

## Изменение спонтанного излучения в стоп-зоне опала с увеличенным контрастом показателя преломления

© С.Г. Романов, А.В. Фокин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 6 июня 2002 г.)

Исследованы спектры фотолуминесценции опала с выращенным на его внутренней поверхности слоем анатаза. Измерения проведены с высоким угловым разрешением при различных мощностях накачки и углах детектирования. Обнаружено, что интенсивность и вероятность излучения приобретают анизотропию, соответствующую частотной и угловой дисперсии первой фотонной щели опала. Показано, что с увеличением мощности накачки подавление спонтанного излучения в фотонной щели заменяется на его усиление. Усиление спонтанного излучения предположительно объяснено наличием локализованных оптических мод дефектов в фотонной щели.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-17685).

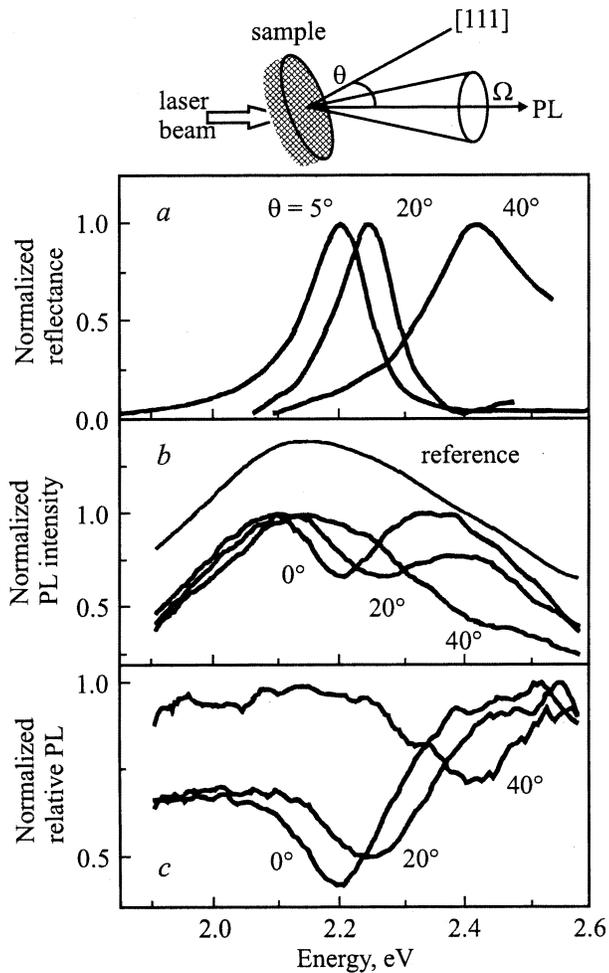
Источники света на основе фотонных кристаллов (PhC) могут предположительно иметь повышенную эффективность за счет подавления спонтанного излучения в широкой спектральной области, называемой фотонной запрещенной зоной (PBG), и узкополосного усиления излучения в области резкого перепада плотности фотонных состояний [1–3]. Наибольший интерес представляют трехмерные (3D) PhC, где PBG не зависит от направления. Однако до настоящего времени не создано 3D PhC со всенаправленной PBG в области видимого диапазона излучения, поэтому наиболее изученными 3D PhC оптического диапазона являются анизотропные PhC, в частности опалы и инвертированные опалы [4]. Следствием анизотропии PBG и конечного размера PhC является значительная плотность распространяющихся мод на частотах PBG в спектре плотности оптических мод. Такую PBG будем в дальнейшем называть стоп-зоной. Высокая плотность фотонных состояний в области стоп-зоны является основной причиной [5] незначительности изменения вероятности излучательной рекомбинации в опалах с малым контрастом показателя преломления [6,7].

