

УДК 535.371.07

Особенности безрезонаторной генерации в растворах РБЖ с наночастицами без плазмонного резонанса

В.А. Донченко¹, Ал.А. Землянов¹, М.М. Зиновьев², Н.С. Панамарев²,
А.В. Трифонова², В.А. Харенков^{1*}

¹Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пл. Новособорная, 1

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 20.01.2016 г.

Экспериментально исследованы пороговые характеристики безрезонаторной лазерной генерации в слое коллоидного раствора (толщиной 20 мкм) красителя родамин 6Ж с плазмонно-резонансными наночастицами Au и неплазмонно-резонансными наночастицами Pt при возбуждении излучением на длине волны 532 нм. Рассчитаны спектральные зависимости сечений рассеяния и поглощения наночастиц золота и платины в рамках теории Ми. Экспериментально установлено, что при добавлении наночастиц в активную среду пороги генерации снижаются на два порядка. Показано, что величины порогов генерации при использовании наночастиц золота в 1,5–2 раза меньше, чем при добавлении наночастиц платины такой же концентрации.

Ключевые слова: активная среда, наночастицы, коллоидные растворы, безрезонаторная генерация, плазмонный резонанс; *active medium, nanoparticles, colloidal solutions, lasing, plasmon resonance.*

Введение

В последние два десятилетия интенсивно развиваются исследования в области оптики наноразмерных структур и нанофотоники. Это связано с перспективами создания на основе уникальных свойств наноразмерных структур систем и устройств оптоэлектроники, оптической диагностики, информационных технологий нового поколения.

С 90-х гг. XX в. развивается новое направление лазерной физики, которое в зарубежной литературе получило название *random lasing* (случайная, стохастическая, хаотическая генерация) [1]. В рамках этого направления исследуются вопросы, связанные с лазерной генерацией в нанодисперсных активных средах, таких как, например, растворы и полимерные пленки с лазерными красителями и внедренными наночастицами различных материалов. Возможность безрезонаторной генерации в рассеивающих средах с усилением была показана в теоретической работе Летохова [2]. В 1994 г. Sha et al. [3] получена генерация в растворе родамина 640 с наночастицами TiO₂. Композитные лазерно-активные среды

привлекают внимание исследователей в том числе и потому, что пороги генерации в таких активных средах существенно ниже, чем в активных средах без наночастиц. Физической причиной развития лазерной генерации в рассеивающих средах с лазерно-активными молекулами принято считать формирование положительной обратной связи в таких композитных средах за счет многократного рассеяния вынужденного вторичного излучения в возбужденной диффузно-рассеивающей активной среде [4].

Работа по повышению эффективности генерации в таких композитах идет в основном в направлении использования в качестве рассеивателей плазмонно-резонансных наночастиц, к которым в видимом диапазоне относятся наночастицы серебра (Ag) и золота (Au), имеющие максимумы спектров плазмонных резонансов в диапазоне длин волн 390–460 нм для сферических наночастиц Ag и 510–570 нм для сферических наночастиц Au в зависимости от диаметра частиц (по данным обзора [5]).

С целью расширения спектрального диапазона плазмонного взаимодействия ведутся исследования оптических свойств агломератов из двух и более золотых и серебряных наночастиц, так как агломерация наночастиц расширяет спектр плазмонных колебаний [6]. Кроме того, как показывают расчеты, в промежуток почти соприкасающихся наночастиц в условиях плазмонного резонанса возникает особенно большое усиление локального поля [7]. В этом случае также можно ожидать увеличения

* Валерий Алексеевич Донченко (don@spti.tsu.ru); Алексей Анатольевич Землянов (Zem116@mail.ru); Михаил Михайлович Зиновьев (mucha9229@gmail.com); Николай Семёнович Панамарев (n.panamarev@mail.ru); Алина Виталиевна Трифонова (3140a@mail.ru); Владимир Александрович Харенков (harvoll@mail.ru).

скорости переходов в излучающих молекулах [8], что может привести к понижению порога лазерной генерации и увеличению ее эффективности.

