

03

Создание микрорезонаторов различного размера с модами шепчущей галереи на основе полимерных микросфер и квантовых точек состава Ag-In-S

© С.А. Хоркина, А.П. Ткач, К.А. Малеева, К.В. Богданов [✉]

Международный научно-образовательный центр физики наноструктур, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

[✉]-mail: kirw.bog@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2024 г.

В окончательной редакции 13.05.2024 г.

Принята к публикации 13.05.2024 г.

Представлена методика создания структур активных сферических микрорезонаторов с модами шепчущей галереи, основанных на использовании полистирольных микросфер и квантовых точек состава AgInS_2 . Эти микрорезонаторы были получены путем электростатического послойного нанесения в водных суспензиях. Исследованы возможности точной настройки люминесцентного отклика активных микрорезонаторов путем изменения размера базы резонатора. Такая настройка позволит эффективно использовать эти структуры в сенсорных устройствах для достижения оптимальных характеристик.

Ключевые слова: МШГ, моды шепчущей галереи, AgInS_2 , квантовые точки, послойное нанесение.

DOI: 10.61011/OS.2024.05.58456.6464-24

Введение

Создание и оптимизация резонаторов, способных удерживать световую волну в объеме материала, вызывают большой интерес в областях, связанных с платформами сенсоров, низкопороговыми источниками стимулированного излучения, оптическими фильтрами, интерферометрами, волноводами и т. д. [1–5]. Резонаторы с модами шепчущей галереи (МШГ) являются одним из самых многообещающих направлений в области оптических технологий. Подобные резонаторы обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая чувствительность к окружающей среде, высокие факторы добротности и низкие пределы обнаружения. Резонаторы с МШГ можно разделить на два типа: активные и пассивные. Пассивные резонаторы изготавливаются из нелегированного материала, что ограничивает их практическое применение из-за сложности подвода возбуждающего излучения и ответвителя затухающих волн сложной геометрии [6]. И наоборот, активные резонаторы могут возбуждаться в свободном пространстве, тем самым облегчая дистанционное возбуждение структур [2]. Однако применение активных резонаторов существенно ограничено свойствами усиливающей среды, в том числе: нерегулируемым спектральным диапазоном обнаружения [7]; временной нестабильности органических красителей [8,9]; токсичности тяжелых металлов (структуры на основе Cd, Hg и Pb) [10–12]. Низкотоксичные полупроводниковые квантовые точки (КТ) AgInS_2 с уникальными оптическими и электронными свойствами являются перспективным материалом, который открывает новые возможности в направлении развития активных резонаторов с МШГ.

Одним из основных направлений оптимизации методики создания активных резонаторов является включение различных усиливающих сред: органических красителей, нанокристаллов перовскита, углеродных точек и КТ различного состава. Органические красители и перовскиты обычно обеспечивают высокий квантовый выход фотолюминесценции (КВ ФЛ), но им не хватает временной и фотостабильности, необходимых для длительной работы резонатора МШГ. Квантовые точки композиций II-VI (халькогениды Cd, Hg и Pb) в целом более стабильны, но наличие токсичных тяжелых элементов в этих наночастицах делает практически невозможным их использование в науках о жизни или для любого конечного пользователя. Чтобы избежать ограничений используемых в настоящее время материалов, мы предлагаем использовать тройные квантовые точки, не содержащие токсичных металлов, а именно КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ (AIS) с ярким и настраиваемым спектром излучения. Квантовые точки AIS обладают оптическими свойствами, подходящими для применений в биовизуализации, нелинейных оптических устройствах и сенсорике [13–15]. Положение максимума их полосы ФЛ можно регулировать от зеленого до ближнего инфракрасного диапазона оптического спектра в зависимости от стехиометрии и размера частиц, что обеспечивает большую универсальность получаемых активных резонаторов. В то же время высокая фотостабильность [16], большие времена жизни (сотни наносекунд) [17] и высокий квантовый выход ФЛ (до 90%) [18] делают КТ AIS оптимальными кандидатами для использования в качестве усиливающей среды в активных резонаторах МШГ.

