

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (ННТГУ)
Радиофизический факультет

Кафедра оптико-электронных систем и дистанционного зондирования (ОЭСИДЗ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП

д-р физ.-мат. наук, профессор

_____ И.В. Самохвалов

« ____ » _____ 2018г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ЭФФЕКТА ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА
НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА НА ПОРОГИ БЕЗРЕЗОНАТОРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ
В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПЛАНАРНЫХ АКТИВНЫХ СРЕДАХ

по основной образовательной программе подготовки магистров

направление подготовки 12.04.02 - Опотехника

Трифонова Алина Виталиевна

Научный руководитель доцент,
к.ф.-м.н., зав. лаборатории ИОА
СО РАН

_____ Ал.А. Землянов

« ____ » _____ 2018г.

Автор работы

студент группы № 724

_____ А.В. Трифонова

Томск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 МЕТОДЫ БЕЗРЕЗОНАТОРНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ С НАНОСТРУКТУРАМИ	9
1.1 Механизмы формирования зон повышенной интенсивности оптических полей вблизи поверхностей наноструктур	9
1.1.1 Усиление локальных оптических полей вблизи наноструктур.....	10
1.1.2 Механизм локализованных поверхностных плазмонов	12
1.2 Усиление локальных электромагнитных полей во фрактальных агрегатах металлических наночастиц	16
1.3 Лазеры на базе нанодисперсных активных сред	20
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	23
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	32
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	33
Приложение А	

АННОТАЦИЯ

В работе была изучена литература по основам нанофотоники и наноплазмоники, современное состояние исследований по вопросам лазерной генерации в нанодисперсных активных средах. Был проведен сравнительный анализ генерационных характеристик свечения растворов с плазмонно-резонансными наночастицами золота и неплазмонно-резонансными наночастицами серебра при одних и тех же концентрациях и одинаковых энергиях накачки. Установлено, что пороги генерации для обоих материалов практически не отличаются. Изучены амплитуды акустических сигналов от растворов с наночастицами золота, обладающего плазмонным резонансом на длине волны накачки и серебра, не обладающего этим эффектом на длине волны накачки 532 нм. Установлено, что плазмонный резонанс не влияет на понижение порогов безрезонаторной лазерной генерации в гетерогенных планарных активных средах, но влияет на нагрев наночастиц.

Работа выполнена на 35 страницах, содержит 22 рисунка и одно приложение.

ВВЕДЕНИЕ

Область лазерной физики, в которой рассматривается взаимодействие лазерного излучения с различными активными средами, такими как, например, красители с наночастицами, на данный момент является одной из самых перспективных, но недостаточно изученных.

С 90-х годов XX века развивается новое направление лазерной физики, которое в зарубежной литературе получило название «случайная генерация», от англ. слова «random» [1]. В рамках этого направления исследуются вопросы, связанные с лазерной генерацией в нанодисперсных активных средах, таких как, например, растворы и полимерные пленки с лазерными красителями и внедренными наночастицами различных материалов. Возможность безрезонаторной генерации в рассеивающих средах с усилением была показана в теоретической работе В.С. Летохова [2]. В 1994 г. Sha W.L. с соавторами [3] получена генерация в растворе родамина 640 с наночастицами TiO₂. Композитные лазерно-активные среды привлекают внимание исследователей, в том числе и потому, что пороги генерации в таких активных средах существенно ниже, чем в активных средах без наночастиц. Физической причиной развития лазерной генерации в рассеивающих средах с лазерно-активными молекулами принято считать формирование положительной обратной связи в таких композитных средах за счет многократного рассеяния вынужденного вторичного излучения в возбужденной диффузно-рассеивающей активной среде [4].

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

В плане расширения спектрального диапазона плазмонного взаимодействия ведутся исследования оптических свойств агломератов из двух и более Au и Ag наночастиц, так как агломерация наночастиц расширяет спектр плазмонных колебаний [6]. Кроме того, как показывают расчеты, в промежутке почти соприкасающихся наночастиц в условиях плазмонного резонанса возникает особенно большое усиление локального поля [7], в котором скорость излучения молекул может сильно увеличиваться [8].

С другой стороны, и в отсутствие плазмонно-резонансных эффектов усиление поля вблизи поверхности частицы возможно, если поверхность частицы имеет высокую степень кривизны – "эффекта молниеотвода" [9, 10]. Кроме того, из экспериментальных работ [11] известно, что между близкорасположенными металлическими наночастицами возникают локализованные оптические поля повышенной плотности мощности. В этом случае также можно ожидать увеличения скорости спонтанных переходов в излучающих молекулах, что может привести к понижению порога лазерной генерации и увеличению ее эффективности.

Однако, в работах [12] показано, что пороги генерации наночастиц окиси цинка и платины, не обладающих плазмонным резонансом на длине волны 532 нм и наночастиц серебра, спектр плазмонного резонанса которых частично перекрывается с длиной волны накачки 532 нм и наночастиц золота, у которых максимум спектра плазмонного резонанса совпадает с длиной волны накачки 532 нм, практически не отличаются.

Возможно, энергия накачки уходит в повышение температуры самих наночастиц золота и прилегающих к ним областей матрицы. Это явление можно зафиксировать с помощью акустического метода, т.е. измерить амплитуду звуковых волн.

Защищаемое положение:

Избыточная энергия, полученная благодаря плазмонному резонансу, не влияет на понижение порогов лазерной генерации, а затрачивается на нагревание наночастиц.

Целью работы является установление влияния эффекта плазмонного резонанса наночастиц серебра и золота на пороги безрезонаторной лазерной генерации в гетерогенных планарных активных средах.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы следующие задачи:

1. изучение литературы по основам нанофотоники и наноплазмоники;
2. изучение современного состояния исследований по вопросам лазерной генерации в нанодисперсных активных средах;
3. отработка методики измерения величин порогов генерации и акустических сигналов в гетерогенных планарных активных средах;
4. исследование спектральных характеристик генерации в гетерогенных планарных активных средах с наночастицами при различных концентрациях частиц;
5. оценка влияния нагрева металлических наночастиц на характеристики лазерной генерации в гетерогенных планарных активных средах;
6. обработка результатов и интерпретация полученных данных.

- Результаты научной работы за период обучения в магистратуре были опубликованы:
- N.S. Panamarev, V.A. Donchenko, Al.A. Zemlyanov, I.V. Samokhvalov, D.V. Apeksimov, A.N. Panamaryova, A.V. Trifonova SCATTERING PROPERTIES OF A RADIALLY HETEROGENEOUS SPHERE MADE OF METAL NANOPARTICLES AND THE DIELECTRIC MATRIX // Сборник докладов Proceeding of SPIE – The International Society for Optical Engineering 2017 года;
 - N.S. Panamarev, V.A. Donchenko, Al.A. Zemlyanov, I.V. Samokhvalov, D.V. Apeksimov, A.N. Panamaryova, A.V. Trifonova DEBYE POTENTIALS FOR HETEROGENEOUS MEDIA // Сборник докладов Proceeding of SPIE – The International Society for Optical Engineering 2017 года
 - Н.С. Панамарев, В.А. Донченко, Ал.А. Землянов, И.В. Самохвалов, Д.В. Апексимов, А.Н. Панамарёва, А.В. Трифонова Рассеивающие свойства радиально неоднородного шара из металлических наночастиц и диэлектрической матрицы // материалы XXIII Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Иркутск. 3-7 июля 2017 года.
 - Н.С. Панамарев, В.А. Донченко, Ал.А. Землянов, И.В. Самохвалов, Д.В. Апексимов, А.Н. Панамарёва, А.В. Трифонова Потенциалы дебая для неоднородных сред // материалы XXIII Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Иркутск. 3-7 июля 2017 года.
 - А.В. Трифонова Спектры свечения растворов родамина 6Ж с наночастицами // XXX Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты». Новосибирск. 30 ноября 2016г.
 - А.В. Трифонова Генерационные характеристики композитов красителя Р6Ж и плазмонно-резонансных наночастиц Au и плазмонно-нерезонансных наночастиц Pt, Ag и ZnO // V Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» Томск, 5–7 декабря 2016
 - А.В. Трифонова Использование флуоресцеина натрия с наночастицами серебра в качестве активной среды // V Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» Томск, 5–7 декабря 2016
 - А.В. Пустовалов, Е.Н. Грязнова, А.В. Трифонова Получение нанопорошков железа методом электрического взрыва проводника в среде воздуха Ar, He, N₂, SF₆ // IV Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии». Барнаул. 12-15 декабря, 2016

– А.В. Трифонова, А.А. Землянов Особенности безрезонаторной лазерной генерации в активных средах с одиночными наночастицами и агломератами наночастиц // IV Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии». Барнаул. 12-15 декабря. 2016

– А.В. Трифонова, Р.В. Рямбов Лазерная Генерация в композитах с агломератами наночастиц алюминия и серебра // Всероссийская конференция студенческих научно-исследовательских инкубаторов. Томск. 17-18 мая 2017 года

– А.В. Трифонова, Р.В. Рямбов Формирование спектра генерации в растворах красителя с агломератами наночастиц // Всероссийская конференция студенческих научно-исследовательских инкубаторов. Томск. 17-18 мая 2017 года

Результаты научной работы за период обучения в магистратуре были представлены:

– на XXX Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты». Новосибирск. Новосибирск. 30 ноября 2016. Трифонова А.В. Спектры свечения растворов родамина 6Ж с наночастицами

– на V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» Томск, 5–7 декабря 2016. Трифонова А.В. Генерационные характеристики композитов красителя Р6Ж и плазмонно-резонансных наночастиц Au и плазмонно-нерезонансных наночастиц Pt, Ag и ZnO

– на V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» Томск, 5–7 декабря 2016. Трифонова А.В. Использование флуоресцеина натрия с наночастицами серебра в качестве активной среды

