

文章编号: 1000-7032(2013)01-0001-11

镧系氧化物光子晶体自组装与自发辐射调制

宋宏伟*

(吉林大学集成光电子学国家重点实验室 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 光子晶体是介电常数(折射率)随光波长大小周期性巨大变化的人工晶体。光子晶体的诞生使人类操控光子由梦想成为现实。光子晶体结构对置于光子晶体中的荧光客体自发辐射速率和荧光强度具有重要的调制作用。与半导体晶格对电子波函数的调制相类似,光子带隙材料能够调制具有相应波长的电磁波——当电磁波在光子带隙材料中传播时,由于存在布拉格散射而受到调制,电磁波能量形成能带结构。能带与能带之间出现带隙,即光子带隙。所具能量处在光子带隙内的光子,不能进入该晶体。本文将在综述这一领域国际上的重要研究进展基础上,重点介绍本课题组在镧系氧化物三维晶体的自组装与光子带隙对稀土离子自发辐射调制方面的研究成果。

关键词: 三维光子晶体; 离子; 自发辐射调制

中图分类号: O431 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/fgxb20133401.0001

Self-assembly of Lanthanide Oxide Photonic Crystals and Its Modification on Spontaneous Emission

SONG Hong-wei*

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,
Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Author, E-mail: hwsong2005@yahoo.com.cn

Abstract: The birth of the concept of photonic crystal (PC) makes the dream of manipulating photon become reality. Possessing spatial periodicity in their dielectric constant on the length scale of the optical wavelength, PCs behave with electromagnetic waves just like atomic crystals do with electrons. As an electronic band gap is created by the periodic arrangement of atoms in a semiconductor, the periodic electromagnetic modulation created by a PC can yield a photonic stop band (PSB), which has significant modification on the spontaneous radiative rate and emission intensity of the fluorescent guest implanted in the PCs. The modification of PCs on spontaneous emission is attracting current interests due to its considerable scientific and technological values. In this article, after highlight the international development on this field, on emphasis, we will introduce our recent results on the preparation of three-dimensional lanthanide oxide PCs through the self-assembly method and the modification of PCs on spontaneous emission of rare earth ions. Recently, we observed a number of interesting phenomena, such as the observation of Lamb shift, inhibited long-scale energy transfer (ET) and improvement of luminescent quantum yield in lanthanide oxide inverse opal PCs.

Key words: 3D photonic crystal; ion; modification on spontaneous emission

收稿日期: 2012-10-28; 修订日期: 2012-11-16

基金项目: 国家杰出青年基金(60925018)资助项目

作者简介: 宋宏伟(1967-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 主要从事稀土纳米发光材料与光子晶体调控自发辐射的研究。

E-mail: hwsong2005@yahoo.com.cn

1 引 言

自从光子晶体的概念被 Yablonovitch 和 John 独立地首次提出以来,光子晶体引起了学术界广泛的关注^[1-2]。这种长程有序的结构使折射率在光学波长的尺度产生周期性的调制,从而导致光子带隙的形成。当所通过的材料满足 Bragg 条件时,光子带隙在特殊的波长范围内禁止光的传播。具有完全光子带隙的三维光子结构在可见和近红外范围内具有广泛的应用,光子结构光学性质的空间周期性为产生和发展新的光电子器件拓展了新的空间^[3-5]。在光子晶体的特殊性质中,一个非常重要的方面就是对嵌入光子晶体中的光致发光客体自发辐射的调制。根据 Fermi 黄金规则,在相应于自发辐射谱的频率范围内,自发辐射速率在弱场范畴正比于原子或分子周围的光场态密度。在拥有完全光子带隙的光子晶体中,由于在光子带隙的频率范围内不存在光的电磁波,自发辐射将被完全禁止。同时,在光子晶体中会出现许多新的效应,如光子-原子限域态的出现^[6-9]、光谱劈裂^[10]、自发辐射增强的量子相干效应^[11]、非经典衰减^[12]和 Lamb 移动^[13]等。

在实验上,自发辐射的完全禁戒效应还没有被观察到。然而,大量的工作报道了非完全光子带隙效应对发光客体自发辐射的影响,如染料^[14-18]、半导体量子点^[19-24]和稀土荧光体^[25-38]。较早的工作主要集中在光子带隙对染料或半导体量子点自发辐射的调制。在这一研究领域,最具代表性的工作是 2004 年 Peter Lodahl 等将 CdSe 量子点镶嵌在三维二氧化钛非完美光子晶体之中,观察到了在光子带隙区域一个较宽的频率范围内,CdSe 量子点的自发辐射速率受到了调制,辐射跃迁速率最大变化达到 40%。受调制的频率范围可以通过光子晶体的周期参数而调控。

同半导体量子点和染料分子相比,三价稀土离子(如 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Er^{3+})的光发射具有显著的特点。首先,稀土离子的光发射主要来源于 4f-4f 跃迁,由于受到外层电子的屏蔽,电子-声子耦合较小(黄昆因子 $S \ll 1$),谱线的非均匀宽度在几个到几十个波数之间,远远窄于有机染料和半导体量子点,也远远窄于光子晶体结构中一般光子带隙的宽度,对于单一谱线而言在频率范畴自发辐射可以受到完全的调制;再者,稀土离子的

4f-4f 跃迁是电偶极部分禁戒跃迁,辐射跃迁速率较小,荧光寿命为毫秒量级,远长于荧光染料和半导体量子点,荧光动力学过程受光子带隙的调制更容易被实验测量到。综上所述,三价稀土离子的发光是探索光子晶体效应所诱导的光谱学新现象的较理想选择。

从应用背景考虑,稀土发光材料在照明与显示、激光、光通讯等领域具有无可替代的实际应用。在光子晶体结构材料与器件中,光子带隙效应可以实现对置入其中的稀土离子的发光波长与空间调控,即光发射波长和空间的选择性。比如,使某些波长(或空间方向)的光发射跃迁得到抑制甚至禁止,而使有用的发射波长(或空间方向)跃迁获得增强,从而改变和提高光电子器件的性能。另外,如果使据有窄谱带的发射处在光子晶体的带隙边缘,则可能通过电子跃迁速率和荧光动力学的调控,提高材料和器件的发光效率。

