

Анализ динамики затухания люминесценции в металл-диэлектрических фотонных структурах с органическими слоями

© К.М. Морозов¹, А.В. Белоновский¹, М.А. Калитеевский²

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: morzconst@gmail.com

Поступила в Редакцию 4 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 29 ноября 2022 г.

Принята к публикации 30 ноября 2022 г.

Исследовались металл-диэлектрические фотонные структуры с органическими материалами 4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl и 4,4'-bis[4-(di-ptolylamino)styryl]biphenyl в качестве светоизлучающих слоев. Экспериментально показано возникновение поляритонных мод в изученных структурах, теоретически полученная дисперсия поляритонных мод согласуется с экспериментом. Показано, что усиление взаимодействия между органическим экситоном и оптической модой приводит к значительному уменьшению полосы излучения из нижней поляритонной ветви.

Ключевые слова: светоизлучающие слои, экситон, люминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2022.12.54512.4291

1. Введение

Исследование фотонных наноструктур на сегодняшний день стало одним из наиболее развивающихся и перспективных областей прикладной науки. Применение фотонных наноструктур, которые позволяют локализовать и управлять распространением света внутри них становится распространенной практикой для улучшения эффективности существующих оптоэлектронных систем и базой для потенциальных приборных применений. Использование фотонных структур с металлическими элементами (плазмонных структур) в последние годы также привлекает большое количество исследователей [1]. Одним из распространенных в исследованиях типов металл-диэлектрических структур является структура с таммовским плазмоном [2,3]. Такой дизайн микрорезонатора распространен для различных типов материалов активной области (например, полупроводниковые квантовые точки [4]), благодаря относительной простоте изготовления при сохранении высоких значений добротности оптической моды, а также широким возможностям для управления параметрами резонатора при варьировании геометрических параметров структуры.

Органические полупроводниковые материалы обладают рядом свойств, которые позволили создать на их основе гибкие и экологичные светодиоды нового поколения [5,6]. К данному моменту был синтезирован спектр органических малых молекул и полимеров, обладающих различными оптическими свойствами и излучающих в огромном диапазоне энергий [7]. Однако в органических материалах при накачке электричеством триплетных

возбужденных состояний формируется больше, чем синглетных (в соотношении 1 : 3). Излучательная релаксация триплетов в основное состояние запрещена в дипольном приближении, поэтому эффективность таких систем ограничена 25%. Однако есть подходы, позволяющие стимулировать релаксацию триплетов, для максимизации эффективности. Можно выделить использование редкоземельных металлов [8] и систем, поддерживающих термически-активированную задержанную флуоресценцию [9]. Взаимодействие с локализованной оптической модой также может значительно модифицировать процессы релаксации эмиттеров [10]. В недавнем времени было продемонстрировано использование микрорезонаторов, функционирующих в режиме сильной связи для расщепления синглетного уровня органической молекулы и уменьшения энергетической отстройки между триплетом и нижней поляритонной модой, что в свою очередь ведет к усилению процесса задержанной флуоресценции [11–13].

Таким образом, исследование свойств органических микрорезонаторов, а также влияния взаимодействия с оптической модой резонатора на процессы релаксации важно для потенциального применения в органических светоизлучающих приборах для увеличения их эффективности. Удобной и перспективной платформой для изготовления и исследования органических материалов, взаимодействующих со светом, являются металл-диэлектрические резонаторы с таммовским плазмоном, состоящие из диэлектрического слоистого зеркала и тонкого металлического зеркала. В настоящей работе представлены результаты исследований свойств

