

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΤΙΤΛΟΥ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ- ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ

NANOCOMPOSITE RANDOM LASER



ΨΥΛΛΑΚΗ ΜΑΡΙΑ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΔΗΣ ΣΠΥΡΟΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ : ΑΓΓΛΟΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΕΙΜΩΝΑΣ 2001

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή μου κ. Σπύρο Αναστασιάδη για την προτροπή του να ασχοληθώ με την παρούσα εργασία καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά του τόσο κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών όσο και κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τον κ. Δημήτρη Άγγλο, για τις συμβουλές και τις συζητήσεις καθώς και για την επίβλεψή του μέσα στο εργαστήριο. Ακόμα καθοριστική ήταν η συμβολή του καθηγητή κ. Μ.Γιαννέλη ιδιαίτερα στο ξεκίνημα αυτής της προσπάθειας δίνοντάς μου τις σωστές κατευθύνσεις. Πρέπει επίσης να αναφέρω όλα τα μέλη της ομάδας πολυμερών για τις συμβουλές τους και την πολύτιμη βοήθειά τους κατά τη συγγραφή αυτής της εργασίας και ιδιαίτερα την κ. Ειρήνη Χήρα για τη βοήθειά της στην προετοιμασία των δειγμάτων. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το Γιάννη Ζαχαράκη και την Αλίνα Μελεσανάκη για τη βοήθειά τους και τον Αντρέα Στασινόπουλο για την καλή μας συνεργασία. Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους καθηγητές του μεταπτυχιακού, που μου έδωσαν τη δυνατότητα να ολοκληρωθεί αυτή η εργασία. Τέλος ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου τους γονείς μου, που πάντα με στήριζαν στις επιλογές μου και για την ψυχολογική συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

0. Περίληψη.....σελ. 1

ΜΕΡΟΣ Ι

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1 Random Laser.....σελ 2-6
1.2 Σκέδαση και ενίσχυση ακτινοβολίας μέσα σε υλικό ‘random laser’σελ 7-12
1.3 Φαινόμενα συμβολής.....σελ12-14
1.4 Σύμφωνα ‘random laser’σελ15-17
1.5 Περιεχόμενο μελέτης.....σελ 17-20

Κεφάλαιο 2. Θεωρητικά Μοντέλα

2.1 Ασθενής, μέτρια και ισχυρή σκέδαση παρουσία gain.....σελ 21-22
2.2 Διάχυση μέσα σε ‘random laser’σελ 22-24
2.3 Διάχυση και εξίσωση ρυθμών.....σελ 24-29
2.4 Χρονοεξαρτημένη θεωρία των random laser.....σελ 29-31

Κεφάλαιο 3. Φωτοφυσικές διεργασίες σε λείζερ χρωστικής και σε ημιαγωγούς

3.1 Εκπομπή Φθορισμού από οργανικά μόρια.....σελ 32-36
3.2 Εκπομπή Φωταύγειας (Photoluminescence) από ημιαγωγούς.....σελ 36-39

Κεφάλαιο 4. Πειραματική μεθοδολογία-Υλικά

4.1 Πειραματική διάταξη καταγραφής φασμάτων φθορισμού.....σελ 40-42
4.2 Παρασκευή δειγμάτων.....σελ 43-44

ΜΕΡΟΣ ΙΙ

Κεφάλαιο 5. Μετρήσεις – Αποτελέσματα σε δείγματα ZnO/epoxy

5.1 Πρώτες μετρήσεις και επιβεβαίωση δράσης random laser σε συστήματα ZnO/πολυμερές.....σελ 45-49
5.2 Μελέτη του φαινομένου random laser σε δείγματα ZnO/πολυμερές ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας.....σελ 50-62
5.3. Μελέτη αστάθειας.....σελ 63-69

5.4. Γένεση δεύτερης αρμονικής για το χαρακτηρισμό της επιφανειακής ομοιογένειας.....σελ 70-73
5.5. Δράση λέιζερ σε συστήματα διαφορετικής συγκέντρωσης.....σελ 74 -79
5.6. Φασματική ανάλυση.....σελ 80-85

Κεφάλαιο 6. Μελέτη random laser σε συστήματα χρωστικής/TiO₂/PMMA

6.1. Κουμαρίνη 153/σκεδαστές TiO ₂ /PMMA.....σελ 86-88
6.2 Αστάθεια.....σελ 88-89
6.3. Ροδαμίνη 6G/PMMA.....σελ 90-93
6.4. Ροδαμίνη 6G/σκεδαστές TiO ₂ /PMMA.....σελ 94-97

0. Περίληψη

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μια συστηματική πειραματική μελέτη της εκπομπής φθορισμού (φωταύγειας) και της δράσης laser που αναπτύσσεται ως αποτέλεσμα της διέγερσης με παλμικό λέιζερ. Τα υλικά αυτά, αποτελούνται από ένα ενεργό μέσο διεσπαρμένο σε μήτρα πολυμερικού υλικού που χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό σκέδασης.

Παρουσιάζονται αποτελέσματα από δύο τύπους υλικών:

α) χημικώς τροποποιημένα νανοσωματίδια ZnO (οξείδιο του ψευδαργύρου) διεσπαρμένα σε πολυμερική μήτρα, όπου τα σωματίδια παίζουν το ρόλο του σκεδαστή και του ενεργού υλικού ταυτόχρονα και

β) οργανικές χρωστικές και νανοσωματίδια TiO₂ (διοξείδιο του τιτανίου) διεσπαρμένα σε πολυμερική μήτρα PMMA. Η διέγερση παρέχεται από παλμικό λέιζερ, Nd: YAG (3^η αρμονική: 355nm και 2^η αρμονική: 532nm). Και στα δύο συστήματα, με κατάλληλη άντληση, παρατηρήθηκε, χαρακτηριστική όξυνση στην φασματική κατανομή της εκπομπής φθορισμού που παρουσίασε συμπεριφορά κατωφλίου (εμφάνιση φασματικής όξυνσης πάνω από μια χαρακτηριστική τιμή πυκνότητας ενέργειας άντλησης) που αποτελεί ένδειξη ανάπτυξης δράσης λέιζερ από τα υλικά αυτά.

Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας, παρουσιάζονται πειραματικά αποτελέσματα από τη μελέτη της εξάρτησης του φαινομένου από τις παραμέτρους ακτινοβολήσης και τα χαρακτηριστικά των υλικών και γίνεται μια προσπάθεια ερμηνείας των παρατηρούμενων φαινομένων. Συμπληρωματικά αναφέρονται και πειραματικά αποτελέσματα από μετρήσεις δεύτερης αρμονικής στην επιφάνεια των δειγμάτων ZnO/epoxy κατά την ακτινοβολήση με παλμικό λέιζερ Nd: YAG (1064nm).

ΜΕΡΟΣ Ι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Random Laser

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων υλικών με πιθανές εφαρμογές σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς. Σ' αυτή την κατηγορία νέων υλικών ανήκουν τα φωτονικά υλικά που παρουσιάζουν ενδιαφέρουσα συμπεριφορά κατά την αλληλεπίδρασή τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και αποτελούν σημαντικό αντικείμενο μελέτης σε επίπεδο σύνθεσης, κατασκευής, μελέτης ιδιοτήτων και εφαρμογών. Στην ευρύτερη κατηγορία των φωτονικών υλικών εντάσσονται και τα συστήματα που περιγράφονται με τον όρο 'random laser' και τα οποία μελετώνται εντατικά την τελευταία δεκαετία. Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από εκπομπή ακτινοβολίας που έχει χαρακτηριστικά λέιζερ και προκύπτει από άντλησή τους με μια πηγή παλμικού λέιζερ ως αποτέλεσμα της ενίσχυσης του φθορισμού με φαινόμενα σκέδασης, τα οποία θεωρούνται καταστρεπτικά σε κανονικά συστήματα λέιζερ. Η σκέδαση της ακτινοβολίας είναι επομένως το βασικά φαινόμενο που οδηγεί στην ανάπτυξη δράσης λέιζερ σε τέτοια υλικά.

Συστήματα που χαρακτηρίζονται από αταξία είναι γνωστά σε όλους μας από την καθημερινή μας ζωή, όπως για παράδειγμα τα σύννεφα, ο καπνός, ο ανθρώπινος ιστός, η λευκή μπογιά. Σε μακροσκοπικό επίπεδο η εικόνα διέλευσης του φωτός μέσα από ένα τέτοιο μέσο, δίνεται από μια εισερχόμενη δέσμη που φθίνει σχηματίζοντας μια διάχυτη λάμψη. Βέβαια σε μικροσκοπικό επίπεδο η εικόνα αυτή είναι εξαιρετικά πολύπλοκη. Λαμβάνοντας την παρουσία σ' ένα τέτοιο μέσο μεγάλου αριθμού μικροσωματιδίων σε τυχαία διασπορά, γίνεται αντιληπτό ότι το εισερχόμενο φως σκεδάζεται τυχαία και κατ' επανάληψη πριν εγκαταλείψει το υλικό, κάνοντας έναν περίπλοκο τυχαίο βηματισμό.

Οι δύο σημαντικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση ύλης και ακτινοβολίας είναι η σκέδαση και η απορρόφηση. Αν ένα υλικό απορροφά σε όλα τα μήκη κύματος φαίνεται μαύρο. Αν απλώς σκεδάζει το φως, φαίνεται λευκό. Όσοι

μελετούν τη σκέδαση του φωτός πάντα προσπαθούν να εξαλείψουν την απορρόφηση, γιατί αυτή καταστρέφει τη σκέδαση υψηλότερης τάξης –εξαιτίας της απορρόφησης το φως εξαφανίζεται αφού πρώτα σκεδαστεί μερικές φορές-. Ακριβώς το αντίθετο εφαρμόζεται όταν κάποιος θέλει να βελτιστοποιήσει τη λειτουργία ενός λέιζερ. Στην περίπτωση αυτή μελετάμε την απορρόφηση και το gain και αυτό που θέλουμε να εξαλείψουμε είναι η σκέδαση που εισάγει τις απώλειες στην κοιλότητα.

Ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία παραγωγής και ενίσχυσης της οπτικής ακτινοβολίας τα τελευταία χρόνια είναι τα λέιζερ. Η χωρική, φασματική και χρονική συμφωνία, η μεγάλη ένταση και η μονοχρωματικότητα είναι εντυπωσιακές ιδιότητες που καθιστούν τα λέιζερ ξεχωριστά. Δράση λέιζερ επιτυγχάνεται όταν η δέσμη μετά την πολλαπλή διέλευσή της μέσα από κάποιο ενεργό υλικό, έχει ενισχυθεί αρκετά, ώστε η ενίσχυση να υπερβαίνει τις απώλειες που λαμβάνουν χώρα. Τέτοιες απώλειες είναι οι απώλειες από τα αντηχεία, όπως επίσης και οι απώλειες από το ενεργό υλικό. Το ενεργό υλικό εισάγει τέτοιες απώλειες στο σύστημά μας μόνο εφ' όσον δεν είναι ομογενές και συνεπώς σκεδάξει την ακτινοβολία, καταστρέφοντας έτσι την χωρική και χρονική συμφωνία.

Τα τελευταία χρόνια παρά την ανταγωνιστική φύση των δύο παραπάνω φαινομένων, έχουν καταφέρει οι επιστήμονες να τα συσχετίσουν και να συνδέσουν τη δράση λέιζερ με την πολλαπλή σκέδαση [1]. Όπως γνωρίζουμε υπάρχουν διάφορα είδη λέιζερ : λέιζερ σε αέρια μορφή, λέιζερ χρωστικής, λέιζερ ημιαγωγών και άλλα. Για να μπορέσει ένα υλικό λέιζερ να ενισχύσει την ακτινοβολία θα πρέπει πρώτα να διεγερθεί, γεγονός που μπορεί να επιτευχθεί με την κατάλληλη άντλησή του από άλλη πηγή. Στη συνέχεια μέσω εξαναγκασμένης εκπομπής και πολλαπλής διέλευσης μέσα από το ενεργό υλικό, παρέχεται η ενίσχυση. Κατ' επέκταση μπορούμε ίσως να φανταστούμε τι θα συμβεί αν διεγείρουμε μια σκόνη, η οποία λόγω της κόκκωδους δομής της ούτως ή άλλως σκεδάξει πολλαπλώς την ακτινοβολία, καθώς επίσης και λόγω της διέγερσης μπορεί και να την ενισχύει με τον μηχανισμό που περιγράψαμε πιο πάνω. Το ζήτημα λοιπόν που προκύπτει είναι αν και κατά πόσο είναι εφικτή η δράση λέιζερ από τέτοια υλικά που ταυτόχρονα απορροφούν αλλά και σκεδάζουν την ακτινοβολία. Η απάντηση μέχρι τώρα είναι θετική αφού έχει δειχθεί και πειραματικά κάτι τέτοιο, γι αυτό και τα υλικά που έδειξαν μια τέτοια συμπεριφορά πήραν την ονομασία “random lasers”.

Έτσι μέχρι τώρα η σκέδαση θεωρούνταν επιβλαβής για τη δράση λέιζερ, μιας και εισάγει απώλειες στο σύστημα. Οι ακτινοβολητικές ιδιότητες ενός ατομικού ή μοριακού συστήματος μπορούν να αλλάξουν εντυπωσιακά παρ' όλ' αυτά με την παρουσία σύμφωνης οπτικής σκέδασης [2,3]. Μελετώντας μέχρι τώρα συστήματα χρωστικών που έχουν διασπαρεί σε κάποιο ισχυρά σκεδαστικό μέσο όπως τα σωματίδια TiO_2 , έχει παρατηρηθεί ότι η εκπομπή από αυτά τα συστήματα διαθέτει χρονικές και φασματικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές μιας συμβατικής κοιλότητας λέιζερ παρ' όλο που τα συστήματα στα οποία αναφερόμαστε δεν διαθέτουν εξωτερική κοιλότητα. Τέτοια συστήματα ενίσχυσης της οπτικής ακτινοβολίας που αποτελούνται από ένα ενεργό υλικό εμπλουτισμένο κατάλληλα με κάποιο σκεδαστικό μέσο είναι τα πλέον γνωστά 'random lasers'.

Η διάδοση του φωτός μέσα σε ένα σύστημα 'random laser' μπορεί να περιγραφεί σαν ένας τυχαίος βηματισμός των φωτονίων με την κατεύθυνση του κάθε βήματος να καθορίζεται από τους νόμους των πιθανοτήτων. Η παρουσία των σκεδαστών αυξάνει το μήκος της διαδρομής που διανύει η δέσμη μέσα στο υλικό [4]. Κατ' αναλογία με τα γνωστά λέιζερ, το ενεργό μέσο που απορροφά και ενισχύει την ακτινοβολία εξακολουθεί να υπάρχει και το ρόλο της κοιλότητας έρχεται πλέον να παίζει το σκεδαστικό υλικό. Όπως οι καθρέπτες ανακλούν μπρος πίσω τη δέσμη (με αποτέλεσμα τα αυθόρμητα εκπεμπόμενα φωτόνια να προκαλούν εξαναγκασμένη εκπομπή φωτονίων από τις διεγερμένες καταστάσεις του ενεργού μέσου), έτσι και η παρουσία των σκεδαστών αναγκάζει τα φωτόνια να διανύουν μεγαλύτερη διαδρομή μέσα στο ενεργό μέσο και με τη σειρά τους να προκαλούν τη γνωστή εξαναγκασμένη εκπομπή. Η πιστοποίηση μιας τέτοιας συμπεριφοράς επιβεβαιώνεται με το δραματικό στένεμα χρονικό [5,6] και φασματικό [7] της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, χαρακτηριστικά που μας ώθησαν εξάλλου στην εύλογη προσθήκη και του όρου lasing στο φαινόμενο. Να σημειωθεί επίσης ότι έχει μελετηθεί και η χρονική συμφωνία από τέτοια συστήματα από ερευνητική ομάδα του ΙΤΕ [8].

Πιο παραστατικά φαίνεται στο παρακάτω σχήμα η διαδρομή των φωτονίων σε μια συμβατική κοιλότητα λέιζερ σε αντιπαράθεση με μια κοιλότητα που δημιουργείται απο την παρουσία σκεδαστών. Όπως φαίνεται, οποιαδήποτε απώλεια λόγω σκέδασης στο εσωτερικό μιας κοιλότητας λέιζερ, ή στο ενεργό μέσο θα έχει ως αποτέλεσμα υψηλές απώλειες και κατά συνέπεια αδυναμία δημιουργίας δράσης λέιζερ.

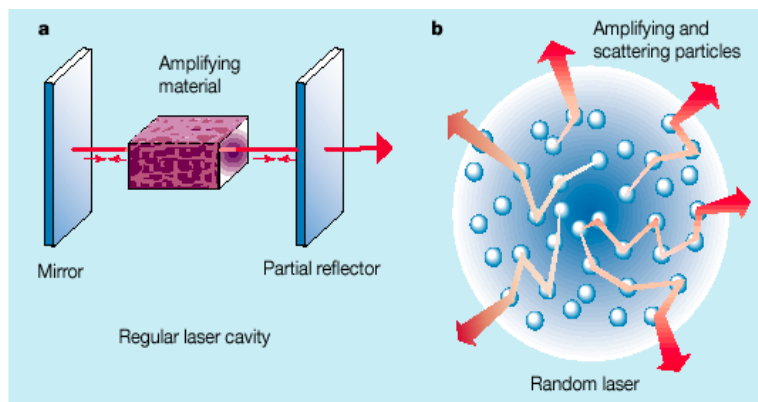


Figure 1 Comparison between a regular laser and a 'random laser'. a, In a regular laser the light bounces back and forth between two mirrors that form a cavity. After several passes through the amplifying material in the cavity, the gain amplification can be large enough to produce laser light. b, In a random laser the cavity is absent but multiple scattering between particles in the disordered material keeps the light trapped long enough for the amplification to become efficient, and for laser light to emerge in random directions.

Σχήμα 1.1.1

Αναπαράσταση μιας συμβατικής κοιλότητας λέιζερ (αριστερά), και ενός συστήματος 'random laser' (δεξιά). Αριστερά το φως αμφιταλαντεύεται ανάμεσα στους δύο καθρέπτες που σχηματίζουν κοιλότητα. Δεξιά το ρόλο της κοιλότητας σχηματίζουν οι σκεδαστές που 'παγιδεύουν' την ακτινοβολία και την αναγκάζουν να διανύσει μεγαλύτερη οπτική διαδρομή μέχρις ότου επιτευχθεί δράση 'random laser'.

Αντίθετα όπως έχει παρατηρηθεί σε ειδικές περιπτώσεις η ύπαρξη υψηλού βαθμού σκέδασης στο ενεργό μέσο είναι δυνατό να οδηγήσει σε δημιουργία ενός τύπου

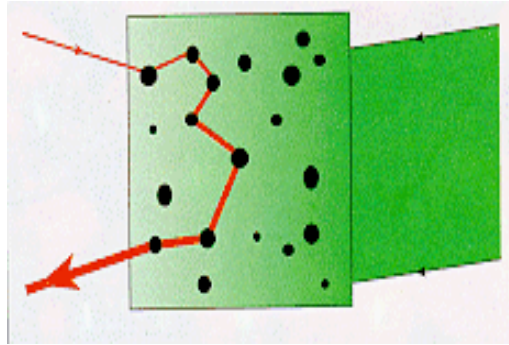
δράσης λέιζερ που χαρακτηρίζεται με τον όρο 'random laser'. Συστήματα που ευνοούν 'random lasing', έχουν μέχρι τώρα παρασκευαστεί σε υγρή μορφή, στερεά, πορώδη, ακόμα και σε μορφή πηκτώματος (gel) [9]. Πειραματικές ενδείξεις ότι κάτι τέτοιο είναι πράγματι εφικτό υπάρχουν από το 1994 όπου οι Lawandy και Balachandran πρώτοι μελέτησαν τις ακτινοβολητικές ιδιότητες ενός λέιζερ χρωστικής που περιείχε ισχυρούς σκεδαστές (κολλοειδές αιώρημα σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου) και επιβεβαίωσαν ότι η εκπομπή από τέτοια συστήματα διαθέτει φασματικές και χρονικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές ενός ταλαντωτή λέιζερ ακόμα και χωρίς εξωτερική κοιλότητα [10,11].

Ένα ενεργό μέσο τυχαίας κατανομής μπορεί να παρασκευαστεί εάν εισάγουμε αταξία μέσα σε ένα υλικό λέιζερ. Σε ένα κανονικό σύστημα λέιζερ η σκέδαση αποφεύγεται όσο το δυνατό περισσότερο, καθώς εισάγει ανεπιθύμητες απώλειες στο σύστημα και εμποδίζει την αποτελεσματική δημιουργία μιας δέσμης λέιζερ. Έτσι, το υλικό λέιζερ τοποθετείται μέσα σε μια οπτική κοιλότητα που δίδει μια σύμφωνη και ομοκατευθυντική δέσμη εξόδου. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι δημιουργίας υλικών που ευνοούν την παρατήρηση 'random lasing'. Γενικότερα, σαν μέσο ενίσχυσης συχνά επιλέγεται μια οργανική χρωστική, η οποία μπορεί είτε να διαλυθεί μαζί με σκεδαστές (συχνά TiO_2) και να ακτινοβοληθεί σε υγρή μορφή [10,11], είτε να εισαχθεί μαζί με τους σκεδαστές μέσα σε μήτρα πολυμερούς, σε στερεά μορφή πλέον [11]. Ένας άλλος πιθανός συνδυασμός είναι το μέσο ενίσχυσης να αποτελεί ταυτόχρονα και το μέσο σκέδασης όπως για παράδειγμα τα ημιαγώγιμα σωματίδια του ZnO τα οποία σε μήτρα πολυμερούς ταυτόχρονα απορροφούν την οπτική ακτινοβολία άντλησης και σκεδάζουν αποτελεσματικά την εκπεμπόμενη ακτινοβολία [12]. Και τα δύο παραπάνω είδη συστημάτων θα παρουσιαστούν εκτενέστερα στη μελέτη μας.

Τέλος υπάρχει και ένας τρίτος συνδυασμός, που αποτελεί ειδική περίπτωση του πρώτου όπου στη θέση της οργανικής χρωστικής έχουμε το πολυμερές PPV να αποτελεί και το μέσο ενίσχυσης, ενώ είναι και εδώ απαραίτητη η παρουσία των σκεδαστών [13,14]. Για την άντληση τέτοιων υλικών χρησιμοποιούνται λέιζερ που εκπέμπουν σε κατάλληλο μήκος κύματος και έχουν μικρή χρονική διάρκεια παλμού (~psec-nsec) ώστε να επιτυγχάνεται αποτελεσματική διέγερση του ενεργού μέσου.

1.2 Σκέδαση και ενίσχυση ακτινοβολίας μέσα σε υλικό ‘random laser’

Το 1968 ο Letokhov από τη Ρώσικη Ακαδημία πρώτος υπολόγισε θεωρητικά τις οπτικές ιδιότητες ενός μέσου ανομοιόμορφης κατανομής που ταυτόχρονα ενισχύει και σκεδάζει την ακτινοβολία [15]. Πιο συγκεκριμένα, μελέτησε τη γένεση ακτινοβολίας από ένα μέσο σκεδαστών που ταυτόχρονα απορροφά, στην περίπτωση που η μέση ελεύθερη διαδρομή του φωτονίου l , είναι μικρότερη από τις διαστάσεις της σκεδάζουσας περιοχής, γεγονός που συναντάται όταν η κίνηση του φωτονίου καθορίζεται από τους νόμους της διάχυσης. Η μέση ελεύθερη διαδρομή ορίζεται ως η μέση απόσταση που διανύει ένα κύμα πριν η διεύθυνση της ταλάντωσής του γίνει τυχαία. Με τον τρόπο αυτό προέβλεψε θεωρητικά την παραγωγή ενός ταλαντωτή λέιζερ σταθερής συχνότητας. Για ένα σεβαστό χρονικό διάστημα η θεωρητική πρόβλεψη του Letokhov δεν συνοδεύονταν από κάποια πειραματική επιβεβαίωση. Το 1993 ο Arnold Migus και οι συνεργάτες του από το “Laboratoire d’ Optique de Paris” έδειξαν ότι μπορεί να κατασκευαστεί ένα τέτοιο μέσο τυχαίας κατανομής που προκαλεί ενίσχυση, αλέθοντας έναν κρύσταλλο λέιζερ και μετετρέποντάς τον σε σκόνη [16]. Πέρ’ από αυτό το μόνο που μένει είναι να διεγερθεί. Έδειξαν έτσι, ότι το διαχεόμενο φως από αυτή τη σκόνη έχει καλά καθορισμένο χρώμα παρόμοιο με αυτό από μια συμβατική κοιλότητα λέιζερ. Κάτι τέτοιο φαινεται στο παρακάτω σχήμα. Συμπληρωματικά οφείλουμε να πούμε ότι αυτή η συμπεριφορά lasing οφείλεται σε μια διεργασία γνωστή ως gain narrowing που είναι ένα γενικό φαινόμενο που παρατηρείται κατά τη διέλευση του φωτός μέσα από ένα gain medium. Ο συντελεστής gain εξαρτάται από το μήκος κύματος και παρουσιάζει μέγιστο σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Μετά τη διέλευσή του το φως μέσα από ένα gain medium, ενισχύεται πολύ περισσότερο σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος και αυτό υπερισχύει καθορίζοντας και το χρώμα της ακτινοβολίας εξόδου. Ο J. Sajeev από το πανεπιστήμιο του Toronto έκανε τέτοιους υπολογισμούς στο φάσμα εξόδου που επιβεβαιώνουν το φαινόμενο του gain narrowing.



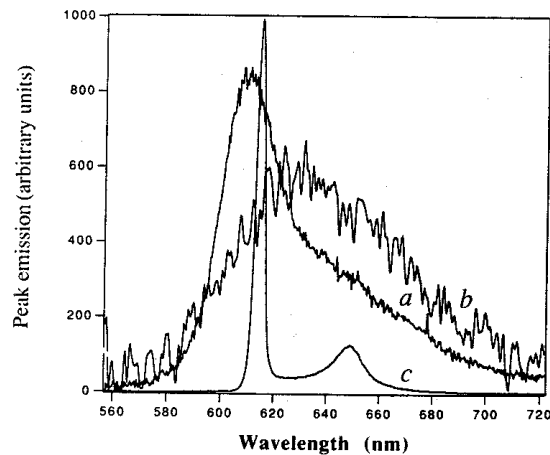
σχήμα 1.2.1

Η κόκκινη δέσμη, διερχόμενη απο αριστερά, σκεδάζεται απο τα μικροσωματίδια. Το φως ενισχύεται μετά απο κάθε σκέδαση, όταν οι κόκκοι της σκόνης που αποτελείται απο τον κρύσταλλο λέιζερ, διεγείρονται με την πράσινη δέσμη που διέρχεται απο τα δεξιά [17].

Παρ'όλο που κάτι τέτοιο φαίνεται απλό, δεν είναι. Η οπτική διέγερση είναι δύσκολη για ένα υλικό τυχαίας κατανομής, καθώς η πλειοψηφία της ακτινοβολίας διέγερσης οπισθοσκεδάζεται ενώ μικρό τμήμα της απορροφάται από το υλικό λέιζερ. Για να εμποδιστεί κάτι τέτοιο πρέπει να χρησιμοποιηθούν παλμοί πολύ μεγάλης ενέργειας, που προσεγγίζουν το όριο της θερμικής καταστροφής του υλικού.

Ένας εναλλακτικός τρόπος να φτιαχτεί ένα μέσο τυχαίας κατανομής που ταυτόχρονα να ενισχύει την οπτική ακτινοβολία γίνεται με την τοποθέτηση σκεδαστών μέσα σε υλικό λέιζερ. Όπως αναφέρεται στην παράγραφο 1.1, οι Lawandy και Balachandran έφτιαξαν αιώρημα σωματιδίων TiO_2 μέσα σε λέιζερ χρωστικής αποτελούμενο απο ροδαμίνη. Ένα τέτοιο λέιζερ χρωστικής αποτελείται απο διάλυμα μεγάλων οργανικών μορίων που ενισχύουν την ακτινοβολία σε μήκη κύματος του ορατού. Στο πείραμα, τα κολλοειδή διαλύματα ακτινοβολήθηκαν με τη δεύτερη αρμονική (532nm) ενός λέιζερ Nd :YAG με μήκος κύματος λειτουργίας τα 1064nm και καταγράφηκε η φασματική και χρονική συμπεριφορά του. Πάνω από μια συγκεκριμένη ισχύ άντλησης, καταγράφηκε δραματικό στένεμα στο φάσμα εκπομπής, καθώς επίσης και χρονική συμπίεση του παλμού εξόδου. Τα παραπάνω είναι από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της δράσης λέιζερ. Μιας και τα ίδια χαρακτηριστικά δεν

παρουσιάστηκαν στην περίπτωση του καθαρού διαλύματος χρωστικής, αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στην παρουσία των σκεδαστών. Όπως φαίνεται επίσης η συγκέντρωσή των σκεδαστών μέσα στο διάλυμα καθορίζει και το κατώφλι πάνω από το οποίο θα αναδειχθεί μια τέτοια συμπεριφορά lasing. Τα φασματικά χαρακτηριστικά που παρατήρησαν οι Lawandy και Balachandran φαίνονται στο παρακάτω σχήμα

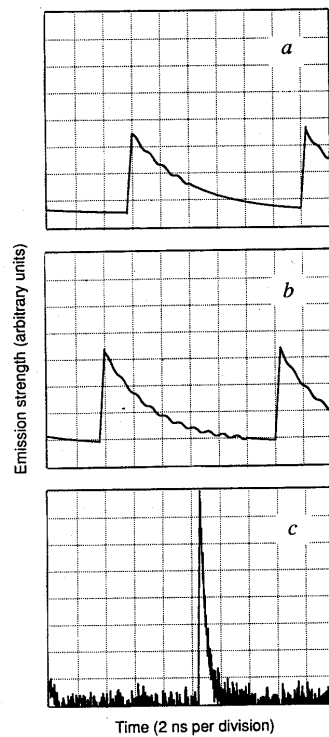


Σχήμα 1.2.2

Η καμπύλη *a* δείχνει το φάσμα εκπομπής ενός διαλύματος ροδαμίνης 640 συγκέντρωσης $2.5 \cdot 10^{-3} M$ σε μεθανόλη που αντλείται από παλμό 3mJ διάρκειας 7nsec στα 532nm. Οι καμπύλες *b* και *c* είναι τα φάσματα εκπομπής του κolloειδούς διαλύματος χρωστικής και TiO_2 σε συγκέντρωση $2.8 \cdot 10^{10} cm^{-3}$ που αντλείται με παλμούς 2.2mJ και 3mJ αντίστοιχα. Η ένταση του φάσματος *b* έχει πολλαπλασιαστεί κατά έναν παράγοντα του 10, ενώ του *c* έχει διαιρεθεί με έναν παράγοντα του 20 [10].

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι το φάσμα εκπομπής από το διάλυμα χρωστικής ακόμα και σε υψηλές τιμές ενέργειας παραμένει πλατύ, ενώ αντιθέτως με την παρουσία σκεδαστών με την αύξηση της ενέργειας παρατηρείται εντυπωσιακή φασματική όξυνση αλλά και απότομη αύξηση της έντασης ακτινοβολίας στο μέγιστο του φάσματος εκπομπής.

Τα χρονικά χαρακτηριστικά του εκπεμπόμενου παλμού για το ίδιο δείγμα φαίνονται στα παρακάτω σχήματα.



σχήμα 1.2.3

Χρονική εκπομπή κολλοειδούς διαλύματος χρωστικής με σκεδαστές TiO_2 που αντλείται με διαδοχικούς παλμούς διάρκειας 80psec [10].

Η διέγερση, αποκαλύπτει μια συμπεριφορά κατωφλίου και στα χρονικά χαρακτηριστικά. Όταν η ενέργεια του παλμού άντλησης δεν ξεπερνά την κρίσιμη τιμή κατωφλίου πάνω απο την οποία παρατηρείται δράση λέιζερ, η χρονική εκπομπή του κολλοειδούς διαλύματος χρωστικής και των σωματιδίων TiO_2 , όπως φαίνεται στο σχήμα b είναι παρόμοια με αυτήν ενός καθαρού διαλύματος χρωστικής που αντλείται σε όλες τις ενέργειες ακόμα και τις πιο υψηλές (σχήμα a). Το χρονικό εύρος του παλμού είναι γύρω στα 4nsec και αποτελεί χαρακτηριστική τιμή του χρόνου ζωής φθορισμού της

χρωστικής ροδαμίνη 640. Όταν όμως η ενέργεια άντλησης ξεπεράσει την τιμή κατωφλίου, παρατηρείται δραματικό χρονικό στένεμα, που φαίνεται στο σχήμα c και είναι μικρότερο και απο 300psec που αποδίδεται στη διαδικασία εξαναγκασμένης εκπομπής. Σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση της χρωστικής είναι $2.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ καθώς η συγκέντρωση των μικροσκεδαστών είναι $2.8 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα τεκμηριώνεται μια ψευδοσταθερή κατάσταση συμπεριφοράς lasing στο σύστημα που μελετάται. Η εξήγηση για μια τέτοια συμπεριφορά δεν ήταν όμως και τόσο προφανής. Σε ένα μέσο τυχαίας κατανομής που ενισχύει την οπτική ακτινοβολία τα οπτικά κύματα σκεδάζονται πολλαπλώς αλλά και ενισχύονται. Το μέγεθος που περιγράφει τη διαδικασία σκέδασης είναι το μέσο μήκος σκέδασης l_s που ορίζεται ως η μέση απόσταση ανάμεσα σε δύο διαδοχικές σκεδάσεις. Για να περιγράψουμε τη διαδικασία ενίσχυσης, πρέπει να ορίσουμε ακόμα δύο μεγέθη: το μήκος απολαβής (gain length) l_g , που ορίζεται σαν το μήκος πέρα από το οποίο η ένταση ενισχύεται κατά έναν παράγοντα e και το μήκος ενίσχυσης l_{amp} που ορίζεται ως η ρίζα της μέσης απόστασης ανάμεσα στην αρχή και το τέλος για διαδρομή μήκους ίσου με

$$\text{το μήκος απολαβής } l_g. \text{ Δηλαδή } l_{amp} = \sqrt{\frac{l_g}{3}} \quad [18]$$

Για ένα μέσο τυχαίας κατανομής που ενισχύει την ακτινοβολία, η διερχόμενη ακτινοβολία θα κάνει έναν τυχαίο βηματισμό πριν εγκαταλείψει το δείγμα και θα ενισχύεται μετά απο κάθε σκέδαση. Αυτός ο τυχαίος βηματισμός οδηγεί σε συνολική διαδρομή της ακτινοβολίας μέσα στο μέσο η οποία είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη απο την απλή διαδρομή που θα διένυε απουσία σκέδασης. Όπως και σε ένα κανονικό σύστημα λέιζερ, είναι δυνατό με αυτή τη διαδικασία και η απολαβή να γίνει μεγαλύτερη από τις απώλειες και να πάρουμε αυτό που αποκάλεσε ο Lawandy ‘δράση λέιζερ με ανάδραση διάχυσης’. Για τη σύγκριση του κέρδους με τις απώλειες, απαιτείται να λάβουμε υπ’ όψη μας το μέγεθος του συστήματος (η συνολική απολαβή εξαρτάται γραμμικά απο το συνολικό όγκο του δείγματος).