Стоит отметить, что в ряде работ [9–12], посвященных исследованию генерации в растворах родамина 6Ж (Р6Ж) с наночастицами Ag размером 10 нм при накачке излучением на длине волны 532 нм, наблюдающееся увеличение эффективности генерации по сравнению с суперлюминесценцией в чистом растворе, на наш взгляд, совершенно необоснованно связывают с проявлением плазмонно-резонансных свойств наночастиц Ag. При том, что спектр плазмонного поглощения таких наночастиц Ag никак не перекрывается ни с длиной волны накачки, ни со спектрами поглощения и люминесценции раствора Р6Ж. Кроме того, в литературе не было сообщений об исследованиях, посвященных сравнению при одних и тех же экспериментальных условиях влияния на характеристики безрезонаторной генерации в растворе красителей наночастиц, обладающих плазмонно-резонансными свойствами на длине волны возбуждающего излучения, например золота, и наночастиц, у которых при таких же условиях плазмонные резонансы отсутствуют.

Цель данной работы – экспериментальное исследование влияния плазмонно-резонансных наночастиц золота и плазмонно-нерезонансных наночастиц платины на величину порогов безрезонаторной генерации в коллоидных растворах лазерно-активного красителя Р6Ж.

Методика эксперимента

В качестве типичного материала, наночастицы которого не имеют плазмонных резонансов в видимой области спектра, выбрана платина. Наночастицы золота, наоборот, обладают плазмонным резонансом на длине волны 532 нм. Коллоидные растворы золота и платины были сформированы методом лазерной абляции [13, 14] в этиловом спирте. Размеры используемых наночастиц определялись с помощью электронной микроскопии. Среднее значение диаметра наночастиц обоих материалов составляет 10 нм.

Спектры ослабления коллоидных растворов регистрировались с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600 в спектральном диапазоне 250–700 нм. На рис. 1 приведены спектры ослабления коллоидных растворов золота, полученные с интервалом почти 2 мес.

Из рисунка видно, что со временем спектр ослабления коллоидного раствора расширяется и сдвигается в длинноволновую область, при этом максимум спектра находится уже в области длины волны 550 нм. Это свидетельствует о том, что со временем наночастицы в коллоидном растворе изменяют свои параметры – морфологию и размер, агрегируют [6, 15].

На рис. 2 представлены спектры ослабления коллоидного раствора платины, измеренные с интервалом 1 мес.

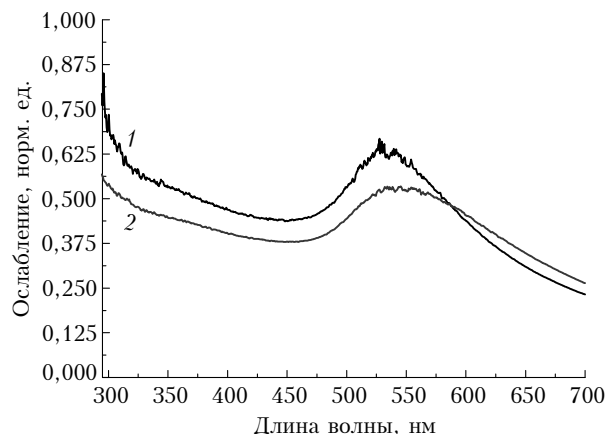


Рис. 1. Спектры ослабления коллоидных растворов золота: 1 – спектр, полученный 30.09.2015 г.; 2 – спектр, полученный через 2 мес – 23.11.2015 г.

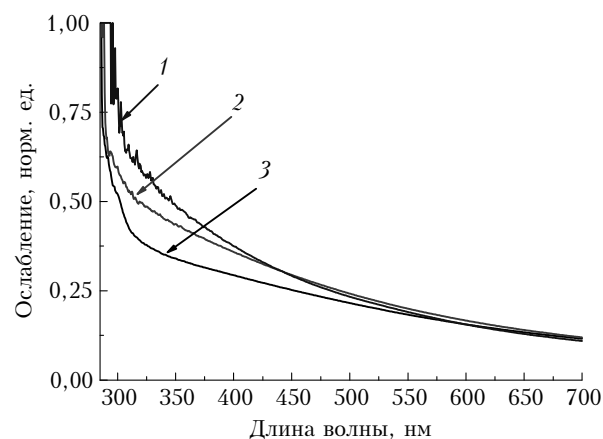


Рис. 2. Спектры ослабления спиртового коллоида наночастиц платины: 1 – спектр, снятый сразу после получения коллоида 30.09.2015 г.; 2, 3 – спектры, полученные с интервалом в месяц (23.11.2015 г. и 24.12.2015 г.)

