

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
PIHII (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.716
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2019 Issue: 10 Volume: 78

Published: 23.10.2019 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article



G.S. Omarova

Institute of Molecular Nanophotonics
Buketov Karaganda State University,
PhD student

D.A. Afanasyev

Institute of Molecular Nanophotonics
Buketov Karaganda State University,
senior researcher

N. Kh. Ibrayev

Institute of Molecular Nanophotonics
Buketov Karaganda State University,
professor

GENERATION OF STIMULATED EMISSION OF ELECTRON-UNSYMMETRICAL POLYMETHINE DYE IN FILMS OF POROUS ALUMINUM OXIDE DOPED WITH GOLD NANOPARTICLES

Abstract: Effect of Au nanoparticles on a stimulated emission of an electron-asymmetric polymethine dye in porous alumina films was studied. The threshold for the generation of the stimulated emission of the polymethine dyes in films of porous alumina decreases by 30% in presence of the gold nanoparticles. Films of porous alumina doped with the molecules of polymethine dye and gold NPs are promising for use as solid-state active media for lasers in the near infrared region of the spectrum.

Key words: localized plasmon resonance, gold nanoparticles, polymethine dye, porous alumina, stimulated emission.

Language: Russian

Citation: Omarova, G. S., Afanasyev, D. A., & Ibrayev, N. K. (2019). Generation of stimulated emission of electron-unsymmetrical polymethine dye in films of porous aluminum oxide doped with gold nanoparticles. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 10 (78), 351-358.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-10-78-65> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2019.10.78.65>

Scopus ASCC: 3107.

ГЕНЕРАЦИЯ ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-НЕСИММЕТРИЧНОГО ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ В ПЛЕНКАХ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ДОПИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Аннотация: В данной работе проведено исследование влияния наночастиц Au на вынужденное излучение электронно-несимметричного полиметинового красителя в пленках пористого оксида алюминия. Исследование показали, что порог генерации вынужденного излучения полиметиновых красителей в пленках пористого оксида алюминия уменьшается на 30 % в присутствии наночастиц золота. Полученные результаты показывают перспективность использования пленок пористого оксида алюминия, допированных НЧ золота и полиметиновым красителем в качестве твердотельных активных сред лазеров в ближней инфракрасной области спектра.

Ключевые слова: локализованный плазмонный резонанс, наночастицы золота, полиметиновый краситель, пористый оксид алюминия, вынужденное излучение.

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.716
SJIF (Morocco) = 5.667

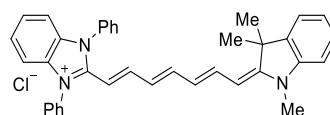
ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

Введение

Полиметиновые красители являются уникальными преобразователями световой энергии, поскольку обладают наибольшим диапазоном изменения фотофизических и нелинейно-оптических свойств среди органических хромофоров [10, с.865; 11, с.471; 5, с.683; 13, с.6072; 4, с.120]. Поэтому широко используются как в качестве активных сред [11, с.471; 2, с.7], так и пассивных затворов лазеров [11 с.471; 3, с.7]. Для генерации наиболее интересны электронно-несимметричные полиметиновые красители (ПК). Это обусловлено тем, что они обладают значительно более широкими полосами поглощения и большими Стоксовыми сдвигами полос флуоресценции по сравнению с таковыми у соответствующих симметричных ПК [6, с.91; 15, с.763].

В последнее время вызывает интерес создание активных сред на основе наноструктурированных твердотельных матриц, допированных молекулами ПК. Одной из таких сред являются пленки анодированного оксида алюминия. Они обладают высокой удельной поверхностью и теплопроводностью, а так же являются оптически прозрачными материалами. При этом для ряда ПК получена генерация вынужденного излучения в пленках пористого оксида алюминия [7, с.1; 1, с.216; 8, с.246]. Показано, что использование наночастиц металлов приводит к понижению порога генерации и увеличению интенсивности вынужденного излучения [7, с.1; 1, с.216; 8, с.246]. Для использования активных сред в ближней инфракрасной области спектра перспективным является получение вынужденного излучения полиметиновых красителей в пленках пористого оксида алюминия, допированных наночастицами (НЧ) металлов.

