

گسیل لیزر کاتوره‌ای از محلول‌های کلوئیدی شامل میکروساختارهای کربن نیتريد گرافیتی

پیمانہ رفیعی پور^۱، عباس قاسم پور اردکانی^۱، سیده فاطمه نامی عنا^۲ و جواد تشخوریان^۲

۱. بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز

۲. بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز

پست الکترونیکی: aghasempour@shirazu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۶/۲۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۰۳/۰۶)

چکیده

در این مقاله، گسیل لیزر کاتوره‌ای از محلول‌های کلوئیدی رنگدانه‌ای شامل میکروساختارهای کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) را گزارش می‌دهیم. میکروساختارهای $g-C_3N_4$ در محلول رنگدانه آلی رودامین B پخش می‌شوند تا بازخورد نوری لازم را از طریق رخدادهای چندپراکندگی نور فراهم کنند. مولکول‌های رودامین B بهره نوری را از طریق فرایند گسیل القایی تحت دمش نوری پر شدت فراهم می‌کنند. به صورت تجربی نشان داده می‌شود که تابش لیزری کاتوره‌ای در محلول کلوئیدی ساخته شده از رنگدانه و میکروساختارهای $g-C_3N_4$ ، پس از یک آستانه مشخص، اتفاق می‌افتد. ما رفتار وابسته به دمش سامانه پیشنهاد شده را مطالعه می‌کنیم. از آنجایی که فقط گسیل خود به خودی تقویت شده از محلول شامل رنگ رودامین B بدون میکروساختارهای $g-C_3N_4$ به دست می‌آید، بنابراین اثبات می‌شود که وجود میکروساختارهای $g-C_3N_4$ نقش کلیدی در مشاهده تابش لیزری کاتوره‌ای دارد. در پایان، غلظت میکروساختارهای $g-C_3N_4$ را تغییر داده و مشاهده می‌کنیم که با افزایش غلظت میکروساختارهای $g-C_3N_4$ ، شدت تابشی افزایش و آستانه لیزری کاهش پیدا می‌کند. بنابراین اثبات می‌شود که میکروساختارهای $g-C_3N_4$ می‌توانند گزینه خوبی برای انتخاب محیط پراکنده لیزرهای کاتوره‌ای باشند و بازخورد نوری لازم برای دستیابی به گسیل لیزری کاتوره‌ای توسط چند پراکندگی نور از میکروساختارهای $g-C_3N_4$ تأمین می‌شود.

واژه‌های کلیدی: لیزر کاتوره‌ای، چند پراکندگی نور، کربن نیتريد گرافیتی

۱. مقدمه

در محیط تقویت کننده است، لیزر کاتوره‌ای نامیده می‌شود [۵] و [۶]. لیزرهای کاتوره‌ای به دو دسته تقسیم می‌شوند: لیزرهای کاتوره‌ای با بازخورد تشدید و لیزرهای کاتوره‌ای با بازخورد غیر تشدید. در طیف لیزرهای کاتوره‌ای با بازخورد غیر تشدید، یک قله باریک با پهنای ۳ تا ۹ نانومتر که بسامد آن نزدیک به بسامد مرکزی تابع شکل خط محیط بهره است، در انرژی برانگیختگی آستانه ظاهر می‌شود [۷]. منشأ تابش تک قله

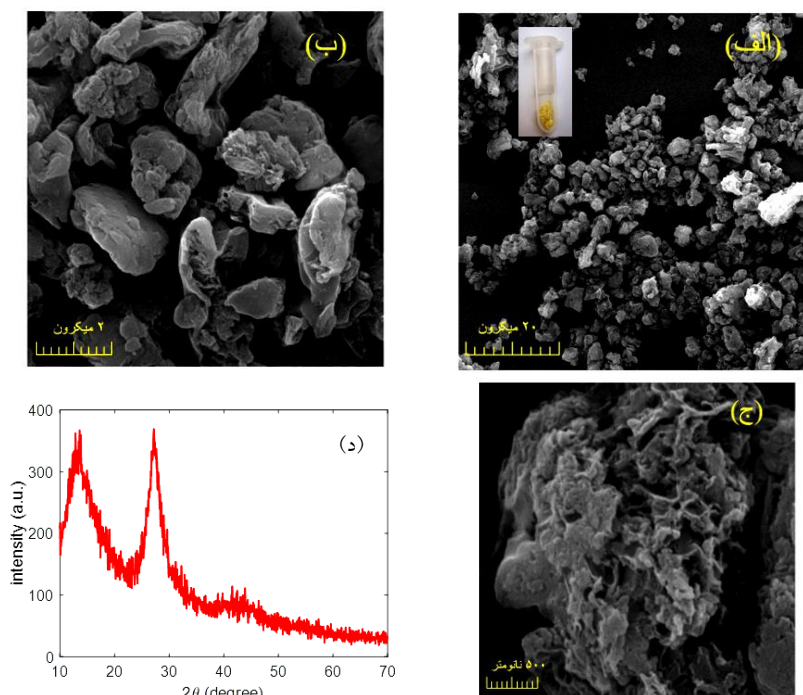
در اواخر قرن نوزدهم نشان داده شد که گسیل لیزرمانند درخشان را می‌توان از محیط‌های بهره نامنظم به دست آورد [۱] و [۲]. یافته‌ها نشان دادند که چند پراکندگی نور در محیط بهره با ایجاد بازخورد نوری لازم برای گسیل لیزری، دستیابی به تابش لیزری را در یک سامانه فعال و بی‌نظم امکان‌پذیر می‌کند [۳ و ۴]. این چشمه نوری جدید که اساس آن وجود بی‌نظمی

با درخشندگی زیاد به انتقال پخش گونه نور درون محیط بهره نامنظم نسبت داده می شود. اخیراً نشان داده شده است که علت پهنای نسبتاً بزرگ نور گسیلی لیزرهای کاتوره ای با بازخورد غیر تشدید، هم پوشانی تعداد زیادی مد لیزری است که به یکدیگر جفت شده اند [۸ و ۹]. در سال ۱۹۹۸، خانم کائو و همکاران به تابش چند مد لیزرهای کاتوره ای ناشی از جایگزیدگی نور و تشکیل کاواک های حلقه ای کاتوره ای درون محیط بهره دست یافتند [۱۰ و ۱۱]. طیف گسیلی لیزرهای کاتوره ای با بازخورد تشدید، چند مد است و هر مد لیزری به کاواک های حلقه ای کاتوره ای مختلف مربوط می شود که در نتیجه ی پراکندگی های بازگشتی نور درون محیط بهره نامنظم تشکیل شده اند. در لیزرهای کاتوره ای با بازخورد تشدید، تداخل سازنده نور تعیین کننده بسامدهای تشدید کاواک های حلقه ای کاتوره ای است [۱۲ و ۱۳]. پس از آن، پژوهش های بسیاری به منظور ساخت و بررسی انواع لیزرهای کاتوره ای مانند لیزر کاتوره ای پلاسمونی [۱۴]، لیزر کاتوره ای رامان [۱۵]، لیزر کاتوره ای فیبری [۱۶]، لیزر کاتوره ای نقطه کوانتومی [۱۷]، لیزر کاتوره ای دیودی [۱۸] و لیزر کاتوره ای بر پایه بلورهای مایع [۱۹] انجام شده است. سادگی ساخت و ارزان بودن لیزرهای کاتوره ای را می توان از ویژگی های برجسته آنها برشمرد. از نظر کاربردی، لیزرهای کاتوره ای را می توان در تصویربرداری های زیستی، روشنایی، حسگری و کاربردهای طیف سنجی به کار برد [۲۰].

کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) یک ماده نیم رسانا با گاف نواری تقریباً $2/7$ الکترون-ولت است که به دلیل فلورسانس کوک پذیر، سنتز ساده با استفاده از مواد اولیه در دسترس و ارزان، پایداری تابشی بالا و گاف نواری بزرگ بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته و در کاربردهایی مانند تبدیل انرژی خورشیدی، حسگری، تصویربرداری زیستی، فوتوکاتالیست و الکتروکاتالیست می تواند مورد استفاده قرار بگیرد [۲۱-۳۴].

کربن نیتريد گرافیتی، پایدارترین آلوتروپ ترکیبات کربن نیتريد (C_3N_4) با ساختار گرافیتی است و از صفحات شامل اتم های کربن و نیتروژن تشکیل شده است که با نیروهای ضعیف وان در والس به یکدیگر متصل هستند [۳۰ و ۳۵]. هر صفحه از

تکرار حلقه های مثلثی شکل تری-اس-تریازین ($C_6N_{10}H_6$) ساخته می شود. دلیل وجود مقدار کمی هیدروژن می تواند نقص های ساختاری باشد که در حین فرایند سنتز بر روی سطح جذب می شوند [۳۶]. در این مقاله، از میکروساختارهای $g-C_3N_4$ به عنوان محیط پراکنده در یک سامانه لیزر کاتوره ای استفاده می کنیم. پیش از این نشان داده شده است که از این میکروساختارهای $g-C_3N_4$ می توان به عنوان یک حسگر الکتروشیمی برای اکسیداسیون گلوکز استفاده کرد [۳۷]. در این پژوهش، ما میکروساختارهای سنتز شده ی $g-C_3N_4$ را در محلول اتیلن گلايکول رنگدانه ی رودامین B پخش می کنیم تا بازخورد نوری را در یک سامانه لیزر کاتوره ای از طریق رخدادهای چندپراکندگی نور فراهم کند. مولکول های رودامین B زمانی که تحت دمش نوری پر شدت قرار بگیرند، نور را از طریق فرایند گسیل القایی تقویت می کنند. نشان داده می شود که نوسان لیزری کاتوره ای در نمونه، پس از یک آستانه مشخص اتفاق می افتد. علاوه بر آن، رفتار وابسته به دمش نمونه را بررسی می کنیم. کاهش پهنای افزایش شدت تابشی و جابه جایی قرمز طول موج گسیلی به عنوان نتیجه ای از افزایش چگالی انرژی دمش مشاهده می شود. علاوه بر بررسی و مقایسه مشخصات تابشی نمونه شامل میکروساختارهای $g-C_3N_4$ با نمونه فاقد میکروساختارهای $g-C_3N_4$ ، ما همچنین اثرهای تغییر غلظت میکروساختارهای $g-C_3N_4$ را بر ویژگی های گسیلی لیزر کاتوره ای بررسی می کنیم. نشان داده می شود که برای دستیابی به تابش لیزر کاتوره ای، وجود میکروساختارهای $g-C_3N_4$ در محلول رنگدانه لازم است. بنابراین میکروساختارهای $g-C_3N_4$ بازخورد نوری لازم را برای تابش لیزر کاتوره ای از طریق رخدادهای چندپراکندگی نور فراهم می کنند. از آنجایی که استفاده از مواد توده ای لایه ای با ساختاری شبیه به گرافیت در لیزرهای کاتوره ای تاکنون گزارش داده نشده است، پژوهش حاضر را می توان اولین پژوهشی دانست که از ساختارهای شبیه به گرافیت به عنوان محیط پراکنده در لیزرهای کاتوره ای استفاده می کند. نظر به پیشرفت های رو به رشد در تکنولوژی ساده و ارزان لیزرهای کاتوره ای، این مطالعه می تواند روشی



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر $g-C_3N_4$ سنتز شده در بزرگنمایی‌های مختلف با مقادیر خط مقیاس (الف) ۲۰ میکرون، (ب) ۲ میکرون و (ج) ۵۰۰ نانومتر. تصویر ضمیمه شده در گوشه شکل ۱. الف توده‌ی جامد و زرد رنگ $g-C_3N_4$ را نشان می‌دهد که تحت دمای $550^\circ C$ سنتز شده است. (د) طیف الگوی پراش پرتو ایکس از پودر $g-C_3N_4$.

حرارت می‌دهیم تا کوره به دمای $550^\circ C$ برسد. سپس بوتۀ چینی را به مدت ۲ ساعت دیگر در دمای $550^\circ C$ درون کوره نگه می‌داریم. بعد از آن، صبر می‌کنیم تا کوره به دمای اتاق برسد و خنک شود. در پایان، تودۀ جامد و زرد رنگی را که در کف بوتۀ چینی تشکیل شده است جمع‌آوری می‌کنیم. تصویر تودۀ جامد و زرد رنگ $g-C_3N_4$ در گوشه‌ی شکل ۱. الف نشان داده شده است. در ادامه، تودۀ جامد $g-C_3N_4$ را با هاون به پودر ریز تبدیل می‌کنیم.

