

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН
пр. Акад. Коптюга, 1, Новосибирск, 630900, Россия
E-mail: fractal@iae.nsk.su

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630900, Россия
E-mail: elena.o.maltseva@gmail.com

ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИКРОРЕЗОНАТОРАХ С ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ПЛЕНКОЙ НАНОЗОЛЯ КРЕМНЕЗЕМА, ИНФИЛЬТРОВАННОЙ ОРГАНИЧЕСКИМ КРАСИТЕЛЕМ *

Впервые предложена и исследована лазерная среда на основе твердотельной пористой пленки нанозоля кремнезема с органическим красителем в геометрии цилиндрического микрорезонатора. Малое светорассеяние в пленке и высокая добротность мод цилиндрического микрорезонатора обуславливают низкий порог генерации.

Ключевые слова: цилиндрические микрорезонаторы, пористые тонкие пленки, органический краситель.

Введение

Оптические цилиндрические микрорезонаторы отличаются тем, что могут поддерживать моды высокой добротности ($Q \sim 10^5 - 10^9$) благодаря эффекту полного внутреннего отражения электромагнитной волны от стенок резонатора [1]. Из-за эффективной концентрации электромагнитного поля внутри цилиндрического микрорезонатора значительно усиливаются интенсивности радиационных процессов [2]. По этой причине привлекательным является использование цилиндрических микрорезонаторов, например, для усиления комбинационного и Рэлеевского рассеяния [3]. Помимо этого, добавление металлических наночастиц, усиливающих оптический отклик молекул, внутрь высокодобротного цилиндрического микрорезонатора приводит к мультипликативному, а не аддитивному усилению оптических процессов [3]. Это обуславливает уникальный потенциал таких устройств в разработке сверхнизкопороговых лазеров, нелинейно-оптических уст-

ройств и открывает новые возможности для микроанализа, включая спектроскопию одиночных молекул.

В качестве активной среды в цилиндрическом микрорезонаторе может выступать раствор органического красителя с высоким квантовым выходом и широкой полосой люминесценции. Использование жидких растворов в качестве активной среды имеет ряд недостатков, связанных с термооптическими искажениями, деградацией красителя, применением систем прокачки раствора через активную зону лазера. Привлекательной альтернативой жидкостным активным средам являются твердотельные. Однако выбор материалов, пригодных для использования в качестве матриц органических красителей, ограничен. Среди них можно назвать две основные группы твердотельных матриц: полимерные или неорганические натриево-боросиликатные пористые стекла [4] и зольгельные [5]. В качестве полимеров для активных сред на основе красителей используются полиметилметакрилат, полиуретанакрилат и различные эпоксины. Наличие

* Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-4339.2010.2) и СО РАН (интеграционный проект № 17).

Авторы благодарят Д. В. Калинина и В. В. Сердобинцеву за приготовление нанозоля.

свободных радикалов в матрице приводит к побочным радикальным реакциям с участием молекул красителей, которые являются одной из основных причин деструкции их молекул [6].

Цель настоящей работы – исследование возможности использования в качестве активной среды лазера на основе цилиндрического микрорезонатора и твердотельной пленки нанозоля кремнезема, окрашенной органическим красителем. Преимущество пленки из нанозоля по сравнению с микропористым стеклом – простота ее изготовления методом полива, возможность достижения более высоких концентраций красителя без ухудшения фотостойкости и спектрально-люминесцентных свойств окрашенной среды.

Нанозоль кремнезема

Для создания твердотельной пористой пленки использовался золь из опаловых монуодисперсных сферических частиц кремнезема с диаметром 5–8 нм. При приготовлении золя кремнезема были использованы мольные соотношения реагентов тетраэтоксисилан : вода (подкисленная HCl до pH = 1,5–2) : этанол = 1 : 6 : 5. Для созревания золя смесь реагентов выдерживалась в течение 3 ч при температуре 70 °C [7]. Затем в золь вводился цетилтриметиламмония хлорид, катионное поверхностно активное вещество, которое предотвращало последующее гелеобразование благодаря возникновению сдвоенного конденсированного слоя на поверхности частиц кремнезема, сообщающего им гидрофильные свойства. Раствор нанозоля кремнезема был предоставлен сотрудником института геологии и минералогии СО РАН Д. В. Калининным.