Несмотря на отсутствие PhC с полной щелью, влияние фотонной запрещенной зоны на эмиссионные свойства источника света достаточно велико в угловой области, соответствующей брэгговскому конусу, т.е. в угловой области пространства, недоступной для распространения электромагнитных (ЭМ) волн с частотами в стоп-зоне. Уменьшение интенсивности излучения в области стоп-зоны наблюдается практически в любом достаточно хорошо упорядоченном опале [8]. Однако до последнего времени изменение вероятности эмиссии, связанное с наличием стоп-зоны, является предметом дискуссии [9]. Альтернативными механизмами изменения скорости спонтанного излучения являются распределенная обратная связь в периодически модулированной рассеивающей среде и локализация фотонов в нерегулярной рассеивающей среде, в некото-

рых областях которой случайным образом выполняется условие фазовой когерентности [10]. Оба механизма проявляют себя в опалах с очень малым контрастом показателя преломления, приводя к лазерному излучению, параметры которого либо связаны со структурой [11], либо обусловлены диффузным рассеянием [12].

Опалы содержат значительное число неконтролируемых дефектов [13], которые имеют свои собственные моды, отличные от мод кристаллического PhC. Очевидно, что излучение может переноситься как теми, так и другими модами, при этом вероятность спонтанного излучения в данную моду зависит от типа моды ЭМ поля (эффект Парселла [3]). Таким образом, возможную модификацию спонтанного излучения в опалах естественно искать там, где нет мод идеального PhC, т.е. в брэгговском конусе. Отличительным признаком такой модификации излучения будет анизотропия в соответствии с симметрией PhC. Инструментом поиска в этом случае может быть фотолуминесценция (ФЛ) с высоким угловым разрешением.

Важным для усиления спонтанного излучения фактором является положение эмиттера в элементарной ячейке PhC, поскольку чем выше амплитуда электрического поля оптической моды в месте расположения эмиттера, тем выше вероятность излучения. Ранее было показано, что в полимерных опалах с контрастом показателя преломления около 1.5 к 1, имеющих источник света внутри сфер, интенсивность ФЛ при увеличении мощности накачки нарастает в области стоп-зоны на ~ 10% медленнее [14]. С ростом контраста показателя преломления происходит усиление концентрации поля ЭМ волны в сферах, что может привести к повышению эффективности преобразования возбуждения в излучение. В настоящей экспериментальной работе увеличение контраста достигнуто путем наслаивания  $\text{TiO}_2$  на внутреннюю поверхность опала.



**Рис. 1.** Оптические спектры опала с  $\text{TiO}_2$ . *a* — спектры отражения образца по мере увеличения угла падения. Углы указаны возле кривых. Направление  $\theta = 0^\circ$  соответствует оси  $[111]$  ГЦК решетки опала. *b* — спектры ФЛ для тех же направлений. Спектр для  $\theta = 80^\circ$ , использованный в качестве эталона ФЛ из образца без стоп-зоны, сдвинут по вертикальной оси. *c* — относительные спектры ФЛ, полученные из спектров ФЛ для  $\theta = 0^\circ, 20^\circ$  и  $40^\circ$  делением их на эталонный спектр. Спектры нормированы на их максимум. Вставка наверху представляет схему измерения фотолюминесценции.

## 1. Материал и техника эксперимента

Образцы, исследованные в данной работе, приготовлены на основе  $\text{SiO}_2$ -опалов с объемной долей пор в 13%. Уменьшение пористости достигнуто в результате спекания и зарастивания полостей опала аморфным силикатом с целью упрочнения опала после седиментации. Определение доступной пористости проведено по сдвигу частоты дифракционного резонанса опала в направлении  $[111]$  его гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки после заполнения его маслом с известным показателем преломления. Внутренняя поверхность опала была покрыта тонким слоем  $\text{TiO}_2$  путем 26-кратного проведения цикла молекулярного наслаивания; подроб-

ное описание данного метода приведено в работе [15]. Содержание  $\text{Ti}$  в опале составляет около 6.4% по данным рентгеновского микрозондового анализа. Спектр комбинационного рассеяния полученного композита содержит доминирующую полосу  $141 \text{ cm}^{-1}$ , характерную для кристаллического  $\text{TiO}_2$  (анатаза). По данным электронной микроскопии, диаметр сфер опала равняется 234 nm, а размер кристаллитов, составляющих опал — около  $100 \mu\text{m}$ . Источником излучения в данном образце являются кислородные дефекты аморфного силиката.