– на Всероссийской конференции студенческих научно-исследовательских инкубаторов. Томск. 17-18 мая 2017 года. Трифонова А.В., Рямбов Р.В Лазерная Генерация в композитах с агломератами наночастиц алюминия и серебра

– на Всероссийской конференции студенческих научно-исследовательских инкубаторов. Томск. 17-18 мая 2017 года. Трифонова А.В., Рямбов Р.В Формирование спектра генерации в растворах красителя с агломератами наночастиц

– на XXIII Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Иркутск. 3-7 июля 2017 года. Н.С. Панамарев, В.А. Донченко, Ал.А. Землянов, И.В. Самохвалов, Д.В. Апекумов, А.Н. Панамарёва, А.В. Трифонова. Рассеивающие свойства радиально неоднородного шара из металлических наночастиц и диэлектрической матрицы

– на XXIII Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Иркутск. 3-7 июля 2017 года. Н.С. Панамарев, В.А. Донченко, Ал.А. Землянов, И.В. Самохвалов, Д.В. Апексимов, А.Н. Панамарёва, А.В. Трифонова.
Потенциалы дебая для неоднородных сред

1 МЕТОДЫ БЕЗРЕЗОНАТОРНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ С НАНОСТРУКТУРАМИ

В настоящее время принято считать, что существуют три механизма лазерной генерации в нанодисперсных активных средах: механизм лазерной генерации за счет существования локальных полей повышенной плотности мощности, за счет эффекта плазмонного резонанса, за счет эффекта многократного рассеяния.

1.1 Механизмы формирования зон повышенной интенсивности оптических полей вблизи поверхности наноструктур

В 1978 году было обнаружено, что для молекул, адсорбированных на шероховатых металлических поверхностях, доля рамановских фотонов в рассеянном свете увеличивается в 10^6 - 10^7 раз. Это явление известно, как гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) [13].

Открытие аномального усиления комбинационного рассеяния от молекулярных монослоев на шероховатых металлических поверхностях (с размером поверхностной неоднородности 10-100 нм), пленок и субмикронных структур пробудило интерес к изучению других оптических процессов, происходящих в средах, находящихся в контакте с подобными структурами. К настоящему времени экспериментально наблюдалось усиление для таких оптических эффектов, как поглощение, люминесценция, вынужденное комбинационное рассеяние, генерация гармоник и др. [14].

Для объяснения эффектов наблюдаемого гигантского усиления оптических откликов систем с наночастицами наиболее интенсивно развивается электродинамический подход, связанный с изучением механизмов возрастания локальных электродинамических полей вблизи поверхности наноразмерной неоднородности. Из электродинамического рассмотрения поля вблизи поверхности наночастицы следует, что в некоторых зонах с размерами меньше длины волны падающего излучения вблизи поверхности частицы могут реализоваться значения интенсивности оптического поля, во много раз превышающие интенсивность падающего поля.

Уже в самом простейшем случае гладкой поверхности при отражении нормально падающего света, вследствие интерференции падающей и отраженной волн, возникает стоячая волна с удвоенной напряженностью электрического поля в областях пучности стоячей волны. Естественно, для молекул, находящихся в этих областях, где локальное

поле удвоено, все дипольные моменты будут также удвоены по сравнению с дипольными моментами других молекул.

Существуют разные электродинамические подходы к объяснению механизма эффекта локального усиления поля вблизи наночастицы или наноразмерных островков шероховатой поверхности. Остановимся на наиболее распространенных из этих подходов.

1.1.1 Усиление локальных оптических полей вблизи наноструктур

В книге под редакцией Р. Ченга и Т. Фуртака дан обзор работ, в которых показано, что наиболее значительно локальные оптические поля возрастают вблизи поверхностей частиц, входящих в состав таких агрегатов [13].

Рассмотрим, из чего складывается локальное электромагнитное поле вблизи какой-либо i -й частицы в составе наноструктуры. В случае металлических частиц и в пренебрежении деполяризацией среды имеем

$$\vec{E}_i = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_s \quad (1)$$

Здесь \vec{E}_i - локальное электромагнитное поле вблизи i -й частицы, \vec{E}_1 - поле наведенного на частице диполя, \vec{E}_s - поля действующих со стороны всех остальных частиц ансамбля (в пренебрежении самовоздействием поля \vec{E}_1 на \vec{E}_s). Поле \vec{E}_s можно вычислить путем точного суммирования вкладов (полей диполей) каждой частицы по всему ансамблю [15].

Отметим, что для коллоидных наноразмерных кластеров характерно образование разветвленных цепочечных структур. В этом случае ветвистые цепочки твердых частиц создадут сильные локальные анизотропии. Поэтому поле вблизи таких структур будет сильно флуктуировать – в одном месте будет очень большим, в другом месте – маленьким [16].

Расчеты, полученные в [16] показывают, что размеры зон повышенной интенсивности оптического поля много меньше длины волны падающего излучения, а локализованы они на расстоянии 0,1 – 10 нм от поверхности частиц.

На рисунке 1.1 приведено полученное в [17] распределение интенсивности локального поля на поверхности перколяционной пленки (серебро-диэлектрик) к интенсивности падающего поля - $G(x, y)$.

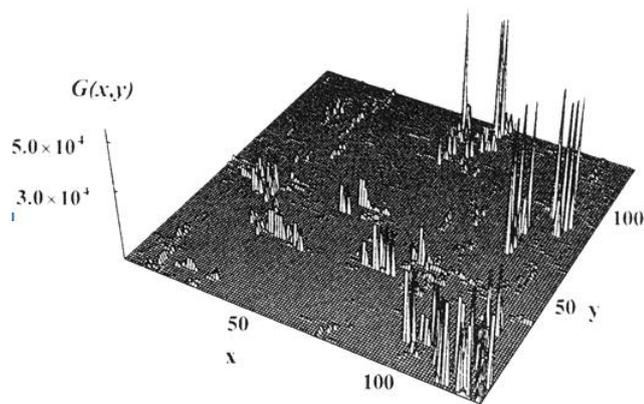


Рисунок 1.1 – Распределение отношения интенсивности локального поля на поверхности перколяционной пленки к интенсивности падающего поля на длине волны

$$\lambda = 0,4 \text{ нм [17]}$$

Можно заметить, что есть точки, где интенсивность локального поля может на порядки величин превышать интенсивность падающего поля. В рассмотрении классической постановки задачи, наиболее исследованной является сферическая геометрия [18]. Нам представляется, что в сферическом случае удобнее пользоваться квантовой формулировкой задачи, геометрия которой показана на рисунке 1.2. Квантование электромагнитного поля в такой геометрии также хорошо известно [18]. В случае электрических дипольных переходов могут возбуждаться как поперечные магнитные (ТМ), так и поперечные электрические (ТЕ) моды, причем при радиальной ориентации дипольного момента перехода могут возбуждаться только ТМ-моды. При увеличении радиуса в сфере могут возбуждаться резонансы (моды шепчущей галереи). Эти моды весьма интересны, но их анализ выходит за рамки настоящей работы, посвященной нанообъектам, где таких резонансов не наблюдается.

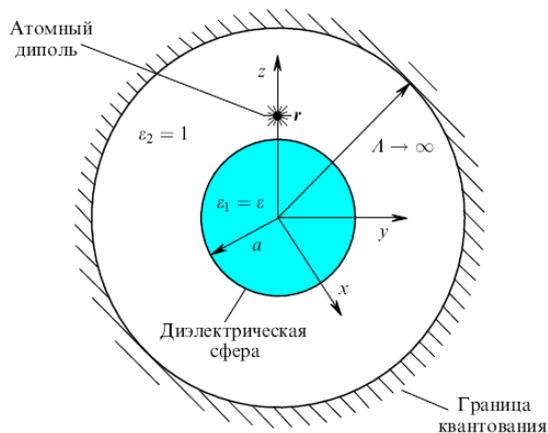


Рисунок 1.2 – Геометрия сферического случая [18]

Для атома вблизи поверхности сферы с потерями скорость нерадиационных процессов стремится к бесконечности. На рисунке 1.3 продемонстрированы зависимости скоростей радиационных и полезных потерь для золотой, серебряной и алмазной наносфер. Хорошо видно увеличение скорости потерь с приближением к поверхности, а также то, что вблизи проводящей сферы скорость радиационных потерь по сравнению со скоростью нерадиационных потерь (джоулевых) в веществе увеличивается незначительно.

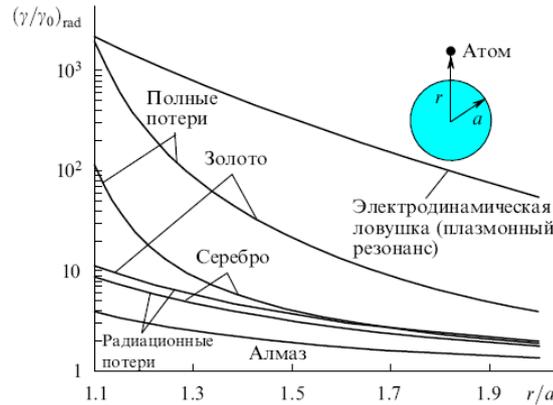


Рисунок 1.3 – Зависимости скоростей дипольных E1-переходов от расстояния от атома до поверхности наносферы из алмаза, золота и серебра [18]

В целом сфера малого по сравнению с длиной волны размера (наносфера) оказывает существенное влияние на процесс распада возбужденного состояния атома. В случае диэлектрической наносферы (малые внутренние потери,) энергия возбуждения испускается в виде фотонов, причем скорость такого радиационного распада увеличивается или уменьшается в несколько раз в зависимости от ориентации дипольного момента перехода [18].