Η πρώτη σκέψη ήταν η εξήγηση του φαινομένου με βάση την εικόνα της διάχυσης των φωτονίων που πρότεινε ο Letokhov, εικόνα που ισχύει υπο προϋποθέσεις. Η βασική προϋπόθεση είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή του φωτονίου να είναι μικρότερη από τις διαστάσεις της σκεδάζουσας περιοχής, έτσι ώστε να μπορέσει

παγιδευτεί το φώς σ' αυτή την ψευδοκοιλότητα. Έτσι ορίζεται ένας κρίσιμος όγκος πέρα απο τον οποίο η απολαβή ξεπερνά τις απώλειες όπως πρότεινε ο ίδιος. Μελετώντας ένα δείγμα σε μορφή λεπτού φιλμ(100nm-100μm) μπορούμε πλέον να ορίσουμε ένα κρίσιμο πάχος L_{cr} αντί για έναν κρίσιμο όγκο [18]. Αυτό το κρίσιμο πάχος δίνεται απο τη σχέση :

$$L_{cr} = \pi l_{amp} = \pi \sqrt{\frac{ll_g}{3}}$$

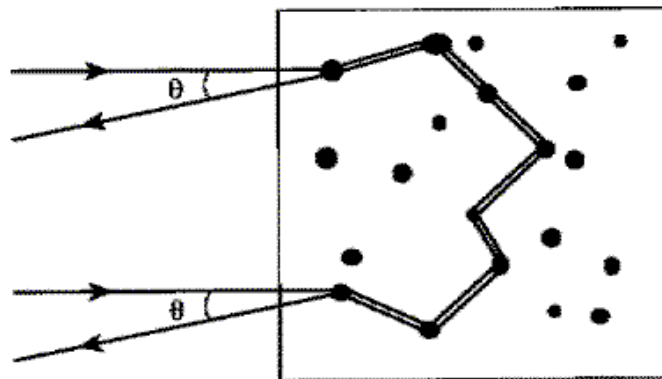
Φαίνεται δηλαδή ότι το κρίσιμο πάχος είναι ανάλογο του μήκους ενίσχυσης της δέσμης μέσα στο υλικό. Όμως, παρ' όλο που τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διαστάσεις μικρότερες απο το μέσο μήκος σκέδασης, το φαινόμενο που περιγράφουμε καταγράφηκε, γεγονός που υποδεικνύει οτι η εικόνα της διάχυσης μπορεί να μην είναι και η καλύτερη για την εξήγηση του φαινομένου.

1.3 Φαινόμενα Συμβολής

Όπως έχει προαναφερθεί το μεγαλύτερο πρόβλημα στη μελέτη της σκέδασης είναι η απορρόφηση ακόμα και στο πιο μικρό της ποσοστό. Όλα τα μέσα τυχαίας κατανομής απορροφούν σε κάποιο βαθμό. Ένα απο τα πιο ενδιαφέροντα φαινόμενα που δημιουργούνται στις μεγαλύτερες οπτικές διαδρομές που παρουσιάζουν και την περισσότερη σκέδαση, είναι ότι είναι και πιο ευαίσθητες στην απορρόφηση. Με την εισαγωγή ενός ποσοστού gain μπορούμε απο την άλλη πάντως να αντισταθμίσουμε την αυθόρμητη απορρόφηση αν συγκριθεί με την εξαναγκασμένη εκπομπή που εισάγει το gain.

Πρίν δέκα χρόνια περίπου ανακαλυφθηκε οτι σημαντικά φαινόμενα συμβολής μπορούν να επιβιώσουν μετά απο πολλαπλή σκέδαση. Έτσι έχει διαπιστωθεί οτι η συμβολή ανάμεσα σε αντίθετα κινούμενα κύματα σε ανομοιόμορφες δομές αυξάνει τη σκέδαση. Το πιο σημαντικό παράδειγμα γι αυτό είναι η σύμφωνη οπισθοσκέδαση ή ασθενής εντοπισμός. Αυτά τα φαινόμενα έχουν μελετηθεί εκτενώς απο τους Maynard και Akkermans (CNRS Grenoble), απο τον Maret (ινστιτούτου Max Planck στη Γερμανία) και απο την ομάδα του A.Legendijk στο Άμστερνταμ [19,20,21,41]. Η σύμφωνη οπισθοσκέδαση, είναι ένα φαινόμενο συμβολής που εμφανίζεται σαν διπλασιασμός της σκεδαζόμενης έντασης στην κατεύθυνση της ακριβούς οπισθοσκέδασης, συγκρινόμενη

με τις άλλες κατευθύνσεις. Αυτή η αύξηση συμβαίνει σε όλα τα υλικά που σκεδάζουν αλλά είναι δύσκολο να ανιχνευθεί καθώς συμβαίνει στην ίδια κατεύθυνση με την αρχική πηγή ακτινοβολίας. Για να κατανοήσουμε την προέλευση της σύμφωνης οπισθοσκέδασης θεωρήσουμε ένα οπτικό κύμα που ταλαντώνεται κατά μήκος μιας διαδρομής απομακρυνόμενης από μια πηγή ακτινοβολίας, μέσα από ένα μέσο τυχαίας κατανομής και μετά προς τα πίσω, προς την πηγή. Τα κύματα που ταλαντώνονται κατά μήκος των δύο αντίθετων κατευθύνσεων έχουν ακριβώς την ίδια τυχαία φάση. Κατα συνέπεια τα δύο κύματα θα συμβάλλουν καταστρεπτικά στην κατεύθυνση πίσω προς την πηγή παρ' ότι έχουν σκεδαστεί πολλαπλώς και τυχαία ακόμα και χιλιάδες φορές. Το τελικό αποτέλεσμα αυτής της καταστροφικής συμβολής είναι η αύξηση της σκεδαζόμενης έντασης υπό μορφή ενός στενού κώνου γύρω από την κατεύθυνση της ακριβούς οπισθοσκέδασης. Το εύρος αυτού του στενού κώνου είναι αντιστρόφως ανάλογο του μέσου μήκους σκέδασης και αποτελεί ένα μέτρο της σκέδασης μέσα στο υλικό. Ο κώνος της οπισθοσκέδασης εμπεριέχει πληροφορίες για τα μέρη βαθιά μέσα στο δείγμα στα οποία δεν υπάρχει πρόσβαση με τις συμβατικές οπτικές μεθόδους. Μια χαρακτηριστική πορεία της ακτινοβολίας σε μία διαδικασία οπισθοσκέδασης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα

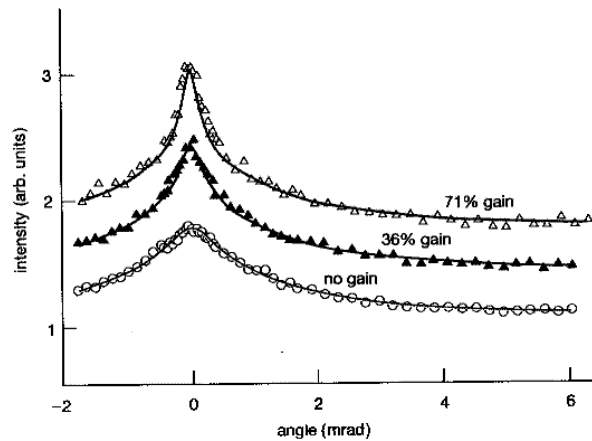


Σχήμα 1.3.1

Πορεία της ακτινοβολίας σε μία διαδικασία οπισθοσκέδασης και σχηματισμός του κώνου οπισθοσκέδασης γωνιακού εύρους θ [22].

Κατά συνέπεια η αύξηση της έντασης της οπισθοσκέδασης, οδηγεί σε μείωση της διερχόμενης ακτινοβολίας. Έτσι αν μειώνουμε ολοένα τη μέση διαδρομή σκέδασης, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των σκεδαστών, η διέλευση θα μειωθεί λόγω της συμβολής. Θεωρητικά μπορούμε να μειώσουμε τόσο τη μέση διαδρομή σκέδασης με το να αυξάνουμε τη συγκέντρωση των σκεδαστών, έτσι ώστε όλη η ακτινοβολία να παγιδευτεί μέσα στο υλικό [23]. Κάτι τέτοιο παραπέμπει στον αντίστοιχο εντοπισμό για τα ηλεκτρόνια μέσα σε στερεό που έχει ονομαστεί εντοπισμός Anderson [40]. Ένας εμφανής εντοπισμός τύπου Anderson δεν έχει αναφερθεί πάντως για τα φωτόνια.

Τι θα συνέβαινε όμως στη σύμφωνη οπισθοσκέδαση αν εισάγαμε τόσο gain στο σύστημά μας, έτσι ώστε το κέρδος να γίνεται μεγαλύτερο από τις απώλειες; Θα μπορούσε ακόμα να επιβιώσει ο κώνος οπισθοσκέδασης σε τέτοιες συνθήκες; Η ομάδα του Lagendijk επιβεβαίωσε πειραματικά την ύπαρξη του κώνου οπισθοσκέδασης σε τέτοια μέσα [24]. Παρατήρησαν ακόμα ότι η παρουσία του κώνου οπισθοσκέδασης γίνεται ακόμα πιο εμφανής και με μικρότερο εύρος υπό την παρουσία ενός gain medium μιας και με την παρουσία του gain medium μεγαλώνει η οπτική διαδρομή. Κάτι τέτοιο έρχεται σε συμφωνία και με θεωρητικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί για το φαινόμενο.



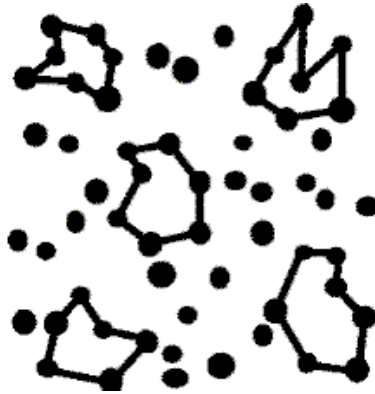
Σχήμα 1.3.2

Μετρήσεις σύμφωνης οπισθοσκέδασης από έναν κρύσταλλο *Ti:Sapphire* σε μορφή σκόνης για διαφορετικά επίπεδα διέγερσης και gain. Η κεντρική κορυφή γίνεται πιο στενή, όσο το gain μεγαλώνει εξ αιτίας της συμβολής της μεγαλύτερης οπτικής διαδρομής [22].

1.4 Σύμφωνα random laser

Μελετήσαμε τα μέσα τυχαίας κατανομής που παρέχουν ενίσχυση της οπτικής ακτινοβολίας απο δύο οπτικές γωνίες : αφ' ενός σύμφωνα με την εικόνα της διάχυσης στην οποία η συμβολή δεν παίζει ουσιαστικό ρόλο και αφ'ετέρου σε συστήματα στα οποία το φως που σκεδάζεται τυχαία υφίσταται τα φαινόμενα συμβολής παρουσία gain. Μετά απο αυτό είναι λογικό να αναρωτηθούμε αν μπορούμε να φτιάξουμε ένα σύμφωνο random laser στο οποίο η ανάδραση να είναι το αποτέλεσμα της συμβολής απο πολλαπλή σκέδαση. Αυτό απαιτεί την ύπαρξη ενός μέσου που η εξαιρετικά ισχυρή σκέδαση να συνδυάζεται με το gain.

Υπάρχει ένδειξη οτι οι οπτικές διαδρομές μπορούν να δημιουργήσουν κλειστούς βρόγχους μέσα σε πολύ ισχυρά παθητικά σκεδαστικά μέσα. Αυτοί οι βρόγχοι θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως μηχανισμός σύμφωνης απολαβής. Ένα παράδειγμα του πώς μια τυχαία οπτική διαδρομή μπορεί να σχηματίσει κλειστούς βρόγχους φαίνεται στο σχήμα.



Σχήμα 1.4.1

Αναπαράσταση των κλειστών δακτυλίων που σχηματίζει η οπτική διαδρομή [22].

Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η ερευνητική ομάδα της Cao απο το πανεπιστήμιο Northwestern, USA, κατάφερε να παράγει κάτι τέτοιο σε ένα ημιαγωγικό υλικό ZnO αφού πρώτα το έτριψαν καλά σε σκόνη [12]. Το 1997 ο Legendijk και συνεργάτες, έδειξαν οτι μια τέτοια σκόνη μπορεί να παγιδεύει ή καλύτερα να εντοπίζει

το φως [24]. Σύμφωνα με αυτούς οι κόκκοι της σκόνης σκεδαίνουν τόσο ισχυρά την ακτινοβολία, αναγκάζοντας έτσι τα φωτόνια να πηγαίνουν μπρός-πίσω όπως πηγαionoέρχονται οι μπάλες σε ένα φλιπεράκι. Αν οι κόκκοι είναι αρκετά κοντά δηλαδή σε απόσταση μικρότερη από ένα μήκος κύματος του σκεδαζόμενου φωτός, οι διαδρομές των φωτονίων θα σχηματίσουν κλειστούς βρόγχους. “Ανεξαρτήτως του πού θέλουν να πάνε τα φωτόνια αυτά θα σκεδαστούν” εξηγεί η Cao. Επίσης, ανάλογα με την τοπική διαμόρφωση των σκεδαστών, υπάρχουν διαφορετικές πιθανότητες για βρόγχους. Σαν αποτέλεσμα το φως περνά αρκετές φορές μέσα από τους ίδιους κόκκους, όπως ακριβώς περνά το φώς, σε ένα συνηθισμένο λέιζερ μέσα στην κοιλότητα που δημιουργείται από τους καθρέπτες. Στη συνέχεια αν τα άτομα μέσα στους κόκκους διεγερθούν σε μια ψηλότερη ενεργειακή κατάσταση, αυτή η διαδικασία ενισχύει την ακτινοβολία. Η ομάδα από το Northwestern παρασκεύασε φιλμ από σκόνη που αποτελούνταν από οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO) και από νιτρίδιο του γαλλίου (GaN), προκειμένου να ελέγξει τις παραπάνω ιδέες [12]. Η διάμετρος των σωματιδίων ήταν περίπου 100nm. Η διέγερση των ατόμων σε μια ψηλότερη ενεργειακή κατάσταση έγινε με ακτινοβολία λέιζερ (pump pulse), και στη συνέχεια το δείγμα ακτινοβολείται με έναν δεύτερο παλμό (probe pulse) και μετράται η ένταση της συνολικής σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Η ομάδα αυτή παρατήρησε ότι όταν η ισχύς της ενέργειας άντλησης έφτανε μια συγκεκριμένη τιμή τότε η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας μεγάλωνε απότομα κατά δέκα έως και εκατό φορές. Κατέληξαν μετά από αυτό στο συμπέρασμα ότι το φώς ενισχύονταν και ότι η σκόνη ήταν πλέον ένα λέιζερ. Αυτή ήταν και η πρώτη φορά που έδειξαν ότι δράση λέιζερ μπορεί να φανεί σε μια σκόνη.

Επίσης η ίδια ομάδα κατάφερε να παρατηρήσει δράση λέιζερ από πολυκρυσταλλικό φιλμ οξειδίου του ψευδαργύρου πάνω σε άμορφο υπόστρωμα πυριτίου [25]. Οι κόκκοι του οξειδίου του ψευδαργύρου που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διαστάσεις 20 έως 150nm. Όπως υποστήριζαν, με την προϋπόθεση ότι το μέσο μήκος σκέδασης είναι μικρότερο ή ίσο με το μήκος κύματος εκπομπής, μπορεί να στηριχθεί η θεωρία των κλειστών δακτυλίων. Επίσης πρώτοι αυτοί κατάφεραν να παρατηρήσουν διάφορους τρόπους ταλάντωσης της ακτινοβολίας (lasing modes) μέσα στο δείγμα υποστηρίζοντας ότι κάθε κορυφή όπου παρατηρείται lasing, αντιστοιχεί και σε διαφορετικό κλειστό βρόγχο [26]. Μάλιστα, όσο αυξάνει η ακτινοβολούμενη περιοχή,

τόσο περισσότερα modes παρατήρησαν. Κάτι τέτοιο αποδόθηκε στη μεγαλύτερη δυνατότητα του φωτονίου να διαγράψει περισσότερους κλειστούς δακτυλίους. Επίσης όσο αυξάνει η επιφάνεια της ακτινοβολούμενης περιοχής τόσο αυξάνουν αυτά τα lasing peaks που πλέον δεν είναι διακρίσιμα και αντί αυτών υπάρχει μια και μόνη φαρδιά κορυφή. Όπως φαίνεται από τα πειραματικά δεδομένα της ομάδας του Northwestern, η δράση λέιζερ από διαφορετικούς κλειστούς βρόχους μπορεί να έχει διαφορετικές κατευθύνσεις και μόνο κάποιες από αυτές μπορεί να συλλέξει η οπτική ίνα σε κατάλληλη θέση. Γι αυτό και το φάσμα παρατήρησης αλλάζει δραστικά υπό διαφορετικές γωνίες παρατήρησης. Επίσης παρατήρησαν και γένεση δεύτερης αρμονικής από την επιφάνεια φιλμ αποτελούμενων από ZnO [27]. Συμπληρωματικά μελέτησαν και πώς τα συστήματα αυτά μεταβαίνουν από αυθόρμητη εκπομπή με ενίσχυση (ASE) σε δράση ‘random laser’ σε ισχυρά σκεδαστικά μέσα [28].

1.5 Περιεχόμενο Μελέτης

Στη μελέτη αυτή, παρατηρείται και μελετάται δράση λέιζερ σε συστήματα που απορροφούν και σκεδάζουν ισχυρά την οπτική ακτινοβολία. Για το σκοπό αυτό, κατασκευάζονται στερεά δείγματα στα οποία έχουν διασπαρεί κόκκοι από σκόνη ZnO μέσα σε μήτρα πολυμερούς epoxy. Το ZnO αποτελεί ταυτόχρονα το gain medium, καθώς επίσης και το μέσο ισχυρής σκέδασης της οπτικής ακτινοβολίας παρέχοντας έτσι την κατάλληλη απολαβή, ενώ η πολυμερική μήτρα παρέχει σταθερότητα ενώ δίδει τη δυνατότητα εφαρμογής του υλικού με την μορφή λεπτού επιστρώματος με στόχο μια σειρά από εφαρμογές όπως π.χ. φωτεινότερες επίπεδες οθόνες (flat panel displays), επιστρώσεις αεροσκαφών για επιχειρήσεις διάσωσης, και άλλες εφαρμογές.

Για τον οπτικό χαρακτηρισμό και τη μελέτη του φαινομένου ‘random laser’ τα δείγματα ακτινοβολούνται με την τρίτη αρμονική ενός παλμικού λέιζερ Nd: YAG, που εκπέμπει στα 355nm το οποίο αποτελεί κατάλληλο μήκος κύματος για τη διέγερση του ZnO που έχει ενεργειακό χάσμα 3.1eV.

Παράλληλα γίνεται μελέτη και δειγμάτων που παρασκευάζονται στα εργαστήρια λέιζερ και πολυμερών του ITE και περιέχουν ως ενεργό υλικό οργανική χρωστική παρουσία σκεδαστών TiO₂ σε πολυμερική μήτρα PMMA. Έτσι επιλέγουμε την οργανική

χρωστική κουμαρίνη 153 που ακτινοβολείται με την τρίτη αρμονική του Nd: YAG (355nm) και ροδαμίνη 6G που ακτινοβολείται με τη δεύτερη αρμονική του ίδιου λέιζερ (532nm). Τα νανοσωματίδια TiO_2 έχουν μέση διάμετρο 400nm. Σε αντίθεση με τους Lawandy και Balachandran που πρώτοι παρατήρησαν δράση λέιζερ, σε συστήματα χρωστικής και σκεδαστών σε διάλυμα, εμείς επικεντρωθήκαμε κυρίως στη στερεά μορφή όπου και η κατανομή των σκεδαστών δεν είναι η πλέον ομοιόμορφη. Αυτό που δείχνουμε είναι ότι δράση λέιζερ παρατηρείται και σε συστήματα σε στερεά μορφή, με τη διαφορά όμως ότι περισσότερα φαινόμενα αστάθειας εμφανίζονται στην εμφάνιση του φαινομένου όταν βρίσκεται στη στερεά σε σύγκριση με την υγρή μορφή.

Επίσης συμπληρωματικά και με σκοπό τον επιφανειακό χαρακτηρισμό των δειγμάτων ZnO/πολυμερές, μελετήθηκε η γένεση δεύτερης αρμονικής που παράγεται από την επιφάνεια των δειγμάτων ZnO κατά την ακτινοβόλησή τους με την θεμελιώδη του λέιζερ Nd: YAG (1064nm). Το σήμα ανιχνεύεται από συσκευή ICCD και καταγράφεται στην οθόνη του υπολογιστή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

2.1. Ασθενής μέτρια και ισχυρή σκέδαση παρουσία gain

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν επιγραμματικά κάποιες βασικές ιδέες που περιγράφουν την αλληλεπίδραση ύλης-ακτινοβολίας. Εμείς στο παρόν κεφάλαιο θα επικεντρωθούμε σε κάποιες βασικές αρχές που μπορούν να εξηγήσουν τη δράση λέιζερ σε συστήματα που παρουσιάζουν σκέδαση και απορρόφηση της ακτινοβολίας. Προκειμένου να κατανοήσουμε τις βασικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, σκόπιμο είναι να τα διακρίνουμε σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το ποσό της ακτινοβολίας που σκεδάζουν. Θα δούμε στη συνέχεια ότι διαφορετικές θεωρίες είναι σε θέση να εξηγήσουν τη δράση λέιζερ στα υλικά αυτά, ανάλογα με την κατηγορία που ανήκουν.

Αν η σκέδαση είναι πολύ ασθενής στην περίπτωση το μήκος μέσης ελεύθερης διαδρομής l είναι της τάξεως του μεγέθους του δείγματος ο ρόλος των σκεδαστών είναι τετριμένος. Αν αντλήσουμε ένα υλικό λέιζερ χωρίς καθόλου σκεδαστές η αυθόρμητη ενισχυμένη εκπομπή (amplified spontaneous emission, ASE) θα επικρατήσει στην κατεύθυνση του μεγαλύτερου gain, γεγονός που επιφέρει κατευθυντικότητα στην έξοδο της δέσμης. Έξαιτίας του gain narrowing το φάσμα της ASE μπορεί να είναι πολύ στενό στην έξοδο. Επίσης και το χρονικό εύρος του παλμού εξόδου μπορεί να είναι πολύ μικρότερο από το χρόνο παραμονής του ενεργού υλικού στη διεγερμένη κατάσταση. Αν κάποιος προσθέσει ένα μικρό ποσό σκεδαστών η κατευθυντικότητα θα αλλοιωθεί και η εκπομπή θα είναι προς όλες τις κατευθύνσεις διατηρώντας τα φασματικά και χρονικά χαρακτηριστικά της. Στην περίπτωση της ασθενούς σκέδασης η παρουσία των σκεδαστών το μόνο που καταφέρει είναι να διασπά την κατευθυντικότητα της δέσμης και τίποτα άλλο.

Αν η σκέδαση μεγαλώσει και φτάσει στο επίπεδο της μέτριας σκέδασης, όπου δηλαδή το l είναι πολύ μικρότερο από το μέγεθος του δείγματος αλλά και μεγαλύτερο από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, επηρεάζει τα φασματικά και χρονικά χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας εξόδου. Έξαιτίας της σκέδασης, ο χρόνος παραμονής του φωτός μέσα στο δείγμα μεγαλώνει και το φαινόμενο του gain narrowing θα γίνει πιο

έντονο λόγω της παρουσίας των σκεδαστών. Και στα δύο παραπάνω πεδία σκέδασης η αλληλεπίδραση ύλης-ακτινοβολίας εξηγείται επαρκώς μέσω της εικόνας της διάχυσης όπου τα φαινόμενα συμβολής δεν λαμβάνονται υπ' όψη.

Αν μεγάλώσουμε ακόμα περισσότερο τη σκέδαση και φτάσουμε στο σημείο όπου το l γίνει ίσο ή μικρότερο από το μήκος κύματος αναμένουμε να συμβεί εντοπισμός του φωτονίου, κάτι παρόμοιο με τον εντοπισμό Anderson για τα ηλεκτρόνια. Στην κατάσταση αυτή το φωτόνιο σκεδάζεται διαδοχικά κατά μήκος κλειστών βρόγχων επιστρέφοντας στο ίδιο σημείο απ' όπου είχε σκεδαστεί πριν και παγιδεύεται σ' αυτές τις κοιλότητες. Τότε λέμε ότι το σύστημα κάνει lasing και μάλιστα το φωτόνιο ταλαντώνεται στους τρόπους που επιτρέπει η κάθε ξεχωριστή κοιλότητα. Στο πεδίο της ισχυρής σκέδασης η εικόνα της διάχυσης δεν είναι πλέον επαρκής μιας και τα φαινόμενα συμβολής είναι πλέον πολύ έντονα για να παραληθφούν.

2.2. ΔΙΑΧΥΣΗ ΜΕΣΑ ΣΕ RANDOM LASER

Πρώτος ο Letokhon ασχολήθηκε θεωρητικά με τη μελέτη της διέλευσης του φωτός μέσα σε σκεδαστικό υλικό παρουσία gain. Στη δημοσίευσή του με τίτλο 'Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption' [15] του 1967, μελετά την παραγωγή ακτινοβολίας σε σκεδαστικό μέσο παρουσία gain με την παραδοχή ότι το ενεργό μέσο είναι σχετικά ομογενές (μικρή συγκέντρωση σκεδαστών). Παρ' όλα' αυτά οι σκεδαστές δίδουν την απαιτούμενη απολαβή, ενώ η κίνηση του φωτονίου περιγράφεται με την εικόνα της διάχυσης. Καταλήγοντας αποδεικνύει την απαιτούμενη συνθήκη κατωφλίου.

Σύμφωνα με την εικόνα του Letokhon θεωρεί ένα σύνολο διηλεκτικών σωματιδίων με πυκνότητα N_0 και μια μιγαδική διηλεκτρική σταθερά $\epsilon = \epsilon_0 + i\epsilon''$. Θεωρεί τη διατομή σκέδασης Q_s και τη διατομή απορρόφησης ανά συχνότητα φωτονίου Q_w . Η μέση ελεύθερη διαδρομή l δίδεται από τη σχέση $l = 1/(N_0 Q_s)$ και είναι πολύ μικρότερη από τη διάσταση του υλικού R , αλλά και μεγαλύτερη από το μήκος κύματος λ . Δηλαδή : $R \gg l \gg \lambda$ και $N_0^{-1/3} \gg \lambda$.

Τότε η αλλαγή στην πυκνότητα ροής $\Phi_{\omega}(r,t)$ των φωτονίων συχνότητας ω στο σημείο r μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με την προσέγγιση της διάχυσης.

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \Phi_{\omega}(r,t)}{\partial t} = D \Delta \Phi_{\omega}(r,t) + Q_{\omega}(r,t) N_o \Phi_{\omega}(r,t) \quad (2.2.1)$$

όπου D είναι η σταθερά της διάχυσης και Δ είναι ο τελεστής Laplace και c η ταχύτητα του φωτός. Η διατομή απορρόφησης δεν είναι σταθερή αφού εξαρτάται από το φανταστικό μέρος $\varepsilon''(r,t)$ το οποίο αλλάζει με την πυκνότητα ροής φωτονίων $\Phi_{\omega}(r,t)$. Στην περίπτωση της ομογενούς διαπλάτυνσης το μιγαδικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς παριστάνεται υπο τη μορφή $\varepsilon''(r,t) = \alpha(\omega) \varepsilon''(r,t)$, όπου $\alpha(\omega)$ είναι μια λορεντζιανή καμπύλη κανονικοποιημένη στη μονάδα.

$$\text{Έτσι : } \alpha(\omega) = \frac{(\Delta\omega_o / 2)^2}{(\omega - \omega_o)^2 + (\Delta\omega_o / 2)^2}$$

Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς που καθορίζεται από την ισχύ άντλησης και εξαρτάται από την ένταση της ροής των φωτονίων, είναι η ακόλουθη :

$$\frac{\partial \varepsilon''(r,t)}{\partial t} + \frac{1}{T_1} \varepsilon''(r,t) = -2\sigma_o \varepsilon''(r,t) \int \alpha(\omega) \Phi_{\omega}(r,t) d\omega + \frac{1}{T_1} \varepsilon''(r) \quad (2.2.2)$$

όπου $\sigma_o = \sigma(\omega_o)$ είναι η διατομή της ακτινοβολητικής μετάβασης των ατόμων των διηλεκτρικών σωματιδίων που είναι υπεύθυνα για την ενίσχυση της ακτινοβολίας, T_1 είναι ο χρόνος αυθόρμητης εκπομπής και $\varepsilon''(r)$ είναι ένας όρος ανάλογος της ισχύος άντλησης. Στην στάσιμη κατάσταση με την απουσία πεδίου (κάτω από το κατώφλι) είναι $\varepsilon''(r,t) \equiv \varepsilon''(r)$

Το σύστημα των εξισώσεων (2.2.1) και (2.2.2) περιγράφει πλήρως την εξαναγκασμένη εκπομπή από ένα σύστημα που σκεδάζει και ενισχύει την ακτινοβολία. Για την επίλυση του συστήματος απαραίτητες είναι οι συνοριακές συνθήκες. Η πυκνότητα των φωτονίων είναι πολύ μικρή στα εξωτερικά όρια του δείγματος. Παρ' όλα αυτά δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα μιας και τα φωτόνια διαχέονται μέσα από το μέσο και μπορούν να περάσουν προς τα έξω. Εισάγουμε μια απόσταση d από το εξωτερικό σύνορο του δείγματος στην οποία η ροή φωτονίων μέσω γραμμικής προσέγγισης είναι μηδενική.

Το μήκος d δίδεται απο τη σχέση : $d=2\cdot l/3$.

Το δεξί μέλος της εξίσωσης (2.2.1) περιγράφει την μείωση της ακτινοβολίας εξαιτίας της διάχυσης και την ενίσχυσή της λόγω εξαναγκασμένης εκπομπής. Προφανώς υπάρχει ένα κατώφλι στη διαδικασία αυτή όταν οι απώλειες εξισορροπούνται απο την ενίσχυση. Θεωρώντας οτι κάτω μέχρι και το κατώφλι οτι $\epsilon''(r,t) \equiv \tilde{\epsilon}''(r)$ και αν περιοριστούμε στην περίπτωση της ομογενούς άντλησης όπου $\tilde{\epsilon}''(r) = \epsilon_o''$ τότε η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά είναι η ίδια για όλους τους σκεδαστές. Τότε η λύση του προβλήματος συρρικνώνεται στην επίλυση της (2.1) με μια διατομή απορρόφησης $Q_\omega(r,t) \equiv Q_\omega$, που είναι σταθερή σε όλο το δείγμα με το χρόνο.

Η γενική λύση της (1) είναι :

$$\Phi_\omega(r,t) = \sum_n a_n \psi_n(r) \exp[-(DB_n^2 - Q_\omega N_o)ct] \quad (2.2.3)$$

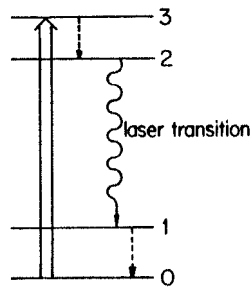
όπου $\psi_n(r)$ και B_n είναι αντίστοιχα οι ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές της εξίσωσης $\Delta \psi_n(r) + B_n^2 \psi_n(r) = 0$, με συνοριακή συνθήκη $\psi_n=0$ για απόσταση d απο το εξωτερικό σύνορο του δείγματος. Απο την (2.2.3) προκύπτει η συνθήκη κατωφλίου : $DB^2 - N_o Q_o = 0$, όπου B είναι η μικρότερη ιδιοτιμή και $Q_o = Q_{\omega_o}$ και ω_o είναι η συχνότητα που παρουσιάζεται το μέγιστο gain. Τέλος θα πρέπει να πούμε οτι αν θέλουμε να περιγράψουμε το σύστημά μας πάνω απο το κατώφλι θα πρέπει πλέον να λύσουμε το σύστημα των εξισώσεων (2.2.1) και (2.2.2) αφού η παραδοχή έλλειψης πεδίου δεν είναι εφαρμόσιμη.

2.3. Διάχυση και εξίσωση ρυθμών

Βασιζόμενοι σε πειραματικές ενδείξεις αλλά και στην πρωτοποριακή δουλειά του Letokhov οι Wiersma και Lagendijk προσέγγισαν το ζήτημα της διάχυσης του φωτός μέσα σε random laser με παρόμοιο σκεπτικό [18]. Θεωρώντας ένα δείγμα σε γεωμετρία πλακιδίου και το ενεργό υλικό σαν ένα σύστημα τεσσάρων επιπέδων, μελέτησαν τη χρονική απόκριση αυτού του συστήματος υπό την επίδραση μιας δέσμης άντλησης (pump pulse) και μιας δεύτερης δέσμης (probe pulse). Διέκριναν έτσι τρεις μπάντες συχνοτήτων : Η πράσινη για την pump δέσμη, η κόκκινη για την probe δέσμη και μια

άλλη για την ενισχυόμενη αυθόρμητη εκπομπή. Η πυκνότητα ενέργειας για αυτές τις τρεις μάντες συμβολίζεται αντίστοιχα : $W_G(r,t)$, $W_R(r,t)$ και $W_A(r,t)$. Η φασματική κατανομή των δύο εισερχόμενων παλμών είναι στενή και δε μεταβάλλεται, ενώ αυτή της αυθόρμητης εκπομπής είναι συνήθως φαρδιά αλλά παρ' όλ' αυτά στενεύει όταν ενισχυθεί.

Υιοθετώντας την εικόνα της διάχυσης, οι Wiersma και Legendijk, υπολόγισαν τις χωρικά και χρονικά μεταβαλλόμενες πυκνότητες ενέργειας που προαναφέραμε με μια εξίσωση διάχυσης που περιέχει όρους απορρόφησης και gain. Η κατάσταση του συστήματός μας μπορεί να περιγραφεί με ένα σέτ απο εξισώσεις ρυθμών που χαρακτηρίζουν το υλικό λέιζερ. Μια τέτοια εικόνα φαίνεται στο σχήμα.



Σχήμα 2.3.1

Σχηματική αναπαράσταση ενός λέιζερ τεσσάρων επιπέδων.

Το σύστημα αντλείται σε μια κατάσταση (3) κατεβαίνει γρήγορα σε μια μετασταθή κατάσταση (2). Η μετάβαση λέιζερ παρατηρείται από το επίπεδο (2) σε ένα άλλο (1) που βρίσκεται ελάχιστα πιο πάνω από την θεμελιώδη κατάσταση (0). Τέλος το σύστημα μεταβαίνει πολύ γρήγορα από την (1) κατάσταση στην (0). Το σύστημά μας περιγράφεται πλήρως από τρεις συζευγμένες διαδοχικές εξισώσεις για την pump δέσμη, για την probe και αυτήν της ASE και από μια εξίσωση ρυθμών για τη συγκέντρωση $N_2(r,t)$ των σωματιδίων του υλικού λέιζερ στην κατάσταση (2) αντίστοιχα, όπως φαίνεται παρακάτω.

$$\frac{\partial W_G(\vec{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 W_G(\vec{r}, t) - \sigma_{abs} \nu [N_t - N_2(\vec{r}, t)] W_G(\vec{r}, t) + \frac{1}{l} I_G(\vec{r}, t) \quad (2.3.1)$$

$$\frac{\partial W_R(\vec{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 W_R(\vec{r}, t) + \sigma_{em} \nu N_2(\vec{r}, t) W_R(\vec{r}, t) + \frac{1}{l} I_R(\vec{r}, t) \quad (2.3.2)$$

$$\frac{\partial W_A(\vec{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 W_A(\vec{r}, t) + \sigma_{em} \nu N_2(\vec{r}, t) W_A(\vec{r}, t) + \frac{1}{\tau_e} N_2(\vec{r}, t) \quad (2.3.3)$$

$$\frac{\partial N_2(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sigma_{abs} \nu [N_t - N_2(\vec{r}, t)] W_G(\vec{r}, t) - \sigma_{em} \nu N_2(\vec{r}, t) \cdot [W_R(\vec{r}, t) + W_A(\vec{r}, t)] - \frac{1}{\tau_e} N_2(\vec{r}, t) \quad (2.3.4)$$

όπου ν είναι η ταχύτητα διέλευσης του φωτός μέσα στο μέσο και $\sigma_{abs}, \sigma_{em}$ η μέση διατομή απορρόφησης και εκπομπής αντίστοιχα. N_t είναι η συνολική συγκέντρωση των σωματιδίων του υλικού λέιζερ και τ_e είναι ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης

(1). Η σταθερά διάχυσης D δίδεται από τη σχέση $D = \frac{\nu \cdot l}{3}$. $I_G(\vec{r}, t)$ και $I_R(\vec{r}, t)$ είναι οι

αντίστοιχες εντάσεις των προσπίπτοντων pump και probe παλμών αντίστοιχα.