В полученную таким способом суспензию добавлялся этанольный раствор органического красителя родамин 6G с молярной концентрацией $c = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Затем полученной смесью покрывалась внутренняя поверхность капилляров различных диаметров. Помимо этого, нанозоль удалось высушить в форме полого цилиндра с $D = 1$ мм. Уникальность этой пленки состояла в том, что она одновременно являлась и активной средой и резонатором, полностью подобным цилиндрическому микрорезонатору, с внешним диаметром $D = 1$ мм.

Благодаря пористой упорядоченной структуре твердотельной пленки молекулы органического красителя располагались на большем расстоянии друг от друга, чем в чистой твердотельной пленке красителя, что существенно снижало эффект концентрационного тушения [8]. Из-за малых размеров частиц кремнезема (5–8 нм) в пленке не происходит рассеяния, обусловленного ее структурой.

Результаты

Образцы облучались 10 нс импульсами второй гармоники излучения Nd:YAG лазера, с частотой повторения 10 Гц. Лазерный пучок фокусировался линзой на исследуемый образец, излучение лазерной генерации собиралось линзой и попадало на входную щель спектрографа СДЛ-1. Спектр излучения регистрировался фотодиодной линейкой (2048 пик.) и обрабатывался на компьютере. Часть излучения лазерной генерации отделялась и по световоду попадала в спектрометр Avantes, где измерялась относительная интенсивность излучения. Для измерения энергии импульса накачки использовался измеритель Coherent с головкой LM-P-209.

При облучении исследуемых образцов лазерными импульсами малой энергии наблюдалась широкополосная люминесценция красителя родамин 6G, при превышении энергии импульса некоторого порогового значения спектр люминесценции красителя трансформировался в узкую линию [9]. Спектр лазерной генерации в цилиндрическом микрорезонаторе с диаметром $D = 1,25$ мм представлен на рис. 1.

Анализ спектра, показанного на рис. 1, показал два характерных периода модуляции, с межмодовыми расстояниями $\Delta_1 = (0,13 \pm 0,05)$ нм и $\Delta_2 = (0,7 \pm 0,01)$ нм.

Была оценена добротность по формуле

$$Q = \frac{\lambda}{\delta\lambda_{1/2}}. \quad (1)$$

Для величины $\delta\lambda_{1/2} = 0,04$ нм на длине волны $\lambda = 560$ нм получаем $Q \geq 1,5 \cdot 10^4$. На рис. 2 приведен спектр лазерной генерации в нанозоле кремнезема с органическим красителем, высушенным в форме полого цилиндрического микрорезонатора.

Анализ спектра, представленного на рис. 2 позволил оценить добротность по форму-

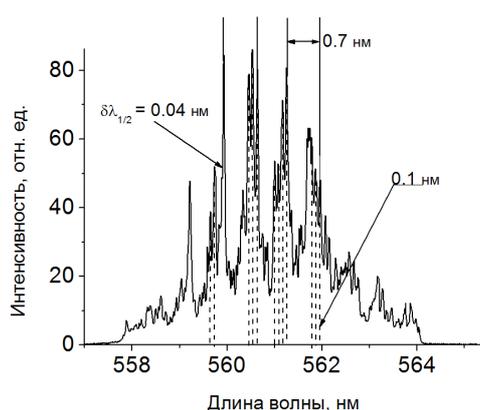


Рис. 1. Спектр лазерной генерации для цилиндрического микрорезонатора с диаметром $D = 1,25$ мм. Сплошными и пунктирными вертикальными линиями изображены характерные периоды модуляции, соответствующие двум различным типам мод