Микросферы являются наиболее подходящей геометрией для реализации МШГ из-за их эффективного

удержания света и точного контроля резонансных мод. Использование микросфер в качестве базовой платформы для активных резонаторов МШГ позволяет достичь высоких показателей качества и совместимости с различными материалами. Предыдущие работы показали, что КТ CdSe чаще всего использовались для нанесения на микросферы при генерации МШГ [12,19–22]. Основными методами введения КТ в резонатор являются набухание и послойное нанесение, причем последнее является предпочтительным для изготовления активных микрорезонаторов из-за возможности точно контролировать толщину и состав слоев, что приводит к более однородной структуре и возможности послойного изготовления. В работе [12] показано успешное использование метода послойного осаждения для создания настраиваемого излучения МШГ путем адсорбции тонких слоев полиэлектролитов на поверхности кремнеземной микросферы с внедренными КТ CdSe. В свою очередь, влияние толщины слоя КТ на параметры и положение изменений резонанса МШГ изучалось в [20]. Однако исследования, посвященные влиянию размеров базовой платформы резонатора на параметры активного магнитострикционного резонанса, не являются полными в отношении морфологических особенностей данного типа резонаторной платформы. В свою очередь, это особенно интересная область исследований, поскольку зависимость линейных размеров базы резонатора является важным элементом при изучении генерации МШГ, а дальнейшие исследования в этой области могут дать ценную информацию о фундаментальной физике процессов, происходящих в активных резонаторах с МШГ, и потенциальных приложениях подобных систем.

Материалы и методы

Реактивы

Полимерные микросферы (ПМС) из полистирола с зарядом/группами COOH на поверхности размером 3, 4, 5, 6 μm были получены от Polymer Latex (Санкт-Петербург, Россия), полиаллиламин гидрохлорид (ПАГ) (молекулярная масса ~ 50000) были приобретены у Sigma Aldrich и использованы без дополнительной очистки, хлорид натрия (ХЧ) был приобретен у Лен-Реактив, тетрагидрат хлорида индия (III) ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), нитрат серебра (AgNO_3), дигидрат ацетата цинка (II) ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), наонагидрат сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), хлорид натрия (NaCl), раствор гидроксида аммония ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), тиогликолевая кислота (TGA), изопропанол, ацетон, дистиллированная вода.

Синтез КТ Ag-In-S

Синтез коллоидных квантовых точек AgInS_2 с ZnS-оболочкой был проведён, используя адаптированный метод из работы [16]. Сначала был подготовлен раствор с AgNO_3 , TGA и аммиачной щелочью, затем добавлены

InCl_3 и Na_2S . После нагревания и добавления растворов TGA и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ производился рост оболочки ZnS. После завершения процесса синтеза образованный раствор проходил процедуру промывки смесью изопропанола и ацетона с целью удаления побочных продуктов реакции и лигандов, оставшихся в избытке. Очищенные КТ AIS/ZnS (далее обозначены как AIS) были разбавлены в деионизированной воде и хранились в холодильнике.

Получение активных микрорезонаторов

Активные микрорезонаторы с МШГ собираются на базе полимерных микросфер, которые имеют отрицательный заряд ($\xi \approx -45 \text{ mV}$) на поверхности за счет функционализации карбоксильными группами. В работе были использованы ПМС с разным диаметром 3, 4, 5 и 6 μm . Активной средой в резонаторах выступают квантовые точки тройного состава AIS, которые были получены по протоколу, описанному в работе [23]. Процесс получения активных микрорезонаторов одинаков для ПМС разных диаметров и приведен на рис. 1. Микросфера покрывается ПАГ, который обеспечивает положительный поверхностный заряд ($\xi \approx +44 \text{ mV}$). Для этого смешивали ПАГ и ПМС в 1 М растворе хлорида натрия, затем трижды отмывали дистиллированной водой: центрифугирование и декантация надосадочной жидкости, добавление воды, встряхивание. К ПМС, покрытых ПАГ, добавлялся концентрированный водный раствор AIS, смесь встряхивалась в течение 24 ч. Полученные активные микрорезонаторы отмывались от избытка AIS в водном растворе по аналогичной процедуре отмывания ПМС+ПАГ.

Приборы и методы исследования активных микрорезонаторов

Спектры МШГ активных микрорезонаторов были зарегистрированы при помощи рамановского микроспектрометра Renishaw InVia (Renishaw, Великобритания) с длиной волны возбуждения 488 nm Ar^+ -лазера. Спектрометр имеет геометрию обратного рассеяния с $50\times$ объективом Leica ($\text{NA} = 0.78$).

СЭМ-изображения микрорезонаторов для контроля однородности посадки AIS на ПМС были получены при помощи электронного микроскопа Merlin-Zeiss при напряжении 15 kV и токе катода $I = 5000 \text{ pA}$. Для элементного анализа использовали модуль энергодисперсионного анализа Oxford XMax 80 и программное обеспечение Aztec.