Οι πρώτοι όροι στις εξισώσεις (2.3.1)-(2.3.3), περιγράφουν την κανονική διάχυση. Οι δεύτεροι όροι περιγράφουν την απορρόφηση από τον pump παλμό την εξαναγκασμένη εκπομπή από τον probe παλμό και την εξαναγκασμένη εκπομπή από ASE αντίστοιχα. Οι τρίτοι όροι στις εξισώσεις (2.3.3) και (2.3.4) αναπαριστούν τη σκέδαση των παλμών pump και probe αντίστοιχα. Ο τρίτος όρος της εξίσωσης (2.3.3) αναπαριστά την αυθόρμητη εκπομπή. Στην περίπτωση που και οι δύο pump και probe παλμοί προσπίπτουν στην μπροστινή επιφάνεια του δείγματος έχουμε :

$$I_G(\vec{r}, t) = I_{G_0} \sqrt{\frac{b}{\pi}} \exp[-k_e z] \cdot \exp\left[-b \frac{(t - t_G - \frac{z}{c})^2}{\tau_G^2}\right] \quad (2.3.5)$$

$$I_R(\vec{r}, t) = I_{R_p} \sqrt{\frac{b}{\pi}} \exp\left[-b \frac{(t - t_R - \frac{z}{c})^2}{\tau_R^2}\right] \quad (2.3.6)$$

όπου $b=4\ln 2$, k_e είναι το μήκος εξάλειψης και $c=c_0/n$, όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου. Εδώ I_{G_0} και I_{R_p} είναι οι μέσες εντάσεις των pump και probe παλμών αντίστοιχα, τ_G και τ_R είναι τα FWHM χρονικά εύρη των παραπάνω παλμών και t_G, t_R αντιστοιχούν στα σημεία του χρόνου όπου παρουσιάζουν το μέγιστο οι παραπάνω παλμοί. Αν ο pump παλμός προσπίπτει και στις δύο επιφάνειες του πλακιδίου μπροστινή και πίσω, η σχέση (2.3.5) τροποποιείται ως εξής :

$$I_G(\vec{r}, t) = I_{G_0} \sqrt{\frac{b}{\pi}} \frac{\exp[-k_e z] + \exp[-k_e(L - z)]}{2} \cdot \exp\left[-b \frac{(t - t_G - \frac{z}{c})^2}{\tau_G^2}\right]^2 \quad (2.3.7)$$

όπου L είναι το πάχος του πλακιδίου.

Οι συνοριακές συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται στην περίπτωση αυτή είναι :

$$W_G(\vec{r}, t) = W_R(\vec{r}, t) = W_A(\vec{r}, t) = 0 \quad \text{για } z = -z_0 \text{ και } z = L + z_0, \text{ όπου } z_0 \approx 0.71 \cdot l \text{ και είναι}$$

αντίστοιχα με το μήκος d για το οποίο μιλούσε ο Letokhov.

Παραλείποντας της εξάρτηση του πεδίου στις x και y κατευθύνσεις κρατάμε μόνο τη μερική παράγωγο ως προς z στις μερικές διαφορικές εξισώσεις (2.3.1)-(2.3.3). Οι μερικές διαφορικές εξισώσεις μπορούν να γραφούν αναλύοντάς τις ως εξής :

$$\frac{\partial f(z, t)}{\partial t} = \frac{f(z, t + \Delta t) - f(z, t)}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial^2 f(z, t)}{\partial z^2} = \frac{f(z + \Delta z, t) - 2f(z, t) + f(z - \Delta z, t)}{\Delta z^2}$$

Η επίλυση των συζευγμένων εξισώσεων που μπορεί να ακολουθήσει με τη μέθοδο αυτή είναι αριθμητική, υπο την προϋπόθεση να ικανοποιείται το κριτήριο σταθεροποίησης :

$$\Delta t \ll \Delta z^2 / 2D \quad (2.3.8)$$

Η φυσική ερμηνεία αυτού του κριτηρίου είναι τα χρονικά βήματα πρέπει να είναι μικρότερα από τη διάχυση κατά μήκος μιας απόστασης Δz .

Μετά την αριθμητική επίλυση αυτό που παρατηρείται είναι μια ταλαντωτική συμπεριφορά της δέσμης εξόδου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η εκπεμπόμενη

ακτινοβολία προκύπτει από το συνδυασμό δύο διαφορετικών διεργασιών :μιας διαδικασίας διάχυσης και ενός χρονοεξαρτώμενου gain. Η σημαντική παράμετρος που περιγράφει τη διαδικασία ενίσχυσης είναι το μήκος ενίσχυσης l_{amp} όπως έχουμε περιγράψει στο κεφάλαιο ...Πιο αναλυτικά οι διεργασίες που γίνονται είναι οι εξής :

α) Στην αρχή του παλμού άντλησης το μέσο l_{amp} μειώνεται αργά, εξαιτίας της κατάλειψης του διεγερμένου επιπέδου. Ο χρόνος που απαιτείται για να συμβεί αυτό καθορίζεται από την ένταση της ισχύος άντλησης.

β) Όταν το l_{amp} ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή, γεγονός που συναντάται όταν το $L_{cr}=\pi l_{amp}$ γίνει μικρότερο από το πάχος του δείγματος L , το gain στο δείγμα θα ξεπεράσει τις απώλειες και επιτυγχάνεται μεγάλη αύξηση της ASE. Ο χαρακτηριστικός χρόνος που οδηγεί σε κάτι τέτοιο είναι ο όρος l_g/v , όπου l_g είναι το μήκος gain και v είναι η ταχύτητα μεταφοράς της ακτινοβολίας μέσα στο δείγμα.

γ) Η μεγάλη πυκνότητα ενέργειας αυθόρμητης εκπομπής (ASE), θα αποδιεγείρει το σύστημα ξανά, γεγονός που οδηγεί σε άυξηση εκ νέου του l_{amp} . Η αποδιέγερση εξακολουθεί όσο είναι παρούσα η ASE. Ο χαρακτηριστικός χρόνος που η ASE διαχέεται έξω από το σύστημα δίδεται από το πηλίκο L^2/D . Τότε θα επέλθει ξανά μια κατάσταση ισορροπίας όπου το gain θα γίνει ίσο με τις απώλειες. Στη συνέχεια ASE μειώνεται αργά λόγω πολλαπλής σκέδασης, γεγονός που επαναφέρει μια κατάσταση κάτω της ισορροπίας. Μετά από κάτι τέτοιο ενεργοποιείται ξανά η διεργασία α) και ούτω κάθ' εξής. Αυτό προκαλεί και την ταλαντωτική συμπεριφορά της ακτινοβολίας εξόδου.

Συνεχίζοντας την ποιοτική μελέτη του συστήματος μπορούμε να βγάλουμε κάποια βασικά συμπεράσματα :Αυξάνοντας την ισχύ άντλησης οι ταλαντώσεις ξεκινούν νωρίτερα και είναι πιο γρήγορες εξαιτίας της μεγαλύτερης μεταβολής του l_{amp} . Επίσης αυξάνοντας το πάχος του δείγματος L οι ταλαντώσεις επίσης ξεκινάνε πιο γρήγορα μιας και η συνθήκη $l_{amp}<L$ ικανοποιείται σε μεγαλύτερες τιμές του l_{amp} . Ας μήν ξεχνάμε ότι το μήκος gain l_g συνδέεται με το l_{amp} μέσω της σχέσης $l_{amp}=(l_g/3)^{1/2}$. Επίσης και το l_g είναι αντιστρόφως ανάλογο του επιπέδου διέγερσης, άρα και το επίπεδο διέγερσης είναι αντιστρόφως ανάλογο της τέταρτης ρίζας του πάχους του δείγματος.

Επειδή ο χαρακτηριστικός χρόνος για να προέλθει η ASE είναι l_g/v , και επειδή ο χαρακτηριστικός χρόνος διάχυσης της ASE έξω από το δείγμα είναι L^2/D , οι

ταλαντώσεις γίνονται πιο αργές σε μεγαλύτερα πάχη δείγματος. Αυτό οδηγεί ξανά στο συμπέρασμα ότι η κατάσταση ισορροπίας έρχεται γρηγορότερα σε μεγαλύτερα δείγματα.

2.4. Χρονοεξαρτημένη Θεωρία των random laser

Οι παραπάνω θεωρητικές προσεγγίσεις που παρουσιάσαμε για τα random lasers βασίζονται όπως έχουμε πει στην εικόνα της διάχυσης. Μια τέτοια εικόνα, μπορεί να περιγράψει την κίνηση των φωτονίων μόνο στην περίπτωση της ασθενούς σκέδασης όπου τα φαινόμενα συμβολής έχουν αμελητέα επίδραση στο σύστημά μας. Όμως, μια τέτοια εικόνα δεν είναι σε θέση να εξηγήσει την εμφάνιση των ξεχωριστών κορυφών που παρατηρούνται στην εκπεμπόμενη ακτινοβολία, όπως παρατήρησε η ομάδα από το Northwestern σε ημιαγώγιμη σκόνη. Όπως έχουμε ήδη εξηγήσει η θεωρία των κλειστών βρόγχων η οποία αιτιολογεί την εμφάνιση των παραπάνω κορυφών, έχει νόημα μόνο σε συνθήκες πολύ έντονης σκέδασης έτσι ώστε να μπορεί να επέλθει ο εντοπισμός. Έτσι προκειμένου να κατανοήσουμε τους νόμους που διέπουν το σύστημά μας στις παραπάνω συνθήκες, σκόπιμο είναι να αντιπαρέλθουμε τους νόμους της διάχυσης και να επιλύσουμε ταυτόχρονα τις εξισώσεις του Maxwell σε συνδυασμό με τις εξισώσεις ρυθμών των ηλεκτρονίων, σε ημικλασική προσέγγιση, όπως πρότεινε ο Σούκουλης.

Σύμφωνα με το μοντέλο του Σούκουλη [29], μελετά ένα μονοδιάστατο σύστημα που αποτελείται από διηλεκτρικά μέρη καθορισμένου πάχους με πραγματική διηλεκτρική σταθερά που βρίσκονται μεταξύ δύο μέσων με gain. Το συνολικό μήκος του συστήματος είναι ίσο με L και θεωρούμε ξ , το μήκος εντοπισμού. Έτσι αν το μήκος εντοπισμού ξ είναι μικρότερο από το L τότε επικρατούν συνθήκες εντοπισμού και παρατηρούνται πολλές κορυφές στην έξοδο και κάθε μια από αυτές τις κορυφές αντιστοιχεί σε μια εντοπισμένη μικροκυκλικότητα. Το υλικό gain θεωρείται ένα σύστημα τεσσάρων επιπέδων. Μια εξωτερική πηγή αντλεί τα ηλεκτρόνια από τη θεμελιώδη κατάσταση (N_0) στο ανώτερο επίπεδο (N_3) με ένα συγκεκριμένο ρυθμό άντλησης. Μετά από έναν μικρό χρόνο τ_{32} τα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν μή ακτινοβολητικά στο δεύτερο επίπεδο (N_2). Δράση λείζερ παρατηρείται μεταξύ των επιπέδων (2) και (1) όπου εκεί επικρατούν

συνθήκες αναστροφής πληθυσμών. Η μεταφορά ηλεκτρονίων απο το επίπεδο (2) στο (1) μπορεί να γίνει είτε με αυθόρμητη, είτε με εξαναγκασμένη εκπομπή. Τέλος τα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν μή ακτινοβολητικά απο το (1) στο (0) επίπεδο. Οι χρόνοι ζωής των επιπέδων (2) και (1) είναι τ_{21} και τ_{10} αντίστοιχα και οι ενέργειες E_2 και E_1 . Η κεντρική συχνότητα ακτινοβολίας είναι $\omega_\alpha = (E_2 - E_1)/\hbar$. Η συνολική πυκνότητα ηλεκτρονίων είναι $N_o^o = N_o + N_1 + N_2 + N_3$. Οι χρονοεξαρτημένες εξισώσεις του Maxwell

$$\text{δίδονται απο τις σχέσεις : } \nabla \times E = -\frac{\theta B}{\theta t} \quad \text{και} \quad \nabla \times H = \varepsilon \frac{\theta E}{\theta t} + \frac{\theta P}{\theta t}$$

όπου $B = \mu H$ και P είναι η πυκνότητα ηλεκτρικής πόλωσης απο την οποία μπορούμε να πάρουμε το gain. Η πυκνότητα πόλωσης $P(x,t)$ με την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου υπακούει στην παρακάτω εξίσωση κίνησης :

$$\frac{d^2 P(t)}{dt^2} + \Delta\omega_\alpha \frac{dP(t)}{dt} + \omega_\alpha^2 P(t) = \frac{\gamma_r}{\gamma_c} \frac{e^2}{m} \Delta N(t) E(t) \quad (2.4.1)$$

όπου $\Delta\omega_\alpha$ είναι το εύρος της γραμμής μετάβασης, $\Delta N(x,t) = N_1(x,t) - N_2(x,t)$, $\gamma_r = 1/\tau_{21}$ και

$$\gamma_c = \frac{e^2}{m} \frac{\omega_\alpha^2}{6\pi\varepsilon_0 c^3}$$

Οι εξισώσεις ρυθμών δίνονται για κάθε επίπεδο από τις σχέσεις :

$$\frac{dN_3(x,t)}{dt} = P_r N_o(x,t) - \frac{N_3(x,t)}{\tau_{32}} \quad (2.4.2)$$

$$\frac{dN_2(x,t)}{dt} = \frac{N_3(x,t)}{\tau_{32}} + \frac{E(x,t)}{\hbar\omega_\alpha} \frac{dP(x,t)}{dt} - \frac{N_2(x,t)}{\tau_{21}} \quad (2.4.3)$$

$$\frac{dN_1(x,t)}{dt} = \frac{N_2(x,t)}{\tau_{21}} - \frac{E(x,t)}{\hbar\omega_\alpha} \frac{dP(x,t)}{dt} - \frac{N_1(x,t)}{\tau_{10}} \quad (2.4.4)$$

$$\frac{dN_o(x,t)}{dt} = \frac{N_1(x,t)}{\tau_{10}} - P_r N_o(x,t) \quad (2.4.5)$$

όπου $\frac{E(x,t)}{\hbar\omega_\alpha} \frac{dP(x,t)}{dt}$ είναι ο επαγόμενος ρυθμός ακτινοβολίας ή ο ρυθμός διέγερσης

ανάλογα με το πρόσημό του.

Οι εξισώσεις του Maxwell μαζί με το σέτ των εξισώσεων (2.4.1)-(2.4.5), λύθηκαν αριθμητικά απ' όπου προέκυψαν σημαντικές παρατηρήσεις.

Όπως αναμενόταν, η ένταση κατωφλίου μειώνεται όσο αυξάνει η ανομοιογένεια, μιας και η διαδρομή του φωτονίου μέσα στο δείγμα μεγαλώνει, ως συνεπακόλουθο του έντονου εντοπισμού. Επίσης για μεγάλα δείγματα ($L \gg \xi$), παρατηρείται πιο πλούσια συμπεριφορά, με περισσότερες κορυφές, γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί και πειραματικά. Μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα οι κορυφές σταθεροποιούνται γύρω από σταθερό κέντρο που χαρακτηρίζει κάθε μια από αυτές. Επίσης το ακριβές σημείο κάθε κορυφής καθορίζεται από την τοπική διαμόρφωση της ανομοιογένειας μέσα στο δείγμα [30]. Όταν το gain είναι πραγματικά μεγάλο βρέθηκε ότι ο αριθμός των κορυφών δεν θα μεγαλώσει άλλο, υπάρχει δηλαδή κορεσμός. Κάτι τέτοιο έρχεται σε ποιοτική συμφωνία με σχετική πειραματική δημοσίευση της Cao. Ο κορεσμός είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ενίσχυσης και του εντοπισμού. Ο εντοπισμός κάνει την κορυφή έντονη γύρω από το κέντρο εντοπισμού της και να φθίνει εκθετικά σε οποιοδήποτε άλλο σημείο, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να επιβιώσουν άλλες κορυφές στη γειτονιά μιας κορυφής. Οι κορυφές δηλαδή απωθούνται μεταξύ τους. Έτσι σε δείγμα συγκεκριμένου μήκους μόνο ένας περιορισμένος αριθμός κορυφών μπορούν να υπάρξουν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

3.1. Εκπομπή φθορισμού από οργανικά μόρια

Η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ένα μόριο οδηγεί στη διέγερσή του σε μια υψηλότερη μετασταθή ηλεκτρονική κατάσταση, από την οποία με διάφορες διαδικασίες αποδιεγείρεται προς τη θεμελιώδη κατάσταση. Το φαινόμενο της αποδιέγερσης ενός τέτοιου διεγερμένου μορίου μέσω εκπομπής ακτινοβολίας, ονομάζεται φθορισμός, εφ' όσον η διαδικασία αποδιέγερσης γίνεται μεταξύ καταστάσεων που έχουν την ίδια πολλαπλότητα σπίν.

Στη χαμηλότερη ηλεκτρονική ενεργειακή κατάσταση τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται στην κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας. Μια τέτοια κατάσταση σύμφωνα με την αρχή του Pauli, είναι αυτή που τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται στα μοριακά τροχιακά με σπίν αντιπαράλληλο, καταλήγοντας σε μια κατάσταση μηδενικού συνολικού σπίν που ονομάζεται μοναδιαία (singlet) κατάσταση. Μετά τη διέγερση τα ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα να τοποθετηθούν με τα σπίν, είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα, καταλήγοντας σε καταστάσεις μηδενικού συνολικού σπίν, και σε καταστάσεις συνολικού σπίν ίσο με τη μονάδα (triplet), αντίστοιχα. Η ενέργεια της triplet κατάστασης είναι συνήθως χαμηλότερη από αυτήν της singlet. Ένα τυπικό ενεργειακό διάγραμμα για ένα οργανικό μόριο φαίνεται στο σχήμα 1. Διακρίνονται η θεμελιώδης μοναδιαία κατάσταση S_0 , οι διεγερμένες ηλεκτρονικές μοναδιαίες καταστάσεις S_1 , S_2 , η διεγερμένη τριαδική (triplet) κατάσταση T_1 και τα διάφορα δονητικά ενεργειακά επίπεδα που εμφανίζονται σε κάθε ηλεκτρονική κατάσταση.

Jablonski Diagram

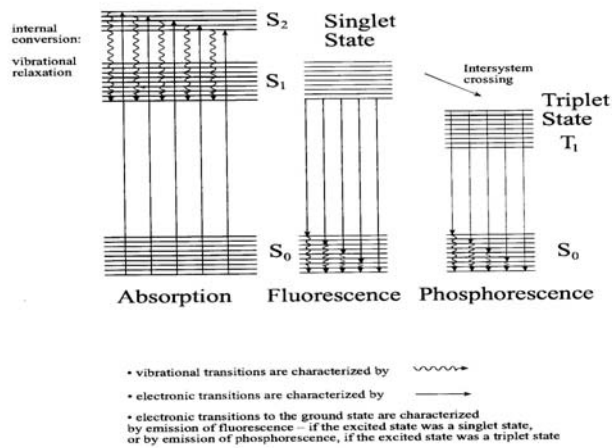


Figure 5.1 Jablonski diagram of transitions between different electronic energy levels.

Σχήμα 3.1.1

Διάγραμμα Jablonski που αναπαριστά τις πιθανές μεταβάσεις, ανάμεσα στα διαφορετικά ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα.

Στο διάγραμμα φαίνεται η διέγερση ενός μορίου από τη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης S₀, σε διάφορα δονητικά επίπεδα των διεγερμένων singlet ηλεκτρονικών καταστάσεων, S₁, S₂, ανάλογα με το ακριβές μήκος κύματος διέγερσης. Η απορρόφηση και διέγερση προς μια τριαδική κατάσταση είναι καβαντομηχανικά απαγορευμένη αφού το συνολικό σπίν δε διατηρείται. Το διεγερμένο μόριο μπορεί να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση με διάφορους τρόπους, που είναι [31]:

α) Η δονητική χαλάρωση (vibrational relaxation), κατά την οποία το μόριο μεταπίπτει από μια διεγερμένη δονητική κατάσταση διεγερμένων ηλεκτρονικών επιπέδων στη θεμελιώδη δονητική κατάσταση της ίδιας διεγερμένης ηλεκτρονικής στάθμης. Μια τέτοια αποδιέγερση μπορεί να οφείλεται στις συγκρούσεις του μορίου με μόρια του διαλύτη ή με άλλα μη διεγερμένα μόρια.

β) Η μη ακτινοβολητική απενεργοποίηση (internal conversion), κατά την οποία γίνεται μετάβαση από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο μιας διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης προς άλλα δονητικά επίπεδα μιας χαμηλότερης ηλεκτρονικής

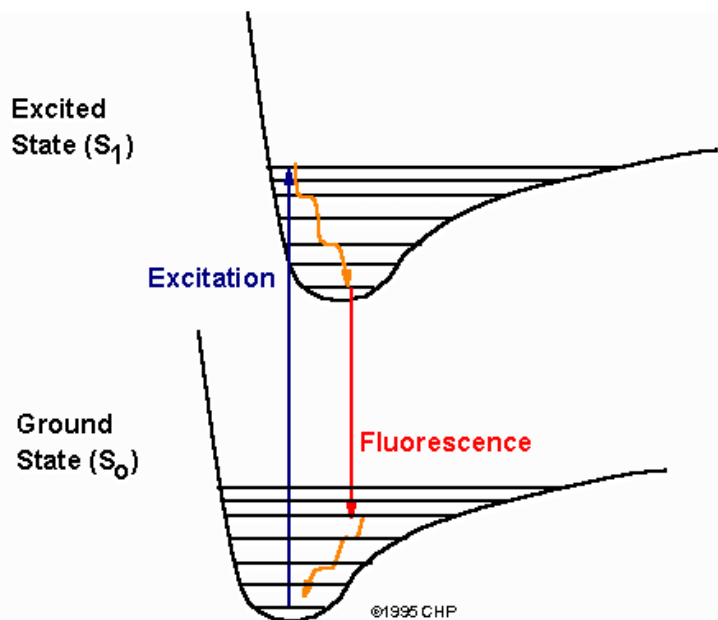
κατάστασης, μέσω της οποίας η ενέργεια του διεγερμένου μορίου διοχετεύεται στο περιβάλλον του με τη μορφή μεταφορικής και ταλαντωτικής ενέργειας.

γ) Η διασυστηματική διασταύρωση (intersystem crossing), που είναι ένας μηχανισμός ανταλλαγής σπίν, μέσω του οποίου μια μοναδιαία κατάσταση μπορεί να μετραπεί σε τριαδική και αντίστροφα. Μια τέτοια μετάβαση είναι μη ακτινοβολητική.

δ) Φθορισμός (fluorescence) είναι η παρατηρούμενη ακτινοβολία όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από τη χαμηλότερη δονητικά κατάσταση της ηλεκτρονικά διεγερμένης στάθμης S_1 σε ένα οποιοδήποτε δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους ηλεκτρονικής στάθμης S_0 . Ο ρυθμός μιας τέτοιας μετάβασης είναι της τάξης των 10^7 με 10^8 sec^{-1} και εκφράζει την μεγάλη πιθανότητα για τη μετάβαση αυτή.

ε) Ο φωσφορισμός, είναι η ακτινοβολία που εκπέμπεται κατά τη μετάβαση του μορίου από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της triplet κατάστασης, T_1 σε μια δονητική κατάσταση της θεμελιώδους ηλεκτρονικής στάθμης S_0 . Ο ρυθμός της παραπάνω μετάβασης είναι αργός 10^4 sec^{-1} και εκφράζει το γεγονός ότι η μετάβαση $T_1 \rightarrow S_0$ είναι κβαντομηχανικά απαγορευμένη.

Η καταγραφή της εκπεμπόμενης έντασης φθορισμού ως συνάρτηση του μήκους κύματος αποτελεί το φάσμα εκπομπής φθορισμού. Τα χαρακτηριστικά της εκπομπής φθορισμού συνοψίζονται : Το φάσμα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι ανεξάρτητο από το μήκος κύματος διέγερσης. Το φάσμα μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος που αντιστοιχεί σε χαμηλότερη συχνότητα και άρα χαμηλότερη ενέργεια. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 2.



Αναπαράσταση ηλεκτρονικών καταστάσεων ενός μορίου όπου φαίνονται οι διαδικασίες διέγερσης και αποδιέγερσης.

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται η διέγερση και αποδιέγερση ενός οργανικού μορίου. Ανάλογα με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έχουμε διέγερση από τη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης προς κάποιο δονητικό επίπεδο της διεγερμένης ηλεκτρονικά κατάστασης. Η μορφή του φάσματος απορρόφησης καθορίζεται από τα δονητικά επίπεδα της διεγερμένης ηλεκτρονικής στάθμης S_1 . Ακολουθεί μια πολύ γρήγορη μετάβαση από τη διεγερμένη στη θεμελιώδη δονητική της ίδιας διεγερμένης ηλεκτρονικής στάθμης (vibrational relaxation). Ο φθορισμός παρατηρείται κατά τη μετάβαση από τη θεμελιώδη δονητική της διεγερμένης ηλεκτρονικής στάθμης προς κάποια δονητική της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης. Στη συνέχεια η διαδικασία ολοκληρώνεται με μια επίσης πολύ γρήγορη μετάβαση από τη διεγερμένη στη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης. Το σύστημα αυτό δεν αποτελεί παρά την αρχή λειτουργίας ενός λέιζερ τεσσάρων επιπέδων, όπου η κρίσιμη αναστροφή πληθυσμών επιτυγχάνεται μεταξύ των δύο δονητικών επιπέδων που παρατηρείται ο φθορισμός. Είναι προφανές ότι αν τα δονητικά επίπεδα των S_1 και S_0 είναι συγκρίσιμα, τότε το φάσμα απορρόφησης και φθορισμού σχετίζονται όπως μια εικόνα με το είδωλό της.

Η συνεισφορά του φθορισμού στην διαδικασία αποδιέγερσης εκφράζεται ποσοτικά από την κβαντική απόδοση. Η κβαντική απόδοση Φ_f , ορίζεται ως ο λόγος των φωτονίων που αποδιεγείρονται κατά την εκπομπή φθορισμού, προς τον συνολικό αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται κατά τη διέγερση. Θεωρώντας k_f το ρυθμό μετάβασης φθορισμού και k_{ic} , k_{isc} τους ρυθμούς εσωτερικής μετατροπής και intersystem crossing αντίστοιχα, η κβαντική απόδοση ορίζεται :

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc}}$$

Ο χρόνος ζωής φθορισμού εκφράζει το ρυθμό αποδιέγερσης. Αν έχουμε N άτομα στη διεγερμένη κατάσταση η ελάττωση dN μορίων που μεταπίπτουν στη θεμελιώδη κατάσταση σε ένα δεδομένο χρονικό διάστημα dt εκφράζεται από τη σχέση : $N(t) = N_0 \exp(-k_f \cdot t)$. Ο χρόνος που απαιτείται για να αποδιεγερθούν τα μόρια και από N_0 αρχικά να φτάσουν στην τιμή N_0/e ονομάζεται χρόνος ζωής φθορισμού. Παρ' όλαυτά υπολογίζεται από τον αντίστροφο ρυθμό της μετάβασης : $\tau_f = 1/k_f$.

3.2. Εκπομπή Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence) από ημιαγωγούς

Ένας ημιαγωγός όταν ακτινοβοληθεί με το κατάλληλο μήκος κύματος, που να αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα της ζώνης σθένους από τη ζώνη αγωγιμότητας, είναι σε θέση να απορροφήσει την ακτινοβολία. Ο μηχανισμός απορρόφησης περιλαμβάνει τη απορρόφηση ενός φωτονίου και σαν αποτέλεσμα τη μεταπήδηση ενός ηλεκτρονίου από μια χαμηλή ενεργειακά κατειλημμένη κατάσταση σε μια υψηλότερη ενεργειακά και άδεια κατάσταση. Αυτή η διαδικασία είναι και γνωστή ως γέννηση φορέων. Τις περισσότερες φορές η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων είναι ίση με την ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου. Αν η υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση που θα καταλήξει το ηλεκτρόνιο δεν είναι μια κατάσταση ισορροπίας, τότε θα μεταβεί σε μια χαμηλότερη κατάσταση με την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Οι συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων (n) και οπών (p) ενός ημιαγωγού σε συνθήκες ισορροπίας είναι σταθερές και σύμφωνες με τη στατιστική Fermi-Dirac. Ισχύει $n \cdot p = n_i^2$

και $n=n_i \exp\{(E_i-E_i)/kT\}$ και $p=n_i \exp\{(E_i-E_i)/kT\}$, όπου n_i είναι η ενδογενής συγκέντρωση φορέων.

Αν ο ημιαγωγός απομακρυνθεί από την κατάσταση ισορροπίας θα μεταβληθούν οι συγκεντρώσεις των φορέων και δε θα ισχύουν οι παραπάνω σχέσεις. Στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και η στάθμη Fermi δεν έχουν νόημα, αλλά οι κατανομές μη ισορροπίας των ηλεκτρονίων και των οπών μπορούν να περιγραφούν ανεξάρτητα, με τη βοήθεια των ψευδοσταθμών Fermi E_{fn} και E_{fp} για τα ηλεκτρόνια και τις οπές αντίστοιχα. Είναι :

$$n=n_i \cdot \exp\{(E_{fn}-E_i)/kT\}$$

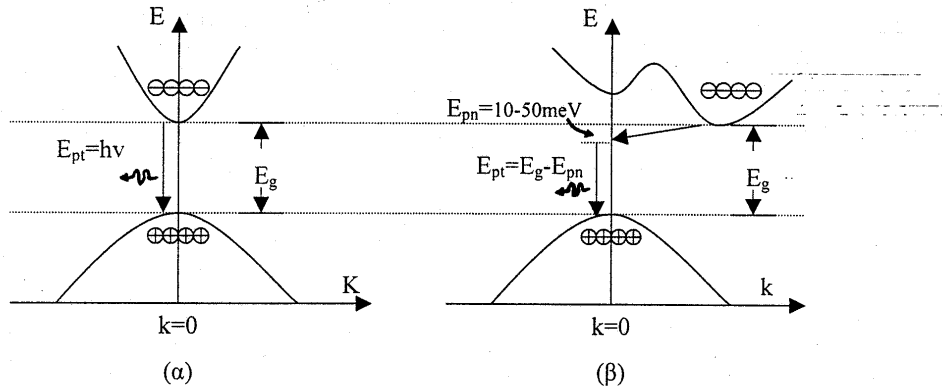
$$p=n_i \cdot \exp\{(E_i-E_{fp})/kT\}$$

$$n \cdot p=n_i^2 \cdot \exp\{(E_{fn}-E_{fp})/kT\}$$

Είναι προφανές ότι η διαφορά $E_{fn}-E_{fp}$ των ψευδοσταθμών Fermi αποτελεί μέτρο της απόκλισης από την κατάσταση ισορροπίας. Η διεργασία της επανασύνδεσης είναι ο φυσικός μηχανισμός που τείνει να επαναφέρει την ισορροπία. Η διαδικασία της επανασύνδεσης περιλαμβάνει έναν αριθμό από διαφορετικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις που μπορεί να συμβαίνουν στον ημιαγωγό και μπορεί να είναι οπτικές ή μη οπτικές. Η οπτική επανασύνδεση γίνεται με εκπομπή ακτινοβολίας, οπότε εκλύεται ενέργεια με φωτόνια, ενώ η μη οπτική επανασύνδεση γίνεται χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, οπότε εκλύεται ενέργεια με την παραγωγή φωνονίων.

Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις σε ένα στερεό καθορίζονται από τα ζευγάρια τιμών $E-k$ δηλαδή ενέργειας E και κρυσταλλικής ορμής k και η ηλεκτρονική δομή ενός στερεού δίνεται συνολικά με τα διαγράμματα $E-k$. Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε αμέσου και εμμέσου χάσματος ανάλογα με τη σχετική θέση ως προς τον k άξονα των καταστάσεων μέγιστης ενέργειας της ζώνης σθένους (Z.Σ.) και ελάχιστης ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας (Z.A.). Γενικά οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις πρέπει να ικανοποιούν την αρχή διατήρησης ενέργειας και κρυσταλλικής ορμής k . Η απαίτηση διατήρησης της ορμής έχει καθοριστική σημασία για τη διαφοροποίηση του ρυθμού οπτικών επανασυνδέσεων μεταξύ ημιαγωγών αμέσου και εμμέσου ενεργειακού χάσματος. Η εκπομπή ενός φωτονίου κατάλληλης ενέργειας, εξασφαλίζει εύκολα τη διατήρηση ενέργειας και στους δύο τύπους ημιαγωγών. Αντίθετα, η διατήρηση της ορμής περιπλέκει τις διαδικασίες μετάβασης στους ημιαγωγούς εμμέσου χάσματος που

συνοδεύεται από την εκπομπή ή απορρόφηση ενός φωνονίου κατάλληλης ενέργειας και ορμής, ταυτόχρονα με την εκπομπή φωτονίου. Δύο τυπικές μεταβάσεις ημιαγωγών αμέσου και εμμέσου χάσματος φαίνονται παρακάτω :



Σχήμα 3.2.1

Μεταβάσεις ημιαγωγών αμέσου χάσματος (α) και εμμέσου χάσματος (β)

Οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις από τη Ζ.Α στη Ζ.Σ. γίνονται μεταξύ καταστάσεων κοντά στα όρια των ενεργειακών ζωνών. Εάν μια πηγή διέγερσης δημιουργήσει πρόσθετα ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών, θα συμβούν μεταβάσεις επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών συνοδευόμενη από εκπομπή ακτινοβολίας που καλείται photoluminescence. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι μεταβάσεων οπτικής επανασύνδεσης [33]:

α) Η επανασύνδεση εξιτονίων. Το εξιτόνιο είναι ένα ζευγάρι ηλεκτρονίου-οπής που είναι προσδεμένα μεταξύ τους λόγω έλξης Coulomb και κινείται σαν ενιαία οντότητα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα σε αντίθεση με τη συνηθισμένη εικόνα των ανεξάρτητων ηλεκτρονίων και οπών. Η επανασύνδεση ηλεκτρονίου και οπής του εξιτονίου δίνει εκπομπή φωτονίου με ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό χάσμα, $h\nu = E_g - E_x$ όπου E_x είναι η συνολική ενέργεια του εξιτονίου που μπορεί να βρίσκεται στη θεμελιώδη ή διεγερμένες καταστάσεις.

β) Οι μεταβάσεις από ζώνη σε ζώνη. Οι επανασύνδεση ελεύθερων ηλεκτρονίων της Ζ.Α. με οπές της Ζ.Σ. εμφανίζεται σε συνθήκες που εμποδίζουν την ύπαρξη εξιτονίων. Η

ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτονίων της επανασύνδεσης από ζώνη σε ζώνη έχει ενέργεια $h\nu = E_g$.

γ) Οι μεταβάσεις μεταξύ δότη-αποδέκτη και πρόσμιξης-ζώνης. Μεταβάσεις επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής, πραγματοποιούνται και μεταξύ σταθμών δότη-αποδέκτη, ιδιαίτερα στην περίπτωση που οι συγκέντρωση των προσμίξεων είναι σημαντική και ο ημιαγωγός βρίσκεται σε συνθήκες που ευνοούν την πλήρη κατάληψη των ενεργειακών σταθμών δοτών και αποδεκτών. Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου σε μετάβαση δότη-αποδέκτη είναι :

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon_s \epsilon_0 r}$$

όπου E_D και E_A είναι οι ενέργειες ιονισμού δότη και αποδέκτη αντίστοιχα, ενώ ο τελευταίος όρος προέρχεται από την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των δύο ατόμων.

