающей среде.

В последующих экспериментах с красителем родамин 6Ж для фокусировки возбуждающего лазерного пучка на образец перпендикулярно плоскости (111) использова-

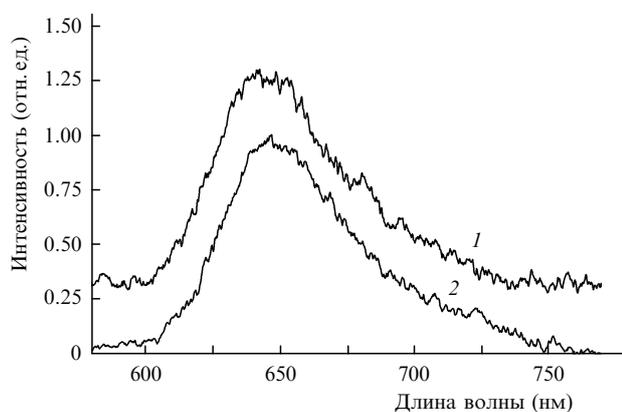


Рис.3. Спектры фотолюминесценции раствора красителя оксазин 17 в этиловом спирте (1) и того же раствора, введенного в опаловую матрицу (2).

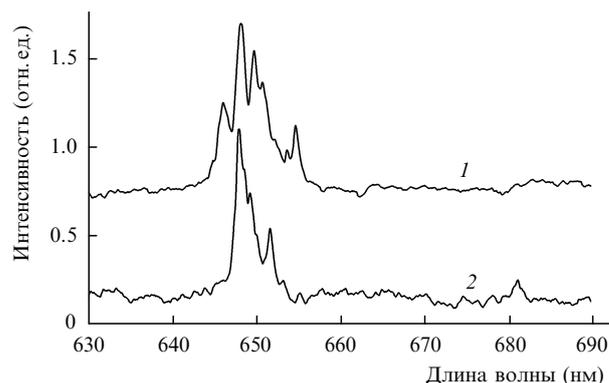


Рис.4. Спектры направленного излучения раствора красителя оксазин 17 в опаловой матрице при $\alpha = 20^\circ$ (1) и 15° (2).

лась цилиндрическая линза, обеспечивающая максимальный объем возбуждения. Краситель родамин 6Ж растворялся в этиловом спирте, а полученный раствор заливался в кварцевую кювету толщиной $h = 5$ мм. Опаловая матрица размером $1.4 \times 9 \times 4$ мм помещалась в эту кювету так, чтобы одна треть ее по высоте была погружена в раствор, а две трети оставались вне кюветы, что позволяло избежать паразитных отражений. Вследствие испарения этилового спирта после каждого эксперимента краситель в кювете заменялся для обеспечения необходимой концентрации раствора.

На рис.5 показаны положение опаловой матрицы в кювете, а также геометрия возбуждения и регистрации излучения образца. Были измерены спектры пропускания и люминесценции раствора красителя родамин 6Ж и его же в опаловой матрице для широкого диапазона концентраций ($c = 1.2 \times 10^{-5} - 1.4 \times 10^{-3}$ моль/л). На рис.6,а представлены спектры пропускания опала в этиловом спирте, раствора красителя родамин 6Ж с концентрацией $c = 1.2 \times 10^{-5}$ моль/л и этого же раствора в опаловой матрице. Спектр оптического пропускания опала в этиловом спирте имеет запрещенную зону с шириной $\Delta\nu = 507$ см⁻¹ (на половине высоты) и максимумом при $\nu_{\max} = 18050$ см⁻¹. Введение в опаловую матрицу красителя родамин 6Ж не приводит к спектральному смещению запрещенной зоны опала, что указывает на близость показателей преломления этилового спирта ($n = 1.37$) и раствора красителя в этиловом спирте.

Спектры люминесценции раствора красителя родамин 6Ж были измерены в спектральном диапазоне $\nu =$

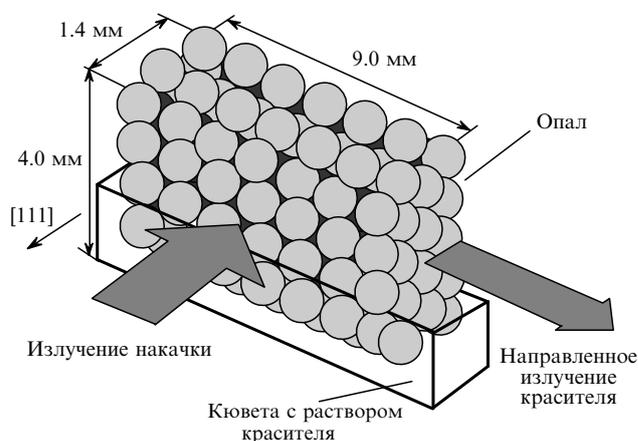


Рис.5. Геометрия возбуждения и регистрации вынужденного излучения красителя родамин 6Ж в опале.