Образец был вырезан в форме пластины толщиной около 0.3 mm, имеющей ориентацию широкой стороны вдоль плоскости  $(111)$  решетки опала. Оптическое возбуждение ФЛ образца производилось линией 351.4 nm аргонового лазера непрерывного действия. Излучение собиралось из телесного угла величиной около  $\Omega = 0.35^\circ$  со стороны образца, противоположной облучаемой стороне (рис. 1), и измерялось ФЭУ со счетчиком фотонов, расположенным после двойного монохроматора. Для измерения спектров отражения использовано излучение галогенной лампы накаливания после диспергирования в монохроматоре. Измерения интенсивности отраженного света проводились с помощью ФЭУ в телесном угле шириной около  $1^\circ$  при угле отражения, равном углу падения.

## 2. Экспериментальные результаты

Наслаивание  $\text{TiO}_2$  привело к увеличению среднего показателя преломления образца на 0.07 единиц, что вызвало сдвиг брэгговского резонанса с 2.33 до 2.2 eV. В рамках приближения эффективной среды

$$n_{\text{sample}}^2 = n_{\text{SiO}_2}^2 f_{\text{SiO}_2} + n_{\text{TiO}_2}^2 f_{\text{TiO}_2} + f_{\text{air}},$$

где  $n_i$  — показатель преломления и  $f_i$  — относительное заполнение опала веществом с соответствующим показателем преломления, этот сдвиг соответствует заполнению около 4.6% общего объема исходного опала анатазом. Таким образом, исследованный PhC состоит из  $\text{SiO}_2$  сфер, покрытых слоем анатаза толщиной около 7 nm; на поры в образце приходится около 8% полного объема.

На рис. 1, *a* представлены спектры отражения образца для углов наблюдения  $0^\circ, 20^\circ$  и  $40^\circ$  по отношению к оси  $[111]$  решетки опала. В спектре отражения относительная полная ширина брэгговского пика на полувысоте составляет  $\Delta E/E_B \approx 0.05$ , где  $E_B$  — частота резонанса. Данная величина несколько меньше расчетной ширины зоны для опала с 26% пористости [16], что согласуется с данными о сужении стоп-зоны вдоль направления  $[111]$  при увеличении доли диэлектрика в опале [17].

Спектры ФЛ опала (рис. 1, *b*) содержат минимум, совпадающий по положению с брэгговским пиком в отражении. С увеличением угла наблюдения до  $40^\circ$  минимум в спектре ФЛ смещается в сторону больших частот

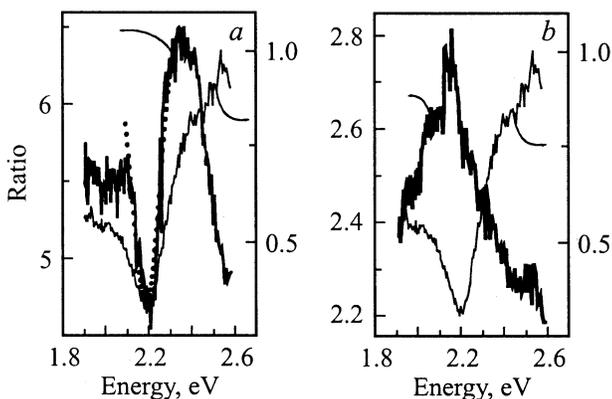
и нивелируется как вследствие беспорядка в решетке опала, так и из-за приближения к краю полосы ФЛ.

На рис. 1, *c* показаны относительные спектры ФЛ (ОФЛ), полученные путем деления спектров ФЛ на спектр ФЛ, соответствующий углу  $\theta = 80^\circ$  к оси [111]. Последний спектр принят в качестве эталонного, поскольку он имеет все характерные детали спектра изучаемого источника излучения за исключением влияния фотонной щели. Спектры ОФЛ позволяют определить центральную частоту и ширину стоп-зоны в излучении. Видно, что стоп-зона в излучении  $E_c(\theta = 0^\circ) = 2.2 \text{ eV}$  центрирована на частоту дифракционного резонанса, а ее относительная ширина составляет  $\Delta E/E_c = 0.07$ . Величина подавления интенсивности ФЛ в стоп-зоне достигает 40–50%. По-видимому, спектр ОФЛ отличается от спектра пропускания вкладом в излучение из приповерхностной области образца, где влияние стоп-зоны относительно слабее, чем в глубине опала, а также неколлимированностью источника излучения. Брэгговская длина затухания в направлении [111] может быть оценена из ширины резонансного пика как

