Письма в ЖЭТФ, том 107, вып. 1, с. 18 – 22

Поляризационно-селективное возбуждение люминесценции красителя на золотой пленке структурированными ультракороткими лазерными импульсами

П. А. Данилов[a], *И. Н. Сараева*[a,c], *С. И. Кудряшов*[a,b1)], *А. П. Порфирьев*[c,d], *А. А. Кучмижак*[c,e,f], *А. Ю. Жижченко*[e], *А. А. Руденко*[a], *С. Ф. Уманская*[a,b,c], *Д. А. Заярный*[a,c], *А. А. Ионин*[a], *С. Н. Хонина*[c,d]

[a] *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[b] *Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 115409 Москва, Россия*

[c] *Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королева, 443086 Самара, Россия*

[d] *Институт систем обработки изображений РАН – филиал ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 443001 Самара, Россия*

[e] *Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, 690041 Владивосток, Россия*

[f] *Дальневосточный федеральный университет, 690041 Владивосток, Россия*

Поступила в редакцию 9 ноября 2017 г.

После переработки 20 ноября 2017 г.

Фемтосекундные лазерные импульсы видимого диапазона (515 нм) с кольцевым распределением плотности энергии линейной, радиальной и азимутальной поляризацией после фокусировки микрообъективом с числовой апертурой 0.65 использовались для спектрально-согласованного возбуждения плазмонно-усиленной люминесценции красителя родамина 6Ж на поверхности нанокристаллической золотой пленки толщиной 45 нм с плазмонным резонансом вблизи лазерной линии. Обнаружено существенное – в 1.7 раза – увеличение выхода люминесценции для радиальной поляризации по сравнению с азимутальной и почти 3-кратное – по сравнению с линейной, что связано с подтверждаемым расчетами для радиальной поляризации значительным (по интенсивности – до 33 %) преобразованием поперечной компоненты поля в продольную и соответствующим повышением эффективности возбуждения плазмонов меньших нанокристаллитов по толщине пленки.

DOI: 10.7868/S0370274X18010046

1. В результате надежной отработки в предшествующие десятилетия научных принципов, процедур и технологии структурирования волнового фронта лазерных импульсов (пространственная модуляция по амплитуде и/или фазе) [1–8], в последнее время сместился исследовательский акцент в этой области на изучение взаимодействия таких структурированных лазерных пучков с веществом [9–20], в первую очередь – с использованием ультракоротких (как правило, фемтосекундных – фс) лазерных импульсов [9, 11–18]. Внимание исследователей привлекают возможности пространственного управления поверхностными плазмонными полями и структурой формируемого рельефа с помощью радиальной или азимутальной поляризации множественных фс-лазерных импульсов [14, 17], одноимпульсной фабрикации хиральных наноструктур с помощью вихревых амплитудных или фазовых модуляций их волнового фронта [19, 20], нестационарной фокусировки тепловых волн от множественных симметрично-расположенных источников [15]. При этом обычно согласование пространственной структуры, поляризации и спектра лазерного поля с плазмонным откликом поверхности материалов и формируемых наноструктур происходит спонтанно – в процессе релаксации вещества – и не всегда оптимально. В этом отношении следующим, значительно более передовым этапом развития данной области нанофотоники представляется согласованное взаимодействие структурированного света с структурированным веществом, обобщенно предложенное в работе [18].

Авторы настоящей работы впервые предлагают использовать имеющиеся у них возможности для высокопроизводительной лазерной печати регулярных массивов различных, относительно сложных резонансных плазмонных или диэлектрических нано- и микроструктур под действием структурированного лазерного излучения [15, 20, 21] с последующим исследованием взаимодействия таких упорядоченных резонансных материальных структур с лазерным из-

1)e-mail: sikudr@lebedev.ru

лучением, согласованного по спектру резонансного взаимодействия, пространственной структуре амплитуды и/или фазы поля, и поляризации – линейной, эллиптической, радиальной или азимутальной. При этом очевидно, что точечная и трансляционная симметрия материальных нано- и микроструктур определяет эффективность их взаимодействия с электромагнитным излучением, имеющим различную поляризацию и орбитальный/спиновой угловой момент (для вихревых световых полей [18, 20]), тогда как размеры структур определяют спектральное положение их поляритонных и плазмонных резонансов – в диэлектриках и металлах [22] соответственно. Конкретно, в настоящей работе – как самый первый этап – впервые исследуется взаимодействие фокусированных фемтосекундных импульсов видимого диапазона с линейной, радиальной и азимутальной поляризацией и тонкой золотой островковой пленки с плазмонным резонансом нанокристаллитов вблизи лазерной линии, и сообщаются результаты сравнительного исследования спектрально-согласованного возбуждения люминесценции красителя родамина 6Ж на ее поверхности.