Целью настоящей работы явилось получения генерации вынужденного излучения электронно-несимметричного полиметинового красителя в пленках пористого оксида алюминия, допированных НЧ золота.



Полиметиновый краситель обладает средней электронной асимметрией, что должно обеспечить ему, достаточную люминесцентную способность [12, с.169]. Вероятность поглощения у него из S_1 состояния в высшие возбужденные состояния, незначительна, что не должно снижать эффективность генерации [14, с.739]. ПК хорошо растворим в этаноле и имеет в нем высокую фотохимическую стойкость.

Для исследования влияния НЧ Au на оптические свойства ПК в этиловом спирте были приготовлены НЧ золота. Частицы получены абляцией мишени второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера LQ-215 ($\lambda_{ген}=532$ нм, $\tau=10$ нс, $E=90$ мДж). Методика получения НЧ Au, определения их размеров и концентрации полностью соответствует аналогичной методике для НЧ серебра [9, с.1]. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц золота и морфология и структура пористых пленок оксида алюминия получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3.

Средний размер НЧ золота составил 25 нм, стандартное отклонение составило 5,6 нм (рис.1). Концентрация НЧ золота в рабочем растворе составила $C_{Au}=10^{-10}$ моль/л. Концентрация ПК в растворе была постоянной и равна 10^{-4} моль/л.

Регистрация спектров поглощения растворов осуществлялась на спектрофотометре Cary 300 (Agilent), флуоресценции растворов. Для измерения спектров поглощения, квантового выхода флуоресценции ПК в пленках оксида алюминия была использована интегрирующая сфера и спектрометр AvaSpec-ULS2048. Флуоресценция растворов и пленок с ПК производилась на спектрофлуориметре Eclipse (Agilent). Измерения свойств вынужденного излучения проводилось на установке, описанной в работе [7, с.1].

a)

б)

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.716
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

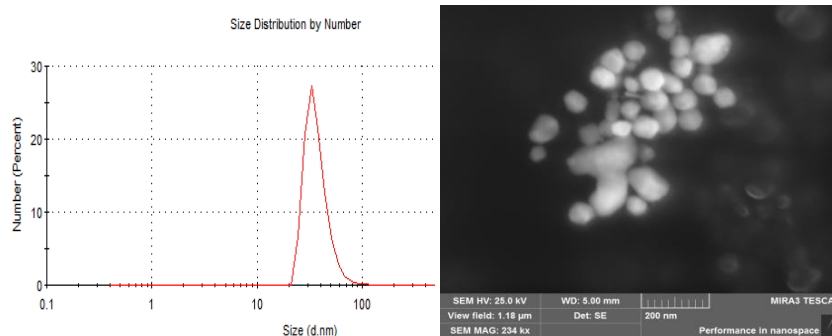


Рисунок 1- Распределение размеров наночастиц Au по размерам (а) и их электронно-микроскопическое изображение (б).

На рисунке 2 представлены спектры поглощения НЧ Au (кривая 1), полиметинового красителя (кривая 2) и его флуоресценции (кривая 3). Спектр поглощения НЧ Au в спирте с

максимумом на 525 нм перекрывается со спектром поглощения ПК, что свидетельствует о выполнении условий резонанса между спектрами поглощения НЧ Au и ПК.

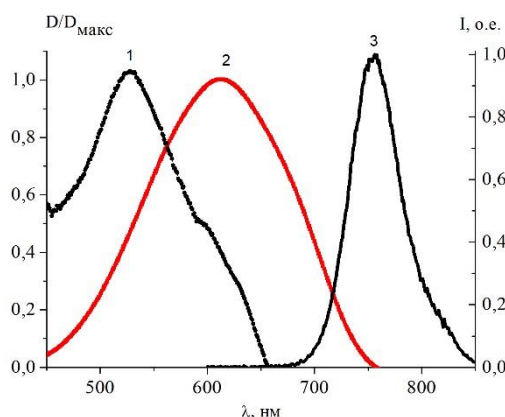


Рисунок 2 - Спектры поглощения НЧ Au (1), полиметинового красителя (2), спектр флуоресценции красителя (2') в этиловом спирте.