在光子晶体效应对稀土离子自发辐射的调制与应用方面,国内外的研究结果还不是很多。2000 年 S. G. Romanov 等将 Eu^{3+} 离子通过溶液沉积在直径为 300 nm 的 SiO_2 球构成的光子晶体之上,并通过测量 Eu^{3+} 的荧光强度随入射的泵浦光与光子晶体间夹角的变化确定了光子带隙对 Eu^{3+} 自发辐射的调制作用^[25]。2007 年,Marie Aleshyna 将 $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 液相沉积在 SiO_2 球(300 nm 和 160 nm)构成的光子晶体,前者的光子带隙在绿光区域(PS1),而后的光子带隙在紫外区域(PS2)。在 PS1 中,他们观察到 Tb^{3+} 绿光发射的荧光寿命比 PS2 和无序材料增加了 40%^[26]。光子晶体结构对自发辐射的调制也可以用来提高荧光体的发光强度。2008 年, Y R Do 等在 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 薄膜之上覆盖了二维层状的蛋白石结构 PS 光子晶体,并且观察到 Eu^{2+} 发射强度的显著增强,其原因是二维 PS 光子晶体层状结构有效阻碍了荧光向侧面的波导式传播^[27]。北京大学严纯华课题组和清华大学周济研究组也开展了光子晶体效应对稀土离子自发辐射调制方面的研究^[28-29]。我们利用自组装方法合成了一系列新的镧系氧化物三维光子晶体,如蛋白石结构的 $\text{PMMA}:\text{Eu}$ complex 和反蛋白石结构的 $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}$ 、 Er^{3+} 、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$,

Tb^{3+} 等,并系统研究了光子带隙对三价稀土离子辐射调制的现象和规律^[30-38]。

2 光子晶体结构对稀土离子自发辐射的调制

2.1 镧系氧化物光子晶体自组装与结构表征

简而言之,自组装法合成反蛋白石结构镧系氧化物光子晶体可以分为4个步骤^[31-32]:

(1) 采用聚合反应合成均匀、单分散的聚合物 PMMA 或 PS 微球,并将球的尺寸控制在亚微米尺度。

(2) 将微球分散到水或乙醇溶液中。以一般光学玻璃或者石英玻璃作为基板,将其浸入到上述溶液中,通过自组装形成蛋白石结构 PMMA 或 PS 三维光子晶体。

(3) 制备待合成物质的前驱体胶体溶液,将前驱体渗入到 PS 光子晶体模板之上并干燥。

(4) 通过精确控温的热处理去除 PS 模板。为了防止骨架的坍塌并兼顾良好的结晶性,退火时升温速度一般为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

光子晶体的禁带位置一般可通过构成光子晶体的微球尺寸来控制。光子禁带位置可以表达为

$$\lambda = \frac{2d_{hkl}}{m} (\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta}), \quad (1)$$

式(1)中 λ 为光子禁带的中心位置, d_{hkl} 是微球的周期常数, m 是布拉格衍射级数, n_{eff} 是介质的有效折射率, θ 是与光子晶体法线方向的夹角。由此可以看出光子禁带中心位置随着入射光的角度增大而向短波方向移动;带隙在可见光波段的高质量光子晶体薄膜,在日光下从不同的视角观察呈现不同的颜色,亮丽且色彩斑斓。

光子晶体的禁带位置可以通过反射光谱或透射光谱直接进行表征,光子晶体的长程有序结构可以由扫描电镜予以确定。图1(a)是我们所合成的 PMMA 蛋白石模板的扫描电镜照片^[37],图1(b)~(d)分别是 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的高放大倍数、低放大倍数和侧视扫描图像。图1(a)表明 PMMA 已形成了长程有序的周期结构,晶格间距即微球的直径为 360 nm 。图1(b)表明 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 反蛋白石样品的单一晶胞呈六角形的笼状结构,从(111)面观察中心间的距离为 240 nm ,比 PMMA 蛋白石模板收缩了 33% ,这是由于退火所导致的较普遍的现象。从侧面观察 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 反蛋白石样品的厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$,表面样品为层数约为 50 的多层结构。

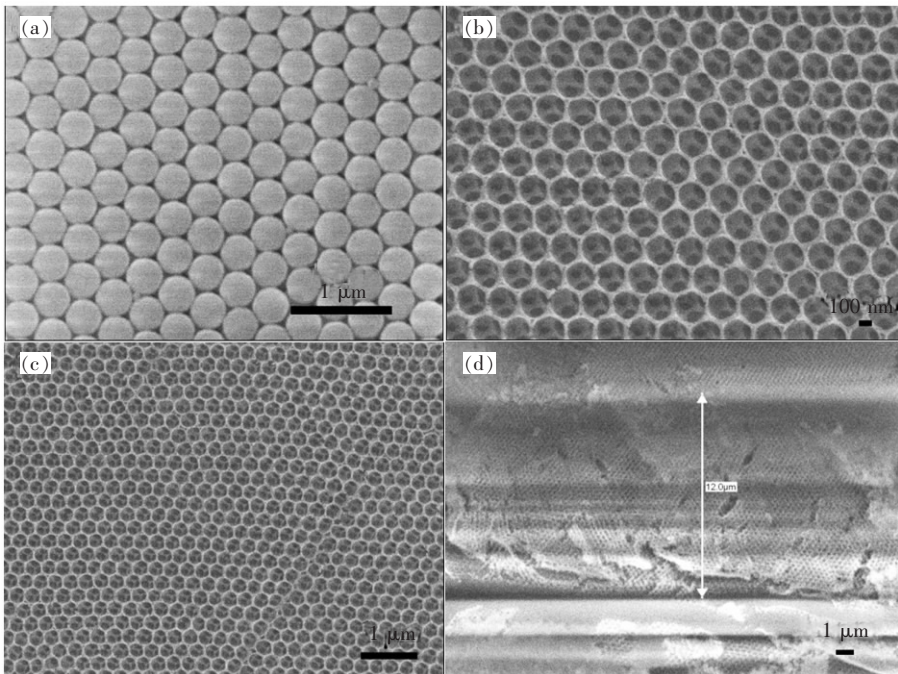


图1 (a)PMMA 蛋白石模板样品扫描电镜照片;(b,c) $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 反蛋白石样品高和低放大倍数扫描电镜照片;(d) $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 反蛋白石样品侧面照片^[37]。

Fig.1 (a) SEM image of the PMMA opal template sample. (b, c) SEM image of the high- and low-magnified $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ inverse opal sample. (d) The side-view image of the $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ inverse opal sample^[37].