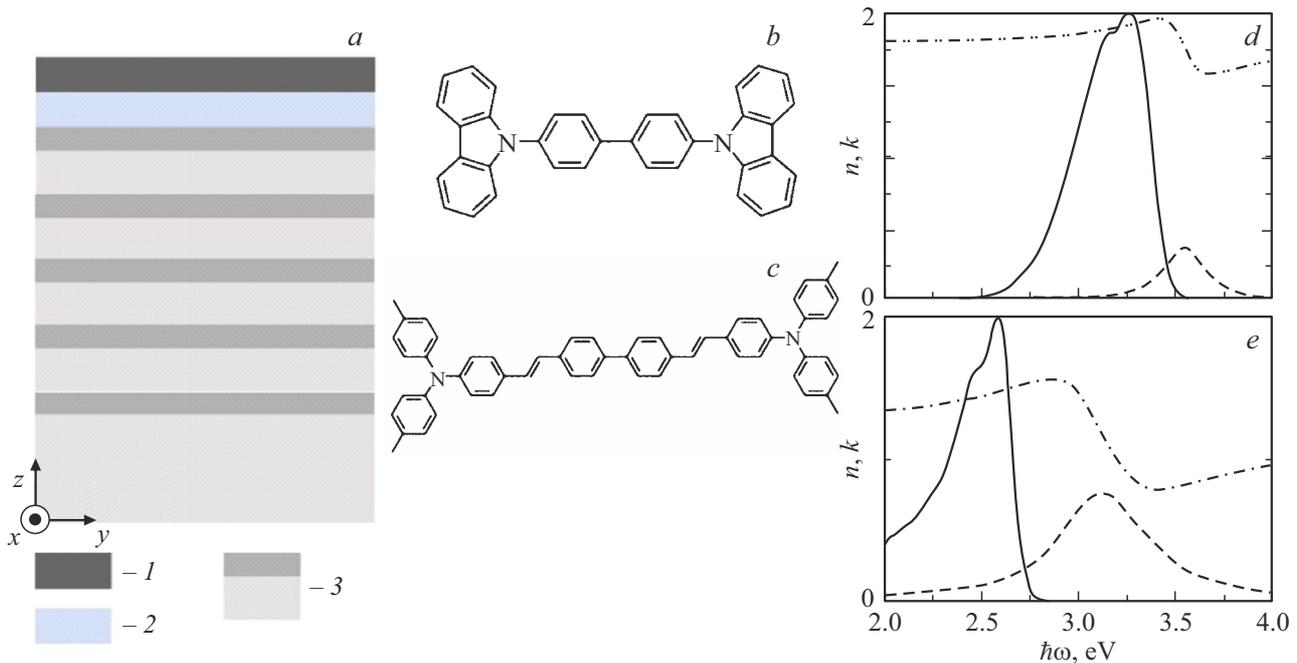


Рис. 1. (a) Дизайн металл-диэлектрической микрорезонаторной структуры с органическим светоизлучающим слоем: 1 — металлическое зеркало, 2 — слой органического материала, 3 — период распределенного брэгговского отражателя. Структура молекулы (b, c) и оптические свойства (d, e) органического материала CBP и DPAVBis.

металл-диэлектрических резонаторных структур с органическими светоизлучающими слоями CBP (4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl) и DPAVBis (4,4'-bis[4-(di-ptolylamino)styryl]biphenyl).

2. Разработка дизайна, изготовление образцов и методика измерений

Структуры с таммовским плазмоном были изготовлены с использованием нескольких подходов. На первом этапе с помощью магнетронного осаждения были изготовлены специально разработанные брэгговские отражатели на основе материалов $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. На подготовленные подложки последовательно наносились слои органического материала и металлов с помощью установки термического осаждения в вакууме (до 10^{-5} мбар) Kurt. J. Lesker Spectros, позволяющей осаждать материалы в виде тонких слоев. Нанесение органических материалов (CBP, DPAVBis) осуществлялось со скоростью 0.1 нм/с. Тонкий слой серебра осаждался со скоростью ~ 0.05 нм/с при температуре источника $\sim 962^\circ\text{C}$. Для контроля за толщинами осажденных органических слоев и измерения спектров фотолюминесценции материалов вне микрорезонатора, на подложке SiO_2 одновременно с процессом осаждения на брэгговское зеркало осаждались контрольные слои материалов (CBP, DPAVBis, серебро). Толщины осажденных контрольных слоев измерялись с помощью эллипсометра JA Woolam VASE. Изготовленные образцы исследовались с помощью эллипсометра, позволяющего измерять спектры

отражения с угловым разрешением (в диапазоне от 20 до 90°), а также были измерены спектры фотолюминесценции при комнатной температуре и 45 -градусном падении света (применялся спектрометр Jobin-Yvon Horiba Fluorolog FL3-22, использующий ксеноновую лампу 450 Вт с монохроматором в качестве источника света). Полученные спектры отражения аппроксимировались функцией Лоренца для определения спектрального положения особенностей (провалов в спектре).