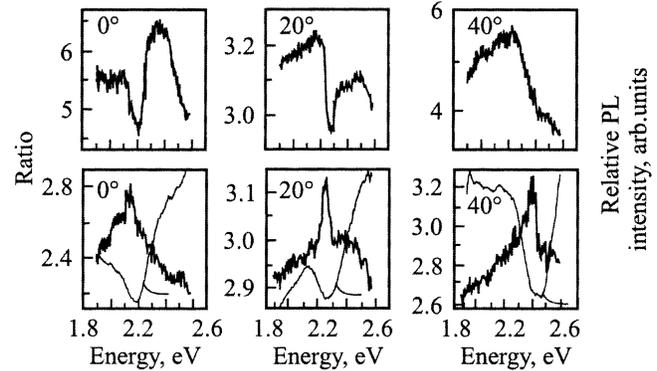
$$L_B = 2d\lambda_B/\pi\Delta\lambda \approx 2280 \text{ nm},$$

где  $d = 0.816D$  — период решетки в данном направлении. Таким образом, полученные спектры ОФЛ дают представление об относительном уменьшении числа оптических мод в стоп-зоне.

Спектры ФЛ измерены при различных мощностях накачки. Для того чтобы отчетливо показать слабые изменения формы спектра ФЛ, построены отношения двух спектров, снятых при различных уровнях мощности накачки. Как видно из рис. 2, *a*, для  $\theta = 0^\circ$  отношение двух спектров ФЛ, снятых при 10 до 100 мВт мощности накачки, имеет минимум, центрированный на брэгговскую частоту. Амплитуда отношения достигает



**Рис. 2.** *a* — отношение спектров ФЛ, снятых при накачке мощностью 100 и 10 мВт (жирная линия), и аппроксимация СО гауссовской кривой (точки). Спектр относительной ФЛ (тонкая линия) для  $\theta = 0^\circ$  приведен для сравнения. *b* — СО, полученный из спектров ФЛ, измеренных при накачке 450 и 100 мВт. Приведенный СО является результатом усреднения по результатам нескольких измерений.



**Рис. 3.** СО для  $\theta = 0^\circ, 20^\circ$  и  $40^\circ$  при инкрементах мощности накачки 100 мВт/10 мВт (верхний ряд) и 450 мВт/100 мВт (нижний ряд). Углы указаны для каждого графика. СО усреднены по результатам нескольких измерений. Относительные спектры ФЛ приведены тонкой линией в нижнем ряду графиков для индикации положения стоп-зоны.

величины  $\sim 6.5$ , что меньше инкремента увеличения мощности накачки, по-видимому, вследствие безызлучательной релаксации. Гауссова аппроксимация минимума в спектре отношения (СО) позволяет оценить относительную ширину минимума на полувысоте как 0.04 и его относительную глубину как  $\sim 20\%$  (рис. 2, *a*). Соответствующая длина аттенюации для этой линии приблизительно в 2 раза больше, чем брэгговская длина затухания.

При увеличении мощности накачки со 100 до 450 мВт в СО вместо минимума на брэгговской частоте наблюдается максимум (рис. 2, *b*). Полоса в последнем спектре сдвинута на 0.05 eV в сторону более низких частот по отношению к центральной частоте стоп-зоны. На рис. 3 приведены СО ФЛ для  $\theta = 0^\circ, 20^\circ$  и  $40^\circ$  для одинаковых инкрементов увеличения мощности. Минимумы и максимумы в СО привязаны по частоте к брэгговскому резонансу и сдвигаются в соответствии с его угловой дисперсией. При этом „красный“ сдвиг полосы максимума по отношению к брэгговской щели сохраняется для всех направлений.