Исследование стабильности полученных структур и контроль однородности посадки за счет смены поверхностного заряда (ξ -потенциала) проводилось при помощи Zetasizer Nano (Malvern, Великобритания).

Люминесцентно-микроскопические изображения ПМС получали на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LSM 710 (Carl Zeiss,

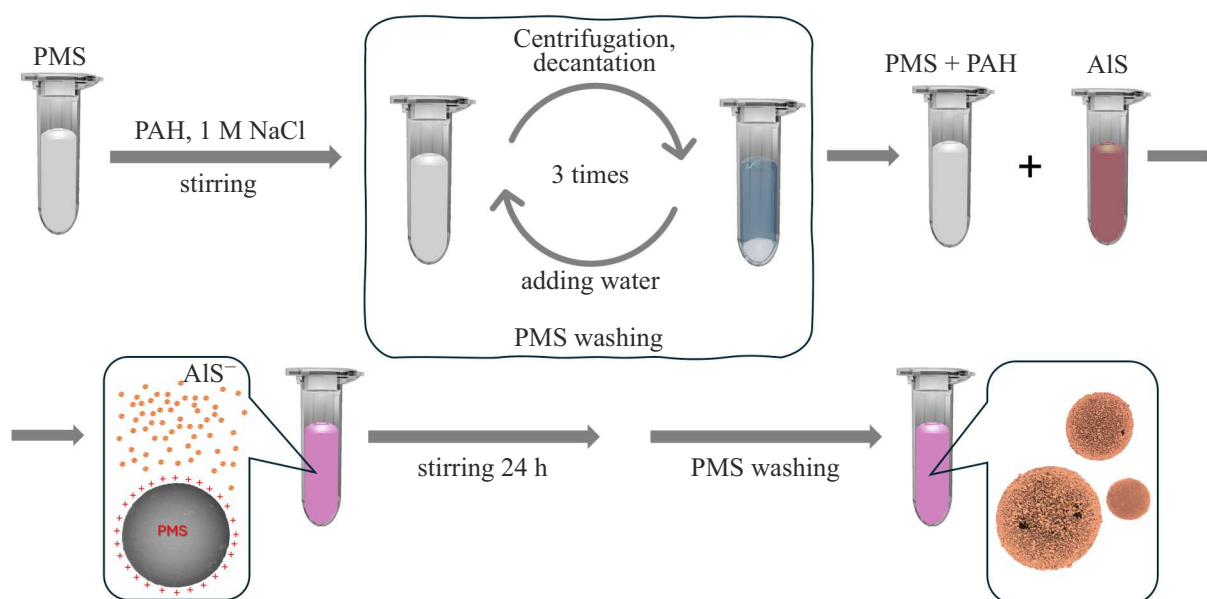


Рис. 1. Схема получения активных микрорезонаторов на основе полимерных микросфер и AIS.

Германия) на основе широкопольного микроскопа Axio Imager Z1 с объективом EC Epiplan-Apochromat 50× (NA = 0.95). Фотолюминесценция возбуждалась диодным лазером с длиной волны 405 nm и собиралась 32-канальным спектральным детектором QUASAR, встроенным в установку микроскопа.

Результаты и обсуждения

Оптические свойства полистирольных микросфер и квантовых точек состава Ag-In-S были исследованы с применением методов флуоресцентной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Полученное изображение ПМС с КТ AIS/ZnS на поверхности с помощью флуоресцентной микроскопии показано на рис. 2, а, демонстрируя функционализированные микросферы с усиленной люминесценцией по краям. Квантовые точки Ag-In-S равномерно распределены на поверхности и обладают интенсивной фотолюминесценцией в видимом диапазоне, что указывает на их потенциал использования в качестве источника усиления и детектирования для микросфер. При исследовании микрорезонаторов с помощью сканирующего микроскопа (рис. 2, б) можно наблюдать, что поверхность микросфер характеризуется гладкостью и сохранением сферичности, подтверждая успешное и высокое качество получения функциональных микроструктур.