2.2 光子晶体结构对稀土离子稳态光谱的调制

稀土离子的 $4f-4f$ 跃迁是由一系列的锐谱线跃迁构成的,当某些锐线跃迁落入光子禁带之内时,其自发辐射的强度会受到明显的抑制。图 2 是空气中 2 个 $YVO_4: Dy^{3+}$ 反蛋白石样品的透过与发射光谱与参考样品的对比。从透过光谱可以看到,PC1 和 PC2 样品带隙的中心位置分别为 482 nm 和 583 nm。对于 PC1 和 PC2 样品,光子禁带位置分别与 Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2}-^6H_{15/2}$ 跃迁 (487 nm) 和 $^4F_{9/2}-^6H_{13/2}$ 跃迁 (576 nm) 相交叠。可以明显看出在 PC1 样品中 $^4F_{9/2}-^6H_{15/2}$ 荧光强度与参考样品相比受到明显抑制,而 PC2 样品中 $^4F_{9/2}-^6H_{13/2}$ 跃迁受到明显抑制。这是由于 Bragg 衍射引起的“光子陷阱”所导致的,是一个颇具普遍性的光谱现象^[37]。

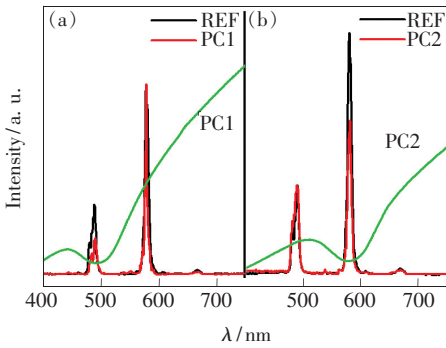


图 2 (a) $YVO_4: Dy^{3+}$ 反蛋白石光子晶体 1 的透射光谱以及光子晶体 1 和参考样品的发射光谱;(b) 光子晶体 2 的透射光谱以及光子晶体 2 和参考样品的发射光谱^[37]。

Fig. 2 (a) Emission spectra of PC1 and REF samples ($YVO_4: Dy^{3+}$ inverse opal), and transmission spectrum of PC1. (b) Emission spectra of PC2 and REF samples, and transmission spectrum of PC2^[37]。

研究发现,当光子禁带位置产生移动的时候,由一个上能级到不同下能级所产生的分支跃迁会发生显著改变。因为光子带隙的位置随入射光的角度变化而发生移动,因此在光子晶体样品中荧光光谱也会发生明显改变。图 3 是在 PMMA: Eu 配合物蛋白石光子晶体中, Eu^{3+} 的主发射峰 $^5D_0-^7F_2$ (611 nm) 强度与所有 $^5D_0-^7F_j$ 跃迁总发射强度 $I(\sum ^5D_0-^7F_j)$ 的分支比随入射光角度和光子带隙位置的依赖关系。由此可以发现当光子带隙位置与发射峰位置重叠时,荧光分支比出现最小极值,而当带隙位置偏离主发射峰的位置时,荧

光分支比出现最大极值,这表明虽然在光子带隙的中心,光发射受到明显的抑制,而在光子晶体的边缘光发射可以获得较显著的增强。这与量子点等宽带发射物质中获得的结果是一致的。我们也通过能带理论对此进行了理论计算,理论结果与实验符合较好^[36]。

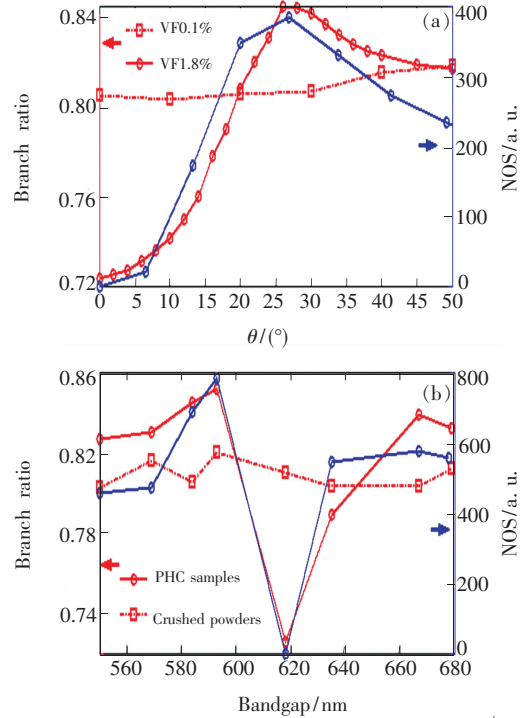


图 3 (a) 溶液浓度为 1.8% 和 0.1% 的 PMMA: Eu Complex 光子晶体样品的荧光分支比 (红) 和计算的本征态 (蓝) 与角度的依赖关系;(b) 在 $\theta=0$ (红) 时测量荧光分支比和计算的本征态与光子带隙 (蓝) 依赖关系^[36]。

Fig. 3 (a) Branch ratio for VF1.8% and VF0.1% (red) and computed number of eigen states as a function of θ (blue) in PMMA: Eu complex opal. (b) Branch ratio measured at $\theta=0$ (red) and computed number of eigen states as a function of PSB (blue) position in PMMA: Eu complex opal^[36]。

2.3 有效折射率对自发辐射速率的调制

过去的研究表明,光子晶体结构对发光客体的自发辐射速率具有调制作用。根据费米黄金规则,发光中心的自发辐射速率正比于局域电磁场的态密度。在光子带隙的中心位置,电磁场的态密度减小,因而自发辐射速率变小。而一些实验结果表明,在光子带隙的边缘,态密度增大,因而自发辐射速率增大^[20]。我们系统研究了在折射率小于 2 的弱耦合状态下光子晶体效应对稀土离