### 3. Обсуждение результатов

Для интерпретации экспериментальных данных рассмотрим эмиссию излучения в опале. Известно, что источником широкополосного излучения в  $\text{SiO}_2$ -опале являются кислородные вакансии окиси кремния [15]. Интенсивность ФЛ неструктурированного образца распределена по спектру в соответствии с вероятностью заполнения возбужденных состояний кислородных вакансий, причем в силу случайной ориентации излучающих диполей источники света можно считать точечными. В упорядоченном опале, напротив, имеется зонная структура для разрешенных мод. Вследствие сильной дисперсии фотонной щели собственные моды

идеального опала данной частоты отсутствуют только для определенных значений волнового вектора и соответственно в области брэгговского конуса в реальном пространстве. Однако, если дефект решетки опала имеет моду в фотонной щели, то она может распространяться и в направлении дифракционного резонанса. В случае малой плотности дефектов ЭМ моды неидеального PhC можно условно разделить на два резервуара — моды идеально упакованного PhC и моды дефектов. Плотность мод дефектов в разрешенных зонах мала по сравнению с плотностью собственных мод бездефектного PhC, поэтому единственные области, где моды дефектов могут оказать существенное влияние на оптические свойства PhC — это стоп-зоны.

Согласно „золотому правилу Ферми“, вероятность спонтанного излучения зависит от плотности оптических состояний и структуры ЭМ поля мод, которые связаны с излучателем. Поскольку исследованный опал не сильно отличается по свойствам от идеальной ГЦК упаковки сфер, минимум в полной плотности состояний в области его „брэгговской“ фотонной щели составляет всего несколько процентов [18]. Соответственно теория (см., например, [7] для опала) предсказывает незначительное уменьшение вероятности излучения для источника в опале.

В случае опала с дефектами такое рассмотрение, по-видимому, следует модифицировать в силу связи излучения либо с модами идеальной решетки в разрешенной зоне, либо с модами дефектов в брэгговском конусе. Можно ожидать, что, во-первых, вероятности излучательной рекомбинации вне и внутри стоп-зоны будут различны в силу эффекта Парселла [3] и, во-вторых, эффективная вероятность рекомбинации унаследует анизотропию брэгговской стоп-зоны опала.

Излучение в опале переносится и баллистически, и диффузно. Баллистические фотоны выходят из опала без рассеяния, т.е. принадлежат модам, участвовавшим в акте рекомбинации. Напротив, фотоны, испытавшие многократное рассеяние, утрачивают информацию о своем происхождении. Длина свободного пробега фотонов в опалах составляет 7–10  $\mu\text{m}$  [19], что больше длины брэгговской аттенюации. Эта длина и определяет глубину выхода баллистических фотонов. Заметим, что относительная доля диффузно рассеянных фотонов определяется плотностью дефектов и не зависит от мощности накачки, поэтому в СО представлена только баллистическая компонента излучения.

Поскольку дефект окружен брэгговским резонатором, его моды, частоты и волновые вектора которых лежат в стоп-зоне, локализованы, т.е. подобны модам резонатора с добротностью, определяемой связью данной моды с распространяющимися модами свободного пространства. В случае оптической накачки локализация моды приводит к усилению эмиссии пропорционально добротности моды. Таким образом, при увеличении мощности накачки все имеющиеся моды получают при-

ращение числа фотонов, которое суперлинейно только для локализованных мод.

Вероятность спонтанного излучения в стоп-зоне есть сложная функция как числа мод, так и их добротности, поэтому в зависимости от уровня накачки эта вероятность может быть как ниже, так и выше вероятности излучения в разрешенных зонах. Эволюция СО с изменением интенсивности накачки отражает баланс конкурирующих тенденций: при небольшом уровне накачки превалирует подавление спонтанного излучения в стоп-зоне, а при более интенсивной накачке превалирует усиление. Красный сдвиг полосы усиления эмиссии по отношению к центральной частоте стоп-зоны является следствием концентрации поля ЭМ волны в диэлектрической компоненте опала. Это наблюдение подтверждает предложенное описание роли дефектов как слабого возмущения распределения ЭМ поля в опале.

Таким образом, для оценки относительного подавления/усиления спонтанного излучения в стоп-зоне проанализировано искажение формы спектра ФЛ для баллистически распространяющихся мод путем построения СО. Было обнаружено, что СО имеет особенность на частотах стоп-зоны за счет различия связи излучателя с собственными модами PhC вне стоп-зоны и с модами дефектов в стоп-зоне. Минимум СО в стоп-зоне, наблюдаемый при малых мощностях накачки, является следствием малости числа оптических мод, доступных для связи с излучателем. Напротив, максимум СО, наблюдаемый при большей мощности накачки — по-видимому, следствие более эффективной связи излучателя с локализованными модами дефектов по сравнению со свободно распространяющимися модами PhC. Использованный метод построения СО является усеченной версией более общего метода построения спектра показателя степени в зависимости интенсивности излучения от мощности накачки, изложение которого будет приведено в последующей статье. Суммируя результаты данной работы, можно сказать, что если дисперсия стоп-зоны в опале приводит к ярко выраженной диаграмме направленности эмиссии [20], то та же дисперсия при наличии двух типов оптических мод является причиной анизотропии эффективной вероятности спонтанного излучения.