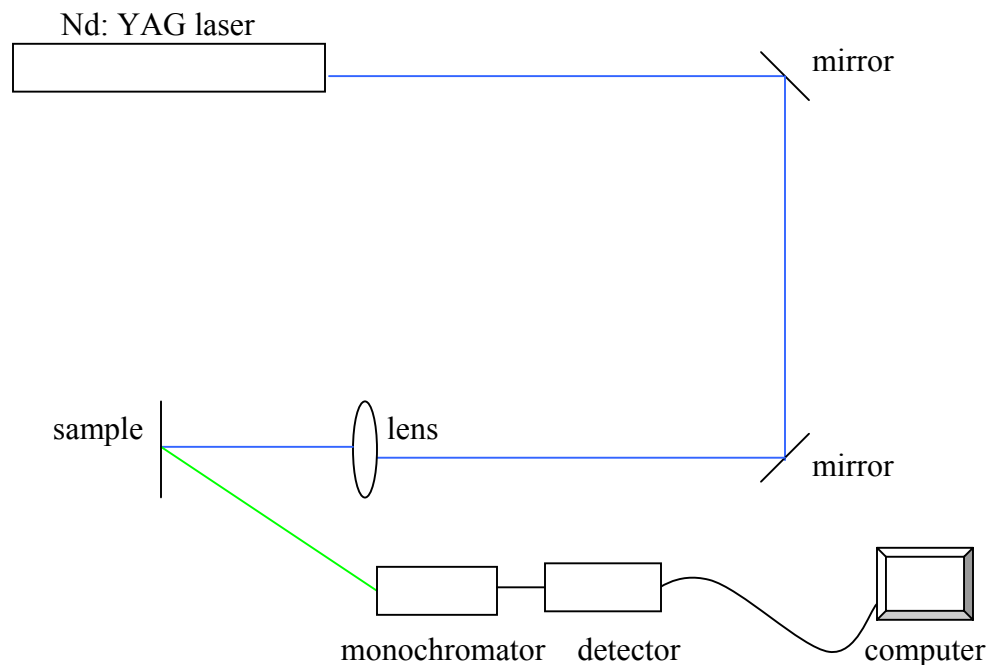
Μια άλλη δυνατότητα οπτικής επανασύνδεσης αφορά μεταβάσεις από στάθμη πρόσμιξης (δότη ή αποδέκτη) προς ενεργειακή ζώνη (Z.Σ. ή Z.A. αντίστοιχα). Στην περίπτωση αυτή η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου θα είναι $h\nu = E_g - E_D$ (ή E_A).

ΜΕΡΟΣ Ι Ι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ- ΥΛΙΚΑ

4.1. Πειραματική διάταξη καταγραφής φασμάτων φθορισμού

Στόχος είναι η ανίχνευση και ο φασματικός χαρακτηρισμός της ακτινοβολίας που εκπέμπεται (δράση λέιζερ), σε υλικά που με την παρουσία σκεδαστών, απορροφούν και ταυτόχρονα ενισχύουν την οπτική ακτινοβολία. Η τεχνική που χρησιμοποιείται ονομάζεται φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού/φωταύγειας. Σαν πηγή διέγερσης χρησιμοποιούμε ένα παλμικό λέιζερ Nd:YAG με μήκος κύματος εκπομπής στην θεμελιώδη τα 1064nm, με χρονικό εύρος παλμού ~10nsec. Η δέσμη λέιζερ, ακτινοβολεί κάθετα το δείγμα μας και το σήμα φθορισμού οδηγείται στον μονοχρωμάτορα που διαβιβάζει το σήμα στον ανιχνευτή και αφού ενισχυθεί απεικονίζεται στην οθόνη του υπολογιστή. Μια απλουστευμένη σχηματική διάταξη φαίνεται παρακάτω.



Τα κύρια τμήματα της διάταξης είναι :

- Q-switched Nd:YAG Laser με μήκος κύματος εκπομπής την τρίτη αρμονική (355nm) και εύρος παλμού 5nsec.
- Καθρέπτες ανάκλασης της δέσμης
- Συγκλίνων φακός με εστιακή απόσταση $f=20\text{cm}$.
- Κινούμενη βάση τοποθέτησης του δείγματος, με δυνατότητα μικρομετρικού ελέγχου της θέσης του.
- Οπτική ίνα διαμέτρου 0.5mm για συλλογή του φθορισμού.
- Φασματογράφος
- Ανιχνευτής ICCD
- Παλμογράφος
- Μετρητής ενέργειας δέσμης laser (joulemeter)
- Υπολογιστής

Στην πλειοψηφία των πειραμάτων ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιείται η τρίτη αρμονική (355nm) του Nd:YAG λέιζερ, η οποία προκύπτει μετά το διπλασιασμό της συχνότητας της θεμελιώδους ($\omega_1=1064\text{nm} \rightarrow \omega_2=532\text{nm}$) και στη συνέχεια ανάμιξη της θεμελιώδους με τη δεύτερη αρμονική ($\omega_1+\omega_2=3\omega \rightarrow 355\text{nm}$). Η συχνότητα επαναληψιμότητας του παλμού είναι 1Hz. Η ενέργεια ανά παλμό ρυθμίζεται από 0.1-3 mJ ανάλογα με την τάση λειτουργίας του τροφοδοτικού του λέιζερ. Η ενέργεια αυτή μετράται ακριβώς πίσω από τον φακό εστίασης με μετρητή ενέργειας λέιζερ και μέσω όρο 25 παλμών, με τη βοήθεια παλμογράφου. Για τη μεταφορά της δέσμης χρησιμοποιείται ένα σύστημα δύο κατόπτρων με μέγιστο ανακλαστικότητα στα 355nm. Στη συνέχεια η δέσμη οδηγείται κάθετα πάνω στο δείγμα, μέσω ενός συγκλίνοντα φακού. Η απόσταση του φακού από το δείγμα ρυθμίζεται κατάλληλα ώστε με διαφορετική εστίαση της δέσμης και ανάλογα με την απόσταση του φακού από το δείγμα, να επιτυγχάνεται διάμετρος δέσμης που κυμαίνεται από 0.02mm σε 2.5mm περίπου, στην επιφάνεια του δείγματος.

Η συλλογή του φθορισμού γίνεται με οπτική ίνα που τοποθετείται υπό γωνία 45° ως προς την κάθετο στο δείγμα και σε απόσταση 2mm περίπου από αυτό έτσι ώστε να συλλέγει ικανοποιητικό τμήμα του σήματος φθορισμού. Στη συνέχεια ο φθορισμός μέσω

της οπτικής ίνας μεταφέρεται στη σχισμή εισόδου του φασματογράφου και αναλύεται μέσω ενός φράγματος περίθλασης (600γραμμές/mm), σε μια φασματική περιοχή εύρους 100nm και προβάλλεται κατάλληλα στην έξοδο του φασματογράφου, στο επίπεδο του ανιχνευτή. Η ανίχνευση και επεξεργασία του σήματος γίνεται με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή ICCD (intensified charge-coupled device) που έχει χωρική ευαισθησία 256(οριζόντια) \times 1024(κατακόρυφα) κανάλια. Η πειραματική διαδικασία ελέγχεται από υπολογιστή. Η βαθμονόμηση του φασματογράφου σε μήκος κύματος γίνεται με τη βοήθεια των χαρακτηριστικών γραμμών του φάσματος εκπομπής λυχνίας Hg.

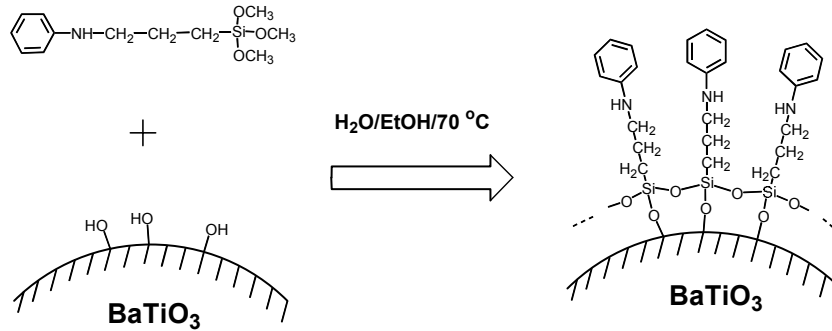
Τα πειράματα δεύτερης αρμονικής γίνονται στην ίδια διάταξη, αλλά ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται η θεμελιώδης του Nd:YAG(1064nm). Επίσης λόγω του ότι τα πειράματα δεύτερης αρμονικής εξαρτώνται από το τετράγωνο της έντασης της ακτινοβολίας που ακτινοβολείται το δείγμα, επιλέγεται μια σταθερή τιμή ρύθμισης της έντασης από το λέιζερ, έτσι ώστε να εξαλειφθεί όσο το δυνατόν το σφάλμα λόγω διεύρυνσης του παλμού από την αλλαγή της ρύθμισης του λέιζερ. Η ενέργεια λοιπόν δεν ρυθμίζεται από το λέιζερ, αντί αυτού χρησιμοποιούμε έναν attenuator πριν από το δείγμα που επιτέπει μερικώς τη διέλευση της δέσμης. Συνεπώς κάθε φορά που μετράμε το σήμα φθορισμού μετράμε ταυτόχρονα την ένδειξη της ενέργειας τοποθετώντας μια φωτοδίοδο που καταλήγει σε έναν παλμογράφο. Ακόμη, λόγω της μεγάλης ευαισθησίας της φωτοδίοδου τοποθετούμε απορροφητικά φίλτρα μπροστά από τη φωτοδίοδο έτσι ώστε να αποφύγουμε τον πρόωρο κορεσμό ιδιαίτερα στις μεγάλες ενέργειες. Επίσης τοποθετείται κατάλληλος φακός για ρύθμιση μιας σταθερής εστίασης πάνω στο δείγμα και η δέσμη καθοδηγείται πάνω στο δείγμα με κάτοπτρα μέγιστης ανάκλασης στα 1064nm. Τέλος το σήμα ανιχνεύεται και προβάλλεται κατάλληλα στην οθόνη του υπολογιστή.

4.2. Παρασκευή Δειγμάτων

α) Δείγματα ZnO

Τα δείγματα ZnO/πολυμερές, παρασκευάστηκαν στο πανεπιστήμιο Cornell στο εργαστήριο του καθηγητή E.Γιαννέλη. Η διαδικασία περιλαμβάνει την χημική επιφανειακή τροποποίηση των σωματιδίων ZnO, τα οποία βρίσκονται σε μορφή σκόνης, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε στο εισαγωγικό κεφάλαιο. Σε μια τυπική διαδικασία τροποποίησης, αναμειγνύονται ZnO (40g) σε μορφή σκόνης, με ένα διάλυμα κατάλληλου σιλανίου (2g) σε αιθανόλη (95mL) και νερό (5mL). Το αιώρημα που παρασκευάζεται τοποθετείται σε συσκευή υπερήχου για πέντε λεπτά και στη συνέχεια αναδεύεται σε θερμοκρασία 70 °C για μία ώρα. Η σκόνη που έχει υποστεί την παραπάνω τροποποίηση, ξεπλένεται με αιθανόλη για να απομακρυνθεί η περίσσεια σιλανίου και υποβάλλεται σε φυγοκέντρηση για να καθιζάνει. Τέλος ξηραίνεται σε κενό.

Οι κόκκοι του ημιαγώγιμου υλικού, του οξειδίου του ψευδαργύρου έχουν διαστάσεις μικρότερες του 1μm. Τα σωματίδια του οξειδίου του ψευδαργύρου, υποβάλλονται σε κατάλληλη χημική επεξεργασία που αποβλέπει στην κάλυψη/προστασία της επιφάνειας με οργανικό υλικό με στόχο την καλύτερη διασπορά στην πολυμερική μήτρα και την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων. Πιο συγκεκριμένα, για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν διάφορα είδη σιλανίων με διαφορετικό μήκος αλυσίδας έτσι ώστε να βελτιωθεί η διασπορά. Η αντίδραση τροποποίησης της επιφάνειας φαίνεται σχηματικά παρακάτω.







Σχήμα 1.5.1

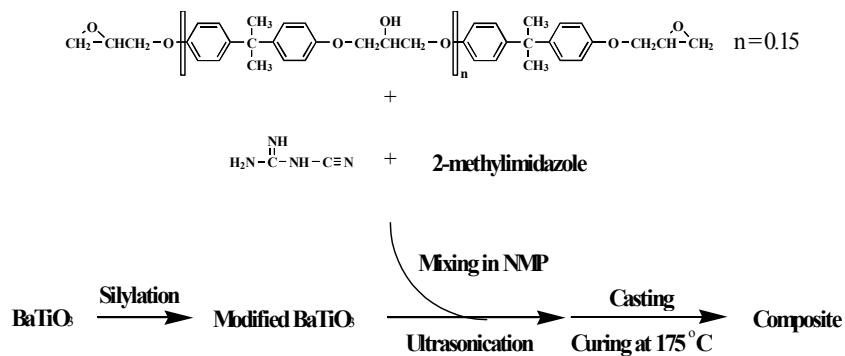
Αντίδραση χημικής επεξεργασίας της επιφάνειας των σωματιδίων ZnO.

Η αντίδραση τροποποίησης της επιφάνειας των σωματιδίων ZnO με σιλάνια επιβεβαιώνεται με την τεχνική FTIR. Η διασπορά των σωματιδίων εξετάζεται κάνοντας τέστ καθίζησης. Σ' αυτά τα πειράματα τα καλά αιωρήματα χαρακτηρίζονται από σταθερό ύψος καθίζησης που παραμένει σταθερό για αρκετές ώρες. Είναι εμφανές ότι σε αντίθεση με τη σκόνη που αποτελείται από σωματίδια ZnO που δεν έχουν υποστεί επιφανειακή τροποποίηση, η σκόνη από τροποποιημένα σωματίδια ZnO, διασπείρεται πολύ καλά σε διαλύτες 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) και methylethylketone (MEK) που χρησιμοποιούνται ευρέως σε παρασκευή δειγμάτων με epoxy. Τα δείγματα που παρασκευάζονται βρίσκονται για τις ανάγκες των πειραμάτων σε συγκεντρώσεις 10%-70% ZnO κ.ο. Τα τέσσερα είδη σιλανίων που επιλέχθηκαν μεταξύ άλλων, ήταν αυτά που παρείχαν καλύτερη διασπορά και φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Silane	Dispersion	Composite	Name
	Uniform	Monolithic	Epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane
	Uniform	Monolithic	Glycidoxypropyltrimethoxysilane
	Uniform	Monolithic	Epoxypropyltrimethoxysilane
	Uniform	Monolithic	Mercaptopropyltrimethoxysilane

Στη συνέχεια ακολουθεί η φάση της σύνθεσης των διηλεκτρικών νανοσύνθετων δομών. Η διαδικασία περιλαμβάνει την ανάμειξη τροποποιημένου ZnO (2.45g) σε μορφή σκόνης με bisphenol-epoxy resin (EPON 828) (0.629g), με dicyanodiamide (DICY) (0.063g), με 2-methylimidazole (0.005g) και NMP (5mL). Το DICY και το 2-methylimidazole είναι το curing agent και ο επιταχυντής αντίστοιχα. Η κατ' όγκον αναλογία του ZnO είναι 30%. Το μείγμα αναμειγνύεται και τοποθετείται σε συσκευή υπερήχων για πέντε λεπτά. Στη συνέχεια απλώνεται σε πλαστικά τρυβλία και τοποθετείται σε φούρνο υπό συνθήκες κενού για δύο ώρες στους 75 °C για να εξατμιστεί ο διαλύτης. Στη συνέχεια τα δείγματα συντηρούνται για δεκαπέντε ώρες σε κενό και θερμοκρασία 175 °C. Η όλη διαδικασία φαίνεται σχηματικά παρακάτω.



Στη διαδικασία παρασκευής, το ZnO σε μορφή σκόνης αποτελείται από ακατέργαστα σωματίδια και από επιφανειακά τροποποιημένα σωματίδια με τη διαδικασία που έχουμε ήδη αναφέρει. Τα δείγματα που παρασκευάζονται τελικά έχουν κατ'όγκον αναλογία 10%, 30% και 70%.

β) Δείγματα οργανικών χρωστικών

Τα δείγματα οργανικών χρωστικών παρασκευάστηκαν στο ΙΤΕ, όπου χρησιμοποιήθηκαν, PMMA (0.18gr), TiO₂ (10mg) σε μορφή σκόνης και κουμαρίνη 153 (2.8mg, 0.045M) με μοριακό βάρος 309.29. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν διχλωρομεθάνιο (2ml). Διαλύονται το PMMA σε 1.8ml διχλωρομεθάνιο και η κουμαρίνη σε 0.2ml διχλωρομεθάνιο. Στη συνέχεια αναμιγνύονται τα δύο διαλύματα όπου και προστίθεται το TiO₂, και αναδεύονται καλά μέσα σε κλειστό μπουκαλάκι. Αμέσως μετά, το διάλυμα τοποθετείται μέσα σε κυψελίδα τεφλόν, με διαστάσεις 1x1x1cm³, όπου και αφήνεται για να εξατμιστεί αργά ο διαλύτης. Η διάμετρος των σωματιδίων TiO₂, είναι 400nm, και η συγκέντρωσή τους μέσα στον τελικό όγκο δείγματος (V=0.1cm³) είναι 8.3·10¹¹cm⁻³.

Επίσης παρασκευάστηκαν δείγματα σε φιλμ, ροδαμίνης 6G σε PMMA, χωρίς και με σωματίδια TiO₂, σε αντίστοιχες με τις παραπάνω συγκεντρώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ZnO/EPOXY

5.1. Πρώτες μετρήσεις και επιβεβαίωση δράσης random laser σε συστήματα ZnO/πολυμερές.

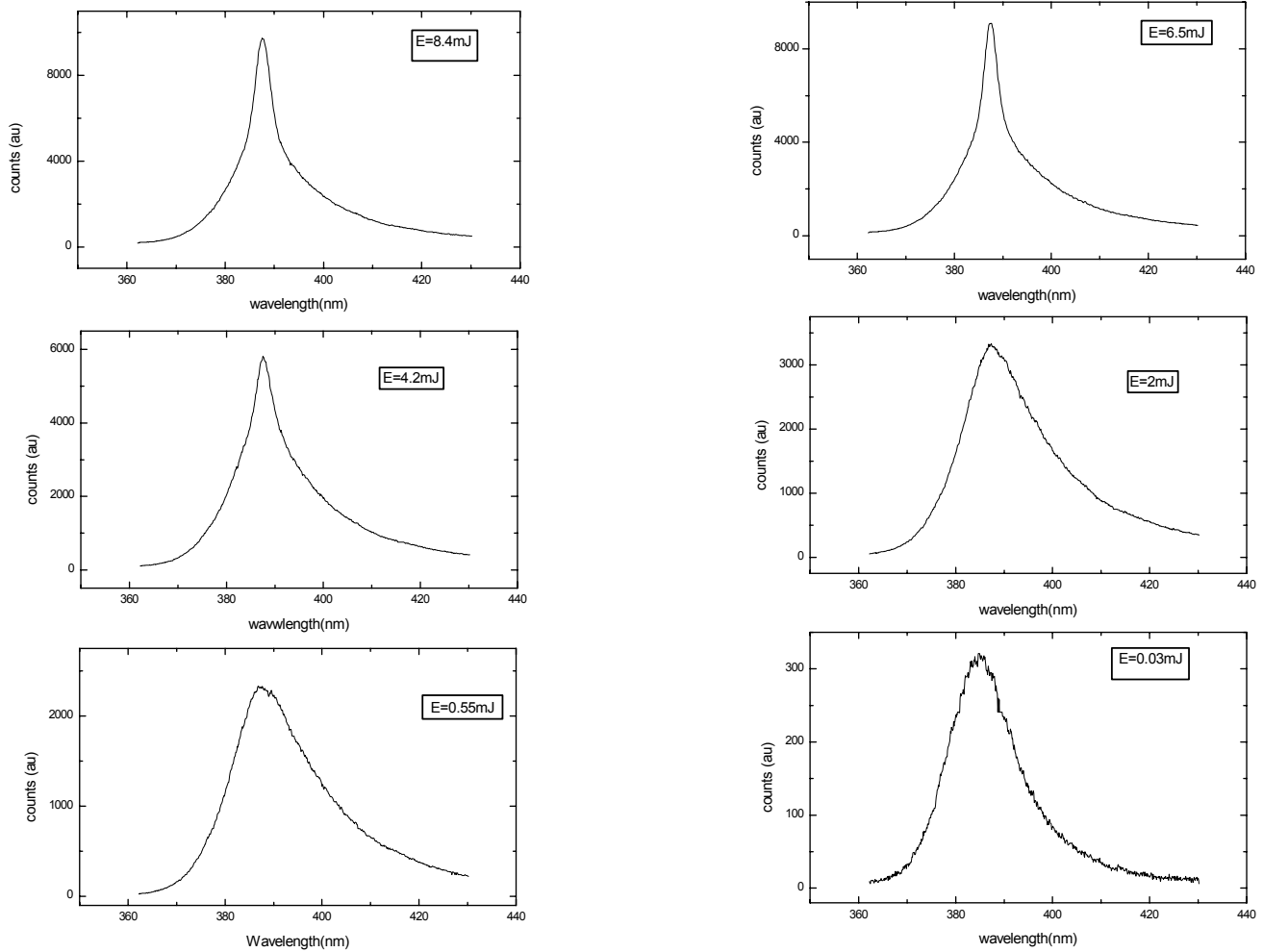
Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την ακτινοβολήση του δείγματος με δέσμη παλμικού λέιζερ (Nd: YAG) στα 355nm και συλλογή του φάσματος φθορισμού για μια ευρεία κλίμακα τιμών ενέργειας διέγερσης. Ένδειξη για εκπομπή ακτινοβολίας με χαρακτηριστικά λέιζερ αποτελεί η όξυνση του φάσματος φθορισμού και η απότομη αύξηση της έντασης πάνω από ένα χαρακτηριστικό κατώφλι ενέργειας της δέσμης άντλησης. Η πρώτη πειραματική επιβεβαίωση της φασματικής όξυνσης, με την αύξηση της τιμής της ενέργειας άντλησης, προήλθε από δείγματα 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy που συνοδεύονταν από σημαντική αύξηση της μέγιστης τιμής φθορισμού. Στο σχήμα 5.1.1 φαίνεται ενδεικτικά η εξέλιξη της φασματικής εκπομπής σε μια κλίμακα ενεργειών διέγερσης από 0.03mJ σε 8.4mJ. Σε χαμηλές τιμές ενέργειας προσπίπτουσας ακτινοβολίας παρατηρείται μια ευρεία φασματική κατανομή χαμηλής έντασης χαρακτηριστική του ZnO. Καθώς αυξάνει προοδευτικά η ενέργεια διέγερσης, η φασματική κατανομή αρχίζει να οξύνεται σταδιακά ενώ ταυτόχρονα αυξάνει απότομα και η ένταση της εκπομπής φθορισμού. Στην υψηλότερη ενέργεια άντλησης, το φάσμα είναι αρκετά στενό και υψηλής έντασης, χαρακτηριστικά που παρέχουν ενδείξεις για δράση λέιζερ. Σε ενδιάμεσες περιπτώσεις παρατηρείται ότι στο φάσμα συνεισφέρουν δύο συνιστώσες, μια με ευρεία φασματική κατανομή και μια με οξεία.

Για τον καλύτερο χαρακτηρισμό του φαινομένου και για τη μελέτη της εξέλιξής του με την ενέργεια διέγερσης, είναι επιθυμητή η απομόνωση της συνιστώσας με την οξεία κατανομή από το σύνθετο φάσμα. Έτσι επιλέγεται ένα φάσμα σχετικά χαμηλής ενέργειας στην οποία η συμπεριφορά του δείγματος χαρακτηρίζεται από αυθόρμητη εκπομπή και το οποίο ορίζεται ως φάσμα αναφοράς (φάσμα ενέργειας 0.55mJ). Στη συνέχεια πολλαπλασιάζεται με κατάλληλο συντελεστή και αφαιρείται από τα σύνθετα φάσματα που λαμβάνονται σε υψηλότερες τιμές ενέργειας άντλησης. Με τη διαδικασία αυτή παράγεται ένα ‘διορθωμένο’ φάσμα που περιγράφει καλύτερα το φαινόμενο που

μας ενδιαφέρει αναδεικνύοντας καθαρά την παρατηρούμενη φασματική όξυνση (σχήμα 5.1.2).

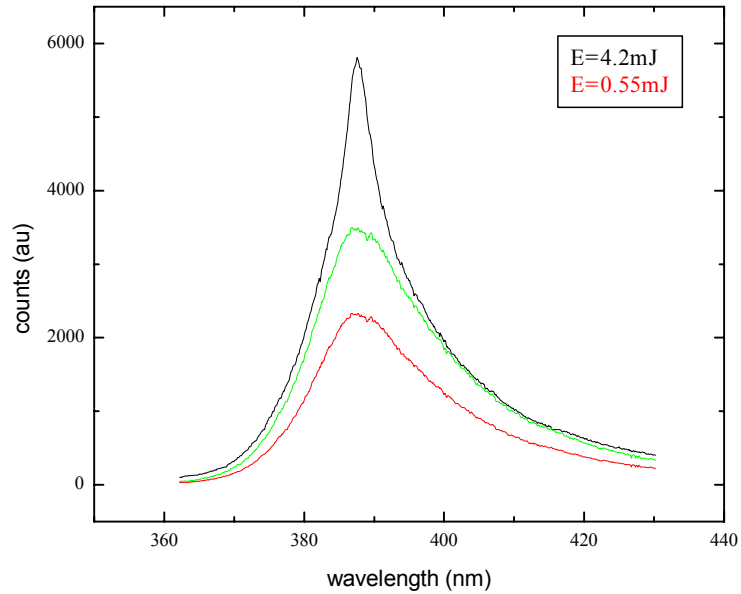
Ακολουθώντας αυτή την ανάλυση, σε όλα τα φάσματα μεγαλύτερης ενέργειας από την ενέργεια του φάσματος αναφοράς, υπολογίζεται το FWHM του κάθε φάσματος καθώς και το εμβαδό (ολοκληρωμένη ένταση) ως συνάρτηση της ενέργειας διέγερσης. Όπως παρατηρούμε στο σχήμα 5.1.3, το FWHM παρουσιάζει μια απότομη πτώση από τιμές $\sim 14\text{nm}$ σε χαμηλές ενέργειες, σε τιμές $\sim 4\text{nm}$ για ενέργειες που ξεπερνούν τα 4mJ . Από το διάγραμμα της ολοκληρωμένης έντασης συναρτήσει της ενέργειας στο σχήμα 5.1.4, παρατηρείται μια απότομη αύξηση της ολοκληρωμένης έντασης φθορισμού. Έτσι λαμβάνεται μια πρώτη εικόνα για τη συμπεριφορά gain του δείγματος με την αύξηση της ενέργειας. Και από τα δύο σχήματα προκύπτει μια ενέργεια κατωφλίου ($\sim 4\text{mJ}$) πάνω από την οποία παρατηρείται μια εντυπωσιακή αλλαγή στα φάσματα φθορισμού που συνοδεύεται από ταυτόχρονη φασματική όξυνση και απολαβή. Είμαστε πλέον σε θέση να μελετήσουμε το φαινόμενο πιο συστηματικά και σε λίγο διαφορετικά συστήματα, εισάγοντας και άλλες παραμέτρους όπως αυτοί της συγκέντρωσης των σωματιδίων ZnO μέσα στη μήτρα πολυμερούς και του είδους της χημικής τροποποίησης που έχουν υποστεί.

Σχήμα 5.1.1

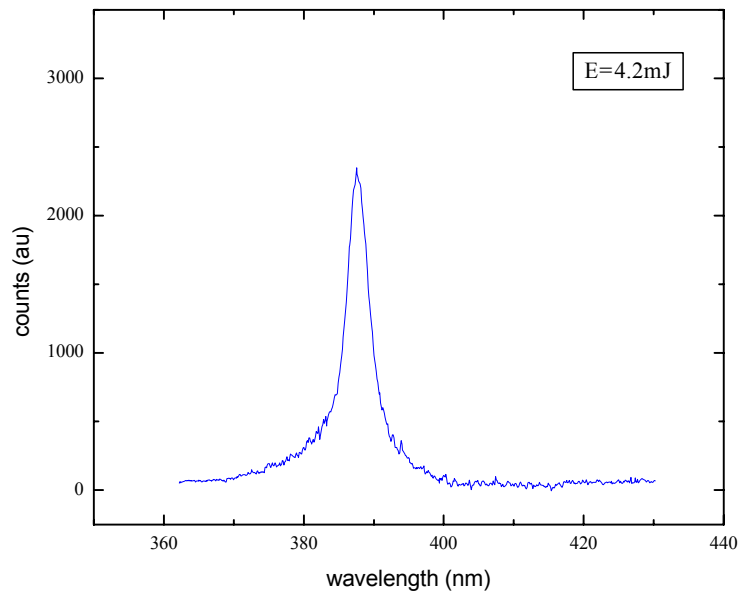


Πειραματική παρατήρηση της φασματικής όξυνσης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας για μια κλίμακα τιμών ενέργειας από 0.03mJ σε 8.4mJ από δείγμα 30vol.% ZnO(mercpto)/epoxy. Παρατηρείται μια εντυπωσιακή αύξηση της έντασης φθορισμού με την αύξηση της ενέργειας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από 300 σε 10000 counts (au).

Σχήμα

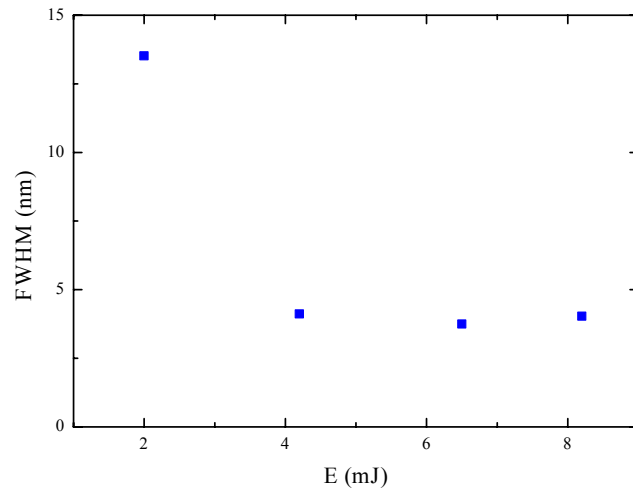


5.1.2



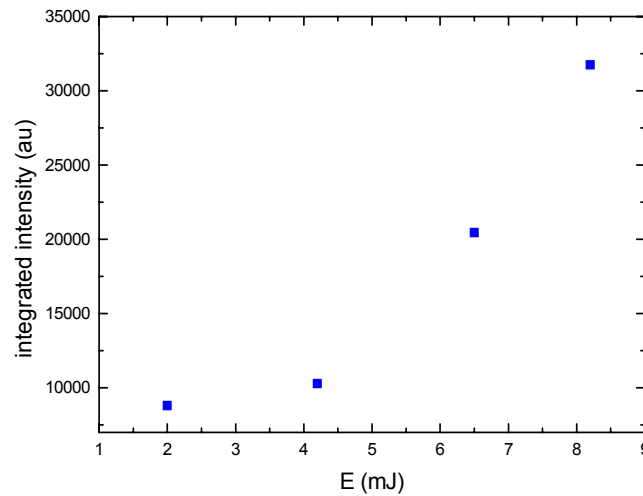
Επεξεργασία φασμάτων εκπομπής φθορισμού συναρτήσει του μήκους κύματος εκπομπής, σε δείγμα 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy . Πολλαπλασιάζουμε το φάσμα αναφοράς χαμηλής ενέργειας (κόκκινο), με κατάλληλο συντελεστή και προκύπτει ένα φάσμα παρόμοιας μορφής (πράσινο). Στη συνέχεια αφαιρείται από το στενό φάσμα μεγαλύτερης ενέργειας (μαύρο) και προκύπτει ένα λίγο χαμηλότερο και

στενότερο φάσμα (μπλέ), από το οποίο λαμβάνονται πληροφορίες για το FWHM και το gain.



Σχήμα 5.1.3

Καμπύλη που περιγράφει την εξάρτηση του εύρους (FWHM) του επεξεργασμένου φάσματος εκπομπής σε 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, από την ενέργεια διέγερσης και τη χαρακτηριστική όξυνση πάνω από μια ενέργεια κατωφλίου.



Σχήμα 5.1.4

Διάγραμμα που περιγράφει την απότομη αύξηση της ολοκληρωμένης έντασης του επεξεργασμένου φάσματος φθορισμού, με την αύξηση της ενέργειας, σε 30vol.%

ZnO(mercapto)/epoxy . Το κατώφλι εντοπίζεται στα 4mJ, πάνω από το οποίο παρατηρείται gain.

5.2. Μελέτη του φαινομένου random laser σε δείγματα ZnO/πολυμερές ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας

Όπως θα φανεί στη συνέχεια η πυκνότητα ενέργειας ίσως είναι η σημαντικότερη παράμετρος που καθορίζει την εμφάνιση της δράσης λέιζερ. Παρουσιάζεται πιο συστηματική μελέτη όπου η επιφάνεια μεταβάλλεται με τη βοήθεια ενός συγκλίνοντος φακού που ανάλογα με την απόστασή του από το δείγμα μπορεί να εστιάσει ή και να απεστιάσει τη δέσμη πετυχαίνοντας έτσι μια ευρεία περιοχή τιμών πυκνότητας ενέργειας, στο ενεργειακό εύρος των 0.03-3mJ που παρέχει το χρησιμοποιούμενο λέιζερ. Ο λόγος για τον οποίο κάναμε τη μελέτη αυτή ήταν απλά για να διευρύνουμε την πυκνότητα ενέργειας άντλησης.

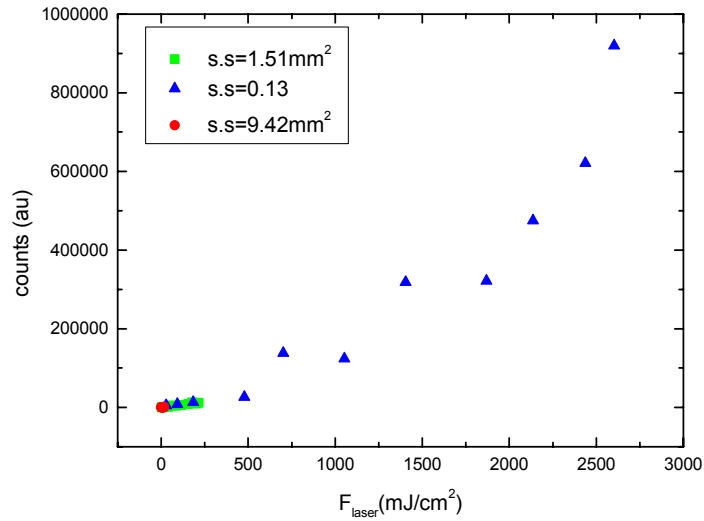
Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούμε δείγμα 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy και παρατηρούμε τη φασματική του εξέλιξη με την ενέργεια σε τρεις διαφορετικές θέσεις του φακού εστίασης, που αντιστοιχούν σε επιφάνεια ακτινοβολήσης, 0.13mm², 1.51mm² και 9.42mm². Και στις τρεις περιπτώσεις παρατηρείται φασματική όξυνση, με τη διαφορά ότι στη μικρότερη επιφάνεια άρα στην περιοχή υψηλότερων τιμών πυκνότητας ενέργειας παρατηρείται πολύ πιο έντονα το φαινόμενο του gain. Να σημειωθεί ότι αν επιχειρήσουμε να παραστήσουμε γραφικά την ένταση φθορισμού για τις τρεις διαφορετικές επιφάνειες συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας, κάτι τέτοιο φαίνεται ξεκάθαρα στο σχήμα 5.2.1. Στο σχήμα διαφαίνεται μια γραμμική συμπεριφορά σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας και είναι ξεκάθαρη μια συμπεριφορά gain όσο αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας που μόνο με πολύ μικρή επιφάνεια δέσμης μπορεί να πραγματοποιηθεί. Οι τιμές της έντασης για τις δύο μεγαλύτερες επιφάνειες έχουν συμπιεστεί στο κάτω αριστερό άκρο και η συμπεριφορά τους μεμονωμένα δεν είναι εμφανής. Η εξέλιξή τους μπορεί να φανεί στο σχήμα 5.2.2, αν κοιτάξουμε σε μια κλίμακα από 0-400mJ/cm². Κατ'αρχήν παρατηρείται ένα είδος γραμμικής απόκρισης της έντασης φθορισμού και ίσως μια τάση κορεσμού, όπως φαίνεται στο λογαριθμικό

διάγραμμα 5.2.3 μετά από τα τρία πρώτα σημεία της καμπύλης μεγαλύτερης επιφάνειας. Ακόμα πιο παραστατικά απεικονίζεται το gain στο ημιλογαριθμικό διάγραμμα 5.2.4. Αν κοιτάξουμε μεμονωμένα πώς εξελίσσεται το FWHM σε κάθε επιφάνεια στα σχήματα 5.2.5, 5.2.6 και 5.2.7 παρατηρούμε φασματική όξυνση όσο αυξάνουμε την ενέργεια ακτινοβολίας ακόμα και στη μεγάλη επιφάνεια όπου η πυκνότητα ενέργειας παραμένει σε σχετικά χαμηλά επίπεδα. Είναι αξιοπερίεργο που μια τέτοια φασματική όξυνση χαρακτηρίζει το δείγμα, ακόμα και σε συνθήκες που δεν εμφανίζεται αξιοσημείωτο gain.

