

02

Исследование спектрально-флуоресцентных характеристик молекул родамина 6Ж, внедренных в различные слои одномерных фотонных кристаллов на основе полимерных пленок

© Ю.А. Строкова, А.М. Салецкий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
119991 Москва, Россия

e-mail: strokova.yuliya@physics.msu.ru, sam@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

В окончательной редакции 11.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Исследованы спектральные характеристики флуоресценции молекул родамина 6Ж (Р6Ж), допированных в различные слои одномерных фотонных кристаллов (ФК) при различных углах регистрации излучения. Исследованные ФК отличаются спектральным положением фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) по отношению к спектру люминесценции Р6Ж. Предложен метод расчета плотности электромагнитных мод ФК. Произведено сравнение спектральных характеристик флуоресценции Р6Ж с рассчитанной зависимостью относительной плотности электромагнитных мод от длины волны для различных углов регистрации излучения. Экспериментальные и теоретические зависимости демонстрируют хорошее совпадение.

Ключевые слова: фотонные кристаллы, фотонная запрещенная зона, плотность электромагнитных мод, метод спин-коатинга, полимеры, целлюлозы ацетат, поли-N-винилкарбазол, краситель, родамин 6Ж, спектры флуоресценции.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54086.3859-22

Введение

С созданием структур, способных модифицировать локальную плотность электромагнитных мод, стало возможным значительно изменять спектральные свойства люминофоров, внедренных в такие системы. К таким структурам относятся фотонные кристаллы (ФК). В одномерных ФК локальная плотность электромагнитных (ЭМ) мод становится зависимой от длины волны, направления и поляризации излучения и координаты люминофора внутри кристалла, что обуславливает изменение спектров флуоресценции внедренных в ФК молекул. При этом модифицированное излучение люминофоров в матрице ФК может служить для создания новых эффективных светособирающих [1] и светоизлучающих устройств [2], лазеров [3–5], приложений сенсорики [6]. В ФК наблюдается изменение эффективности переноса энергии электронного возбуждения между внедренными молекулами красителей разного типа. Так, в [7,8] установлена угловая зависимость эффективности переноса энергии возбуждения в донорно-акцепторной паре молекул красителей, обусловленная истощением доступных фотонных мод для радиационного распада донора в фотонном кристалле по сравнению с однородной средой и зависящая от спектрального положения фотонной стоп-зоны фотонного кристалла.

Одномерные полимерные ФК, изготовленные методом спин-коатинга, могут служить матрицей практически для любых люминофоров: органических красителей [9], квантовых точек [10], J-агрегатов [11], комплексов ред-

коземельных элементов [12]. Кроме того, этот метод позволяет приготовить большое число разновидностей этих структур: фотонные кристаллы без дефектов или с одним и более дефектным слоем, фотонные кристаллы с переменной толщиной слоев и пр.

Большинство экспериментальных работ свидетельствует об эффективном спектральном и угловом перераспределении излучения люминофоров, внедренных в матрицу полимерных ФК и ФК с дефектным слоем [9,13], изготовленных методом спин-коатинга. Эффект наблюдается для всех видов люминофоров [9–12]. В работе [3] реализован низкопороговый поверхностно-излучающий лазер с распределенной обратной связью, представляющий собой полимерный ФК с дефектным слоем, допированным лазерным красителем.

Несмотря на ряд работ, посвященных исследованию флуоресцентных характеристик молекул красителей, внедренных в ФК на основе полимерных пленок, многие вопросы остаются нерешенными. Так, отсутствуют сравнение спектральных характеристик молекул, внедренных в слои ФК с большим или меньшим показателем преломления, информация о влиянии на них дефектного слоя ФК-резонатора, анализ условий, при которых наблюдается наибольшее модифицирование спектров флуоресценции. Не до конца прояснен вопрос о связи локальной плотности ЭМ ФК и спектров флуоресценции внедренных молекул: можно ли исходя из известной структуры ФК спрогнозировать спектры свечения люминофора, и, наоборот, можно ли, измеряя спектры свечения люминофора в матрице ФК, доста-