При добавлении в спиртовой раствор ПК НЧ Au положение полос поглощения и флуоресценции и их полуширины остаются неизменными при всех использованных концентрациях НЧ Au. Это указывает на отсутствие агрегации молекул ПК и отсутствие образования комплексов НЧ–ПК в растворах.

На рисунке 3, приведены результаты исследования влияния концентрации НЧ Au на величину оптической плотности (кривая 1) и интенсивность флуоресценции (кривая 2) полиметинового красителя в этиловом спирте. Из рисунка видно, что оптическая плотность D немонотонно зависит от концентрации НЧ Au в растворе. При низких концентрациях НЧ Au

поглощение ПК усиливается. При концентрации наночастиц 10^{-12} моль/л D возрастает в 1,2 раза. Дальнейший рост концентрации НЧ Au приводит к незначительному падению оптической плотности. Стадия роста поглощения ПК связана с увеличением сечения поглощения под действием напряженности локального поля вблизи поверхности НЧ металла. С увеличением числа НЧ Au вокруг молекул ПК эффект усиления поглощения будет расти и должен выйти на насыщение. С ростом концентрации плазмонных НЧ может произойти и ослабление напряженности поля, что приведет к падению коэффициента поглощения ПК.

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.716	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	OAJI (USA) = 0.350

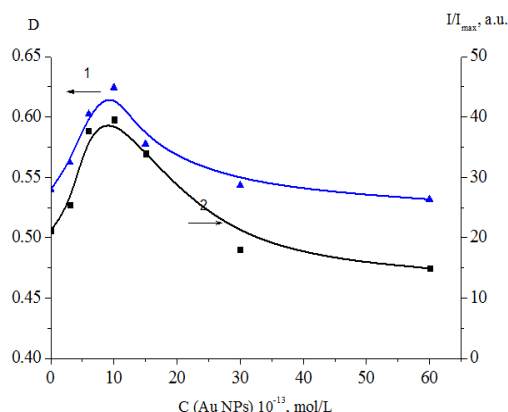


Рисунок 3 - Влияние концентрации НЧ Au на оптическую плотность (1) и интенсивность флуоресценции (2) полиметинового красителя в спирте.

Интенсивность флуоресценции ПК растет вплоть до концентрации НЧ Au 10^{-12} моль/л, а дальнейшее увеличение C_{Au} приводит к тушению свечения. Максимальное увеличение интенсивности флуоресценции ПК составило 1,6 раза. Рост интенсивности флуоресценции ПК связан как с увеличением числа синглетно-возбужденных молекул S_1 , так и с увеличением квантового выхода (Φ_f) флуоресценции при воздействии плазмонного резонанса на молекулы ПК. Величина Φ_f для раствора ПК без НЧ золота составила 0,08 и для концентрации НЧ Au 10^{-12} моль/л – $\Phi_f=0,145$.

Измерения кинетических характеристик флуоресценции проводили методом время-коррелированного счета фотонов при возбуждении образцов диодным лазером

($\lambda_{ген}=488$ нм, $\tau=150$ пс) (Becker&Hickl GmbH). Анализ кривых затухания флуоресценции с помощью программного обеспечения SPCImage показал, что затухание свечения ПК происходит по экспоненте с $\tau_{фл}=1,09$ нс. При добавлении НЧ золота в раствор длительность флуоресценции практически не изменяется (рис.4) $\tau_{фл}=1,04$ нс.

Изучались генерационные свойства ПК в пленках пористого оксида алюминия, допированных НЧ золота. Пленки ПОА были получены в электролите на основе серной кислоты. Одной из причин использования пленок ПОА, полученных в серной кислоте, является их большая оптическая прозрачность в видимом диапазоне спектра по сравнению с пленками ПОА, полученными в щавелевой кислоте (рисунок 5).

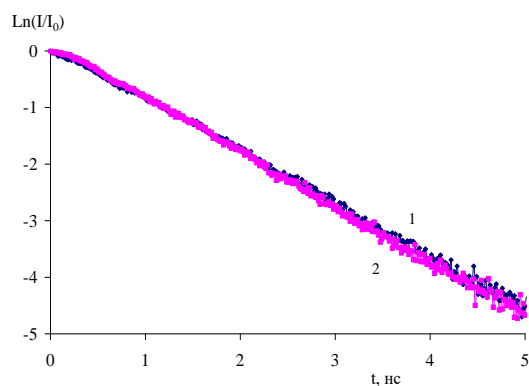


Рисунок 4 - Кинетика затухания флуоресценции полиметинового красителя в присутствии и отсутствии наночастиц золота: 1– 0 моль/л; 2 – 10^{-12} моль/л.