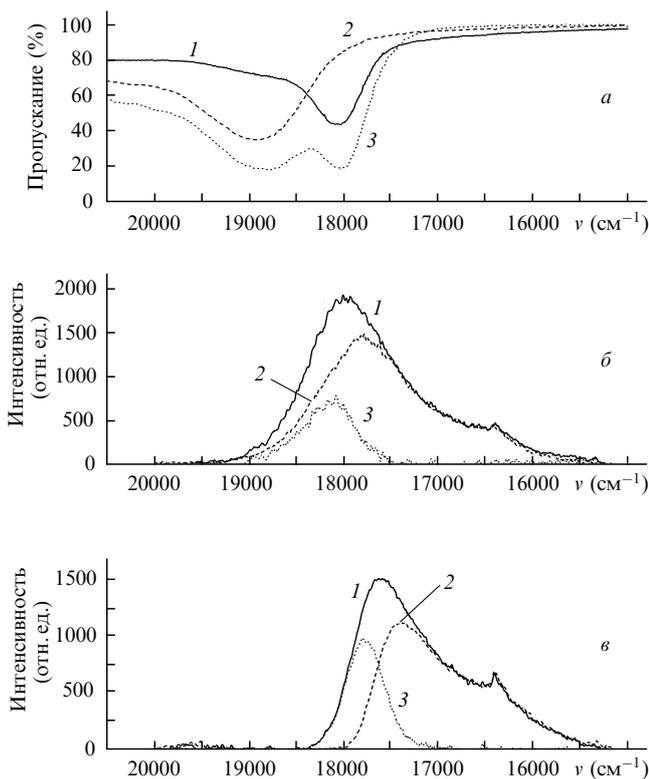


Рис.6. Спектры пропускания опала в этиловом спирте (1), раствора красителя родамин 6Ж ($c = 1.2 \times 10^{-5}$ моль/л) (2) и того же раствора ($c = 1.2 \times 10^{-5}$ моль/л) в опале (3) (а), а также спектр люминесценции красителя родамин 6Ж (1), его же спектр в опале (2) и их разность (3) при $c = 3.5 \times 10^{-4}$ (б) и 1.4×10^{-3} моль/л (в).

20000 – 15000 cm^{-1} при концентрациях раствора красителя $c = 3.5 \times 10^{-4} - 1.4 \times 10^{-3}$ моль/л по методике, описанной выше (рис.6,б,в). В качестве источника для возбуждения люминесценции использовался азотный лазер с длиной волны излучения 337 нм ($\tau = 2$ нс, $f = 25$ Гц). Для селекции и регистрации люминесценции использовались монохроматор МДР-23 и фотоумножитель ФЭУ-79, работающий в токовом режиме. С ростом концентрации красителя наблюдается сдвиг максимума в спектре люминесценции (по отношению к $\nu_{\text{max}} = 17984 \text{ cm}^{-1}$ при концентрации $c = 3.5 \times 10^{-4}$ моль/л) в длинноволновую область на $\Delta\nu \leq 365 \text{ cm}^{-1}$. Дальнейшие исследования флуоресцентных свойств красителя родамин 6Ж в опале проводились при концентрациях $c = 3.5 \times 10^{-4}$ и 1.4×10^{-3} моль/л. Выбор концентрации $c = 3.5 \times 10^{-4}$ моль/л был обусловлен тем, что максимум полосы люминесценции в этих условиях попадает в запрещенную зону опаловой матрицы (сдвиг максимума относительно центра запрещенной зоны составляет всего около 70 cm^{-1}).

На рис.6,б,в показано влияние опаловой матрицы на спектр люминесценции красителя родамин 6Ж, которое проявляется в сдвиге максимума полосы свечения в длинноволновую область на $\Delta\nu = 190 \text{ cm}^{-1}$ по отношению к максимуму спектра раствора красителя. Для раствора красителя родамин 6Ж с концентрацией $c = 1.4 \times 10^{-3}$ моль/л максимум полосы свечения, соответствующий $\nu_{\text{max}} = 17619 \text{ cm}^{-1}$ (рис.6,в), расположен на длинноволновом крыле запрещенной зоны опаловой матрицы и в присутствии этой матрицы смещается еще дальше в длинноволновую область на $\Delta\nu = 210 \text{ cm}^{-1}$. Для оценки влияния запрещенной зоны на спектры люминесценции красителя в опале была проведена взаимная нормировка

