

УДК 535.361

## СПЕКТРИ ФЛЮОРЕСЦЕНЦІЇ ЛАЗЕРНОГО БАРВНИКА В СИНТЕТИЧНИХ ОПАЛАХ ЗА УМОВ НИЗЬКОГО ДІЕЛЕКТРИЧНОГО КОНТРАСТУ

*Моїсеєнко В.М., д.ф.-м.н., проф., Гурзанія Т.Г., студ., Дергачов М.П., к.ф.-м.н., доц., Швець Т.В., к.ф.-м.н., доц.*

*Дніпропетровський національний університет*

*49010, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 72*

*E-mail: [optic@ff.dsu.dp.ua](mailto:optic@ff.dsu.dp.ua)*

Измерены спектры флюоресценции молекул лазерного красителя родамина 6G в порах синтетического опала, заполненных водным раствором глицерина различной концентрации. Выявлено значительное „голубое” смещение спектра спонтанного излучения молекул родамина 6G в синтетическом опале по отношению к положению спектра излучения молекул в чистом глицерине. Установлено, что свечение красителя возникает в спектральной области вблизи высокочастотного края фотонной стоп-зоны. Проанализированы возможности управления спектральным составом излучения молекул родамина 6G в порах синтетических опалов путем модификации диэлектрического контраста таких периодических структур.

**Ключевые слова:** фотонная стоп-зона, спектры флюоресценции, родамин 6G

The fluorescence spectra of rhodamin 6G molecules embedded in pores of synthetic opal filled with a water solution of glycerin of various concentrations have been measured. The significant "blue" shift of a spectrum of the spontaneous radiation of rhodamin 6G molecules in synthetic opals with respect to the radiation spectrum position of the molecules in a pure glycerin has been revealed. It is established, that the radiation of dye molecules occurs within the spectral range close to the high-frequency edge of a photon stop-band region. Possibilities of directing the spectral composition of the radiation of rhodamin 6G molecules into pores of synthetic opals by modifying the dielectric contrast of these periodic structures have been analyzed.

**Key words:** photonic stop-band, fluorescence spectra, rhodamin 6G

**Вступ.** Інтерес до вивчення оптичних явищ у тривимірних періодичних середовищах із періодом, близьким до довжини хвилі видимого світла, обумовлений існуванням у них фотонної зонної структури, яка характеризується наявністю дозволених і заборонених станів для фотонів. На даний момент часу загальноживаною назвою таких структур став термін “фотонні кристали” [1-3]. Фотонні кристали – це новий клас оптичних матеріалів із тривимірною періодичною модуляцією діелектричної проникності з просторовим періодом у спектральному інтервалі, що відповідає видимому та близькому інфрачервоному діапазонам. Наслідком трансляційної симетрії діелектричної проникності є наявність дозволених і заборонених зон для фотонів, зокрема повної фотонної забороненої зони, в інтервалі якої спонтанне випромінювання повністю пригнічується в результаті відсутності власних станів у спектрі випромінюваних фотонів. Уперше тривимірний фотонний кристал, в якому мала місце повна фотонна заборонена зона в спектральному інтервалі 13–16 ГГц, був виготовлений Е. Яблоновичем у 1991 році [2].

Дефекти структури можуть призводити до появи локальних рівнів у фотонній забороненій зоні. При цьому фотони можуть локалізуватися на діелектричних дефектах з утворенням зв'язаних атомно-фотонних станів у просторовій області з радіусом локалізації, що не перевищує десяти періодів структури [3].