1.1.2 Механизм локализованных поверхностных плазмонов

Плазмон - есть собственная мода движения электронной плазмы в металле [10]. Движение электронов порождает электромагнитное поле на поверхности наночастицы. Плазмонный резонанс можно наблюдать, если обратиться к формуле (1) из теории Ми для рассеяния электромагнитной волны на малой сфере радиуса $a \ll \lambda$ [1]

$$E \approx -\frac{2i}{3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} (ka)^3 E_0 \quad (2)$$

где E – амплитуда (электродипольной) волны. Диэлектрическая проницаемость здесь отрицательна и зависит от частоты. Для золота и серебра в видимой части спектра имеется область частот, в которой $\varepsilon = -2 + i\varepsilon''$, $\varepsilon'' \ll 1$. В этой области напряженность поля E оказывается очень большой (возрастает в 10^4 раз и более [10]). Это явление и называют плазмонным резонансом.

Для выявления закономерностей электромагнитных механизмов усиления на поверхностях с большой кривизной чаще всего используется модель малого (много меньше длины волны) эллипсоида вращения, имеющая аналитическое решение. Исследование этой модели [13, 9] показало, что большую роль в возрастании локального поля E играет резонансное возбуждение светом коллективных колебаний электронной плазмы металла в наноразмерных неоднородностях (возбуждение локальных поверхностных плазмонов). Резонансные частоты поверхностных плазмонов определяются как оптическими константами металлов, так и формой неоднородностей, а резонансные эффекты наблюдаются только в той области частот, где действительная часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ наноструктуры отрицательна, $\varepsilon' < 0$. Для металлов эта область частот лежит ниже плазменной частоты ω_p , для многих других материалов это условие в оптическом диапазоне недостижимо.

Возрастание E зависит от затухания в металле, определяемого мнимой частью диэлектрической проницаемости - ε'' . Достаточно четко выраженный резонанс локальных плазмонов наблюдается только для размеров неоднородностей, меньших длины волны. В противном случае эффекты запаздывания значительно демпфируют такие резонансы и при размерах неоднородностей, порядка длины волны, их роль в возрастании локального поля существенно уменьшается.

При колебании плазмонов на поверхности металлической частицы энергия падающей волны преобразуется в энергию поверхностной электромагнитной гибридной волны (ПЭВ), распространяющейся вдоль поверхности металлической наночастицы, как показано на рисунке 1.4.

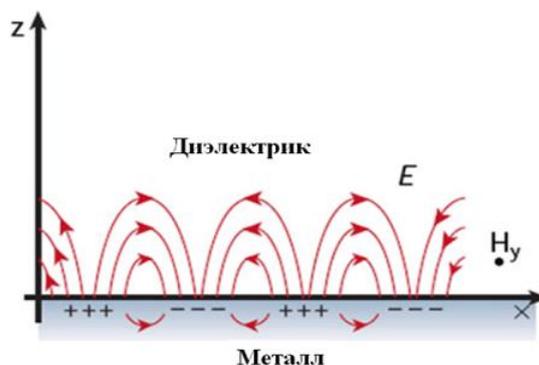


Рисунок 1.4 – Схема распространения поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ) [19]

Эта волна состоит из колеблющихся электронов внутри металла и электромагнитного поля над поверхностью металлической частицы. Длина волны ПЭВ много меньше длины волны падающего излучения, в то время как частоты совпадают.

Амплитуда ПЭВ убывает с увеличением расстояния от поверхности наночастицы, как показано на рисунке 1.5. На расстоянии λ от поверхности металла она убывает в e раз.

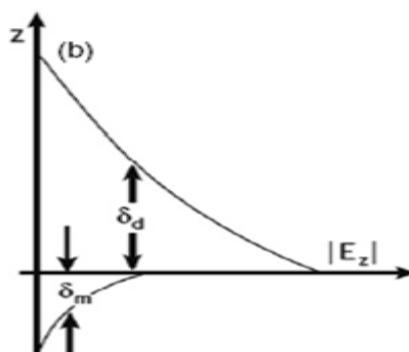


Рисунок 1.5 – Зависимость амплитуды ПЭВ от расстояния от поверхности наночастицы [19]

Если рассмотреть совокупность металлических наночастиц, то в такой системе будут наблюдаться области повышенной интенсивности. Эти области по своим размерам много меньше длины волны внешнего излучения и меньше размера частицы.

На рисунке 1.6 показано формирование полей повышенной интенсивности для 4-х близко расположенных наносфер серебра. Несложно заметить, что при уменьшении расстояния между частицами плотность мощности поля увеличивается.

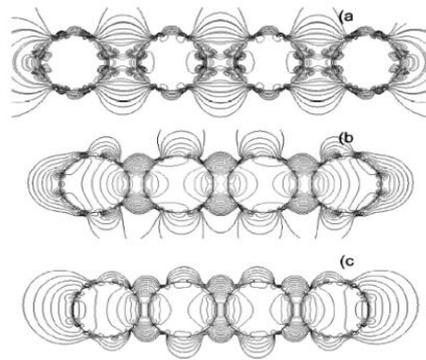


Рисунок 1.6 – Формирование полей повышенной интенсивности в зависимости от расстояния между частицами (расстояния: a – 4 нм, b – 2 нм, c – 1 нм) [7]

На рисунке 1.7 можно увидеть характер изменения интенсивности локального поля в зависимости от расстояния между частицами.

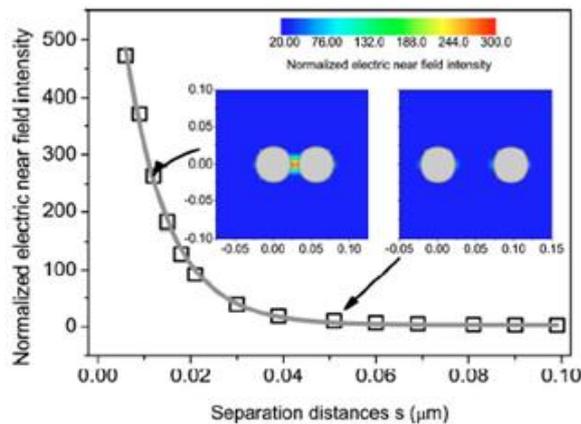


Рисунок 1.7 – Характер изменения интенсивности локального поля в зависимости от расстояния между частицами [7]

Находящиеся в этой области молекулы активного вещества имеют высокую вероятность возбудиться и спонтанно испустить фотон за счет высокой плотности энергии в локальном поле частицы. Интенсивность испускания спонтанных фотонов также возрастает. Это происходит по двум причинам: в областях с высокой плотностью энергии возрастает доля молекул, которые перейдут в возбужденное состояние; согласно эффекту Парселла, в сильных оптических полях уменьшается время жизни молекул в возбужденном состоянии и, следовательно, возрастает интенсивность спонтанного испускания фотонов.

Эффект Парселла, в широком смысле, определяется как изменение скорости спонтанного излучения точечного источника света, помещенного в полость резонатора. Для описания этого эффекта вводится фактор Парселла F_P [18]. Изменение скорости

спонтанной эмиссии излучателя, помещенного в некоторую неоднородную систему, по сравнению со скоростью этого процесса в свободном пространстве принято характеризовать фактором Парселла:

$$F_P = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{P_{\text{tot}}}{P^0} \quad (3)$$

Все это приводит к увеличению эффективности излучения. Вследствие повышения эффективности спонтанного испускания фотонов должно произойти увеличение эффективности вынужденного излучения, т.е. увеличится количество фотонов вторичного излучения. Спонтанные фотоны вызывают вынужденное излучение молекул, находящихся в активной среде, – это и приводит к увеличению эффективности вынужденного излучения, что может проявляться в уменьшении порогов генерации или в увеличении спектрального максимума интенсивности излучения при фиксированной энергии накачки.

1.2 Усиление локальных электромагнитных полей во фрактальных агрегатах металлических наночастиц

Коллоидные системы – яркий пример того, как фрагментирование вещества до частиц нанометровых размеров приводит к появлению новых физических свойств вещества. Появление интенсивной окраски золей благородных металлов и причины ее резкой изменчивости постоянно находятся в поле зрения, как коллоидной химии, так и оптики золей. Цвет золей благородных металлов, с одной стороны, обуславливается истинным поглощением света частицами, с другой - на него влияет и рассеяние света. Для низкоконцентрированных золей последний фактор играет незначительную роль, однако в них также наблюдаются все основные закономерности, связанные с резкими изменениями окраски [6, 20, 21].

Наиболее ярким примером кардинального изменения свойств вещества в условиях уменьшения размеров образцов является изменение оптических характеристик малых металлических частиц. Характеристики частиц могут очень сильно отклоняться от поведения материала, из которого они состоят. Наночастицы способны поглощать электромагнитное излучение в тех спектральных диапазонах, где микрообразцы того же самого вещества вообще не поглощают излучения [22]. Именно эти особенности являются причиной появления уникальной цветовой гаммы у коллоидного серебра в жидкостях или диэлектрических матрицах при полном отсутствии цветовых оттенков у макрообразцов.

Аналогичные свойства обнаруживаются и у коллоидов золота, и у некоторых других благородных металлов. Спектры поглощения малых металлических частиц в большинстве случаев характеризуются важной отличительной особенностью - интенсивной полосой, лежащей в УФ - или видимом диапазоне спектра, отсутствующей у макрообразцов. Происхождение этой полосы связано с коллективным движением электронов частицы в поле электромагнитной волны, ограниченном поверхностью. Это выражается в появлении так называемого поверхностного плазмонного резонанса [22]. Природа плазмонного поглощения связана с тем, что под действием электрического поля падающей электромагнитной волны электроны проводимости в малой частице смещаются относительно положительно заряженного ионного остова (рисунок 1.8).