子发光客体自发辐射速率的调制作用。结果表明,稀土离子总的自发辐射速率不随光子带隙的位置和入射光的角度产生变化。图 4 和图 5 分别是 PMMA: Eu 配合物蛋白石光子晶体和 YVO₄: Eu³⁺ 反蛋白石光子晶体中 Eu³⁺ 的⁵D₀-⁷F_J 的总的自发辐射速率或寿命随光子带隙位置的变化^[36,38]。由此可以看出,自发辐射速率(或寿命)几乎不随光子带隙位置的变化而变化。然而,同参考样品相比,在光子晶体样品中 Eu³⁺ 的自发辐射速率显著减小,寿命显著增长。在 YVO₄: Eu³⁺ 反蛋白石光子晶体中, Eu³⁺ 的⁵D₀-⁷F_J 发射寿命比参考样品增加了 2.5 倍。我们的研究表明,在光子晶体中自发辐射寿命的变化主要是由于有效折

射率的调制引起的,而非电磁场态密度的调制作用所致。

稀土离子电偶极跃迁的辐射寿命^[39]可以表达为

$$\tau_R \approx \frac{1}{f(ED)} \frac{\lambda_0^2}{\left[\frac{1}{3}(n_{\text{eff}}^2 + 2) \right]^2 n_{\text{eff}}}, \quad (2)$$

式(2)中 $f(ED)$ 是电偶极振子强度, n_{eff} 是介质的有效折射率, λ_0 是真空中发射波长。研究表明,当材料的尺寸小于光波波长 1/4 的时候,有效折射率 n_{eff} 不仅仅取决于自身介质,也依赖于周围的空气介质。可以写成如下形式:

$$n_{\text{eff}} = xn + (1 - x)n_{\text{air}}, \quad (3)$$

式(3)中 n 代表自身介质折射率, n_{air} 代表空气折射率, x 是填充因子。在反蛋白石光子晶体中,介质相对于空气所占的体积为 26%,所以 $x = 0.26$ 。参考样品中介质相对于空气的体积可以视为球形纳米粒子密堆积的情形,因此 $x = 0.74$ 。假定在光子晶体和参考样品中 $f(ED)$ 没有发生改变,由公式(2)与(3)可以推算出在 YVO₄: Dy³⁺ 或 YVO₄: Eu³⁺ 反蛋白石样品中, Eu³⁺ 的自发辐射寿命将增加 2.5 ~ 2.6 倍,实验结果与理论相吻合,表明在光子晶体中稀土离子自发辐射寿命的变化(相对于参考样品)主要是由于空气介质对有效折射率的调制造成的^[38]。

2.4 反蛋白石光子晶体中受抑制的温度猝灭

我们系统研究了温度效应对反蛋白石结构光子晶体中稀土离子发光的影响,发现在反蛋白石结构光子晶体中,稀土离子的荧光温度猝灭特性受到很大程度的抑制。图 6 是 YVO₄: Dy³⁺ 反蛋白石光子晶体和参考样品变温反射特性的对比^[37]。在参考样品中,中心位置在 470 ~ 480 nm 的宽带发射为 VO₄³⁻ 集团的跃迁,另一宽带发射 720 nm 可能来自氧缺陷;而从蓝光到红光区域的窄线发射来自于 Dy³⁺ 的⁴F_{9/2}-⁶H_{J/2} ($J = 15, 13, 11$)。在光子晶体样品中,由于光子带隙的位置与蓝光发射带相交叠,因而宽带发射的峰值被“削弱”。从图 6 可以看出对于参考样品,不论是 VO₄³⁻ 的宽带发射还是 Dy³⁺ 的窄线跃迁都随着温度的升高而发生显著的猝灭;而在反蛋白石样品中,其荧光强度随温度的变化没有发生显著的改变。插图中给出了总的荧光强度(包括 VO₄³⁻ 和 Dy³⁺ 的发光)与温度的依赖关系,可以得出同样的

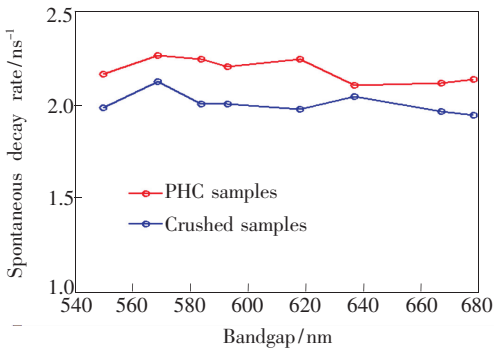


图 4 PMMA: Eu 配合物反蛋白石光子晶体和参考样品中 Eu³⁺ 离子的⁵D₀-⁷F_J 的自发辐射速率与光子带隙的依赖关系^[36]

Fig. 4 SDR of ⁵D₀-⁷F_J for Eu³⁺ in PHCs as well as that in the respective grinded powders as a function of PSB position in PMMA: Eu complex inverse opals^[36]

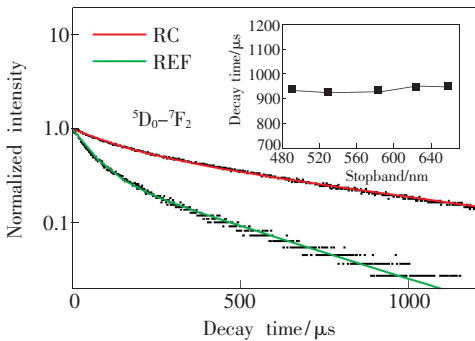


图 5 YVO₄: Eu³⁺ 反蛋白石光子晶体和参考样品⁵D₀-⁷F₂ 光致发光动力学曲线,插图为寿命和光子带隙的依赖关系^[38]。

Fig. 5 Photoluminescence decay curves of ⁵D₀-⁷F₂ in the YVO₄: Eu³⁺ inverse opals PCs and REF samples. Inset: Dependence of decay time constants on PSB positions^[38].

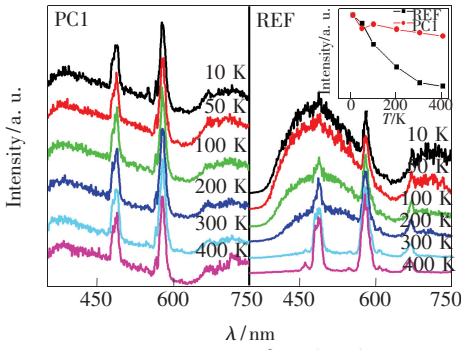


图 6 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体与参考样品的温度依赖发射光谱, 插图为光子晶体 1 和参考样品中镧粒子的 ${}^4\text{F}_{9/2}-{}^6\text{H}_J$ 跃迁和钒酸根发射强度随温度依赖关系^[37]。

Fig. 6 Temperature-dependent emission in $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ inverse opal and reference samples. Inset, the total emission intensity of ${}^4\text{F}_{9/2}-{}^6\text{H}_J$ for Dy^{3+} and vanadate groups as a function of temperature in PC1 and the REF samples^[37].