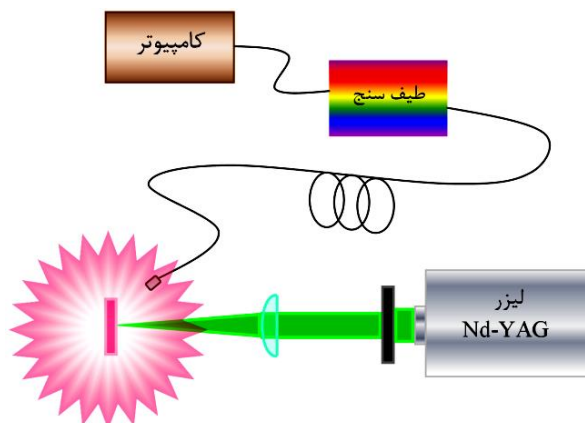
ویژگی‌های ساختاری پودر $g-C_3N_4$ پس از سنتز، با تحلیل‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. تصاویر SEM از پودر $g-C_3N_4$ تحت بزرگنمایی‌های مختلف در شکل‌های ۱. الف، ۱. ب و ۱. ج. که به ترتیب متناظر با خط‌های مقیاس ۲۰ میکرون، ۲ میکرون و ۵۰۰ نانومتر هستند، نشان داده شده است. از شکل ۱. الف استنباط می‌شود که پودر $g-C_3N_4$ شامل ساختارهای صفحه‌ای در ابعاد میکرون است. اندازه متوسط میکروساختارهای $g-C_3N_4$ برابر

برای توسعه سامانه‌های جدید تصویربرداری زیستی و حسگری زیستی بر اساس میکروساختارهای $g-C_3N_4$ ارائه دهد. این مقاله به صورت زیر سازمان یافته است: بخش دوم سنتز و مشخصه‌یابی پودر کربن نترید گرافیتی را همراه با چیدمان آزمایشگاهی توصیف می‌کند. در بخش سوم، نتایج آزمایش‌ها و بحث و بررسی نتایج ارائه می‌شود. در بخش آخر، خلاصه‌ای از نتایج مرور می‌شود.

۲. روش تجربی

۲.۱. سنتز و مشخصه‌یابی پودر کربن نترید گرافیتی

پودر $g-C_3N_4$ با حرارت دادن ترکیبات نیتروژن دار مانند اوره سنتز می‌شود [۳۸]. ما از گوانیدین هیدروکلراید به عنوان ماده اولیه استفاده می‌کنیم و آن را به طور مستقیم حرارت می‌دهیم [۳۹]. برای این کار 2° گرم پودر گوانیدین هیدروکلراید را در یک بوتۀ چینی قرار داده و در وسط کوره می‌گذاریم. سپس آن را به مدت دو ساعت با نرخ $4/6$ درجه‌ی سانتیگراد بر دقیقه



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طرحواره چیدمان آزمایش.

طرحواره ای از چیدمان آزمایش در شکل ۲ نشان داده شده است. از هارمونیک دوم لیزر پالسی Nd-YAG با پهنای پالس ۱۰ نانوثانیه و نرخ تکرار پالس ۱۰ هرتز به عنوان منبع برانگیختگی استفاده می‌کنیم. یک روزنه و سپس یک عدسی استوانه ای با فاصله کانونی ۱۵ سانتی متر بر روی یک ریل اپتیکی در مقابل لیزر قرار می‌گیرند. با تغییر دهانه روزنه می‌توانیم مساحت برانگیختگی بر روی نمونه را به راحتی تنظیم کنیم. پرتو دمش، سطح نمونه را به شکل نواری به طول ۹/۴۵ میلی متر و عرض ۱/۶ میلی متر روشن می‌کند. در هر فرایند دمش، نور تابش شده از نمونه با استفاده از یک تار نوری جمع آوری و به یک طیف سنج (مدل اوشن اپتیک)^۱ هدایت می‌شود. در پایان، با استفاده از کامپیوتری که به طیف سنج متصل است، طیف تابشی را تحلیل و بررسی می‌کنیم.

۳. نتایج و بحث

برای بررسی تغییرات وابسته به دمش طیف گسیلی حاصل از نمونه آماده شده، طیف های گسیلی را به ازای مقادیر مختلف چگالی انرژی دمش از $1/0 \text{ mJ/cm}^2$ تا $9/16 \text{ mJ/cm}^2$ اندازه می‌گیریم. نتایج به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده اند. تصویر ضمیمه شده در شکل ۳، طیف گسیلی را به ازای مقدار چگالی انرژی دمش $4/1 \text{ mJ/cm}^2$ نشان می‌دهد. در این تصویر، یک قله نسبتاً باریک با پهنای در نصف بیشینه تقریباً $11/8$ نانومتر را مشاهده می‌کنیم که بر روی طیف پهن فوتولومینسانس رنگدانه که پهنای آن

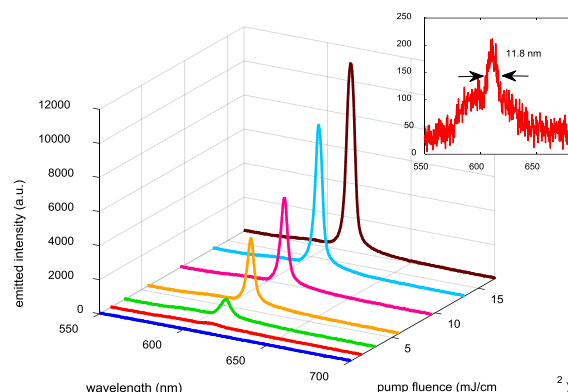
با $2/2$ میکرون است. شکل ۱. ب نشان می‌دهد که این میکروساختارهای صفحه ای در حقیقت مجموعه ای از ساختارهای لایه ای و صفحه-مانند است که در کنار یکدیگر انباشته شده و یک سطح متخلخل و زیر را که حفره‌ها و تخلخل آن در شکل ۱. ج به وضوح مشخص است، تشکیل می‌دهند. اندازه متوسط حفره‌ها در شکل ۱. ج برابر با $75/6$ نانومتر است.

طیف XRD پودر $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، پس از سنتز، در شکل ۱. د. نشان داده شده است. قله ای که در $13/15^\circ$ مشاهده می‌شود، مربوط به پراش از واحدهای تکرار شونده درون صفحه ای تری-اس-تریازین است. قله دوم در $27/2^\circ$ مربوط به پراش از صفحه‌های لایه ای انباشته شده است. بنابراین شکل گیری یک ساختار گرافیت-مانند که در هر لایه مؤلفه های تکرار شونده تری-اس-تریازین وجود دارند، تأیید می‌شود.