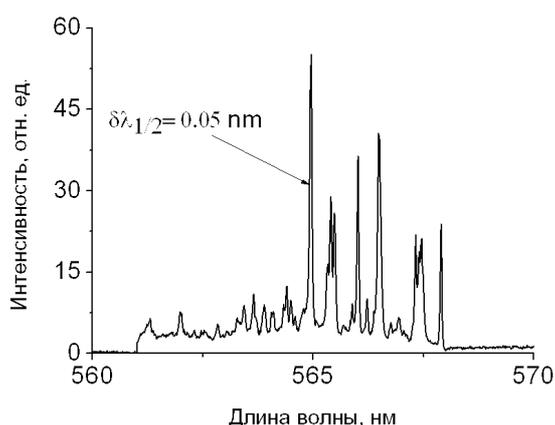


Рис. 2. Спектр лазерной генерации для нанозоля кремнезема с красителем родамин 6G высушенного в форме полого цилиндра диаметром $D = 1$ мм

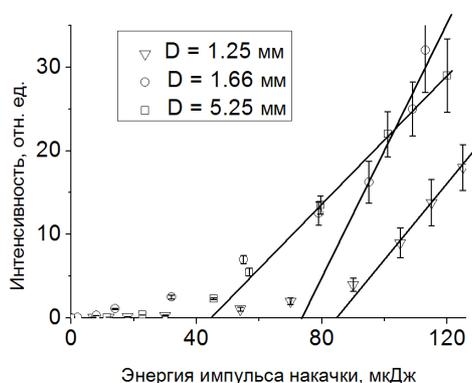


Рис. 3. Зависимость интенсивности лазерной генерации от энергии импульса накачки для цилиндрических микрорезонаторов с различными диаметрами

ле (1) $Q > 10^4$. Также были исследованы пороговые характеристики генерации лазерного излучения в пленке нанозоля кремнезема с родамином 6G в цилиндрических микрорезонаторах с различными диаметрами. Полученные зависимости приведены на рис. 3.

Измеренные пороговые значения плотности энергии для капилляров с $D = 5,25, 1,66$ и $1,25$ мм оказались равными $0,5, 0,9$ и 1 Дж/см² соответственно.

Обсуждение полученных результатов

Спектры лазерного излучения (см. рис. 2) свидетельствуют о наличии эффекта связанных резонаторов, когда происходит модуляция интенсивности мод [10]. В нашем случае для капилляра с $D = 1,25$ мм волноводные моды [11] с соответствующим им межмодовым расстоянием

$$\Delta\lambda = \lambda^2 / \pi \cdot n \cdot D \sim 0,06 \text{ нм}$$

модулируются модами концентрического резонатора, для которого межмодовое расстояние может быть оценено как

$$\Delta\lambda = \lambda^2 / 2 \cdot D \sim 0,13 \text{ нм}$$

и соответствует наблюдаемому в эксперименте $\Delta\lambda = (0,13 \pm 0,05)$. Далее модовый состав лазерной генерации цилиндрического микрорезонатора модулируется модами в стенке капилляра с межмодовым расстоянием, которое оценивается по формуле

$$\Delta\lambda = \lambda^2 / 2 \cdot n \cdot (D - d).$$

Для капилляра с внешним диаметром $D = 1,25$ мм и внутренним $d = 1$ мм получаем величину $\Delta\lambda \approx 0,8$ нм, что близко к экспериментально полученному межмодовому расстоянию $\Delta\lambda = (0,7 \pm 0,1)$ нм.

Установленная зависимость пороговой плотности энергии от диаметра микрорезонатора свидетельствует об уменьшении излучательных потерь при увеличении радиуса цилиндрического микрорезонатора, что отражает приближение геометрии лучей к полному внутреннему отражению [12]. Следует заметить, что дальнейшее улучшение добротности системы может быть достигнуто за счет улучшения качества пленок и материала, из которого изготавливаются цилиндрические микрорезонаторы.