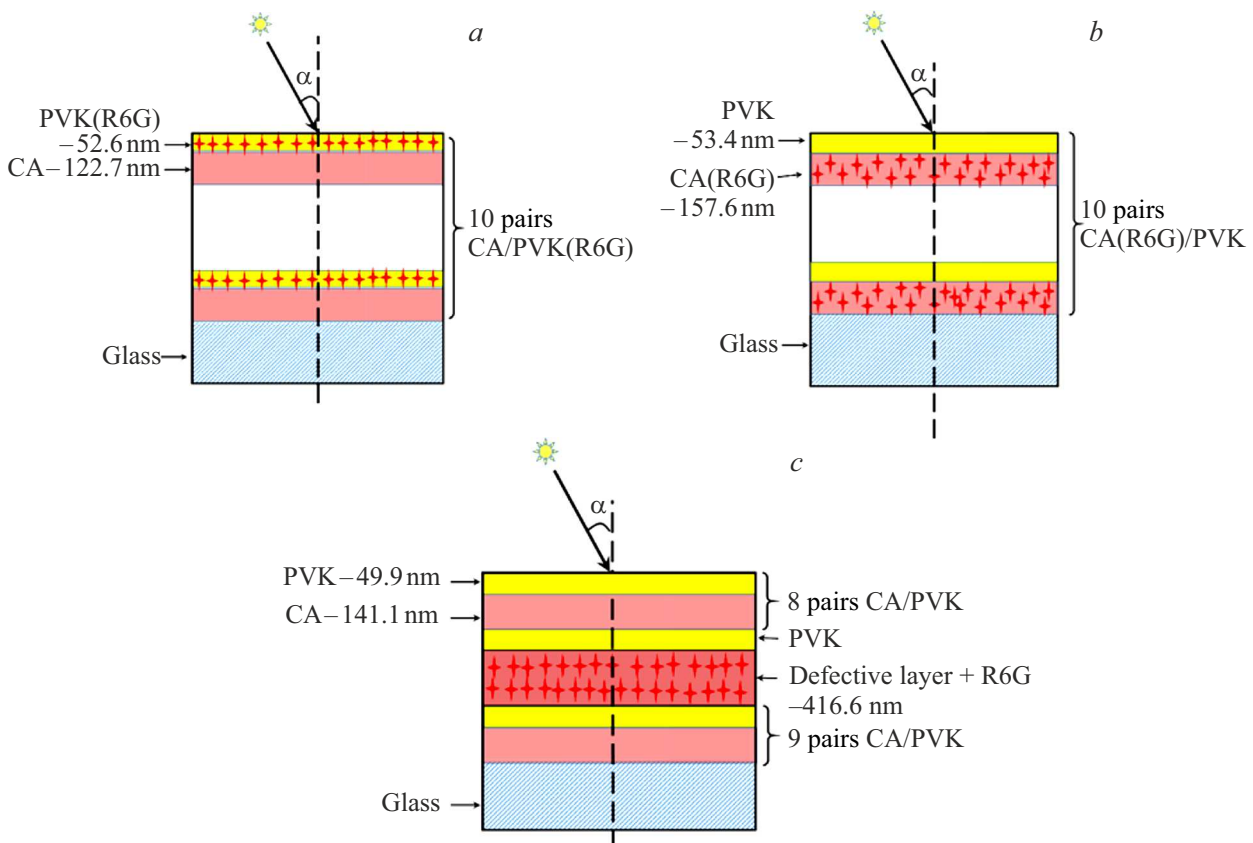


Рис. 1. Структуры ФК1 (а), ФК2 (b) и ФК3 (с).

точно точно определить локальную плотность ЭМ мод, т.е. использовать флуоресцентную спектроскопию для зондирования свойств ФК.

В настоящей работе экспериментально исследованы спектры флуоресценции родамина 6Ж (Р6Ж) в трех ФК при различном спектральном положении фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) по отношению к спектру красителя при различных углах регистрации излучения. Рассчитывается локальная плотность ЭМ мод с помощью предложенного метода. На этом основании форма спектров модифицированной в матрице ФК флуоресценции люминофора может быть достаточно точно спрогнозирована.

Материалы и методы

Для изготовления одномерных ФК на основе чередующихся полимерных слоев с различным показателем преломления n использовались [14] целлюлозы ацетат (СА, молекулярная масса 100 000, Acros Organics, показатель преломления $n = 1.475$) и поли-N-винилкарбазол (PVK, молекулярная масса 90 000, Acros Organics, $n = 1.683$) и растворителем диэтановый спирт и хлорбензол соответственно. Были изготовлены три типа образцов ФК, далее ФК1, ФК2 и ФК3. Были приготовлены растворы СА с концентрациями 3 г на 100 mL

растворителя для ФК1 и 3.535 г и 4.665 г на 100 mL растворителя для ФК2, ФК3. Концентрация раствора PVK для всех образцов была одинаковая и составляла 2.485 г на 100 mL растворителя. Для полного растворения СА в диэтановом спирте раствор выдерживался при температуре 100°C в течение 90 min. Для формирования слоев ФК, допированных красителем, готовились такие же растворы с концентрацией Р6Ж 10^{-4} mol/L.

Для изготовления пленок использовалась центрифуга G3P Spincoat (Speciality Coating Systems). Растворы полимеров наносились динамическим методом на стеклянные подложки $15 \times 15 \times 1$ mm ($n = 1.483$). После нанесения каждого двух слоев PVK и СА структура выдерживалась при температуре 80°C в течение 2 min. Толщина полимерных пленок варьировалась путем изменения частоты вращения центрифуги. Были приготовлены следующие образцы: ФК1 — (PVK(Р6Ж)/СА)₁₀, ФК2 — (PVK/СА(Р6Ж))₁₀, ФК3 — (PVK/СА)₈/PVK/СА_{def}(Р6Ж)/(PVK/СА)₉. В ФК1 все слои PVK допированы Р6Ж, в ФК2 — все слои СА, в ФК3 — слой СА_{def}. Структура изготовленных образцов ФК приведена на рис. 1. Толщины слоев ФК, приведенные на рис. 1, определены в результате аппроксимации спектров пропускания зависимостями $T(\lambda)$.

Сравнение спектров люминесценции Р6Ж в ФК осуществлялось со спектрами красителя в трой-

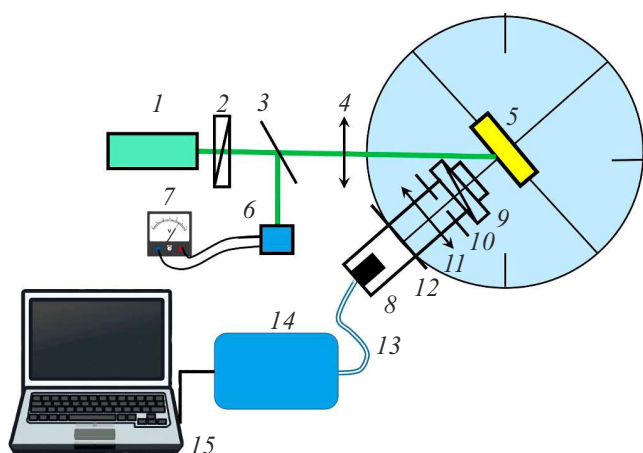


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

ных полимерных пленках, приготовленных при тех же условиях, что и ФК: СА/PVK(Р6Ж)/СА — для ФК1, СА(Р6Ж)/PVK/СА(Р6Ж) — для ФК2, СА/PVK/СА_{def}(Р6Ж) — для ФК3.

Для изготовленных образцов были измерены спектры пропускания и отражения при различных углах падения света и ТЕ- или ТМ-поляризациях (спектрофотометр РВ 2201 с приставкой для измерения коэффициента отражения, Solar).

Стационарные спектры люминесценции Р6Ж в ФК были измерены при различных углах детектирования и ТЕ- и ТМ-поляризациях на установке, блок-схема которой представлена на рис. 2. Возбуждение образца (5) осуществлялось лазером (1) с длиной волны 505 нм (Oxlaser), излучение которого пропускалось через поляризатор (2), делительную пластину (3) и линзу (4). Прием сигнала флуоресценции осуществлялся световодом (13), перед которым были установлены собирающая линза (11), диафрагма (10), ограничивающая угол сбора люминесценции $\pm 2.5^\circ$, поляризатор (9) и светофильтр ЖС18 (12), отсекающий длину волны возбуждения. Регистрация люминесценции осуществлялась с помощью спектрометра (14) на основе ПЗС-матрицы (Spectrometer LD/HD, 3B Scientific GmbH) и компьютера (15). Спектры флуоресценции регистрировались при различных углах (за счет вращения платформы (8)). Для измерения и контроля интенсивности лазерного излучения его часть с помощью делительной пластины (3) направлялась на фотоприемник (6) и регистрировалась милливольтметром (7). Также измерялись спектры люминесценции образцов сравнения (Р6Ж в тройных полимерных пленках).