结论。

我们也对反蛋白石样品和参考样品中 Dy^{3+} 荧光寿命随温度的变化进行了对比研究(图 7)。在不同样品中 Dy^{3+} 的发光衰减都存在两个时间过程: 一个持续几十微秒的快过程和一个持续几百微秒的慢过程。结果表明, 在所研究的温度区间内, 光子晶体样品 Dy^{3+} 的荧光寿命几乎不随温度的变化而改变, 表明其非辐射跃迁速率同辐射速率相比几乎可以忽略不计。而对于参考样品, 荧光寿命随温度发生显著的变化, 不论对于快过程和慢过程。根据多声子弛豫理论, 自发辐射速

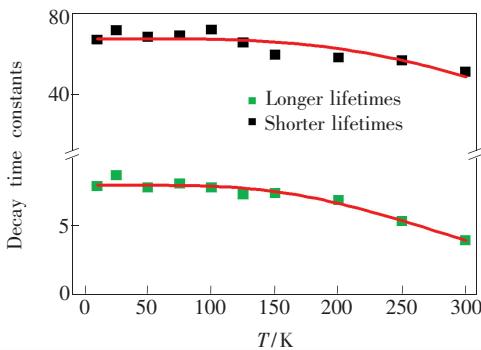


图 7 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体和参考样品中 Dy^{3+} 离子的 ${}^4\text{F}_{9/2}-{}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁的寿命随温度的变化关系与理论拟合曲线^[37]

Fig. 7 Dependence of decay time constant of ${}^4\text{F}_{9/2}-{}^6\text{H}_{15/2}$ transition on temperature in the $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ inverse opal PCs and reference samples^[37]

率随温度的依赖关系^[40]可以写为

$$W(T) = W_R + W_{\text{NR}}(0)(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-\Delta E/\hbar\omega}, \quad (4)$$

式(4)中 W 是包括辐射跃迁与非辐射跃迁在内的总跃迁速率, W_R 是辐射跃迁速率, $W_{\text{NR}}(0)$ 是绝度零度时的非辐射跃迁速率, $\hbar\omega$ 是平均声子能量, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, ΔE 是两相邻能级间的能量间距。由此可以确定 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级辐射和非辐射跃迁速率。对于快的时间过程, 辐射速率为 13.4 ms^{-1} , 接近绝对温度 0 K 时的非辐射速率为 1.5 ms^{-1} , 而 300 K 时的非辐射速率为 7.0 ms^{-1} 。对于慢的时间过程, 辐射速率为 95.3 ms^{-1} , 接近绝对温度 0 K 时的非辐射速率为 31.5 ms^{-1} , 而 300 K 时的非辐射速率为 153 ms^{-1} 。由此可见, 在参考样品中较高温度下非辐射过程对发光强度和效率的影响已经很大, 而反

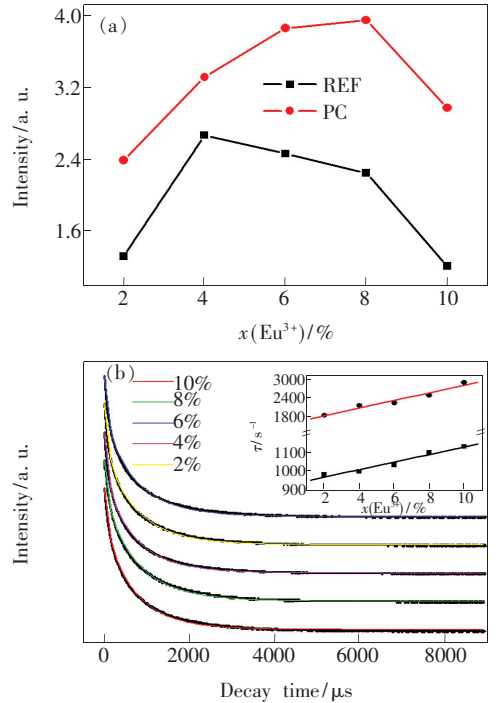


图 8 (a) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体和参考样品中 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 发射强度随 Eu^{3+} 摩尔分数的变化关系; (b) 不同 Eu^{3+} 摩尔分数的光子晶体样品的动力学曲线, 插图为寿命倒数随 Eu^{3+} 离子浓度的变化关系^[38]。

Fig. 8 (a) ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ emission intensity versus mole fraction of europium ions in $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal photonic crystal and reference samples. (b) The decay curves of PCs samples with different mole fraction of europium ions. Inset: Inverse of decay time constant versus concentration of europium ions^[38].

蛋白石结构光子晶体则不会发生这种情况。

我们认为,在光子晶体样品中,由于层状纳米结构的存在(10 ~ 20 nm),纳米边界效应使长程能量传递过程受到了显著的抑制,因而使荧光猝灭产生了显著的抑制。在长程能量传递过程中,由发光中心向结构缺陷的随机能量传递会产生荧光猝灭。为了确定反蛋白石结构光子晶体中的能量传递是否受到抑制,我们对一组不同浓度的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛋白石光子晶体和参考样品的荧光动力学过程进行了对比研究,确定了光子晶体样品和参考样品的能量传递速率分别为 $20.5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $123.8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,而有效作用距离分别为 0.36 nm 和 0.40 nm。由此可以证明,在反蛋白石结构光子晶体样品中,非辐射共振能量传递过程确实受到了抑制(图 8)。