В оптических резонаторах с эффектом МШГ световые волны распространяются под определенными углами отражения, что приводит к созданию резонансного усиления излучения. Этот эффект обусловлен многократными отражениями световых волн от внутренних поверхностей резонатора и интерференцией между ними,

порождая два набора мод с ортогональной поляризацией: поперечную электрическую (transverse electric — TE) и поперечную магнитную (transverse magnetic — TM) моды [24]. Резонаторы с эффектом МШГ обладают особыми свойствами, такими как высокая степень когерентности и возможность контроля их резонансных характеристик. На рис. 3 представлено схематическое изображение процесса резонанса в оптическом резонаторе с эффектом МШГ с использованием приближений геометрической и волновой оптики. Характерные спектры ФЛ для микрорезонаторов с различным размером базовой платформы демонстрируют серию близко расположенных периодических пиков, которые соответствуют различным МШГ-резонансам. Каждая мода представляет собой конкретную длину волны, при которой система может эффективно сохранять энергию в течение продолжительного времени. Спектры микрорезонаторов различных размеров отличаются друг от друга по нескольким параметрам. Увеличение диаметра микросфер приводит к росту количества наблюдаемых резонансных состояний в одном спектральном диапазоне. Эта зависимость обусловлена уменьшением расстояния между соседними модами и увеличением номера моды, что приводит к уменьшению области свободной дисперсии (free spectral range, FSR). Спектры МШГ представлены после нормализации и вычитания полос комбинационного рассеяния полистирола на рис. 4. Перед анализом структуры моды были идентифицированы по их полярным номерам. Согласно явной асимптотической формуле, полученной Ламом и др., положения мод с номером моды l и порядковым номером i можно получить следующим обра-

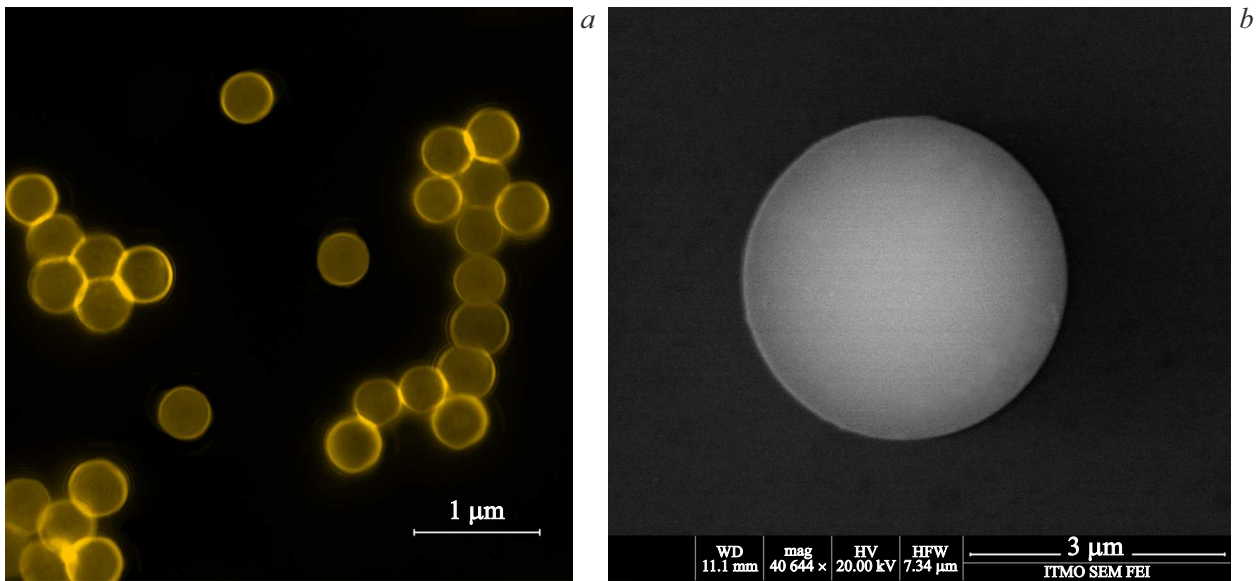


Рис. 2. (а) Псевдоцветные изображения ПМС с КТ, полученные с помощью флуоресцентной микроскопии; (б) СЭМ изображение одиночной микросферы.

