

文章编号: 1000-7032(2023)09-1521-06

基于布洛赫表面波的有机薄膜方向性发光性能

于 猛^{1,2}, 吕 莹^{1*}, 邹德月^{1,2}, 郭晓阳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)

摘要: 布洛赫表面波(BSW)是光场局域在光子晶体表面层并沿着表面传播的一种电磁模式。本文在一维光子晶体上制备了PS:C545T有机发光层,观察到了有机小分子C545T的激子耦合进BSW模式的荧光。通过对半球透镜耦合输出光斑的发光性能研究,分析比较了C545T的常规发光和BSW模式发光的不同特点。结果表明,BSW模式耦合输出环形的光斑,其荧光具有很窄的空间分布、线偏振和光谱角度可调的特性,并与常规辐射模式的光斑明显分离。一维光子晶体上的发光薄膜的辐射跃迁速率存在各向异性的现象,其中BSW模式的荧光具有更快的辐射跃迁速率。利用BSW的上述发光特点有助于开发具有一定方向性的偏振发光器件。

关键词: 布洛赫表面波; 有机材料; 偏振; 角分布; 一维光子晶体

中图分类号: O734

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230116

Directional Luminescence Properties of Organic Thin Film Based on Bloch Surface Waves

YU Meng^{1,2}, LYU Ying^{1*}, ZOU Deyue^{1,2}, GUO Xiaoyang¹, 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)

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

Abstract: Bloch surface wave (BSW) is an electromagnetic mode in which the light field is localized in the surface layer and propagates along the surface layer of the photonic crystal. In this paper, a PS:C545T organic luminescence layer was prepared on a one-dimensional photonic crystal, and the fluorescence of the exciton of organic C545T molecules coupled into the BSW mode was observed. By studying the performance of the output light emission of the sample through the hemispherical lens coupling, different characteristics of the conventional luminescence and the BSW mode luminescence of C545T are analyzed and compared. The results show that the coupled BSW mode outputs a ring light spot, which has the characteristics of narrow spatial distribution, linear polarization and adjustable spectral with angle, and is obviously separated from the light spot of the conventional radiation mode. The radiation transition rate of luminous films on one-dimensional photonic crystals is anisotropic, and the BSW mode fluorescence has a faster radiation transition rate. The above luminescence characteristics of BSW mode can be utilized to develop polarized light-emitting devices with certain directivity.

Key words: Bloch surface wave; organic materials; polarization; angular distribution; one-dimensional photonic crystal

收稿日期: 2023-04-28; 修订日期: 2023-05-06

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

光子晶体是由高低折射率的介质材料交替构成的具有光学周期性的结构,电磁波在其中传播时会发生布拉格反射从而形成光子禁带^[1]。最常见的光子晶体是周期为四分之一波长的一维分布式布拉格反射镜(Distributed Bragg reflector, DBR)。在与空气接触的 DBR 表面层或者在 DBR 上面再沉积一个功能层的情况下,最外层由于光学晶格周期的截止而相当于一个缺陷层,因而会在光子禁带中引入一种光场局域在表面层并且波矢沿着表面平行方向的电磁模式,称之为布洛赫表面波(Bloch surface wave, BSW)^[2]。BSW 与金属表面等离极化激元(Surface plasmon polariton, SPP)性质类似。由于介质材料低损耗的特点^[3],BSW 通常比 SPP 具有传播距离更长和共振峰更窄等优点,在表面增强拉曼散射(SERS)、微量物质检测分析^[4]、生物传感^[5]、表面光学^[6-7]和集成光学^[8-9]等领域有着广泛的应用。