**Аналіз попередніх досліджень.** Відповідно до теоретичних уявлень, спонтанне випромінювання молекул, введених до фотонного кристалу, буде заборонено в спектральному інтервалі, що відповідає фотонній забороненій зоні, де густина фотонних станів дорівнює нулю. Перевірки цього твердження присвячено значну кількість експериментальних робіт [4-8], що проведені, в основному, на зразках синтетичних опалів. Фотонні кристали на основі синтетичних опалів є трьохвимірною періодичною глобулярною діелектричною структурою з періодом, близьким до довжини світлової хвилі. Такі матеріали демонструють явно виражену стоп-зону для поширення світла в напрямку  $\langle 111 \rangle$  і модифікації густини фотонних станів поблизу її границь. Прогрес в технології отримання глобулярних структур на основі синтетичних опалів і широкі можливості зміни їх оптичних властивостей шляхом інфільтрації компонентами різної хімічної природи суттєво стимулюють подальші експериментальні дослідження цих матеріалів [4-10]. Однак, опали, що синтезуються на даний момент часу, мають дефекти структури, які зумовлюють розу порядкування їх періодичної структури. Тому особливий інтерес становлять роботи з дослідження оптичних властивостей та явищ у розупорядкованих фотонних кристалах на основі синтетичних опалів, в яких фотонна стоп-зона заповнена станами дефектів. У цьому випадку світло з частотою в області фотонної стоп-зони може бути локалізованим навіть за малої невпорядкованості

[3]. Авторами роботи [11] проведено дослідження спектру власних оптичних станів у фотонній забороненій зоні в одновимірних розпорядкованих фотонних кристалах. У роботах [9,10] виявлено світлення номінально чистих фотонних кристалів на основі двооксиду кремнію під час їх опромінювання ультрафіолетовими джерелами світла та запропонована інтерпретація спостереженого явища.

**Мета роботи.** Проведення теоретичних розрахунків характеристик фотонів у фотонних кристалах та експериментальному дослідженні особливостей спектрів спонтанного випромінювання молекул лазерного барвника родамін 6G, інфільтрованих у пори синтетичного опалу, що були заповнені водним розчином гліцерину різної концентрації.

**Матеріал і результати дослідження.** В роботі досліджувались зразки об'ємних синтетичних опалів, сформованих із монодисперсних глобул двооксиду кремнію  $\alpha\text{-SiO}_2$  діаметром  $a = 261$  нм, що утворюють гранецентровану кубічну (ГЦК) решітку з міжплощинною відстанню  $d = 213$  нм. Середній розмір об'ємних зразків складав  $1,0 \times 1,0 \times 0,5$  см<sup>3</sup>.

Інфільтрація фотонних кристалів молекулами родаміну 6G (R6G) здійснювалась шляхом просочення зразків у спиртовому розчині барвника R6G ( $10^{-4}$  М). Концентрація молекул R6G у розчині була досить низькою з метою запобігання оптичним процесам перепоглинання світла та безвипромінювальним переходам. Після випаровування спирту зразок розміщувався у водному розчині гліцерину. Показник заломлення чистого гліцерину на довжині хвилі  $\lambda = 589,3$  нм достатньо близький ( $n = 1,47399$ ) до показника заломлення кварцових глобул ( $n = 1,47$ ).

Зразки опалів, які були інфільтровані молекулами R6G і просочені водно-гліцириною сумішшю, збуджувались випромінюванням світлодіоду високої яскравості Edixeon EDST-3LAx із довжиною хвилі  $\lambda = 515$  нм і середньою потужністю 30 мВт у геометрії експерименту "на відбиття". Реєстрація спектрів здійснювалась з використанням модернізованого спектрометра ДФС-12. Випромінювання флюоресценції зі зразків збиралось за допомогою лінзи з апертурою  $\leq 0,17\pi$  стерадіан у кристалографічному напрямку  $\langle 111 \rangle$ . Реєстрація сигналу здійснювалась в режимі лічби фотонів з накопиченням.

Для поглиблення розуміння природи оптичних процесів, а також для кількісного опису характеристик фотонів, був проведений розрахунок фотонної зонної структури в напрямку  $\langle 111 \rangle$ . За результатами цих розрахунків надалі було обчислено дисперсію групової швидкості, ефективної маси та показника заломлення, а також спектральний розподіл густини фотонних станів. Розрахунок здійснювався в рамках одновимірної моделі [12] для періодичної структури шляхом розкладання власних електромагнітних станів по базису плоских хвиль з урахуванням резонансного зв'язку між коефіцієнтами Фур'є.