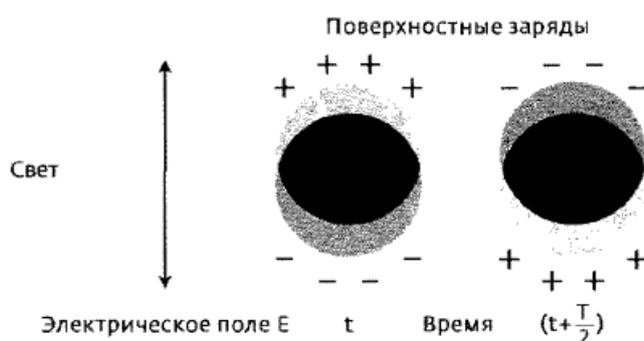


Рисунок 1.8 – Распределение зарядов на поверхности малой металлической частицы в электрическом поле световой волны в разные моменты времени (T -период колебаний) [22]

Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов оказывается согласованным по фазе. Однако коллективным движение электронов становится лишь в отсутствие затухания - в том случае, если средняя длина свободного пробега электронов в металле превышает размер частицы. Поскольку в электрическом поле электроны проводимости в малой частице стремятся сконцентрироваться вблизи ее поверхности, то такая поверхностная волна электронной плотности перераспределяется с одного полюса частицы на другой с частотой внешнего поля (рисунок 1.8) [22]. Если качественно описывать коллективное движение электронов в частице под действием периодической вынуждающей силы в рамках осцилляторной модели Лоренца, то мы приходим к выводу о наличии собственной, резонансной частоты таких коллективных колебаний электронов в частице. Отметим важное преимущество серебра перед другими металлами - его плазмонный резонанс изолирован и лежит в стороне от полосы межзонного поглощения ($\lambda < 340$ нм). Это позволяет использовать Ag-коллоиды в

качестве удобной модельной среды и выявлять с их помощью основные спектральные закономерности, сопровождающие структурообразование в коллоидных системах.

Наиболее распространенная точка зрения на проблему цветовой изменчивости коллоидных систем была основана на идее спектральной селективности рассеяния и поглощения, которая определяется размером частиц. Согласно этой идее, изменение спектров экстинкции коллоидов благородных металлов связано с зависимостью положения максимума полосы поглощения (или рассеяния) от размера частиц. Появление же в спектре поглощения длинноволнового крыла является результатом произвольного увеличения первоначальных размеров частиц, находящихся в коллоиде. Однако, авторы [23] показали, что в этом процессе функция распределения частиц по размерам, ограниченная диапазоном размеров 5-25 нм, практически не изменяется (рисунок 1.9).

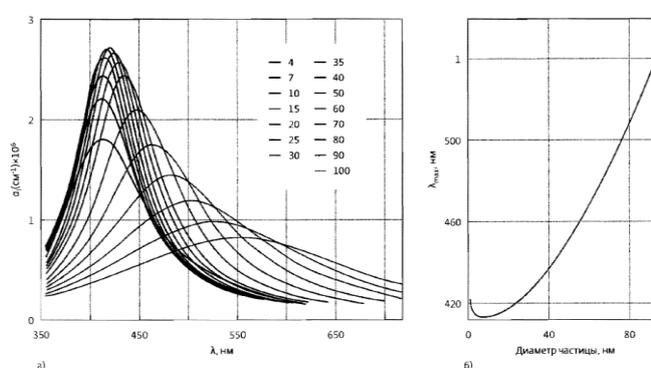
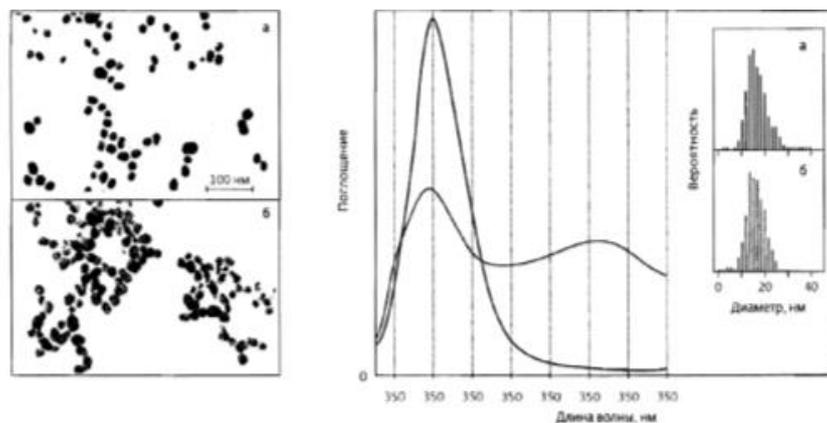


Рисунок 1.9 – Зависимость положения максимума спектра экстинкции монодисперсного Ag-золя от размера частиц в нанометрах [22]

То есть и в данной работе [23] роль фактора изменения размера частиц в исследованном диапазоне признана несущественной.

В связи с имеющимися противоречиями, был предпринят новый подход к описанию оптических свойств коллоидных систем [24-27]. В этих работах изложены основы метода связанных диполей (СД) в различных его вариантах. Метод СД базируется на учете фактора электродинамического взаимодействия частиц, входящих в состав коллоидных агрегатов. В соответствии с этой теорией, основной причиной уширения спектров зольей является агрегация частиц (рисунок 1.10).



Слева - микроизображение дисперсной фазы на разных этапах агрегации; справа - соответствующие им спектры плазмонного поглощения.

Рисунок 1.10 – Взаимосвязь степени агрегации дисперсной фазы гидрозоля серебра и его спектра плазмонного поглощения [22]

В работах [6, 28, 29] также показано смещение спектра поглощения в длинноволновую область с увеличением агломерации наночастиц колларгола (рисунок 1.11).

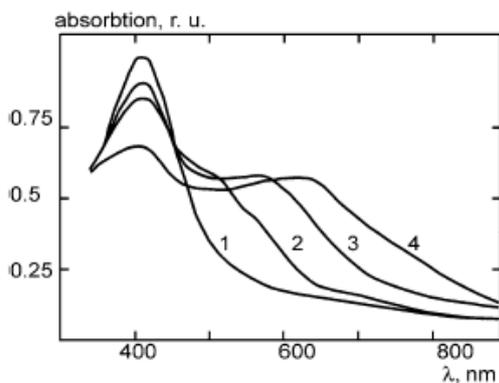


Рисунок 1.11 – Распределение зарядов на поверхности малой металлической частицы в электрическом поле световой волны в разные моменты времени (Т-период колебаний) [29]

В [26, 27], в частности, подтверждено, что в спектрах любых частиц, входящих в состав коллоидных агрегатов, обнаруживаются признаки сильного влияния соседних частиц. Это приводит к существенному сдвигу частоты собственных плазмонных резонансов частиц. Причина сдвигов резонансных частот, как уже отмечалось, связана с диполь - дипольным взаимодействием частиц. При этом оптические дипольные возбуждения в агрегатах локализуются в отдельных частицах, а разные участки агрегата (разные частицы) поглощают свет независимо.

1.3 Лазеры на базе нанодисперсных активных сред

Возможность получения лазерного излучения в случайно-неоднородных активных средах была теоретически обоснована Летоховым [2]. В этой работе был предложен возможный механизм формирования обратной связи в среде с усилением за счет сильного обратного рассеяния. В 1986 этот эффект был впервые экспериментально продемонстрирован В.М. Маркушевым (ИРЭ РАН) [30] на образцах диэлектрических порошков, активированных ионами неодима. В дальнейшем лазерную генерацию получали и исследовали в различных случайно-неоднородных активных средах. В настоящее время исследования лазерного эффекта в случайно-неоднородных средах образуют новый раздел физической оптики, который в зарубежной литературе получил название «Random laser» [31]. В отечественной научной литературе применяется также термин «стохастические лазеры».

Многократное рассеяние хорошо известное явление, которое происходит практически во всех оптических материалах. Световые лучи, которые проникают в эти материалы тысячи раз переотражаются случайным образом, прежде чем они выйдут снова. Этот тип распространения подобен случайному блужданию при броуновском движении частиц, взвешенных в жидкости (рисунок 1.21) [32].

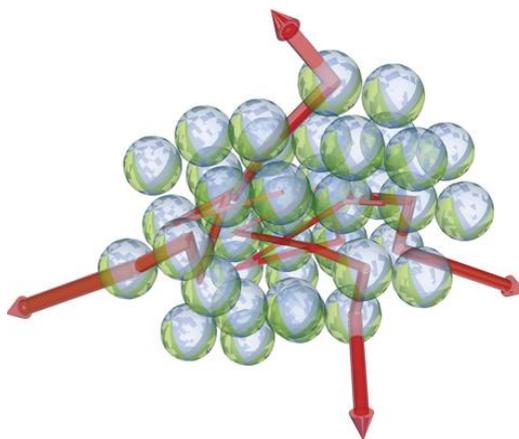


Рисунок 1.12 – Многократное рассеяние света с усилением [32]

В обычном лазере генерация определяется двумя факторами – оптическим усилением, которое создается, как правило, инверсной населенностью в возбужденном веществе, и формированием обратной связи, осуществляемой резонатором. При этом в традиционном лазере эффект светорассеяния как в активной среде, так и на элементах оптической схемы резонатора справедливо рассматривался как негативный и всегда сводился к минимуму. В стохастическом лазере разупорядоченная сильно рассеивающая среда улучшает условия

для получения в ней лазерного эффекта. В стохастическом лазере лазерная генерация или квазилазерное излучение получается в неупорядоченных структурах, таких как лазерные красители, с добавлением наночастиц, различные порошки и пористые стекла с лазерно-активными молекулами.

Hui Cao в [4] определяет стохастический лазер как безрезонаторный лазер (в смысле отсутствия внешних зеркал), в котором механизм обратной связи осуществляется за счет рассеяния света в активной среде с оптическими неоднородностями.