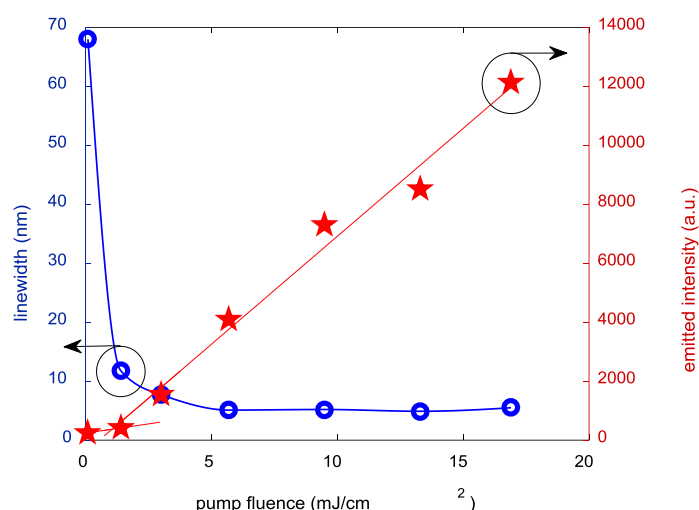
۲.۲. آماده سازی نمونه لیزر کاتوره ای و چیدمان آزمایش

برای آماده سازی نمونه ی لیزر کاتوره ای، پودر $\text{g-C}_3\text{N}_4$ با غلظت $5/0$ میلی گرم بر میلی لیتر را در محلول $7/3$ میلی مولار رنگ رودامین B (شرکت آلد ریچ) پخش می‌کنیم. سپس آن را به مدت یک ساعت بر روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار می‌کنیم تا همگن شود. در پایان، آن را به درون کاواکی به طول $35/0$ میلی متر، عرض $15/0$ میلی متر و ضخامت $0/5$ میلی متر منتقل می‌کنیم. به این ترتیب، نمونه لیزر کاتوره ای آماده می‌شود. یک نمونه دیگر که فقط شامل محلول $7/3$ میلی مولار رنگ رودامین B است نیز به طریق مشابه آماده می‌شود.

۱. Ocean Optics



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تحول طیف‌های گسیلی به عنوان تابعی از چگالی انرژی دمش. تصویر ضمیمه شده، طیف گسیلی را در چگالی انرژی دمش $4/1 \text{ mJ/cm}^2$ نشان می‌دهد.

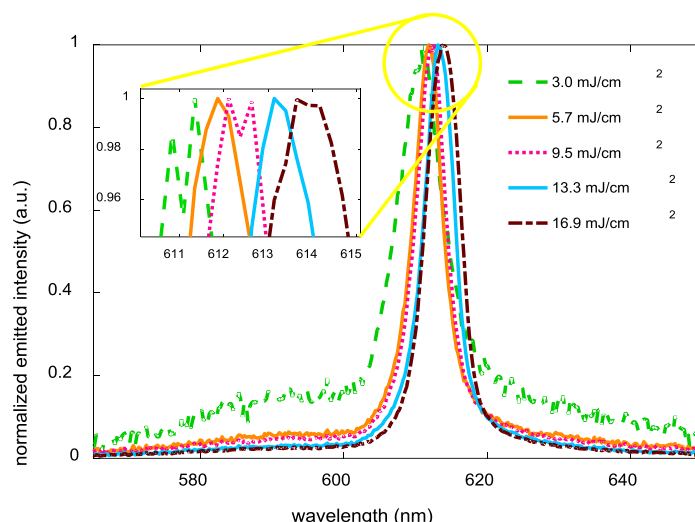


شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) بیشینه شدت گسیلی و پهنای خط قله‌ای تابشی بر حسب چگالی انرژی دمش. داده‌های آزمایشگاهی متناظر با شدت‌های گسیلی و پهنای خط به ترتیب با ستاره و دایره نشان داده شده‌اند. خطوط پررنگ، برازش به داده‌های آزمایشگاهی هستند. پیکان‌ها، محور عمودی متناظر با هر کدام از داده‌های آزمایشگاهی را که حول آن حلقه شده‌اند، مشخص می‌کنند.

تقریباً $60/5$ نانومتر است، ظاهر شده است.

آزمایشگاهی هستند. پیکان‌ها، محور عمودی متناظر با هر کدام از داده‌های آزمایشگاهی را که حول آن حلقه شده‌اند، مشخص می‌کنند. همان‌طور که داده‌های آزمایشگاهی در شکل ۴ نشان می‌دهند، میزان افزایش شدت تابشی لیزر کاتوره‌ای با افزایش مقدار چگالی انرژی دمش از $1/0 \text{ mJ/cm}^2$ تا $4/1 \text{ mJ/cm}^2$ برابر با $76/0$ درصد است. اما هنگامی که چگالی انرژی دمش از $4/1 \text{ mJ/cm}^2$ تا $0/3 \text{ mJ/cm}^2$ افزایش پیدا می‌کند، شدت تابشی لیزر کاتوره‌ای به اندازه $305/68$ درصد افزایش پیدا می‌کند. این افزایش سریع در شدت تابشی، پس از چگالی انرژی دمش $0/3 \text{ mJ/cm}^2$ نیز ادامه

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، شدت گسیلی با افزایش چگالی انرژی دمش، افزایش می‌یابد؛ اما افزایش شدت گسیلی بر حسب چگالی انرژی دمش، بعد از یک آستانه مشخص با شیب سریع‌تری ادامه پیدا می‌کند. این رفتار غیرخطی در شکل ۴ که افزایش شدت بیشینه تابشی را بر حسب چگالی انرژی دمش نشان می‌دهد، واضح‌تر مشاهده می‌شود. در شکل ۴، داده‌های آزمایشگاهی متناظر با شدت‌های گسیلی و پهنای خط به ترتیب با ستاره و دایره مشخص شده‌اند. خطوط پررنگ برازش به داده‌های



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف‌های گسیل بهنجار در مقادیر مختلف چگالی انرژی دمش. قسمتی از طیف در تصویر ضمیمه بزرگنمایی شده است و جابه‌جایی قرمز طول موج گسیلی را با افزایش چگالی انرژی دمش نشان می‌دهد.