在显示领域应用方面,发光材料与金属薄膜表面的近场相互作用会激发 SPP 模式从而导致亮度和定向发射增加。然而,金属薄膜对表面附近的发光分子具有很强的荧光猝灭作用,因此利用 SPP 效应开发荧光和激光器件需要设计新型结构以降低上述不利影响^[10]。BSW 效应同样可以调节材料荧光的光谱分布和空间分布^[6,11-12],而利用 DBR 低损耗和无荧光猝灭的特点开发基于 BSW 模式的新型发光器件无疑具有更大的优势。Zhang 等将若丹明 B 掺杂的 PMMA 溶液旋涂在由二氧化硅与氮化硅组成的一维光子晶体表面,通过后焦面成像技术研究了有机染料分子的 BSW 模式耦合发光特性^[6]。Liscidini 等研究了一维光子晶体上单层若丹明有机分子的衰减全反射光谱和角分辨光致发光,观察到了有机分子的 BSW 耦合 PL 在波长 670 nm 处的信号强度增强了一个数量级以上^[11]。Ballarini 等对一维光子晶体上有机染料的 BSW 耦合发光光谱与激发光的激发角度和光纤探测角度之间的关系进行了细致的研究,观察到了信号增强超过 500 倍的 BSW 耦合发光^[12]。本文采用有机薄膜发光材料,对其常规发光特性和 BSW 模式的发光特性进行了对比分析,为进一步增强对 BSW 模式方向性发光的认识和新型 BSW 发光器件的开发提供了有益的参考。

2 实 验

2.1 样品制备

在本实验中激发 BSW 采用的是 Kretschmann 棱镜几何构型,器件的结构是将表面具有发光层的 DBR 结构依靠折射率匹配液黏附于半球透镜上,其中 DBR 的玻璃基底一侧与半球透镜相接触,其中用于黏附的匹配液折射率为 1.52。制备 DBR 样品的材料为 SiO₂ 和 TiO₂,纯度均为 99.99%,在中诺新材(北京)科技有限公司购置。DBR 制备过程中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 3×10^{-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 200 °C。DBR 结构表面的发光层通过旋涂方式获得,旋涂所用的溶液为激光染料 Coumarin 545 tetramethyl (C545T) 与聚苯乙烯(PS,分子量 12 000)的混合甲苯溶液,两者的质量比为 6%,退火温度为 80 °C, C545T 与 PS 均从长春拓彩科技有限公司购置。

2.2 性能测试

PS: C545T 薄膜的吸收(Abs)和光致发光(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。

将样品的玻璃基底外表面通过折射率匹配液粘附在直径 20 mm 的 K9 半球透镜的平面上。泵浦光源采用波长 355 nm、脉冲宽度 1 ns、重复频率 50 Hz 的三倍频 Nd³⁺:YAG 脉冲激光器。样品经半球透镜耦合的荧光光谱由 Avantes ULS2048L 型光纤光谱仪(分辨率 0.7 nm)测量。样品的荧光寿命通过 Edinburgh FLS920 型稳态瞬态荧光光谱仪测试。对 BSW 环形光斑随角度变化光谱的测试方法:采用芯径 400 μm 的光纤探头,距离发光点的探测距离约 2.8 cm,光收集全角约 0.8°。在横切光斑截面的方向上移动光纤探头,在 1.2° 范围内改变观测角度。

3 结果与讨论

样品中的发光材料是有机小分子激光染料 C545T,其分子结构如图 1(a)所示。为了避免浓度猝灭效应,将 C545T 分子掺入 PS 基质中,测得的 Abs 和 PL 光谱如图 1(b)所示。在 400~700 nm 的可见光谱区,PS 是光学透明的,因此可见区的吸收和荧光主要来自 C545T 分子。由图可知,PS: C545T 薄膜存在一个位于 440 nm 的吸收主峰以

