

# Спектральные особенности люминесценции холестерического фотонного кристалла

П. В. Долганов<sup>1)</sup>

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 11 апреля 2017 г.

Измерены спектры пропускания и люминесценции холестерического фотонного кристалла, допированного органическим красителем. Рассчитана плотность фотонных состояний с использованием материальных параметров, полученных из сопоставления экспериментальных спектров пропускания с теоретическими. Трансформация спектров люминесценции по отношению к плотности фотонных состояний связана с различием структуры собственных мод фотонного кристалла вблизи коротковолновой и длинноволновой границ фотонной зоны и конечным значением параметра ориентационного порядка люминесцирующих молекул, “выталкиванием” фотонных состояний из квазизапрещенной фотонной зоны. Спектр люминесценции, рассчитанный с учетом хиральной структуры фотонного кристалла, согласуется с экспериментальным.

DOI: 10.7868/S0370274X17100071

**1.** Фотонные кристаллы в последние годы привлекают пристальное внимание исследователей в связи с необычными оптическими характеристиками и возможностью их широкого практического применения. В фотонных кристаллах период изменения диэлектрической проницаемости сопоставим с длиной волны света, что приводит к образованию фотонных зон и селективному отражению света [1, 2]. Особое место среди фотонных кристаллов занимают жидкокристаллические, в которых абсолютная величина диэлектрической проницаемости постоянна, происходит периодическое изменение ориентации эллипсоида диэлектрической проницаемости [3]. Это приводит не только к отражению света в спектральной области фотонных запрещенных зон, но и к целому ряду других эффектов, таких как вращение плоскости поляризации света с особенностями, связанными с фотонной зоной, зависимость оптических эффектов от поляризации света [3–6]. Широкие экспериментальные и теоретические исследования холестерических фотонных кристаллов начались более полувека назад, когда даже словосочетание “фотонный кристалл” фактически не использовалось в научной литературе. Были детально исследованы зависимость спектральных характеристик от температуры, локальной анизотропии показателя преломления, влияние электрического и магнитного полей на холестерическую структуру [4, 7–10]. Получены аналитические решения уравнений Максвелла, описыва-

ющие оптические свойства холестерической структуры [4].

Новый этап в исследованиях жидкокристаллических фотонных кристаллов в последнее десятилетие связан с общим интересом к фотонным структурам в физике и в технических приложениях, с использованием концепций запрещенных фотонных зон, плотности фотонных состояний [11–27]. Особое внимание в этих исследованиях уделено изучению люминесценции [11, 12, 15–17, 20–22, 27], что связано, в частности, с возможностью использования холестерических жидких кристаллов для создания лазеров с перестраиваемой длиной волны излучения в широком спектральном диапазоне [13, 28–30]. Для этих целей, а также для детального понимания связи структур фотонных кристаллов с их оптическими и спектральными характеристиками, необходимо проведение фундаментальных исследований фотонных кристаллов на основе новых подходов к описанию их оптических свойств.

**2.** В настоящей работе на совершенных образцах проведены измерения спектров пропускания и люминесценции холестерического жидкого кристалла. Интенсивность люминесценции минимальна внутри квазизапрещенной фотонной зоны и имеет максимумы вблизи ее границ. Спектральное положение максимумов люминесценции совпадает с максимумами рассчитанной плотности фотонных состояний. Относительные интенсивности максимумов плотности фотонных состояний и люминесценции существенно отличаются, что связано с анизотропией излучения

<sup>1)</sup>e-mail: pauldol@issp.ac.ru

люминесцирующих молекул красителя, приводящей к перераспределению интенсивности люминесценции между различными модами холестерического фотонного кристалла.

Измерения спектров пропускания и люминесценции проводили на холестерическом фотонном кристалле на основе жидкого кристалла ВИХ-16 (Вильнюсский университет) и люминесцирующего красителя DCM, Synthron Chemicals ( $\sim 0.5\%$ ). Жидкий кристалл находился внутри стеклянных ячеек (Instec) с зазором  $L \approx 5$  мкм. На две внутренние поверхности ячеек нанесено ориентирующее покрытие, приводящее к планарной ориентации длинных осей молекул. Ось холестерика перпендикулярна плоскости ячейки. Измерения выполняли с использованием поляризационного микроскопа Altami. Контроль качества образцов проводили в поляризованном свете с помощью видеокамеры и по спектрам пропускания. Люминесценция возбуждалась лазерным диодом с длиной волны излучения 455 нм.