Заключение

В данной работе впервые получена лазерная генерация в твердотельной пленке нанозоля кремнезема, инфильтрованного красителем родамин 6G и помещенного в цилиндрический микрорезонатор.

Полученные значения межмодового расстояния свидетельствуют об эффекте связанного резонатора, а найденные пороговые значения и добротность говорят о высоком оптическом качестве пленки. Полученные данные хорошо согласуются с теоретическими оценками.

Следует отметить, что заполнение цилиндрического микрорезонатора пористым носителем, с высоким оптическим качеством, таким как нанозоль кремнезема с ковалентно связанным красителем, избирательно реагирующим на специфическое химическое вещество [13], представляет интерес в создании высокочувствительного оптического химического сенсора [7].

Список литературы

1. Брагинский В. Б., Городецкий М. Л., Ильченко В. С. Оптические микрорезонаторы с модами шепчущей галереи // УФН. 1990. Т. 160. С. 157–159.
2. Sherstnev V. V., Krier A., Monakhov A. M., Hil G. Mid-Infrared Ring Laser // Electron. Lett. 2003. Vol. 39. P. 916–917.
3. Kim W., Safonov V. P., Shalaev V. M., Armstrong R. L. Fractals in Microcavities: Giant Coupled, Multiplicative Enhancement of Optical Responses // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82, № 24. P. 4811–4814.
4. Бегер В. Н. Влияние эффекта «матричной памяти» на фотораспад молекул красителей, адсорбированных в пористом стекле // ЖТФ. 1998. Т. 24, № 9. С. 92–95.

5. Knobbe E. T., Dunn B., Fuqua P. D., Nishida F. Laser Behavior and Photostability Characteristics of Organic Dye Doped Silicate Gel Materials // Appl. Optics. 1990. Vol. 29, № 18. P. 2729–2733.

6. Безродный В. И., Деревянко Н. А., Иценко А. А., Карабанова Л. В. Лазеры на красителях на основе полиуретановой матрицы // ЖТФ. 2001. Т. 71, № 7. С. 72–78.

7. Сердобинцева В. В., Калинин Д. В., Елисеев А. П., Соболев Н. В. Структурированные хемосенсорные пленки на основе наночастиц кремнезема, модифицированного органическими красителями // ДАН. 2009. Т. 422, № 2. С. 236–238.

8. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Изд-во «Наука», 1967. 616 с.

9. Мальцева Е. О., Плеханов А. И. Исследование генерации лазерного излучения в цилиндрических микрорезонаторах, заполненных нанозолем кремнезема и органическим красителем // Материалы Всероссийской конференции «Опалоподобные структуры». СПб., 2010.

10. Звелто О. Принципы лазеров. М.: Мир, 1990.

11. Weber P., Ulrich R. A Thin Film Ring Laser // Appl. Phys. Lett. 1971. Vol. 19. P. 38–40.

12. Knight J. C., Driver H. S. T., Robertson G. N. Morphology-Dependent Resonances in a Cylindrical Dye Microlaser: Mode Assignments, Cavity Q Values, and Critical Dye Concentrations // J. Opt. Soc. Am. 1994. Vol. 11. P. 2046–2053.

13. Orlova N. A., Kargapolova I. Y., Shelkovnikov V. V., Plekhanov A. I. Luminescent Silica Nanoparticles Modified with a Functional Pyrolycyanine Dye // High Energy Chemistry. 2009. Vol. 43, № 7. P. 602–606.

Материал поступил в редколлегию 11.12.2010

E. O. Maltseva, A. I. Plekhanov

LASING IN THE CYLINDRICAL MICRORESONATOR WITH SOLID-STATE SILICA NANOSOL FILM INFILTRATED WITH AN ORGANIC DYE

For the first time laser medium based on solid-state porous silica nanosol films with the addition of an organic dye in the geometry of cylindrical microresonator is proposed and studied. Low scattering of light in the film and high quality of the modes in cylindrical microresonator determinate low threshold of lasing.

Keywords: cylindrical microresonators, thin porous film, organic dye.