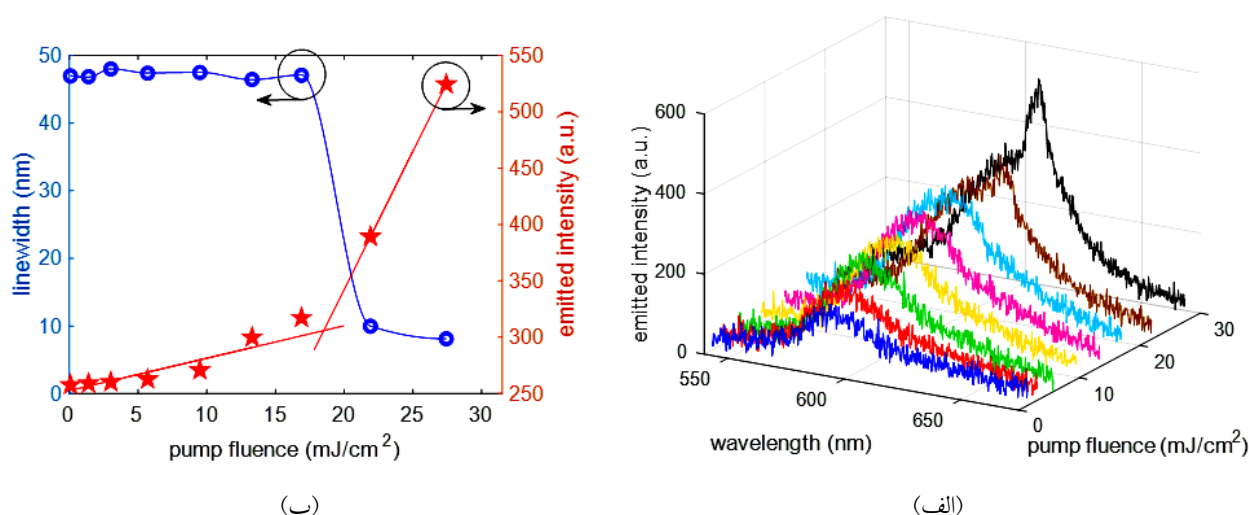
که در رژیم پخش قرار دارد، طول بهره نور با معکوس چگالی انرژی دمش متناسب است [۶]. بنابراین انتظار می‌رود که با افزایش چگالی انرژی دمش، طول بهره کاهش پیدا کند. از طرف دیگر، به علت رخدادهای متوالی چند پراکندگی نور از مراکز پراکننده ای که به صورت کاتوره‌ای درون محیط فعال توزیع شده‌اند، نور مدت زمان بیشتری را درون محیط فعال سپری می‌کند. بنابراین طول پویش نور در محیط کاتوره‌ای فعال افزایش پیدا می‌کند. حال زمانی که طول بهره با طول پویش میانگین نور گسیلی درون محیط تقویت‌کننده بی‌نظم برابر شود، آنگاه شرط نوسان لیزری برآورده شده و شدت گسیلی به صورت غیرخطی با افزایش چگالی انرژی دمش افزایش پیدا می‌کند.

علاوه بر وابستگی فوق‌الذکر شدت گسیلی و پهنای خط به چگالی انرژی دمش، طول موج قله‌ی تابشی نیز از روند منظمی با افزایش چگالی انرژی دمش تبعیت می‌کند. شکل ۵ جابه‌جایی قرمز طول موج گسیلی را با افزایش چگالی انرژی دمش نشان می‌دهد. برای مقایسه بهتر، هر طیف گسیلی به ۱ بهنجار شده است.

با توجه به طیف‌های گسیلی متناظر با پنج مقدار آخر چگالی انرژی دمش، جابه‌جایی طول موج به اندازه ۴ نانومتر به سمت طول موج‌های بلندتر مشاهده می‌شود. این رفتار در مقاله‌هایی که پیش از این در زمینه لیزرهای کاتوره‌ای منتشر شده‌اند نیز نشان داده

دارد. برای فهم بهتر نحوه افزایش شدت تابشی با افزایش چگالی انرژی دمش، خطی به داده‌های آزمایشگاهی برازش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌کنیم، این خط از مقدار چگالی انرژی دمش $4/1 \text{ mJ/cm}^2$ تا $1/0 \text{ mJ/cm}^2$ تقریباً افقی به نظر می‌رسد و دلالت می‌کند که روند افزایش شدت تابشی با افزایش چگالی انرژی دمش بسیار آهسته اتفاق می‌افتد. اما از چگالی انرژی دمش $4/1 \text{ mJ/cm}^2$ به بعد که آن را آستانه لیزر کاتوره‌ای می‌نامیم، خط برازش شده به وضوح در امتداد خط قبلی نیست و نشان می‌دهد که روند افزایش شدت تابشی با افزایش چگالی انرژی دمش با شیب بسیار تندتری ادامه پیدا می‌کند. به علاوه، در شکل ۴ نشان داده شده است که مقدار پهنای خط طیف گسیلی در چگالی انرژی دمش آستانه، ناگهان کاهش چشمگیری پیدا کرده و سپس با افزایش چگالی انرژی دمش تقریباً ثابت باقی می‌ماند. مقدار پهنای خط به ازای چگالی انرژی دمش $3/13 \text{ mJ/cm}^2$ تقریباً برابر با $4/9$ نانومتر است. بنابراین چگالی انرژی دمش $4/1 \text{ mJ/cm}^2$ را به عنوان آستانه لیزر کاتوره‌ای در نظر می‌گیریم. در چگالی انرژی دمش آستانه، شرط نوسان لیزری برآورده می‌شود و تابش لیزری از ساختار بی‌نظم مشاهده می‌شود.

این نتایج با استفاده از نظریه لیزرهای کاتوره‌ای با بازخورد غیر تشدید به خوبی توضیح داده می‌شود. در یک محیط فعال بی‌نظم

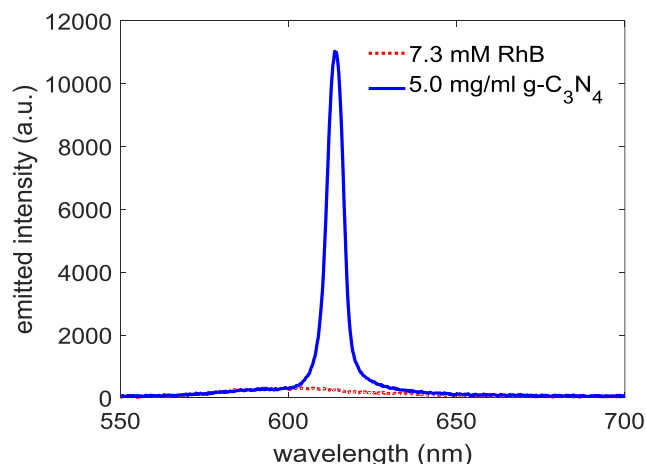


شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) تحول طیف‌های گسیلی به عنوان تابعی از چگالی انرژی دمش متناظر با محلول ۷/۳ میلی مولار رنگ رودامین B. (ب) بیشینه شدت گسیلی و پهنای خط طیف تابشی بر حسب چگالی انرژی دمش. داده‌های آزمایشگاهی متناظر با شدت‌های گسیلی و پهنای خط به ترتیب با ستاره و دایره نشان داده شده‌اند. خطوط پررنگ برازش به داده‌های آزمایشگاهی هستند. پیکان‌ها، محور عمودی متناظر با هر کدام از داده‌های آزمایشگاهی را که حول آن حلقه شده‌اند، مشخص می‌کنند.