Видно, что в спектре ослабления раствора с наночастицами платины не наблюдается никаких особенностей в видимой области, в отличие от спектра ослабления раствора с наночастицами золота. Действительно, наночастицы платины обладают полосой плазмонного поглощения в УФ-области спектра с максимумом на длине волны 215 нм, что показано в работе [16].

Для качественного сравнения наблюдающихся особенностей полученных спектров ослабления растворов наночастиц были сделаны расчеты спектрального распределения сечений рассеяния и поглощения наночастиц золота и платины радиусом 5 нм в этиловом спирте. Численное моделирование спектров сечений рассеяния и поглощения наночастиц Au и Pt, находящихся в растворе этанола, проводилось в соответствии с теорией Ми [17, 18]. Корректность использования теории Ми для расчетов оптических свойств наночастиц вблизи частот плазмонного резонанса показана в работе [19]. Результаты расчетов представлены на рис. 3.

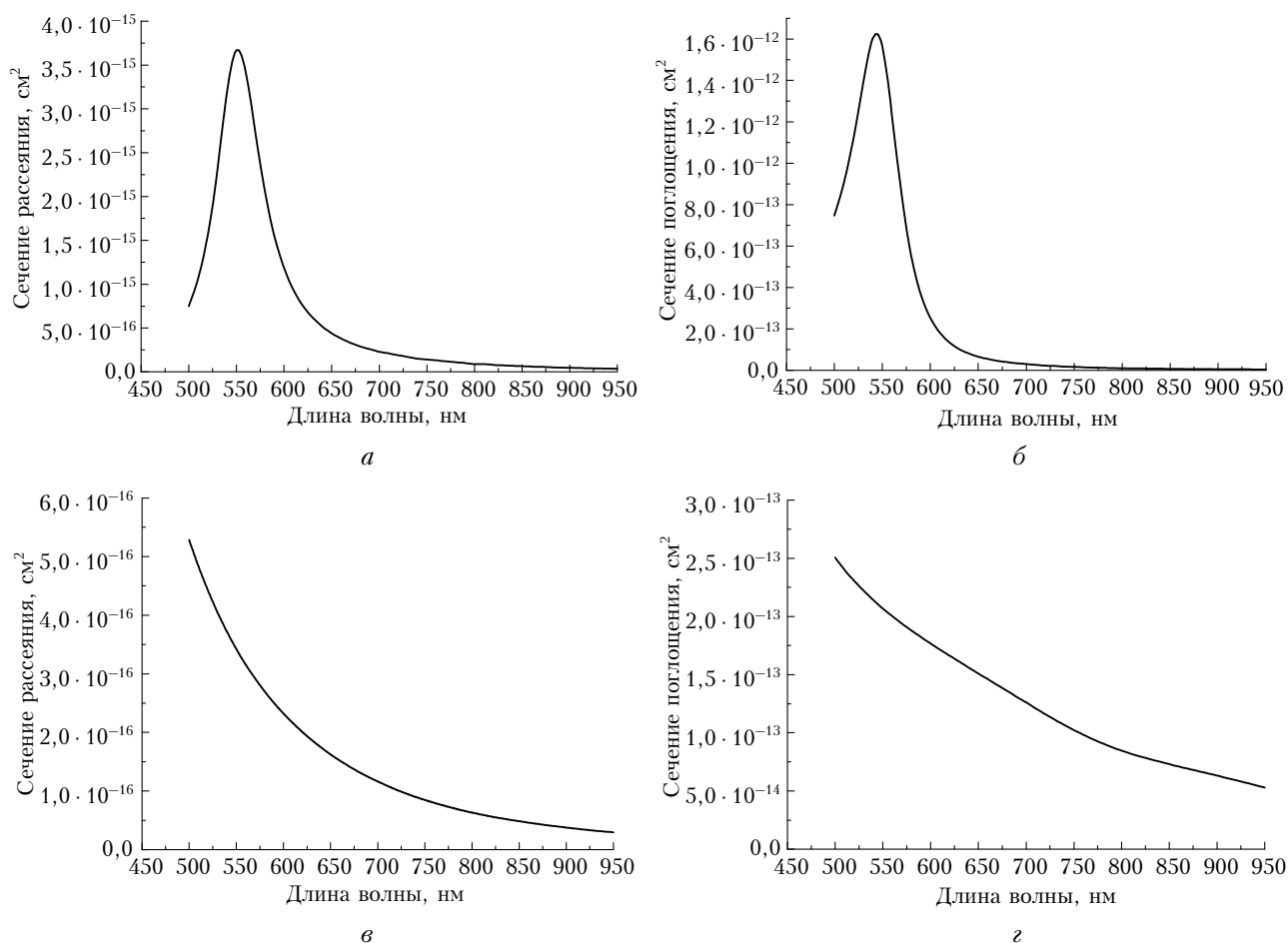


Рис. 3. Сечения рассеяния наночастиц Au (а) и Pt (в) и их сечения поглощения (б) и (z) соответственно. Радиус сферических наночастиц 5 нм