Типичный дизайн металл-диэлектрического резонатора с органическим светоизлучающим слоем показан на рис. 1, a. Используемая в исследовании структура с таммовским плазмоном состоит из тонкого слоя металла, брэгговского отражателя и слоя органического материала, заключенного между ними. Создание дизайна металл-диэлектрического резонатора (определение требуемых толщин составляющих слоев) начинается с исследования оптических свойств органических материалов: спектра показателя преломления и спектра излучения. Молекулярная структура двух рассмотренных органических материалов CBP (4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl) и DPAVBis (4,4'-bis[4-(di-ptolylamino)styryl]biphenyl) представлена на рис. 1, b и c соответственно. На рис. 1, d, e показаны спектры излучения (сплошная кривая) и показателя преломления (штриховая — мнимая часть; штрихпунктирная — действительная часть) CBP и DPAVBis.

Исследуемые органические материалы обладают широкой полосой люминесценции (~ 420 нм в случае CBP и 330 нм в случае DPAVBis). Представленный пока-

Параметры, определяющие показатели преломления органических материалов

Материал	ϵ_b	$\hbar\omega_{\text{exc}}$, эВ	$\hbar\omega_{LT}$, эВ	$\hbar\omega_{\text{exc}}$, мэВ
СВР	3.9	3.5	0.026	150
DPAVBi	3.02	3.05	1.02	240

затель преломления материала является аппроксимацией экспериментально измеренных величин с помощью формулы для диэлектрической проницаемости

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b + \frac{\omega_{LT}}{\omega_{\text{exc}} - \omega - i\gamma_{\text{exc}}}, \quad (1)$$

где ϵ_b — фоновая диэлектрическая проницаемость, ω_{exc} — частота экситона, ω_{LT} — параметр продольно-поперечного расщепления, пропорциональный силе осциллятора, γ_{exc} — нерадикационное затухание. Используемые параметры показаны в таблице. В спектральной

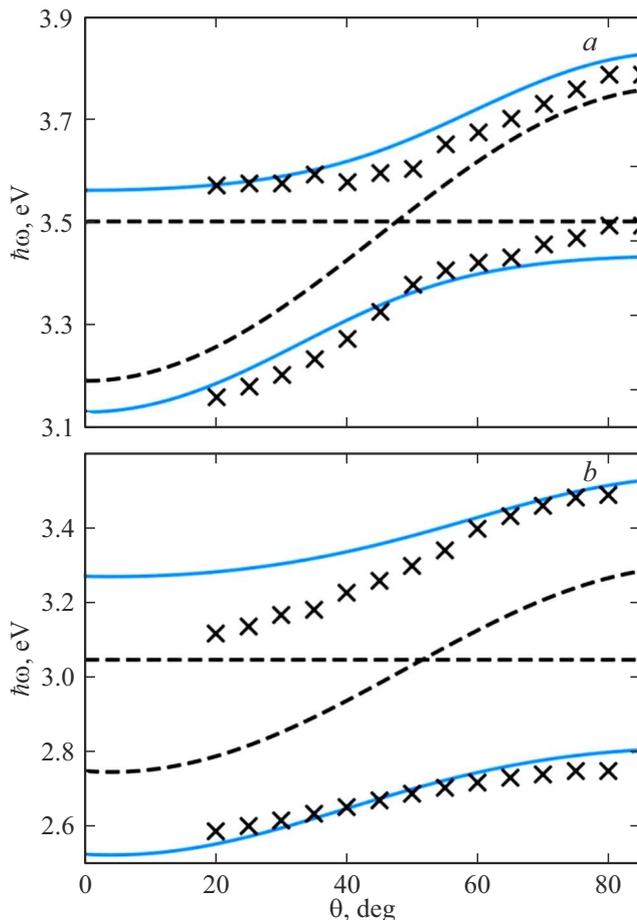


Рис. 2. Угловая дисперсия поляритонных мод для структур с СВР (а) и DPAVBi (б). Кресты — положения поляритонных мод, полученных в эксперименте; сплошные линии — дисперсии мод, полученные с помощью выражения (2). Пунктирные линии показывают энергию экситона в органическом материале и дисперсию моды таммовского плазмона.