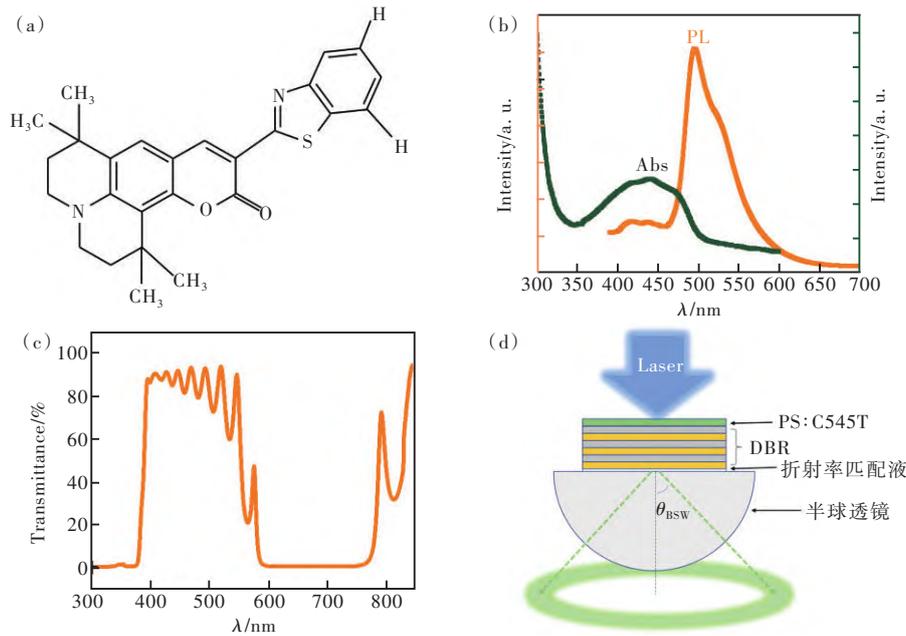


图 1 样品的光学性能。(a)C545T的分子结构;(b)玻璃基底上 PS:C545T 薄膜的吸收和光致发光光谱;(c)DBR 透射光谱;(d)测试光路示意图。

Fig.1 Optical properties of samples. (a) Molecular structure of C545T. (b) Absorption and PL spectra of PS:C545T film on glass substrate. (c)Transmission spectrum of DBR. (d)Schematic experimental diagram for optical measurement.

及两个分别位于 418 nm 和 475 nm 的肩峰。在波长 360 nm 的激发光作用下,样品的荧光光谱呈现一个位于 496 nm 的主峰和 526 nm 处的肩峰。

BSW 样品结构为 Glass/DBR/PS:C545T,同时制备了结构为 Glass/PS:C545T 的参比样品。两种样品中的 PS:C545T 薄膜具有相同的厚度。DBR 是由 21 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 C545T 的荧光特性,样品中 21 层 DBR 所用的高折射率材料为 TiO_2 ,厚度 74 nm,折射率 2.25;低折射率材料为 SiO_2 ,厚度和折射率分别是 115 nm 和 1.45。发光层 PS:C545T 薄膜的折射率和厚度分别为 1.57 和 110 nm。DBR 的透射光谱如图 1(c)所示。BSW 模式具有较大的面内波矢,因此与 BSW 模式耦合的 C545T 激子无法将荧光直接辐射到自由空间中。为了观测 BSW 模式的荧光,我们采用图 1(d)中所示的 Kretschmann 构型,通过半球透镜耦合的方式以匹配 BSW 的波矢:

$$\mathbf{k}_{\text{BSW}} = \mathbf{k}_0 n_p \sin \theta_{\text{BSW}}, \quad (1)$$

其中 \mathbf{k}_0 是自由空间光波矢, n_p 是半球透镜的折射率, θ_{BSW} 是布洛赫表面波的共振角。UV 脉冲激光直接激发样品表面的 PS:C545T 发光层分子, C545T 激子发出的部分荧光经半球透镜耦合

