

文章编号: 1000-7032(2023)09-1546-06

一维光子晶体带边态模式调控的胶体量子点发光性能

孟媛^{1,2}, 张艳³, 郭晓阳^{1*}, 吕莹¹, 刘星元^{1*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 长春奥普光电技术股份有限公司, 吉林 长春 130033)

摘要: 一维光子晶体(1DPC)是人工构造的周期性光学介电结构, 1DPC可以对发光物质进行调控的主要手段包括缺陷态模式调控以及带边态模式调控。1DPC带边态模式中存在较大的光子态密度, 因此可以有效地调节材料的发光性能。本文研究了1DPC的带边态模式对在其表面涂附的胶体量子点(CQD)薄膜发光性能的影响。通过使用不同的CQD材料、不同的表面薄膜厚度、不同观测角度等手段对样品的发光特性进行了研究。结果表明, 1DPC带边态模式可以有效调控位于表面层的CQD的发光特性, 有效地增强CQD薄膜的荧光发射强度、窄化发射线宽。经1DPC带边态模式调控的CQD材料具有更快的荧光辐射跃迁速率。利用1DPC对CQD材料发光性能的影响有助于优化设计的器件结构, 从而大幅提升发光器件的性能。

关键词: 带边态模式; 胶体量子点; 光致发光; 角分布; 一维光子晶体

中图分类号: O734; O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230124

Luminescence Performance of Colloidal Quantum Dots Regulated by Band Edge Mode in One-dimensional Photonic Crystals

MENG Yuan^{1,2}, ZHANG Yan³, GUO Xiaoyang^{1*}, LYU Ying¹, LIU Xingyuan^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Changchun UP Optotech Co. Ltd., Changchun 130033, China)

* Corresponding Authors, E-mail: guoxy@ciomp.ac.cn; liuxy@ciomp.ac.cn

Abstract: One-dimensional photonic crystals (1DPCs) are artificially constructed periodic optical dielectric structures. 1DPCs can modulate the luminescent material mainly by defect mode modulation and band-edge mode modulation. 1DPC band-edge mode with a large density of photonic states can effectively modulate the luminescent properties of the luminescent material. In this paper, the fluorescence emission of colloidal quantum dot (CQD) materials coated on the surface of 1DPC is studied. By using different QD materials, different surface film thicknesses, and different angles for fluorescence detection, luminescence characteristics of the samples have been investigated. The results show that 1DPC band edge mode can effectively regulate the luminescence characteristics of CQD films located in the surface layer, effectively enhance the fluorescence emission intensity and narrow the emission linewidth. CQD materials controlled by 1DPC band edge mode have faster fluorescence radiation transition rate. The influence of 1DPC on the luminescent properties of CQD materials is helpful to optimize the design of the device structure, so as to greatly improve the performance of the luminescent devices.

Key words: band edge mode; colloidal quantum dots; photoluminescence; angular distribution; one-dimensional photonic crystal

收稿日期: 2023-05-08; 修订日期: 2023-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(62035013, 51973208)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62035013, 51973208)

1 引言

光子晶体(Photonic crystal, PC)是1987年由E Yablonovitch^[1]和S John^[2]分别独立提出的,由不同折射率的介质材料按一定几何形状周期性排列而构成的一种具有光子禁带(Photonic bandgaps, PBGs)的光学微结构。自此之后,光子晶体一直是微纳光学领域人们关注的前沿热点。除了光子禁带,光子晶体还具有很强的光场局域功能。采用不同种类的材料和不同的PC结构可以实现具有丰富功能的微纳光子器件,因此,光子晶体在光波导^[3]、滤波器^[4]、光传感器^[5-7]、光晶体管^[8]、发光^[9-10]等领域具有广泛重要的应用。例如, Li等将胶体量子点(Colloidal quantum dots, CQDs)嵌入到光子晶体水凝胶中获得了具有较高选择性和灵敏度的荧光传感器,实现了水中亚硝酸盐的有效检测^[6]。