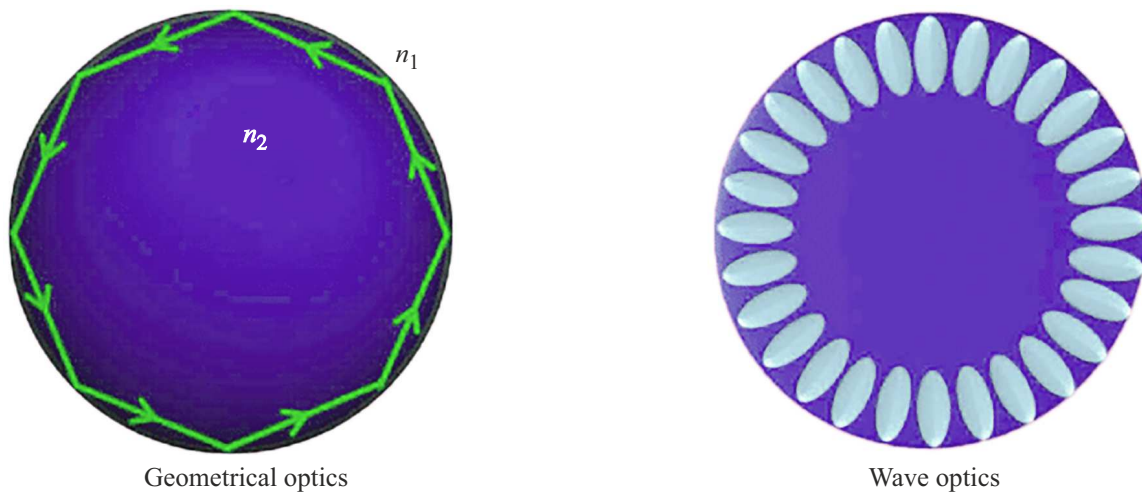


Рис. 3. Принципиальная диаграмма, показывающая резонанс МШГ сферического микрорезонатора с использованием лучевой и волновой оптики. n_1 и n_2 — показатели преломления соответствующих сред. Маленькие эллипсоиды представляют распределение резонансных мод в электрическом поле.

зом [25]:

$$\begin{aligned}
 nx_{l,i} = v + 2^{-\frac{1}{3}}\alpha_i v^{\frac{1}{3}} - \frac{P}{(n^2 - 1)^{\frac{1}{2}}} + \left(\frac{3}{10}2^{-\frac{2}{3}}\right)\alpha_i^2 v^{-\frac{1}{3}} \\
 - \frac{2^{-\frac{1}{3}}P\left(n^2 - \frac{2P^2}{3}\right)}{(n^2 - 1)^{\frac{3}{2}}}\alpha_i v^{-\frac{2}{3}} + O(v^{-1}), \quad (1)
 \end{aligned}$$

где $x_{l,i} = 2\pi a/\lambda$ безразмерный параметр, a — радиус микросферы, n — показатель преломления материала резонатора, $P = n$ для ТЕ-моды и $P = 1/2$ для ТМ-моды, α_i — i -й корень функции Айри, $v = l + 1/2$. В данном исследовании $\alpha_1 = 2.338$ для $i = 1$ и $\alpha_2 = 4.088$

для $i = 2$. Дисперсия показателя преломления полистирола учитывалась путем расчета конкретных значений от длины волны значений на основе экспериментальных данных из [26]. Еще один важный аспект, на который необходимо обратить внимание — как свойства усиливающей среды влияют на качество резонанса. Добротность (Q -factor) позволяет оценить полную энергию, запасенную в резонаторе, относительно потерь энергии [27]. Расчет добротности для конкретной моды выполнялся по следующей формуле:

$$Q = \lambda/\Delta\lambda, \quad (2)$$

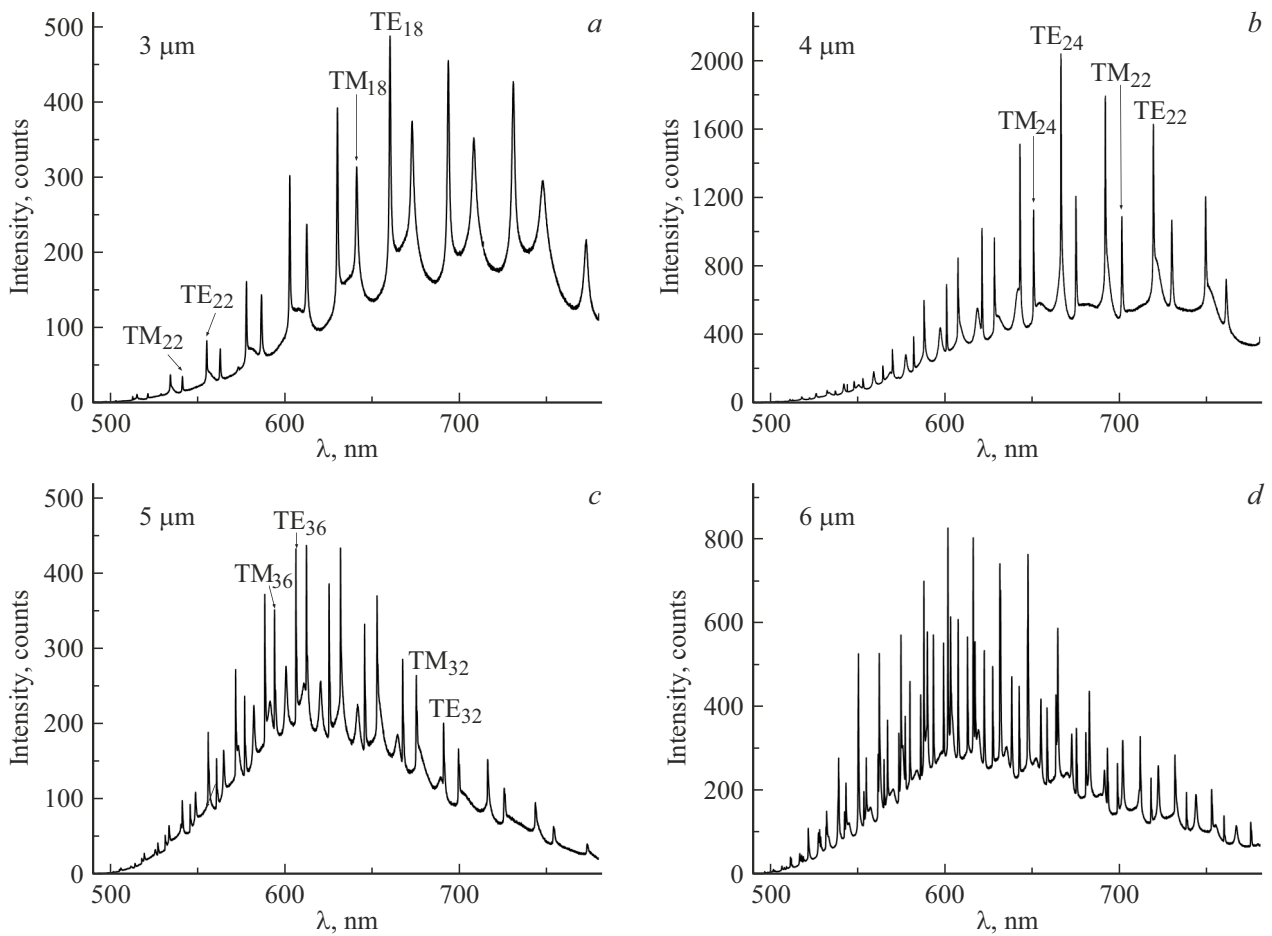


Рис. 4. Спектры МШГ микрорезонаторов с разным диаметром полимерной сферы: (а) 3 μm , (б) 4 μm , (в) 5 μm , (г) 6 μm — также обозначено положение некоторых мод.

Параметры резонатора МШГ для разных размеров микросферы

Диаметр сферы, μm	Номер ТЕ-моды	Добротность	FSR, nm
3	18	900	19
4	25	1600	15
5	36	2300	12
6	42	3100	9

где λ и $\Delta\lambda$ — длина волны и ширина резонансного пика на полувысоте соответственно. Чем выше значение добротности, тем дольше колебания будут сохраняться в системе. Таблица содержит значения добротности и областей свободной дисперсии (FSR) для микрорезонаторов различного размера в зависимости от номера ТЕ-моды.

Число переотражений света по окружности микрорезонатора в сечении сферы возрастает с увеличением длины оптического пути. Это свидетельствует о том, что моды, регистрируемые на микрорезонаторах с большим диаметром, имеют более высокий номер (рис. 4), что приводит к уменьшению области свободной дисперсии. Кроме того, при более детальном рассмотрении можно заметить, что FSR между модами одинаковых номеров в микрорезонаторах разного размера не совпадает. Например, расстояние между TE_{22} и TM_{22} имеет большую величину в микрорезонаторе диаметром 4 μm по сравнению с микрорезонатором диаметром 3 μm , а также расстояние между дуплетами из ТЕ- и ТМ-мод одинаковых номеров растёт с увеличением размера базы микрорезонатора (рис. 5). Такие изменения в положениях мод микрорезонаторов наблюдаются и для меньших распределений размеров, а также на других люминесцирующих средах [28]. Эти результаты говорят о сложной зависимости спектров микрорезонаторов от их размеров и параметров мод.