出射。

355 nm 的 UV 脉冲激光激发样品后,产生的荧光经过透镜耦合后出射的光斑如图 2(a)所示。左图中参比样品的输出光斑为强度较弱的蓝绿色实心光斑,其中绿色光来自于 PS:C545T 薄膜的荧光,而蓝色光则来自 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 泵浦激光的散射光。其中散射光更强是因为参比样品的玻璃基底在 355 nm 仍有较高的透过率。右图中 BSW 样品的耦合输出光斑可分为两部分。第一部分是位于中间区域的一个绿色实心光斑,是受限于全反射的 C545T 分子的荧光经过 DBR 的透射以及半球透镜的汇聚作用而形成的。因 DBR 对 355 nm 的激发光有较大的吸收,所以 BSW 样品主要呈现了自身的绿色荧光。其 PL 光谱出现多峰结构(图 2(b)深绿色曲线),这是由于在 C545T 分子的荧光光谱范围内,DBR 的透射光谱具有振荡透射峰,PL 光谱因而受到了影响。其中,主峰位于 496 nm 基本未变,而肩峰 544 nm 比参比样品红移了 18 nm,575 nm 的肩峰主要是受 DBR 透射光谱的振荡峰调制而产生的。而参比样品的耦合 PL 光谱与常规 PL 光谱基本一致。BSW 样品耦合输出光斑的第二部分是位于外周的一个环形光斑,是 C545T 分子荧光中 BSW 模式的耦合发光,分布于空间很窄的角度范围内。利用直径 0.5 英寸的透

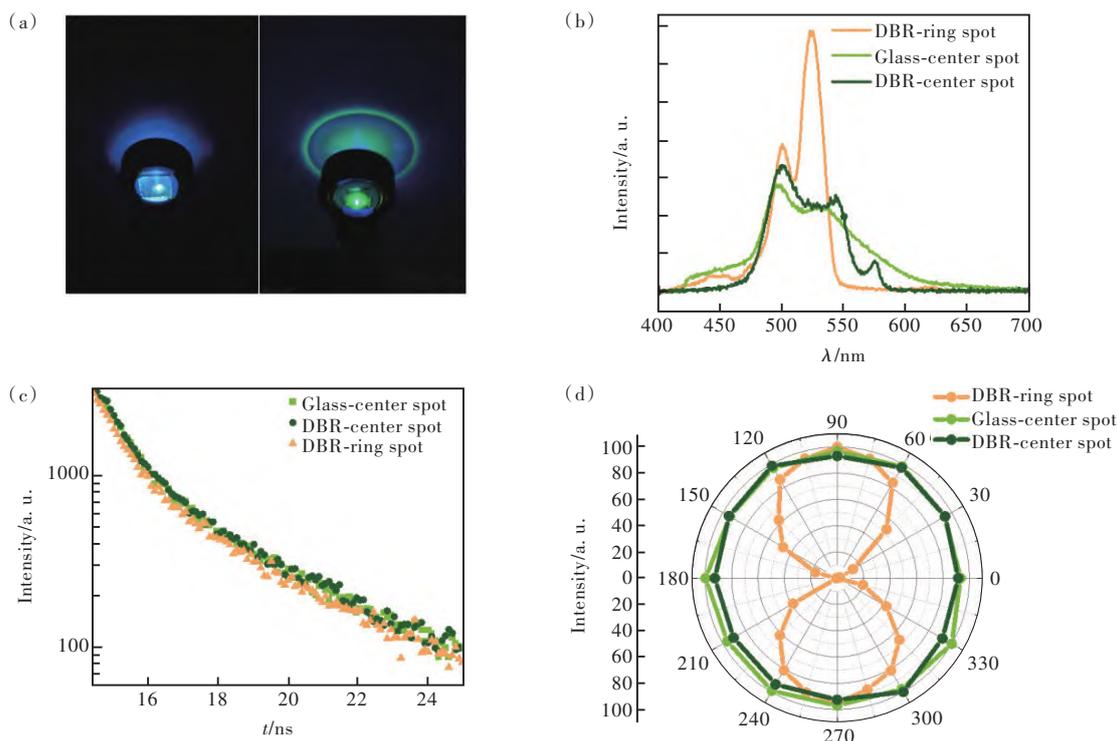


图2 经半球透镜耦合后样品的发光性能。(a)输出光斑,左图为参比样品,右图为BSW样品;(b)PL谱;(c)荧光寿命;(d)偏振特性。

Fig.2 Luminescence properties of the sample after hemispherical lens coupling. (a)The output light spot, the left is the reference sample, the right is the BSW sample. (b)PL spectra. (c)Fluorescence lifetime. (d)Polarization characteristics.