Πέραν αυτού προκαλεί ερωτηματικά και το γεγονός ότι το κατώφλι της φασματικής όξυνσης μεταβάλλεται καθώς μεταβάλλεται η επιφάνεια της δέσμης άντλησης. Είναι φανερό από τα σχήματα 5.2.5-5.2.7, ότι όσο μικραίνει η επιφάνεια ακτινοβολίας τόσο τόσο αυξάνει και το αντίστοιχο κατώφλι πάνω από το οποίο παρατηρείται η φασματική όξυνση. Κάτι τέτοιο έρχεται σε συμφωνία με άλλες πειραματικές παρατηρήσεις [33] και εξηγείται πιθανότατα από τη θεωρητική μελέτη σύμφωνα με την οποία ορίζεται μια κρίσιμη επιφάνεια και αντίστοιχα ένας κρίσιμος όγκος άντλησης, στον οποίο αντιστοιχεί ικανοποιητικός αριθμός σκεδαστών, ικανός να δώσει την απαραίτητη απολαβή της ακτινοβολίας. Έτσι όταν η επιφάνεια μειωθεί πολύ, με έναν δεδομένο ρυθμό διέγερσης, του ενεργού μέσου, το γεγονός ότι δεν υπάρχει αρκετός αριθμός σκεδαστών, μπορεί να αντισταθμιστεί μόνο σε μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας, γι' αυτό παρατηρείται και η αύξηση του κατωφλίου [34,35]. Εν μέρει όλα τα παραπάνω ερωτηματικά μπορούν να αποδοθούν και στο γεγονός ότι δεν υπάρχει ακριβής μέθοδος για την μέτρηση του εμβαδού της επιφάνειας που ακτινοβολείται λόγω της ανομοιογένειας της δέσμης (hot spots) και λόγω της μη επίπεδης κατανομής της έντασης στη δέσμη (beam profile).

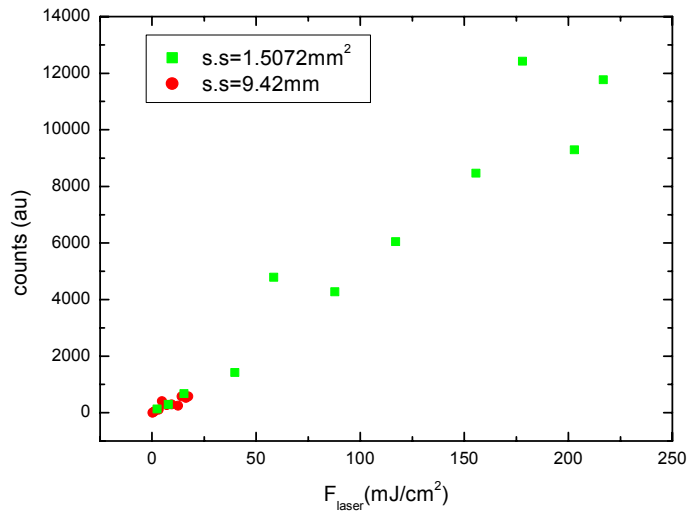
Συμπληρωματικά αναφέρεται ότι στο σχήμα 5.2.1 απεικονίζονται οι κανονικοποιημένες εντάσεις εκπομπής, γεγονός που προκύπτει με την παραδοχή ότι η ένταση του φθορισμού πρέπει να είναι η ίδια και για τις τρεις επιφάνειες για την ίδια τιμή της πυκνότητας ενέργειας. Επειδή όμως τα χαρακτηριστικά της ανίχνευσης μεταβάλλονται από τη γεωμετρία της δέσμης, οι τιμές της έντασης είναι σε au και δεν μπορούν να είναι συγκρίσιμες σε μια κοινή πυκνότητα ενέργειας. Για την αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος κανονικοποιούμε τις τιμές της έντασης μεταξύ τους, πολλαπλασιάζοντας με κατάλληλο συντελεστή τις επιμέρους καμπύλες ώστε να

ικανοποιείται η παραπάνω απαίτηση κοινής τιμής έντασης σε κοινή τιμή πυκνότητας ενέργειας.



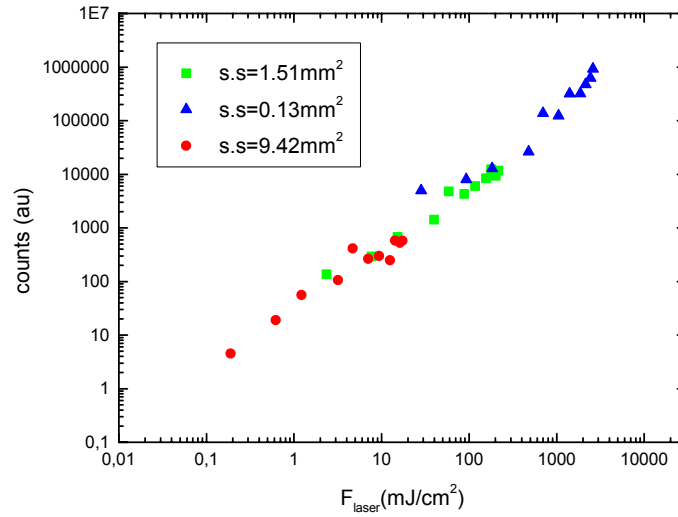
Σχήμα 5.2.1

Αναπαράσταση της κανονικοποιημένης εκπομπής σε $\lambda=355\text{nm}$ συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας, για το 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy σε τρεις διαφορετικές εστιάσεις της δέσμης πάνω στο δείγμα.



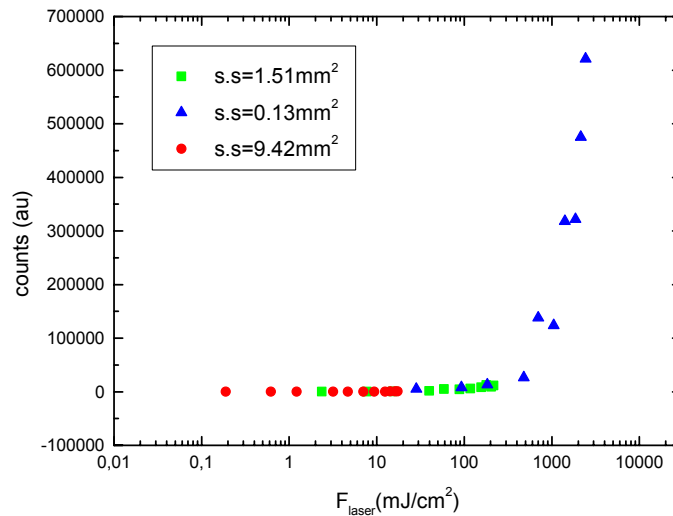
Σχήμα 5.2.2

Αναπαράγωγή του σχήματος 5.2.1 για το 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, σε κλίμακα χαμηλότερων πυκνοτήτων ενέργειας. Παρατηρείται γραμμική συμπεριφορά.



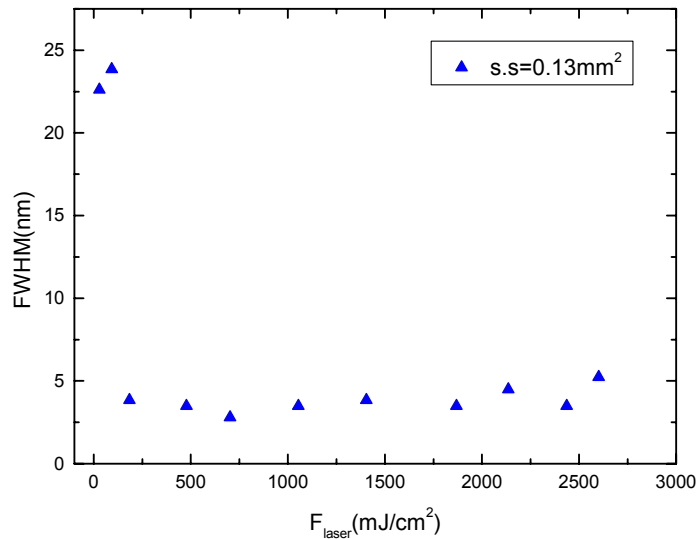
Σχήμα 5.2.3

Λογαριθμική αναπαράσταση του σχήματος 5.2.1 σε 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy. Παρατηρείται απόκλιση από τη γραμμικότητα για τιμές που ξεπερνούν το 120 στην οριζόντια κλίμακα, γεγονός που πιστοποιεί gain.



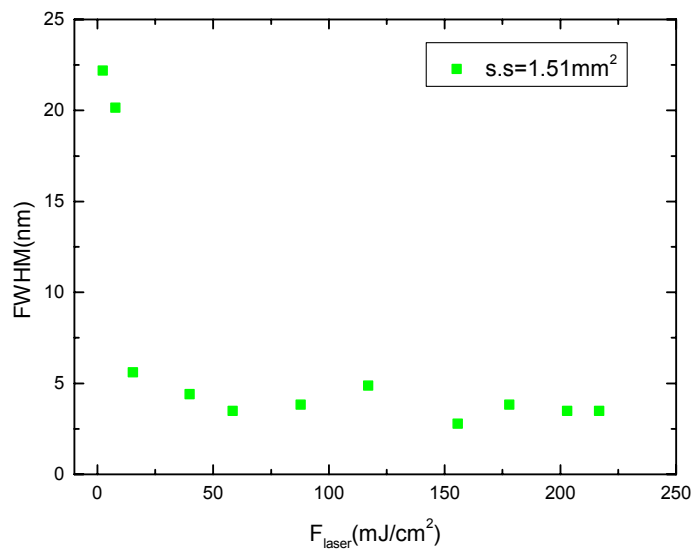
Σχήμα 5.2.4

Ημιλογαριθμική αναπαράσταση του σχήματος 5.2.1 σε 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy. Εμφανίζεται ξεκάθαρα gain σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας και αντίστοιχα μικρή επιφάνεια ακτινοβολήσης.



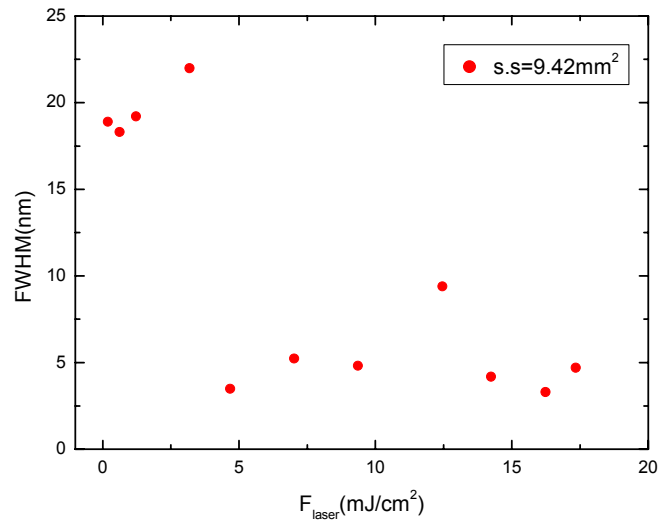
Σχήμα 5.2.5

Αναπαράσταση της εξέλιξης του FWHM συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας για το 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, σε περιοχή υψηλών πυκνοτήτων ενέργειας.



Σχήμα 5.2.6

Αναπαράσταση του FWHM συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας για το 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, σε ενδιάμεση περιοχή πυκνοτήτων ενέργειας.

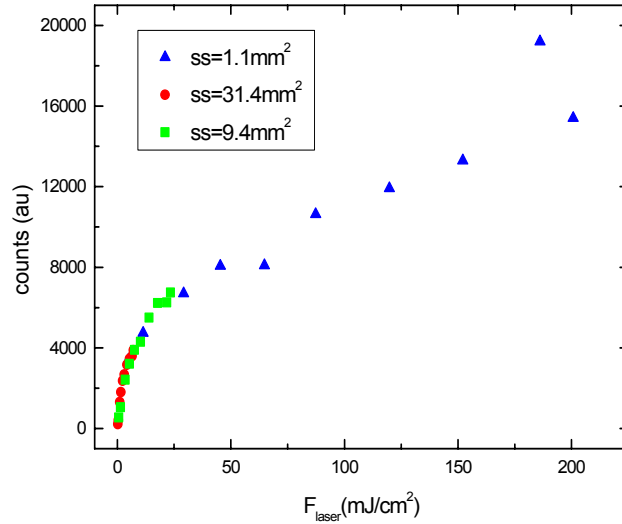


Σχήμα 5.2.7

Αναπαράσταση του FWHM συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας για το 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, σε περιοχή μικρών πυκνοτήτων ενέργειας.

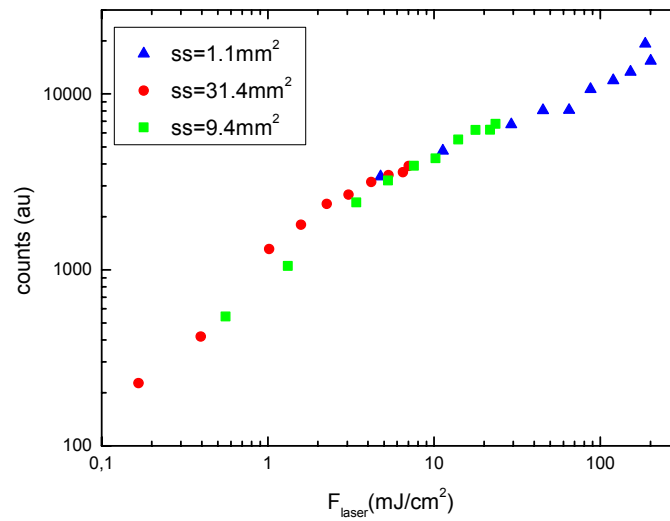
Μια ανάλογη μελέτη με το 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, κάνουμε και για τα άλλα δείγματα που περιέχουν ZnO όπως το 30vol.% ZnO(epoxy)/epoxy. Ξανά, κινούμαστε στην ίδια κλίμακα ενεργειών όπως και παραπάνω, αλλάζοντας την εστίαση και ακτινοβολώντας μεγαλύτερες επιφάνειες 1.1mm^2 , 9.4mm^2 και 31.4mm^2 . Με το να αυξάνουμε την διατομή της δέσμης μπορούμε πλέον να κοιτάξουμε τη συμπεριφορά της δέσμης σε ακόμα χαμηλότερα επίπεδα πυκνότητας ενέργειας απ' ότι πριν. Επίσης με το δεδομένο ότι η πυκνότητα ενέργειας κινείται σε χαμηλότερα πλαίσια απ' ότι πριν, το gain δεν είναι τόσο έντονο. Κάτι τέτοιο φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα 5.2.8 και 5.2.9 και ακόμα πιο παραστατικά στο σχήμα 5.2.10. Σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας φαίνεται μια γραμμική συμπεριφορά που οδηγείται σε κορεσμό, καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας και καταλήγει βαθμιαία σε gain. Αυτή η συμπεριφορά κορεσμού, εξηγείται από το γεγονός ότι ήδη σ' αυτές τις τιμές πυκνότητας ενέργειας, οι πλυθυσμοί των σωματιδίων ZnO απορροφούν μεγαλύτερη ακτινοβολία απ' όση μπορούν να επανεκπέμψουν. Σ' ότι αφορά το FWHM για διατομή δέσμης 31.4mm^2 δεν παρατηρείται φασματικό στένεμα μιας και οι πυκνότητες ενέργειας είναι πολύ μικρές, ενώ για τις δύο μικρότερες επιφάνειες εμφανίζεται φασματικό στένεμα περιορισμένης όμως οξύτητας. Να τονιστεί εδώ ότι ξανά παρατηρείται αυτή η αύξηση του κατωφλίου εμφάνισης φασματικής όξυνσης, καθώς μειώνεται η επιφάνεια της δέσμης πάνω στο δείγμα όπως και στα προηγούμενα πειράματα για το 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy που μπορεί να εξηγηθεί με την ίδια λογική. Στο σχήμα 5.2.11 αναπαριστούμε τη συμπεριφορά του FWHM συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας και στις τρεις εστιάσεις, ενώ το σχήμα 5.2.12 είναι μια περαιτέρω ανάλυση σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας όπου δεν παρατηρείται ουσιαστικό στένεμα. Τέλος, σε παρόμοια συμπεράσματα καταλήγουμε αν ακτινοβολήσουμε συστήματα που αποτελούνται από 30vol.% ZnO(glycidoxy)/epoxy και 30vol.% ZnO(pristine)/epoxy. Επίσης θα πρέπει να αναφερθεί ότι κατά τις μετρήσεις παρατηρήθηκε σημαντική αστάθεια τόσο ως προς τη μέγιστη τιμή της εκπομπής φθορισμού όσο και ως προς το αντίστοιχο FWHM του φάσματος. Έτσι παρατηρώντας σειρές των διαδοχικών παλμών που καταγράφουμε στο ίδιο σημείο, όπως και σε

διαφορετικά σημεία μεταξύ τους κάτω ακριβώς από τις ίδιες συνθήκες, εντοπίζουμε μια σημαντική αστάθεια στο καταγραφόμενο σήμα, γεγονός που προκαλεί σύγχυση για τις ακριβείς συνθήκες που παρατηρείται το φαινόμενο. Τα αποτελέσματα που παραθέτουμε προκύπτουν κατά σύμβαση από τον πρώτο παλμό σε μια τέτοια αλληλουχία παλμών που καταγράφουμε. Τα σχήματα 5.2.14-5.2.15 αναφέρονται σε δείγματα 30vol.% ZnO(glycidoxy)/epoxy, και τα σχήματα 5.2.16-5.2.18 σε δείγματα 30vol.% ZnO(pristine)/epoxy. Να σημειωθεί επίσης ότι για τα παραπάνω συστήματα που έχουν υποστεί διαφορετική επιφανειακή τροποποίηση με σιλάνια, η τιμή κατωφλίου φασματικής όξυνσης είναι κοινή ($\sim 17\text{mJ}/\text{cm}^2$) για την επιφάνεια ακτινοβολήσης 9.4mm^2 όπως επίσης εμφανίζεται κοινό κατώφλι ($\sim 80\text{mJ}/\text{cm}^2$) για επιφάνεια 1.1mm^2 , ενώ ουσιαστικά δεν εμφανίζεται σε κανένα σύστημα, κατώφλι για τη μεγαλύτερη επιφάνεια 31.4mm^2 . Κάτι τέτοιο δείχνει ότι η διαδικασία χημικής επιφανειακής τροποποίησης με την προσθήκη διαφορετικών σιλανίων δεν επηρεάζει τουλάχιστον φαινομενικά, τη διαδικασία του φαινομένου random laser.



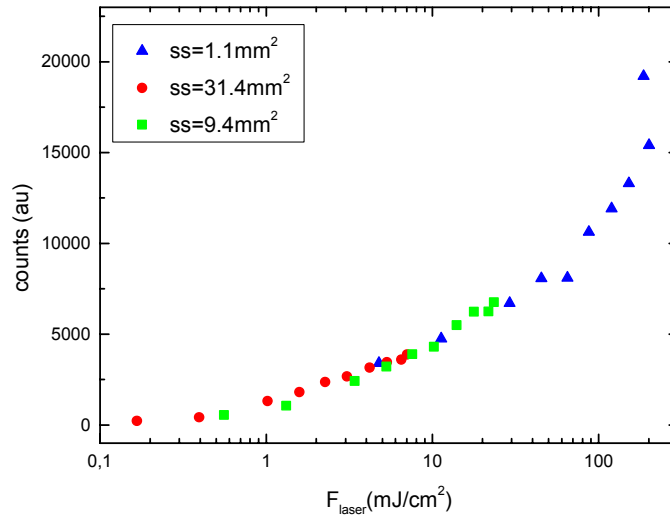
Σχήμα 5.2.8

Διάγραμμα εξάρτησης του φθορισμού από την πυκνότητα ενέργειας σε τρεις διαφορετικές συνθήκες διατομής δέσμης για το 30vol.% ZnO(epoxy)/epoxy. Διακρίνονται περιοχές κορεσμού σε χαμηλή πυκνότητα ενέργειας και περιοχές gain σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ενέργειας.



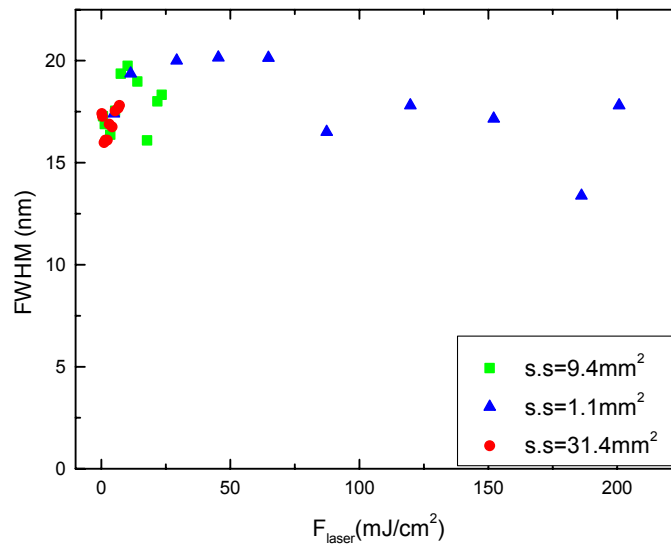
Σχήμα 5.2.9

Λογαριθμικό διάγραμμα του σχήματος 5.2.8 για το 30vol.% ZnO(epoxy)/epoxy



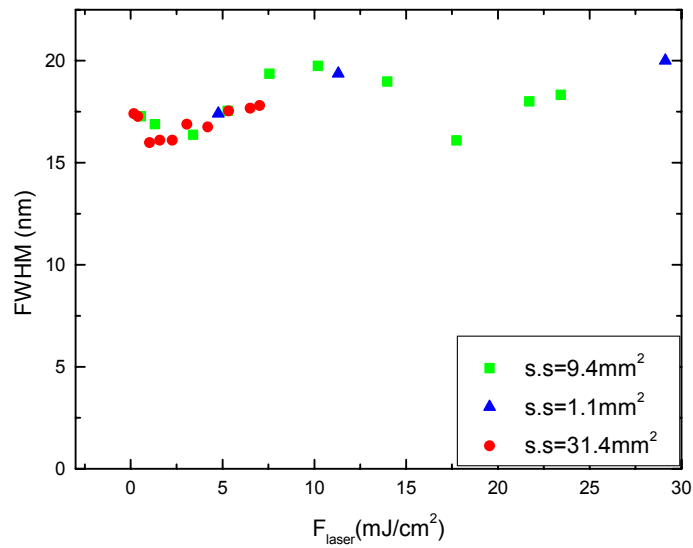
Σχήμα 5.2.10

Ημιλογαριθμικό διάγραμμα του σχήματος 5.2.8 για το 30vol.% ZnO(epoxy)/epoxy



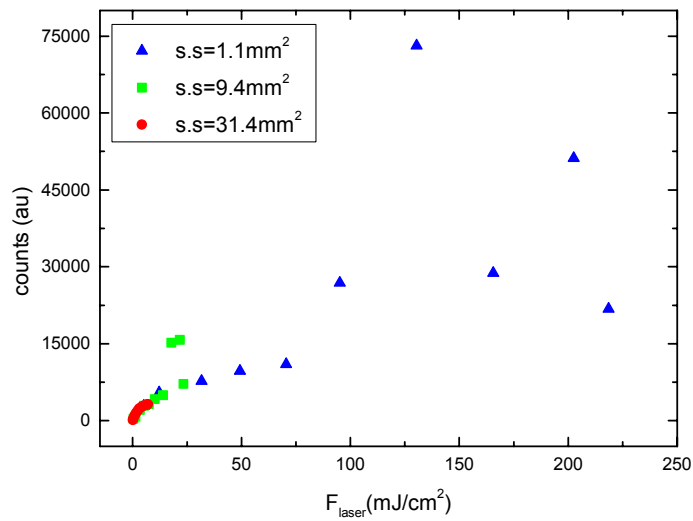
Σχήμα 5.2.11

Αναπαράσταση του FWHM, σε τρεις συνθήκες διατομής δέσμης για το 30vol.% ZnO(epoxy)/epoxy. Παρατηρείται περιορισμένη ελάττωση στο FWHM.



Σχήμα 5.2.12

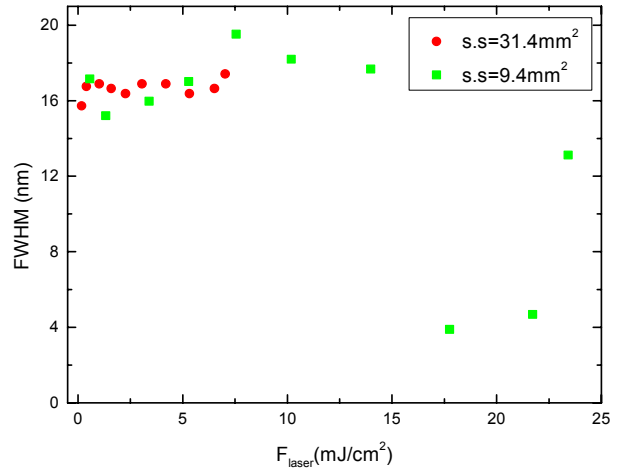
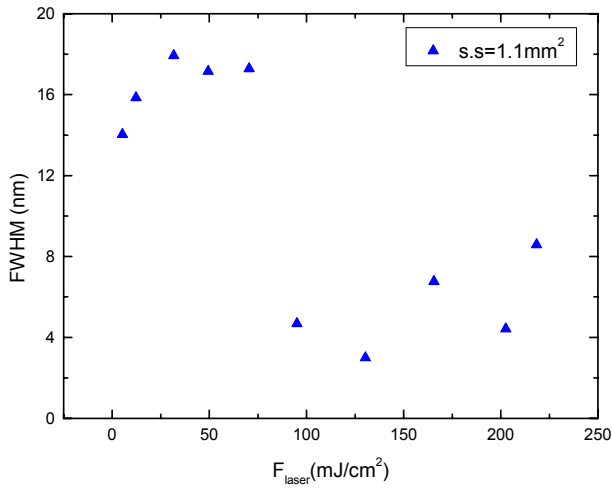
FWHM συναρτήσεως της πυκνότητας ενέργειας (χαμηλές τιμές) για το 30vol.% ZnO(epoxy)/epoxy.



Σχήμα 5.2.13

Διάγραμμα εξάρτησης της έντασης εκπομπής από την πυκνότητα ενέργειας σε τρεις διαφορετικές διατομές δέσμης σε 30vol.% ZnO(glycidoxy)/epoxy. Διακρίνονται περιοχές

κορεσμού σε χαμηλή πυκνότητα ενέργειας και περιοχές gain σε υψηλότερες τιμές

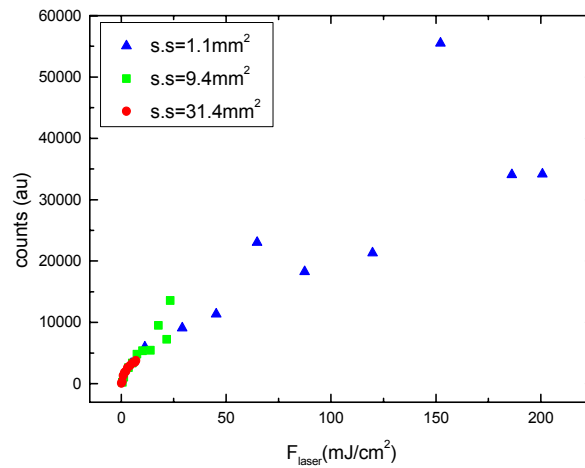


πυκνότητας ενέργειας.

Σχήμα 5.2.14

Σχήμα 5.2.15

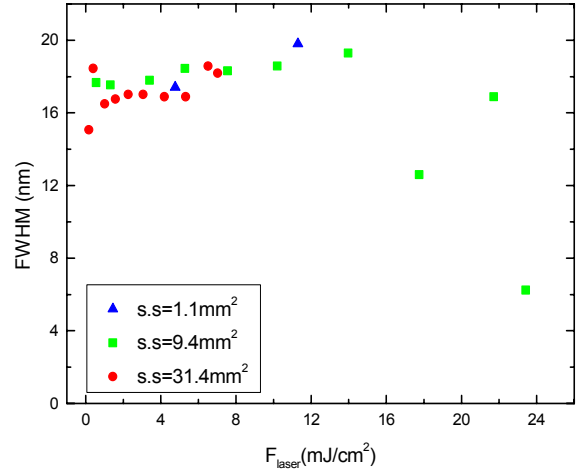
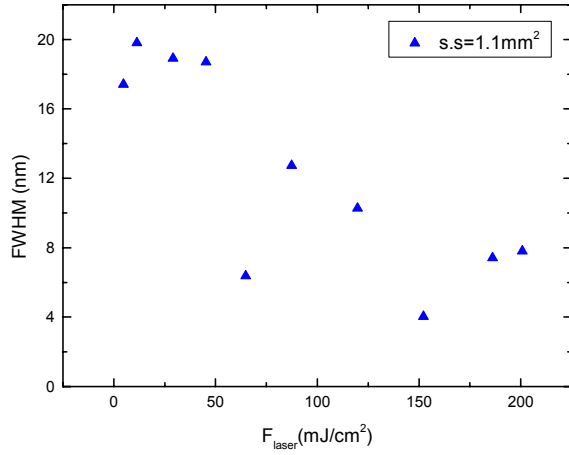
Διαγράμματα FWHM σε 30vol.% ZnO(glycidoxy)/epoxy συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας. Στο 2.12 παρατηρείται φασματικό στένεμα σε τιμή κατωφλίου ($\sim 80\text{mJ/cm}^2$). Στο σχήμα 5.2.15 το κατώφλι εντοπίζεται στα ($\sim 17\text{mJ/cm}^2$).



Σχήμα 5.2.16

Διάγραμμα εξάρτησης του φθορισμού από την πυκνότητα ενέργειας σε τρεις διαφορετικές διατομές δέσμης σε 30vol.% ZnO(pristine)/epoxy. Διακρίνονται περιοχές

κορεσμού σε χαμηλή πυκνότητα ενέργειας και περιοχές gain σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ενέργειας



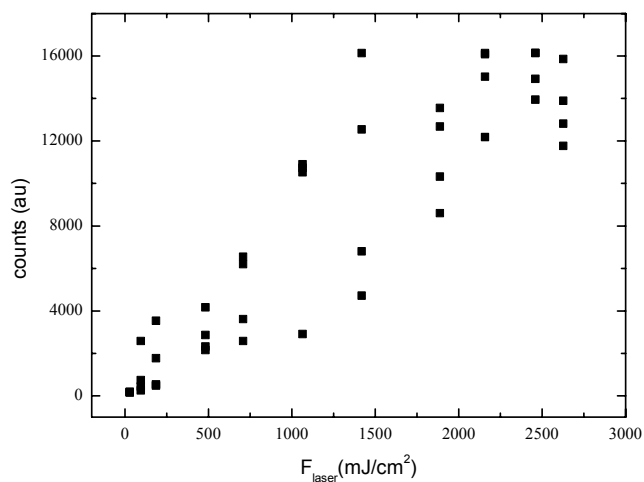
Σχήμα 5.2.17
Σχήμα 5.2.18

Διαγράμματα FWHM συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας σε 30vol.% ZnO(pristine)/epoxy. Αριστερά στο 5.2.18 παρατηρείται φασματικό στένεμα. Δεξιά, σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας δεν παρατηρείται φασματικό στένεμα ενώ σταδιακά αρχίζει να διαφαίνεται το κατόφλι για (~17mJ/cm²).

5.3. Μελέτη αστάθειας

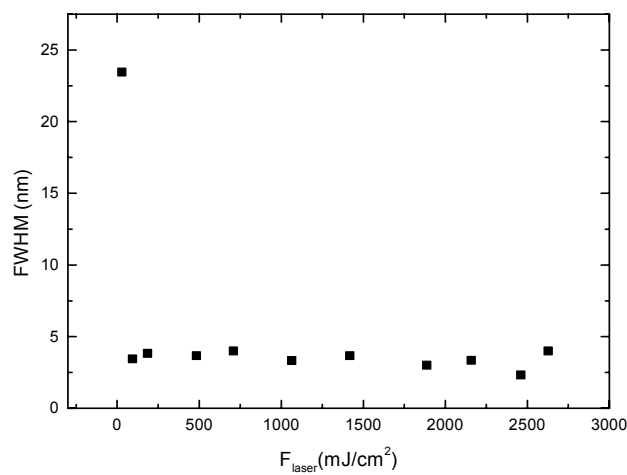
Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που παρατηρήθηκε κατά τη μελέτη των παραπάνω συστημάτων είναι η συστηματική αστάθεια που καταγράφηκε στο φάσμα εκπομπής φθορισμού, στα συστήματα που περιείχαν ZnO. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν δύο ειδών αστάθειες. Ακτινοβολώντας το δείγμα με ακριβώς ίδιες συνθήκες, δηλαδή με ίδια ενέργεια και ίδια διατομή δέσμης σε γειτονικά σημεία το εκπεμπόμενο σήμα φθορισμού είχε τρομακτικές αποκλίσεις από σημείο σε σημείο. Μια πρώτη σκέψη, ήταν να αποδοθεί αυτή η αστάθεια στην ανομοιογενή κατανομή των σωματιδίων ZnO μέσα στο δείγμα, κάτι που γρήγορα αναιρέθηκε με βάση τα εξής επιχειρήματα: α) Η διατομή της δέσμης ($\sim 0.12\text{mm}^2$) είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα σωματίδιο ZnO που έχει μέγεθος της τάξης του $1\mu\text{m}$ άρα οποιαδήποτε τοπική ανομοιογένεια κατανομής σωματιδίων δεν παίζει καθοριστικό ρόλο αν πάρουμε μια μεγαλύτερη επιφάνεια όπως είναι η επιφάνεια της δέσμης. β) Η δραματική αστάθεια παρατηρείται μόνο σε μεγάλες τιμές ενέργειας πάνω από το κατώφλι, ενώ για ενέργειες κάτω από το κατώφλι δεν καταγράφεται σημαντική αστάθεια όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3.1. Κάτι τέτοιο ενισχύει την άποψη ότι η παρατηρούμενη αστάθεια δεν οφείλεται σε πιθανή ανομοιογένεια του δείγματος και ότι είναι πιθανόν θέμα μηχανισμού του φαινομένου. Μετά από συμπληρωματική μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία λαμβάνονται σε μεγέθυνση οι εικόνες των δειγμάτων, που πιστοποιούν ομοιογενή διασπορά. Τέτοιες εικόνες, φαίνονται στο σχήμα 5.3.3. Ιδιαίτερα στη μεγάλη μεγέθυνση από το μέρος δείγματος που δεν έχει υποστεί ακτινοβολία, στο β, διακρίνουμε ανοιχτόχρωμες περιοχές, που είναι οι κόκκοι του ZnO.

Χαρακτηριστικά της αστάθειας, φαίνονται ξεκάθαρα στο σχήμα 5.3.1. Στο σχήμα φαίνεται το μέγιστο της έντασης του καταγραφόμενου σήματος φθορισμού για τέσσερα διαφορετικά σημεία που κάθε φορά ακτινοβολούνται κάτω από ακριβώς τις ίδιες συνθήκες ενέργειας και διατομής δέσμης. Όπως διακρίνεται, ενώ η τάση του σήματος φθορισμού είναι αυξητική όσο αυξάνει η ενέργεια, ταυτόχρονα, παρουσιάζονται πολύ μεγάλες διακυμάνσεις στο μέγιστο της έντασης, για γειτονικά σημεία που ακτινοβολούνται για πρώτη φορά. Στο σχήμα 5.3.2 φαίνεται η εξέλιξη του FWHM συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας.