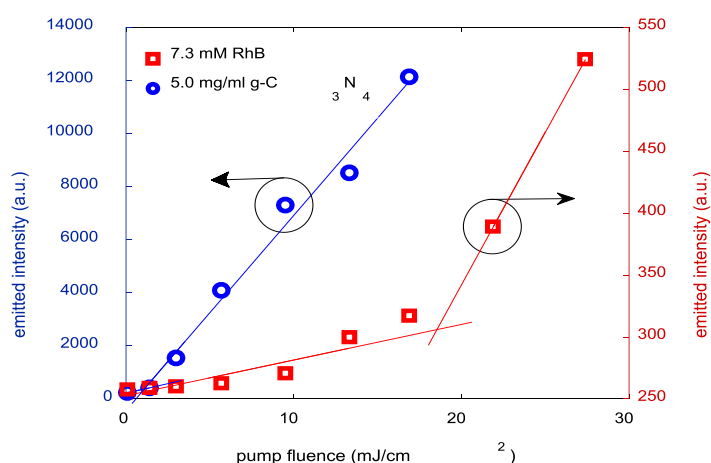
مشاهده می‌کنیم که طیف گسیلی محلول رنگ خالص حتی در مقادیر بالای چگالی انرژی دمش کاملاً پهن است و تابش فوتولومینوسانس از محلول رنگدانه را با مقدار متوسط پهنای خط ۴۷ نانومتر نشان می‌دهد. البته، یک آستانه مشاهده می‌شود و قله‌ای با پهنای خط نسبتاً باریک ۱۰ نانومتر به ازای چگالی انرژی دمش آستانه بر روی طیف پهن فوتولومینوسانس ظاهر می‌شود. منحنی‌های شدت بیشینه تابشی و پهنای خط برحسب چگالی انرژی دمش متناظر با این نمونه در شکل ۶ ب نشان داده شده است. داده‌های آزمایشگاهی متناظر با شدت‌های گسیلی و پهنای خط به ترتیب با ستاره و دایره نشان داده شده‌اند. خطوط پررنگ برازش به داده‌های آزمایشگاهی هستند. پیکان‌ها، محور عمودی متناظر با هر کدام از داده‌های آزمایشگاهی را که حول آن حلقه شده‌اند، مشخص می‌کنند. مشاهده می‌کنیم که کاهش ناگهانی پهنای خط طیف تابشی همراه با تغییر سریع در روند افزایش شدت گسیلی بر حسب چگالی انرژی دمش در چگالی انرژی دمش آستانه برابر با $5/18 \text{ mJ/cm}^2$ اتفاق می‌افتد. گسیل خود به خودی تقویت شده، تنها پدیده فیزیکی است که این مشاهده را توجیه می‌کند؛ به دلیل این که هیچ المان خارجی در محیط فعال

شده است [۴۰ و ۴۱]. علت این مشاهده را می‌توان بازجذب و بازگسیل نور توسط مولکول‌های رنگ دانست [۴۲]. به دلیل این که طیف‌های جذب و گسیل رنگدانه رودامین B با یکدیگر هم پوشانی می‌کنند، فوتون‌های نور گسیلی که طول موج آنها در ناحیه هم پوشانی قرار می‌گیرد، دوباره جذب می‌شوند. در نتیجه، گسیل مجدد آنها در طول موج بلندتری اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر، عمق نفوذ نور در محیط بهره با افزایش چگالی انرژی دمش بیشتر می‌شود. این امر باعث افزایش بازجذب شده و در نتیجه آن، طول موج گسیلی جابه‌جایی قرمز بزرگ‌تری پیدا می‌کند.

حال جالب است که رفتار وابسته به دمش نمونه‌ای که فقط شامل محلول رنگدانه خالص با غلظت ۷/۳ میلی مولار است را بررسی کنیم. سؤال این است که آیا گسیل لیزری که مشاهده کردیم و در پاراگراف‌های قبل مورد بحث قرار دادیم به دلیل وجود میکروساختارهای $g\text{-C}_3\text{N}_4$ به وجود آمده است یا خیر؟ شکل ۶ الف رفتار وابسته به دمش طیف‌های گسیلی که به ازای مقادیر مختلف چگالی انرژی دمش بین دو مقدار $1/0 \text{ mJ/cm}^2$ تا $4/27 \text{ mJ/cm}^2$ جمع‌آوری شده‌اند را نشان می‌دهد.



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مقایسه بین طیف‌های گسیلی متناظر با محلول رنگ خالص و محلول رنگ شامل ۵/۰ میلی گرم بر میلی لیتر $g-C_3N_4$ که در چگالی انرژی دمش $16/9 \text{ mJ/cm}^2$ اندازه گرفته شده‌اند.



شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مقایسه بین منحنی‌های شدت بیشینه گسیلی بر چگالی انرژی دمش متناظر با محلول رنگ خالص و محلول رنگ شامل ۵/۰ میلی گرم بر میلی لیتر $g-C_3N_4$ داده‌های آزمایشگاهی متناظر با محلول رنگ خالص و محلول رنگ شامل $g-C_3N_4$ به ترتیب با مربع و دایره نشان داده شده‌اند. خطوط پرنسب برآزش به داده‌های آزمایشگاهی هستند. پیکان‌ها، محور عمودی متناظر با هر کدام از داده‌های آزمایشگاهی را که حول آن حلقه شده‌اند، مشخص می‌کنند.

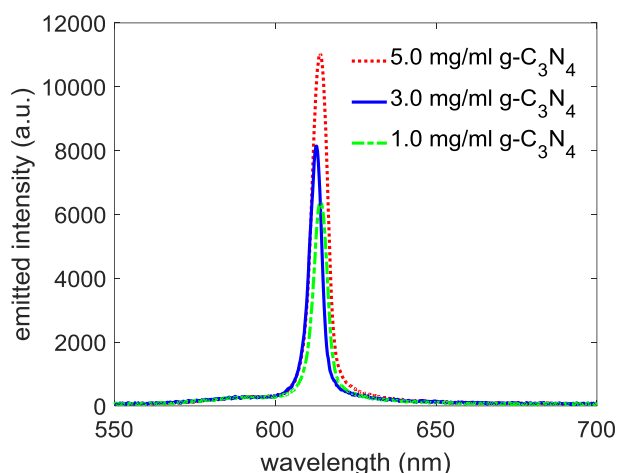
تابشی را مشاهده کرد. مشاهده می‌کنیم که با اضافه کردن ۵،۰ میلی گرم بر میلی لیتر پودر $g-C_3N_4$ به محلول رنگدانه، شدت گسیلی با ضریب $38/2$ افزایش و پهنا با ضریب $8/6$ کاهش پیدا می‌کند. این مشاهدات بر این نتیجه مهم دلالت می‌کند که افزودن پودر $g-C_3N_4$ به محلول رنگ تأثیر بسیار زیادی بر مشخصات طیفی نور گسیلی دارد.

همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، چگالی انرژی دمش آستانه لازم برای مشاهده تابش پرنسب و باریک از نمونه ای که شامل پودر $g-C_3N_4$ است، با ضریب $13/2$ کمتر از

وجود ندارد که باعث افزایش تقویت نور و افزایش زمان ماندگاری آن درون محیط فعال شود. لازم به ذکر است که گسیل خود به خودی تقویت شده از محلول‌های رنگ خالص تاکنون در مقاله‌های بسیاری گزارش داده شده است [۴۳ و ۴۴].

برای فهم بهتر نقش میکروساختارهای $g-C_3N_4$ ، طیف گسیلی آن را با طیف گسیلی حاصل از محلول رنگ خالص در چگالی انرژی دمش $9/16 \text{ mJ/cm}^2$ مقایسه می‌کنیم. نتیجه حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است.

به وضوح می‌توان تفاوت‌ها در شدت و پهناي دو طیف



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف‌های گسیلی متناظر با نمونه‌های شامل غلظت‌های مختلف $g-C_3N_4$ در چگالی انرژی دمش $۱۶/۹ \text{ mJ/cm}^2$.

میکروساختارهای $g-C_3N_4$ افزایش پیدا می‌کند و طول موج قله تابشی جابه‌جا می‌شود. همان‌گونه که انتظار می‌رود، چند پراکندگی نور در محیط‌هایی که میزان بی‌نظمی در آنها خیلی بالاتر است، بیشتر اتفاق می‌افتد. در نتیجه، طول پویش نور بیشتر شده و تقویت نور افزایش پیدا می‌کند. بنابراین از یک طرف، تقویت بیشتر نور منجر به افزایش شدت تابشی در نمونه‌های با غلظت‌های بیشتر از میکروساختارهای $g-C_3N_4$ می‌شود. از طرف دیگر، افزایش طول پویش نور باعث افزایش فرایندهای بازجذب و بازگسیل نور تابشی توسط مولکول‌های رنگ می‌شود. بنابراین هرچقدر غلظت میکروساختارهای $g-C_3N_4$ و بی‌نظمی سامانه لیزری بیشتر باشد، بیشینه قله تابشی در طول موج‌های بزرگ‌تری ظاهر می‌شود. چگونگی وابستگی طول موج قله تابشی لیزرهای کاتوره‌ای با بازخورد غیر تشدیدی به غلظت مراکز پراکنده در محیط فعال، به طور مفصل در مرجع [۴۱] بررسی شده است.

همچنین افزایش غلظت میکروساختارهای $g-C_3N_4$ و به دنبال آن، افزایش قدرت چندپراکندگی نور و افزایش بهره باعث می‌شود که شرط نوسان لیزری در مقادیر کمتری از چگالی انرژی دمش برآورده شود. به این ترتیب، آستانه لیزر کاتوره‌ای در نمونه‌های با غلظت بیشتر، کمتر است. این نتیجه در شکل ۱۰ که بیشینه شدت تابشی بر حسب چگالی انرژی دمش را برای سه نمونه شامل غلظت‌های مختلف میکروساختارهای $g-C_3N_4$ مقایسه می‌کند،

چگالی انرژی دمش آستانه متناظر با نمونه فاقد پودر $g-C_3N_4$ است.

بنابراین می‌توانیم نتیجه بگیریم که وجود میکروساختارهای $g-C_3N_4$ در محلول رنگدانه نقش زیادی در مشاهده نوسان لیزری کاتوره‌ای از آن دارد. همان‌طور که پیش از این اشاره شد، چند پراکندگی نور از میکروساختارهای $g-C_3N_4$ باعث می‌شود که نور مدت زمان بیشتری را درون محیط فعال سپری کند. بنابراین نور به تقویت کافی برای آغاز نوسان لیزری کاتوره‌ای در چگالی انرژی دمش کم دست می‌یابد.

برای تحقیق درستی این فرضیه که بازخورد نوری لازم توسط چند پراکندگی نور از میکروساختارهای $g-C_3N_4$ فراهم می‌شود، غلظت میکروساختارهای $g-C_3N_4$ را تغییر می‌دهیم و ویژگی‌های تابش لیزری کاتوره‌ای را بررسی می‌کنیم. ما غلظت‌های کمتر از $۵/۰$ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر میکروساختارهای $g-C_3N_4$ را به محلول $۷/۳$ میلی‌مولار رنگ اضافه می‌کنیم؛ به این دلیل که اضافه کردن غلظت‌های بیشتر از $۵/۰$ میلی‌گرم میکروساختارهای $g-C_3N_4$ باعث ته نشین شدن آنها در کف بشر می‌شود. طیف‌های گسیل متناظر با غلظت‌های $۵/۰$ ، $۳/۰$ و $۱/۰$ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از میکروساختارهای $g-C_3N_4$ به ازای چگالی انرژی دمش $۹/۱۶ \text{ mJ/cm}^2$ در شکل ۹ نشان داده شده است.

مشاهده می‌کنیم که شدت تابشی با افزایش غلظت

نشان داده شده است.

رنگدانه رودامین B و میکروساختارهای $g-C_3N_4$ به ترتیب به عنوان محیط بهره و محیط پراکننده به کار رفتند. نشان دادیم که یک آستانه مشخص برای آغاز نوسان لیزری کاتوره ای وجود دارد. مقایسه این نمونه با نمونه شامل رنگ خالص نشان داد که وجود میکروساختارهای $g-C_3N_4$ در محلول رنگ منجر به گسیل تابش لیزری کاتوره ای با شدت زیاد و آستانه کم می شود. در پایان، غلظت میکروساختارهای $g-C_3N_4$ را تغییر دادیم و ویژگی های تابشی متناظر را بررسی کردیم. وابستگی شدت گسیلی و آستانه لیزر کاتوره ای به غلظت میکروساختارهای $g-C_3N_4$ نشان داد که بازخورد لیزر کاتوره ای توسط چند پراکندگی نور از میکروساختارهای $g-C_3N_4$ فراهم می شود. امید است که این مطالعه راهی نوین برای دستیابی به سامانه های تصویربرداری و حسگری زیستی جدید، ساده و ارزان را با استفاده از لیزرهای کاتوره ای بر پایه ترکیب های کربن نیتريد گرافیتی هموار کند.