Видно, что рассчитанные спектры рассеяния и поглощения наночастиц золота и платины имеют сходство с измеренными спектрами ослабления используемых в эксперименте наночастиц. Из сравнения рассчитанных сечений рассеяния и поглощения наночастиц можно сделать вывод, что основной вклад в ослабление вносит поглощение наночастицами. При этом сечение рассеяния наночастицы золота на длине волны 532 нм $\sigma_{Au}^{pac} \approx 0,23 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ примерно в 5 раз больше, чем сечение рассеяния наночастицы платины ($\sigma_{Pt}^{pac} \approx 0,04 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$), а сечение поглощения наночастицы золота ($\sigma_{Au}^{ногл} \approx 140 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$) в 7 раз больше сечения поглощения наночастицы платины ($\sigma_{Pt}^{ногл} \approx 22 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$). Из спектров ослабления растворов наночастиц (рис. 1 и рис. 2) можно увидеть, что на длине волны генерации активной среды 532 нм величина ослабления для платины составляет 0,2 норм. ед., а для золота в два раза выше — 0,5 норм. ед., т.е. ослабление коллоидного раствора наночастиц золота в 2,5 раза больше. Наблюдающееся расхождение между расчетными и измеренными данными можно объяснить тем, что в расчетах не учитывалось распределение частиц по размерам.

Приготовление рабочих растворов осуществлялось следующим образом. Исходя из пропорции

9 частей спиртового коллоидного раствора и одна часть лазерного красителя Р6Ж с концентрацией 10^{-2} моль/л, мы получали активный раствор с концентрацией красителя 10^{-3} моль/л и наночастицами с различной концентрацией. В дальнейшем исходные растворы последовательно разбавлялись в соотношении 1 : 2. Полученные коллоидные растворы помещались между предметными стеклами с толщиной активного слоя, приблизительно равной 20 мкм. На рис. 4 представлена схема экспериментальной установки, на которой проводились измерения.

Для возбуждения активной среды использовалось излучение второй гармоники (длина волны $\lambda = 532 \text{ нм}$) Nd³⁺:YAG-лазера LOTIS-III. На выходное окно лазера устанавливался фильтр СЗС-25, который отсекал фоновое излучение первой гармоники на длине волны $\lambda = 1064 \text{ нм}$. С помощью линзы излучение фокусировалось так, чтобы диаметр лазерного пучка накачки в активной среде составлял 2 мм. Во избежание неравномерного распределения частиц по объему из-за их возможного осаждения кювета была расположена горизонтально. Излучение накачки при этом направлялось на горизонтально расположенную кювету через призму полного внутреннего отражения (ПВО). Плавная

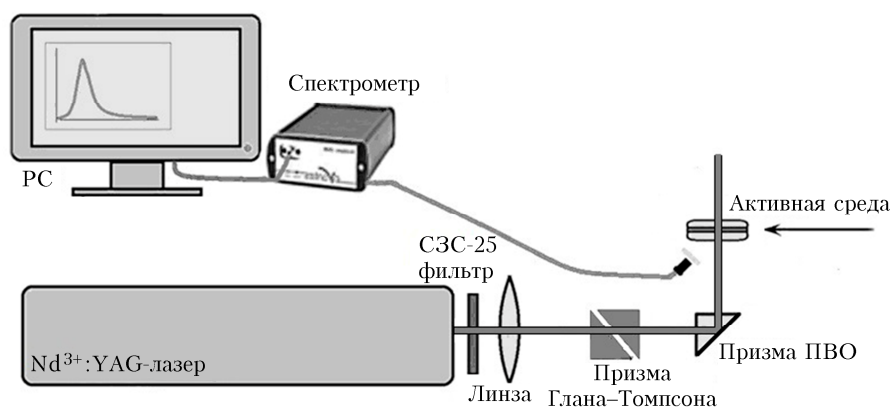


Рис. 4. Схема экспериментальной установки

регулировка мощности накачки осуществлялась с помощью призмы Глана–Томпсона. Диаметр лазерного пучка накачки в активной среде составлял 2 мм. В качестве приемной системы использовался спектрометр AVASPEC ULS2048L-USB2 со спектральным диапазоном от 200 до 1100 нм. Так как максимальная интенсивность вынужденного излучения наблюдалась под углом 40–50° от поверхности кюветы, то входное окно приемной системы располагалось под углом 45°. Кроме того, для того чтобы избежать засветки спектрометра излучением накачки входное окно спектрометра было расположено со стороны падения излучения накачки на кювету.