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены измеренные при 0° спектры пропускания исследованных ФК. Из рис. 3 видно, что для ФК1 Ф33 занимает диапазон длин волн 488–594 нм,

для ФК2 — 582–702 нм, для ФК3 — 534–638 нм с дефектной модой на 577 нм. На этом же рисунке представлены спектры флуоресценции и поглощения Р6Ж в пленке СА. Из рис. 3 видно, что для ФК1 со спектром флуоресценции красителя перекрывается длинноволновый край Ф33, для ФК2 — коротковолновый край Ф33, для ФК3 — дефектная мода.

Спектры пропускания исследованных ФК зависят от угла их регистрации α . На рис. 4 приведены спектры пропускания ФК при различных углах детектирования и ТЕ-поляризации. Из рис. 4 видно, что при увеличении угла регистрации α наблюдается коротковолновый сдвиг спектра пропускания и уменьшение коэффициента пропускания T для Ф33. При этом для ФК3 с ростом α наблюдается коротковолновый сдвиг положения дефектной моды λ_{\max} (рис. 4, *c*). На рис. 4, *d* приведены зависимости максимумов Ф33 (λ_{PBG}) для ФК1 (кривая 1) и ФК2 (кривая 2) и длины волны дефектной моды λ_{\max} для ФК3 (кривая 3) от угла регистрации α . С увеличением угла регистрации α изменяется положение Ф33.

Рассмотрим спектры флуоресценции молекул Р6Ж, внедренных в ФК различного типа, для различных углов регистрации свечения (рис. 5).

Для спектров люминесценции Р6Ж, внедренных в полимерные слои с большим показателем преломления (ФК1) (рис. 5, *a*), с увеличением угла α от 0 до 40° наблюдается коротковолновое смещение максимума спектра люминесценции, обусловленное „пробеганием“ длинноволнового края Ф33 по спектру люминесценции. При угле 50° Ф33 оказывается за пределами спектра люминесценции. Для спектров молекул Р6Ж, внедренных в полимерные слои с меньшим показателем преломления (ФК2) (рис. 5, *b*), при $\alpha = 20^\circ$ наблюдается длинноволновое смещение спектра, а при $\alpha = 30\text{--}40^\circ$ — коротковолновое смещение, вызванные „пробеганием“ коротковолнового края Ф33, при этом длинноволновая часть спектра оказывается подавлена Ф33, а при $\alpha = 50^\circ$ подавляется весь спектр Р6Ж.

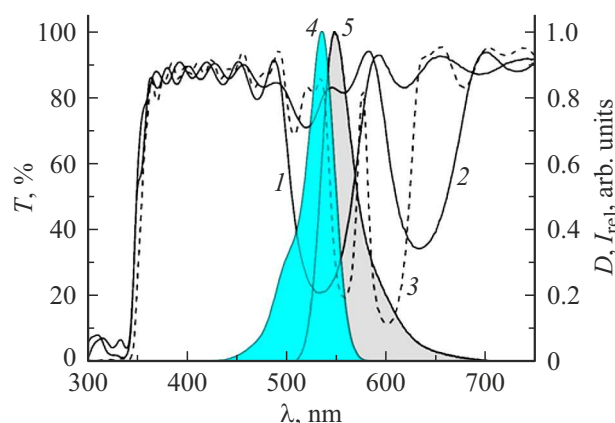


Рис. 3. Спектры пропускания при нормальном падении света: ФК1 (1), ФК2 (2), ФК3 (3). Кривые 4 и 5 — спектры поглощения и флуоресценции Р6Ж в полимерной пленке (толщина пленки $d = 1 \mu\text{m}$, $C_{\text{Р6Ж}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$).

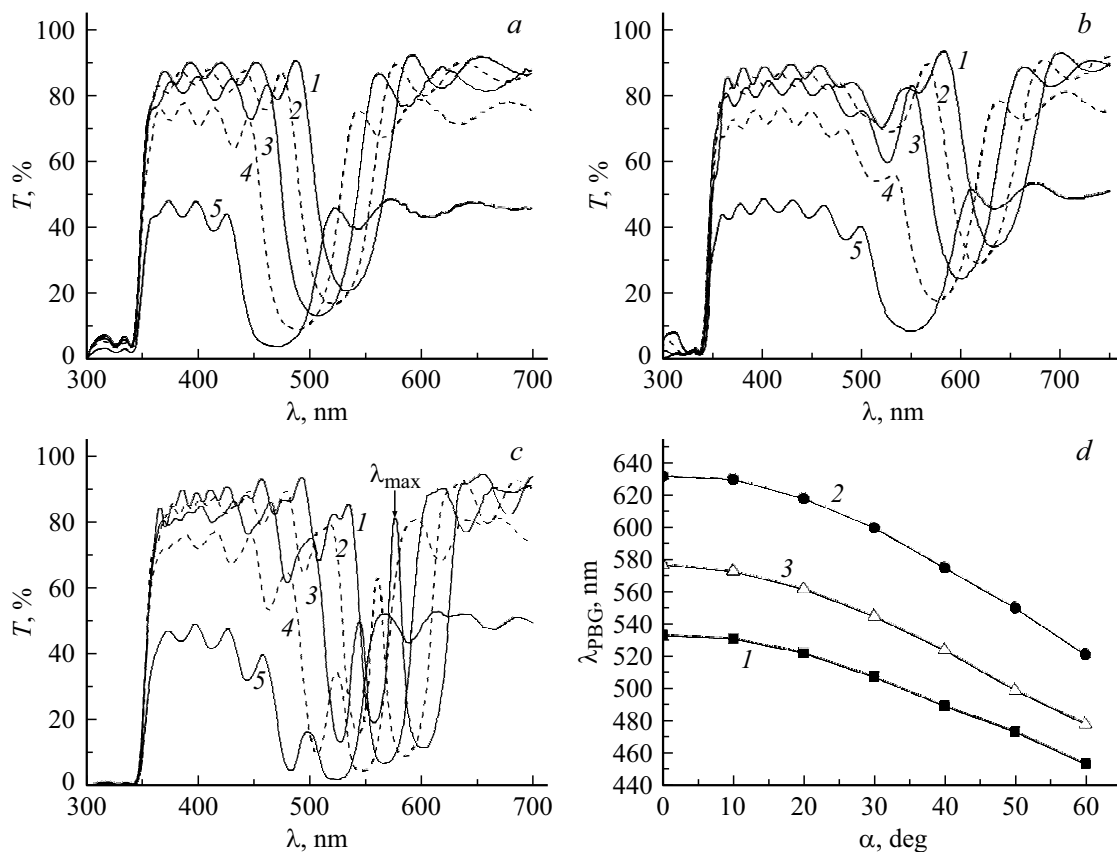


Рис. 4. Спектры пропускания ПК1 (a), ПК2 (b), ПК3 (c) при углах регистрации α : 0° (1), 20° (2), 30° (3), 40° (4) и 50° (5). Зависимость длины волны $\lambda_{\text{РВГ}}$ (d) от угла α .

