

Диаграмма направленности излучения люминесцентных фотонных кристаллов на частотах вблизи второй фотонной стоп-зоны

А. С. Синицкий, С. О. Климонский¹⁾, С. В. Елисеева, Ю. Д. Третьяков, Ж. Ли²⁾+, П. Чжанг²⁾+, М. Ли²⁾+,
Ж. И. Чжоу²⁾+

Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

⁺State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology, Sun Yat-sen University, 510275 Guangzhou, China

Поступила в редакцию 22 апреля 2008 г.

Теоретически и экспериментально показана возможность направленного усиления люминесценции на частотах вблизи края второй фотонной стоп-зоны фотонных кристаллов опалового типа. Смоделированы диаграммы направленности излучения путем расчета угловых зависимостей угловой плотности оптических состояний. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными для тонкопленочных опалов с тербийсодержащими комплексами. Хорошее согласие достигнуто после сильного сглаживания расчетных кривых, необходимость которого связана с несовершенством структуры реальных образцов.

PACS: 42.25.Fx, 42.70.Qs, 76.30.Kg, 78.55.–m

Влияние трехмерных фотонных кристаллов (ФК) на введенные в них центры свечения обсуждается со времен работы Яблоновича [1], в которой впервые была высказана идея о том, что спонтанное излучение центра может быть полностью подавлено, если его частота попадает в область фотонной запрещенной зоны. Однако из-за недостаточно высокого оптического контраста в реальных ФК, работающих в видимой области спектра, полные фотонные запрещенные зоны, открытые одновременно по всем пространственным направлениям, отсутствуют. Вместо этого наблюдаются плохо перекрывающиеся между собой стоп-зоны, соответствующие запрету на распространение света в отдельных кристаллографических направлениях. Они слабо влияют на вероятность спонтанных переходов, но вызывают значительное перераспределение интенсивности свечения по разным направлениям.

Плотность вероятности высвечивания центра в том или ином пространственном направлении фотонного кристалла определяется угловой плотностью оптических состояний (fractional density of optical states, FDOS). Расчеты FDOS для кристаллов опалового типа проводились в работах [2–4]. В работе [4] они были применены нами для построения диаграммы направленности излучения вблизи первой фотонной запрещенной зоны (рассматривался инвертированный опал), при этом обнаружилось, что FDOS меняется по разным направлениям на два порядка ве-

личины, что должно было бы приводить к резким и глубоким пространственным колебаниям выходящего из кристалла излучения.

Экспериментально влияние первой фотонной запрещенной зоны на диаграммы направленности опалов с различными люминесцентными наполнителями изучалось в работах [4–11]. Интенсивность излучения по разным направлениям различалась самое большее в несколько раз, при этом величина усиления, наблюдающегося в направлениях высокой FDOS на краях стоп-зон, не превышала 70%. Надо, однако, иметь в виду, что структура исследованных опалов была далека от идеальной. Прежде всего, объемные опалы, получаемые методом естественной седиментации, как правило, состоят из произвольно ориентированных доменов. В ряде работ исследования проводились на больших по площади участках объемных опалов, которые заведомо были полидоменными, что исключает возможность сравнения этих данных с какими бы то ни было расчетами. Следующим по важности фактором является неизбежно присутствующий разброс диаметров коллоидных микросфер, из которых складываются опалы. Это приводит к тому, что даже в пределах одного монокристаллического домена в любой его точке наблюдаются отклонения в расположении микросфер от тех позиций, которые соответствуют идеально периодичной в пространстве структуре. Следует также учитывать наличие вакансий и других точечных дефектов [12]. В результате фотоны испытывают в опалах сильное рассеяние, и длина их свободного пробега l оказывается порядка 15 мкм [13]. Отсюда возникают принципиальные

¹⁾e-mail: klim@inorg.chem.msu.ru

²⁾J. Li, P. Zhang, M. Li, J. Y. Zhou.