3. На рис.1 показан спектр пропускания холестерического фотонного кристалла для света собственной круговой поляризации, нормированный на спектр лампы  $I/I_0$  (сплошная кривая). Спектр состоит из интенсивной длинноволновой полосы, связанной с селективным отражением света в области фотонной запрещенной зоны и коротковолновой широкой полосы поглощения красителя. Наличие дополнительных минимумов и максимумов в спектре вблизи полосы селективного отражения свидетельствует о высоком качестве структуры [4, 31]. В используемой жидкокristаллической смеси спектральное положение полосы селективного отражения зависит от температуры. Измерения проведены при температурах, когда спектр селективного отражения находится в области полосы люминесценции красителя (520–750 нм).

Спектр пропускания фотонного кристалла определяется квадратом модуля комплексного коэффициента пропускания  $I/I_0 = |t(\omega)|^2$ . Для холестерического фотонного кристалла  $t(\omega)$  получено в аналитическом виде [4]:

$$T(\omega) = \frac{\tau\beta e^{i\tau L/2}}{\tau\beta \cos \beta L + i(\beta^2 + (\tau^2/4) - \kappa^2) \sin \beta L}, \quad (1)$$

где  $\beta = \kappa \sqrt{1 + (\tau/2\kappa)^2 - [(\tau/\kappa)^2 + \delta^2]^{1/2}}$ ,  $\kappa = \omega n/c$ ,  $n = \sqrt{\varepsilon}$ ,  $\delta = (n_1^2 - n_2^2)/(n_1^2 + n_2^2)$ ,  $\tau = 2n\omega_0/c$ ,  $\omega = 2\pi c/\lambda$ ,  $\varepsilon = (n_1^2 + n_2^2)/2$ ,  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно направлению локального директора. Варьируемыми параметрами были положение центра дифракционной полосы  $\lambda_0$ ,  $\delta$  и  $n$ . Расчетный

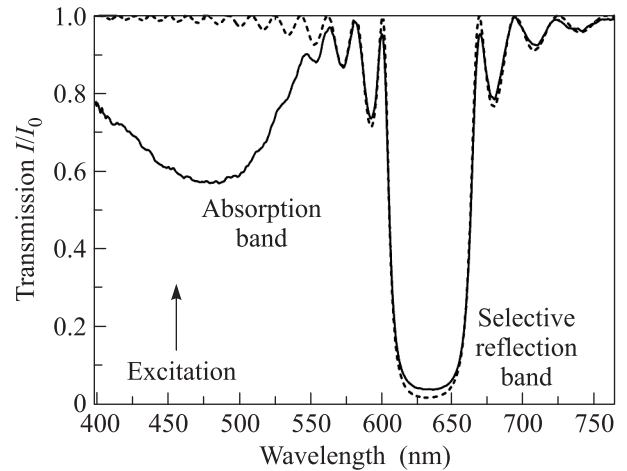


Рис. 1. Спектр пропускания холестерического образца, допированного красителем (сплошная кривая). Спектр измерен в свете с левой круговой поляризацией. Пропускание нормировано на спектр лампы  $I_0$ . В спектре присутствует полоса в длинноволновой области, связанная с фотонной зоной холестерика (селективное отражение) и полоса в коротковолновой области, связанная с поглощением красителя (DCM). Минимумы и максимумы спектра вблизи фотонной зоны связаны с конечной толщиной образца. Их наличие в спектре указывает на высокое совершенство структуры. Пунктирная кривая – теоретический спектр пропускания, рассчитанный согласно (1) без учета полосы поглощения. Параметры модели:  $\lambda_0 = 633.95$  нм,  $\delta = 0.0703$ ,  $n = 1.5782$ ,  $L = 4.96$  мкм.  $T = 17.9^\circ\text{C}$ . Длина волны возбуждения люминесценции (455 нм) показана вертикальной стрелкой

спектр (пунктирная кривая на рис. 1) хорошо описывает экспериментальный. Некоторое различие в интенсивности в центре дифракционной полосы может быть связано с отражениями от внешних поверхностей оптической кюветы.