如果在光子晶体中引入缺陷,会在光子禁带中出现缺陷态。缺陷态具有很高的光子态密度。如果将发光材料引入缺陷处,则其发射光谱会受到缺陷态模式的调控从而达到增强荧光的作用,这种结构称之为光子晶体缺陷型微腔。例如, Aly等利用传输矩阵法研究了电磁波与一维缺陷型光子晶体在紫外光谱区的相互作用,发现缺陷态模式可以在PBG的中心处产生,还研究了入射角、偏振态、缺陷层厚度等参数对缺陷态模式的影响^[11]。鉴于二维光子晶体平板或光子晶体光纤的缺陷态模式存在对结构的微小变化极其敏感的问题, Noh等通过引入拓扑绝缘体结构观察到了拓扑零模,实现了对二维光子晶体缺陷态模式的频率和模体积的拓扑保护^[12]。此外,位于光子晶体PBG边缘的带边态也具有相当高的光子态密度。因此,同样可以通过带边态对材料的发光性能进行调控^[13]。例如, Puzzo等利用SiO₂和TiO₂纳米晶制备了多孔结构的1DPC,然后将发光聚合物PPV材料渗入多孔中,观察到了光泵浦聚合物激光^[14]。Wang等在熔融二氧化硅基底上构造了金纳米柱阵列(直径120 nm,高50 nm,间距600 nm),在嵌入阵列中的IR-140染料溶液中观察到了基于带边态模式的光泵浦激光,进一步将边长18 μm的阵列以24 μm的间距构造超晶格结构后,实现了多个带边态模式的光泵浦激光^[15]。与光子晶体缺陷态模式相比,光子晶体带边态模式的相关报道较少。

最常见的PC是一维光子晶体(1DPC)。本文在1DPC上沉积了一层CQD薄膜,研究了1DPC带边态模式对CQD材料激子发光性能的影响。通过对有无1DPC结构的CQD薄膜的光致发光(PL)性能的对比分析,发现1DPC带边态模式与缺陷态模式具有相似的功能,对材料的PL性能具有很强的调控作用,可以有效地增强材料的荧光性能。本研究结果对新型胶体量子点发光器件的研制具有有益的参考价值。

2 实验

2.1 样品制备

实验中所用的镀膜材料SiO₂和TiO₂的纯度为99.99%,在中诺新材(北京)科技有限公司购置。本文所用镉系胶体量子点发光材料(CdSe/ZnS)从苏州星烁纳米科技有限公司购置。

玻璃衬底尺寸为18 mm×18 mm,厚度1 mm。首先清洗衬底,玻璃衬底分别使用丙酮、乙醇、去离子水进行超声波清洗15 min,放入真空干燥箱中进行干燥处理,最后在红外烘烤灯下烘干备用。

胶体量子点采用溶液成膜法在衬底上旋涂成膜,转速为2 500 r/min,沉积30 s后进行退火处理,退火温度为90 °C,时间10 min。

1DPC采用离子源辅助的电子束热蒸发技术制备。镀膜机(成都真空机械厂ZZS700)的真空度为 2×10^{-2} Pa, SiO₂和TiO₂蒸镀速率分别为0.4 nm/s和0.2 nm/s,衬底温度为250 °C。薄膜厚度和蒸镀速率由INFICON的IC5型膜厚仪监控。薄膜的折射率和厚度均采用IC5膜厚仪中经过校正的数值。

2.2 性能测试

镉系胶体量子点薄膜的吸收(Abs)和PL光谱分别由Shimadzu UV-3101PC型紫外-可见分光光度计和Hitachi F-7000型荧光光谱仪测试。1DPC样品的变角度荧光采用图1(b)的测试光路测试。激发光源为波长448 nm的连续激光器。1DPC和参比样品的荧光光谱由Avantes ULS2048L型光纤光谱仪测量,距离发光点的探测距离约1.5 cm。在样品薄膜法线方向上放置芯径200 μm的光纤探头进行0°下的光谱采集,通过对样品台进行旋转来改变观测角度。样品的荧光寿命由Edinburgh FLS920型稳态瞬态荧光光谱仪测试。样品的反射光谱由Avantes ULS2048L型光纤光谱仪测量。QD膜厚由Ambios的XP-100型台阶仪测量。