зависимости для мнимой части показателя преломления СВР можно видеть пик, соответствующий экситонному резонансу с энергией 3.5 эВ. Мощный экситонный резонанс может эффективно взаимодействовать с модой микрорезонатора, приводя к расщеплению на две поляритонные моды (взаимодействие в режиме сильной связи). Для реализации режима сильной связи требуется, чтобы энергия экситона и оптической моды резонатора были близки.

Для формирования резонатора выбраны следующие толщины слоев брэгговского отражателя: в случае молекулы СВР SiO₂/Ta₂O₅ брэгговский отражатель состоит из пяти пар, с толщинами 66 нм (слой SiO₂) и 43 нм (слой Ta₂O₅), а в случае DPAVBi SiO₂/Ta₂O₅ брэгговский отражатель (5 пар слоев) имеет толщины слоев 75 нм (слой SiO₂) и 49 нм (слой Ta₂O₅). Толщина слоя СВР составляла 26 нм, толщина DPAVBi 40 нм. Для случаев обоих молекул в качестве верхнего металлического зеркала был выбран тонкий слой серебра с толщиной 50 нм. Вышеописанные параметры для структуры с СВР позволили добиться оптимального значения энергии моды при нормальном падении (3.19 эВ), для достижения режима сильной связи (см. рис. 2, а). При увеличении угла энергия моды увеличивается, и при значении угла ~ 47° становится равной энергии экситона. Аналогично, для случая структуры с DPAVBi при нормальном падении энергия моды составляет 2.75 эВ (отстройка от энергии экситона 300 мэВ) и достигает энергии экситона в DPAVBi при значении угла ~ 51° (см. рис. 2, б).

3. Результаты и обсуждение

Перейдем к теоретическим и экспериментальным результатам. В спектре отражения поляритонные моды выражены как провалы, угловая дисперсия которых имеет характер антипересечения. Были измерены спектры отражения с угловым разрешением от изготовленных структур, а результаты аппроксимированы контуром Лоренца. Для случая ТЕ-поляризации результаты аппроксимации (кресты) представлены на рис. 2 для структуры с СВР (а) и DPAVBi (б). Можно отчетливо наблюдать, что дисперсии и верхних поляритонных ветвей имеют характер антипересечения. Теоретически такое поведение можно описать через метод связанных осцилляторов

$$\omega_{UP,LP} = \frac{\omega_{\text{exc}} + \omega_{TP}}{2} - \frac{i(\gamma_{\text{exc}} + \gamma_{TP})}{2} \pm \frac{\Omega}{2}, \quad (2)$$

где ω_{TP} — частота моды металл-диэлектрического резонатора, γ_{TP} — ее нерадикационное затухание, Ω — энергия расщепления (энергия Раби). Используя вышеописанные параметры органических материалов и параметры, описывающие локализованную в структуре оптическую моду (ω_{TP} , γ_{TP}), были построены дисперсии поляритонных ветвей, поведение которых коррелирует с экспериментально измеренными точками.