различия в подходах к описанию пространственного распределения люминесценции в объемных опалах, толщина которых много больше длины l , и в тонких пленках с толщиной меньше или порядка l . Для объемных опалов в работах [8–10] была предложена полуэмпирическая модель, учитывающая как диффузное рассеяние фотонов, так и модификацию их диаграммы направленности в узком приповерхностном слое (толщиной порядка l), который они проходят без рассеяния. Для тонких же пленок представляется, что их диаграмма направленности должна непосредственно определяться распределением FDOS. Однако несовершенство реальной структуры оказывает свое влияние и в этом случае. Выходящий из кристалла свет одновременно излучается множеством центров свечения. Каждый из них характеризуется своим локальным распределением плотности оптических состояний (LDOS), которое в идеальной структуре определяется ориентацией излучающего диполя и его расположением в элементарной ячейке опала [14]. Однако в реальных кристаллах более значимое влияние на пространственно-угловое распределение LDOS, с нашей точки зрения, оказывает то обстоятельство, что вокруг каждого центра свечения имеются различные искажения кристаллической решетки или дефекты, при этом экспериментально наблюдаемая люминесценция усредняется по всему ансамблю центров. В результате, как было показано в [4], распределение интенсивности люминесценции в пространстве вокруг тонкопленочного опала приходит в соответствие с рассчитанным для идеальной структуры распределением FDOS после сильного сглаживания последнего.

Диаграммы направленности люминесценции на частотах вблизи второй и более высоких запрещенных зон фотонных кристаллов до сих пор почти не исследовались. Примечательно, однако, что в работе [15] для инвертированного опала из ZnO неожиданно была открыта лазерная генерация на частоте девятой разрешенной зоны. Третья запрещенная зона, лежащая между восьмой и девятой разрешенными, привлекает внимание также тем, что при достаточно большой величине оптического контраста инвертированного опала она может быть открыта одновременно по всем пространственным направлениям [16, 17]. Но даже в обычном (не инвертированном) опале с границентрированной кубической (ГЦК) структурой, изготовленном из полистирола, согласно расчетам, выполненным в работе [2], величина FDOS в направлении [111] на длинноволновом краю второй стоп-зоны на порядок больше, чем на краях первой, что могло бы привести к высокой направленности выходящего

излучения. Сказанное обусловило наш интерес к расчетам распределения FDOS по разным направлениям в этой области частот. Такие расчеты были проведены в настоящей работе применительно к реальным тонкопленочным опалам из полистирола и сопоставлены с экспериментальными данными по диаграмме направленности люминесценции.

Синтез и свойства исследованных пленок, полученных методом вертикального осаждения [18], описаны в работе [19]. Они состояли из монодисперсных полистирольных микросфер со средним диаметром 410 нм, упакованных в ГЦК структуру, при этом поверхность пленок имела ориентацию (111). Полученные пленки пропитывались насыщенным водным раствором 2-пирозинкарбоксилата тербия Tb(руса)₃ и высушивались на воздухе. Синтез данного люминесцентного комплекса описан в [20]. Он характеризуется высокой эффективностью возбуждения в полосе поглощения лигандов, причем квантовый выход не снижается при гидратировании. Спектры отражения, пропускания и фотолюминесценции записывались на установке, описанной в работе [4]. Диаметр светового пятна на поверхности образцов равнялся примерно 80 мкм. Отраженный и прошедший свет собирали с телесного угла в 2.5°.

Для расчета угловых зависимостей FDOS был использован метод, применявшийся нами ранее для инвертированных опалов [4]. Сначала FDTD-методом [21] рассчитывалась зонная структура фотонного кристалла. Затем для заданной энергии фотона выбирались и суммировались все возможные значения волнового вектора, при которых (с учетом преломления на поверхности) фотон мог выйти из кристалла в заданном направлении под углом θ к нормали. Таким образом строились угловые распределения FDOS для идеально упорядоченной структуры. Далее для того, чтобы учесть, что в реальных образцах имеется определенная степень разупорядоченности, в работе [4] было предложено проводить сглаживание углового распределения FDOS с использованием функции

$$G(\theta) = e^{-4 \ln 2(\theta - \theta_0)^2 / (\Delta\theta)^2}$$

таким образом, что угловая зависимость интенсивности люминесценции определялась выражением

$$I(\theta) \propto \text{FDOS}(\theta) * G(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{FDOS}(\theta_0) G(\theta - \theta_0) d\theta_0.$$