На рис. 2а приведен спектр люминесценции  $I_L$  холестерического фотонного кристалла для собственной круговой поляризации (сплошная кривая) и соответствующий ему спектр пропускания (штрихпунктирная кривая). Спектр люминесценции кристалла нормирован на спектр люминесценции изотропной жидкости. Максимумы и минимумы спектра связаны с особенностями плотности состояний  $\rho(\omega)$  фотонного кристалла. Определенные из спектра пропускания параметры фотонного кристалла позволяют рассчитать плотность фотонных состояний  $\rho(\omega) = dk/d\omega$  [32]:

$$\rho = \frac{1}{L} \frac{Y'X - X'Y}{X^2 + Y^2}, \quad (2)$$

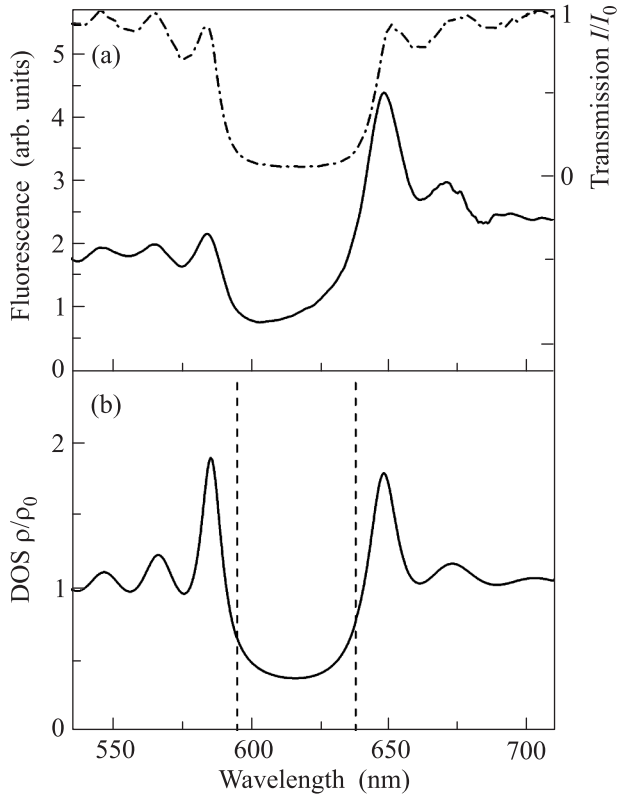


Рис. 2. (а) – Экспериментальный спектр люминесценции (сплошная кривая) образца, спектр пропускания которого показан штрихпунктирной линией. Спектр люминесценции холестерика измерен в свете с левой круговой поляризацией и нормирован на спектр люминесценции DCM в изотропной жидкости. (б) – Нормированная плотность фотонных состояний холестерика, рассчитанная с использованием параметров, определенных из спектра пропускания. Вертикальными пунктирными прямыми показаны границы фотонной запрещенной зоны. Параметры расчета:  $\lambda_0 = 616.8$  нм,  $\delta = 0.0698$ ,  $n = 1.5782$ ,  $L = 4.8$  мкм.  $T = 19.9$  °С

где  $X$ ,  $Y$  – действительная и мнимая части комплексного коэффициента пропускания  $t(\omega) = X + iY$  холестерического фотонного кристалла.

На рис. 2б показана рассчитанная плотность фотонных состояний, нормированная на плотность состояний  $\rho_0 = n/c$  при отсутствии фотонной запрещенной зоны. Границы фотонной запрещенной зоны  $\lambda_{1,2} = \lambda_0(1 \pm \delta)^{1/2}$  изображены вертикальными линиями. В бесконечно толстом образце в области фотонной запрещенной зоны фотонные состояния отсутствуют. В образце конечных размеров фотонная запрещенная зона трансформируется в квазизапрещенную, в которой  $\rho(\omega)$  уменьшена, однако сохраняет конечную величину. Фотонные состояния “вытолкнуты” из зоны и образуют максимумы, самые интен-

сивные из которых локализованы вблизи границ зоны. Спектральное положение особенностей спектра люминесценции для собственной круговой поляризации (см. рис. 2а) коррелирует с плотностью фотонных состояний (см. рис. 2б) в согласии с “золотым правилом” Ферми [11]:

$$I_L = \frac{3\rho\langle|d|^2\rangle}{\rho_0}. \quad (3)$$

Вероятность излучения фотонных мод  $\langle|d|^2\rangle$  зависит от анизотропии излучения люминесцирующих молекул и может существенно отличаться в различных участках спектра. В нашем случае относительная интенсивность люминесценции у длинноволнового края фотонной зоны намного превосходит интенсивность коротковолнового максимума (см. рис. 2а), в то время как главные максимумы плотности фотонных состояний близки по значению (см. рис. 2б).