По типу получения вынужденного излучения стохастический лазер можно условно разделить на два класса. К первому надо отнести стохастический лазер на основе растворов лазерных красителей с внедренными наночастицами различных веществ. В таких объектах эффект многократного рассеяния на малых неоднородностях увеличивает время нахождения фотонов вынужденного излучения в возбужденной активной среде. При этом увеличивается число актов взаимодействия фотонов вынужденного излучения с возбужденными молекулами активной среды, что приводит к возрастанию энергии вынужденного излучения [4]. При достижении плотности энергии оптической накачки ширина спектра вторичного излучения в таких объектах резко сужается, а длительность импульса вторичного излучения существенно уменьшается. По этим признакам сформированное таким образом вторичное излучение можно отнести к вынужденному излучению. В литературе такой механизм получения вынужденного излучения получил название некогерентной случайной генерации. Такой тип случайной генерации тщательно обсуждался в [33, 38-41]. Механизм образования вынужденного излучения в обычном лазере и в стохастическом лазере иллюстрирует рисунок 1.22.

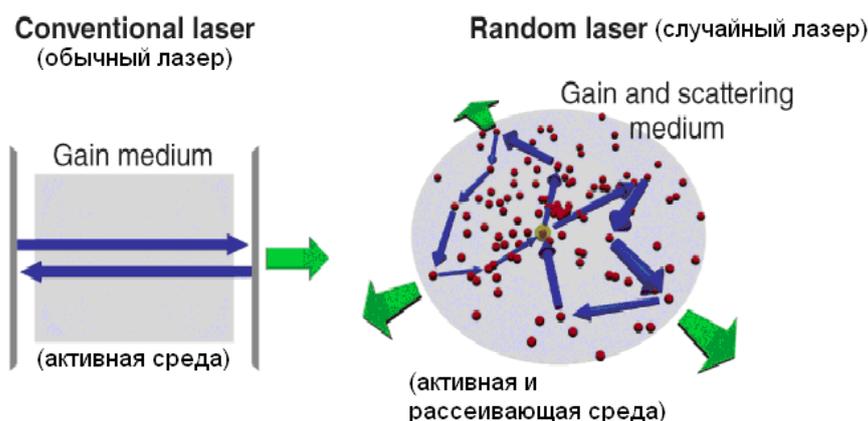


Рисунок 1.13 – Схематическое представление обычного лазера (слева) и random laser (справа) [37]

В то время как резонатор обычного лазера (рисунок 1, левое изображение) имеет зеркала, которые задерживают вторичное излучение достаточно долго для его усиления активной средой, усиление в стохастическом лазере (рисунок 1, правое изображение) достигается с помощью многократного рассеяния фотонов вынужденного излучения частицами дисперсной активной среды (точки). В такой неупорядоченной среде свет, первоначально испущенный возбужденной молекулой, может блуждать, постоянно усиливаясь в активной среде, достаточно долгое время, пока действует внешняя оптическая накачка.

Ко второму типу случайной генерации можно отнести возникновение вынужденного излучения в т.н. порошковых лазерах, порошкообразных люминофорах, представляющих собой рассеивающие частицы микро- и нанометрового размера. Анализ спектрально-временной картины излучения в таких объектах дает возможность авторам [34,38] говорить о том, что в таких системах происходит не просто эффект лавинообразного усиления спонтанного излучения (генерация), а именно генерация в микрорезонаторах, зеркалами которых являются хорошо отражающие грани микрокристаллов. Замкнутые петлевые резонаторы образуются в рассеивающей и усиливающей среде случайным образом во время действия импульса накачки. Кроме того, возможно формирование обратной связи и в пределах одиночных кристаллитов, из которых состоит порошковый лазер. В этом случае грани кристаллита работают как зеркала миниатюрного резонатора типа Фабри-Перо.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве активной среды были использованы твердые матрицы из полиметилметакрилата, пропитанные спиртовым раствором красителя Родамин 6Ж с концентрацией 10^{-3} моль/л. Наночастицы серебра образовывались в матрице в результате добавления AgNO_3 и последующего нагревания матрицы в печи до 140°C . Концентрация наночастиц нам неизвестна.

Каждая матрица разрезалась на прямоугольники со сторонами 6 мм и 8 мм и толщинами 300 мкм, 400 мкм, 500 мкм, 600 мкм. Пропускание полученных пластинок измерялось с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600 и на длине волны 532 нм составляло 45,9% для пластинки с толщиной 300 мкм, 57,1, 53,8 и 54,8% для пластинки с толщиной 400 мкм, 58,4 и 53,9% для 500 мкм пластинки, 52,5 и 46,5% для 600 мкм пластинки.

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.1.

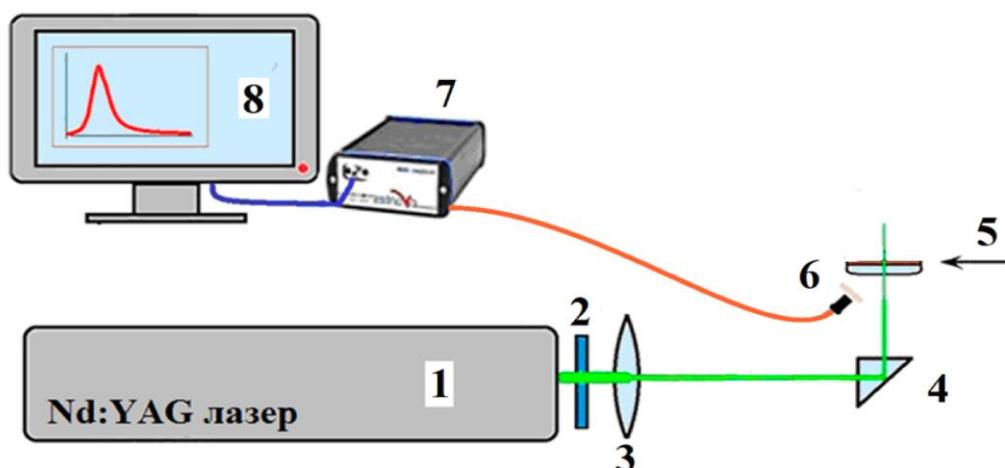


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки: 1 – лазер ($\lambda = 532$ нм), 2 – фильтр СЗС-25, 3 – фокусирующая линза, 4 – призма полного внутреннего отражения, 5 – кювета, 6 – входное окно приемной системы с фильтром ОС-12, 7 – спектрометр, 8 – ПК

Излучение второй гармоники лазера на алюмо-иттриевом гранате с ионами Nd^{3+} , пройдя светофильтр СЗС-25, который служит для снижения фонового излучения $\lambda = 1064$ нм, и фокусирующую линзу с фокусным расстоянием 40 см, которая формирует на исследуемом образце пятно диаметром 2 мм, поворачивается на 90° вверх с помощью призмы полного внутреннего отражения и направляется на исследуемый образец, который расположен на покровном стекле. Входное окно приемной системы с фильтром ОС-12,

который служит для снижения фонового излучения $\lambda = 532$ нм, расположено под углом 45° к направлению распространения излучения. Угол 45° определяется максимальным значением интенсивности излучения свечения образца. Спектры излучения исследуемого образца снимались с помощью спектрометра AVA Spec и обрабатывались на персональном компьютере.

В ходе эксперимента каждая матрица облучалась лазерными импульсами с энергиями от 12 мДж до 23 мДж с шагом 0,5 мДж, а по достижении энергии 19 мДж с шагом 1 мДж. Эксперимент повторялся по 10 раз для каждой исследуемой матрицы. У полученных спектров измерялась их полуширина и строились графики зависимостей полуширины спектра свечения исследуемой матрицы от энергии накачки.

Порогом генерации было принято считать ту энергию накачки, при которой резко уменьшается полуширина спектра свечения исследуемого образца полиметилметакрилатной матрицы с наночастицами серебра и красителем Родамин 6Ж.

На рисунке 2.2 показаны зависимости полуширины спектров свечения от энергии накачки для всех используемых матриц.

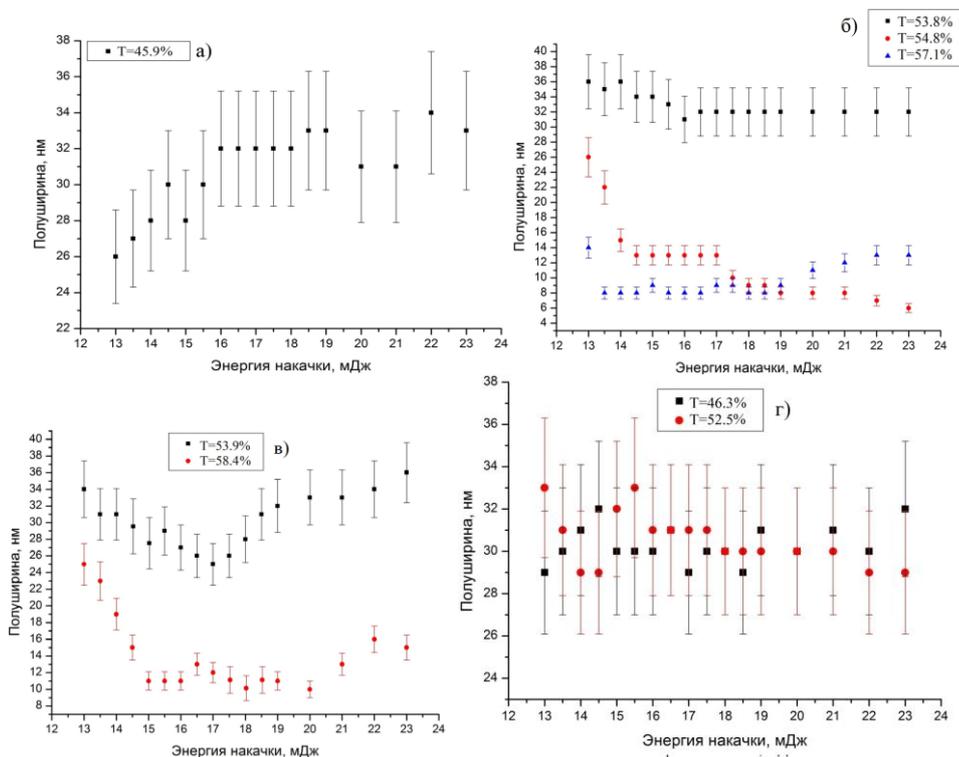


Рисунок 2.2 – Зависимости полуширины спектров свечения матрицы от энергии накачки для матриц а) толщиной 300 мкм и пропусканием 45,9%; б) толщиной 400 мкм и пропусканиями 57,1, 53,8 и 54,8%; в) толщиной 500 мкм и пропусканиями 58,4, 53,9 и 52,8%; г) толщиной 600 мкм и пропусканиями 52,5, 46,3%