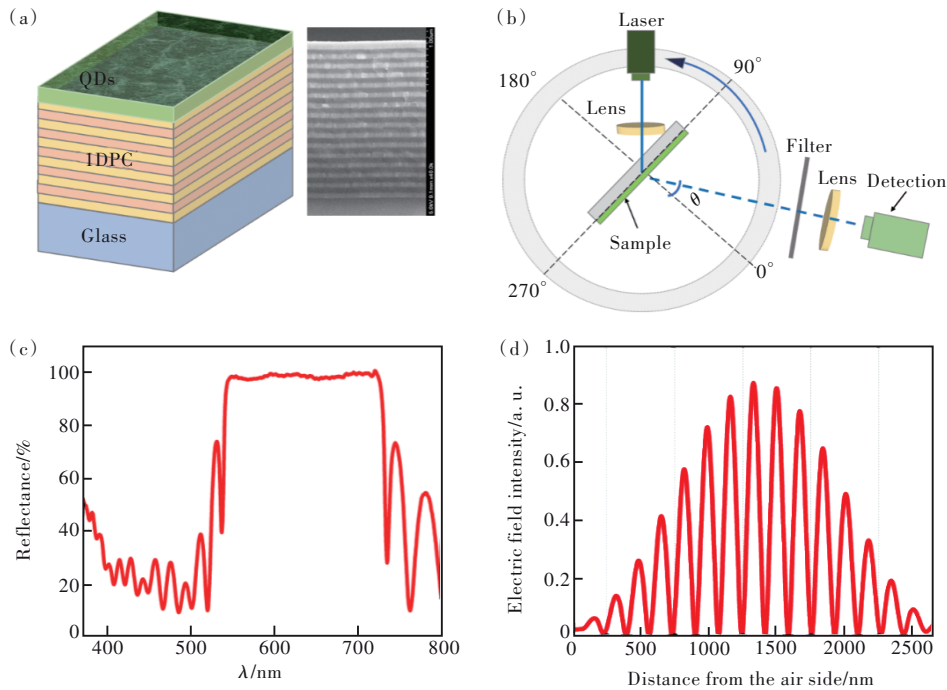


图1 1DPC样品的光学特性。(a)器件结构示意图和扫描电镜照片;(b)测试光路;(c)1DPC反射光谱;(d)1DPC带边模式(536 nm)沿法线方向的光场强度分布。

Fig.1 Optical properties of 1DPC sample. (a)Structural diagram and surface SEM image of the device. (b)Test optical path. (c) Reflectance spectrum of 1DPC. (d)The electric field intensity profiles of band edge mode(536 nm) along the normal direction.

3 结果与讨论

1DPC样品结构为Glass/1DPC/CQD,样品的结构示意图和SEM图如图1(a)所示,同时制备了结构为Glass/CQD的参比样品(Ref)。两种样品中的QD薄膜是在相同的条件下制备的,具有相同的厚度。1DPC是由31层高、低折射率材料交替构成的一维光子晶体结构,其中第一层和最外层均为高折射率材料。针对QD的荧光特性以及带边态调制的需求,样品中31层DBR所用的高折射率材料为TiO₂,厚度为69 nm,折射率为2.3;低折射率材料为SiO₂,厚度和折射率分别是103 nm和1.46。1DPC的PBGs位置以及宽度可以通过以下公式进行计算,从而确定带边态的模式位置:

$$m\lambda_B = 2a\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta}, \Delta\omega_B = \frac{4}{\pi}\lambda_B \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|, \quad (1)$$

$$n_{\text{eff}} = \frac{n_1 d_1 + n_2 d_2}{d_1 + d_2}, \quad (2)$$

其中, λ_B 是1DPC的Bragg波长, a 是光学晶格常数, n_{eff} 是有效折射率, θ 是观测角, $\Delta\omega_B$ 是光子禁带的宽度, n_1 和 n_2 以及 d_1 和 d_2 分别代表两种材料的折射率和厚度。

1DPC的反射光谱如图1(c)所示,其PBG范围从547 nm到723 nm。在PBG的两边各有一个带边态,分别位于约536 nm和735 nm。其中左边的带边态模式位置与本文所采用的QD薄膜的发射波长相匹配。采用传输矩阵法对1DPC样品的内部光场分布进行了模拟,如图1(d)所示。可以看出,带边态的光场分布与缺陷态的分布类似,是一个驻波形式,最强的光场位于中间区域,边缘区域强度则较弱。本文将QD层直接成膜在1DPC上,是因为样品的制备相对来说比较方便。但是QD层的驻波光场较弱,带边态对QD的发光性能调制作用也较弱。

