

ISSN 0002–354X (print)

ФИЗИКА
PHYSICS

УДК 535.14

Поступило в редакцию 19.10.2016

Received 19.10.2016

Д. В. Гузатов¹, академик С. В. Гапоненко²¹*Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно, Республика Беларусь*²*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМОННОГО УСИЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СВЕТОДИОДНЫХ СИСТЕМ**

В работе показана возможность многократного увеличения эффективности электролюминесценции и ускорения модуляции светодиодных источников с помощью плазмонных эффектов. Использована модель, которая учитывает собственный квантовый выход полупроводника, изменение вероятностей излучательных и безызлучательных квантовых переходов вблизи металлических наночастиц, вклад рассеяния излучения в изменение взаимодействия излучения с веществом вблизи металлических наночастиц.

Ключевые слова: наноплазмоника, светодиод, электролюминесценция, металлические наночастицы.

D. V. Guzатов¹, Academician S. V. Gaponenko²¹*Ya. Kupala Grodno State University, Grodno, Republic of Belarus*²*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***APPLICATION OF PLASMONIC LUMINESCENCE ENHANCEMENT
FOR IMPROVEMENT OF LED SYSTEMS**

Multiple enhancement of electroluminescence efficacy and acceleration of modulation of LED light sources are shown to be possible using plasmonic effects. The model is used which accounts for an intrinsic quantum yield of a semiconductor, the modification of probabilities of radiative and non-radiative quantum transitions near metal nanoparticles, and the radiation scattering contribution to the modification of light-matter interactions near metal nanoparticles.

Keywords: nanoplasmonics, light-emitting diodes, electroluminescence, metal nanoparticles.

Введение. Плазмонное усиление люминесценции с помощью металлических наночастиц является активной областью экспериментальных и теоретических исследований, поскольку оно имеет перспективные применения в аналитической спектроскопии, в дисплейных и светоизлучающих устройствах (светодиодах). Оно реализовано для атомов, молекул и нанокристаллов (квантовых точек). Как известно, в металлической наночастице могут возбуждаться плазмонные колебания [1; 2]. В этом случае, как правило, вблизи наночастицы усиливается локальное электрическое поле и увеличивается вероятность излучательных переходов атома (молекулы, нанокристалла), что приводит к возрастанию интенсивности фотолюминесценции.

Особенно актуальным в настоящее время является применение плазмонного усиления люминесценции полупроводниковых наноструктур для увеличения эффективности светодиодных систем. Здесь могут быть выделены три основных направления: усиление фотолюминесценции [3], усиление электролюминесценции [4; 5] и ускорение модуляции светодиодов, имеющее важное прикладное значение для увеличения скорости передачи данных в «Li-Fi» линиях связи [6].

Для описания взаимодействий нанокристалла с наночастицей требуется разработка относительно простых теоретических моделей таких взаимодействий, которые хорошо подтверждаются

экспериментально. Для эффекта плазмонного усиления фотолюминесценции подходящая теоретическая модель найдена [3; 7], а для описания эффектов плазмонного усиления электролюминесценции и ускорения модуляции подобных моделей пока нет. Поэтому, цель настоящей работы – предложить адекватную теоретическую модель для описания плазмонных эффектов в светодиодных системах, учитывающую изменение фото- и электролюминесценции, а также определить возможные пределы повышения функциональных характеристик светодиодов с помощью металлических наночастиц.

Теория. Эффект плазмонного усиления электролюминесценции заключается в сильном увеличении интенсивности люминесценции нанокристалла, имеющего малый квантовый выход, при помещении рядом с ним металлической наночастицы [4; 5]. Для описания плазмонного усиления электролюминесценции воспользуемся моделью, позволяющей рассчитать модификацию скоростей спонтанного распада атомов и молекул вблизи металлических наночастиц.

Как известно, спонтанный распад атома (молекулы) вблизи наночастицы может быть охарактеризован вероятностями излучательных и безызлучательных переходов [8]. Вероятность излучательных переходов, или радиационная скорость спонтанного распада γ_r описывает излучаемый атомом (молекулой) свет. Вероятность безызлучательных переходов, или нерадиационная скорость спонтанного распада γ_{nr} обусловлена джоулевыми потерями в наночастице, когда часть излучения атома (молекулы) поглощается наночастицей. Эффективность излучения света атомом (молекулой) вблизи наночастицы может быть рассчитана с помощью квантового выхода – отношения радиационной скорости распада к полной скорости распада γ , которая является суммой радиационной и нерадиационной скоростей: $\gamma = \gamma_r + \gamma_{nr}$.