Результаты и обсуждение

По результатам проведенных экспериментов были получены спектрально-энергетические характеристики генерации в тонких слоях (20 мкм) растворов Р6Ж, допированного наночастицами. На рис. 5 представлены типичные спектры спонтанной люминесценции и генерации (рис. 5, *a*). На рис. 5, *б* показаны зависимости интенсивности свечения растворов с наночастицами (кривая 1) и полуширины спектра свечения растворов (кривая 2) от интенсивности лазерного излучения накачки I_n .

Видно, что с ростом энергии накачки полуширина линии свечения резко уменьшается с 30 нм до 5 нм и менее в достаточно узком интервале энергий накачки. В этом же интервале происходит резкое увеличение угла наклона зависимости интенсивности свечения раствора от интенсивности накачки (рис. 5, *б*, кривая 1). Все это указывает на то, что значение I_n , приблизительно равное $2,5 \cdot 10^6$ Вт/см², является пороговой интенсивностью реализации в растворе лазерной генерации. При этом генерация в слое чистого раствора Р6Ж (раствор красителя без наночастиц) наблюдалась при $I_n \approx 1,5 \cdot 10^8$ Вт/см².

Исследования временных характеристик излучения генерации проводились с помощью фотоэлемента ФК-26 и осциллографа С7-19 с совокупным временным разрешением 500 пс. При длительности

импульса накачки 6 нс (по основанию) длительность импульса свечения раствора в случае допорогового возбуждения составляла 30 нс. При превышении плотности мощности накачки порогового уровня длительность свечения раствора составляла 4,5 нс.

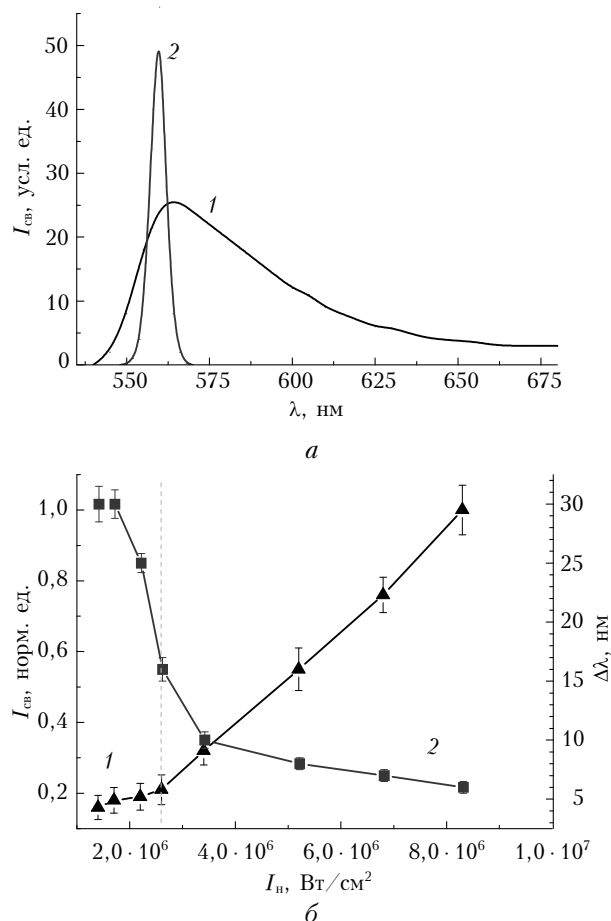


Рис. 5. Спектры спонтанной люминесценции (1) и генерации (2) — *a*; зависимость интенсивности свечения от интенсивности накачки I_n (1), зависимость полуширины спектра от I_n (2) — *б* (пунктирная линия, проходящая через две кривые, обозначает порог генерации)

В связи с тем что время релаксации молекул Р6Ж в этиловом спирте, по данным [20], составляет 3,5–7,5 нс, можно считать, что при допороговой величине накачки мы наблюдаем спонтанную люминесценцию Р6Ж с типичной шириной спектра 30 нм, а при запороговой накачке полуширина спектра вынужденного излучения достигает величины в среднем 5 нм.