Спектральная зависимость  $d(\omega)$  получена с учетом ориентационного упорядочения молекул красителя [11]:

$$\langle|d|^2\rangle = \frac{2}{3} \frac{f^2 - 1/2}{f^2 + 1} S + 1/3, \quad (4)$$

где  $f$  – эллиптичность собственной моды дифрагирующей круговой поляризации,

$$f = \frac{1 - \delta - (\beta/\kappa)^2 - (\tau/2\kappa)^2}{\beta\tau/\kappa^2}. \quad (5)$$

Среднее значение квадрата дипольного момента перехода (4) для собственной круговой поляризации зависит от ориентационного параметра порядка  $S$ . При  $S = 0$ , т.е. в изотропной фазе,  $\langle|d_{\text{iso}}|^2\rangle = 1/3$ .

Спектральная зависимость интенсивности люминесценции рассчитана по формулам (3)–(5) при значениях параметров, полученных из спектров пропускания, для различных значений ориентационного параметра порядка  $S$ . Наилучшее согласие с экспериментальным спектром получено при  $S \approx 0.43$  (пунктирная кривая на рис. 3). Качественное объяснение перераспределения интенсивности спектра люминесценции по сравнению с плотностью состояний, состоит в следующем. В бесконечном образце собственные моды у границ фотонной зоны – круговые, с периодом, совпадающим с периодом холестерической спирали. Электрический вектор мод параллелен директору у длинноволновой границы и перпендикулярен ему для мод у коротковолновой границы. Поскольку у молекул типа DCM дипольный момент перехода близок к длинной оси молекулы, ориентация дипольного момента перехода в молекуле близка к на-

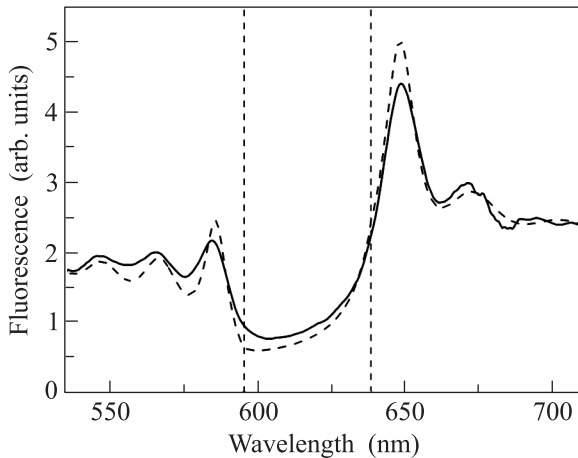


Рис. 3. Экспериментальный спектр люминесценции (сплошная кривая) и расчетный спектр (пунктирная кривая). Расчет выполнен для параметра  $S = 0.43$ . Относительная интенсивность двух максимумов люминесценции вблизи границ фотонной зоны отличается от интенсивности соответствующих максимумов плотности состояний. Разница связана с ориентационным упорядочением дипольных моментов перехода молекул красителя

правлению электрического вектора собственной моды у длинноволновой границы зоны и перпендикулярна ему у коротковолновой границы. С этим связана большая интенсивность люминесценции у длинноволновой границы зоны и малая – у коротковолновой границы. Приведенное объяснение остается справедливым для понимания причины перераспределения интенсивности у главных максимумов люминесценции для использованных в работе образцов конечных размеров.

4. Таким образом, в работе выполнены измерения поляризованных спектров люминесценции совершенных образцов холестерического фотонного кристалла. У длинноволновой границы фотонной зоны интенсивность люминесценции существенно увеличена по сравнению с плотностью фотонных состояний и уменьшена у коротковолновой границы. Уменьшение интенсивности люминесценции в области квази-запрещенной фотонной зоны связано с уменьшением плотности фотонных состояний и, соответственно, с уменьшением вероятности излучательных переходов возбужденных молекул в основное состояние. На основе теории, учитывающей ориентационное упорядочение молекул красителя и поляризационные свойства собственных световых мод рассчитан спектр люминесценции, который согласуется с экспериментальным.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ в рамках научного проекта # 17-02-00246.