ПК3 отличается большим количеством периодов и, следовательно, наиболее выраженными особенностями локальной плотности ЭМ мод. Спектр флуоресценции Р6Ж в дефектном слое ПК3 распадается на три полосы (рис. 5, c), обусловленные дефектной модой, коротковолновым и длинноволновым краями ФЗЗ. С увеличением угла детектирования происходит коротковолновое смещение всех полос свечения, повторяющее коротковолновое смещение длин волны дефектной моды и краев ФЗЗ для ПК3, которые изображены штриховой линией на рис. 5, c. Из вставки на рис. 5, c видно, что смещение максимума средней полосы свечения практически полностью совпадает со штриховой линией, тогда как максимумы крайних полос свечения сдвинуты относительно штриховых линий в сторону истинного максимума спектра люминесценции Р6Ж.

Проведем сравнение спектральных характеристик флуоресценции Р6Ж в ПК с относительной плотностью ЭМ мод в кристалле. Для анализа изменений спектров флуоресценции Р6Ж в ПК была определена относительная интенсивность флуоресценции $\frac{I}{I_0}(\lambda)$, где I — интенсивность флуоресценции Р6Ж в ПК, I_0 — интенсивность флуоресценции Р6Ж в образцах сравнения.

Определим зависимость плотности ЭМ мод ρ от длины волны в матрице одномерного ПК. Известно [15],

что вероятность перехода квантовой системы из возбужденного состояния с энергией E_1 в состояние с энергией E_0 путем спонтанного испускания фотона равна

$$\gamma_{10}^{\text{rad}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\omega) |\langle E_0, 1 | H_{\text{int}} | E_1, 0 \rangle|^2, \quad (1)$$

где $\langle E_0, 1 |$ — конечное состояние системы вещество-поле (невозбужденный атом и 1 фотон), $|E_1, 0\rangle$ — исходное состояние (возбужденный атом, нет фотона) системы, H_{int} — гамильтониан взаимодействия, $\rho(\omega)$ — плотность ЭМ мод в окрестности молекулы.

В матрице одномерного ПК плотность ЭМ мод ρ , доступных для излучения, становится функцией частоты перехода ω , координаты z_M диполя внутри ПК, направления излучения \mathbf{k} и ориентации диполя $\mathbf{e}_l = \rho(\omega, z_M, \mathbf{k}, \mathbf{e}_l)$. Следовательно, вероятность спонтанного излучения $\gamma_{10}(\omega, z_M, \mathbf{k}, \mathbf{e}_l)$ также становится функцией этих переменных.

Интенсивность свечения, измеряемая в числе фотонов, зависит от вероятностей электронно-колебательных переходов молекул и населенности исходного электронно-колебательного уровня. Полная скорость перехода молекул из возбужденного состояния в невозбужденное складывается из скорости излучательных переходов, упомянутых выше, и скорости безызлучательных переходов, которые

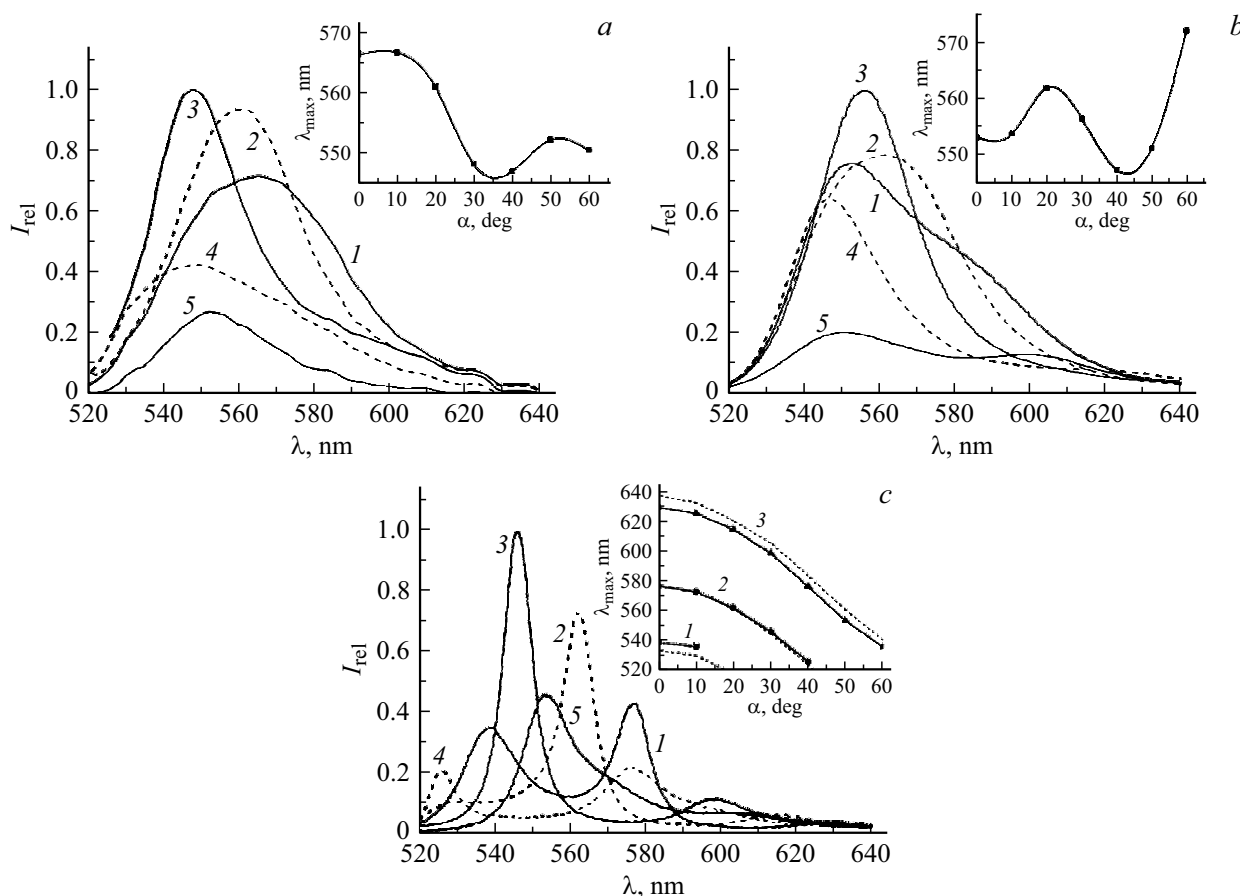


Рис. 5. Нормированные спектры флуоресценции Р6Ж в ФК1 (а), ФК2 (b) и ФК3 (c) при различных углах регистрации α : 0° (1), 20° (2), 30° (3), 40° (4) и 50° (5). На вставках представлены зависимости длины волны максимумов спектров флуоресценции Р6Ж от α .