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.716	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	OAJI (USA) = 0.350

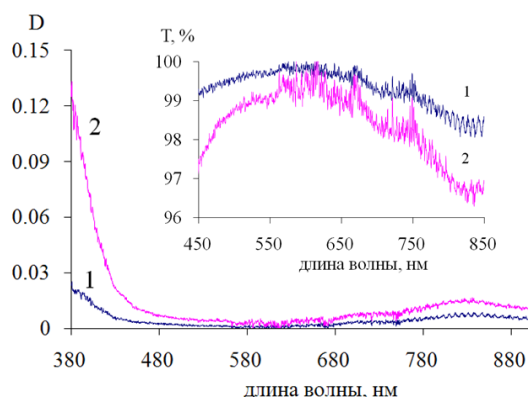


Рисунок 5 - Спектры поглощения пленок ПОА полученных в электролитах на основе серной кислоты (1) и щавелевой кислоты (2). На вставке приведен спектр пропускания пленок.

Изображение поперечного скола пленки ПОА с НЧ золота приведено на рисунок 6. Из фото видно, что на стенках пор ПОА присутствуют НЧ золота. Предварительные исследования показали, что наибольшее увеличение интенсивности флуоресценции ПК в порах ПОА наблюдается при

концентрациях прекурсора НЧ золота близких к величине 0,002 М. Поэтому, изучались генерационные свойства пленок ПОА, допированных полиметиновым красителем при концентрации прекурсора, близкой к концентрации $C_{HAuCl_4}=0,002$ М.

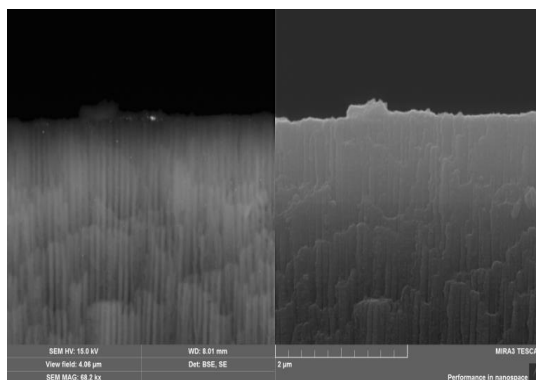


Рисунок 6 - СЭМ изображение поперечного скола ПОА с НЧ Au.

Спектры вынужденного излучения молекул ПК в ПОА представлены на рисунке 7. Максимум индуцированного излучения молекул ПК в пленке наблюдается на длине волны максимума спектра флуоресценции. При плотности мощности источника накачки до 3 МВт/см² наблюдается лишь спектр лазерно-индуцированной флуоресценции исследуемого ПК (кривая 1). При достижении мощности источника накачки порядка 6,5 МВт/см² на фоне спектра лазерно-индуцированной флуоресценции появляется узкая полоса с максимумом на длине волны 756 нм (кривая 2), которая относится к полосе генерации лазерного излучения. Дальнейшее увеличение

плотности мощности источника накачки приводит к сужению спектра флуоресценции и развитию полосы генерации.

Влияние НЧ Au на спектры генерации вынужденного излучения в ПОА показано на рисунке 8. В ПОА с НЧ при мощности накачки $P=3$ МВт/см² наблюдается только спектр спонтанной флуоресценции полиметинового красителя (кривая 1). При значении плотности мощности накачки равной $P=4,05$ МВт/см² в образцах с НЧ Au наблюдается спектр вынужденного излучения ПК в ПОА (рисунок 8, кривая 2).