Степень сглаживания характеризуется величиной $\Delta\theta$ (полуширина функции $G(\theta)$), которая может зависеть от частоты, поскольку на разных частотах свет по-разному взаимодействует с фотонным кристаллом.

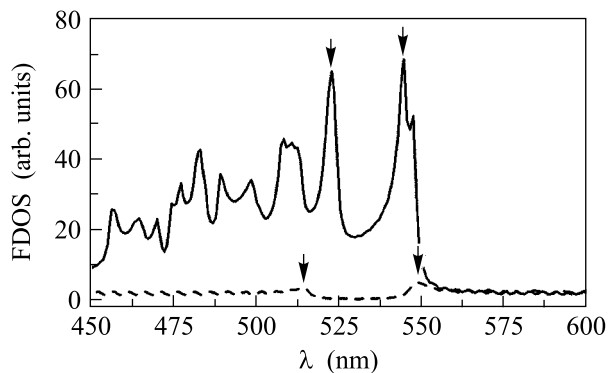


Рис.1. Спектры FDOS, рассчитанные в направлении [111] для опалов с разным диаметром микросфер. Края первой (штриховая линия) и второй (сплошная линия) стоп-зон отмечены стрелками. Диаметр микросфер: сплошная линия – 410 нм, штриховая – 224 нм

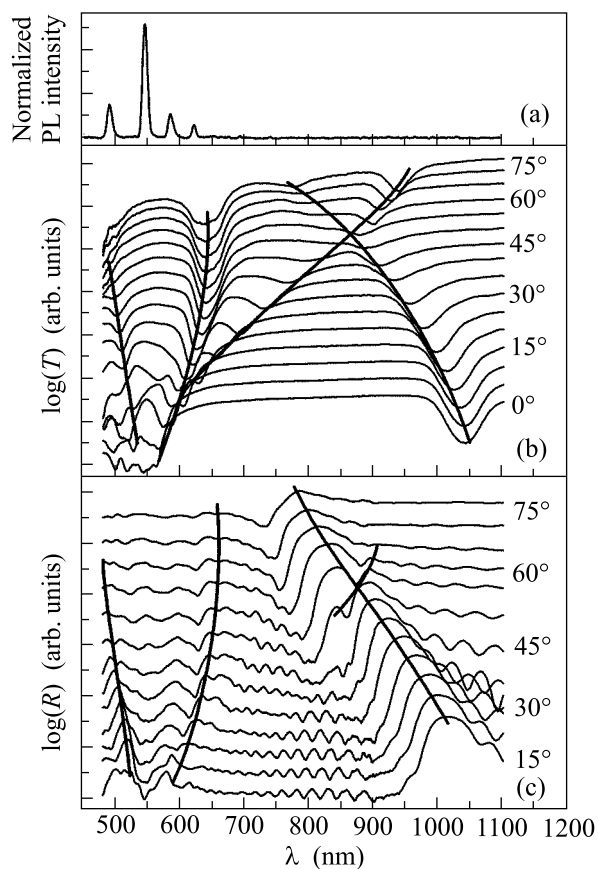


Рис.2. Спектр фотолюминесценции $Tb(\text{руса})_3 \cdot xH_2O$ (а), а также спектры пропускания (b) и отражения (с) тонкопленочного опала, записанные с шагом 5° по углу θ , отсчитываемому от нормального направления [111] в сторону другой оси третьего порядка

Спектральные распределения FDOS в направлении [111], рассчитанные для двух кристаллов опалового типа, различающихся по диаметру микросфер,