в свою очередь можно разделить на переходы, обусловленные внутренней конверсией возбужденных молекул, и переходы, обусловленные взаимодействием со средой [16]. Квантовый выход флуоресценции Р6Ж близок к единице, поэтому безызлучательными переходами за счет внутренней конверсии можно пренебречь. Поскольку рассматриваемая полимерная среда не обладает поглощением в спектральной области излучения Р6Ж, то скоростью переходов за счет взаимодействия со средой также можно пренебречь.

При стационарном возбуждении и условии, что молекулярная система далека от насыщения, населенность возбужденного электронно-колебательного уровня N_1 становится постоянной величиной [17], а интенсивность люминесценции определяется как $I(\omega, z_M, \mathbf{k}, \mathbf{e}_l) = \gamma_{10}(\omega, z_M, \mathbf{k}, \mathbf{e}_l)N_1$. Следовательно, с учетом формулы (1) интенсивность люминесценции прямо пропорциональна локальной плотности ЭМ мод.

В связи с этим модифицирование локальной плотности ЭМ мод должно привести к пропорциональному перераспределению интенсивности спектра люминесценции по частоте, направлению излучения, координате и ориентации диполя внутри ФК. Измеряемый сигнал лю-

минесценции является общим для всех слоев ФК, содержащих краситель, поэтому зависимость интенсивности от координаты диполя в таком эксперименте установить не удастся. Зависимость интенсивности люминесценции от двух ориентаций диполей была установлена путем измерения ТМ- и ТЕ-поляризованной люминесценции.

В рамках дипольного приближения проведем оценку локальной плотности ЭМ мод. В работе [18] показано, что для дипольного источника тока $\mathbf{J}(\mathbf{x}) = \mathbf{e}_l \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$, расположенного в точке \mathbf{x}_0 , где \mathbf{e}_l — единичный вектор в направлении $l \in \{1, 2, 3\}$, локальная плотность ЭМ мод, доступных для излучения, может быть найдена по формуле

$$\rho_l^{\text{rad}}(\mathbf{x}_0, \omega) = \frac{4}{\pi} P_l(\mathbf{x}_0, \omega), \quad (2)$$

где $P_l(\mathbf{x}_0, \omega)$ — мощность, излучаемая $\mathbf{J}(\mathbf{x}) = \mathbf{e}_l \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) e^{-i\omega t}$. Таким образом, локальная плотность ЭМ мод прямо пропорциональна мощности, излучаемой l -ориентированным дипольным источником.

Поскольку спектральные характеристики измерялись в зависимости от длины волны, то далее будем говорить о зависимости интенсивности люминесценции и локаль-

ной плотности ЭМ мод от длины волны, подразумевая длину волны в вакууме.

В работе [19] предложен формализм для расчета вектора Умова-Пойтинга поля в слое N , созданного диполем, помещенным в M -й слой плоскостройной структуры. Излучение диполя в дальней зоне может быть представлено как сумма плоских волн, а электрические и магнитные поля каждой плоской волны могут быть рассчитаны методом матрицы переноса. Если показатели преломления слоев N и M совпадают соответственно в ФК и референсном образце, тогда отношение средних векторов Умова-Пойтинга в ФК и референсе есть отношение средних квадратов электрических полей.

Заметим, что решение для среднего квадрата электрического поля в слое N (E_N^2), найденное согласно [19], не изменится, если изменить направление распространения волны на противоположное (из слоя N в слой M) и определить $\langle E_M^2 \rangle$ в слое M . Такой способ расчета $\langle E^2 \rangle$ удобнее для случаев, когда люминофор содержится в слое или слоях конечной толщины, поскольку позволяет рассчитать средний квадрат поля во всей структуре в зависимости от координаты z и провести интегрирование по слоям, содержащим люминофор:

$$\langle E^2(\lambda, \mathbf{k}, \mathbf{e}_l) \rangle_{\text{int}} = \sum_i \int_{z_{i,\text{begin}}}^{z_{i,\text{end}}} \langle E^2(\lambda, z, \mathbf{k}, \mathbf{e}_l) \rangle dz, \quad (3)$$

где слои i — это слои, содержащие люминофор, $z_{i,\text{begin}}$ и $z_{i,\text{end}}$ — координаты начала и конца i -го слоя.

Средний по времени квадрат электрического поля в зависимости от координаты z был рассчитан согласно [20]. Интегральная плотность ЭМ мод, общая для всех слоев с красителем и нормированная на интегральную плотность ЭМ мод в референсном образце,

$$\frac{\rho^{\text{rad}}(\lambda, \mathbf{k}, \mathbf{e}_l)}{\rho_0^{\text{rad}}(\lambda, \mathbf{k}, \mathbf{e}_l)} = \frac{\langle E^2(\lambda, \mathbf{k}, \mathbf{e}_l) \rangle_{\text{int}}}{\langle E_0^2(\lambda, \mathbf{k}, \mathbf{e}_l) \rangle_{\text{int}}}. \quad (4)$$

Из приведенных в [19] итоговых формул следует, что вектор Умова-Пойтинга может быть рассчитан для каждой составляющей (ТМ и ТЕ) диполя отдельно. В случае расчета квадрата поля падающей волны в слоистой структуре это соответствует падающим ТМ- и ТЕ-поляризованным волнам.

Известно [21], что объемная плотность энергии падающей ЭМ волны распределяется по слоям ФК неравномерно и зависит от частоты (длины волны). Объемная плотность энергии волны с длиной, превышающей ФЗЗ, концентрируется в слоях с большим показателем преломления, и, наоборот, объемная плотность энергии волны с длиной, меньшей ФЗЗ, концентрируется в слоях с меньшим показателем преломления. Следовательно, можно ожидать изменение спектрально-флуоресцентных характеристик молекул красителя, внедренных в слои, где концентрируется объемная плотность энергии волн.

На рис. 6 представлены зависимости относительной интенсивности флуоресценции Р6Ж $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ и относительной плотности ЭМ $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$, рассчитанной с помощью (4), для трех типов исследованных ФК и для трех углов регистрации излучения: 0° , 20° и 30° .

На рис. 7 представлены зависимости длины волны максимума кривых $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ и $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ и интенсивностей в максимуме этих зависимостей от угла регистрации α для трех типов ФК.