Поскольку значение полуширины спектра свечения с увеличением энергии накачки на рисунке 2.2 (а) не уменьшается, а увеличивается, то, очевидно, никакой генерации здесь нет. Резкое уменьшение полуширины спектра свечения матрицы толщиной 400 мкм – рисунок 2.2 (б) – наблюдается для кривых, которым соответствуют значения пропускания 54,8% для энергии накачки 13,5 мДж и 57,1% для энергии накачки 14,5 мДж. А матрица с пропусканием 53,8% такого уменьшения не показала. Для пластинки толщиной 500 мкм – рисунок 2.2 (в) с пропусканием 58,4% генерация началась при энергии накачки 15 мДж. Так как доверительные интервалы для точки с минимальной полушириной и точки с максимальной полушириной пересекаются, то говорить о генерации в данной пластинке нельзя. Как видно из рисунка 2.2 (г), в матрицах толщиной 600 мкм и пропусканиями 52,5% и 46,3% не наблюдается генерации.

На рисунке 2.3 показаны зависимости интенсивности свечения пластинок от энергии накачки.

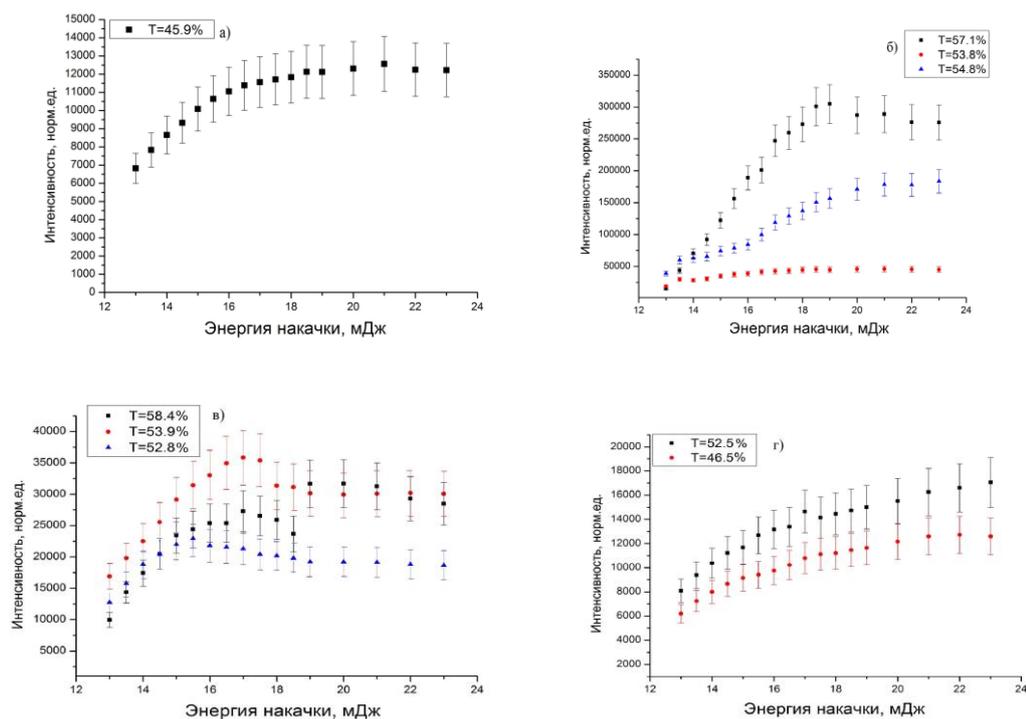


Рисунок 2.3 – Зависимости интенсивности свечения пластинки а) толщиной 300 мкм и пропусканием 45,9%; б) толщиной 400 мкм и пропусканиями 57,1, 53,8 и 54,8%; в) толщиной 500 мкм и пропусканиями 58,4, 53,9 и 52,8%; г) толщиной 600 мкм и пропусканиями 52,5 и 46,5% от энергии накачки

Как можно заметить на рисунке 2.3 (а), резкое увеличение интенсивности для данной пластинки не наблюдается.

Как видно из графиков на рисунке 2.3 (б), с увеличением накачки с 14,5 мДж интенсивности свечения резко увеличиваются, что говорит о реализации в пластинках с пропусканием 57,1% и пропусканием 54,8% вынужденного излучения.

А в пластинке с пропусканием 53,8% генерации нет. При достижении значения энергии накачки 17,5 мДж на рисунке 2.3 (в) пленки с пропусканием 53,9% и 52,8% переходят в насыщение, а матрица с пропусканием 58,4% наоборот еще больше увеличила интенсивность излучения, хотя генерация у нее началась при энергии накачки 15 мДж.

Матрица на рисунке 2.3 (г) толщиной 600 мкм и пропусканием 52,5% и 46,5% не дала значительного увеличения интенсивности.

Таким образом, проведенные исследования показали, что пленки с разными толщинами, но практически одинаковыми величинами пропускания, дают абсолютно разные результаты. Это говорит о том, что на характеристики генерации, помимо пропускания, значительно влияет и толщина исследуемой матрицы. Также полиметилметакрилатные пленки с наночастицами показали, в сравнении с жидкими растворами, очень низкие значения интенсивности генерационного излучения.

Работа по повышению эффективности генерации в таких композитах идет в основном в направлении использования в качестве рассеивателей плазмонно-резонансных наночастиц, к которым в видимом диапазоне относятся наночастицы золота (Au), имеющие максимумы спектров плазмонных резонансов в диапазоне длин волн 510– 570 нм в зависимости от диаметра частиц, т.е. спектр плазмонного резонанса наночастиц золота совпадает с длиной волны излучения накачки 532 нм. В литературе не было сообщений об исследованиях, посвященных сравнению при одних и тех же экспериментальных условиях влияния на характеристики безрезонаторной генерации в растворе красителей наночастиц, обладающих плазмонно-резонансными свойствами на длине волны возбуждающего излучения, например, золота, и наночастиц, у которых при таких же условиях плазмонные резонансы на длине волны 532 нм отсутствуют – Ag. Цель этого этапа – экспериментальное исследование влияния плазмонно-резонансных наночастиц золота и плазмонно-нерезонансных наночастиц платины и серебра на величину порогов безрезонаторной генерации в коллоидных растворах лазерно-активного красителя Р6Ж. В качестве материала, наночастицы которого не имеют плазмонных резонансов в области длины волны лазерной накачки – 532 нм, выбрано серебро. Наночастицы золота, наоборот, обладают плазмонным резонансом на длине волны 532 нм.

На рисунке 2.4 представлены нормированные спектры экстинкции коллоидных растворов с наночастицами Au, Ag, Pt, ZnO.

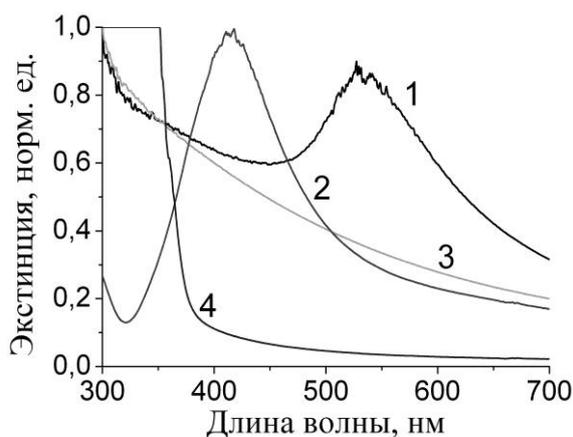


Рисунок 2.4 – Нормированные спектры экстинкции коллоидных растворов с наночастицами Au (1), Ag (2), Pt (3), ZnO (4)

Во время экспериментов исследуемый раствор толщиной 1 мм помещался в кювету, на которую падало излучение лазера на алюмо итриевом гранате с длительностью импульса 6нс и длиной волны 532нм. Спектры снимались помощью спектрометра АваСпек. Микрофон, расположенный рядом с кюветой соединялся с усилителем и осциллографом DSO 6052 А фиксировал звуковые сигналы. Спиртовые растворы с наночастицами серебра смешивались с раствором красителя Р6Ж 10-3 моль/л. Было исследовано пять концентраций объемных долей наночастиц в смеси красителя и раствора с наночастицами.

На рисунке 2.5 показана схема экспериментальной установки.