本文采用的发光材料为镉系胶体量子点,其Abs和PL光谱如图2(a)所示。可以观察到其在530 nm处存在一个吸收峰,Hitachi F-7000荧光光谱仪测量的PL发射峰位于535 nm,半高全宽(FWHM)为21 nm。实验对1DPC样品以及参比样品在法线方向上(0°观测角下)的荧光光谱通过光纤光谱仪进行了测试,其PL光谱如图2(b)所示。由图可知1DPC样品的PL光谱在1DPC带边态调制作用下在535 nm处出现窄化的尖峰,FWHM为5 nm,与普通的参比样品存在着明显区

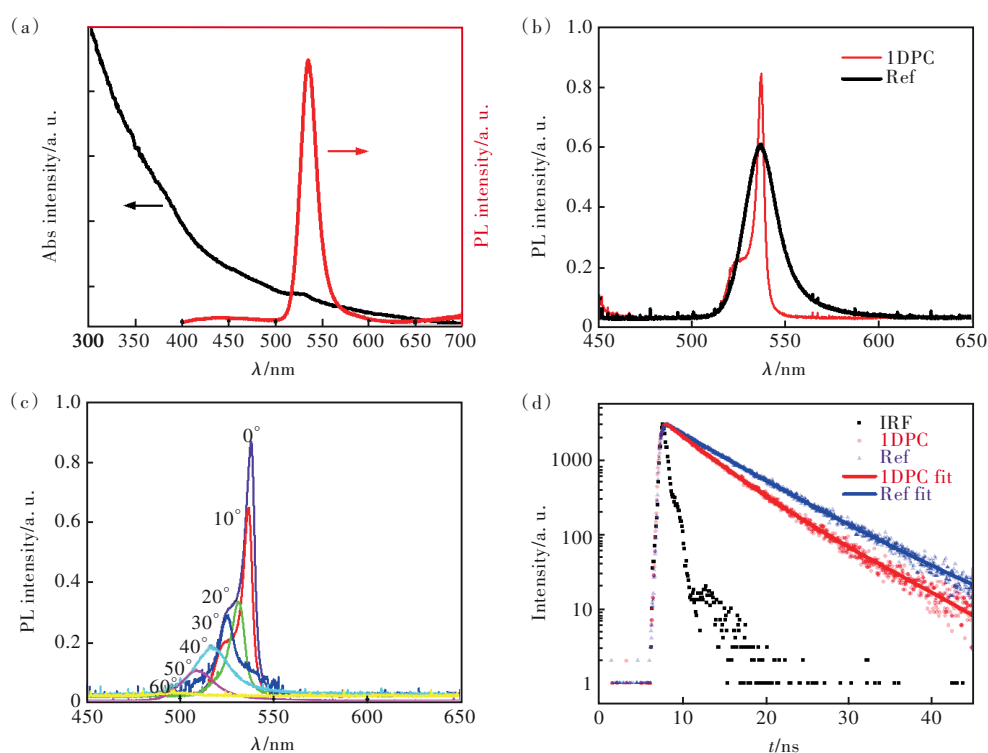


图 2 1DPC 样品的发光特性。(a)CQD 薄膜的吸收和光致发光谱;(b)1DPC 样品和参比样品的 PL 光谱;(c)1DPC 样品的变角度 PL 光谱;(d)仪器响应函数以及 1DPC 样品和参比样品的荧光寿命。

Fig.2 Luminescence characteristics of 1DPC sample. (a)Absorption and photo emission spectra of CQD films. (b)PL spectra of 1DPC samples and reference samples. (c)Variable angle PL spectra of 1DPC sample. (d)Instrument response function (IRF), and fluorescence lifetime of 1DPC and reference samples.

别。在相同的泵浦能量下其 PL 谱表现出明显的谱线窄化以及强度增强,表明 1DPC 的带边态模式和缺陷态模式相似,具有一定的腔量子电动力学效应。在不同的观测角度下对 1DPC 样品的荧光发射进行采集得到的光谱变化曲线如图 2(c)所示。可以看出,随着观测角度的不断增加,1DPC 样品的 PL 光谱出现 FWHM 逐渐变宽、荧光强度逐渐降低以及 PL 峰值不断蓝移等现象,这一现象也与常见的缺陷态的现象比较接近,表明 1DPC 的带边光子态密度随着观测角度的增加是逐渐降低的。进一步对参比样品以及 1DPC 样品的荧光寿命进行了测量,结果如图 2(d)所示。结果表明,1DPC 样品的荧光寿命约为 5.81 ns(图 2(d)红色曲线),参比样品的荧光寿命为 7.36 ns(图 2(d)蓝色曲线)。可以发现,1DPC 调制下的 CQD 薄膜样品荧光寿命明显变短。由于光子态密度只影响材料的辐射跃迁速率,因此 1DPC 样品的荧光寿命变短是由带边光子态密度调制下的 CQD 薄膜的辐射跃迁速率增加引起的。