Рассмотрим вначале полученные теоретические зависимости $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$. Поскольку расчет $\rho_0(\lambda)$ выполнен для референсных образцов, содержащих по одному слою с красителем для ФК1 и ФК3 и 2 слоя для ФК2, то значение $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ вдали от особенностей, обусловленных ФЗЗ, стремится к 10 для ФК1, к 5 для ФК2 и 1 для ФК3. Значения $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$, большие этих значений, указывают на усиление люминесценции, а меньше — на подавление люминесценции красителя.

С увеличением угла регистрации наблюдается коротковолновый сдвиг максимума зависимости $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$, при этом для ТЕ-поляризации величина максимального значения $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ растет с увеличением угла α , а для ТМ-поляризации — падает (см. кривые 1, 3, 5 на рис. 6 и кривую 2 на рис. 7). В зависимости $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ для ФК1, рассчитанной для слоев с высоким показателем преломления, отмечается область усиления люминесценции, соответствующая длинноволновому краю ФЗЗ; в той же зависимости для ФК2, рассчитанной для слоев с низким показателем преломления, — область усиления, соответствующая коротковолновому краю ФЗЗ. В зависимости $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ для ФК3, рассчитанной для дефектного слоя, наблюдается усиление в области дефектной моды и незначительное усиление по краям ФЗЗ.

Сравним теоретические зависимости $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ с экспериментальными $\frac{I}{I_0}(\lambda)$. Для ФК1 значения $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ при $\alpha = 0^\circ$ в 2.3 раза ниже предсказанных расчетов, с увеличением угла детектирования это отличие возрастает. Слабый сигнал люминесценции Р6Ж в слоях РВК в ФК1 может быть связан с многократным нагревом структуры при ее приготовлении. Наблюдается подавление коротковолновой части спектра люминесценции, обусловленное пересечением с ФЗЗ, и усиление спектра, приходящееся на длинноволновый край ФЗЗ. Длина волны максимума зависимости $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ совпадает с длиной волны максимума зависимости $\rho(\lambda)/\rho_0(\lambda)$ только для $\alpha = 0^\circ$, с увеличением угла детектирования наблюдается смещение максимума $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ в сторону коротких длин волн для двух поляризаций (кривые 1, 2 на рис. 7, а, б).

Для ФК2 наблюдается подавление длинноволновой части спектра люминесценции и усиление, обусловленное коротковолновым краем ФЗЗ. Отметим совпадение длины волны максимума зависимости $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ с максимумом для $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ при $\alpha = 0^\circ$ для двух поляризаций; с увеличением угла α происходит смещение максимумов $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ в сторону больших длин волн относительно максимумов $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ (см. кривые 1, 2 на рис. 7, с, d). В диапазоне

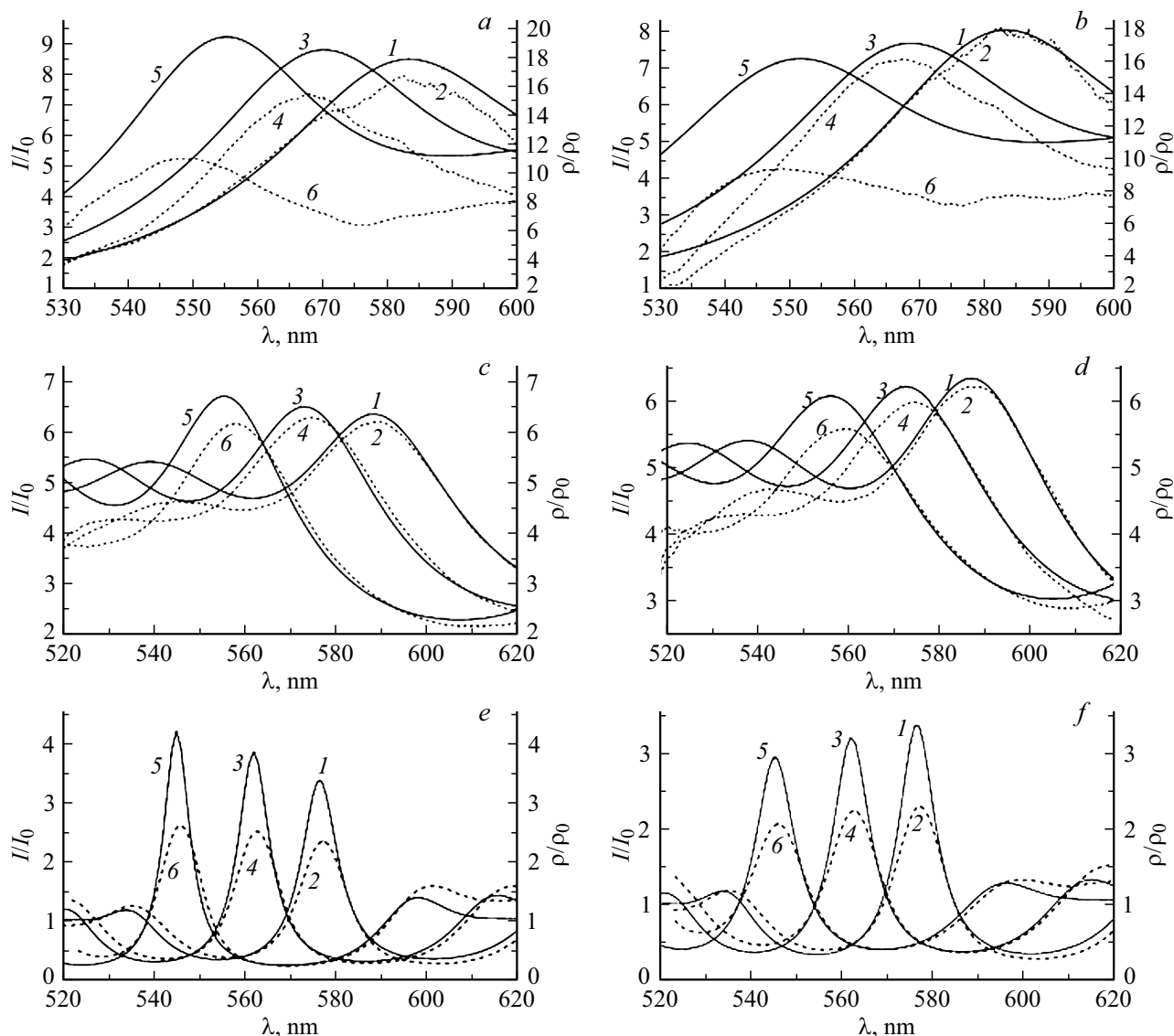


Рис. 6. Спектральные зависимости I/I_0 (2, 4, 6) и ρ/ρ_0 (1, 3, 5) при углах регистрации $\alpha = 0^\circ$ (1, 2), 20° (3, 4) и 30° (5, 6) для ТЕ- (a, c, e) и ТМ-поляризаций (b, d, f) для ФК1 (a, b), ФК2 (c, d) и ФК3 (e, f).