在反蛋白石光子晶体中,稀土离子荧光的温度猝灭受到抑制是一个颇具普遍性的事实,我们在其它的体系中如 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体中也观察到了同样的现象(图 9)。这一现象也可以用位形坐标进行唯象的解释。由于层状纳米结构的存在,在反蛋白石光子晶体中,基质跃迁二能级系统的激发态位形坐标由于纳米边界效应的限制在 K 空间中变得更加“陡峭”,这可以从纳米材料中激子跃迁蓝移得到间接的证实^[41-42]。Konrad 等将其归因于纳米材料中增强的电子-声子耦合^[41]。这一效应将导致激发态与基态位形坐标交叠所需要的势垒变大,因此抑制了温度猝灭。根据这一模型,发光强度随温度的依赖关系可以写为

$$I = \frac{I_0}{1 + e^{-\Delta E/kT}}, \quad (5)$$

式(5)中 I_0 是强度常数, ΔE 是发生温度猝灭所需的热激活能, T 是绝对温度。在 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 中,参考样品 $\Delta E = 694 \text{ meV}$,而反蛋白石光子晶体 $\Delta E = 897 \text{ meV}$ 。显然,反蛋白石光子晶体中的热激活能大大提高。

2.5 反蛋白石光子晶体增强的发光量子效率

由不同角度的积分光谱测量,我们可以确定发光的外量子效率。首先我们在积分球中记录没有样品时激发光的光谱,然后我们在积分球中记录样品存在时的光谱。外量子效率^[36]可以表示为

$$\eta_{\text{QY}} = \frac{\int_{\text{em}} I_b(\lambda) - I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{\text{ex}} I_s(\lambda) - I_b(\lambda) d\lambda}, \quad (6)$$

式(6)中 I_b, I_s 分别指空白和样品存在时的光谱强度, λ 是波长, em 和 ex 意为对发射和激发带的积分。我们的研究表明 PMMA:Eu Complex 蛋白石光子晶体中 Eu^{3+} 的发光外量子效率几乎不随光子带隙的位置变化而改变,相对于参考样品,其发光量子效率也几乎不变(图 10)。而在 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 反蛋白石样品中,虽然 Eu^{3+} 的发光外量子效率几乎不随光子带隙的位置变化而改变,但是相对于参考样品,其量子效率显著提高(图 11)。这表明蛋白石光子晶体样品的发光在某些方向受到抑制,而另外方向有所增强,抑制与增强之间是相互抵消的。在反蛋白石光子晶体样品中,周期性的层状纳米结构使长程能量传递过

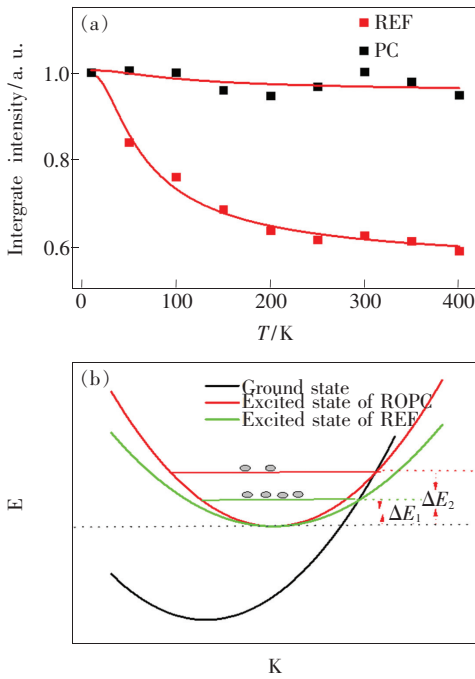


图 9 (a) $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体和参考样品中 Tb^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_j (J=3 \sim 6)$ 跃迁发射强度随温度的变化关系,实线为拟合曲线;(b) 光子晶体和参考样品中发射体的基态与激发态位形坐标变化。

Fig. 9 (a) The total emission intensity of transitions ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_j (J=3 \sim 6)$ of Tb^{3+} ions in $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ inverse opal PC and REF samples. The dots are experimental data, and the solid curves are fitting functions. (b) The excited state configuration coordinate of the emitters in $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ inverse opal PC and REF samples.

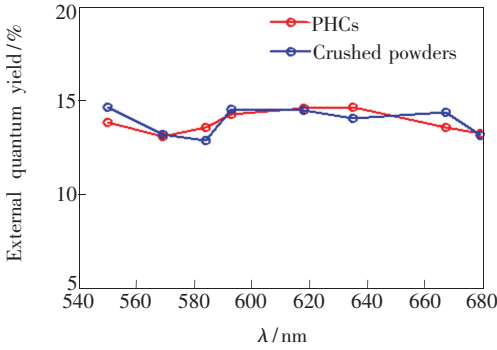


图 10 PMMA: Eu complex 反蛋白石光子晶体和参考样品中荧光外量子效率随光子带隙的变化^[36]

Fig. 10 Luminescent quantum yield of Eu^{3+} as a function of photonic stop band in PMMA: Eu complex inverse opal and corresponding crushed reference powders^[36]

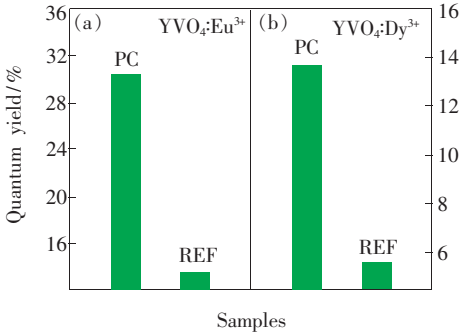


图 11 (a) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体和参考样品的荧光外量子效率; (b) $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体和参考样品的荧光外量子效率^[37-38]。

Fig. 11 (a) The external quantum yield of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal PC and the corresponding grinded powders. (b) The external quantum yield of $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ inverse opal PC and the corresponding grinded powders^[37-38]。

程受到抑制,同时也降低了材料的非辐射跃迁,所以量子效率有较大幅度的提高。这一发现表明光子晶体结构材料在高效发光材料方面具有重要的潜在价值。

2.6 镧系化合物光子晶体的折射率传感

反蛋白石结构的镧系化合物光子晶体具有较大的比表面积,同时还兼具光子带隙效应和受调制的荧光发射,适合于高灵敏度的光子晶体带隙传感和荧光传感。我们对于镧系氧化物光子晶体的折射率传感进行了初步的尝试。图 12 是将 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体浸入到一组折射率相近的溶液中光子带隙位置的变化。由此可以看到光子带隙的位置随着溶液折射率的增大而发生