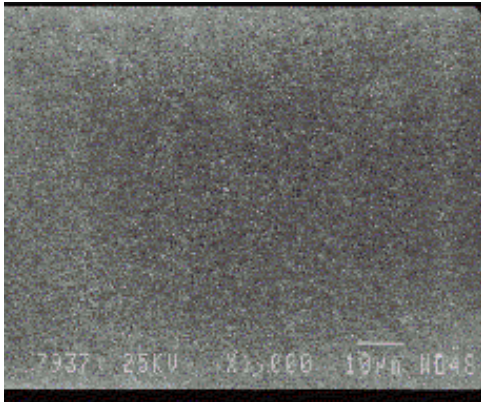
Σχήμα 5.3.1

Στατιστική τεσσάρων σημείων έντασης εκπομπής συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας, για δείγμα 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy. Η διατομή δέσμης είναι 0.12mm²

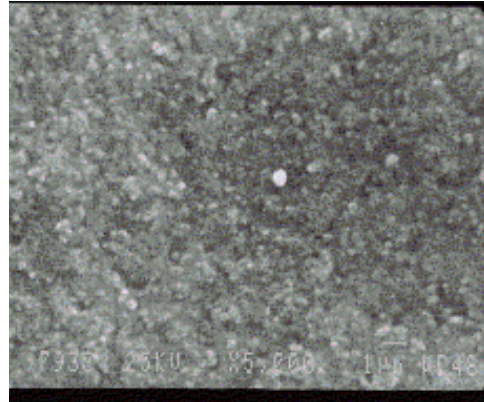


Σχήμα 5.3.2

Φασματική όξυνση συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας, σε 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy σε διατομή δέσμης 0.12mm².



α



β

Σχήμα 5.3.3

Εικόνες SEM για δείγμα ZnO(mercapto)/epoxy, 30%. Στο σχήμα α η μεγέθυνση είναι επί 1000 και στο β είναι επί 5000.

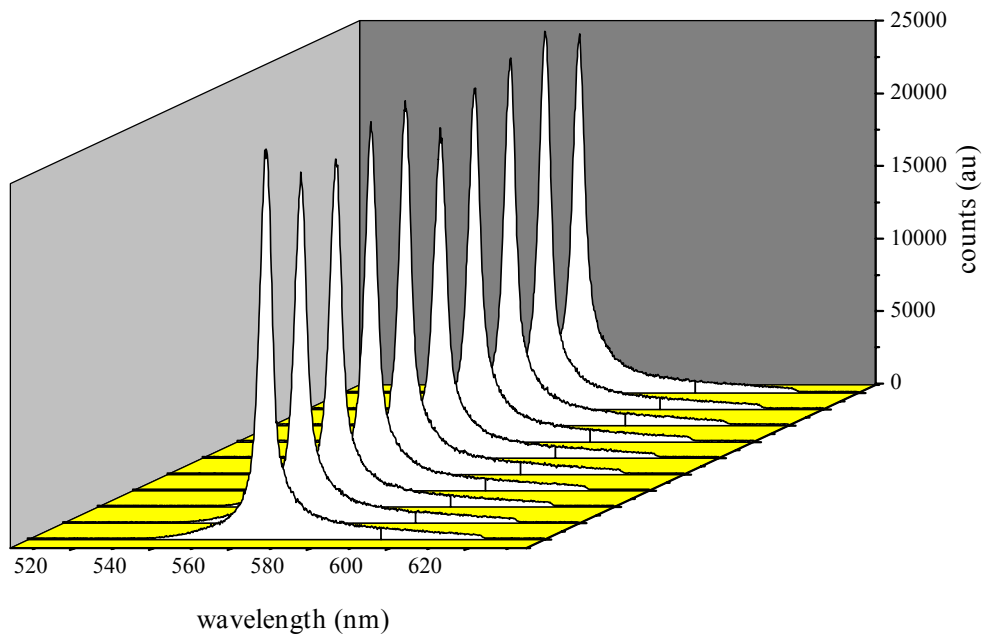
Το δεύτερο είδος αστάθειας που παρατηρήθηκε ήταν στη διάρκεια μιας σειράς διαδοχικών παλμών που ακτινοβολούν διαδοχικά το δείγμα στο ίδιο σημείο. Το εκπεμπόμενο σήμα στη διάρκεια αυτών των παλμών, μεταβάλλονταν και μάλιστα με τρόπο που δεν ήταν τόσο κατανοητός. Να σημειωθεί ότι στις μεγάλες πυκνότητες ενέργειας είναι αναμενόμενο η επιφάνεια από την μεγάλη ισχύ να διαφοροποιείται από παλμό σε παλμό και να εξασθενεί η δυνατότητα ικανοποιητικού σήματος φθορισμού. Κάποιες φορές πράγματι, κυρίως όταν ο φακός είναι πολύ εστιασμένος κάτι τέτοιο παρατηρείται στα δείγματα ZnO όπου η επιφάνεια καίγεται και παρατηρείται ablation με συνέπεια το δείγμα να μη φθορίζει μετά τον πρώτο παλμό στη διάρκεια μιας τέτοιας αλληλουχίας παλμών. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, κάποιες άλλες φορές, κάτω ακριβώς από τις ίδιες συνθήκες, παρά την επιφανειακή καταστροφή του υλικού παρατηρείται φασματικό στένεμα και μεγάλο σήμα φθορισμού σε επόμενους παλμούς και όχι στον πρώτο όπως θα αναμέναμε. Μια τέτοια αστάθεια στο εκπεμπόμενο σήμα φθορισμού είναι αναμενόμενη και κατανοητή μόνο στην περιοχή πυκνοτήτων ενέργειας όπου παρατηρείται το κατώφλι, όπου το σύστημα υπόκειται σε δύο ανταγωνιστικές διεργασίες όπου αμφιταλαντεύεται μεταξύ μιας συμπεριφοράς αυθόρμητης εκπομπής και lasing [28]. Πάντως σε μικρές ενέργειες τα πράγματα φαίνονται να είναι σχετικά πιο σταθερά όπου παρατηρείται ένα ευρύ και χαμηλής έντασης φάσμα καθ' όλη τη διάρκεια των κινητικών παλμών, που δεν υποδεικνύει δράση λείζερ. Επίσης θα μπορούσε να υποτεθεί ότι ο παλμός του λείζερ δεν είναι σταθερός και κατα συνέπεια προκαλεί αυτές τις διακυμάνσεις στο φαινόμενο αλλά κάτι τέτοιο αναιρείται από το γεγονός ότι αυτή η αστάθεια δεν εμφανίζεται σε όλο το εύρος τιμών πυκνότητας ενέργειας, αλλά μόνον για τιμές που ξεπερνούν το κατώφλι. Επίσης εντυπωσιακό είναι το γεγονός ότι στη διάρκεια δέκα διαδοχικών παλμών πάνω σε δείγμα ροδαμίνης6G/σκεδαστή TiO_2 /PMMA το

φάσμα φθορισμού που καταγράφεται είναι εξαιρετικά σταθερό όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3.4, γεγονός που πιστοποιεί ότι το λείζερ είναι σταθερό στη διάρκεια των παλμών και ότι αυτή η συστηματική αστάθεια μάλλον σχετίζεται με το φαινόμενο αυτό καθ' εαυτό.

Μπορούμε ενδεικτικά να παρουσιάσουμε δύο φάσματα για το 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, όπου στη διάρκεια δέκα διαδοχικών παλμών στο ίδιο σημείο, φαίνεται η αστάθεια στο εκπεμπόμενο σήμα φθορισμού. Στο σχήμα 5.3.5 παρατηρείται φασματικό στένεμα μέχρι και τον τέταρτο παλμό με μεγάλη όμως μεταβολή στην ένταση εκπομπής φθορισμού όπου συγκεκριμένα στον τέταρτο παλμό παρατηρείται και το μεγαλύτερο μέγιστο. Αυτό δείχνει ότι το σύστημα στον τέταρτο και όχι στον πρώτο παλμό όπως θα αναμέναμε παρουσιάζει πιο έντονα το φαινόμενο του lasing. Μετά τον τέταρτο παλμό όπου πιστεύεται το δείγμα έχει ήδη δεχτεί αρκετή πυκνότητα ενέργειας ώστε να είναι πλέον ανενεργό, όπως φαίνεται είναι παροδικά ανενεργό, μέχρι τον όγδοο παλμό όπου πάλι παρατηρείται το φασματικό στένεμα με μικρότερη ένταση. Η πυκνότητα ενέργειας που δέχεται το σύστημα είναι $1547\text{mJ}/\text{cm}^2$. Αν πάμε σε μικρότερες πυκνότητες ενέργειας $444\text{mJ}/\text{cm}^2$ παρατηρούμε όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3.6, στους πρώτους παλμούς, σταθερότητα που έρχεται σε συμφωνία με όσα υποστηρίζονται πιο πάνω για χαμηλές πυκνότητες ενέργειας. Ενώ στους πρώτους παλμούς όμως το δείγμα δεν παρουσιάζει το φαινόμενο του lasing, στον πέμπτο παλμό παρατηρείται ξαφνικά συμπεριφορά όξυνσης, που συνοδεύεται από αύξηση της έντασης. Στη συνέχεια το σήμα γίνεται πανομοιότυπο με τα αρχικά ενώ στον έβδομο παλμό καταγράφεται μια ξεκάθαρη συμπεριφορά όξυνσης με πολύ μικρό FWHM και πολύ μεγάλη ένταση. Φαίνεται δηλαδή ότι το δείγμα κατά κάποιο τρόπο 'ξυπνάει' μετά από κάποιον αριθμό παλμών που θα δεχτεί ενώ στη συνέχεια παραμένει σχετικά ενεργό και με μικρότερη ένταση. Όπως είναι λογικό μια τέτοια συμπεριφορά εκτός του ότι θέτει προβληματισμούς για το ποιος είναι ο ακριβής μηχανισμός του φαινομένου, κάνει δύσκολο και το κριτήριο επιλογής του παλμού επιλογής κάθε φορά, για την επεξεργασία των δεδομένων. Παρ' όλο που εδώ παραθέτονται σχήματα μόνο για το 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και για όλα τα άλλα δείγματα με ZnO.

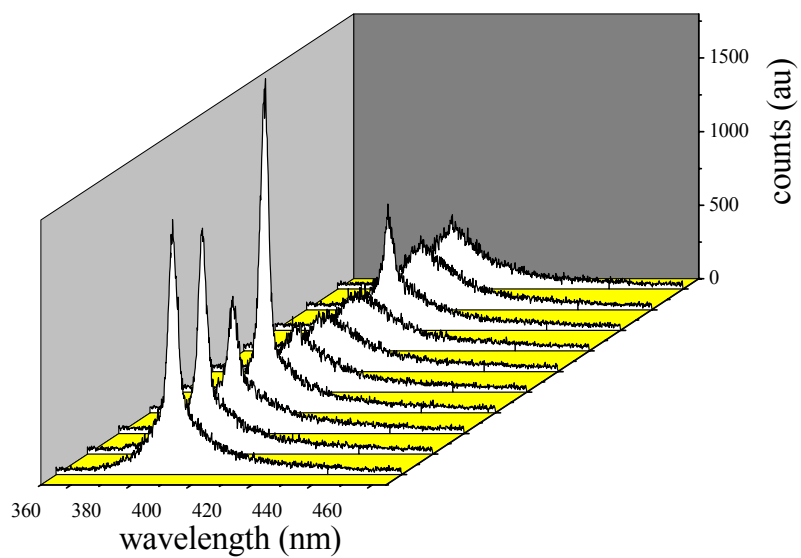
Κάτι που είναι επίσης άξιο παρατήρησης είναι η μορφή του φάσματος φθορισμού όταν παρατηρείται το lasing στα δείγματα που περιέχουν ZnO και κουμαρίνη. Αν παρατηρήσουμε προσεκτικά τα σχήματα 5.3.5 και 5.3.6, θα εντοπίσουμε ότι το φάσμα

υπό συνθήκες στενέματος έχει μια στενή κορυφή που βρίσκεται πάνω από ένα φαρδύ υπόβαθρο. Το συνολικό φάσμα είναι δηλαδή μια σύνθεση δύο φασμάτων ενός φαρδιού και ενός στενού, μια ιδέα στην οποία στηριχθούμε παρακάτω για τη φασματική ανάλυση που θα περιγράψουμε παρακάτω. Κάτι τέτοιο έχει σαν αποτέλεσμα το FWHM λόγω της ύπαρξης αυτής της ‘μύτης’ να μειώνεται απότομα και όχι σταδιακά υπό συνθήκες lasing, όσο αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας.



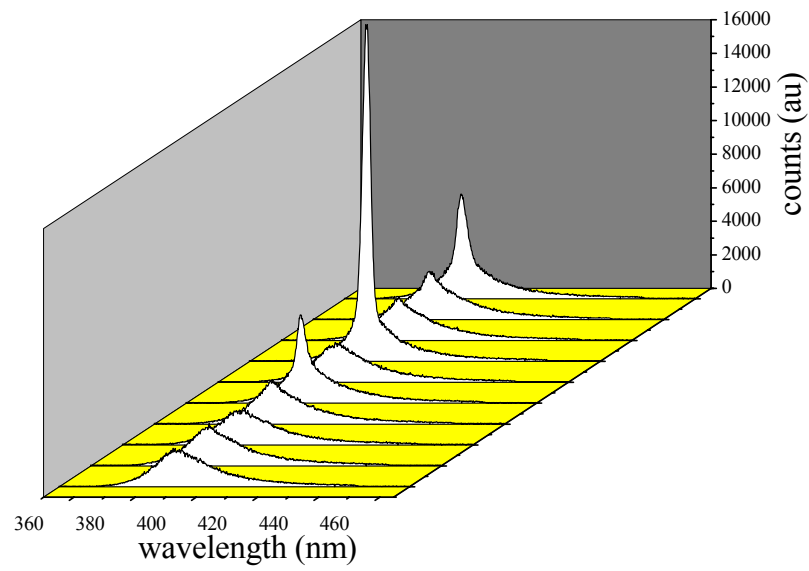
Σχήμα 5.3.4

Σειρά δέκα διαδοχικών παλμών σε δείγμα $R6G/TiO_2/pmma$. Η ενέργεια του παλμού είναι $2.7mJ$, η διατομή της δέσμης, $9.4mm^2$ και η πυκνότητα ενέργειας είναι $29mJ/cm^2$.



Σχήμα 5.3.5

Σειρά φασματικής εκπομπής δέκα διαδοχικών παλμών σε δείγμα 30vol.% ZnO(mercato)/epoxy. Ενέργεια παλμού 17mJ, επιφάνεια δέσμης 1.1mm² και πυκνότητα ενέργειας 15447mJ/cm².

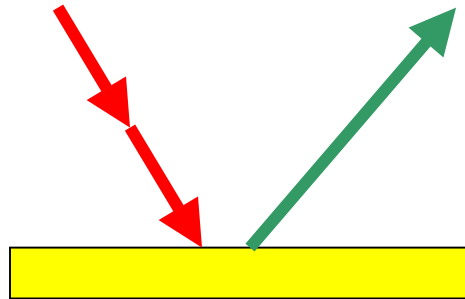


Σχήμα 5.3.6

Σειρά φασματικής εκπομπής δέκα διαδοχικών παλμών σε δείγμα 30vol% ZnO(mercaptop)/epoxy. Ενέργεια παλμού 10.2mJ, επιφάνεια δέσμης 2.3mm² και πυκνότητα ενέργειας 444mJ/cm².

5.4. Γένεση δεύτερης αρμονικής για το χαρακτηρισμό της επιφανειακής ομοιογένειας.

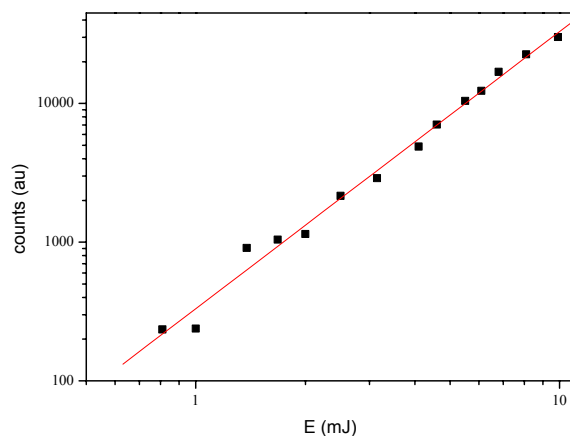
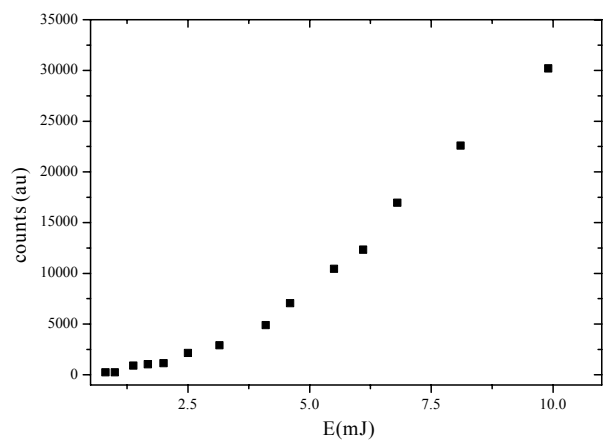
Παρατηρήθηκε το συμπληρωματικό φαινόμενο από την επιφάνεια των δειγμάτων που περιείχαν ZnO, της γένεσης δεύτερης αρμονικής, κατά την ακτινοβολή με την πρώτη αρμονική του Nd:YAG στα 1064nm. Η δεύτερη αρμονική είναι το φαινόμενο της απορρόφησης δύο φωτονίων μικρότερης ενέργειας από αυτήν που μπορεί να απορροφήσει μια επιφάνεια και η εκπομπή ενός φωτονίου διπλάσιας ενέργειας, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.4.1. Ο διφωτονικός χαρακτήρας του φαινομένου συνεπάγεται τη μη γραμμική εξάρτηση της έντασης του σήματος της δεύτερης αρμονικής από την ένταση της πηγής ακτινοβολήσης. Ισχύει η σχέση : $I_{2\omega} = k I_{\omega}^2$.



Σχήμα 5.4.1

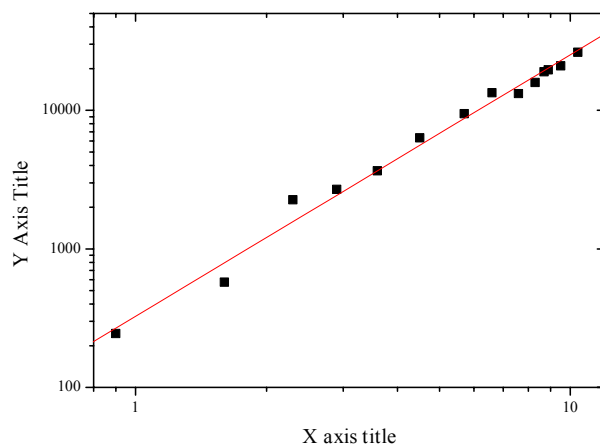
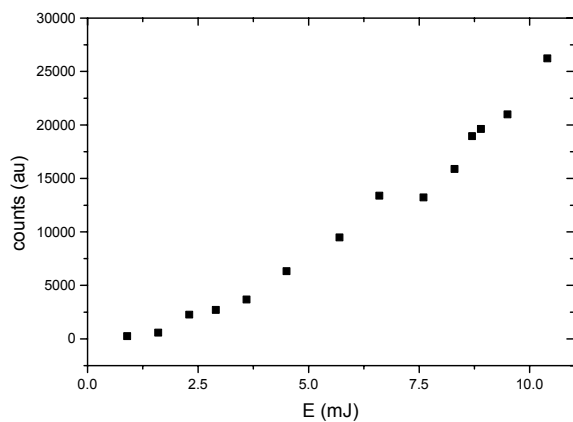
Απορρόφηση δύο φωτονίων με μήκος κύματος 1064nm και εκπομπή ενός φωτονίου με μήκος κύματος 532nm .

Η παραγωγή δεύτερης αρμονικής είναι φαινόμενο που συναντάται σε μη κεντροσυμμετρικά υλικά, και έχει μεγάλη ευαισθησία στην τιμή της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώνει την παραδοχή μας για σταθερή τιμή της έντασης ακτινοβολίας από το λέιζερ σε διαδοχικούς παλμούς. Επίσης η δεύτερη αρμονική επιβεβαιώνει ότι το δείγμα ZnO/epoxy, συμπεριφέρεται ομοίμορφα σε ακτινοβολή με διαφορετικό μήκος κύματος, γεγονός που μας κάνει να πιστεύουμε ότι η παρατηρούμενη αστάθεια στο φάσμα φθορισμού σχετίζεται με το φαινόμενο του random lasing αυτό καθαυτό. Παρακάτω παραθέτονται τα πειραματικά αποτελέσματα της γένεσης δεύτερης αρμονικής για μια σειρά δειγμάτων ZnO.



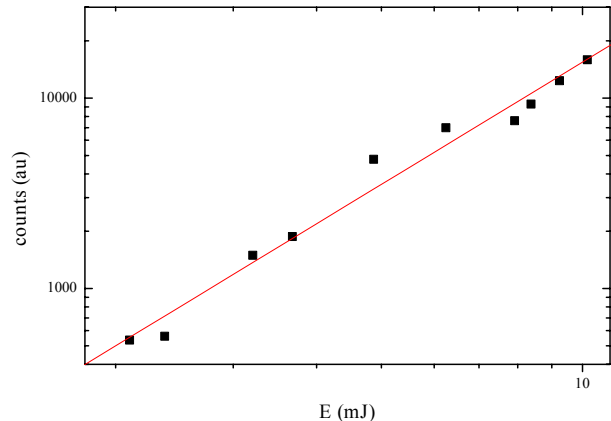
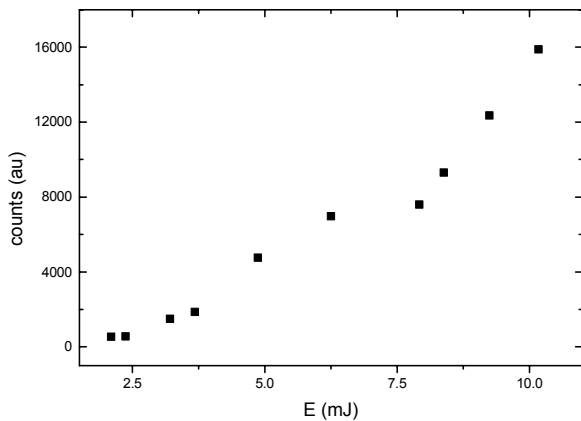
Σχήμα 5.4.2

Γένεση δεύτερης αρμονικής από δείγμα 30vol.% ZnO(glycidoxy)/epoxy. Η κλίση του λογαριθμικού διαγράμματος είναι 1.99.



Σχήμα 5.4.3

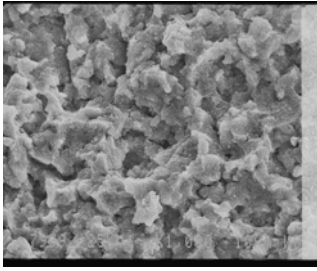
Γένεση δεύτερης αρμονικής από δείγμα 30vol.% ZnO(pristine)/epoxy. Η κλίση του λογαριθμικού διαγράμματος είναι 1.89.



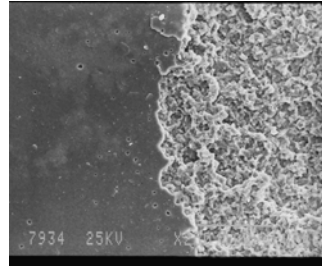
Σχήμα 5.4.4

Γένεση δεύτερης αρμονικής από δείγμα 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy. Η κλίση του λογαριθμικού διαγράμματος είναι 2.13.

Τέλος είναι ενδιαφέρον να κοιτάξουμε με ηλεκτρονική μικροσκοπία τη μεταβολή της επιφάνειας από την ακτινοβολή με την πρώτη αρμονική. Επειδή το υλικό μας δεν απορροφά στο συγκεκριμένο μήκος κύματος το μήκος διείσδυσης είναι μεγάλο. Στο σχήμα 5.4.5, στο α είναι η μεγέθυνση από το εσωτερικό του σημείου που έχει δώσει τη δεύτερη αρμονική και παρατηρούμε ότι η επιφάνεια τροποποιείται έντονα. Στο β παρουσιάζουμε τη διεπιφάνεια ανάμεσα σε σημείο που έχει υποστεί ακτινοβολή και σε αχτύπητη επιφάνεια. Παρατηρούμε ότι η επιφάνεια έχει υποστεί θερμικό σόκ και το υλικό σπάει, αλλά δεν υπάρχουν ορατές ενδείξεις για λιώσιμο του υλικού.



α

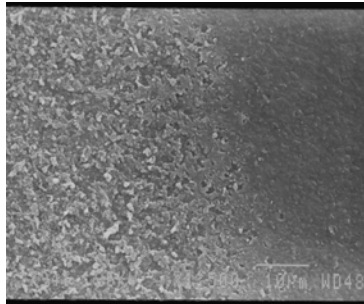


β

Σχήμα 5.4.5

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σε δείγμα 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, που ακτινοβολείται με την πρώτη αρμονική του Nd:YAG. Το α είναι μεγένθυση κατά 1000 φορές από το εσωτερικό της χτυπημένης επιφάνειας. Το β είναι η μεγένθυση κατά 250 φορές της διεπιφάνειας.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται για αντιπαράθεση με τα παραπάνω, σε μεγένθυση, η διεπιφάνεια με ακτινοβόληση του ίδιου δείγματος με την τρίτη αρμονική του Nd:YAG. Παρατηρείται αλλοίωση της χτυπημένης επιφάνειας, αλλά όχι σπάσιμο του υλικού, παρά μόνον η κατά στρώματα απομάκρυνσή του.



Σχήμα 5.4.6

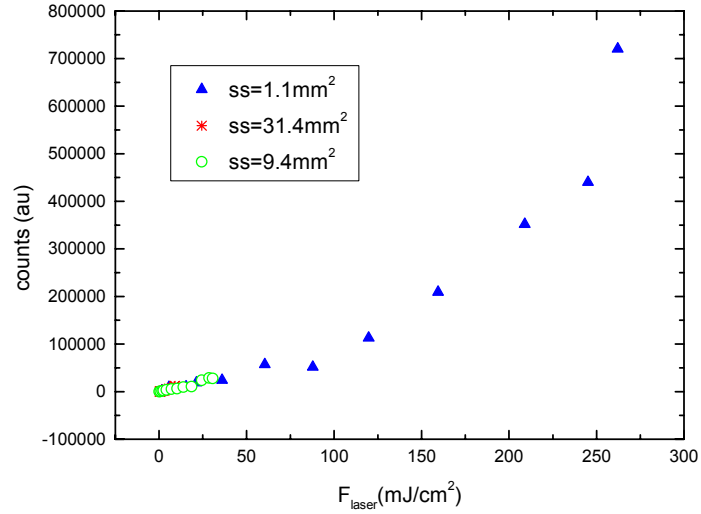
Μεγένθυση διεπιφάνειας κατά 1500 φορές σε δείγμα 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, με $\lambda=355nm$

5.5. Δράση λέιζερ σε συστήματα διαφορετικής συγκέντρωσης.

Μετά την πειραματική μελέτη της συμπεριφοράς δράσης λέιζερ από τα συστήματα που συζητήθηκαν πιο πάνω, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το 30vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, μας φάνηκε συγκριτικά με τα άλλα τρία συστήματα που περιείχαν επιφανειακή χημική τροποποίηση με σιλάνιο glycidoxy, epoxy αλλά και χωρίς τροποποίηση, πιο κατάλληλο για την ανάδειξη του φαινομένου της φασματικής όξυνσης. Αυτό που το διαφοροποιούσε από τα άλλα ήταν η σχετική του σταθερότητα στο φάσμα φθορισμού. Μετά από κάτι τέτοιο κρίναμε σκόπιμο να φτιάξουμε δείγματα με πολύ μεγαλύτερη όπως και πολύ μικρότερη συγκέντρωση ZnO(mercapto), μέσα σε μήτρα πολυμερούς (epoxy), της τάξης των 10% και 70%. Με τη χρήση της τρίτης αρμονικής του Nd :YAG ακτινοβολούμε τα δείγματα και συλλέγουμε με την ίδια διαδικασία τα φάσματα φθορισμού τους. Επιβεβαιώνουμε πειραματικά ότι η δράση λέιζερ εμφανίζεται και στα δύο συστήματα διαφορετικής συγκέντρωσης ZnO(mercapto). Προκειμένου να κινηθούμε σε σχετικά εκτεταμένη γκάμα πυκνοτήτων ενέργειας, μεταβάλλουμε την επιφάνεια της δέσμης που ακτινοβολεί το δείγμα μας. Τα σχήματα 5.5.1 και 5.5.2, αναπαριστούν τη συμπεριφορά gain στο 10vol% ZnO(mercapto)/epoxy, σε τρεις διαφορετικές περιοχές πυκνοτήτων ενέργειας. Στα σχήματα 5.5.3 και 5.5.4 αναπαριστούμε το FWHM στις τρεις διαφορετικές περιοχές πυκνοτήτων ενέργειας. Είναι εμφανές ότι το FWHM μειώνεται δραστικά σε διαφορετικές τιμές της πυκνότητας της προσπίπτουσας ενέργειας για κάθε διατομή δέσμης, ενώ για πολύ μεγάλη διατομή δέσμης, το FWHM δεν φθάνει στην κατώτατη τιμή. Κάτι τέτοιο εξηγείται και εδώ με ανάλογα επιχειρήματα που χρησιμοποιήθηκαν σχετικά με τον όγκο άντλησης σε προηγούμενο κεφάλαιο. Σε ενδιάμεσες πυκνότητες ενέργειας το φαινόμενο του φασματικού στενέματος αρχίζει να ενεργοποιείται ενώ σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας είναι πραγματικά ξεκάθαρο.

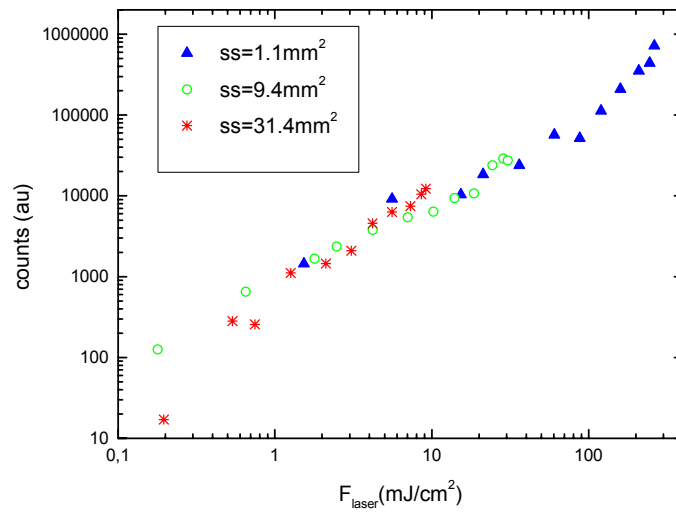
Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα και για το 70vol% ZnO(mercapto)/epoxy, όπου παρατηρείται μια συμπεριφορά gain σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας. Κάτι τέτοιο φαίνεται σχηματικά στα σχήματα 5.5.5 και 5.5.6. Αν παρατηρήσουμε ειδικά στο λογαριθμικό διάγραμμα 5.5.6, φαίνεται ότι η συμπεριφορά φθορισμού του δείγματος

είναι αρχικά γραμμική που τίνει σε κορεσμό λόγω των αποκλίσεων από το νόμο του Beer. Βέβαια στη συνέχεια παρατηρείται ξεκάθαρα η συμπεριφορά gain. Αναλόγως συμπεριφέρεται και το FWHM. Στο διάγραμμα 5.5.7 φαίνεται η σταθερότητα του FWHM σε χαμηλές και ενδιάμεσες πυκνότητες ενέργειας, ενώ στο διάγραμμα 5.5.8, φαίνεται η πτώση του FWHM σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας. Κάτι που παρατηρήσαμε από την παραπάνω μελέτη για τις συγκεντρώσεις 10% και 70%, είναι ότι το ενδιάμεσο μέγεθος δέσμης συμπεριφέρεται διαφορετικά σε κάθε συγκέντρωση. Στην περίπτωση του 10%, είδαμε ότι παρουσιάζει χαρακτηριστικά στενέματος ενώ στο 70% φαίνεται να μην παρουσιάζει.



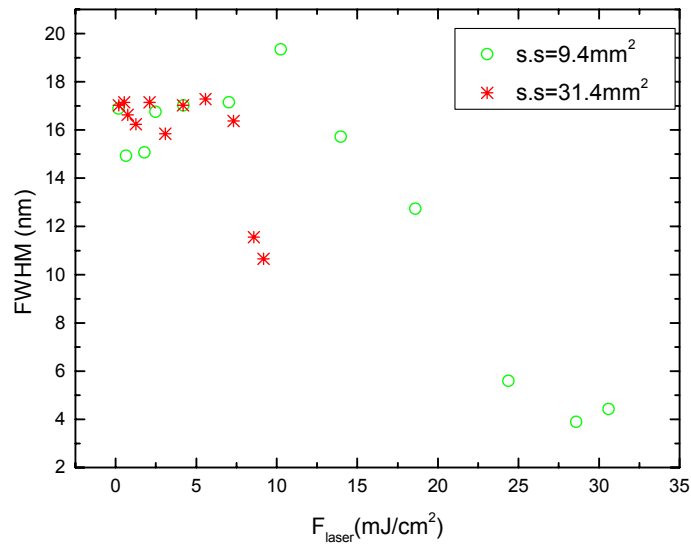
Σχήμα 5.5.1

Ανηγμένο διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς την πυκνότητα προσπίπτουσας ενέργειας για δείγμα 10vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, για διάφορες διατομές δέσμης.



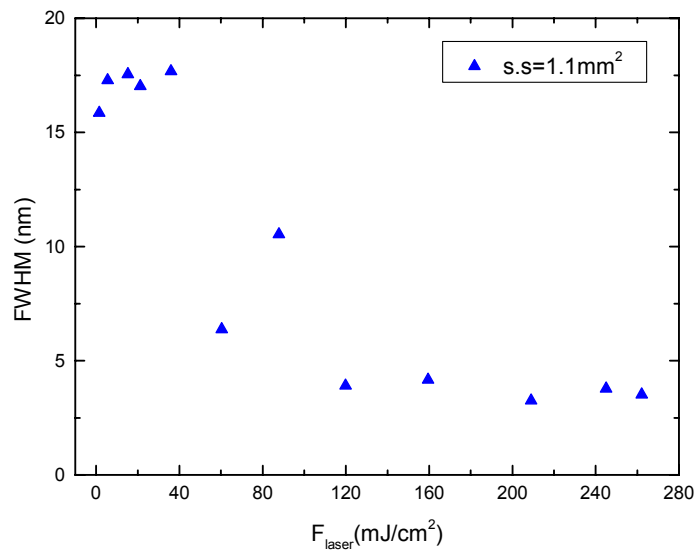
Σχήμα 5.5.2

Λογαριθμικό διάγραμμα του σχήματος 5.5.1, για δείγμα 10vol.% ZnO(mercapto)/epoxy. Απόκλιση από τη γραμμικότητα για υψηλές πυκνότητες ενέργειας.