В случае структуры с DPAVBi можно отметить расхождение между теорией и экспериментом для верхней

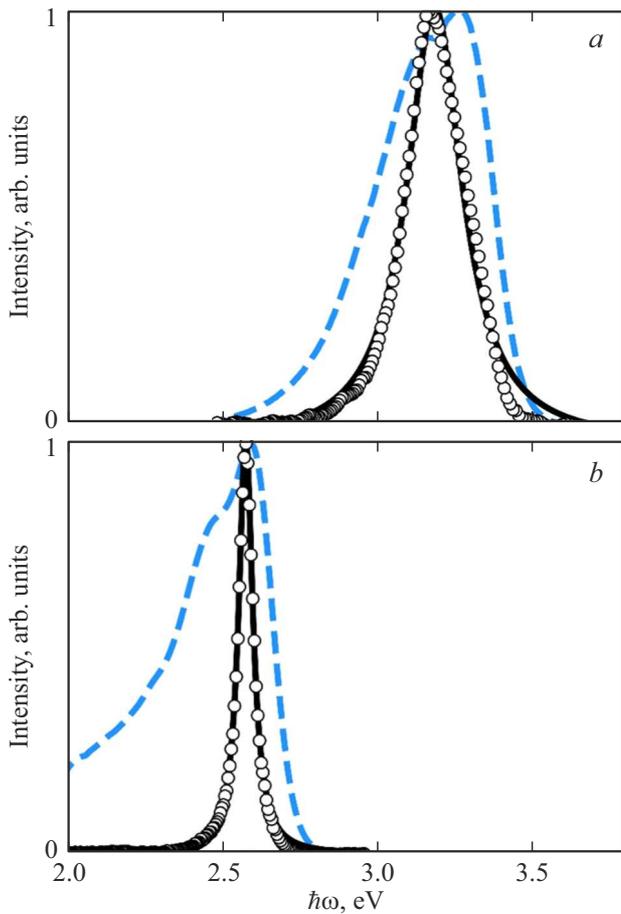


Рис. 3. Спектры люминесценции структур с CBP (a) и DPAVBi (b). Пунктирные линии показывают спектр материалов, излучающих в свободном пространстве. Кружки — результат измерения спектров фотолюминесценции от металл-диэлектрических структур, сплошная кривая — результат аппроксимации пиков люминесценции контуром Лоренца.

поляритонной моды при углах $< 60^\circ$. Это может быть объяснено тем, что метод связанных осцилляторов позволяет определить дисперсии поляритонных мод в первом приближении, а в случае металл-диэлектрической структуры нужно также учитывать уменьшение коэффициента отражения от металлического зеркала в этой спектральной области и близость краевого состояния брэгговского отражателя. Величина расщепления Раби в точке антипересечения для структуры с CBP составляет величину ~ 300 мэВ, а для структуры с DPAVBi величину ~ 676 мэВ. В тот момент, когда величина расщепления Раби становится сопоставимой ($\sim 20\%$) с величиной энергии экситона, принято выделять возникновение отдельного режима взаимодействия: режима ультрасильной связи [14].

Также были измерены спектры люминесценции изготовленных структур. Они представлены на рис. 3 для структур с CBP (a) и DPAVBi (b). Кружки показывают измеренный при нормальном падении спектр излучения

структур, а сплошная линия — результат аппроксимации спектра контуром Лоренца. Можно видеть, что структура излучения микрорезонатора значительно изменяется по сравнению с органическим материалом вне резонатора: спектральное положение пика сдвинуто в область, соответствующую нижней поляритонной ветви, а его ширина значительно уменьшена (210 мэВ для структуры с CBP, 55 мэВ для структуры с DPAVBi). Уменьшение ширины полосы излучения в 2 раза для структуры с CBP и практически в 6 раз для структуры с DPAVBi является типичным для режима сильной связи свойством [15]. При увеличении степени взаимодействия оптической моды с экситоном в органическом материале ширина полосы излучения из нижней поляритонной ветви уменьшается.

4. Заключение

В работе были продемонстрированы результаты исследования свойств металл-диэлектрических резонаторных структур с органическими светоизлучающими слоями CBP (4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl) и DPAVBi (4,4'-bis[4-(di-ptolylamino) styryl]biphenyl). Дисперсия поляритонных мод была исследована теоретически с использованием метода связанных осцилляторов и экспериментально путем измерения спектров отражения с угловым разрешением и дальнейшей аппроксимацией. Результаты моделирования качественно совпадают с экспериментом. Кроме того, были измерены спектры фотолюминесценции при нормальном падении изготовленных структур. Результаты показали, что увеличение степени взаимодействия свет-вещество проявляется в большем уменьшении полосы люминесценции.