показаны на рис.1. В случае, когда диаметр микросфер равен 224 нм, в представленный на рисунке спектральный интервал попадает первая фотонная стоп-зона, а в случае, когда он равен 410 нм – сложный участок, связанный с дифракцией Вульфа-Брэгга второго порядка на различных кристаллографических плоскостях, провал плотности состояний на котором между 523 и 545 нм можно условно назвать второй стоп-зоной. Полученные кривые качественно согласуются с аналогичными зависимостями, рассчитанными в [2] для направления, идущего под углом 5° к оси [111], и подтверждают тот факт, что на краях второй стоп-зоны FDOS на полтора порядка выше, чем на краях первой.

На рис.2а показан типичный спектр фотолюминесценции комплекса $Tb(\text{руса})_3 \cdot xH_2O$. Имеющиеся пики, полуширина которых не превышает 10 нм, соответствуют ${}^5D_4-{}^7F_6$ (489 нм), ${}^5D_4-{}^7F_5$ (544 нм), ${}^5D_4-{}^7F_4$ (585 нм) и ${}^5D_4-{}^7F_3$ (620 нм) переходам Tb^{3+} . На рис.2b и 2c показаны, соответственно, спектры пропускания и отражения, записанные для одной из пленок при разных углах θ падения света по отношению к нормали [111] (падающий луч лежал в плоскости, проходящей через нормаль и одну из других осей третьего порядка). Спектры содержат экстремумы, соответствующие нескольким фотонным стоп-зонам. При $\theta = 0$ максимум отражения, связанный с первой стоп-зоной, достигает примерно 50%. С обе-

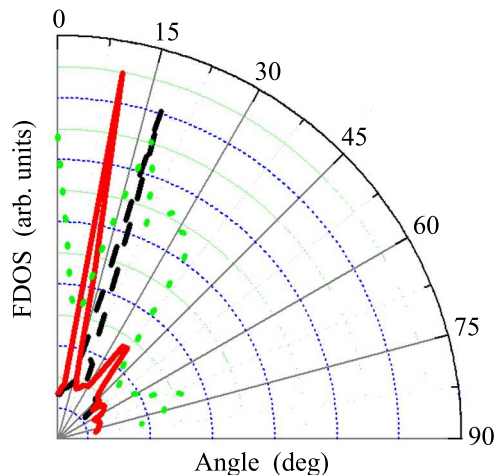


Рис.3. Угловые зависимости FDOS для идеального по структуре опала (углы отсчитываются в том же направлении, что и на рис.2). Длина волны: штриховая линия – 620 нм, сплошная – 585 нм, пунктирная – 544 нм

их сторон от него отчетливо наблюдаются осцилляции Фабри-Перо, по которым можно установить, что толщина пленки соответствует 25 слоям микросфер или 8,4 мкм. Данная толщина вдвое меньше дли-