1DPC 样品表面涂附不同厚度的 CQD 薄膜的 PL 峰值变化曲线如图 3 所示。由图可知,随着表

面涂附的 CQD 薄膜的厚度增加,其 PL 峰值位置依然位于 1DPC 带边态附近。结果表明,1DPC 样品的荧光主要受带边态模式调控的影响,而受到表面 CQD 薄膜厚度的影响非常小,这一点与缺陷态模式是不同的。主要原因在于带边态模式位置主要由 1DPC 的周期性结构确定,表面层位于周期结构之外,因此表面层膜厚对带边态模式位置的影响非常小,几乎可以忽略。相比之下,缺陷态

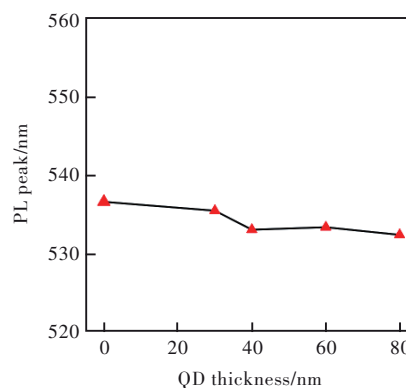


图 3 不同 CQD 厚度的 1DPC 样品的 PL 峰值位置
Fig.3 PL peak position of 1DPC samples with different thickness of CQD

模式的器件结构中发光层一般位于一维光子晶体的中间,该层的两边相当于两个反射镜,器件属于法珀(Fabry-Pérot, F-P)微腔结构。发光层厚度及其对应的缺陷态模式满足 F-P 方程,改变发光层的厚度则改变了微腔的腔长,因此较大的发光层厚度变化将导致缺陷态模式产生较大的偏移。

图 4 展示了在相同 1DPC 上旋涂不同 PL 峰值的 CQD 材料后,受到带边态模式调控后样品的 PL

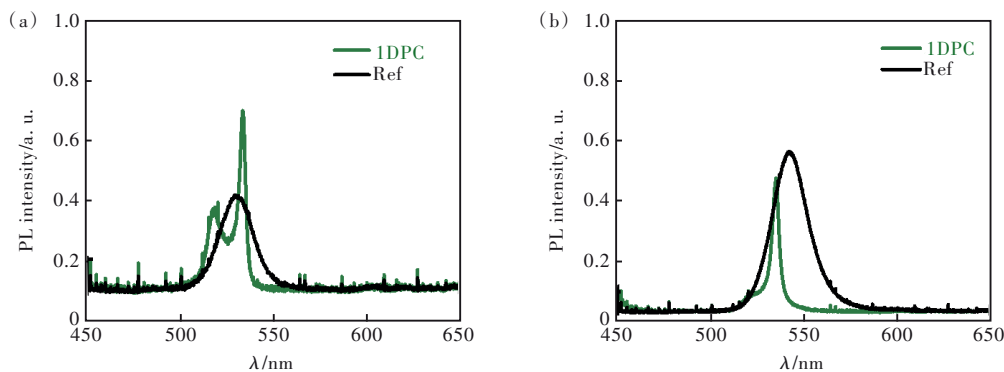


图 4 不同 CQD 材料的 1DPC 样品和参比样品的 PL 特性。(a)CQD1(PL 峰 529 nm);(b)CQD2(PL 峰 542 nm)。

Fig.4 PL characteristics of 1DPC and reference samples with different CQDs. (a) CQD1 (PL peak at 529 nm). (b) CQD2 (PL peak at 542 nm).