Аналіз отриманих залежностей дозволив виділити найбільш вагомі закономірності поведінки характеристик фотонів в об'ємі фотонного кристалу: а)

зменшення до нуля значення групової швидкості поблизу границі зони Брилюена; б) від'ємний знак групової швидкості для верхньої дисперсійної гілки  $\omega_+(k)$ ; в) значну дисперсію ефективної маси фотонів для обох дисперсійних гілок і від'ємне значення ефективної маси для нижньої гілки; г) від'ємне значення показника заломлення для верхньої гілки закону дисперсії  $\omega_+(k)$ ; д) наявність максимумів функції густини фотонних станів в околі меж стоп-зони.

Виміряні спектри флюоресценції молекул R6G, що знаходились в порах синтетичного опалу, за різних об'ємних співвідношень гліцерину з водою надані на рис. 1 (криві 1-3). Також на цьому рисунку поданий спектр флюоресценції молекул R6G у чистому гліцерині, який вимірювався в оптичній кюветі (крива 4).

Як можна бачити з рис. 1, спектр флюоресценції молекул R6G в об'ємі фотонного кристалу суттєво відрізняється від спектру, виміряного для молекул R6G в оптичній кюветі. У випадку розташування молекул в об'ємі синтетичного опалу спостерігався значний «блакитний» зсув спектру випромінювання, в середньому на 40 нм, відносно до спектру випромінювання молекул, розташованих в оптичній кюветі. Окрім цього, мало місце розширення спектру. Відповідно до проведених теоретичних розрахунків,

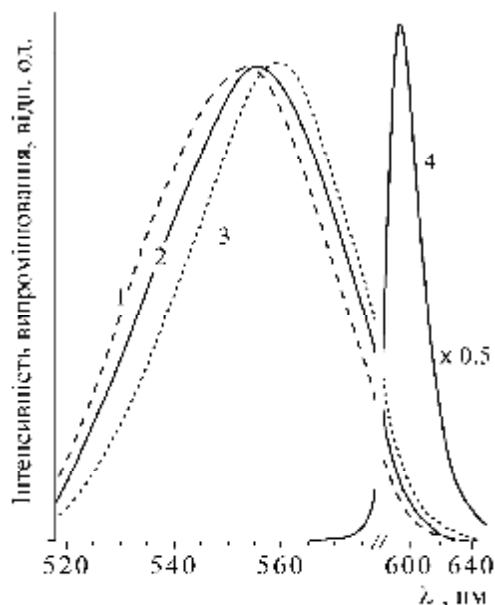


Рисунок 1 – Спектри флюоресценції молекул R6G в об'ємі синтетичного опалу, просоченого в водних розчинах гліцерину за об'ємних концентрацій 66% (1), 75% (2), 100% (3), та в чистому гліцерині в оптичній кюветі (4)

слід відзначити, що збуджуюче випромінювання світлодіоду ( $\lambda = 515$  нм) за своїм спектральним положенням знаходилось в області верхньої дисперсійної гілки подалі від краю стоп-зони. Введення в пори синтетичного опалу гліцерину привело до суттєвої зміни ефективного показника заломлення фотонного кристалу та зниженню діелектричного контрасту, що, в свою чергу, призводило до зміни

спектрального положення та ширини фотонної стоп-зони.

Спостережувані ефекти обумовлені, в першу чергу, впливом функції розподілу густини фотонних станів поблизу границь фотонної стоп-зони на спектр вторинного випромінювання. Це знаходить прояв у висвітлюванні основної частини спектру випромінювання, яке переноситься фотонами, що дифузно поширюються в періодичній структурі синтетичних опалів, поблизу високочастотного краю стоп-зони та пригнічені (гасінні) випромінювання в області стоп-зони. Відсутність повного пригнічення пов'язана з впливом розупорядкованості структури на спектр густини фотонних станів в області стоп-зони та відповідним зростанням пропускання світла в цій області спектру [6,11].