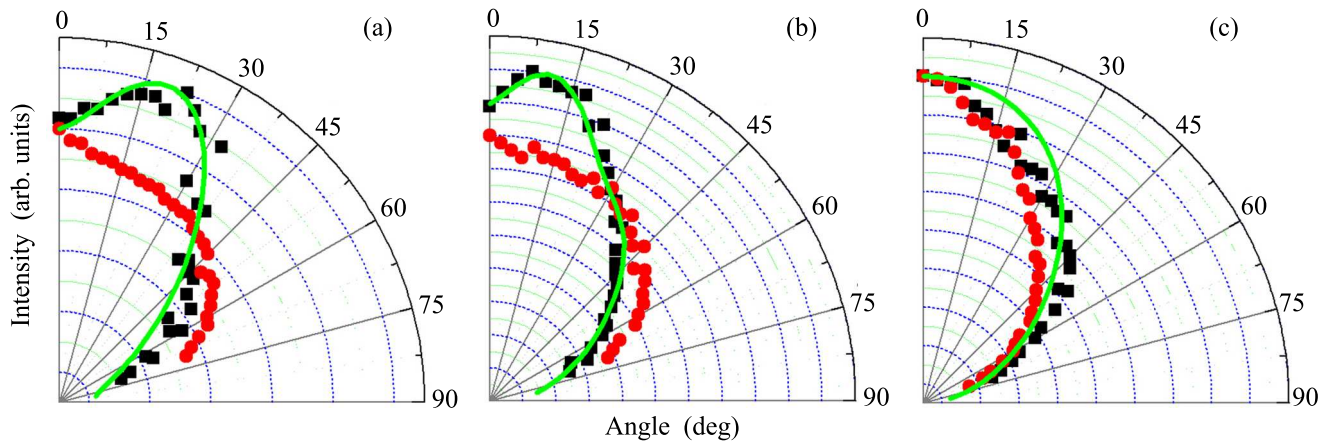


Рис.4. Угловые зависимости интенсивности люминесценции (в том же направлении, что и на рис.2,3) для тонкопленочного опала (квадраты) и для неупорядоченного образца сравнения (кружки). Получены для разных полос свечения Tb^{3+} : (a) – 620 нм, (b) – 585 нм, (c) – 544 нм. Сплошные линии – результат сглаживания кривых FDOS, показанных на рис.3

ны свободного пробега фотонов, поэтому вероятность их диффузного рассеяния невелика. Движение стоп-зона при изменении угла падения света показано на рис.2b,c жирными линиями. Видно, что с ростом угла θ вторая стоп-зона смещается в сторону больших длин волн, проходя мимо длинноволновых полос свечения Tb^{3+} . Учитывая, что на краях второй стоп-зоны находятся наиболее высокие и узкие пики в спектре FDOS (рис.1), можно предположить, что именно для этих полос Tb^{3+} должны наблюдаться наиболее сильные колебания интенсивности свечения по разным направлениям.

На рис.3 показан результат расчета угловых зависимостей FDOS для соответствующих полос свечения Tb^{3+} . Сглаживание кривых не производилось, поэтому они соответствуют идеальному по структуре кристаллу. Для всех длин волн была обнаружена сильная ориентационная зависимость плотности оптических состояний. Для длины волны $\lambda = 620$ нм (штриховая линия) на этой зависимости имеется один-единственный пик при $\theta = 17^\circ$, соответствующий длинноволновой границе второй фотонной стоп-зоны. Полуширина пика равняется примерно 2° . Для $\lambda = 585$ нм (сплошная линия) модуляция FDOS по разным направлениям достигает восьмикратной величины, при этом наблюдается два узких пика, больший из которых (при $\theta = 12^\circ$) соответствует длинноволновой границе второй стоп-зоны, а меньший (при $\theta = 35^\circ$) – коротковолновой. Длина волны $\lambda = 544$ нм при $\theta = 0$ попадает в точности на длинноволновую границу второй стоп-зоны (рис.1) и имеет поэтому заметный пик FDOS в узком конусе углов вблизи нормали (см. пунктирную линию на

рис.3). При увеличении угла через эту длину волны сначала проходит вторая стоп-зона, а затем – область со сложной зонной структурой, приводящая к появлению широкого лепестка с высокой плотностью оптических состояний при $15^\circ < \theta < 35^\circ$. Колебания FDOS по разным направлениям для $\lambda = 544$ нм не столь сильны, как для 585 нм.

Экспериментальные данные по угловым зависимостям интенсивности люминесценции Tb^{3+} для тех же длин волн приведены на рис.4. Там же сплошными линиями показаны результаты сглаживания кривых FDOS. Удовлетворительное согласие с экспериментом было получено при следующих значениях величины $\Delta\theta$, являвшейся единственным подгоночным параметром: 22° для $\lambda = 620$ нм (рис.4a), 35° для $\lambda = 580$ нм (рис.4b) и 50° для $\lambda = 544$ нм (рис.4c). Необходимость усиления сглаживания при уменьшении длины волны связана с усложнением зонной структуры в области малых λ , где максимумы и минимумы FDOS быстро сменяют друг друга (рис.1), а малейшая разупорядоченность приводит к полному сглаживанию спектра. В результате при $\lambda = 620$ нм интенсивность люминесценции в направлении единственного для данной длины волны максимума FDOS оказалась усилена по сравнению с неупорядоченным образцом примерно на 40%, при $\lambda = 585$ нм величина направленного усиления достигала 33%, а дальше, при $\lambda = 544$ нм, она упала до 20%. При этом экспериментальная угловая зависимость интенсивности люминесценции оказалась (так же, как и при $\lambda = 489$ нм) монотонно убывающей.