4 结 论

本文通过在 1DPC 表面涂附镉系胶体量子点材料的方式研究了 1DPC 带边态模式对表面层发光物质的光场调控以及发光性能的影响。结果表明,1DPC 的带边态模式虽然在表面层只具有相对较弱的光场分布,但是仍然对 QD 薄膜具有明显的发光性能调制作用。经带边态模式调控的 QD 薄膜表现出明显的荧光强度增

光谱。可以发现,虽然纯 CQD 的 PL 峰值不同,但是 2 个 1DPC 样品的 PL 主峰仍主要受到带边态模式的影响,均位于 534 nm 附近。其中基于 CQD1 的 1DPC 样品因为带边态模式与纯 CQD1 的 PL 峰接近,因此谱线窄化和强度增强仍比较明显。而基于 CQD2 的 1DPC 样品的带边态模式位于纯 CQD2 的 PL 峰短波侧,因此谱线窄化虽然明显,但是强度方面只略有增强。

强、荧光寿命变短以及 FWHM 窄化现象,以及与 QD 薄膜厚度几乎无关的 PL 峰值变化。以上结果为深入认识 1DPC 带边态模式对材料发光性能的调控作用以及高性能发光器件的结构设计提供了有益的参考。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230124>.

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] HIROTANI K, SHIRATORI R, BABA T. Si photonic crystal slow-light waveguides optimized through informatics technology [J]. *Opt. Lett.*, 2021, 46(17): 4422-4425.
- [4] WANG F, SONG X Y, CHIO U F, *et al.* Angular-adjustable single-channel narrow-band filter based on one-dimensional photonic crystal heterostructure [J]. *AIP Adv.*, 2021, 11(9): 095013.
- [5] LU T W, WU C C, LEE P T. 1D photonic crystal strain sensors [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(7): 2767-2772.
- [6] LI R Z, LI L, WANG B, *et al.* Preparation of quantum dot-embedded photonic crystal hydrogel and its application as fluorescence sensor for the detection of nitrite [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(11): 3126.
- [7] LI T, LIU G J, KONG H, *et al.* Recent advances in photonic crystal-based sensors [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2023,

475: 214909.

- [8] GOODARZI A, GHANAATSHOAR M. Controlling light by light: photonic crystal-based coherent all-optical transistor [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2016, 33(8): 1594-1599.
- [9] 周建伟, 梁静秋, 梁中嵩, 等. 液晶调制光子晶体微腔光衰减器 [J]. *发光学报*, 2013, 34(2): 245-250.
ZHOU J W, LIANG J Q, LIANG Z Z, *et al.* Tunable two-dimensional photonic crystals cavity attenuator using liquid-crystal [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(2): 245-250. (in Chinese)
- [10] 刘震东, 杨正文, 李勃, 等. 光子带隙结构调制下发光体中的能量传递过程 [J]. *发光学报*, 2009, 30(2): 157-161.
LIU Z D, YANG Z W, LI B, *et al.* The energy transfer process under the photonic band gap modulation in light emitting materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2009, 30(2): 157-161. (in Chinese)
- [11] ALY A H, ELSAYED H A. Defect mode properties in a one-dimensional photonic crystal [J]. *Phys. B*, 2012, 407(1): 120-125.
- [12] NOH J, BENALCAZAR W A, HUANG S, *et al.* Topological protection of photonic mid-gap defect modes [J]. *Nat. Photon.*, 2018, 12(7): 408-415.
- [13] DOWLING J P, SCALORA M, BLOEMER M J, *et al.* The photonic band edge laser: a new approach to gain enhancement [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75(4): 1896-1899.
- [14] PUZZO D P, SCOTOGNELLA F, ZAVELANI-ROSSI M, *et al.* Distributed feedback lasing from a composite poly(phenylene vinylene)-nanoparticle one-dimensional photonic crystal [J]. *Nano Lett.*, 2009, 9(12): 4273-4278.
- [15] WANG D Q, YANG A K, WANG W J, *et al.* Band-edge engineering for controlled multi-modal nanolasing in plasmonic superlattices [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2017, 12(9): 889-894.



孟媛(1996-),女,吉林省吉林市人,硕士研究生,2019年于吉林师范大学获得学士学位,主要从事胶体量子点发光和激光性能的研究。

E-mail: mengyuan20@mails.ucas.ac.cn



刘星元(1970-),男,黑龙江伊春人,博士,研究员,1999年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事微腔光电子技术方面的研究。

E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn



郭晓阳(1982-),女,吉林长春人,博士,副研究员,博士生导师,2010年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事新型光电子材料与器件的研究。

E-mail: guoxy@ciomp.ac.cn