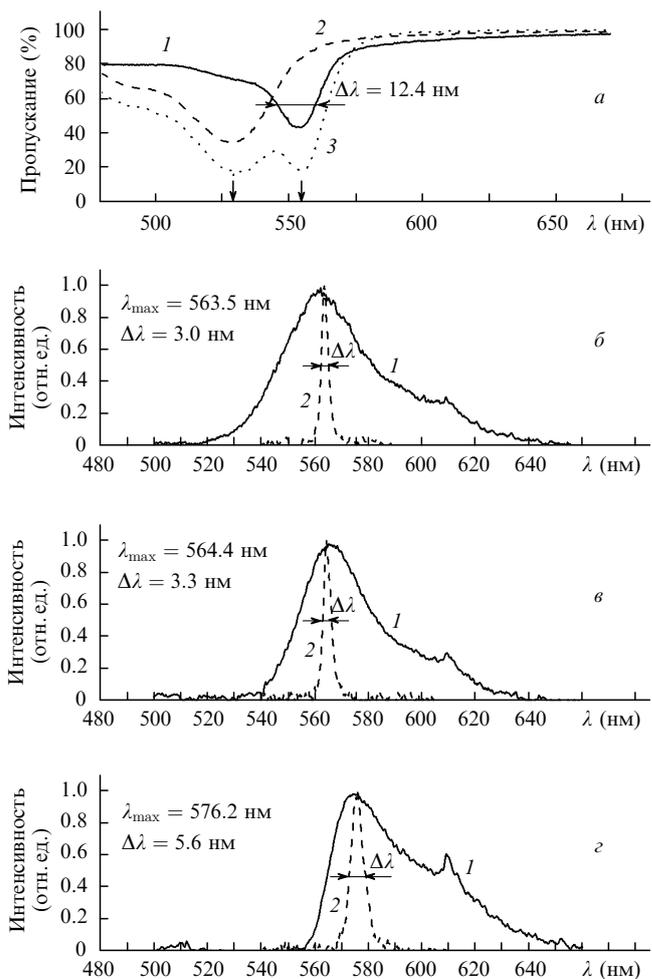


Рис.7. Спектры пропускания опала в этиловом спирте (1), раствора красителя родамин 6Ж (2) и того же раствора в опале (3) (а), а также спектр люминесценции (длина волны возбуждающего излучения 337 нм) (1) и спектр вынужденного излучения (длина волны излучения накачки 532 нм) (2) красителя родамин 6Ж в опале при $c = 3.5 \times 10^{-4}$ (б), 7.0×10^{-4} (в) и 1.4×10^{-3} моль/л (в). Стрелками указаны длина волны накачки красителя (532 нм) и положение максимума запрещенной зоны (554 нм).

спектров свечения раствора красителя в опале и раствора красителя по длинноволновому крылу, в котором влияние запрещенной зоны минимально. Кривая 3 (рис.6,б,в) представляет собой разность измеренных спектров люминесценции. Отношение площади под разностным спектром к площади под спектром люминесценции раствора красителя родамин 6Ж характеризует потери люминесценции внутри опала, связанные в основном с брэгговским отражением.

В образце опаловой матрицы, заполненной раствором красителя родамин 6Ж, было получено вынужденное излучение без использования внешнего оптического резонатора. Возбуждение опала с красителем осуществлялось излучением второй гармоники (532 нм) импульсно-периодического Nd:YAG-лазера ($\tau = 15$ нс, $f = 12.5$ Гц) перпендикулярно плоскости (111) опаловой матрицы (рис.5). Излучение накачки фокусировалось цилиндрической линзой ($F = 100$ мм) в полосу размером 0.5×9 мм, а генерируемое излучение регистрировалось вдоль плоскости (111) опаловой матрицы (под углом 90° по отношению к направлению распространения накачки) и проецировалось с помощью волоконно-оптического кабеля на

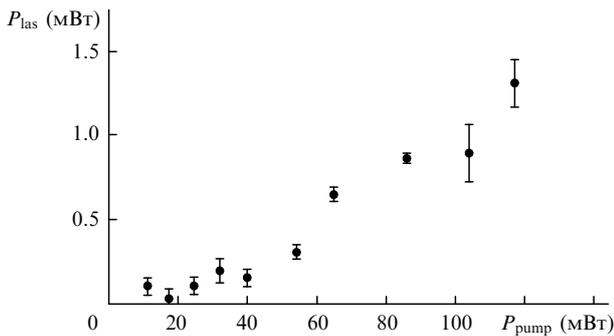


Рис. 8. Зависимость мощности излучения P_{las} раствора красителя родамин 6Ж ($c = 7.0 \times 10^{-4}$ моль/л) в опаловой матрице от мощности накачки P_{pump} .