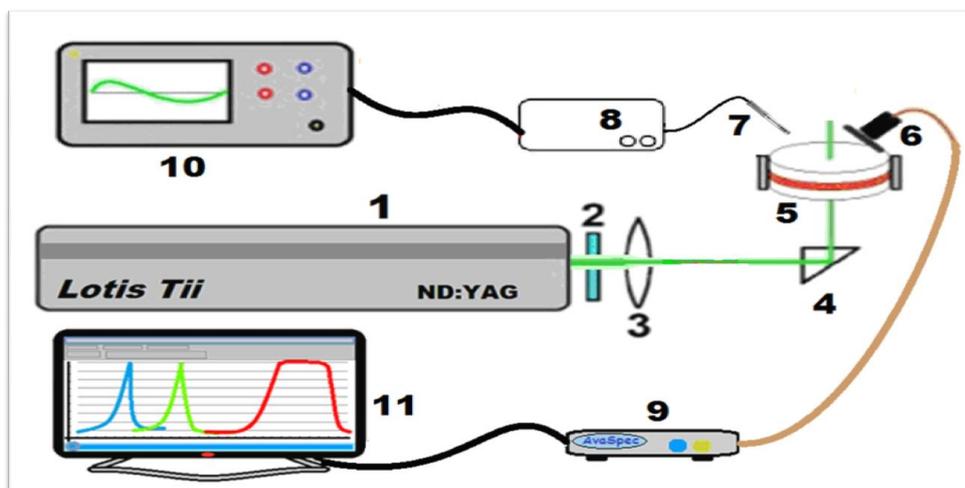


Рисунок 2.5 – Схема экспериментальной установки: 1 – лазер ($\lambda = 532$ нм), 2 – фильтр СЗС-25 (для снижения фонового излучения с $\lambda = 1064$ нм), 3 – фокусирующая линза, 4 – призма полного внутреннего отражения, 5 – кювета, 6 – входное окно приемной системы, 7 – микрофон, 8 – усилитель, 9 – спектрометр, 10 – осциллограф, 11 – ПК

На рисунке 2.6 представлен график зависимости интенсивности излучения и полуширины спектра излучения от энергии накачки для раствора с наночастицами золота концентрацией 5,837 объемной доли.

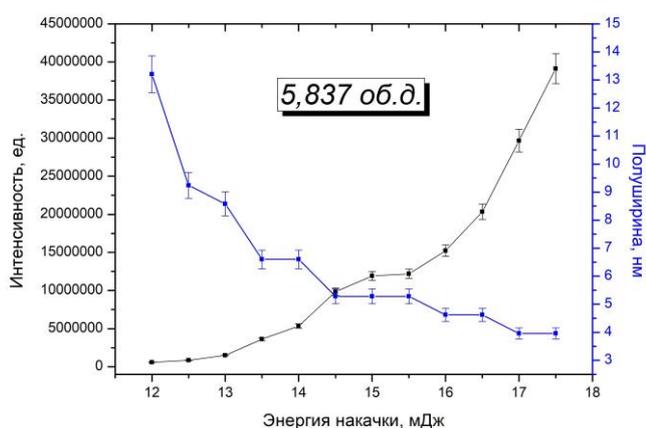


Рисунок 2.6 – Зависимость интенсивности излучения и полуширины спектра излучения от энергии накачки для раствора с наночастицами золота концентрацией 5,837 объемной доли

На рисунке 2.7 представлен спектр генерации раствора с наночастицами золота концентрацией 5,837 объемной доли.

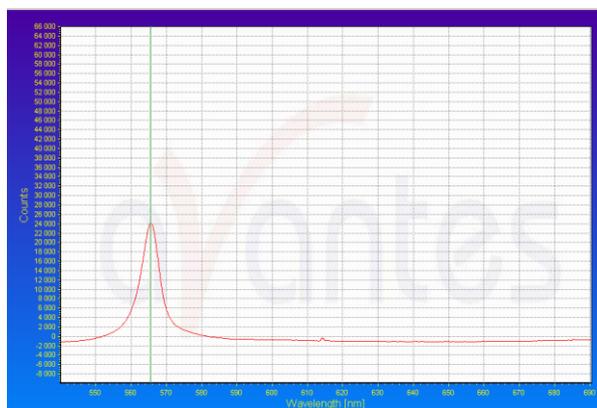


Рисунок 2.7 – Спектр генерации раствора с наночастицами золота концентрацией 5,837 объемной доли

По этим двум рисунками определялся порог для раствора с наночастицами золота концентрацией 5,837 объемной доли, а по аналогичным – для других наночастиц и концентраций.

На рисунке 2.8 показан график зависимости пороговой энергии генерации от концентрации наночастиц золота и серебра

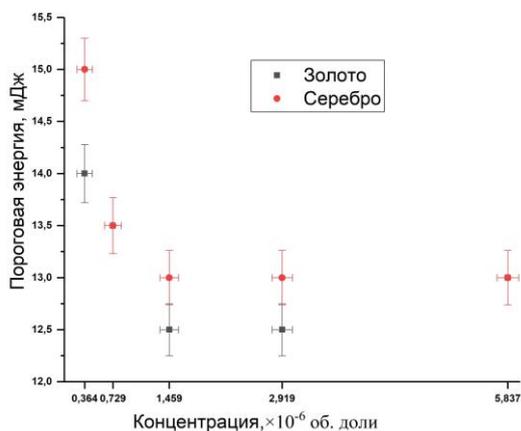


Рисунок 2.8 – Зависимости пороговой энергии генерации от концентрации наночастиц золота (черная кривая) и серебра (красная кривая)

Пороги генерации для всех видов наночастиц практически совпадают. Кривые для наночастиц серебра и золота имеют форму ковша с характерным минимумом.

Исходя из теории (увеличивается сечение рассеяния) раствор с наночастицами золота должен был обладать наименьшим порогом. Но пороги красителей со всеми наночастицами практически совпадают, отличаются только концентрации у некоторых.

Это явление предположительно можно объяснить тем, что в условиях реализации плазмонного резонанса, электронный газ начинает колебаться интенсивнее, кинетическая энергия его увеличивается, а значит он чаще сталкивается с атомами наночастицы и при столкновении передает им часть энергии, которая «нагревает» наночастицу.

Следовательно, давление в этой нагретой области вблизи наночастицы увеличивается и может приводить к возникновению звуковых сигналов и разрушению среды, после которого генерация прекратится.

Тогда мы выдвигаем гипотезу, что энергия, которая, исходя из теории, должна формировать локальные электромагнитные поля повышенной плотности мощности, на самом деле уходит на нагрев наночастицы.

И в доказательство этому приведены на рисунке 2.9 графики амплитуд акустических сигналов от плазмонно-резонансных наночастиц золота и неплазмонно-резонансных наночастиц серебра, на которых видно, что амплитуды акустических сигналов от растворов с наночастицами золота выше, чем амплитуды акустических сигналов серебра.

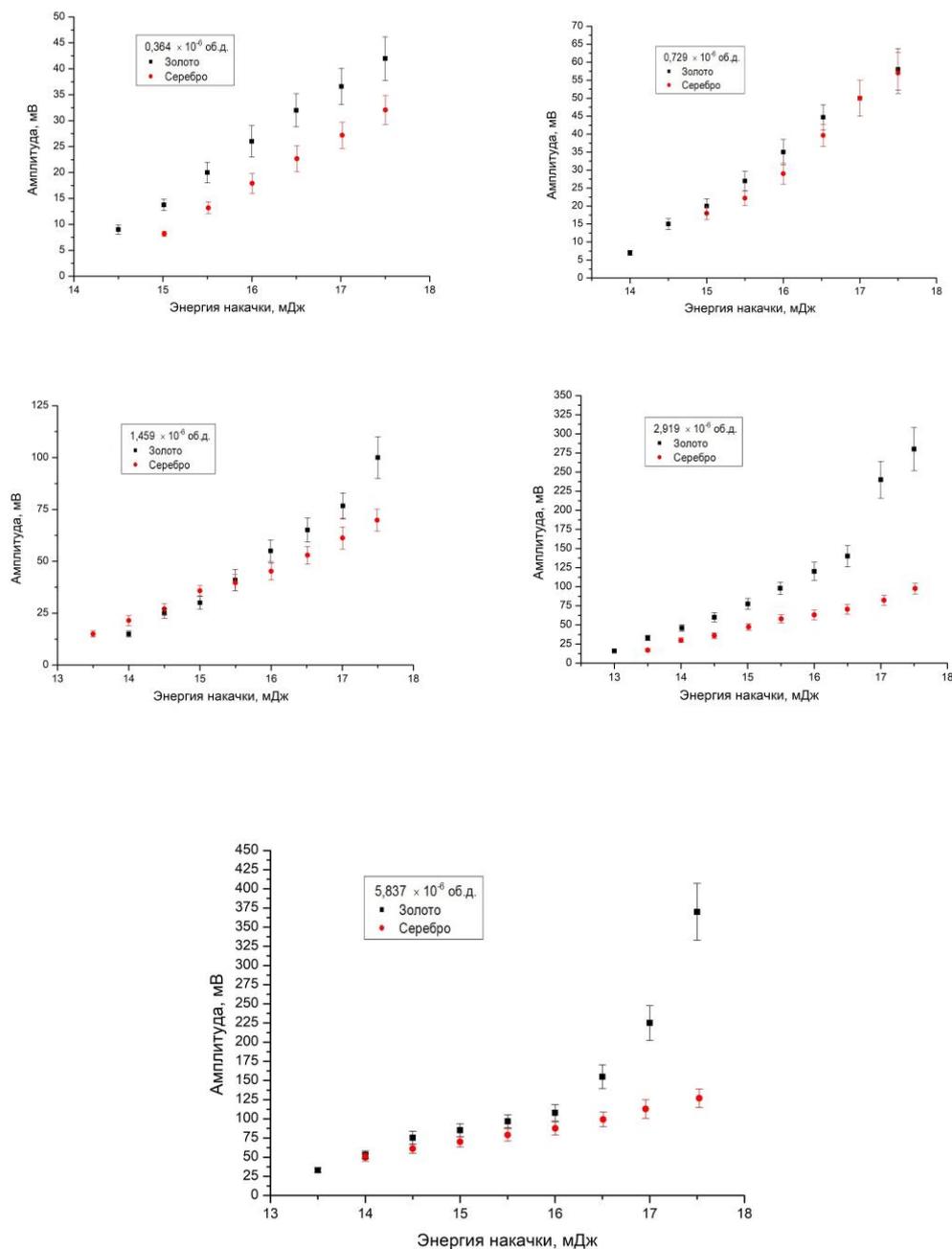


Рисунок 2.9 – Зависимости амплитуд акустических сигналов от энергии накачки наночастиц золота и серебра для концентраций а) 0,364 объемной доли; б) 0,729 объемной доли; в) 1,459 объемной доли; г) 2,919 объемной доли; д) 5,837 объемной доли наночастиц