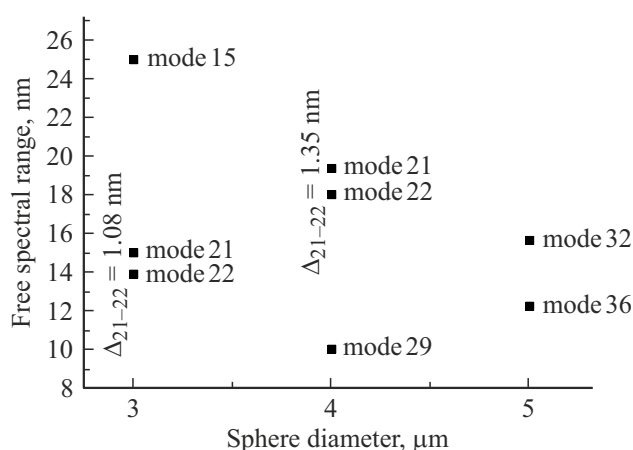


Рис. 5. Область свободной дисперсии для ТМ- и ТЕ-мод одного номера на сферах различного диаметра. Также указано расстояние (Δ) между соседними дуплетами мод 21 и 22 на шарах диаметром 3 и 4 μm .

Выводы

В настоящей работе было установлено, что размеры резонаторов оказывают значительное влияние на их добротность и количество генерируемых мод. Описанная методика создания активных микрорезонаторов позволяет точно настраивать их ФЛ-характеристики, что делает их перспективными для применения в сенсорных устройствах и создания неклонированных функций. Было показано, что большие размеры резонаторов приводят к наибольшей добротности величиной до ~ 3000 . Малые размеры, напротив, обладают малым количеством генерируемых резонансных мод в исследуемой спектральной области и более низкой величиной добротности. Экспериментально установлено, что для больших микросфер количество генерируемых мод больше, что обусловлено принципом целого числа длин волн на переотражение. В работе описана методика создания структур активных сферических микрорезонаторов с модами шепчущей галереи, основанная на использовании полистирольных микросфер и квантовых точек состава AgInS_2 . Исследованы возможности точной настройки люминесцентного отклика активных микрорезонаторов путем изменения размера базы резонатора. Данная оптимизация способствует эффективному использованию структур в сенсорных устройствах с целью достижения оптимальных характеристик.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (Договор 23-72-10010).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Toropov, G. Cabello, M.P. Serrano, R.R. Gutha, M. Rafti, F. Vollmer. *Light Sci. Appl.*, **10** (1), 42 (2021). DOI: 10.1038/s41377-021-00471-3
- [2] D. Venkatakrisnarao, E.A. Mamonov, T.V. Murzina, R. Chandrasekar. *Adv. Opt. Mater.*, **6** (18), (2018). DOI: 10.1002/adom.201800343
- [3] K.J. Vahala. *Nature*, **424** (6950), 839–846 (2003). DOI: 10.1038/nature01939
- [4] D.M. Beggs, M.A. Kalitchevski, S. Brand, R.A. Abram. *J. Mod. Opt.*, **51** (3), 437–446 (2004). DOI: 10.1080/09500340408235535
- [5] F.Q. Mohammed, T.S. Mansoor, A.W. Abdulwahhab. *Photonic Netw. Commun.*, **38** (2), 270–279 (2019). DOI: 10.1007/s11107-019-00855-x
- [6] Y. Zhang, Q. Song, D. Zhao, X. Tang, Y. Zhang, Z. Liu, L. Yuan. *Opt. Laser Technol.*, **159** 108955 (2023). DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108955
- [7] A. Cholasettyhalli Dakshinamurthy, T.K. Das, P. Ilaiyaraja, C. Sudakar. *Front. Mater.*, **6** (2019). DOI: 10.3389/fmats.2019.00282
- [8] X. Wang, H. Li, Y. Wu, Z. Xu, H. Fu. *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (47), 16602–16608 (2014). DOI: 10.1021/ja5088503
- [9] J. Zhao, Y. Yan, C. Wei, W. Zhang, Z. Gao, Y.S. Zhao. *Nano Lett.*, **18** (2), 1241–1245 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b04834
- [10] Z. Liu, J. Yang, J. Du, Z. Hu, T. Shi, Z. Zhang, Y. Liu, X. Tang, Y. Leng, R. Li. *ACS Nano*, **12** (6), 5923–5931 (2018). DOI: 10.1021/acsnano.8b02143
- [11] S.I. Shopova, G. Farca, A.T. Rosenberger, W.M.S. Wickramanayake, N.A. Kotov. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (25), 6101–6103 (2004). DOI: 10.1063/1.1841459
- [12] D.E. Gómez, I. Pastoriza-Santos, P. Mulvaney. *Small*, **1** (2), 238–241 (2005). DOI: 10.1002/smlm.200400019
- [13] S.R. Thomas, C.-W. Chen, M. Date, Y.-C. Wang, H.-W. Tsai, Z.M. Wang, Y.-L. Chueh. *RSC Adv.*, **6** (65), 60643–60656 (2016). DOI: 10.1039/C6RA05502H
- [14] H. Zhong, Z. Bai, B. Zou. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (21), 3167–3175 (2012). DOI: 10.1021/jz301345x
- [15] W.M. Girma, M.Z. Fahmi, A. Permadi, M.A. Abate, J.-Y. Chang. *J. Mater. Chem. B*, **5** (31), 6193–6216 (2017). DOI: 10.1039/C7TB01156C
- [16] A. Raevskaya, V. Lesnyak, D. Haubold, V. Dzhagan, O. Stroyuk, N. Gaponik, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller. *J. Phys. Chem. C*, **121** (16), 9032–9042 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00849
- [17] V. Kuznetsova, A. Tkach, S. Cherevko, A. Sokolova, Y. Gromova, V. Osipova, M. Baranov, V. Ugolkov, A. Fedorov, A. Baranov. *Nanomaterials*, **10** (8), 1569 (2020). DOI: 10.3390/nano10081569
- [18] M.D. Regulacio, K.Y. Win, S.L. Lo, S.-Y. Zhang, X. Zhang, S. Wang, M.-Y. Han, Y. Zheng. *Nanoscale*, **5** (6), 2322 (2013). DOI: 10.1039/c3nr34159c
- [19] H.T. Beier, G.L. Coté, K.E. Meissner. *Ann. Biomed. Eng.*, **37** (10), 1974–1983 (2009). DOI: 10.1007/s10439-009-9713-2
- [20] H.T. Beier, G.L. Coté, K.E. Meissner. *J. Opt. Soc. Am. B*, **27** (3), 536 (2010). DOI: 10.1364/JOSAB.27.000536
- [21] S. Pang, R.E. Beckham, K.E. Meissner. *Appl. Phys. Lett.*, **92** (22), (2008). DOI: 10.1063/1.2937209