При создании между стеклами клина $3,1^\circ$, т.е. при устранении возможного резонатора Фабри–Перо, образованного двумя предметными стеклами, спектральные и временные характеристики генерации не изменялись. Поэтому можно утверждать, что мы реализовали безрезонаторную лазерную генерацию.

За величину порога генерации брали величину плотности мощности накачки, соответствующую уменьшению ширины спектральной полосы свечения раствора в 2 раза (рис. 5, б, кривая 2). По результатам измерений величин порогов генерации была получена зависимость пороговой плотности мощности накачки от объемной доли наночастиц золота (рис. 6, кривая 1) и наночастиц платины (рис. 6, кривая 2).

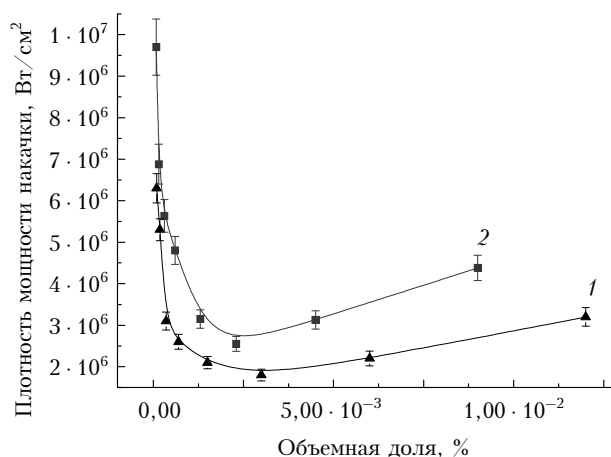


Рис. 6. Зависимость пороговой плотности мощности накачки от объемной доли наночастиц в активном растворе: 1 — золото; 2 — платина

Суперлюминесценция слоя толщиной 20 мкм раствора красителя Р6Ж без наночастиц наблюдается при плотностях мощности накачки порядка 10^8 Вт/см². Важно отметить, что порог генерации в случае добавления в активную среду наночастиц понижается на два порядка. Разница в величине понижения порогов в случае использования наночастиц платины и золота составляет от 1,5 до 2 раз, что является несущественным на фоне суммарного понижения порогов генерации в 100 раз (на два порядка) относительно раствора красителя без наночастиц. Таким образом, наночастицы золота, обладая плазмонными свойствами в области длины волны накачки 532 нм, понижают пороги генерации не намного эффективнее неплазмонных наночастиц платины. Также стоит отметить, что существует

диапазон концентраций наночастиц (в данном случае 10^{-3} – 10^{-2} % объемной доли), в котором реализуются минимальные пороги генерации. При отклонении от установленного диапазона пороги генерации повышаются вследствие недостатка наночастиц в растворе или, наоборот, сильного замутнения активной среды.

Подчеркнем, что величина рассчитанных сечений рассеяния и поглощения для наночастиц Au на длине волны плазмонного резонанса в 5 и 7 раз больше соответствующих величин для наночастиц Pt (см. рис. 3). Поэтому, поскольку основным фактором, определяющим эффективность random lasing, принято считать рассеяние на наночастицах, можно было бы ожидать более существенного уменьшения порогов генерации в коллоидных растворах Р6Ж с наночастицами золота, чем с наночастицами платины. Однако эффект от увеличения рассеивающих свойств наночастиц золота при выполнении условия плазмонного резонанса компенсируется возросшим поглощением излучения накачки в коллоидном растворе наночастиц золота.

Заключение

Показано, что использование как наночастиц платины, так и золота понижает пороги лазерной генерации красителя Р6Ж более чем на два порядка (в 100 раз) по сравнению с величиной порога суперлюминесценции в растворе Р6Ж без наночастиц при накачке на длине волны 532 нм.

Несмотря на реализацию в коллоидном растворе Р6Ж с наночастицами Au плазмонного резонанса на длине волны накачки ~ 530 нм, пороги генерации всего в 1,5–2 раза меньше, чем при добавлении наночастиц Pt, не обладающих в видимой области спектра плазмонно-резонансными свойствами.

