

УДК 539.216

**К.И. РУСАКОВ¹, А.А. ГЛАДЫЩУК¹, З.В. РУСАКОВА¹,
С.В. ЧУГУНОВ¹, Ю.П. РАКОВИЧ²**¹Брест, БрГТУ; ²Сан-Себастьян, Центр физики материалов UPV/EHU**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИКРОРЕЗОНАТОРОВ
С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ J-АГРЕГАТОВ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

В последние 15 лет наблюдается рост интереса к созданию оптических структур микронных размеров для управления оптическими сигналами [1, 2]. Использование сферических микрорезонаторов может быть расширено за счет различных нелинейных оптических эффектов при малых интенсивностях накачки [3]. В данной статье представлены результаты исследований фотолюминесценции микросферы из меламин формальдегида (МФ), покрытого гибридной оболочки из J-агрегатов цианинового красителя ТТВС с добавлением нанокристаллов серебра. Использование J-агрегатов обусловлено их большими коэффициентами оптической нелинейности третьего порядка [4]. Высокая оптическая прозрачность, термическая и механическая стабильность МФ делают такую систему перспективной при создании новых оптических устройств [5].

На поверхность МФ микросфер диаметром 11,93 нм методом послойного осаждения были помещены молекулы ТТВС. Используемый метод позволяет эффективно управлять толщиной и качеством тонкой пленки. Изображения (рисунок 1) микросферы, покрытой наночастицами серебра и J-агрегатами, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, демонстрируют присутствие фракталоподобных металлических кластеров, так называемых «горячих точек», что является следствием возбуждения плазмонов и взаимодействия между наночастицами. Эти точки – пространственные области наноразмерного масштаба высокоинтенсивных оптических полей, они обеспечивают существенное усиление комбинационного рассеяния и фотолюминесценции. Столь резкое усиление можно объяснить объединением двух факторов: 1) увеличение интенсивности электромагнитного поля за счет резонанса поверхностных плазмонов, 2) ограничением света в микрорезонаторе.

В наших экспериментах мы проверили возможность увеличения интенсивности излучения J-агрегатами, закрепленных на поверхности сферического микрорезонатора. Для этого было использовано взаимодействие экситонов в J-агрегатах с локальными полями, образованными кластерами металлических наночастиц. При формировании «горячих точек» мы использовали дополнительную процедуру, которая позволила нам изменить

свойства прослойки (промежуточного слоя) из полиэлектrolита. Перед тем, как микросферы с оболочками из полиэлектrolита покрывались слоем наночастиц серебра, мы выдерживали их в течение 1–2 дней в растворе NaCl (0,2 моль). Эта обработка незначительно снижает прочность слоя полиэлектrolита, что приводит к образованию более структурированной оболочки. Формирование кластеров наночастиц серебра на поверхности МФ сферы продемонстрировано на рисунке 1.

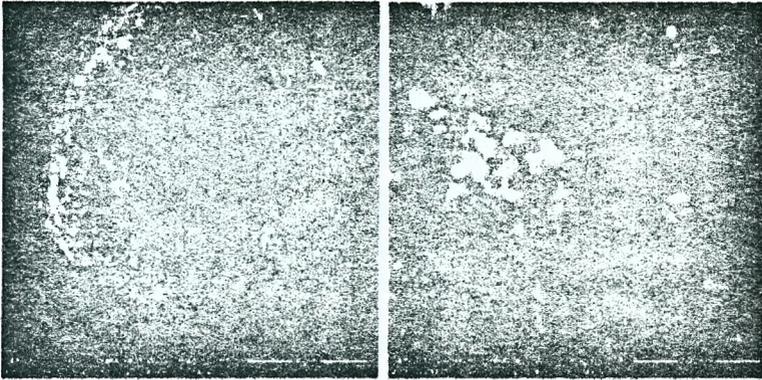


Рисунок 1 – Изображения МФ микросферы с гибридной оболочкой, включающей наночастицы серебра (увеличение 23200 и 200000 соответственно)

В отличие от микросфер с монослоем из J-агрегатов, конфокальное изображение микросфер, покрытых слоем из наночастиц серебра и J-агрегатов показывает наличие очень ярких пятен на поверхности микросфер, которые мы связываем с повышенной (до 50 раз) фотolumинесценцией J-агрегатов, адсорбированных на кластерах серебра.