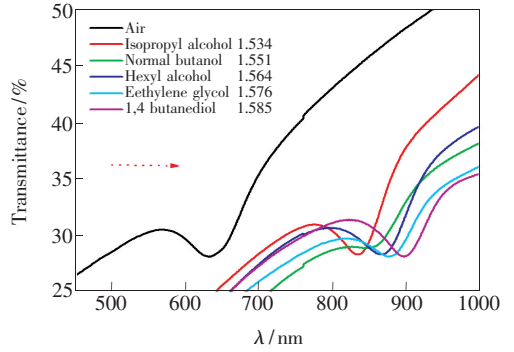


图 12 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体在不同溶液中光子晶体的透射光谱

Fig. 12 The transmission spectra of the $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal PCs in different solutions

显著的红移。带隙位置的移动与折射率呈现良好的线性关系(图 13(a))。基于光子带隙变化的折射率传感在 SiO_2 反蛋白石光子晶体中也被尝试过。我们采用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体进行传感,由于具有更高的折射率($n \approx 1.98$),因此传感的斜率达到了 858,远远高于 SiO_2 反蛋白石光子晶体。在光子带隙传感中,光子禁带的移动与折射率的关系^[38]可以用如下方程描述:

$$\Delta\lambda_{\text{PSB}} = 1.633D \times (1 - \phi) \times [n_{\text{solution}} - n_{\text{air}}], \quad (7)$$

式(7)中 D 是光子晶体晶格间距, ϕ 是填充因子, n_{solution} 和 n_{air} 分别是待测溶液和空气的折射率。

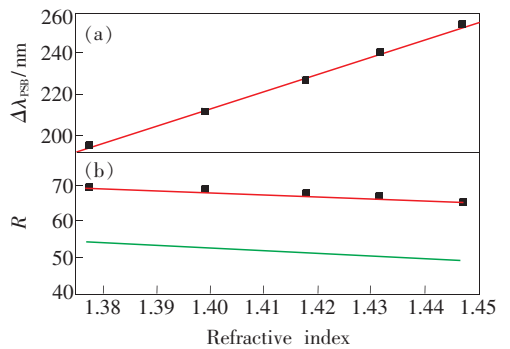


图 13 (a) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体中带隙随折射率的变化(实验点)和理论拟合曲线; (b) 寿命随折射率的变化。红线和绿线是实腔模型和虚腔模型的拟合曲线^[38]。

Fig. 13 (a) Measured PSB variation versus refractive index (dots) and the linear fitting function (line) in $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal PC. (b) Decay time variation versus refractive index, the red and green lines are fitting functions with real cavity model and empty cavity model, respectively^[38]。

因为自发辐射速率与介质折射率具有强依赖关系,所以我们也采用 Eu^{3+} 自发辐射寿命的测量对折射率进行了传感(图 13(b))。结果表明自发辐射寿命的变化与折射率之间也存在线性依赖关系。在溶液中,自发辐射速率与折射率的依赖关系在理论上还存在争议,目前的描述主要有实腔模型和虚腔模型。其理论公式^[38]如下:

$$\tau_{\text{rad}} \propto \frac{1}{f(ED)} \frac{\lambda_0^2}{f^2 n}, \quad (8)$$

对于虚腔模型, $f = \left[\frac{1}{3}(n^2 + 2) \right]^2$, 而实腔模型,

$$f = \left[\frac{3n_{\text{eff}}^2}{2n_{\text{eff}}^2 + 1} \right]^2$$

。我们的理论模拟结果表明,对于分散在溶液中的发光物质,其自发辐射寿命随周围介质折射率的变化用实腔模型拟合更为准确,表明 Duan 等人的理论与实际情况更为符合。

3 结 论

通过自组装方法合成了多种镧系化合物三维光子晶体,并系统研究了光子禁带效应对稀土离子自发辐射的调制,得到了一些具有普遍性的认识:

(1) 在折射率小于 2 的弱耦合介质中,光子

态密度对总的自发辐射速率的调制程度较小,因而自发辐射寿命几乎不随光子禁带位置而改变,而有效折射率的调制导致光子晶体中稀土离子的自发辐射寿命变长。

(2) 虽然总的自发辐射速率不受光子带隙的调制,但是分支跃迁速率却受到光子禁带的大幅度调制。处于带隙中心的稀土离子分支跃迁相对强度减弱,而在带隙边缘,分支跃迁相对强度显著增强。

(3) 在反蛋白石结构光子晶体中,由于周期性层状纳米结构的存在,稀土离子间的长程能量传递过程受到边界效应的抑制。温度猝灭和浓度猝灭效应受到显著抑制。

(4) 在蛋白石结构光子晶体中,稀土离子发光量子效率同参考样品相比不发生改变,而在一些反蛋白石光子晶体如 $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{YVO}_4: \text{Dy}^{3+}$ 中,稀土离子的发光量子效率显著增强。

(5) 在 $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 反蛋白石光子晶体中,我们通过光子带隙的移动和自发辐射寿命的变化实现了高灵敏度的折射率传感。表明镧系化合物自荧光光子晶体在高灵敏度传感方面具有重要的潜在应用价值。

参 考 文 献:

- [1] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58(20):2059-2062.
- [2] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58(23):2486-2489.
- [3] Lin S Y, Fleming J G, Hetherington D L, *et al.* A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths [J]. *Nature*, 1998, 394(6690):251-253.
- [4] Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S H. Photonic-bandgap microcavities in optical waveguides [J]. *Nature*, 1997, 390(6656):143-145.
- [5] Petrov E P, Bogomolov V N, Kalosha I I, *et al.* Spontaneous emission of organic molecules embedded in a photonic crystal [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81(1):77-80.
- [6] Freitas P P, Plaskett T S. Giant anisotropic magnetoresistance and excess resistivity in amorphous $\text{U}_{1-x}\text{Sb}_x$ ferromagnets [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 64(18):2184-2187.
- [7] John S, Quang T. Localization of superradiance near a photonic band gap [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74(17):3419-3422.
- [8] John S, Quang T. Collective switching and inversion without fluctuation of two-level atoms in confined photonic systems [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78(10):1888-1891.
- [9] John S, Wang J. Quantum optics of localized light in a photonic band gap [J]. *Phys. Rev. B*, 1991, 43(16):12772-12789.
- [10] John S, Quang T. Spontaneous emission near the edge of a photonic band gap [J]. *Phys. Rev. A*, 1994, 50(2):

1764-1769.