1. S. G. Johnson and J. Joannopoulos, *Photonic Crystals: The Road from Theory to Practice*, Kluwer, Boston (2002).
2. *Photonic Crystals: Physics, Fabrication and Applications*, ed. by K. Inoue and K. Ohtaka, Springer, Berlin (2004).
3. С. Чандрасекар, *Жидкие кристаллы*, Мир, М. (1980).
4. В. А. Беляков, В. Е. Дмитриенко, В. П. Орлов, *УФН* **127**, 221 (1979).
5. H. Takezoe, Y. Ouchi, M. Hara, A. Fukuda, and E. Kuze, *Jap. J. Appl. Phys.* **22**, 1080 (1983).
6. M. A. Christou, N. C. Papanicolaou, and A. C. Polycarpou, *Phys. Rev. E* **85**, 031702 (2012).
7. R. B. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 281 (1969).
8. D. W. Berreman and T. J. Scheffer, *Phys. Rev. A* **5**, 1397 (1972).
9. J. S. Patel and R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1538 (1987).
10. W. D. St. John, W. J. Fritz, Z. J. Lu, and D.-K. Yang, *Phys. Rev. E* **51**, 1191 (1995).
11. J. Schmidtke and W. Stille, *Eur. Phys. J. E* **31**, 179 (2003).
12. K. L. Woon, M. O'Neill, G. J. Richards, M. P. Aldred, and S. M. Kelly, *Phys. Rev. E* **71**, 041706 (2005).
13. L. M. Blinov, *Pis'ma v ZhETF* **90**, 184 (2009).
14. A. H. Gevorgyan and A. N. Kocharian, *Opt. Commun.* **285**, 2854 (2012).
15. L. Penninck, J. Beeckman, P. De Visschere, and K. Neyts, *Phys. Rev. E* **85**, 041702 (2012).
16. A. Bobrovsky, K. Mochalov, V. Oleinikov, A. Sukhanova, A. Prudnikau, M. Artemyev, V. Shibaev, and I. Nabiev, *Adv. Mater.* **24**, 6216 (2012).
17. Б. А. Уманский, Л. М. Блинов, С. П. Палто, *Квантовая электроника* **43**, 1078 (2013).
18. P. V. Dolganov, G. S. Ksyonz, V. E. Dmitrienko, and V. K. Dolganov, *Phys. Rev. E* **87**, 032506 (2013).
19. Th. K. Mavrogordatos, S. M. Morris, S. M. Wood, H. J. Coles, and T. D. Wilkinson, *Phys. Rev. E* **87**, 062504 (2013).
20. Z. Wang, C. Yang, W. Li, L. Chen, W. Wang, and Z. Cai, *Appl. Phys. B* **115**, 483 (2013).
21. L.-J. Chen, J.-D. Lin, S.-Y. Huang, T.-S. Mo, and C.-R. Lee, *Adv. Opt. Mater.* **1**, 637 (2013).
22. Y. Iwai, H. Kouno, Y. Uchida, and N. Nishiyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **613**, 163 (2015).
23. P. V. Dolganov, *Phys. Rev. E* **91**, 042509 (2015).
24. P. V. Dolganov, S. O. Gordeev, V. K. Dolganov, and A. Yu. Bobrovsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **633**, 14 (2016).

25. M. Middha, R. Kumar, and K. K. Raina, *Liq. Cryst.* **43**, 1002 (2016).
26. A. H. Gevorgyan, M. Z. Harutyunyan, G. K. Matinyan, K. B. Oganessian, Yu. V. Rostovtsev, G. Kurizki, and M. O. Scully, *Laser Phys. Lett.* **13**, 046002 (2016).
27. J. Etxebarria, J. Ortega, and C. L. Folcia, *Liq. Cryst.*, accepted for publication (2017).  
DOI: 10.1080/02678292.2017.1302010
28. И. П. Ильчишин, Е. А. Тихонов, В. Г. Тищенко, М. Т. Шпак, *Письма в ЖЭТФ* **32**, 27 (1980).
29. V. I. Kopp, B. Fan, H. K. M. Vithana, and A. Z. Genack, *Opt. Lett.* **23**, 1707 (1998).
30. P. Palffy-Muhoray, W. Cao, M. Moreira, B. Taheri, and A. Munoz, *Phil. Trans. R. Soc. A* **364**, 2747 (2006).
31. П. В. Долганов, С. О. Гордеев, В. К. Долганов, *ЖЭТФ* **145**, 1010 (2014).
32. J. M. Bendickson, J. M. Dowling, and M. Scalora, *Phys. Rev. E* **53**, 4107 (1996).