Кроме того, время жизни фотolumинесценции J-агрегатов в комбинации с кластерами серебра в 2,5 раза меньше, чем в случае, когда на поверхность микросфер нанесен слой, состоящий только из J-агрегатов. Сокращение времени жизни ФЛ (наряду с увеличением интенсивности ФЛ) характерно для усиления поверхностной люминесценции, которое происходит, когда молекулы адсорбируются на металлических наночастицах. Таким образом, мы считаем, что яркие участки возникают в силу возрастания поверхностной ФЛ.

Наблюдаемое повышение скорости рекомбинации в значительной степени связано с эффективным взаимодействием экситонов в J-агрегатах с поверхностными плазмонами в кластерах из наночастиц серебра. Большая

плотность оптических мод в системе экситон-плазмон обеспечивает более интенсивное излучение. Кроме того, наличие кластеров серебра вызывает серьезные изменения в спектрах ФЛ J-агрегатов, прикрепленных к поверхности микросфер.

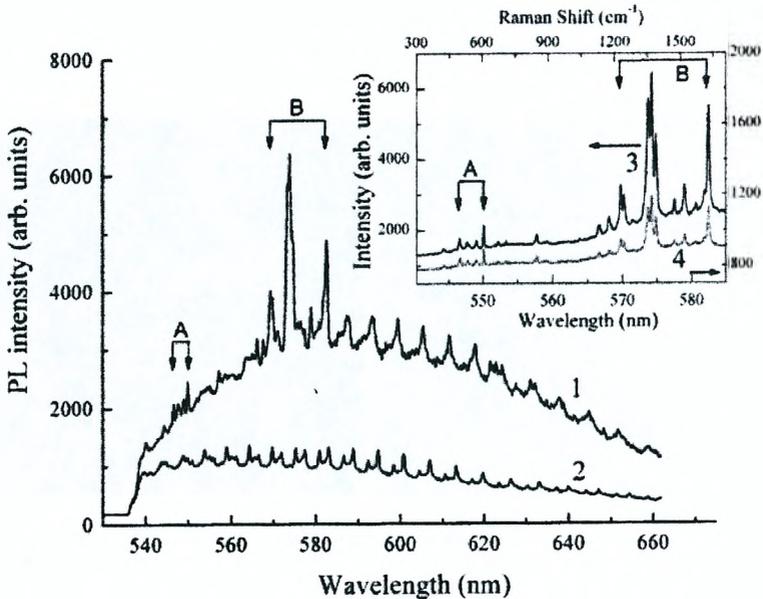


Рисунок 2 – Спектр микро-ФЛ от МФ микросферы, покрытой наночастицами серебра и J-агрегатами (1), и микросферы, покрытой только J-агрегатами (2). На вставке: спектры комбинационного рассеяния МФ микросферы, покрытой наночастицами серебра и J-агрегатами (3), и стеклянной микросферы идентичного размера с той же оболочкой (4)

Рисунок 2 иллюстрирует существенное увеличение интенсивности ФЛ от микросферы, покрытой наночастицами Ag и адсорбированными J-агрегатами. В области 590 нм и далее спектр ФЛ (рисунок 2, кривая 1) демонстрирует структуру пиков, аналогичных модам шепчущей галереи в случае, если на поверхности микросферы отсутствуют наночастицы серебра. Между тем наблюдается уширение пиков ФЛ, что может быть связано с возбуждением поверхностных плазмонов в наночастицах серебра и ослаблением рассеяния. В результате добротность снижается в 6–7 раз по сравнению с микросферами без наночастиц.

На кривой 1 рисунка 2 помимо вышеупомянутых мод шепчущей галереи мы также наблюдаем ряд дополнительных спектральных структур: че-

тыре пика расположены между 546,6 нм и 549,9 нм (группа пиков А на рисунке 2) и три четко выраженных пика на 569,4 нм, 573,8 нм и 582,6 нм (группа В на рисунке 2). Стоит отметить, что в случае сферы без наночастиц Ag эти спектральные линии не были обнаружены (рисунок 2, кривая 2), причем условия возбуждения и регистрации не изменялись. Для подтверждения того, что эти пики являются хорошо известными линиями комбинационного рассеяния J-агрегатов псевдоизоцианина, были проведены измерения спектров комбинационного рассеяния высокого разрешения (рисунок 2, кривая 3 на вставке) для стеклянной микросферы того же размера с оболочкой из наночастиц серебра и J-агрегатов, в которой не поддерживаются моды шепчущей галереи (рисунок 2, кривая 4). Обе кривые 3 и 4 имеют такие же наборы пиков, что и кривая 1.