- [11] Quang T, Woldeyohannes M, John S, *et al.* Coherent control of spontaneous emission near a photonic band edge: A single-atom optical memory device [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79(26):5238-5241.
- [12] Wang X H, Gu B Y, Wang R, *et al.* Decay kinetic properties of atoms in photonic crystals with absolute gaps [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91(11):113904-1-4.
- [13] Wang X H, Kivshar Y S, Gu B Y. Giant Lamb shift in photonic crystals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93(7):073901-1-4.
- [14] Dong J, Qian W. Dye/gelled colloidal photonic crystal composites and their reversible pH-responsive optical behaviors [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(34):16823-16826.
- [15] Lydia B, Peter L, Willem L V. Directional fluorescence spectra of laser dye in opal and inverse opal photonic crystals [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(20):9980-9988.
- [16] Romanov S G, Fokin A V, De La Rue R M. Eu^{3+} emission in an anisotropic photonic band gap environment [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(13):1656-1658.
- [17] Kim S H, Kim S H, Jeong W C. Low-threshold lasing in 3D dye-doped photonic crystals derived from colloidal self-assemblies [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(20):4993-4999.
- [18] Kolaric B, Baert K, van der Auweraer M. Controlling the fluorescence resonant energy transfer by photonic crystal band gap engineering [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(23):5547-5552.
- [19] Zhan J Y, Wang X Y, Xiao M. Modified spontaneous emission of CdTe quantum dots inside a photonic crystal [J]. *Opt. Lett.*, 2003, 28(16):1430-1433.
- [20] Lodahl P, van Driel A F, Nikolaev I S, *et al.* Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals [J]. *Nature*, 2004, 430:654-657.
- [21] Zhou J, Zhou Y, Buddhudu S N, *et al.* Surface segregation determination by epitaxy temperature steps [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(24):3513-3515.
- [22] Bechger L, Lodahl P, Vos W L. Quantum-dot-sensitized TiO_2 inverse opals for photoelectrochemical hydrogen generation [J]. *Small*, 2012, 8(1):37-42.
- [23] Leistikov M D, Mosk A P, Yeganegi E, *et al.* inhibited spontaneous emission of quantum dots observed in a 3D photonic band gap [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107(19):191903-1-4.
- [24] Shambat G, Ellis B, Majumdar A. Ultrafast direct modulation of a single-mode photonic crystal nanocavity light-emitting diode [J]. *Nat. Comm.*, 2011, 2:539-542.
- [25] Romanov S G, Fokin A V, De La Rue R M. Eu^{3+} emission in an anisotropic photonic band gap environment [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(13):1656-1658.
- [26] Aloslyna M, Sivakumar S, Venkataramanan M, *et al.* Significant suppression of spontaneous emission in SiO_2 photonic crystals made with Tb^{3+} -doped LaF_3 nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(10):4047-4051.
- [27] Ko K Y, Lee K N, Lee Y K, *et al.* Enhanced light extraction from $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ film phosphors coated with various sizes of polystyrene nanosphere monolayers [J]. *J. Chem. Phys. C*, 2008, 112(20):7594-7598.
- [28] Yang Z, Zhou J, Huang X, *et al.* Photonic band gap and photoluminescence properties of $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ inverse opal [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 455(1):55-58.
- [29] Li Z X, Li L L, Zhou H P. Colour modification action of an upconversion photonic crystal [J]. *Chem. Comm.*, 2009, (43):6616-6618.
- [30] Ning H L, Mihi A, Geddes J B, *et al.* Radiative lifetime modification of $\text{LaF}_3:\text{Nd}$ nanoparticles embedded in 3D silicon photonic crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(23):153-158.
- [31] Qu X S, Song H W, Pan G H, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$; Photonic band effect and local environments [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(15):5906-5911.
- [32] Qu X S, Song H W, Bai X, *et al.* Preparation and upconversion luminescence of three-dimensionally ordered macroporous $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2008, 47(20):9654-9659.
- [33] Liu Q, Song H W, Wang W, *et al.* Observation of Lamb shift and modified spontaneous emission dynamics in the $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal [J]. *Opt. Lett.*, 2010, 35(17):2898-2900.

- [34] Wang W, Song H W, Liu Q, *et al.* Modified optical properties in a samarium doped titania inverse opal [J]. *Opt. Lett.*, 2010, 35(9):1449-1451.
- [35] Qu X S, Dong B A, Pan G H, *et al.* Influence of photonic stop band effect on photoluminescence of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ inverse opal films [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, 509(1/2/3):33-36.
- [36] Wang W, Song H W, Bai X, *et al.* Modified spontaneous emissions of europium complex in weak PMMA opals [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 13(40):18023-18030.
- [37] Zhu Y S, Xu W, Zhan H Z, *et al.* Inhibited long-scale energy transfer in dysprosium doped yttrium vanadate inverse opal [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(3):2297-2302.
- [38] Zhu Y S, Xu W, Zhang H Z, *et al.* Highly modified spontaneous emissions in $YVO_4:Eu^{3+}$ inverse opal and refractive index sensing application [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(8):081104-1-3.
- [39] Meltzer R S, Feofilov S P, Tissue B. Dependence of fluorescence lifetimes of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 60(20):R14012-14015.
- [40] Yu L X, Song H W, Liu Z X, *et al.* Electronic transition and energy transfer processes in $LaPO_4:Ce^{3+}/Tb^{3+}$ nanowires [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 109(23):11450-11454.
- [41] Konrad A, Herr U, Tidecks U, *et al.* Luminescence of bulk and nanocrystalline cubic yttria [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(7):3516-3523.
- [42] Wei Z, Sun L, Liao C, *et al.* Size dependence of luminescent properties for hexagonal $YBO_3:Eu$ nanocrystals in the vacuum ultraviolet region [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(12):9783-9788.

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010年3月25日,《发光学报》接到EI中国信息部通知:从2010年第1期起正式被《EI》(《工程索引》)收录为刊源。

EI作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学界和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》被EI收录,对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙琰院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自1980年创刊以来,在业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。《发光学报》2012年度核心版影响因子为1.485,在国内物理学类期刊中排名第一。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科领域里的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。