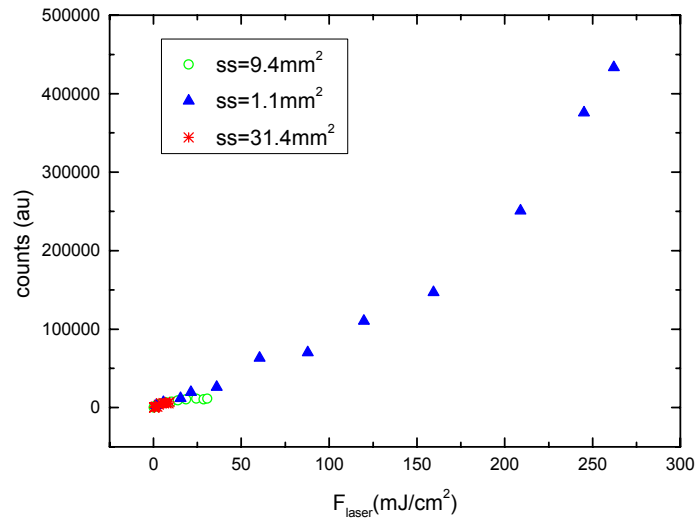
Σχήμα 5.5.3

Εξάρτηση του FWHM του φάσματος φθορισμού από την πυκνότητα της προσπίπτουσας ενέργειας στο δείγμα 10vol.% ZnO(mercpto)/epoxy, για δύο διαφορετικές τιμές της πυκνότητας ενέργειας για κάθε εστίαση.



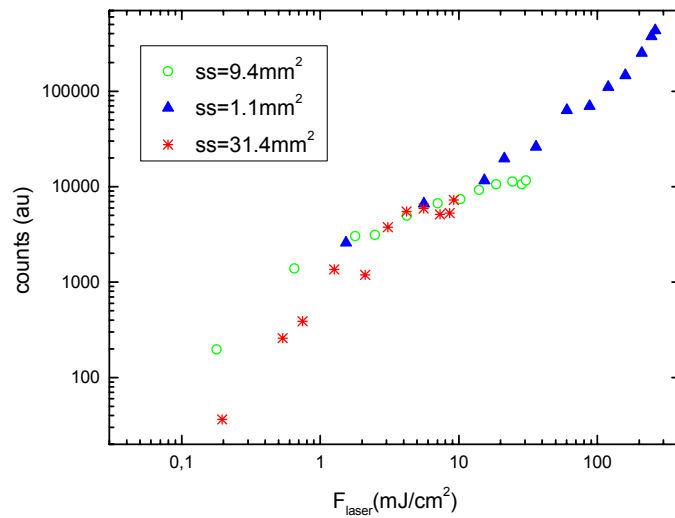
Σχήμα 5.5.4

Εξάρτηση του FWHM του φάσματος φθορισμού από την πυκνότητα της προσπίπτουσας ενέργειας σε 10vol.% ZnO(mercaptop)/epoxy, για μεγαλύτερη διατομή εστίασης 1.1mm².



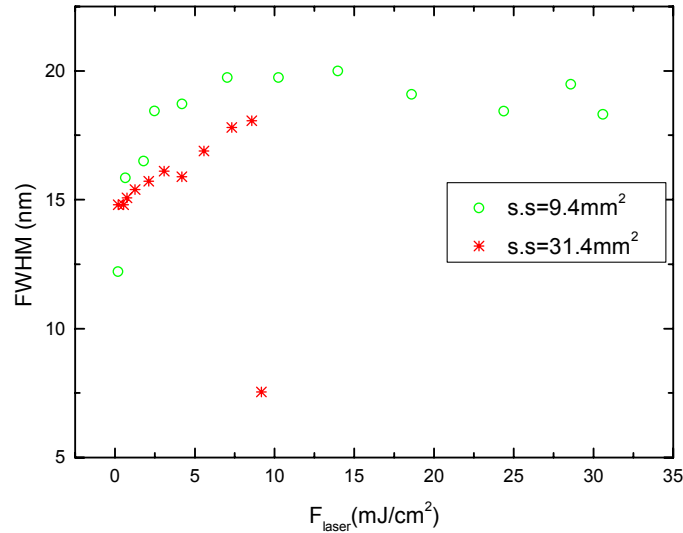
Σχήμα 5.5.6

Ανηγμένο διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς την πυκνότητα προσπίπτουσας ενέργειας για δείγμα 70vol.% ZnO(mercaptop)/epoxy, για διάφορες διατομές δέσμης.



Σχήμα 5.5.7

Λογαριθμικό
διάγραμμα του
σχήματος 5.5.6,
δείγμα 70vol.%

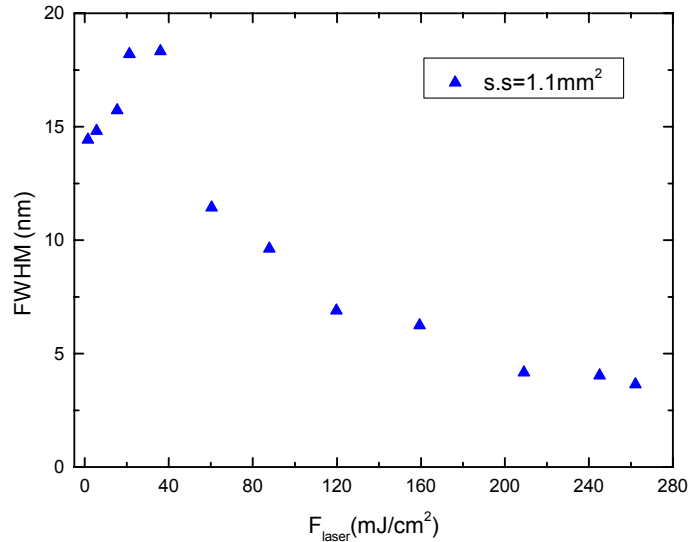


ZnO(mercapto)/epoxy. Απόκλιση από τη γραμμικότητα για υψηλές πυκνότητες ενέργειας.

Σχήμα 5.5.8

Εξάρτηση του FWHM του φάσματος φθορισμού από την πυκνότητα της προσπίπτουσας ενέργειας στο δείγμα 70vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, για δύο διαφορετικές τιμές της πυκνότητας ενέργειας για κάθε εστίαση. Για τις δύο

μεγαλύτερες επιφάνειες δέσμης δεν παρατηρείται μείωση του FWHM. Δεν επικρατούν συνθήκες που να ευνοούν το lasing.



Σχήμα 5.5.9

Εξάρτηση του FWHM του φάσματος φθορισμού από την πυκνότητα της προσπίπτουσας ενέργειας σε 10vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, για μεγαλύτερη διατομή εστίασης 1.1mm².

5.6. Φασματική ανάλυση

Προκειμένου να μελετηθούν καλύτερα όσα πειραματικά δεδομένα εκτέθηκαν παραπάνω είναι σκόπιμο να αναλύσουμε τα φάσματα φθορισμού σε όρους δύο διαφορετικών πληθυσμών, αυτών που δίνουν φασματικό στένεμα και αυτών των οποίων η εκπομπή είναι απλά ανάλογη αυτής σε χαμηλές ενέργειες. Έτσι κάθε φάσμα $I(\lambda)$ για κάποιο συγκεκριμένο δείγμα αναλύεται το κάθε φάσμα φθορισμού σαν άθροισμα δύο φασμάτων : ενός φαρδιού και σχετικά χαμηλού και ενός ψηλού και στενού. Κάτι τέτοιο φαίνεται στο σχήμα 5.6.1. Η ανάλυση αυτή έγινε με τη βοήθεια του υπολογιστή όπου εκτελέσαμε τα fits. Τα βασικά βήματα της ανάλυσης συνοψίζονται : Επιλέγουμε από το συγκεκριμένο δείγμα ένα αρκετά φαρδύ φάσμα που περιγράφει ιδανικά την περίπτωση που δεν εμφανίζεται καθόλου το φασματικό στένεμα και το αναλύουμε στον υπολογιστή σαν ένα άθροισμα δύο κατανομών Gauss και Lorentz. Ακριβώς το ίδιο κάνουμε για ένα πραγματικά στενό και ψηλό φάσμα αφού πρώτα του αφαιρεθεί το φαρδύ φάσμα που

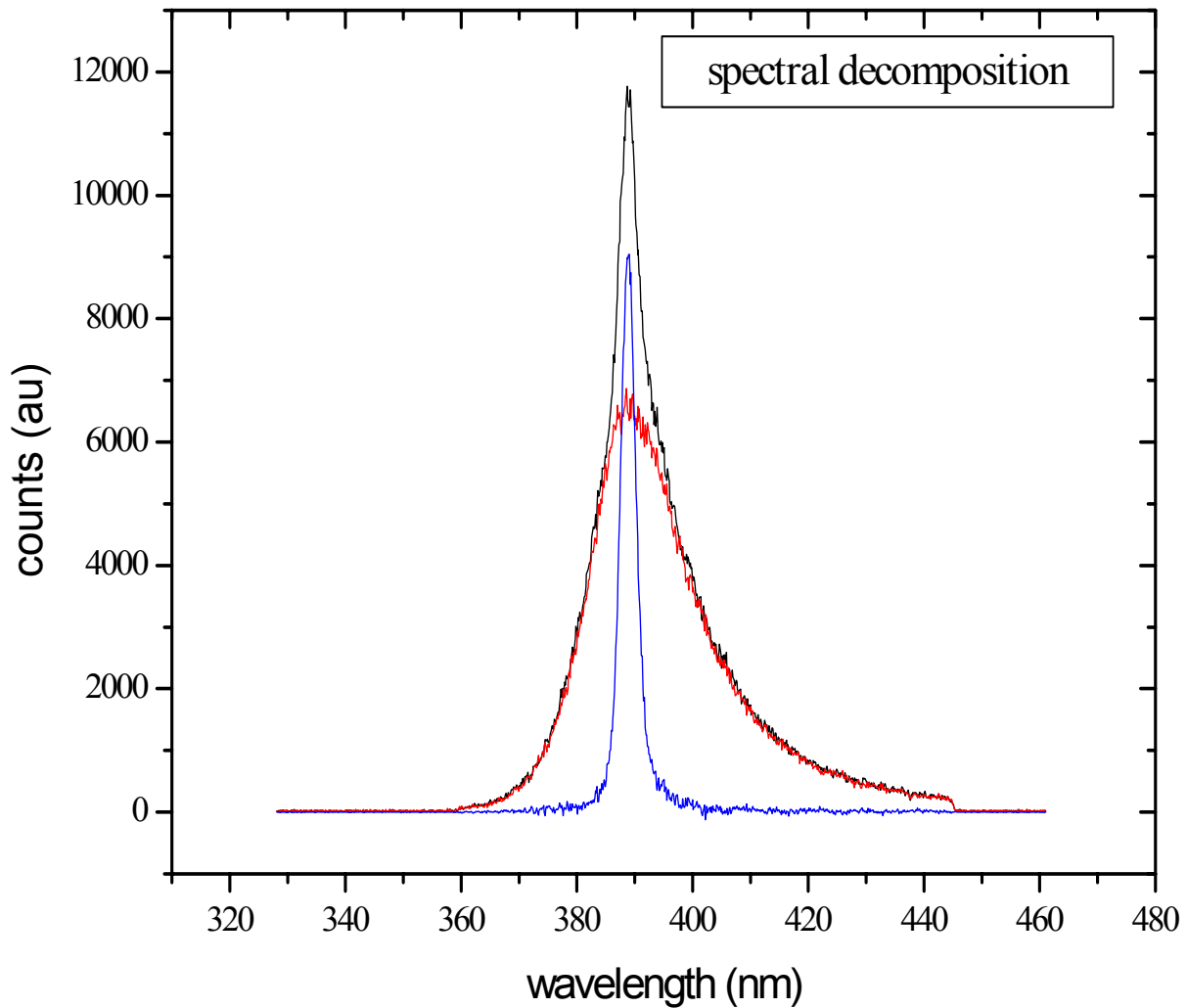
εμπεριέχει. Στη συνέχεια τα κανονικοποιούμε και προκύπτουν έτσι οι δύο βάσεις $I_1(\lambda)$ και $I_2(\lambda)$ πάνω στις οποίες θα αναλυθεί το συνολικό φάσμα. Έτσι το κάθε φάσμα είναι συνδυασμός αυτών των δύο φασμάτων αφού πολλαπλασιαστούν με κατάλληλο συντελεστή a_1 και a_2 . Δηλαδή $I(\lambda) = a_1 I_1(\lambda) + a_2 I_2(\lambda)$.

Στο σχήμα 5.6.1 η κόκκινη γραμμή αναπαριστά αυτό το κανονικοποιημένο φάσμα αφού πολλαπλασιαστεί με κατάλληλο συντελεστή που προκύπτει από την ανάλυση των δεδομένων. Η μπλέ γραμμή είναι το κανονικοποιημένο φάσμα πολλαπλασιασμένο με άλλον κατάλληλο συντελεστή. Αυτοί οι συντελεστές ουσιαστικά καθορίζουν το ποσοστό της στενής και της φαρδιάς συμπεριφοράς του δείγματος υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολήσης. Με άλλα λόγια βλέπουμε ποιο μέρος των σωματιδίων μας συμπεριφέρεται έτσι ώστε να δώσει δράση λέιζερ και ποιο μέρος παραμένει 'αδρανές' και συμπεριφέρεται χωρίς να δίδει φασματικό στένεμα.

Όλη αυτή η φασματική ανάλυση, έχει νόημα με το δεδομένο ότι έχουμε πλέον καταλήξει στο συμπέρασμα ότι η συμπεριφορά του δείγματος υπό συνθήκες ακτινοβολήσης διέπεται από δύο διαφορετικούς μηχανισμούς, φορείς των οποίων είναι οι πληθυσμοί των σωματιδίων του ενεργού μέσου. Όλη αυτή η ανάλυση στηρίζεται στην παραδοχή αλλά και υποδεικνύει ότι μπορούμε μάλλον εύλογα να συζητάμε για μέρος του υλικού μας που συμπεριφέρεται δίνοντας δράση λέιζερ και μέρος του υλικού που δεν υιοθετεί τέτοια συμπεριφορά. Οι αιτίες για κάτι τέτοιο μπορεί να είναι καθαρά στατιστικής φύσης είτε να οφείλονται στις διακυμάνσεις της ενέργειας της δέσμης του λέιζερ. Όπως γνωρίζουμε, το προφίλ της δέσμης μας δεν είναι προφίλ ψηλού καπέλου, στην καλύτερη των περιπτώσεων έχει γκαουσιανή κατανομή, με αποτέλεσμα, στα κεντρικά κομμάτια της δέσμης να πέφτει ακτινοβολία μεγαλύτερης έντασης απ' ότι στην περιφέρεια. Κάτι τέτοιο έχει σαν αποτέλεσμα τα σωματίδια που βρίσκονται στο κέντρο της επιφάνειας να δέχονται τέτοια ακτινοβολία που να δημιουργεί συνθήκες για lasing ενώ τα περιφερειακά σωματίδια να βρίσκονται κάτω από το κατώφλι. Από την άλλη τα μέγιστα αυτών των επιμέρους συμπεριφορών δίδουν πληροφορίες για το μέρος των σωματιδίων του ενεργού μέσου που συμμετέχουν στη δράση λέιζερ αλλά και για το μέρος αυτών που δε συμμετέχουν. Στα σχήματα 5.6.2 και 5.6.3 φαίνεται η εξέλιξη αυτών των μεγίστων με την πυκνότητα ενέργειας σε μια συγκεκριμένη επιφάνεια δέσμης 1.1mm^2 . Αυτά τα δύο διαγράμματα αντικατοπτρίζουν την εξέλιξη των πληθυσμών που

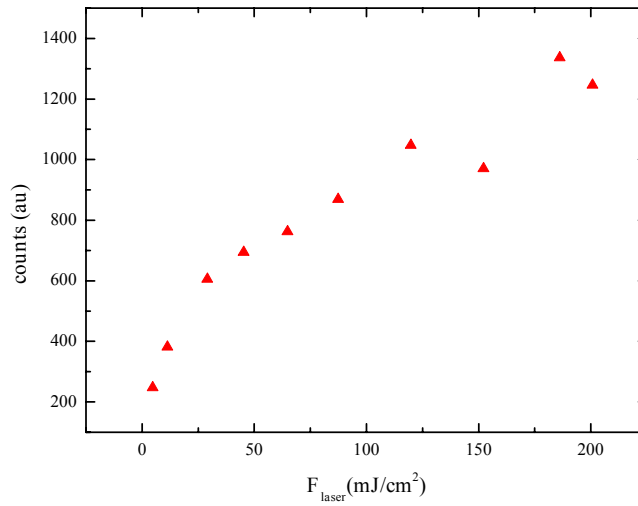
εμπλέκονται και στις δύο συμπεριφορές. Στο σχήμα 5.6.2, παρατηρείται μια τάση κορεσμού για τα σωματίδια που βρίσκονται κάτω από το κατώφλι, συμπεριφορά αναμενόμενη για μεγάλες πυκνότητες ενέργειας που εξηγείται από την απόκλιση από το νόμο του Beer. Ακριβώς κάτω από τις ίδιες συνθήκες παρατηρείται απότομη αύξηση του μεγίστου της συμπεριφοράς που περιγράφει τη φασματική όξυνση. Αυτό δείχνει ότι από μια ορισμένη τιμή πυκνότητας ενέργειας και πάνω ένα πολύ σημαντικό μέρος των σωματιδίων του ενεργού μέσου συμμετέχει στη δράση λέιζερ.

Πέρα από το 30vol.% ZnO(epoxy)/epoxy, κάνουμε κάτι ανάλογο και για τα δείγματα μικρότερης και υψηλότερης συγκέντρωσης ενεργού μέσου. Για το 10vol.% ZnO(mercapto)/epoxy, τα σχήματα 5.6.4 και 5.6.5 περιγράφουν ουσιαστικά την εξέλιξη των πληθυσμών που συμμετέχουν στις δύο συμπεριφορές. Παρατηρούμε ότι για μικρές τιμές πυκνότητας ενέργειας, ουσιαστικά η μόνη συμπεριφορά που υιοθετείται από όλα τα σωματίδια εκφράζεται από τη φαρδιά συμπεριφορά, ενώ σε πραγματικά μεγάλες τιμές πυκνότητας ενέργειας, βλέπουμε ότι το μέγιστο της στενής φασματικής συμπεριφοράς ανεβαίνει απότομα σε τιμές μέχρι και δέκα φορές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές για τη φαρδιά συμπεριφορά. Σε ακριβώς ανάλογα συμπεράσματα καταλήγουμε και για το δείγμα 70vol.% ZnO(mercapto)/epoxy. Η εξέλιξη των δύο εντάσεων στενής και φαρδιάς συμπεριφοράς φαίνεται στα σχήματα 5.6.6 και 5.6.7.



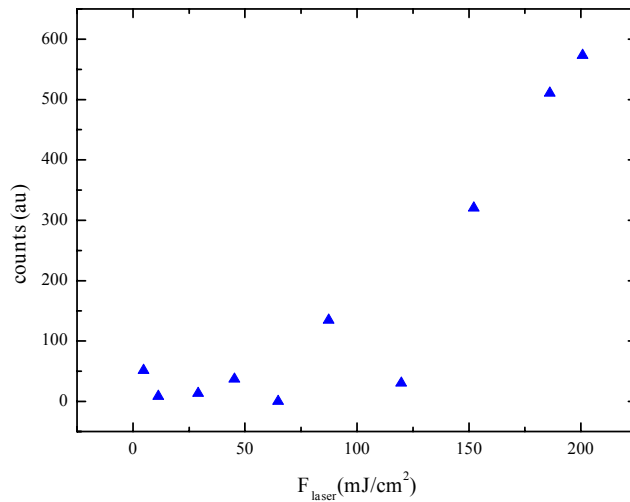
Σχήμα 5.6.1

Φασματική ανάλυση για φάσμα φθορισμού δείγματος 30vol.% ZnO(epoxy)/ epoxy, για προσπίπτουσα ενέργεια 2.2mJ και επιφάνεια δέσμης 9.4mm^2 ($F_{\text{laser}}=23\text{mJ}/\text{cm}^2$). Η μαύρη γραμμή είναι το μετρούμενο φάσμα, η μπλέ γραμμή αναπαριστά τη συμπεριφορά των σωματιδίων που δίδουν δράση λέιζερ ενώ η έντασή της δίδει μια εικόνα για το ποσοστό των σωματιδίων που συμμετέχουν σ' αυτή τη συμπεριφορά. Η κόκκινη γραμμή αναπαριστά τον πληθυσμό που δε δίδει δράση λέιζερ.



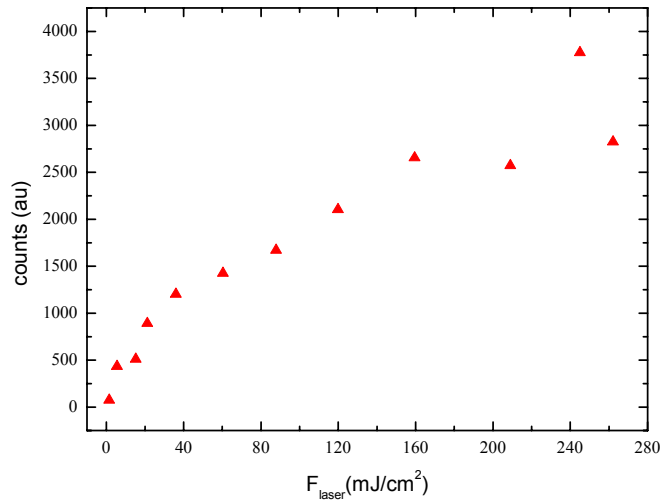
Σχήμα 5.6.2

Εξάρτηση της έντασης της φαρδιάς κορυφής από τη πυκνότητα ενέργειας για δείγμα 30vol.% ZnO(epoxy)/epoxy με διατομή δέσμης 1.1mm². Παρατηρείται τάση κορεσμού όσο αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας.



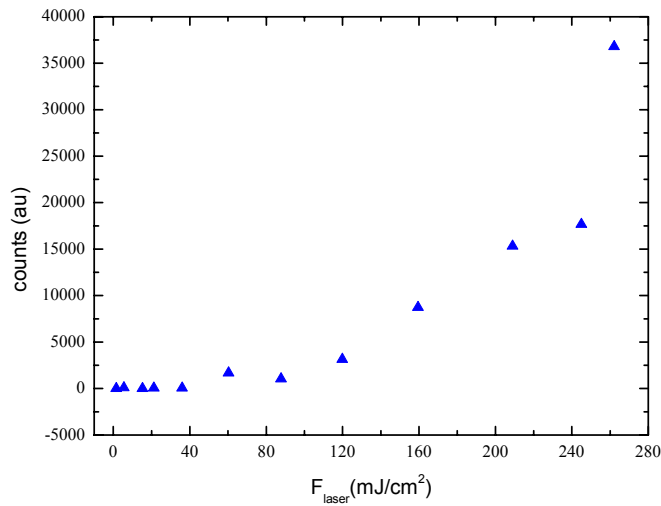
Σχήμα 5.6.3

Εξάρτηση της έντασης της στενής κορυφής από την πυκνότητα ενέργειας για δείγμα 30vol.% ZnO(epoxy)/epoxy σε διατομή δέσμης 1.1mm². Παρατηρείται gain για αύξηση της πυκνότητας ενέργειας.



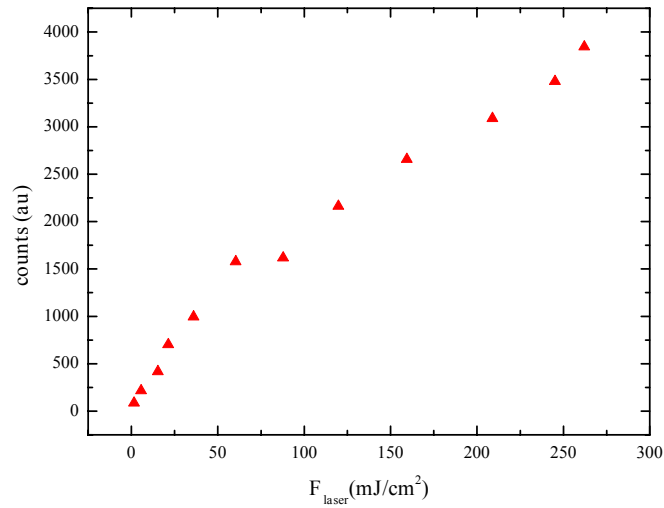
Σχήμα 5.6.4

Εξάρτηση της έντασης της φαρδιάς κορυφής από τη πυκνότητα ενέργειας για δείγμα 10vol.% ZnO(epoxy)/epoxy με διατομή δέσμης 1.1mm². Παρατηρείται τάση κορεσμού όσο αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας.



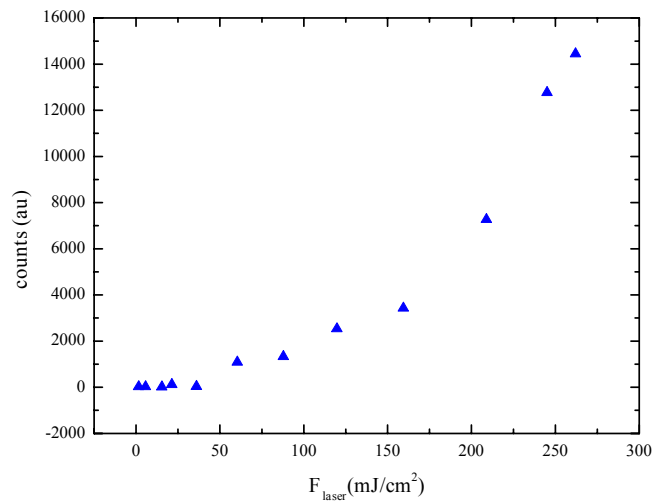
Σχήμα 5.6.5

Εξάρτηση της έντασης της στενής κορυφής από την πυκνότητα ενέργειας για δείγμα 10vol.% ZnO(epoxy)/epoxy σε διατομή δέσμης 1.1mm². Παρατηρείται gain για αύξηση της πυκνότητας ενέργειας.



Σχήμα 5.6.6

Εξάρτηση της έντασης της φαρδιάς κορυφής από τη πυκνότητα ενέργειας για δείγμα 70vol.% ZnO(epoxy)/epoxy με διατομή δέσμης 1.1mm². Παρατηρείται τάση κορεσμού όσο αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας



Σχήμα 5.6.7

Εξάρτηση της έντασης της στενής κορυφής από την πυκνότητα ενέργειας για δείγμα 70vol.% ZnO(epoxy)/epoxy σε διατομή δέσμης 1.1mm². Παρατηρείται gain για αύξηση της πυκνότητας ενέργειας

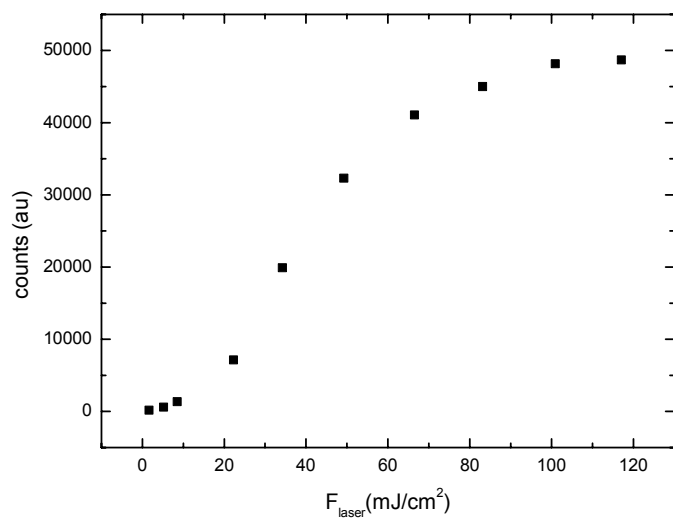
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΛΕΤΗ RANDOM LASER ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ/TiO₂/PMMA

6.1. Κουμαρίνη 153/σκεδαστές TiO₂/PMMA

Ένα άλλο είδος συστημάτων που μελετάμε αποτελείται από οργανικές χρωστικές σε συνδυασμό με σκεδαστές TiO₂. Το πρώτο είδος χρωστικής που χρησιμοποιούμε αποτελείται από κουμαρίνη 153. Όπως έχει παρατηρηθεί για άλλες χρωστικές, έτσι και για την κουμαρίνη επιβεβαιώνεται εντυπωσιακή φασματική όξυνση με ταυτόχρονη αύξηση της έντασης φθορισμού κατά την ακτινοβολήση του δείγματος με μήκος κύματος εκπομπής 355nm. Έγιναν προκαταρκτικές μετρήσεις σε δείγματα που δεν περιείχαν σκεδαστή αλλά δεν καταγράφηκε φασματικό στένεμα, παρά μόνον αύξηση του σήματος φθορισμού, γεγονός αναμενόμενο για τις οργανικές χρωστικές [36,37].

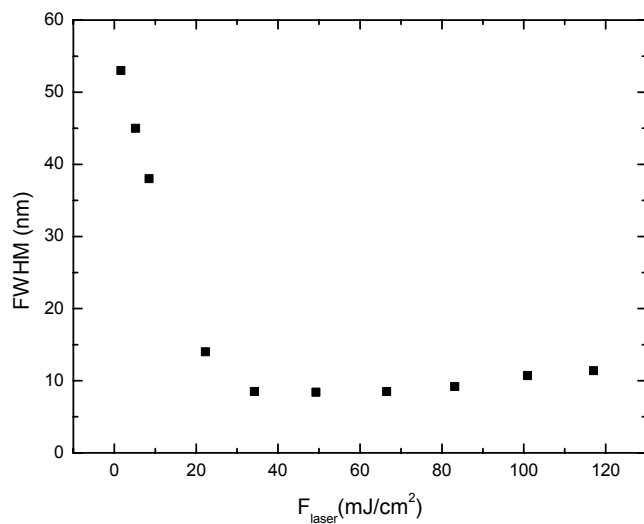
Ακτινοβολήσαμε τα δείγματα κουμαρίνης/σκεδαστή, με δύο διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης πάνω στο δείγμα, 2.2mm² και 0.1mm². Για τη μεγαλύτερη επιφάνεια φαίνονται στα σχήματα 6.1.1 και 6.1.2 η αύξηση της έντασης φθορισμού με την ενέργεια και η αντίστοιχη πτώση του FWHM. Η καμπύλη του σχήματος 6.1.1 μοιάζει με σιγμοειδή καμπύλη. Επικρατεί ένα είδος γραμμικότητας σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας μέχρι το τρίτο σημείο και έπειτα η τιμή της έντασης εκτοξεύεται ομαλά αλλά με ταχύ ρυθμό σε μεγάλες τιμές έντασης σήματος όπου παρατηρείται το gain. Στη συνέχεια παρουσιάζεται κορεσμός για μεγάλες πυκνότητες ενέργειας. Αυτή η συμπεριφορά κορεσμού οφείλεται στο πολύ μεγάλο ποσό ακτινοβολίας με το οποίο διεγείρουμε τα σωματίδια του ενεργού μέσου. Σε τέτοιες υψηλές πυκνότητες ενέργειας μια οργανική χρωστική που χαρακτηρίζεται για την καλή της κβαντική απόδοση φθορισμού, είναι εύκολο να κορεστεί αφού μπορούν πολύ εύκολα να διεγερθούν όλα τα σωματίδια του ενεργού μέσου τα οποία φυσικά είναι πεπερασμένα. Σ' ότι αφορά το FWHM όπως παρατηρούμε στο σχήμα 6.1.2, μειώνεται σταδιακά εντός μιας σχετικά περιορισμένης περιοχής χαμηλών πυκνοτήτων ενέργειας και σταθεροποιείται στη συνέχεια, προσεγγίζοντας τιμές κατά πέντε φορές μικρότερες από τις αρχικές.

Αν μειώσουμε το μέγεθος της δέσμης επιτυγχάνοντας μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας παίρνουμε τα σχήματα 6.1.3 και 6.1.4. Παρατηρούμε ότι και εδώ υπάρχει περιοχή gain. Επίσης το φαινόμενο του κορεσμού δεν είναι τόσο έντονο, υπάρχουν μόνο ενδείξεις για τέτοια τάση κορεσμού από τα δύο τελευταία σημεία. Επίσης το FWHM ακολουθεί μια παρόμοια συμπεριφορά και φαίνεται να μειώνεται πιο απότομα απ' ότι πριν. Η συμπεριφορά κατωφλίου είναι ξεκάθαρη, με τη διαφορά ότι στη μικρότερη επιφάνεια δέσμης, εμφανίζεται σε μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας. Αυτό παρατηρήθηκε αρχικά από τους Cao και Legendijk [34,35], σε συστήματα χρωστικής. Μια τέτοια συμπεριφορά αποδίδεται στο γεγονός ότι ο όγκος άντλησης είναι πλέον μικρότερος και άρα λιγότερα σωματίδια βρίσκονται στον όγκο άντλησης και επομένως η συνεισφορά τους στη διαδικασία gain δεν είναι αποτελεσματική και απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια άντλησης για την παρατήρηση του φαινομένου, απ' ότι στην περίπτωση που η επιφάνεια ακτινοβολήσης είναι μεγαλύτερη.



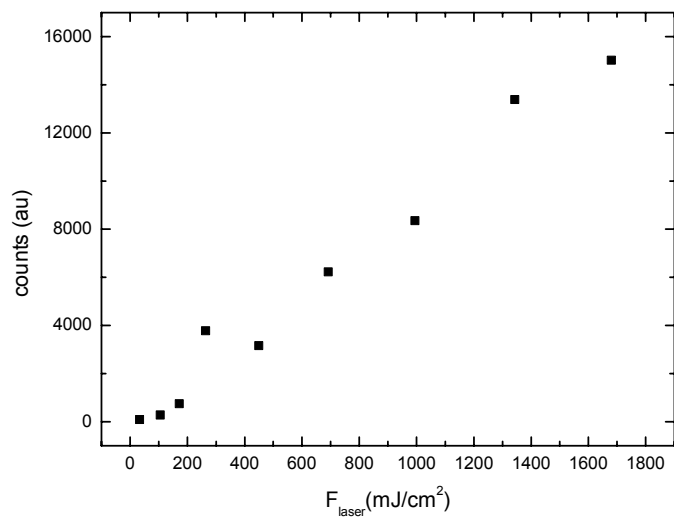
Σχήμα 6.1.1

Ένταση φθορισμού κουμαρίνης 153/TiO₂/PMMA συναρτήσσει της πυκνότητας ενέργειας με επιφάνεια δέσμης ακτινοβολήσης 2.2mm² και πιστοποίηση δράσης λείζερ.



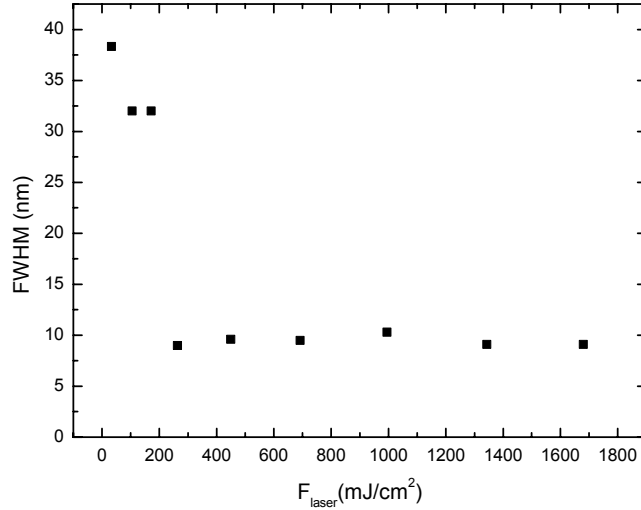
Σχήμα 6.1.2

Εξάρτηση του FWHM από την πυκνότητα ενέργειας σε δείγμα κουμαρίνης 153/TiO₂ /PMMA για επιφάνεια δέσμης ακτινοβολήσης 2.2mm².



Σχήμα 6.1.3

Ένταση φθορισμού κουμαρίνης 153/TiO₂ /PMMA συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας με επιφάνεια δέσμης ακτινοβολήσης 0.13mm² και πιστοποίηση δράσης λέιζερ.



Σχήμα 6.1.4

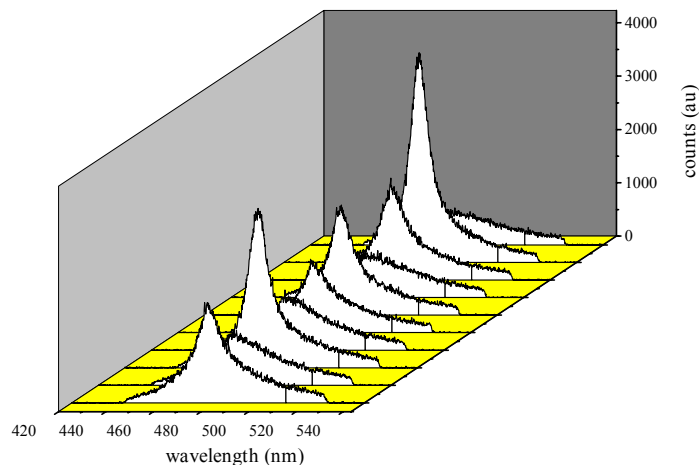
Εξάρτηση του FWHM από την πυκνότητα ενέργειας σε δείγμα κουμαρίνης 153/TiO₂ /PMMA για επιφάνεια δέσμης ακτινοβολήσης 0.13mm².