镜将一小段环形光斑收集到光纤光谱仪中,测得的PL光谱和常规PL光谱有明显的区别。BSW光模式是存在截止波长的,在接近550 nm处,在其短波一侧才出现BSW荧光。受到BSW光模式密度的调控后,常规PL光谱中的两个荧光峰变得更加明显而且强度大小发生了变化。我们进一步测量了参比样品和BSW样品的荧光寿命和偏振发光特性。结果表明,BSW样品实心光斑的荧光寿命约为3.92 ns,与参考样品的荧光寿命3.95 ns比较接近,而BSW样品环形光斑的荧光寿命为3.61 ns。BSW环形光斑的荧光寿命变短,亮度也明显强于中间的实心光斑,主要原因是和自由空间相比,BSW具有更高的光模式密度和更强的表面局域光场,因此与BSW模式耦合的C545T激子具有更大的辐射复合速率。在光纤光谱仪探头前面加入线偏振片可以探测荧光的偏振特性。由图2(d)可知,参考样品以及BSW样品的实心光斑都是非偏振光。而BSW环形光斑则呈现明显的线偏振特性,偏振度约0.98,是TE偏振光。

BSW作为一维光子晶体中的表面波模式,可以通过传输矩阵法求解多层介质中的麦克斯韦方程而获得其色散曲线,详细内容见文献[2,11-12]。

改变DBR的光学晶格常数,就能调节BSW的共振峰位置。当BSW的共振峰与发光材料的PL光谱重叠时,就能观察到发光材料的BSW耦合发光。BSW模式的偏振特性主要和DBR的结构有关。例如,本文采用的最外层为高折射率材料的奇数层DBR结构,观察到了TE偏振的BSW耦合发光。如果最外层是低折射材料的偶数层DBR结构,则能实现TM偏振的BSW耦合发光。

BSW模式的耦合PL光谱随角度的变化如图3(a)所示。由图可知,随着观测角度增大,光谱出现蓝移。BSW模式具有极其敏感的角度分布,在 1° 角度范围内PL光谱峰值的移动约23 nm。因实验条件的限制,光纤光谱仪的光收集角度较大,因此测得的PL光谱的半高全宽(FWHM)比较宽,约9~10 nm。我们通过传输矩阵法对BSW的共振峰进行了模拟,实验PL峰与模拟结果基本吻合。

以上结果表明,BSW耦合发光具有很强的方向性和非常敏感的角度分布,在角分辨发光和对方向性要求较高的偏振发光技术领域有较大的应用前景。作为表面波,BSW模式和平面光波导模式有相似的特性,在集成光路领域也具有一定的应用前景。