щель монохроматора. Была получена лазерная генерация в растворе красителя родамин 6Ж в опаловой матрице для трех его концентраций: $c = 3.5 \times 10^{-4}$, 7.0×10^{-4} и 1.4×10^{-3} моль/л.

Спектры пропускания опала, раствора красителя родамин 6Ж и его раствора в порах опала повторены на рис. 7, а. На рис. 7, б–г представлены спектры генерации спиртового раствора красителя родамин 6Ж в опале. Там же приведены спектры люминесценции красителя родамин 6Ж в опале для указанных трех концентраций при возбуждении излучением с длиной волны 337 нм. Видно, что для каждой концентрации длина волны λ_{max} , соответствующая максимуму спектра генерации красителя родамин 6Ж в опале, примерно совпадает с длиной волны максимума спектра люминесценции красителя в опале и сдвигается в область больших длин волн на $\Delta\lambda = 12.7$ нм с ростом концентрации красителя от 3.5×10^{-4} до 1.4×10^{-3} моль/л. Таким образом, вследствие потерь в опале максимум спектра люминесценции смещается в длинноволновую область, а лазерная генерация формируется на длине волны, близкой к длине волны максимума спектра люминесценции.

Для концентрации $c = 7.0 \times 10^{-4}$ моль/л получена линейная зависимость мощности излучения красителя родамин 6Ж в опале от мощности накачки при пороговой мощности 20 мВт и дифференциальной эффективности 1.2 % (рис. 8). При средней мощности накачки 120 мВт (пиковая плотность мощности ~ 0.5 ГВт/см²) наблюдалось разрушение поверхности опаловой матрицы.

3. Заключение

Таким образом, нами на примере опаловой матрицы, заполненной раствором красителя, продемонстрирована

возможность возникновения вынужденного излучения в частично упорядоченной рассеивающей среде. Если спектр люминесценции красителя при импульсном наносекундном лазерном возбуждении расположен далеко за пределами фотонной запрещенной зоны опаловой матрицы и плотности мощности возбуждающего излучения малы, фотолюминесценция красителя, помещенного в поры опаловой матрицы, определяется механизмами спонтанного излучения и имеет широкую спектральную полосу, совпадающую со спектром используемого красителя. При превышении определенного порога накачки ненаправленное излучение трансформируется в отсутствие внешнего оптического резонатора в излучение, направленное вдоль плоскости (111) опаловой матрицы. Спектр такого излучения существенно сужается по сравнению со спектром фотолюминесценции и состоит из нескольких узких линий, спектральное положение которых совпадает с положением максимума спектра фотолюминесценции красителя. Иная картина наблюдается в случае, когда спектр люминесценции хорошо перекрывается с запрещенной зоной опаловой матрицы. Влияние потерь в опале, связанное в основном с брэгговским отражением, проявляется в сдвиге максимума спектра люминесценции в длинноволновую область, а лазерная генерация формируется в области, соответствующей максимуму спектра люминесценции, как и в предыдущем случае.

Настоящая работа была выполнена благодаря частичной поддержке программы Президиума РАН № 8П, фонда РФФИ (грант № 08-02-90040 Бел) и Министерства образования и науки РФ по договору № 260/07 с СПбГУ в рамках госконтракта № 02 513 11 3186 от 2 мая 2007 г.

1. Yablonoich E. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987).
2. John S. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486 (1987).
3. Lopez C. *Advan. Mater.*, **15**, 1679 (2003).
4. Самойлович М.И., Клещева С.М., Белянин А.Ф. и др. *Микро-системная техника*, № 6, 3 (2004); № 7, 2 (2004); № 8, 9 (2004).
5. Stöber W., Fink A., Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
6. Shubin V.A., Kim W., Safonov V.P., Sarychev A.K., Armstrong R.L., Shalaev V.M. *J. Lightwave Technol.*, **17**, 2183 (1999).
7. Joannopoulos J.D., Meade R., Winn J. *Photonic Crystals, Molding the Glow of Light* (Princeton, NJ, Princeton University Press, 1995).
8. Shkunov M.N., DeLong M.C., Raikh M.E., Vardeny Z.V., Zakhidov A.A., Baughman R.P. *Synthetic Metals*, **116**, 485 (2001).
9. Летохов В.С. *ЖЭТФ*, **53** (4), 1442 (1967).
10. Маркушев В., Золин И., Брискина С. *Квантовая электроника*, **13**, 427 (1986).
11. Van Albada M.P., Lagendijk A. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2692 (1985).
12. Frolov S.V., Vardeny Z.V., Zakhidov A.A., Baughman R.P. *Opt. Commun.*, **162**, 241 (1999).
13. Shkunov M.N., Vardeny Z.V., DeLong M.C., Polson R.C., Zakhidov A.A., Baughman R.P. *Advan. Funct. Mater.*, **12**, 21 (2002).