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.716	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	OAJI (USA) = 0.350

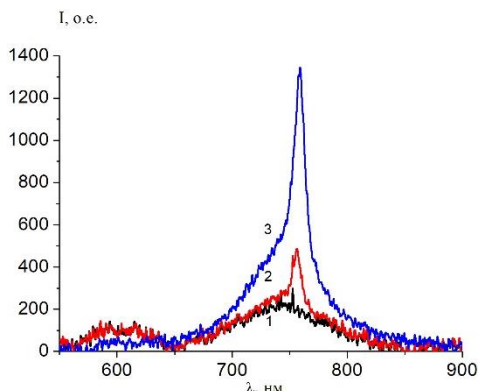


Рисунок 7 - Спектры генерации молекул полиметинового красителя в ПОА без НЧ Au: 1 – $P = 3,06$ МВт/см²; 2 – $P = 6,5$ МВт/см²; 3 – $P = 18$ МВт/см².

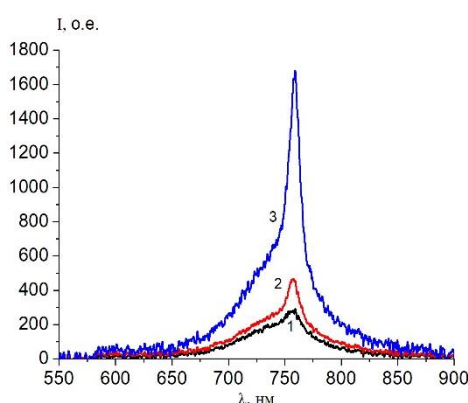


Рисунок 8 - Спектры генерации молекул полиметинового красителя в ПОА в присутствии НЧ Au: 1 – $P = 3,12$ МВт/см²; 2 – $P = 4,05$ МВт/см²; 3 – $P = 15,9$ МВт/см².

Из измеренных спектров излучения были построены зависимости полуширины спектра генерации ($FWHM$) и интенсивности вынужденного излучения ПОА от плотности мощности накачки (рис.9) и определены пороговые значения накачки пленки.

Порог генерации при накачке лазером $\lambda_{ген} = 532$ нм для пленок без НЧ составляет в среднем 6 МВт/см² (рис.9) и 4 МВт/см² для пленок с НЧ

золота. Из полученных данных видно уменьшение порога генерации в ПОА в присутствии НЧ Au. Для ПОА с НЧ Au порог генерации снижается на 30 %. Добротность резонатора составила $Q \geq 3 \cdot 10^2$ как для пленок без НЧ золота, так и для пленок с НЧ золота. Параметры спектров вынужденного излучения полиметинового красителя в ПОА приведены в таблице 1.

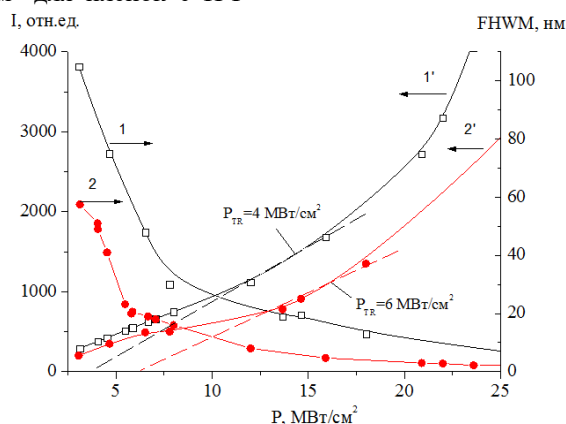


Рисунок 9 - Зависимость полуширины линии генерации (1, 2) и интенсивности свечения полиметинового красителя (1', 2') в ПОА от плотности мощности накачки: 1, 1' – без НЧ Au; 2, 2' – с НЧ Au.

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.716	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	OAJI (USA) = 0.350

Таблица 1. Генерационные характеристики полиметинового красителя в ПОА

$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ нм	$\tau_{\text{фл}}$, нс	$\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}}$ нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{ген}}$ нм	Порог генерации, МВт/см ²	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ нм
ПК						
593	748	0,584	759	2,5	6	593
ПК+ НЧ Au						
589	748	0,925	759	2	4	589

Таким образом, проведенные исследования показали, что присутствие НЧ Au приводит к усилению интенсивности флуоресценции, как в растворах, так и в пленках оксида алюминия. Интенсивность флуоресценции ПК в растворе увеличивается на 60 %, в пленке анодированного алюминия в 2 раза. Порог генерации вынужденного излучения ПК в пленках ПОА

уменьшается на 30 % в присутствии наночастиц золота. Полученные результаты показывают перспективность использования пленок ПОА, допированных НЧ золота и полиметиновым красителем в качестве твердотельных активных сред лазеров в ближней инфракрасной области спектра.