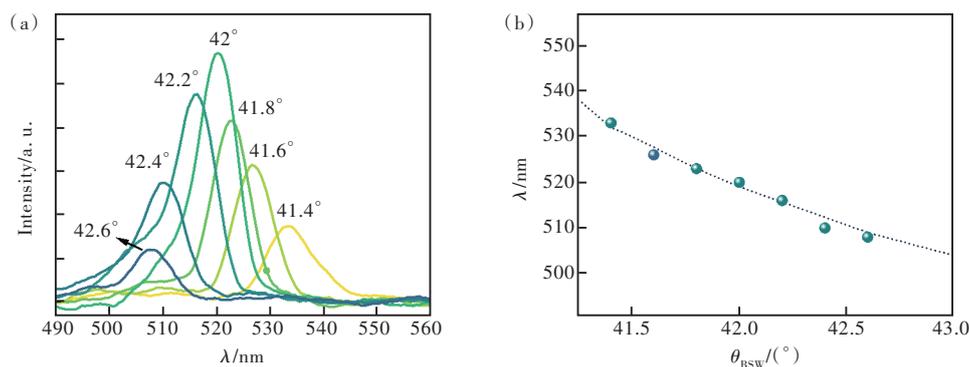


图3 BSW样品角度分辨的发光特性。(a)不同观测角度下的PL光谱;(b)模拟和实验测量的BSW模式峰值。

Fig.3 Angular resolution luminescence properties of BSW sample. (a) PL spectra at different observation angles. (b) Simulated (line) and measured (triangle) BSW mode peaks.

4 结 论

本文通过透镜耦合的方式研究了有机薄膜C545T的常规模式和BSW模式的发光性能。结果表明,制备在DBR上面的PS:C545发光层在适当的厚度下可以在其荧光光谱覆盖范围内实现C545T激子与BSW模式的耦合。经半球透镜耦合输出的BSW模式荧光具有环形的明亮光斑,并分布在很窄的角度范围内,在 1° 角度范围内PL光

谱峰值可偏移约23 nm。BSW模式的荧光光谱具有极高的角度分辨率、偏振特性和方向性。这些结果有助于更深入地认识布洛赫表面波模式的发光特性,为高方向性或高角度分辨发光器件的结构设计提供一定的参考。

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.20230116>.

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] YEH P, YARIV A, CHO A Y. Optical surface waves in periodic layered media [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, 32(2): 104-105.
- [3] LEREU A L, ZERRAD M, PASSIAN A, *et al.* Surface plasmons and Bloch surface waves: towards optimized ultra-sensitive optical sensors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 111(1): 011107.
- [4] SINIBALDI A, DANZ N, DESCROVI E, *et al.* Direct comparison of the performance of Bloch surface wave and surface plasmon polariton sensors [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2012, 174: 292-298.
- [5] WU D, WEI M L, LIU S T, *et al.* High-performance Bloch surface wave biosensor based on a prism-coupled porous silicon composite structure for the detection of hemoglobin [J]. *Opt. Express*, 2022, 30(24): 42840-42849.
- [6] ZHANG D G, BADUGU R, CHEN Y K, *et al.* Back focal plane imaging of directional emission from dye molecules coupled to one-dimensional photonic crystals [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(14): 145202-1-11.
- [7] LEI X R, WANG R X, LIU L, *et al.* Multifunctional on-chip directional coupler for spectral and polarimetric routing of Bloch surface wave [J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(21): 4627-4636.
- [8] STELLA U, BOARINO L, DE LEO N, *et al.* Enhanced directional light emission assisted by resonant Bloch surface waves in circular cavities [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(8): 2073-2082.
- [9] KHAN M U, CORBETT B. Bloch surface wave structures for high sensitivity detection and compact waveguiding [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2016, 17(1): 398-409.
- [10] OULTON R F, SORGER V J, ZENTGRAF T, *et al.* Plasmon lasers at deep subwavelength scale [J]. *Nature*, 2009, 461(7264): 629-632.
- [11] LISCIDINI M, GALLI M, SHI M, *et al.* Strong modification of light emission from a dye monolayer via Bloch surface waves [J]. *Opt. Lett.*, 2009, 34(15): 2318-2320.

- [12] BALLARINI M, FRASCELLA F, MICHELOTTI F, *et al.* Bloch surface waves-controlled emission of organic dyes grafted on a one-dimensional photonic crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(4): 043302-1-3.



于猛(1996-),男,辽宁葫芦岛人,硕士研究生,2019年于长春理工大学获得学士学位,主要从事布洛赫表面波器件的制备及性质的研究。

E-mail: yumeng20@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



吕莹(1986-),女,吉林省吉林市人,博士,副研究员,2013年于吉林大学获得博士学位,主要从事电致变色智能光学材料、器件及应用的研究。

E-mail: lvying@ciomp.ac.cn