2. В данных исследованиях возбуждение фотолюминесценции монослоя красителя родамина 6Ж (Р6Ж) на поверхности нанозернистой золотой пленки толщиной 45 нм (среднеквадратичная шероховатость ≈ 2.7 нм согласно данным атомно-силовой микроскопии (АСМ)) на подложке силикатного стекла (рис. 1, вставка) осуществлялось цугом фемтосекундных импульсов второй гармоники волоконного лазера Satsuma с активной средой, легированной ионами иттербия, со следующими характеристиками: центральная длина волны второй гармоники – 515 нм (ширина на полувысоте – 1.7 нм), длительность на полувысоте – 200 фс, максимальная энергия в импульсе – 4 мкДж в TEM_{00}-моде, частота следования импульсов – 0–2 МГц. После преобразования исходной линейной поляризации TEM_{00}-моды в радиальную или азимутальную поляризацию кольцевого распределения энергии с помощью конвертора S-plate (Altechna R&D, Литва), возбуждающее лазерное излучение мощностью 16 мВт вводилось через оптическую схему верхнего канала подсветки (режим отражения/рассеяния/люминесценции) микроскопа-спектрофотометра ЛОМО МСФУ-К через делительную призму с пропусканием 50 % и фокусировалось на поверхность образца на предметном столике микроскопа в воздухе через объектив люминесцентного микроскопа с числовой апертурой $NA = 0.65$ (40×) в кольцо радиусом ≈ 6 мкм (рис. 2). Спектры фотолюминесценции снимались в

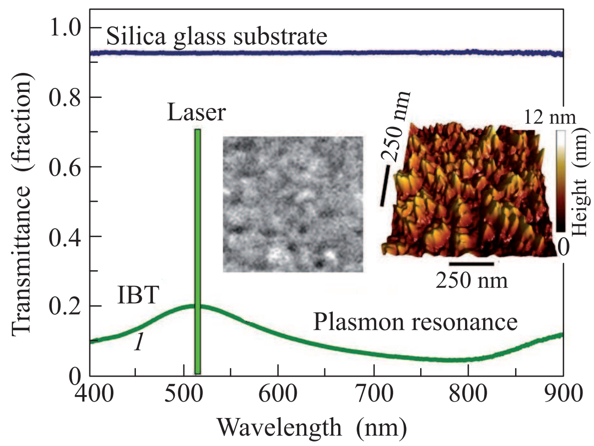

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектр пропускания зернистой золотой пленки толщиной 45 нм (зеленая кривая, *1*) с плазмонным резонансом ("plasmon resonance") в сравнении со спектром ее подложки из силикатного стекла. Показаны положение линии лазерного возбуждения ("laser", центр – 515 нм, полуширина – 1.7 нм) и полосы межзонного поглощения золота (IBT). Вставки: СЭМ-изображение наноструктуры пленки (вид сверху, размер снимка – 200 × 200 нм) и ее АСМ-профиль

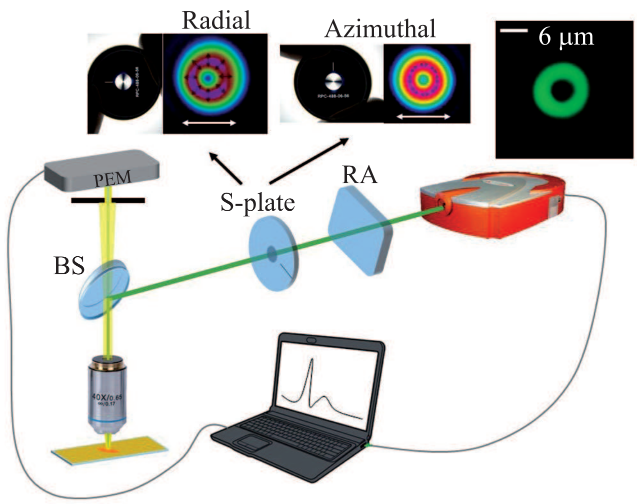

Рис. 2. (Цветной онлайн) Оптическая схема преобразования структуры и поляризации лазерного излучения и его возбуждения фотолюминесценции в микроскопе-спектрофотометре. Обозначения: RA – отражательный ослабитель, BS – делительная призма, PEM – фотоэлектронный умножитель. На вставке сверху – схема образования соответствующей поляризации при различном положении S-пластинки (S-plate) относительно поляризации лазерного излучения (указана двойными белыми стрелками): радиальная поляризация параллельна оси пластинки, азимутальная – перпендикулярна, а также показан профиль пучка в фокальной плоскости