Финансирование работы

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ, проект 0791-2020-0002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.S. Tame, K.R. McEnery, Ş.K. Özdemir, J. Lee, S.A. Maier, M.S. Kim. *Nature Phys.*, **9**, 329 (2013).
- [2] C. Symonds, G. Lheureux, J.P. Hugonin, J.J. Greffet, J. Laverdant, G. Brucoli, A. Lemaitre, P. Senellart, J. Bellessa. *Nano Lett.*, **13**, 3179 (2013).
- [3] M.A. Kaliteevski, A.A. Lazarenko, N.D. Il'inskaya, Yu.M. Zadiranov, M.E. Sasin, D. Zaitsev, V.A. Mazlin, P.N. Brunkov, S.I. Pavlov, A.Yu. Egorov. *Plasmonics*, **10**, 281 (2014).
- [4] A.R. Gubaydullin, C. Symonds, J. Bellessa, K.A. Ivanov, E.D. Kolykhalova, M.E. Sasin, A. Lemaitre, P. Senellart, G. Pozina, M.A. Kaliteevski. *Sci. Rep.*, **7**, 9014 (2017).

- [5] A. Salehi, X. Fu, D. Shin, F. So. *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1808803 (2019).
- [6] D. Luo, Q. Chen, B. Liu, Y. Qiu. *Polymers*, **11**, 384 (2019).
- [7] Q. Wei, N. Fei, A. Islam, T. Lei, L. Hong, R. Peng, X. Fan, L. Chen, P. Gao, Z. Ge. *Adv. Opt. Mater.*, **6**, 1800512 (2018).
- [8] H. Yersin, A.F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer. *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 2622 (2011).
- [9] F.B. Dias, J. Santos, D.R. Graves, P. Data, R.S. Nobuyasu, M.A. Fox, A.S. Batsanov, T. Palmeira, M.N. Berberan-Santos, M.R. Bryce, A.P. Monkman. *Adv. Sci.*, **3**, 1600080 (2016).
- [10] R.F. Ribeiro, L.A. Martínez-Martínez, M. Du, J. Campos-Gonzalez-Angulo, J. Yuen-Zhou. *Chem. Sci.*, **9**, 6325 (2018).
- [11] Y. Yu, S. Mallick, M. Wang, K. Börjesson. *Nature Commun.*, **12**, 3255 (2021).
- [12] L.A. Martínez-Martínez, E. Eizner, S. Kéna-Cohen, J. Yuen-Zhou. *J. Chem. Phys.*, **151**, 054106 (2019).
- [13] D. Polak, R. Jayaprakash, T.P. Lyons, L.Á. Martínez-Martínez, A. Leventis, K.J. Fallon, H. Coulthard, D.G. Bossanyi, K. Georgiou, H.A.J. Petty, J. Anthony, H. Bronstein, J. Yuen-Zhou, A.I. Tartakovskii, J. Clark, A.J. Musser. *Chem. Sci.*, **11**, 343 (2020).
- [14] A. Genco, A. Ridolfo, S. Savasta, S. Patané, G. Gigli, M. Mazzeo. *Adv. Opt. Mater.*, **6**, 1800364 (2018).
- [15] P. Schouwink, J.M. Lupton, H. von Berlepsch, L. Dähne, R.F. Mahrt. *Phys. Rev. B*, **66**, 081203(R) (2002).

Редактор Г.А. Оганесян

Analysis of luminescence decay dynamics in metal-dielectric photonic structures with organic layers

К.М. Морозов¹, А.В. Белоновский¹, М.А. Калитеевский²

¹ ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

² Alferov University,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Metal-dielectric photonic structures with organic materials 4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl and 4,4'-bis[4-(di-ptoly-lamino)styryl] biphenyl as light emitting layers were investigated. The formation of the polaritonic modes in the investigated structures was experimentally demonstrated and a correlation between theoretical and experimental dispersion was shown. Was shown, that increase in interaction between organic exciton and optical mode leads to a significant decrease in the lower polariton emission bandwidth.