углов $0-20^\circ$ наблюдается рост значений максимума относительной интенсивности люминесценции, а после 20° значение максимума падает, тогда как зависимость $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ предсказывает рост значений максимума во всем диапазоне углов α (кривые 3, 4 на рис. 7, c). Для ТМ-поляризации значения максимума зависимости $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ падают с увеличением угла быстрее, чем предсказывает теория (кривые 3, 4 на рис. 7, d).

Из сравнения зависимостей для ФК3 видно, что длина волны центрального пика хорошо совпадает с расчётной при всех углах для ТЕ- и ТМ-поляризации (кривые 1, 2 на рис. 7, e, f), при этом значение центрального максимума $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ составляет 70% от максимума зависимости $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$, а значения боковых пиков незначительно выше, чем предсказанные теорией. Требуется дополнительно проверить возможность такого возбуждения люминес-

ценции в образце, при котором будет наблюдаться совпадение абсолютных значений максимумов экспериментальной и теоретической зависимостей. С увеличением угла α наблюдается рост значений центральных максимумов относительной интенсивности люминесценции для ТЕ-поляризации, отстающий, однако, от расчетных (кривые 3, 4 на рис. 7, e); для ТМ-поляризации наблюдается спад значений максимумов относительной интенсивности, напротив, отстающий от расчетных (кривые 3, 4 на рис. 7, f). Максимумы относительной интенсивности, обусловленные краями ФЗ3, смещены относительно предсказанных теорией в сторону больших длин волн.

В целом для всех образцов ФК экспериментальные зависимости относительной интенсивности $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ хорошо согласуются с расчетными зависимостями $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$.

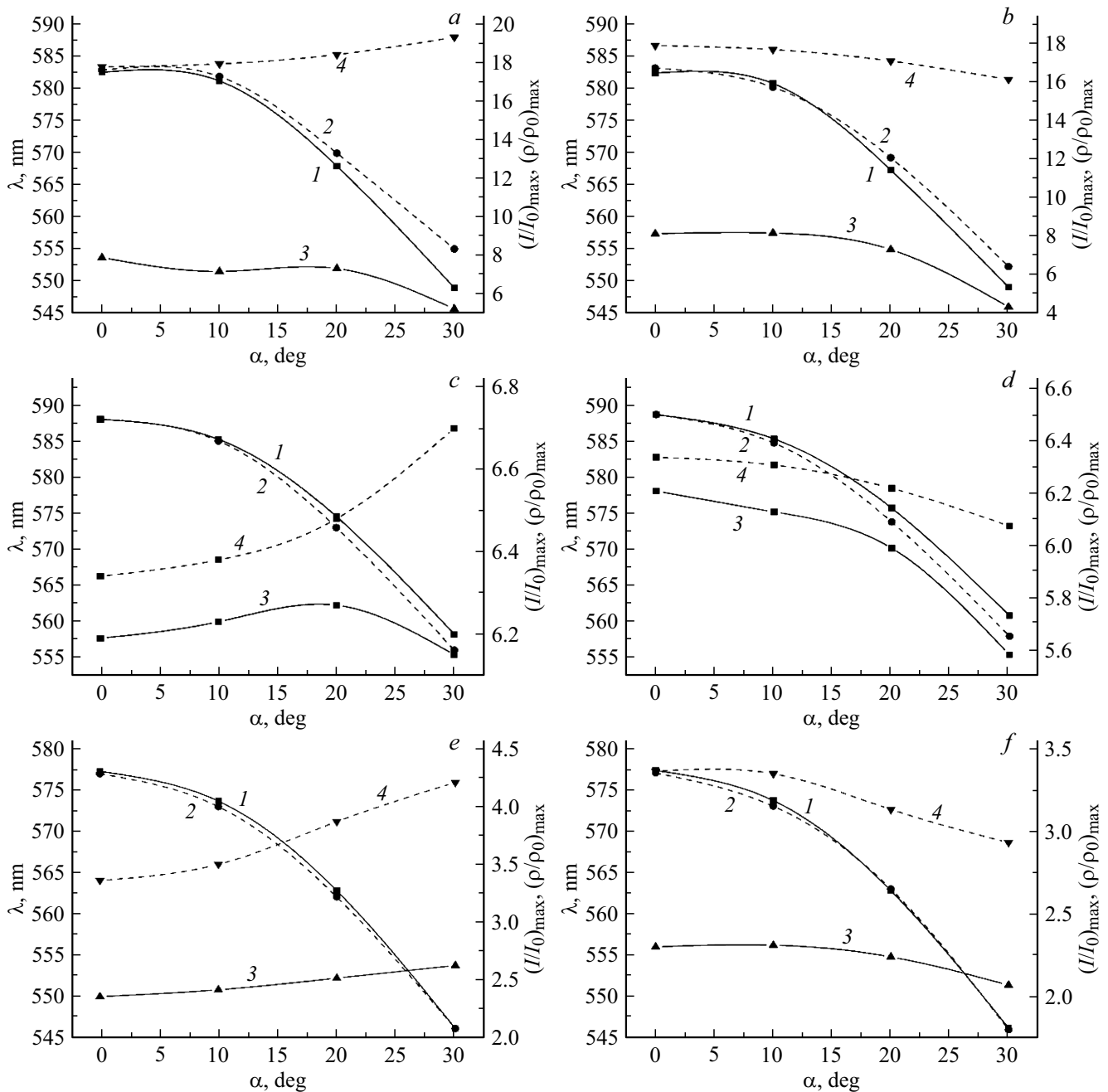


Рис. 7. Зависимость длины волны (кривые 1, 2) и абсолютных значений максимума (кривые 3, 4) зависимостей $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ (кривые 1, 3) и $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ (кривые 2, 4) от угла регистрации α для трех типов ФК (ФК1 — a, b; ФК2 — c, d; ФК3 — e, f) и двух поляризаций (ТЕ-поляризация — a, c, d; ТМ-поляризация — b, d, f).