References:

- Aimukhanov, A.K., & Ibrayev, N. Kh. (2018). Influence of gold nanoparticles on the properties of stimulated emission of 6-amino-1h-phenalen-1-one in the pores of anodized aluminum oxide // *J. Lumin*, V. 204, pp. 216–220.
- Bezrodnyi, V.I., & Ishchenko, A.A. (2002). High-energy single pulse and multi-spike operation with a passive polymer Q-switch // *Opt. and Laser Technol*, V. 34, №1, pp. 7-13.
- Bezrodnyi, V.I., & Ishchenko, A.A. (2002). High-energy single pulse and multispike operation with a passive polymer Q-switch. *Optics and Laser Technology*, V.34. N1, pp.7-13.
- Voiciuk, V., et al. (2014). Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis // *Dyes Pigm.*, V. 109, pp. 120-126.
- Ganeev, R.A., Tugushev, R.I., Ishchenko, A.A., Derevyanko, N.A., Rysanyansky, A.I., & Usmanov, T. (2003). Characterization of nonlinear optical parameters of polymethine dyes // *Appl. Phys.*, V. 76, №6, pp. 683-686.
- Derevyanko, N.A., Ishchenko, A.A., Slominski, Yu.L., & Tolmachev, A.I. (1991). First examples of dyes of the pyridopyrilo- and pyridopolycarbo-cyanine series: synthesis and special spectral-luminescent properties // *Mendeleev Commun*, V. 1, №3, pp. 91-92.
- Ibrayev, N.Kh., & Zeinidenov, A.K. (2014). Plasmon-enhanced stimulated emission of Rhodamine 6 G in nanoporous alumina // *Laser Phys.Lett.*, V. 11, № 11, pp. 1–4.
- Ibrayev, N.Kh., & Aimukhanov, A.K. (2019). Influence of plasmon resonance in silver nanoparticles on the properties of stimulated emission of 1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-diethylpyrromethenedifluoroborate molecules in film of porous aluminum oxide // *Optics and Laser Technology*, V. 115, pp. 246-250.
- Ibrayev, N., Ishchenko, A., Afanasyev, D., & Zhumabay, N. (2019). Active laser medium for near-infrared spectral range based on electron-unsymmetrical polymethine dye and silver nanoparticles // *Appl. Phys. B.*, V. 125, №9, pp. 182 (1-7).
- Ishchenko, A.A. (1991). Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes// *Russian Chemical Reviews*. V. 60, N8. P.865-884.
- Ishchenko, A.A. (1994). Laser media based on polymethine dyes // *Q. Electron*, V. 21, №6, pp. 471-492.
- Ishchenko, A.A., Derevyanko, N.A., & Svidro, V.A. (1992). Constitution and fluorescence spectra of unsymmetrical polymethine dyes // *Dyes Pigm.*, V. 19, №3, pp. 169-177.
- Svetlichnyi, V.A., Ishchenko, A.A., Vaitulevich, E.A., Derevyanko, N.A., & Kulinich, A.V. (2008). Nonlinear optical characteristics and lasing ability of merocyanine dyes having

Impact Factor:	ISRA (India) = 4.971	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
	ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIHII (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
	GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.716	IBI (India) = 4.260
	JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	OAJI (USA) = 0.350

- different solvatochromic behaviour // *Opt. Commun*, V. 281, №24, pp. 6072-6079.
14. Svetlichny, V.A., Bazyl, O.K., Kashapova, E.R., Derevyanko, N.A., & Ishchenko, A.A. (2009). Influence of absorption from excited singlet states on the lasing parameters of polymethine dyes // *Quant.electronics*, V. 39, №8, pp. 739-744.
 15. Tatikolov, A.S., Derevyanko, N.A., Ishchenko, A.A., Baraldi, I., Caselli, M., & Momicchioli, F. (1995). G. Ber. Bunsen-Gel // *Phys. Chem.*, V. 99, p. 763.