Авторы благодарят В.А. Светличного за предоставленные коллоидные растворы наночастиц золота и платины.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание № 2014/223, код проекта: 1347).

1. *Lawandy N.M., Balachandran R.M.* Random laser? // *Nature*. 1995. V. 373, N 6511. P. 204–208.
2. *Летохов В.С.* Генерация света рассеивающей средой с отрицательным резонансным поглощением // *Ж. эксперим. и теор. физ.* 1967. Т. 53, вып. 4. С. 1442–1452.
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. V. 19, N 23. P. 1922–1924.
4. *Cao H.* Lasing in random laser // *Waves Random Media. Topical Review*. 2003. V. 13. R1–R39.
5. *Хлебцов Н.Г.* Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // *Квант. электрон.* 2008. Т. 38, № 6. С. 504–529.
6. *Карпов С.В., Слабко В.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 265 с.

7. *Sweatlock L.A., Maier S.A., Atwater H.A., Penninkhof J.J., Polman A.* Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71, N 235408. P. 1–7.
8. *Климов В.В., Гузатов Д.В.* Оптические свойства атома в присутствии кластера из двух наносфер // *Квант. электрон.* 2007. Т. 37, № 3. С. 209–230.
9. *Dice G.D., Mujumbar S., Elezabia A.Y.* Plasmonically enhanced diffusive and subdiffusive metal nanoparticle-dye random laser // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86, N 131105. P. 1–5.
10. *Noginov M.A., Zhu G., Bahaura M., Adegoke J., Small C., Ritzo B.A., Drachev V.P., Shalaev V.M.* The effect of gain and absorption on surface plasmon in metal nanoparticles // *Appl. Phys. B.* 2007. V. 86, N 3. P. 455–460.
11. *Zhdanov A.A., Kreuzer M.P., 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.
12. *Meng X., Fujika K., Zong Y., Murai S., Tanaka K.* Random lasers with coherent feedback from highly transparent polymer films embedded with silver nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92, N 20112. P. 1–4
13. *Svetlichnyi V.A., Lapin I.N.* Structure and properties of nanoparticles fabricated by laser ablation of Zn metal targets in water and ethanol // *Rus. Phys. J.* 2013. V. 56, N 5. P. 581–587.
14. *Svetlichnyi V.A., Lapin I.N.* Optimization of the process of nanoparticle fabrication by laser ablation of bulk targets in a liquid // *Rus. Phys. J.* 2015. V. 57, N 12. P. 1789–1792.
15. *Казакевич В.С., Казакевич П.В., Ярьско П.С., Сараева И.Н.* Динамика изменения спектра поглощения коллоидных растворов наночастиц золота в результате лазерной фрагментации в этиловом спирте и воде // *Изв. Самарского науч. центра РАН.* 2012. Т. 14, № 4. С. 70–73.
16. *Ершов Б.Г.* Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // *Рос. хим. ж.* 2001. Т. 45, № 3. С. 20–30.
17. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.
18. *Panamarev N.S., Donchenko V.A., Samohvalov I.V., Panamaryova A.N.* Scattering properties of spherically aggregated metal nanoparticles in active matrix // *Proc. SPIE 9292, 20th Int. Symp. "Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics".* P. 92921Z-1–92921Z-4.
19. *Kolwas K., Derkachova A., Shopa M.* Size characteristics of surface plasmons and their manifestation in scattering properties of metal particles // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110, N 14–16. P. 1490–1501
20. *Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К.* Физика и техника импульсных лазеров на красителях. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005. 176 с.

V.A. Donchenko, A.I.A. Zemlyanov, M.M. Zinoviev, N.S. Panamarev, A.V. Trifonova, V.A. Kharenkov.
Peculiarities of lasing in solutions of Rhodamine 6G with nanoparticles free of plasmon resonance.

The threshold characteristics of lasing in a layer of colloidal solution of dye Rhodamine 6G with plasmon-resonance Au nanoparticles and non-plasmon-resonance Pt nanoparticles excited by a wavelength of 532 nm are experimentally investigated. The spectral dependence of the scattering and absorption cross sections of nanoparticles of gold and platinum are calculated within the Mie theory. It is established experimentally that the addition of nanoparticles to the active medium reduces the lasing thresholds by two orders of magnitude. It is shown that the lasing threshold value is 1.5–2 times lower when adding gold nanoparticles than when adding platinum nanoparticles of the same concentration.