Для всех образцов длины волн максимумов экспериментальных и расчетных зависимостей совпадают при угле детектирования 0° , для больших углов для ФК1 и ФК2 и неосновных максимумов для ФК3 наблюдается отклонение от расчетных зависимостей в сторону больших или меньших длин волн. Для ФК1 и ФК2 наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей наблюдается вблизи ФЗЗ, с удалением от ФЗЗ и ее краев наблюдается проседание зависимости $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ по сравнению с $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$. Благодаря большому ко-

личеству слоев в ФК3 экспериментальная зависимость $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ имеет наиболее существенные особенности, выраженные, однако, в меньшей степени, чем предсказано теорией.

Предложенный способ сравнения экспериментальной зависимости $\frac{I}{I_0}(\lambda)$ и расчетной $\frac{\rho}{\rho_0}(\lambda)$ учитывает изменение интенсивности люминесценции красителя за счет изменения скорости излучательных переходов в матрице ФК по сравнению с референтным образцом под воздействием модифицированной локальной плотности

распространяющихся ЭМ мод. Отличия экспериментальных и расчетных зависимостей свидетельствуют о том, что другие процессы также модифицируются в матрице ФК, в частности, процесс миграции энергии между молекулами, который, во-первых, влияет на скорость безызлучательных переходов (в случае неоднородно уширенных спектров в области перекрытия спектра люминесценции со спектром поглощения), а во-вторых, перераспределяет возбужденные молекулы в область переходов меньших энергий. В целом модифицированный процесс миграции энергии может приводить к перераспределению интенсивности спектра люминесценции.

Заключение

Таким образом, представленные результаты экспериментального исследования спектрально-флуоресцентных характеристик Р6Ж показывают возможность модификации спектров флуоресценции молекул красителя при выборочном допировании в различные слои полимерных ФК, изготовленных методом спин-коатинга. Проведено сравнение спектров флуоресценции Р6Ж с рассчитанной (по предложенному в работе методу) зависимостью плотности ЭМ мод от длины волны и для различных углов регистрации излучения. Экспериментальная и теоретическая зависимости демонстрируют хорошее совпадение. В дефектном слое ФК3 спектр флуоресценции Р6Ж состоит из трех полос, коротковолновое смещение которых происходит при увеличении угла детектирования.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках деятельности научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова „Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Iasilli, R. Francischello, P. Lova, S. Silvano, A. Surace, G. Pesce, M. Alloisio, M. Patrini, M. Shimizu, D. Comoretto, A. Pucci. *Mater. Chem. Front.* **3**, 429 (2019). DOI: 10.1039/c8qm00595h
- [2] L. Hou, Q. Hou, Y. Mo, J. Peng, Y. Cao. *Appl. Phys. Lett.*, **87** (24), 243504 (2005). DOI: 10.1063/1.2119416
- [3] H. Sakata, H. Takeuchi, K. Natsume, S. Suzuki. *Opt. Express.*, **14** (24), 11681 (2006). DOI: 10.1364/OE.14.011681
- [4] H. Sakata, K. Yamashita, H. Takeuchi, M. Tomiki. *Appl. Phys. B*, **92**, 243 (2008). DOI: 10.1007/s00340-008-3082-7
- [5] A. Inoue, J. Hayashi, T. Komikado, S. Umegaki. *Opt. Lett.*, **32** (19), 2807 (2007). DOI: 10.1364/OL.32.002807
- [6] P. Lova, H. Megahd, D. Comoretto. *EPJ Web of Conferences*, **230**, 00007 (2020). DOI: 10.1051/epjconf/202023000007
- [7] Ю.А. Строчкова, С.Е. Свяховский, А.М. Салецкий. *Опт. и спектр.*, **125** (8), 200 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.08.46360.94-18 [Yu.A. Strokova, S.E. Svyakhovskii, A.M. Saletsky. *Opt. and Spectrosc.*, **125** (2), 208 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18080222].
- [8] Ю.А. Строчкова, С.А. Свяховский, А.М. Салецкий. *Журн. прикл. спектр.*, **85** (6), 886 (2018). [Yu.A. Strokova, S.A. Svyakhovskiy, A.M. Saletsky. *J. Applied Spectroscopy*, **85** (6), 1013 (2019). DOI: 10.1007/s10812-019-00752-1].
- [9] F. Scotognella, A. Monguzzi, M. Cucini, M. Feinardi, D. Comoretto, R. Tubino. *International Journal of Photoenergy*, **2008**, 389034 (2008). DOI: 10.1155/2008/389034
- [10] V.M. Menon, M. Luberto, N.V. Valappil, S. Chatterjee. *Opt. Express.*, **16** (24), 19535 (2008). <https://doi.org/10.1364/OE.16.019535>
- [11] P. Lova, V. Grande, G. Manfredi, M. Patrini, S. Herbst, F. Würthner, D. Comoretto. *Adv. Optical Mater.*, **5** (20), 1700523 (2017). DOI: 10.1002/adom.201700523
- [12] P. Lova, M. Olivieri, A. Surace, G. Topcu, M. Emirdag-Eanes, M.M. Demir, D. Comoretto. *Crystals*, **10** (4), 287 (2020). DOI: 10.3390/cryst10040287
- [13] L. Frezza, M. Patrini, M. Liscidini, D. Comoretto. *J. Phys. Chem. C.*, **115** (40), 19939 (2011). DOI: 10.1021/jp206105r
- [14] T. Komikado, S. Yoshida, S. Umegaki. *Appl. Phys. Lett.*, **89** (6), 061123 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2336740>
- [15] С.В. Гапоненко, Н.Н. Розанов, Е.Л. Ивченко, А.В. Федоров, А.В. Баранов, А.М. Бонч-Бруевич, Т.А. Вартамян, С.Г. Пржибельский. *Оптика наноструктур* (Недра, Санкт-Петербург, 2005).
- [16] R. Carminati, A. Cazé, D. Cao, F. Peragut, V. Krachmalnicoff, R. Pierrat, Y.De. Wilde. *Surface Science Reports.*, **70** (1), 1 (2015). DOI: 10.1016/j.surfrep.2014.11.001
- [17] Л.В. Лёвшин, А.М. Салецкий. *Люминесценция и ее измерения* (Издательство Московского университета, Москва, 1989).
- [18] *Advances in FDTD computational electrodynamics: photonics and nanotechnology*, ed. by A. Taflove, A. Oskooi, S.G. Johnson (Artech House, Boston, 2013).
- [19] N. Calander. *J. Phys. Chem. B*, **109** (29), 13957 (2005). DOI: 10.1021/jp0510544
- [20] W.N. Hansen. *J. Opt. Soc. Am.*, **58** (3), 380 (1968). DOI: 10.1364/JOSA.58.000380
- [21] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, 2nd ed. (Princeton University Press, Princeton, 2011).