- [22] M. Charlebois, A. Paquet, L.S. Verret, K. Boissinot, M. Boissinot, M.G. Bergeron, C.N. Allen. *Nanoscale Res. Lett.*, **5** (3), 524–532 (2010). DOI: 10.1007/s11671-010-9541-1
- [23] V. Kuznetsova, V. Osipova, A. Tkach, M. Miropoltsev, D. Kurshanov, A. Sokolova, S. Cherevko, V. Zakharov, A. Fedorov, A. Baranov et al. *Nanomaterials*, **11** (1), 109 (2021). DOI: 10.3390/nano11010109
- [24] A. Chiasera, Y. Dumeige, P. Féron, M. Ferrari, Y. Jestin, G. Nunzi Conti, S. Pelli, S. Soria, G.C. Righini. *Laser Photon. Rev.*, **4** (3), 457–482 (2010). DOI: 10.1002/lpor.200910016
- [25] C.C. Lam, P.T. Leung, K. Young. *J. Opt. Soc. Am. B*, **9** (9), 1585 (1992). DOI: 10.1364/JOSAB.9.001585
- [26] N. Sultanova, S. Kasarova, I. Nikolov. *Acta Phys. Pol. A*, **116** (4), 585–587 (2009). DOI: 10.12693/APhysPolA.116.585
- [27] W.W. Wong, C. Jagadish, H.H. Tan. *IEEE J. Quantum Electron.*, **58** (4), 1–18 (2022). DOI: 10.1109/JQE.2022.3151082
- [28] S.A. Grudinkin, A.A. Dontsov, N.A. Feoktistov, M.A. Baranov, K.V. Bogdanov, N.S. Averkiev, V.G. Golubev. *Semiconductors*, **49** (10), 1369–1374 (2015). DOI: 10.1134/S1063782615100085