Кроме того, из-за лучшего спектрального разрешения спектров комбинационного рассеяния кривые 3 и 4 демонстрируют тонкую структуру пиков при 569,4 и 573,9 нм, которая не наблюдается на кривой 1. Важным моментом является то, что расположение всех пиков в спектрах 3 и 4 точно совпадает с положением пиков комбинационного рассеяния J-агрегатов псевдоизоцианина. Три линии, образующие группу В в этих спектрах, обусловлены симметрией в плоскостях деформации отдельных фенил- и пиридилколец, которые являются составными частями молекул псевдоизоцианина. Эти деформации дают основной вклад в оптический спектр комбинационного рассеяния J-агрегатов псевдоизоцианина, и, следовательно, эти моды наиболее ярко выражены. Четыре линии, которые образуют группу А, связаны с различными деформациями фенил- и пиридилколец.

Спектры, представленные на рисунке 2, ясно показывают, что одновременно происходят два процесса. Во-первых, ФЛ микросфер усиливается наночастицами Ag. Это можно увидеть, сравнивая интенсивности ФЛ в спектрах мод шепчущей галереи (кривая 1) сфер с наночастицами Ag и без них. Во-вторых, усиление поля наночастицами Ag выявляет линии комбинационного рассеяния J-агрегатов (кривая 1), которые не видны на кривой 2. Очевидно, что возрастание КР сильнее, чем увеличение ФЛ, что может быть объяснено тем фактом, что интенсивность комбинационного рассеяния в четыре раза больше интенсивности локального поля, поэтому линии комбинационного рассеяния появляются на верхней части спектра ФЛ (кривая 1 на рисунке 2).

Рисунок 2 ясно показывает, что дополнительные пики на кривой 1 (группы А и В) являются линиями комбинационного рассеяния J-агрегатов, адсорбированных на наночастицах Ag. Кроме того, интенсивность этих линий в спектре 3 выше интенсивности линий комбинационного рассеяния стеклянной микросферы (кривая 4). Из чего можно заключить, что МШГ могут дополнительно усилить сигнала КР.

Данное предположение подтверждается тем фактом, что пики группы В в спектре ФЛ (569,4 нм, 573,8 нм и 582,6 нм) полностью соответствуют спектральным положениям TM^{103}_1 , TM^{102}_1 , TM^{101}_1 мод. Это соответствие имеет определяющее значение для усиления ФЛ и КР в результате эффекта локального расширения электрического поля из-за МШГ резонансов и локализованных плазмонов.

Таким образом, наш анализ спектров фотолюминесценции позволяет объяснить наблюдавшиеся оптические особенности взаимодействием плазмонов металлических наночастиц и экситонных состояний J-агрегатов с локальным полем микрорезонатора, что может быть использовано для управления плотностью и добротностью мод, а также другими параметрами излучения в связанной гибридной системе, состоящей из МФ микрорезонатора с оболочкой из J-агрегатов цианиновых красителей и наночастиц серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joannopoulos, J.D. Photonic crystals: putting a new twist on light / J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, S. Fan // *Nature*. 1997. – Vol. 386, № 6621. – P. 143–149.
2. Vahala, K.J. Optical microcavities / K.J. Vahala // *Nature*. – 2003. – № 6950, Vol. 424. – P. 839–846.
3. Optical hyperparametric oscillations in a whispering-gallery-mode resonator: Threshold and phase diffusion / A.B. Matsko [et al.] // *Phys. Rev. A*. – 2005. – Vol. 71, № 3. – P. 033804-1/10.
4. Spano, F.C. Nonlinear susceptibilities of molecular aggregates: Enhancement of $\chi(3)$ by size / F.C. Spano, S. Mukamel // *Phys. Rev. A*. – 1989. – Vol. 40, № 5783. – P. 5783–5801.
5. Whispering Gallery Mode Emission from a Composite System of CdTe Nanocrystals and a Spherical Microcavity / Y.P. Rakovich [et al.] // *Sem. Sci. Techn.* – 2003. – Vol. 18, № 11. – P. 914–918.