آستانه لیزر کاتوره ای برای سه نمونه شامل غلظت های $3/0$ و $1/0$ میلی گرم بر میلی لیتر میکروساختارهای $g-C_3N_4$ به ترتیب تقریباً برابر با $4/1 \text{ mJ/cm}^2$ ، $4/2 \text{ mJ/cm}^2$ و $5/4 \text{ mJ/cm}^2$ است. مشاهده می کنیم که با افزایش غلظت میکروساختارهای $g-C_3N_4$ ، آستانه لیزر کاتوره ای کاهش می یابد. بنابراین نتیجه می گیریم که میکروساختارهای $g-C_3N_4$ می تواند گزینه مناسبی برای انتخاب محیط پراکننده یک لیزر کاتوره ای باشند و بازخورد نوری لازم برای گسیل لیزر کاتوره ای را از طریق چندپراکندگی نور فراهم می کنند.

۴. نتیجه گیری

در این مقاله، ساخت یک لیزر کاتوره ای بر اساس محلول های کلئیدی رنگدانه ای شامل میکروساختارهای کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) گزارش داده شد. در ساختار پیشنهادی،

مراجع

15. B H Hokr, J N Bixler, M T cone, J D Mason, H T Beier, G D Noojin, G I Petrov, L A Golovan, R J Thomas, B A Rockwell, and V V Yakovlev, *Nat. Comm.* **5** (2014) 1.
16. C J S de Matos, L de S Menezes, A M Brito-Silva, M A Martinez- Gámez, A S L Gomes, and C B de Araújo, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 153903.
17. C Yujie, J Herrnsdorf, B Guilhabert, Y Zhang, I M Watson, E Gu, N Laurand, and M D Dawson, *Opt. Exp.* **19** (2011) 2996.
18. X Ma, P Chen, D Li, Y Zhang, and D Yang, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 251109.
19. Q Song, S Xiao, X Zhou, L Liu, L Xu, Y Wu, and Z Wang, *Opt. Lett.* **32** (2007) 373.
20. F Luan, B Gu, A S L Gomes, K Yong, S Wen, and P N Prasad, *Nano Today* **10** (2015) 168.
21. R Godin, Y Wang, M A Zwijnenburg, J Tang, and J R Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 5216.
22. S A Shevlin and Z X Guo, *Chem. Mater.* **28** (2016) 7250.
23. Y Zhang and M. Antonietti, *Chem. Asian J.* **5** (2010) 1307.
24. C Ye, J X Li, Z J Li, X B Li, X B Fan, L P Zhang, B Chen, C H Tung, and L Z Wu, *ACS catalysis* **5** (2015) 6973.
25. Y Zhang, Q Pan, G Chai, M Liang, G Dong, Q Zhang, and J Qiu, *Scientific reports* **3** (2013) 1943.
1. N M Lawandy, R M Balachandran, A S L. Gomes, and E. Sauvain, *Nature* **368** (1994) 436.
2. W L Sha, C H Liu, and R R Alfano, *Opt. Lett.* **19** (1994) 1922.
3. R M Balachandran, N M Lawandy, and J A Moon, *Opt. Lett.* **22** (1997) 319.
4. S John and G Pang, *Phys. Rev. A* **54** (1996) 3642 .
5. D S Wiersma, *Nature* **4** (2008) 359.
6. D S Wiersma and A Lagendijk, *Phys. Rev. E* **54** (1996) 4256.
7. H Cao, *Waves Random Media* **13** (2003) R1.
8. M Leonetti, C Conti, and C Lopez, *Nature Photon.* **5** (2011) 615.
9. M Leonetti, C Conti, and C Lopez, *Phys. Rev. A* **88** (2013) 043834.
10. H Cao, Y G Zhao, H C Ong, S T Ho, J Y Dai, J Y Wu, and R P H Chang, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3656.
11. H Cao, Y G Zhao, S T Ho, E W Seelig, Q H Wang, and R P H Chang, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 2278.
12. H Cao, J Y Xu, D Z Zhang, S H Chang, S T Ho, E W Seeling, X Liu, and R P H Chang, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 5584.
13. H Cao, J Y Xu, S H Chang, and S T Ho, *Phys. Rev. E* **61** (2000) 1985.
14. G D Dice, S Mujumdar, and A Y Elezzabi, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 131105.

- Biro, and J. Dunogues, *Diamond and related materials* **8** (1999) 1707.
36. F Goettmann, A Fischer, M Antonietti, and A Thomas, *Chem. Commun.* **43** (2006) 4530.
 37. J Tashkhourian, S F Nami-Ana, and M Shamsipur, *Anal. Chim. Acta* **1034** (2018) 63.
 38. W Iqbal, B Yang, X Zhao, M Rauf, M Waqas, Y Gong, J Zhang, and Y Mao, *Catal. Sci. Technol.* **8** (2018) 4576.
 39. L Shi, L Liang, F Wang, J Ma, and J. Sun, *Catal. Sci. Technol.* **4** (2014) 3235.
 40. L Yang, G Feng, J Yi, K Yao, G Deng, and S Zhou, *Appl. Opt.* **50** (2011) 1816.
 41. F Shuzhen, Z Xingyu, W Qingpu, Z Chen, W Zhengping, and L Ruijun, *J. Phys. D: Appl. Phys* **42** (2009) 015105.
 42. K Totsuka, M A I Talukder, M Matsumoto, and M Tomita, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 50.
 43. L Sznitko, J Mysliwiec, K Parafiniuk, A Szukalski, K Palewska, S Bartkiewicz, and A Miniewicz, *Chem. Phys. Lett.* **512** (2011) 247.
 44. D Zhang and D Ma, *Appl. Opt.* **46** (2007) 2996.
 26. J Xu, M Shalom, F Piersimoni, M Antonietti, D Neher, and T J K Brenner, *Adv. Optical Mater.* **3** (2015) 1.
 27. Z Gan, Y Shan, J Chen, Q Gui, Q Zhang, S Nie, and X Wu, *Nano Res.* **9** (2016) 1801.
 28. A B Jorge, D J Martin, M T S Dhanoa, A S Rahman, N Makwana, J Tang, A Sella, F Corà, S Firth, J A Darr, and P F McMillan, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 7178.
 29. H Zhang and A Yu, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 11628.
 30. X Wang, K Maeda, A Thomas, K Takanabe, G Xin, J M Carlsson, K Domen, and M Antoietti, *Nature Mater.* **8** (2009) 76.
 31. X Zhang, X Xie, H Wang, J Zhang, B Pan, and Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2012) 18.
 32. J Tian, Q Liu, A M Asiri, A O Al-Youbi, and X. Sun, *Anal. Chem.* **85** (2013) 5595.
 33. D P Wang, Y Tang, and W D Zhang, *Microchim Acta* **180** (2013) 1303.
 34. Y Zhang, T Mori, L Niu, and J Ye, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 4517.
 35. H Montigaud, B Tanguy, G Demazeau, I Alves, M