диапазоне 500–650 нм с использованием диафрагмы 0.5 мм (для объектива 40× – с участка диаметром около 12 мкм). Предварительно с помощью ртутной лампы был снят спектр пропускания пленки без красителя, показывающий наличие неоднородно-уширенного локализованного плазмонного резонанса полидисперсных нанокристаллитов золота [23] пленки в области 520–900 нм с максимумом в области 700–800 нм (см. рис. 1). Оценка коэффициента экстинкции пленки в данном спектральном диапазоне для эффективной толщины пленки ≈30 нм (рис. 3) хорошо согласуется с коэффициентом поглощения

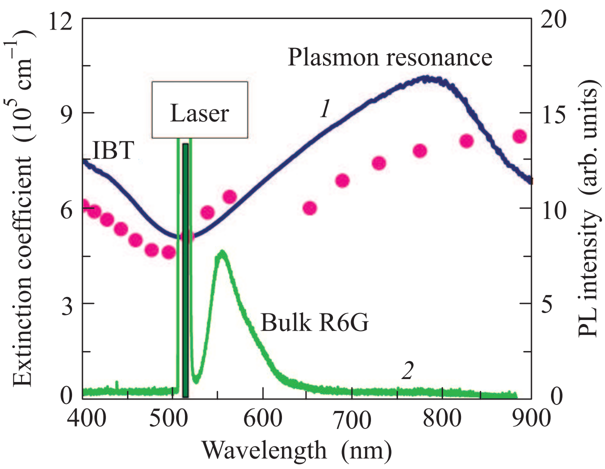

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры коэффициента экстинкции (левая ось) зернистой золотой пленки толщиной 45 нм (темно-синяя кривая, *1*) с плазмонным резонансом (“plasmon resonance”) и справочного коэффициента поглощения объемного золота (красные кружки, оптические постоянные [24]). Показаны положение линии лазерного возбуждения (“laser”) и полосы межзонного поглощения золота (IBT). Ожидаемое согласование спектров плазмонного резонанса и фотолюминесценции красителя Р6Ж показано зеленой кривой, *2* для 6-мкМ раствора красителя в этаноле в кювете (полоса “bulk R6G”) при фемтосекундном лазерном возбуждении на длине волны 515 нм (правая ось)

объемного золота, рассчитанным с использованием справочных данных [24]; расхождение кривых в области 500–900 нм связано с поглощением и рассеянием света в области плазмонного резонанса.

3. Спектры лазерного излучения, отраженного и рассеянного назад (в моде отражения) пленкой без слоя красителя Р6Ж (рис. 4, полоса “Laser”), показывают практически одинаковый уровень для всех поляризаций. В отсутствие красителя фоновый уровень интенсивности рассеяния вне лазерной полосы – в частности, в типичной области фотолюминесценции красителя Р6Ж (560–580 нм [25]) оказы-

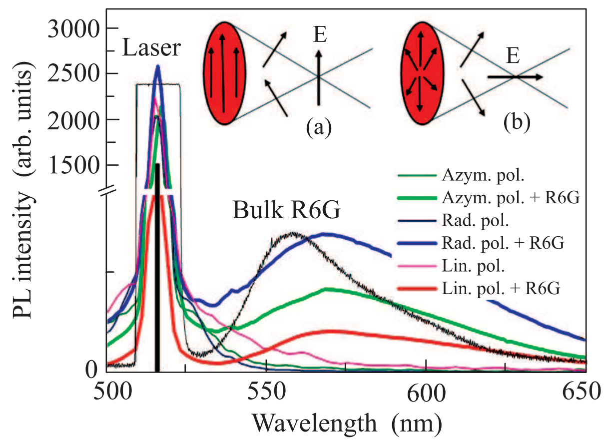

Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры лазерного излучения, отраженного/рассеянного назад золотой пленкой без слоя красителя Р6Ж и с ним (черная вертикальная полоса “laser”), а также фотолюминесценции красителя для радиальной, азимутальной и линейной поляризаций. Для сравнения дан спектр фотолюминесценции 6-мкМ раствора красителя Р6Ж в этаноле в кювете (полоса “Bulk R6G”) при фемтосекундном лазерном возбуждении на длине волны 515 нм. Верхняя вставка показывает трансформацию структуры поля для линейной (a, аналогично азимутальной) и радиальной (b) поляризации при жесткой фокусировке