Возрастание амплитуды акустического сигнала говорит о том, наночастицы золота нагрелись сильнее, чем наночастицы серебра. У золота кривая выше – значит, эти наночастицы нагрелись сильнее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было проделано следующее:

1. проведено экспериментальное определение величин порогов лазерной генерации в гетерогенных планарных активных средах с одиночными наночастицами Ag, Au;
2. проведен сравнительный анализ порогов лазерной генерации в гетерогенных планарных активных средах с наночастицами металлов одинаковой морфологии при различных концентрациях;
3. проведено исследование характеристик свечения в гетерогенных планарных активных средах с наночастицами при различных концентрациях частиц;
4. изучено влияние эффекта плазмонного резонанса металлических частиц на характеристики лазерной генерации в гетерогенных планарных активных средах.

Из всех наночастиц плазмонным резонансом на длине волны накачки обладают только наночастицы золота. В мировой научной литературе утверждается, что при выполнении условий эффекта плазмонного резонанса вблизи наночастицы увеличивается плотность мощности поля. Т.к. квадрат напряженности электрического поля пропорционален интенсивности, значит интенсивность излучения вблизи такой наночастицы также увеличивается. Увеличение интенсивности излучения приведет к тому, что в среде образуется большое количество фотонов люминесценции. Часть этих фотонов участвует в образовании других новых фотонов, часть «новых» фотонов также образует новые фотоны и так далее. Чем больше фотонов люминесценции, тем больше образуется фотонов вынужденного излучения и энергия на выходе возрастает, а значит можно меньше энергии подавать на вход. Энергия на входе маленькая, на выходе – большая, получаем понижение порогов. Но наши эксперименты показывают, что пороги для плазмонно-резонансных и неплазмонно-резонансных наночастиц практически совпадают. Тогда мы выдвигаем гипотезу, что энергия, которая, исходя из теории, должна формировать локальные электромагнитные поля повышенной плотности мощности, на самом деле уходит на нагрев наночастицы. И в доказательство этому были приведены графики амплитуд акустических сигналов от плазмонно-резонансных наночастиц золота и неплазмонно-резонансных наночастиц серебра, на которых видно, что амплитуды акустических сигналов от растворов с наночастицами золота выше, чем амплитуды акустических сигналов серебра. То есть наночастицы золота нагреваются так сильно, что область раствора вблизи наночастицы тоже нагревается и происходит увеличение амплитуд акустических сигналов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lawandy N. M. Random laser / N. M. Lawandy, R. M. Balachandran // Nature – 1995 – Vol. 373 – P. 204-208
2. Летохов В. С. Генерация света рассеивающей средой с отрицательным резонансным поглощением // ЖЭТФ – 1967 – Т. 53 – № 4 – С. 1442-1452
3. Sha W. L. Spectral and temporal measurements of laser action of Rhodamine 640 dye in strongly scattering media / W. L. Sha, C.-H. Liu, R. R. Alfano // Opt. Lett. – 1994 – Vol. 19 – № 23 – P. 1922-1924
4. Cao H. Lasing in random laser // Waves Random Media. Topical Review – 2003 – Vol. 13 – R1-R39
5. Хлебцов Н. Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // Квантовая электроника – 2008 – Т. 38 – № 6 – С. 504-529
6. Карпов С. В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов / С. В. Карпов, В. В. Слабко. – Новосибирск : Изд-во СО РАН – С. 200 – 265
7. Sweatlock L. A. Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles / L. A. Sweatlock, S. A. Maier, H. A. Atwater // Phys. Rev. – 2005 – Vol. 62 – P. 10265-10287
8. Климов В. В. Оптические свойства атома в присутствии кластера из двух наносфер / В. В. Климов, Д. В. Гузатов // Квантовая электроника – 2007 – Т. 37 – С. 209-230
9. Олейников В. А. Трековые мембраны в темплетном синтезе ГКР-активных наноструктур / В. А. Олейников, Н. В. Первов, Б. В. Мчедlishvili // Критические технологии. Мембраны – 2004 – Т. 24 – № 4 – С. 17-28
10. Зуев В. С. Наноструктуры в лазерном эксперименте / В. С. Зуев, А. В. Франценссон // Квантовая электроника – 2001 – Т. 31 – № 2 – С. 120-126
11. Zhdanov A. A. Detection of Plasmon – enhanced luminescence fields from an optically manipulated pair of partially metal covered dielectric spheres / A. A. Zhdanov, M. P. Kreuzer, S. Rao // Optics letters – 2008 – V. 33 – № 23 – P. 43-52
12. Donchenko V.A. Thresholds characteristics cavityless lasing in composites with agglomerated metal and dielectric nanoparticles / Al. A. Zemlyanov, A.V. Trifonova, V.A. Kharenkov // 21th international symposium on atmospheric and ocean optics: atmospheric physics, edited by G.G. Matvienko, O.A. Romanovskii – Vol. 9680 – 2015
13. Хорна М. Гигантское комбинационное рассеяние / М. Хорна, Дж. Шатц, Т. Ли ; под ред. Р.Ченга и Т.Фуртака – М.: Мир, 1984. – 408 с.

14. Акципетров О.А Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов // Соросовский образовательный журнал – 2001 – Т.7 – №7 – С.109-116
15. Борн М. Основы оптики / Э.Вольф // М.: Наука – 1970 – 856с.
16. Ландау Л.Д. Теория поля / Е.М. Лифшиц // М.: Наука – 1973 – 356с.
17. Sarychev V.M. Nonlinear optics of random metal-dielectric films / V.M. Shalaev // Physica Review B – 1998 – V.57 – N20 – P. 13265-13287
18. Климов В.В. Спонтанное излучение атома в присутствии нанотел / М.Дюклюа В.С. Летохов // Квантовая электроника – 2001 – Т.31 – С.569–586
19. Fort E. Surface enhanced fluorescence / S. Gresillon // Jpn. Appl. Phys. – 2008 – V.45 – N17 – P.1265-1287
20. Kreibig U. Optical Properties of Metal Clusters / M.Vollmer // Berlin: Springer - Verlag – 1995 – V.3 – P. 265-287
21. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / Д. Хафмен // Пер. с англ. М.:Мир – 1986
22. Карпов С.В. Оптическая память агрегатов металлических наночастиц // Фотоника – 2012 – №2 – с.40–51
23. Heard S.M. Interf / F.Griezer, C.G Barrachlough // Sci. – 1983 – P.545
24. Purcell E.M. Astrophys / C.R. Pennypacker // J. – 1973 – V.186 – N2 – P.705
25. Шалаев В.М. Дифракция электромагнитных волн на двух телах / Штокман М.И // ЖЭТФ – 1987 – 509с.
26. Markel V.A. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering / V.M.Shalaev, E.V. Stechel // etal. – Phys. Rev. B 1996 – V.53 – N5 – P.2425.
27. Gouedard C. Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders / C. Gouedard, D. Husson, C. Sauteret, F. Auzel, A. Migus // J. Opt. Soc. – 1993 – Vol. 10 – P. 2358
28. Karpov S.V. Recent Research Developments / A.L Bas'ko., A.K. Popov // Optics – 2002 – P.202
29. Zhang W. Emission linewidth of laser action in media / W. Zhang, N. Cue, K.M. Yoo // Opt. Lett. – 1995 – V. 20 – P. 961-963
30. Маркушев В.М. Порошковый лазер / В.Ф Золин., Ч.М. Брискина // ЖПС – 1986 – Т. 45 – С.847-850
31. van Soest G. Amplifying volume in scattering media / G. van Soest, M. Tomita, A. Lagendijk // Opt.Lett. – 1999 – V. 24 – P. 306-308

32. Markushev V.M. Characteristics properties of ZnO random lasers pumped by nanosecond pulses / M.V Ryzhkov., Ch.M. Briskina // *Appl. Phys.* – 2006 – V.84 – P. 333-337
33. Gouedard C. Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders / D. Husson, C. Sautered // *J. Opt. Soc. Am.* – 1993 – V.10 – P. 2358
34. Genack A.Z. Scattering for superradiation / J.M. Drake // *Nature (London)* – 1994 – V. 368 – P. 400
35. Noginov M.A. Line narrowing in the dye solution with scattering centers / H.J.Caufield, N.E.Noginova and P.Venkateswarlu // *Opt. Commun* – 1995 – V. 118 – P. 430-434
36. John S. Theory of lasing in a multiple scattering medium / Pang G. // *Phys. Rev.* – 1996 – V. 54 – P. 3642-3652
37. Türeci H.E. Strong Interactions in Multimode Random Lasers / Ge Li, S. Rotter, A.D. Stone // *Science* – 2008 – V. 320 – V. 5876 – P. 643-646
38. Маркушев В.М. Спектры случайных лазеров на ZnO при наносекундной накачке / М.В. Рыжков, Ч.М. Брискина // *Квантовая электроника* – 2007 – Т.37 – №9 – С. 837-840

Приложение А