Авторы благодарны М. Калитиевскому и Д. Чигрину за стимулирующую дискуссию.

## Список литературы

- [1] В.П. Быков. ЖЭТФ **63**, 4, 1226 (1972).
- [2] E. Yablonovitch. Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [3] E.M. Parcell. Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
- [4] Special issue of Photonic Crystals. Advanced Materials **13**, 6 (2001).
- [5] Zhi-Yuan Li, Zhao-Qing Zhang. Phys. Rev. B **63**, 125 106 (2001).
- [6] E.P. Petrov, V.N. Bogomolov, I.I. Kalosha, S.V. Gaponenko. Phys. Rev. Lett. **81**, 77 (1998).

- [7] M. Megens, J.E.G.J. Wijnhoven, A. Lagendijk, W.L. Vos. *Phys. Rev. A* **59**, 4727 (1999).
- [8] S.G. Romanov, A.V. Fokin, V.I. Alperovich, N.P. Johnson, R.M. De la Rue. *Phys. Stat. Sol.* **163**, 169 (1997); S.G. Romanov, A.V. Fokin, R.M. De La Rue. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1821 (1999); Y.A. Vlasov, M. Deutsch, D.J. Norris. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1627 (2000).
- [9] S.G. Romanov, A.V. Fokin, V.V. Tretijakov, V.Y. Butko, V.I. Alperovich, N.P. Johnson, C.M. Sotomayor Torres. *J. Cryst. Growth.* **159**, 857 (1996); Yu.A. Vlasov, K. Literova, I. Pelant, B. Honerlalage, V.N. Astratov. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1616 (1998).
- [10] M.N. Shkunov, Z. Valy Vardeny, M.C. DeLong, R.C. Polson, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman. *Adv. Funct. Mat.* **12**, 21 (2002).
- [11] S.V. Frolov, Z.V. Vardeny, K. Yoshino, A. Zakhidov, R.H. Baughman. *Phys. Rev. B* **59**, R5284 (1999).
- [12] H. Cao, J.X. Xu, Y. Ling, S.-H. Chang, S.T. Ho, E.W. Seelig, X. Liu, R.P.H. Chang. In: *Photonic crystals and light localization* / Ed. by C.M. Soukoulis. NATO series (2001). Vol. 563. P. 389.
- [13] Yu.A. Vlasov, M.A. Kaliteevski, V.V. Nikolaev. *Phys. Rev. B* **60**, 1555 (1999).
- [14] S.G. Romanov, T. Maka, C.M. Sotomayor Torres, M. Müller, R. Zentel. *J. Appl. Phys.* **91**, 9426 (2002).
- [15] С.Г. Романов, Ф.В. Фокин, В.Ю. Бутко, С.М. Самойлович, К.М. Сотомайор Торрес. *ФТТ* **38**, 1825 (1996).
- [16] A. Reynolds, F. López-Tejiera, D. Cassagne, F.J. Garcia-Vidal, C. Jouanin, J. Sánchez-Dehesa. *Phys. Rev. B* **60**, 11 422 (1999).
- [17] S.G. Romanov, H.M. Yates, M.E. Pemble, R.M. De La Rue. *J. Phys.: Cond. Matter.* **12**, 339 (2000); A.L. Reynolds, D. Cassagne, C. Jouanin, J.M. Arnold. *Synthetic Metals* **116**, 453 (2001).
- [18] K. Busch, S. John, *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1998).
- [19] J. Huang, N. Eradat, M.E. Raikh, Z.V. Vardeny, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4815 (2001).
- [20] S.G. Romanov, T. Maka, C.M. Sotomayor Torres, M. Müller, R. Zentel. *J. Lightwave Technology* **17**, 2121 (1999).