вается для этих поляризаций незначительным. Напротив, уровни интенсивности фотолюминесценции красителя Р6Ж для радиальной, азимутальной и линейной поляризаций различаются в 1.7 и 3 раза соответственно, при практически одинаковом положении максимумов полос – при одинаковых мощности, размерах исходного пятна и фокусировке излучения накачки для обеих поляризаций (см. рис. 4). Максимум полос фотолюминесценции красителя Р6Ж на золотой пленке для радиальной, азимутальной и линейной поляризаций оказывается сдвинутым в “красную” область примерно на 10 нм по сравнению с максимумом полосы для объемного красителя (в кювете), а сама полоса в случае пленки сильно – до 2 раз – уширена (70–80 нм против 43 нм соответственно). Поскольку слой красителя пропитывает всю пленку насквозь, “красный” сдвиг максимума и уширение полосы фотолюминесценции красителя Р6Ж на золотой пленке могут отражать как ее тушение из-за быстрой релаксации фотовозбужденных электронов в металле, так и плазмонно-ускоренный радиационный распад возбужденных состояний, в том числе – из-за усиления локального поля на шероховатости пленки (“эффект громоотвода”) [22].

Мы связываем столь значительное различие в эффективности возбуждения фотолюминесценции красителя с появлением при фокусировке излучения с радиальной поляризацией продольной компоненты электрического поля [26, 27] (рис. 4, вставка), которая в условиях фокусировки настоящей работы при $NA = 0.65$ может по интенсивности достигать, по нашим расчетам, 33 % (для сравнения, при линейной поляризации – менее 2 %). Данные расчеты поперечных и продольной компонент векторного электрического поля вблизи фокуса выполнялись для квазимонохроматического фемтосекудного лазерного импульса (длина волны – 515 нм, ширина на полувысоте – 1.7 нм) в приближении Дебая [28] для различных поляризаций падающего лазерного излучения, включая линейную, азимутальную и радиальную [29]. При этом, учитывалась радиальная симметрия фокусирующей оптической системы и цилиндрическая симметрия лазерного пучка.

В итоге, несмотря на неплохое согласование спектров плазмонного резонанса пленки и люминесценции красителя в области выше 530 нм (рис. 1, 3, 4), согласование спектров возбуждающего излучения (центральная длина волны – 515 нм, полуширина – 1.7 нм) и неоднородно-уширенного плазмонного резонанса в области 520–900 нм для данной золотой пленки с ее полидисперсной зернистостью неоптимально (на самом краю полосы резонанса – для самых малых кристаллитов ~ 10 нм [23]) даже с учетом довозбуждения плазмонов излучением фотолюминесценции красителя Р6Ж. Тем не менее, в этом случае продольная компонента поля обеспечивает возбуждение плазмонного резонанса нанокристаллитов не только в плоскости пленки, но и в перпендикулярном направлении (точнее – с убывающей эффективностью в некотором конусе углов вблизи этого направления), где их размеры ограничены сверху толщиной пленки 45 нм. Таким образом, возбуждение плазмонного резонанса на длине волны лазерной накачки происходит более эффективно, при этом включается также “эффект громоотвода” [22]. В то же время, в случаях линейной и азимутальной поляризаций продольная компонента электрического поля при фокусировке практически не появляется, что позволяет рассматривать их как базовые с опорными сигналами фотолюминесценции. Вместе с тем, почти двукратная разница в максимальной интенсивности фотолюминесценции красителя Р6Ж на золотой пленке для линейной и азимутальной поляризаций еще требует своего объяснения.

4. Таким образом, в результате сравнительных исследований спектрально-согласованного возбуждения люминесценции красителя родамина 6Ж на поверхности тонкой золотой пленки с плазмонным резонансом нанокристаллитов вблизи лазерной линии фокусированных фемтосекундных импульсов видимого диапазона с радиальной, азимутальной и линейной поляризациями обнаружено существенное – в 1.7 и 3 раза, соответственно – увеличение выхода люминесценции в первом случае. Это связано со значительным (по интенсивности – до 33 %) преобразованием поперечной компоненты поля в продольную в первом случае (практически нулевым – в остальных случаях), что позволяет возбуждать плазмонные резонансы кристаллитов вдоль их более короткого размера по нормали к пленке (< 45 нм) и остриях ее наношероховатости на прилегающем к лазерной линии “синем” крыле ее плазмонного резонанса.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект # 17-12-01258).