6.2. Αστάθεια

Ένα ανάλογο φαινόμενο αστάθειας όπως στα δείγματα με ZnO, παρατηρήθηκε και στα δείγματα που περιείχαν χρωστική κουμαρίνη. Σε διαδοχικές σειρές των δέκα παλμών που ακτινοβολούν το ίδιο σημείο, το καταγραφόμενο φάσμα παρουσίαζε επίσης μεγάλες διακυμάνσεις. Παρουσιάζονται παρακάτω στα σχήματα 6.2.1 και 6.2.2 τέτοιες διακυμάνσεις. Όπως παρατηρούμε δεν υπάρχει μια καθορισμένη αλληλουχία της έντασης των παλμών. Δεν μπορούμε να πούμε δηλαδή ότι το σήμα είναι αρχικά ισχυρό και ότι μετά εξασθενεί λόγω τροποποίησης της επιφάνειας, ούτε όμως μπορούμε και να εξηγήσουμε γιατί ξαφνικά αποφασίζει να δώσει ισχυρή δράση λέιζερ σε επόμενους παλμούς ενώ σε προηγούμενους δεν έδινε.

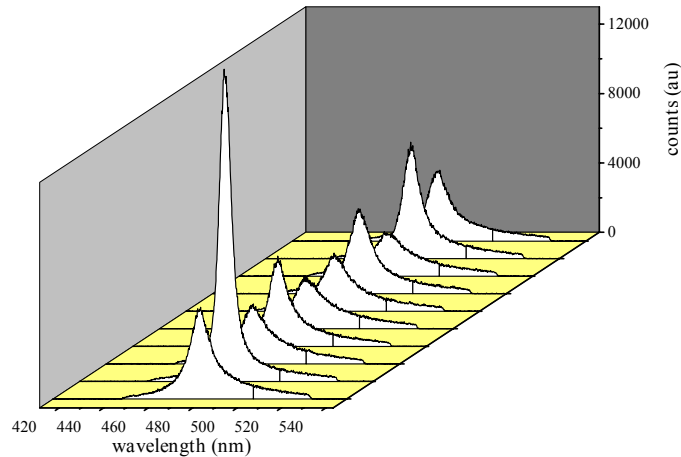
Αν παρατηρήσουμε τον τρόπο με τον οποίο στενεύει το φάσμα φθορισμού της κουμαρίνης στα προηγούμενα σχήματα 6.1.2 και 6.1.4 φαίνεται ότι ο τρόπος που στενεύει είναι αρκετά σταδιακός και δεν μπορούμε να διακρίνουμε δύο διαφορετικά φάσματα όπως στα δείγματα με το ZnO. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το FWHM να

μειώνεται σταδιακά όσο αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας. Έτσι υποψιαζόμαστε ότι ο μηχανισμός που υποκινεί το lasing ίσως να είναι διαφορετικός ανάμεσα στα δείγματα που περιέχουν ZnO και κουμαρίνη. Κάτι τέτοιο μάλλον οφείλεται στο διαφορετικό μηχανισμό απορρόφησης και εκπομπής της ακτινοβολίας που είναι διαφορετικός για ημιαγωγούς και μόρια χρωστικής όπως έχουμε περιγράψει στη θεωρία. Επίσης αν συγκρίνουμε τα φάσματα φθορισμού για τις δύο χρωστικές κουμαρίνη και ροδαμίνη παρατηρούμε ότι η ροδαμίνη διακρίνεται για την πολύ μεγάλη της σταθερότητα στο καταγραφόμενο σήμα, αν επιστρέψουμε στο σχήμα 5.3.4. Παρ' όλο που ο μηχανισμός που απορροφούν και θα εκπέμπουν την ακτινοβολία οι δύο χρωστικές αναμένεται να είναι ο ίδιος, δεν διακρίνονται και οι δύο για τη σταθερότητά τους γεγονός που θέτει ερωτήματα γύρω από το μηχανισμό του random lasing σε συστήματα χρωστικών. Θα πρέπει να εξεταστούν και άλλες παράμετροι που εμπλέκονται στο φαινόμενο όπως ο χρόνος ζωής φθορισμού της κουμαρίνης και της ροδαμίνης. Η αστάθεια αυτή μπορεί να οφείλεται στον πιθανό μικρότερο χρόνο ζωής φθορισμού της κουμαρίνης σε σχέση με αυτόν της ροδαμίνης συγκριτικά πάντα με το χρονικό εύρος του παλμού του λέιζερ που είναι $\sim 5\text{nsec}$. Κάτι ανάλογο θα πρέπει να μας απασχολήσει φυσικά και για το χρόνο ζωής του ZnO και για τον πιθανό συσχετισμό τους με την αστάθεια.



Σχήμα 6.2.1

Σειρά δέκα διαδοχικών παλμών σε δείγμα κουμαρίνης153/TiO₂/pmma. Η ενέργεια είναι 0.3mJ, η διατομή δέσμης 1.2mm² και η πυκνότητα ενέργειας είναι 25mJ/cm².



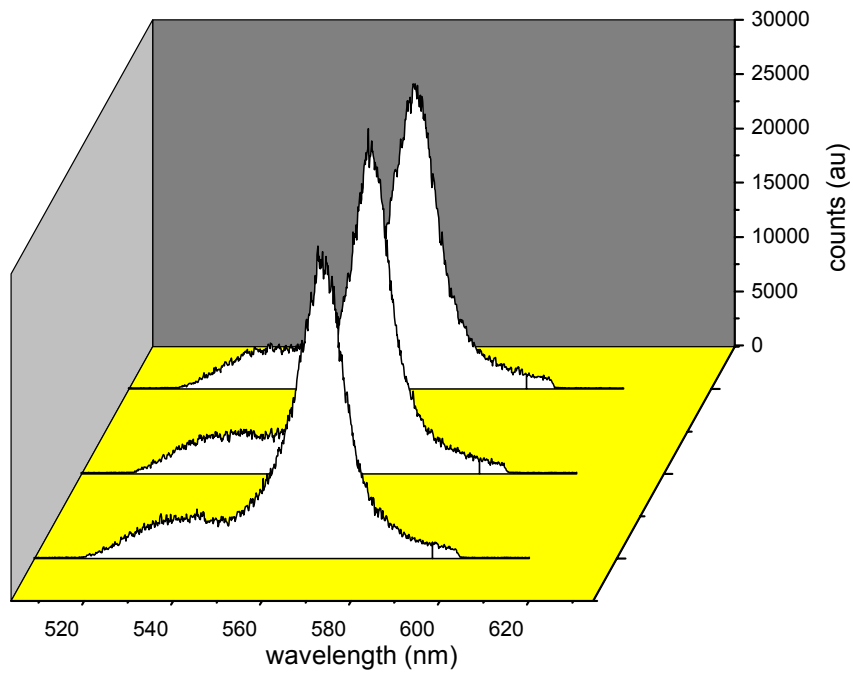
Σχήμα 6.2.2

Σειρά δέκα διαδοχικών παλμών σε δείγμα κουμαρίνης153/TiO₂/pmma. Η ενέργεια είναι 0.9mJ, η διατομή δέσμης 1.2mm² και η πυκνότητα ενέργειας είναι 75mJ/cm².

6.3. Ροδαμίνη 6G/PMMA

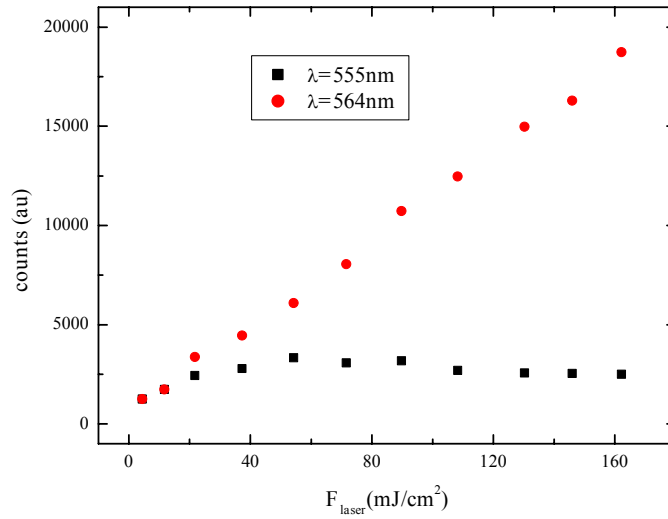
Μετά τη μελέτη και την πιστοποίηση της δράσης λέιζερ από συστήματα που περιείχαν χρωστική κουμαρίνη, διευρύνουμε τη μελέτη μας και σε συστήματα άλλων χρωστικών όπως της ροδαμίνης 6G στην οποία παρουσιάστηκε η πρώτη πειραματική απόδειξη δράσης λέιζερ υπό τη μορφή διαλύματος και με την παρουσία σκεδαστών TiO₂. Επιλέγουμε να μελετήσουμε το φαινόμενο δράσης λέιζερ σε συστήματα ροδαμίνης 6G με και χωρίς την παρουσία σκεδαστών, σε στερεά μορφή, προκειμένου να έχουμε ένα συγκριτικό μέτρο για τις μετρήσεις με την κουμαρίνη.

Αρχικά ακτινοβολούμε ένα στερεό δείγμα ροδαμίνης 6G μέσα σε μήτρα PMMA χωρίς να έχουμε προσθέσει τους σκεδαστές. Ακολουθώντας παρόμοια διαδικασία, μεταβάλλουμε την διατομή της δέσμης προκειμένου να κινηθούμε σε μια ευρεία κλίμακα πυκνοτήτων ενέργειας. Μελετάμε την εκπομπή φθορισμού για επιφάνειες δέσμης 1.7mm^2 , 18.8mm^2 και 9.4mm^2 . Δίχως την παρουσία των σκεδαστών, παρατηρείται μια διχρωματική εκπομπή στο φάσμα φθορισμού, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.3.1, που αναπαριστά ένα σέτ τριών διαδοχικών παλμών. Η εξέλιξη της κάθε κορυφής εξελίσσεται διαφορετικά με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας. Κατ' αρχήν εμφανίζεται μια πρώτη φαρδιά κορυφή που εντοπίζεται στα 555nm και καθώς αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας, ξεχωρίζει μια δεύτερη κορυφή εκπομπής στα 564nm. Ενώ η πρώτη φτάνει γρήγορα σε κορεσμό, η δεύτερη αυξάνει με την πυκνότητα ενέργειας, κατα κάποιο τρόπο γραμμικά. Παρατηρούμε ότι η εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα δε φαίνεται να επηρεάζει καθόλου το μηχανισμό που κρύβεται πίσω από την πρώτη εκπομπή στα 555nm η οποία τείνει και στις τρεις περιπτώσεις σε τιμές κορεσμού κοντά στα 400 counts (au). Τα παραπάνω συνοψίζονται στα διαγράμματα 6.3.2, 6.3.3 και 6.3.4 όπου φαίνεται η εξέλιξη των δύο κορυφών συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας για τρεις διατομές δέσμης 1.7mm^2 , 18.8mm^2 και 9.4mm^2 αντίστοιχα. Μελετώντας το ζήτημα της φασματικής όξυνσης στο παραπάνω δείγμα χωρίς σκεδαστή απομονώνουμε την εκπομπή στα 564nm και δεν παρατηρούμε αξιοσημείωτη μεταβολή του. Δηλαδή με την απουσία σκεδαστή το σύστημα φαίνεται ανενεργό για δράση λέιζερ, όπως αναμενόταν. Το σχήμα 6.3.5 πιστοποιεί κάτι τέτοιο.



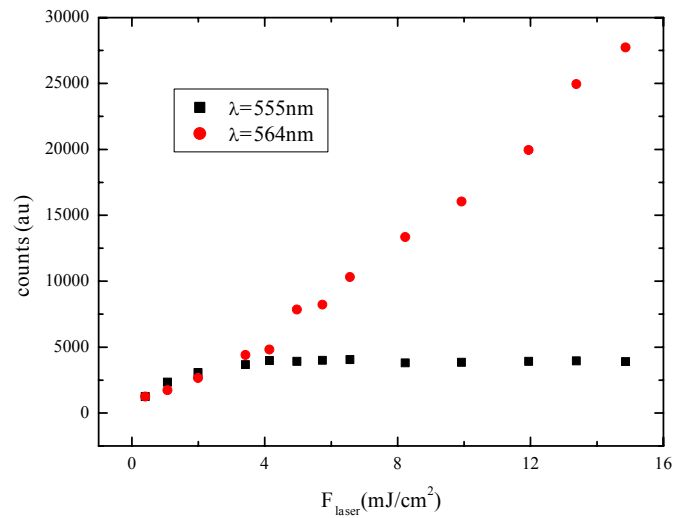
Σχήμα 6.3.1

Σειρά τριών διαδοχικών παλμών σε δείγμα R6G/PMMA χωρίς σκεδαστή. Διακρίνονται δύο διαφορετικές κορυφές φθορισμού, στα 555nm και στα 564nm. Η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης είναι 2.8mJ και η διατομή της δέσμης 18.4mm². Η πυκνότητα ενέργειας είναι 15mJ/cm².



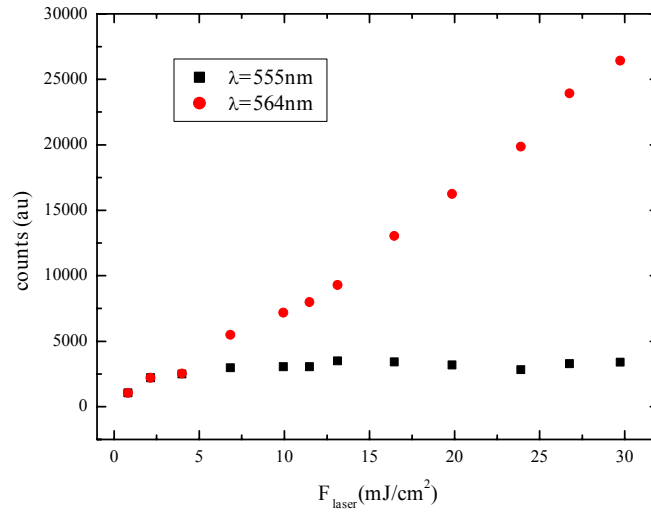
Σχήμα 6.3.2

Ένταση φθορισμού συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας, δείγματος ροδαμίνης 6G/PMMA χωρίς σκεδαστή με διατομή δέσμης 1.8mm^2 . Διακρίνονται δύο κορυφές εκπομπής. Για την κορυφή 555nm παρατηρείται κορεσμός.



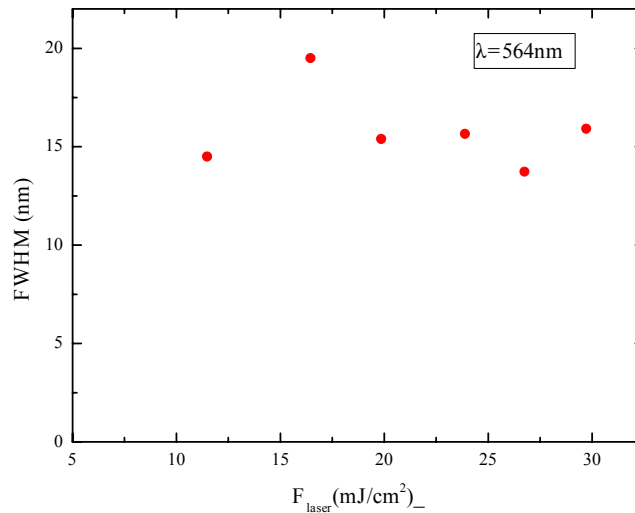
Σχήμα 6.3.3

Ένταση φθορισμού συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας, δείγματος ροδαμίνης 6G/PMMA χωρίς σκεδαστή με διατομή δέσμης 18.8mm^2 . Διακρίνονται δύο κορυφές εκπομπής. Για την κορυφή 555nm παρατηρείται κορεσμός.



Σχήμα 6.3.4

Ένταση φθορισμού συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας, δείγματος ροδαμίνης 6G/PMMA χωρίς σκεδαστή με διατομή δέσμης 9.4mm^2 . Διακρίνονται δύο κορυφές εκπομπής. Για την κορυφή 555nm παρατηρείται κορεσμός.



Σχήμα 6.3.5

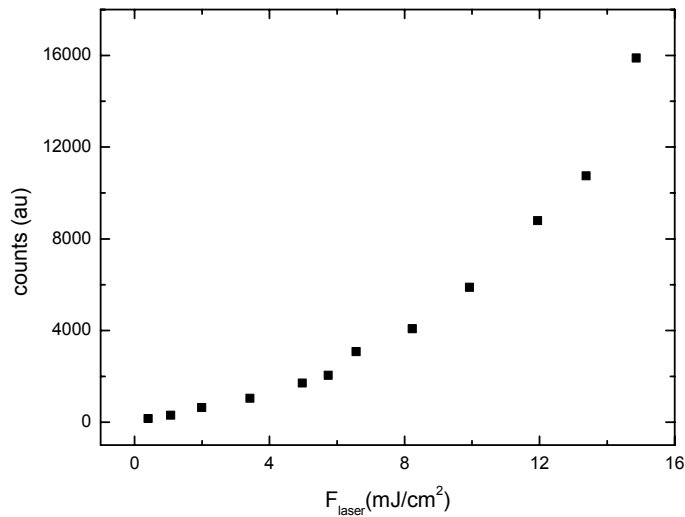
Εξέλιξη του FWHM συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας, σε σύστημα R6G/PMMA χωρίς σκεδαστή με διατομή δέσμης 9.4mm^2 . Δεν παρατηρείται φασματικό στένεμα για μήκος κύματος εκπομπής στα 564nm .

6.4. Ροδαμίνη 6G/σκεδαστές TiO_2 /PMMA.

Στη συνέχεια προσθέτουμε σκεδαστές TiO_2 μέσα στο σύστημα ροδαμίνης/PMMA και εξετάζουμε τα φασματικά χαρακτηριστικά της έντασης φθορισμού. Μεταβάλλουμε την επιφάνεια της δέσμης και μετράμε τα φάσματα για επιφάνειες 18.8mm^2 και 1.7mm^2 . Επιβεβαιώνουμε ότι στα δείγματα αυτά παρατηρείται φασματική όξυνση που συνοδεύεται από ταυτόχρονη αύξηση της έντασης φθορισμού τόσο στη μικρή όσο και στη μεγάλη επιφάνεια δέσμης, όπως φαίνεται στα σχήματα 6.4.1 έως 6.4.4. Η εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα δεν επηρεάζει τη μορφή των δύο καμπυλών. Απο κοινού παρατηρείται γραμμική αύξηση της έντασης για τα πρώτα σημεία η οποία στη συνέχεια αυξάνει απότομα. Για τη μικρή διατομή δέσμης διακρίνουμε το κατώφλι στα $22\text{mJ}/\text{cm}^2$ ενώ για τη μεγαλύτερη επιφάνεια είναι στα $5\text{mJ}/\text{cm}^2$. Όπως υποστηρίζουμε, η αυξημένη τιμή κατωφλίου για μικρή διατομή δέσμης, σχετίζεται με τον περιορισμένο όγκο άντλησης του δείγματος. Να τονιστεί ότι η ροδαμίνη διαθέτει πολύ καλή απόδοση φθορισμού και αρκούν πολύ μικρές ενέργειες για να φθορίσει δίδοντας το επιθυμητό gain.

Επίσης παρατηρούμε ότι η εκπομπή φθορισμού είναι επικεντρωμένη γύρω από ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, που είναι το ίδιο με την περίπτωση της ροδαμίνης χωρίς σκεδαστή που παρατηρήθηκε στα 564nm . Η κορυφή των 555nm δεν παρατηρείται πλέον. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 6.4.5, που δείχνει μια σειρά τριών διαδοχικών παλμών πάνω στο δείγμα, σε υψηλή πυκνότητα ενέργειας $162\text{mJ}/\text{cm}^2$. Παρ'όλ' αυτά υπάρχουν πειραματικές μελέτες που διακρίνουν διχρωματική εκπομπή από συστήματα χρωστικής/σκεδαστή/PMMA [38,39], γεγονός που παρατηρήσαμε και εμείς σε συστήματα χρωστικής/PMMA χωρίς σκεδαστή αλλά όχι σε αυτά εδώ τα συστήματα που

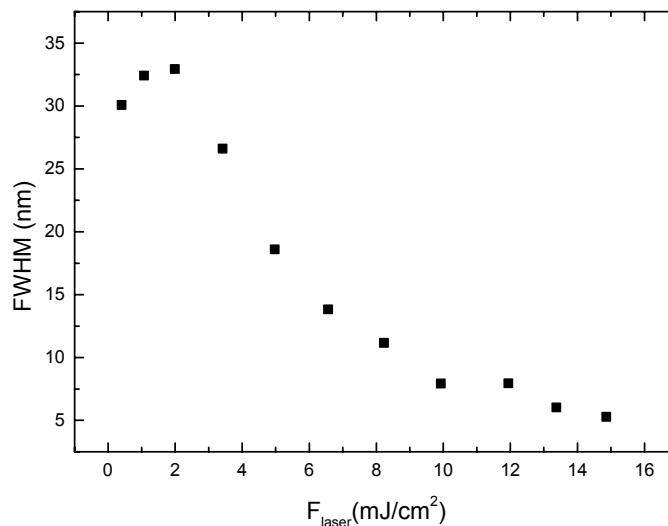
περιέχουν σκεδαστή. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι το σύστημα ροδαμίνη/σκεδαστής/PMMA σε αντίθεση με τα συστήματα κουμαρίνη/σκεδαστής/PMMA και ZnO/epoxy διακρίνεται για πολύ μεγάλη σθερότητα στο φάσμα φθορισμού. Στα σχήματα 6.4.2 και 6.4.4 περιγράφεται η δραματική μείωση του φασματικού εύρους σε διατομή δέσμης 18.8mm^2 και 1.7mm^2 αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η μείωση του FWHM και στις δύο περιπτώσεις γίνεται ομαλά και βαθμιαία.



Σχήμα 6.4.1

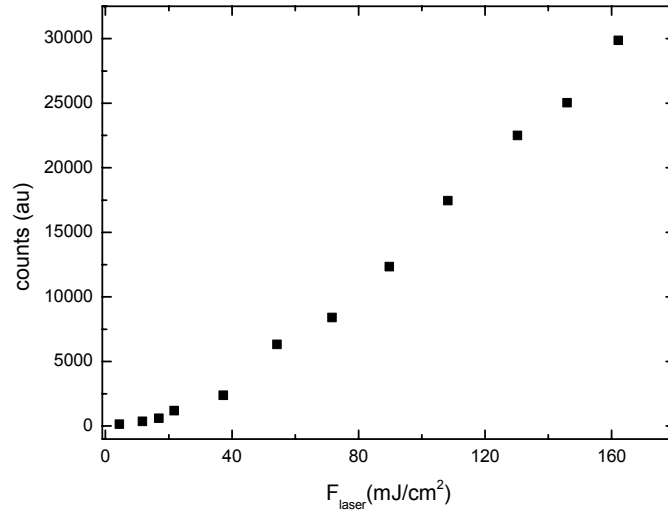
*Ένταση
συναρτήσεως
πυκνότητας
σε δείγμα
/PMMA για
δέσμης*

*φθορισμού
της
ενέργειας
R6G/TiO₂
επιφάνεια
18.8mm².*



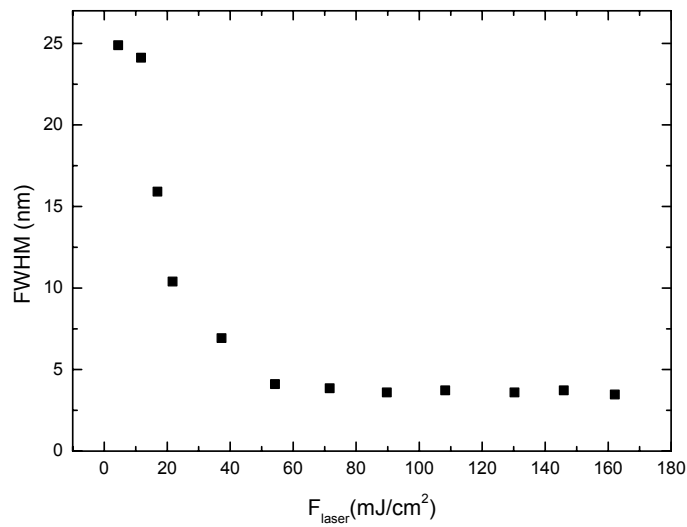
Σχήμα 6.4.2

Εξάρτηση του $FWHM$ από την πυκνότητα ενέργειας σε δείγμα $R6G/TiO_2/PMMA$ για διατομή δέσμης $18.8mm^2$.



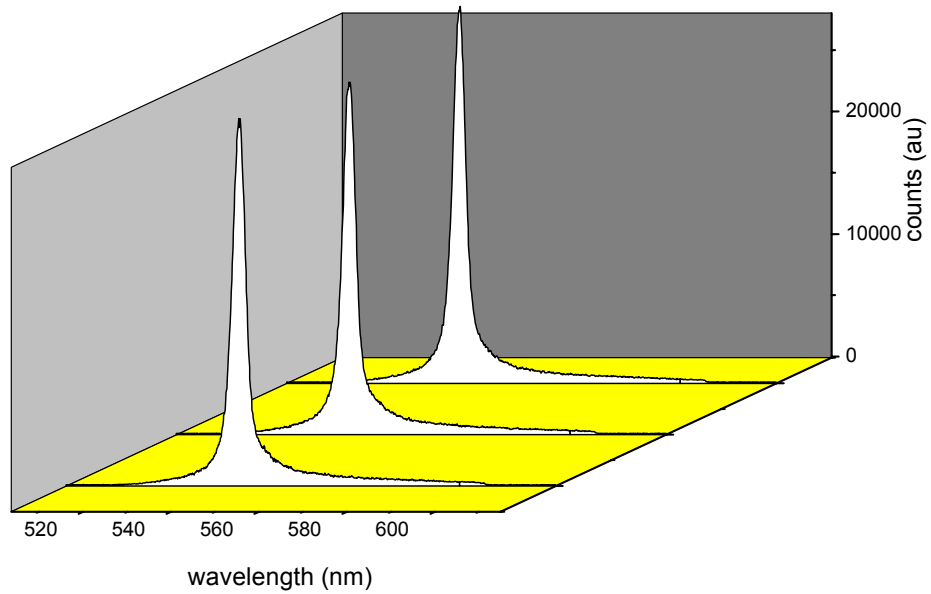
Σχήμα 6.4.3

Ένταση φθορισμού συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας σε δείγμα $R6G/TiO_2/PMMA$ για επιφάνεια δέσμης $1.7mm^2$. Κατώφλι στα $22mJ/cm^2$.



Σχήμα 6.4.4

Εξάρτηση του $FWHM$ από την πυκνότητα ενέργειας σε δείγμα $R6G/TiO_2/PMMA$ για διατομή δέσμης $1.7mm^2$.



Σχήμα 6.4.5

Σειρά τριών διαδοχικών παλμών σε δείγμα $R6G/TiO_2/PMMA$ σε επιφάνεια δέσμης $1.7mm^2$. Η ενέργεια ακτινοβολήσης είναι $2.8mJ$ (πυκνότητα ενέργειας, $162mJ/cm^2$).

Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα – Σχόλια

Στερεά δείγματα σωματιδίων ZnO με και χωρίς χημική επεξεργασία με σιλάνια σε μήτρα πολυμερούς PMMA, έδειξαν να παρουσιάζουν δράση random laser κατά την ακτινοβόληση με ένα παλμικό λέιζερ Nd : YAG (355nm, 3^η αρμονική). Παρουσιάστηκε συστηματική μελέτη της εξάρτησης της έντασης εκπομπής φθορισμού και της φασματικής όξυνσης συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας για διάφορες τιμές εστίασης της δέσμης πάνω στο δείγμα. Το κατώφλι για δράση λέιζερ, έδειξε να αυξάνει για μείωση της επιφάνειας της δέσμης πάνω στο δείγμα, γεγονός που εξηγείται από τη μείωση της συμβολής των σκεδαστών όσο μικραίνει ο όγκος άντλησης και άρα απαίτηση για περισσότερη ενέργεια

Επίσης φάνηκε ότι το φάσμα εκπομπής ήταν μια σύνθεση δύο φασμάτων ενός πλατιού και χαμηλής έντασης και ενός στενού και μεγάλης έντασης. Το πρώτο φαίνεται να είναι υπεύθυνο για τη διαδικασία της αυθόρμητης εκπομπής και το δεύτερο για τη δράση random laser, αφού πιστεύεται ότι ανάλογα με τις συνθήκες άντλησης, ένα μέρος του πληθυσμού που διεγείρεται, συμμετέχει στην πρώτη διαδικασία και το υπόλοιπο συμμετέχει στη δεύτερη.

Ανάλογη μελέτη παρουσιάστηκε και για τα στερεά δείγματα χρωστικής/TiO₂/PMMA και παρατηρήθηκε δράση random laser. Σε αντίθεση με τα δείγματα που περιείχαν ZnO εδώ δε φάνηκε αυτή η σύνθετη συμπεριφορά (στενό/φαρδύ). Ως αποτέλεσμα, η φασματική όξυνση εκδηλώνεται σταδιακά και όχι απότομα όπως στα δείγματα με ZnO.

Από κοινού, σε δείγματα με ZnO και κουμαρίνη 153, παρατηρήθηκε σημαντική αστάθεια στο καταγραφόμενο σήμα εκπομπής σε αντίθεση με δείγματα R6G όπου δεν παρατηρείται. Υπεύθυνοι για αυτά τα αφινόμενα φαίνονται να είναι οι χρόνοι ζωής φθορισμού των ZnO και κουμαρίνης 153. Σε πειραματικό στάδιο, τρέχουσες μελέτες στο ΙΤΕ με λέιζερ μικρότερης χρονικής διάρκειας παλμού (~ psec) έδειξαν μια εντυπωσιακά σταθερή συμπεριφορά σε παρόμοιες συνθήκες. Συνεπώς στη δικιά μας περίπτωση το χρονικό εύρος του παλμού του λέιζερ φαίνεται να είναι μεγαλύτερο από το χρόνο ζωής φθορισμού του μέσου άντλησης, με αποτέλεσμα κάποιες φορές να προλαβαίνει το σύστημα να δώσει εξαναγκασμένη εκπομπή και κάποιες άλλες, να μην προλαβαίνει και σ' αυτό ακριβώς το γεγονός να οφείλεται η παρατηρούμενη αστάθεια.

Τέλος παρατηρήθηκε γένεση από την επιφάνεια των συστημάτων με ZnO κατά την ακτινοβολήσή τους με παλμικό λέιζερ Nd: YAG (1064nm, 1^η αρμονική).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. A.Z. Genack, J.M. Drake, *Nature* vol.368, 400 1994
2. J. Martorell, N.M. Lawandy, *Phys.Rev. Lett.* **66**, 887 (1991)
3. N.M. Lawandy, R.M. Balachandran, *Nature*, **373**, 203 (1995)
4. Laser light from a handful of dust, *Science*, **284**, 24 (1999)
5. Siddique, Alfano, Berger, Kempe, Genack, *Optics Letters*, **21**, 450 (1996)
6. G. Zacharakis, G. Heliotis, G. Filippidis, D. Anglos, T.G. Papazoglou, *Appl. Optics*, **38**, 6087 (2000)
7. G.A. Berger, M. Kempe, A.Z. Genack, *Physical Review E*, **56**, 6118 (1997)
8. G. Zacharakis, N. Papadogiannis, G. Filippidis, T.G. Papazoglou, *Optics Lett.* **25**, 923 (2000)
9. N.M. Lawandy, R.M. Balachandran *Photonics Spectra*, **July 1994**, 119
10. N.M. Lawandy, R.M. Balachandran, A.S.L. Gomez, E. Sauvain, *Nature*, **368**, 436 (1994)
11. Γ. Χελιώτης, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Φυσικής, Ηράκλειο (1998)
12. H. Cao, Y.G. Zhao, H.C. Ong, E.W. Seelig, Q.H. Wang, R.P.H. Chang, *Phys. Review Letters* **82**, 2278 (1999)
13. F. Hide, B.J. Schwartz, M.A. Diaz-Garcia, A.J. Heeger, *Chemical Physics Letters*, **256**, 424 (1996)
14. Nobel Prize in Chemistry salutes the discovery of conducting polymers, *Physics Today*, **December 2000**, 19
15. Letokhov, *Soviet Physics JETP*, **26**, 835 (1968)
16. Gouedard, Houson, Sauteret, Auzel, Migus, *Journ. Of Opt. Soc. Of America*, **B10**, 2358 (1993)
17. <http://www.science.uva.nl/research/scm/adlag/articles/dgain.htm>
18. D. Wiersma, A. Lagendijk, *Physical Review E*, **54**, 4256 (1996)
19. D. Wiersma, Albada, Tiggelen, A. Lagengijk, *Physical Review Letters*, **74**, 4193 (1995)
20. D. Wiersma, Albada, A. Lagengijk, *Physical Review Letters*, **75**, 1739 (1995)

21. 'Resonant Multiple Scattering of Light' A. Lagendijk, Tiggelen, *Physics Reports*, **270**, 143 (1996)
22. <http://www.science.uva.nl/research/scm/adlag/articles/aflife.htm>
23. 'Can light be localised?' in book *Current trend in optics* ed. By J.C. Dainty (Academic, London,1994)
24. D. Wiersma, P. Bartolini, A Lagendijk, R. Righini, *Nature*, **390**, 671 (1997)
25. H. Cao, Y.G. Zhao, H.C. Ong, S.T. Ho, J.Y. Dai, J.Y. Wu, R.P. Chang *Applied Physics Letters*, **73**, 3656 (1998)
26. H. Cao, Y.G. Zhao, H.C. Ong, R.P. Chang, *Physical Review B*, **59**, 15107 (1999)
27. H. Cao, J.Y. Wu, H.C. Ong, J.y. Dai, R.P. Chang, *Applied Physics Letters*, **73**, 572 (1999)
28. H. Cao, J.Y. Xu, S.H. Chang, S.T. Ho, *Physical Review E*, **61**, 1985 (2000)
29. Jiang, Soukoulis, *Physical Review Letters*, **85**, 70 (2000)
30. Li, Ho, Soukoulis, *Physica B*, **296**, 78 (2001)
31. Electronic Spectroscopy II: Fluorescence Spectroscopy (internet file)
32. Εργαστήριο Φυσικής Ημιαγωγών 'Φασματοσκοπία Φωταύγειας σε ημιαγωγούς αμέσου χάσματος' Μ. Ανδρουλιδάκη, Α. Γεωργακίλας, Ηράκλειο 1999
33. Ε. Βαζγιουράκη, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Φυσικής, Ηράκλειο (1997)
34. G van Soest, M. Tomita, A. Lagendijk, *Optics Letters*, **24**, 306 (1999)
35. K. Totsuka, G van Soest, T. Ito, A. Lagendijk, M. Tomita, *Journal of Applied Physics*, **87**, 7623 (2000)
36. S.A. Ahmed, Zhi-Wei Zang, K.M. Yoo, M.A. Ali, R.R. Alfano, *Applied Optics*, **33**, 2746 (1994)
37. W.L. Sha, C.-H. Liu, R.R. Alfano, *Optics Letters*, **19**, 1922 (1994)
38. W.L. Sha, C.-H. Liu, F. Liu, R.R. Alfano, *Optics Letters*, **21**, 1277 (1996)
39. R.M. Balachandran, N.M. Lawandy *Optics Letters*, **21**, 1603, (1996)
40. P.W. Anderson, *Physical Review*, **B109**, 1492 (1958)
41. M. P. Albada, A. Lagendijk *Physical Review Letters*, **55**, 2692 (1985)