Таким образом, полученные экспериментальные данные не противоречат результатам расчетов уг-

ловых зависимостей FDOS, но требуют их сильного сглаживания. Можно сделать вывод, что, несмотря на невысокую направленность излучения исследованных образцов, люминесцентные фотонные кристаллы опалового типа имеют большой потенциал по ее увеличению. По расчетам, на частотах вблизи края второй фотонной стоп-зоны излучение может быть собрано в узком интервале углов относительно направления [111]. Основным условием этого является, по-видимому, уменьшение разброса диаметров микросфер, из которых изготавливаются фотонные кристаллы, что могло бы привести к уменьшению степени беспорядочности их структуры.

Авторы выражают благодарность доктору Wang Xuehua за плодотворные дискуссии. Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 07-03-92113-ГФЕН_а и # 08-03-00938-а), программой фундаментальных исследований РАН, целевой научно-технической программой РФ, китайским Национальным специальным фондом ключевых фундаментальных исследований NKBRSF (грант # G2004CB719805) и китайским Национальным фондом естественных наук (грант # 10374120).

-
1. E. Yablonovich, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
 2. E. Pavarini, L. C. Andreani, C. Soci et al., *Phys. Rev. B* **72**, 045102 (2005).
 3. M. Barth, A. Gruber, and F. Cichos, *Phys. Rev. B* **72**, 085129 (2005).
 4. M. Li, P. Zhang, J. Li et al., *Appl. Phys. B* **89**, 251 (2007).
 5. S. G. Romanov, T. Maka, C. M. S. Torres et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1057 (1999).
 6. S. G. Romanov, A. V. Fokin, and R. M. De La Rue, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1656 (2000).
 7. S. G. Romanov, T. Maka, C. M. S. Torres et al., *Synthetic Metals* **124**, 131 (2001).
 8. A. F. Koenderink and W. L. Vos, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 213902 (2003).
 9. P. Lodahl, A. F. van Driel, I. S. Nikolaev et al., *Nature* **430**, 654 (2004).
 10. I. S. Nikolaev, P. Lodahl, and W. L. Vos, *Phys. Rev. A* **71**, 053813 (2005).
 11. A. S. Sinitskii, S. O. Klimonsky, Yu. D. Tretyakov et al., *SPIE Proc.* **6182**, 571 (2006).
 12. A. S. Sinitskii, S. O. Klimonsky, A. V. Garshev et al., *Mendelev Comm.* **14**, 165 (2004).
 13. A. F. Koenderink, M. Megens, G. van Soest et al., *Phys. Lett. A* **268**, 104 (2000).
 14. I. S. Nikolaev, P. Lodahl, A. F. van Driel et al., *Phys. Rev. B* **75**, 115302 (2007).
 15. M. Scharrer, A. Yamilov, X. Wu et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 201103 (2006).
 16. H. S. Sözüer, J. W. Haus, and R. Inguva, *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992).
 17. K. Bush and S. John, *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1998).
 18. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. Colvin, *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
 19. A. S. Sinitskii, P. E. Khokhlov, V. V. Abramova et al., *Mendelev Comm.* **17**, 4 (2007).
 20. S. V. Eliseeva, O. V. Mirzov, S. I. Troyanov et al., *J. Alloys Compd.* **374**, 293 (2004).
 21. A. J. Ward and J. B. Pendry, *Comput. Phys. Commun.* **112**, 23 (1998).