1. V. A. Soifer, V. V. Kotlyar, N. L. Kazanskiy, L. L. Doskolovich, S. I. Kharitonov, S. N. Khonina, V. S. Pavelyev, R. V. Skidanov, A. V. Volkov, D. L. Golovashkin, V. S. Solovyev, and G. V. Usplenyev, *Methods for Computer Design of Diffractive Optical Elements*, John Wiley & Sons, N.Y. (2002).
2. A. Jesacher, C. Maurer, A. Schwaighofer, S. Bernet, and M. Ritsch-Marte, Opt. Express **16**, 4479 (2008).
3. V. G. Shvedov, C. Hnatovsky, W. Krolikowski, and A. V. Rode, Opt. Lett. **35**, 2660 (2010).
4. M. Beresna, M. Gecevičius, P. G. Kazansky, and T. Gertus, Appl. Phys. Lett. **98**, 201101 (2011).
5. A. M. Yao and M. J. Padgett, Adv. Opt. Photon. **3**, 161 (2011).
6. M. Woerdemann, C. Alpmann, M. Esseling, and C. Denz, Las. Photon. Rev. **7**, 839 (2013).
7. J. A. Rodrigo and T. Alieva, Sci. Rep. **6**, 35341 (2016).
8. H. Rubinsztein-Dunlop, A. Forbes, M. V. Berry et al. (Collaboration), J. Opt. **19**, 013001 (2017).
9. C. Hnatovsky, V. G. Shvedov, W. Krolikowski, and A. V. Rode, Opt. Lett. **35**, 3417 (2010).
10. J. Hamazaki, R. Morita, K. Chujo, Y. Kobayashi, S. Tanda, and T. Omatsu, Opt. Exp. **18**, 2144 (2010).
11. P. Polynkin, C. Ament, and J. V. Moloney, Phys. Rev. Lett. **111**, 023901 (2013).
12. B. Wetzel, C. Xie, P. A. Lacourt, J. M. Dudley, and F. Courvoisier, Appl. Phys. Lett. **103**, 241111 (2013).
13. O. J. Allegre, Y. Jin, W. Perrie, J. Ouyang, E. Fearon, S. P. Edwardson, and G. Dearden, Opt. Exp. **21**, 21198 (2013).
14. G. D. Tsibidis, E. Skoulas, and E. Stratakis, Opt. Lett. **40**, 5172 (2015).
15. A. A. Kuchmizhak, A. P. Porfirev, S. A. Syubaev, P. A. Danilov, A. A. Ionin, O. B. Vitrik, Yu. N. Kulchin, S. N. Khonina, and S. I. Kudryashov, Opt. Lett. **42**, 2838 (2017).

16. M. G. Rahimian, F. Bouchard, H. Al-Khazraji, E. Karimi, P. B. Corkum, and V. R. Bhardwaj, APL Photon. **2**, 086104 (2017).
17. J. J. Nivas, S. He, Z. Song, A. Rubano, A. Vecchione, D. Paparo, L. Marrucci, R. Bruzzese, and S. Amoruso, Appl. Surf. Sci. **418**, 565 (2017).
18. N. M. Litchinitser, Science **337**, 1054 (2012).
19. F. Takahashi, K. Miyamoto, H. Hidai, K. Yamane, R. Morita, and T. Omatsu, Scient. Rep. **6**, 21738 (2016).
20. S. Syubaev, A. Zhizhchenko, A. Kuchmizhak, A. Porfirev, E. Pustovalov, O. Vitrik, Yu. Kulchin, S. Khonina, and S. Kudryashov, Opt. Exp. **25**, 10214 (2017).
21. S. Syubaev, A. Porfirev, A. Zhizhchenko, O. Vitrik, S. Kudryashov, S. Fomchenkov, S. Khonina, and A. Kuchmizhak, Opt. Lett. **42**, 5022 (2017).
22. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, М. (2009).
23. V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, and M. A. Iati, J. Physics: Cond. Matt. **29**, 203002 (2017).
24. E. D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press (1998).
25. Е. Ю. Трофимова, С. А. Грудинкин, Ю. А. Кукушкина, Д. А. Курдюков, А. В. Медведев, М. А. Яговкина, В. Г. Голубев, ФТТ **54**, 1220 (2012).
26. K. S. Youngworth and T. G. Brown, Opt. Exp. **7**, 77 (2000).
27. B. Chen, J. Pu, and O. Korotkova, Opt. Exp. **18**(10), 10822 (2010).
28. B. Richards, Proc. Royal Soc. A **253**, 358 (1959).
29. S. N. Khonina, Opt. Eng. **52**, 091711 (2013).