З іншого боку, короткохвильове випромінювання молекул R6G зазнає брегівського відбиття за великих кутів падіння від системи площин (111) унаслідок залежності спектрального положення та величини стоп-зони від кута між напрямками поширення світла та кристалографічними осями. Надалі, в результаті багатократного пружного розсіювання в періодичній структурі опала (дифузне поширення випромінювання) воно виходить у напрямку  $\langle 111 \rangle$ , що й обумовлює “блакитний” зсув спектру флюоресценції [7].

Відповідно до наших розрахунків центри фотонних стоп-зон для зразків, просочених розчинами гліцерину за об'ємних концентрацій 66, 75 і 100%, розташовані при 621, 623 та 627 нм, відповідно. Порівнюючи ці результати з експериментальними даними, можна відмітити, що максимальний зсув стоп-зони у довгохвильову область спектра точно відповідає “червоному” зсуву максимуму спектра флюоресценції і дорівнює 6 нм (криві 1, 3 на рис. 1).

**Висновки.** В роботі проведений аналіз дисперсії характеристик фотонів в об'ємі фотонного кристалу на основі синтетичного опалу в напрямку  $\langle 111 \rangle$ . Установлені закономірності поведінки групової швидкості й ефективної маси фотонів, показника заломлення та функції густини фотонних станів поблизу границь забороненої зони. Отримані дані використані для аналізу та інтерпретації експериментально спостережуваних ефектів. Експериментально підтверджений ефект пригнічення спонтанного випромінювання, яке виникає в об'ємі фотонного кристалу, за умов попадання частоти цього випромінювання до фотонної стоп-зони. Встановлена відсутність повного пригнічення спонтанного випроміню-

вання в області стоп-зони синтетичного опалу внаслідок впливу розупорядкування та дефектності структури на розподіл густини фотонних станів. Виявлений “блакитний” зсув спектра флюоресценції молекул R6G в об'ємі синтетичного опалу, просоченого водним розчином гліцерину.

Післямова. Автори щиро дякують М.І.Самойловичу за надання зразків синтетичних опалів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Быков В.П. // ЖЭТФ.- 1972. – Т.35.- С. 269-273.
2. Yablonovitch E. // Physical Review Letters.- 1987. -Vol. 58, № 10.- P. 2059-2062.
3. John S. // Physical Review Letters.- 1987.-Vol.58, № 11. – P. 2486-2489.
4. Bogomolov V.N., Gaponenko S.V., Germanenko I.N., Kapitonov A.M., Petrov E.P., Gaponenko N.V., Prokofiev A.V., Ponyavina A.N., Silvanovich N.I., Samoilovich S.M. // Physical Review.- 1997.-Vol. E55, № 4. – P. 7619-7625.
5. Gaponenko S.V., Bogomolov V.N., Petrov E.P., Kapitonov A.M., Eychmueller A.A., Rogach I.I., Gindele F., Woggon U. // Journal of Luminescence.-2000.-Vol. 87-89, № 2. – P. 152-156.
6. Романов С.Г., Фокин А.В. // Физика твердого тела. - 2003. - Т. 45, № 3. С. 419-423.
7. Bechger L., Lodahl P., and Vos W.L. // Journal of Physical Chemistry. -2005. - Vol. B109, № 11. – P.9980-9988.
8. Емельченко Г.А., Грузинцев А.Н., Ковальчук М.Н., Маслов В.М.,Самаров Э.Н., Якимов Е.Е., Vartou S., Зверькова И.И. // Физика и техника полупроводников. -2005.- Т. 39, № 11. – С. 1375-1379.
9. Горелик В.С., Есаков А.А., Фадюшин А.Б. // Краткие сообщения по физике ФИАН/ -2006/ - №10. – С. 13-25.
10. Горелик В.С. // Квантовая электроника. -2007. -Т. 37, № 5. – С. 409-432.
11. Калитеевский М.А., Николаев В.В., Abram R.A. // Физика твердого тела. -2005. - Т. 47, № 10. – С. 1871-1880.
12. Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах / Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. - 616 с.

Стаття надійшла 30.09.2008 р.  
Рекомендовано до друку д.ф.-м.н., проф.  
Слізаровим О.І.