В том случае, если в качестве источника света рассматривается нанокристалл, можно использовать описанный выше формализм скоростей распада. Однако эту модель необходимо дополнить, чтобы учесть внутренние потери в нанокристалле, которые учитываются с помощью нерадиационной скорости γ_{int} . Эта скорость предполагается *не зависящей* от присутствия наночастицы. Полные потери светодиодной системы, состоящей из нанокристалла и металлической наночастицы, являются суммой внутренних потерь в нанокристалле и джоулевых потерь в наночастице, а нерадиационная скорость нанокристалла вблизи наночастицы будет являться суммой нерадиационных скоростей γ_{int} и γ_{nr} . Таким образом, выражение для квантового выхода Q нанокристалла вблизи металлической наночастицы имеет вид

$$Q = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{int}}.$$

Отметим, что при удалении нанокристалла от наночастицы выполняется: $\gamma_r \rightarrow \gamma_0$, $\gamma \rightarrow \gamma_0$, $\gamma_{nr} \rightarrow 0$, где γ_0 – вероятность излучательных переходов в источнике (нанокристалле) при отсутствии наночастицы.

Фактор усиления электролюминесценции E нанокристалла вблизи металлической наночастицы может быть рассчитан как отношение интенсивностей излучения нанокристалла вблизи наночастицы и в ее отсутствие и полностью задается изменением квантового выхода в присутствии наночастицы:

$$E = \frac{Q}{Q_0} = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{int}} \frac{\gamma_0 + \gamma_{int}}{\gamma_0} = \frac{\gamma_r}{\gamma_0} \left[1 + Q_0 \left(\frac{\gamma_r + \gamma_{nr}}{\gamma_0} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

где Q_0 – квантовый выход нанокристалла в отсутствие наночастицы. Так как Q_0 полагается известным, нерадиационную скорость γ_{int} удобно задавать в параметрическом виде $\gamma_{int} = \gamma_0(1 / Q_0 - 1)$. В этом случае в (1) остается лишь Q_0 и отношения γ_r / γ_0 и γ / γ_0 , для которых, например, в случае сферических наночастиц, предложены методы расчета [8].

Эффект плазмонного ускорения модуляции светодиодной системы заключается в возрастании вероятности переходов в нанокристалле вблизи металлической наночастицы, что позволяет увеличить скорость модуляции данных в сети «Li-Fi» (беспроводная оптическая связь с использованием системы освещения помещений), и, как следствие, увеличить скорость их передачи. При

этом особенно важно подобрать такие условия, при которых увеличение скорости модуляции не приведет к снижению яркости источников освещения из-за снижения квантового выхода.

Фактор плазмонного ускорения модуляции светодиодов A может быть рассчитан как отношение суммы вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в нанокристалле вблизи металлической наночастицы к соответствующей сумме вероятностей в нанокристалле при отсутствии наночастицы:

$$A = \frac{\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{\text{int}}}{\gamma_0 + \gamma_{\text{int}}} = 1 + Q_0 \left(\frac{\gamma_r + \gamma_{nr}}{\gamma_0} - 1 \right). \quad (2)$$

Заметим, что основной вклад в фактор ускорения модуляции (2) дают γ_r / γ_0 и γ_{nr} / γ_0 , поэтому в дальнейшем основное внимание при анализе фактора A будет уделено модификации вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в нанокристалле вблизи металлической наночастицы.

Результаты и их обсуждение. Для детального анализа эффектов плазмонного усиления электролюминесценции и плазмонного ускорения модуляции был рассмотрен дипольный источник (нанокристалл) вблизи серебряной сферической наночастицы. При вычислении входящих в (1) и (2) радиационной и нерадикационной скоростей использовались общие выражения из [8], полученные с помощью теории Ми и учитывающие вклад рассеянных компонент, что важно для частиц с размером больше 20 нм [3]. Использовались данные зависимости диэлектрической проницаемости серебра от длины волны λ из [9]. Дипольный момент источника ориентирован перпендикулярно к поверхности наночастицы.

На рис. 1 показаны зависимости отношения Q / Q_0 от длины волны и от расстояния Δr от нанокристалла до поверхности наночастицы, а также от длины волны λ . Как следует из рис. 1, a , отношение Q / Q_0 (т. е. фактор усиления электролюминесценции E) на заданной длине волны $\lambda = 450$ нм, соответствующей типичной длине волны коммерческих светодиодов синего света, и при заданном диаметре серебряной наночастицы может быть больше единицы, а на оптимальном расстоянии от нанокристалла до наночастицы достигать нескольких единиц. При этом очень важно, что даже на достаточно большом удалении источника от наночастицы усиление также имеет место, если квантовый выход Q_0 достаточно мал. Изначальная малость квантового выхода и возрастание люминесценции нанокристалла вблизи металлической наночастицы соответствуют экспериментальным условиям, в которых наблюдалось плазмонное усиление электролюми-

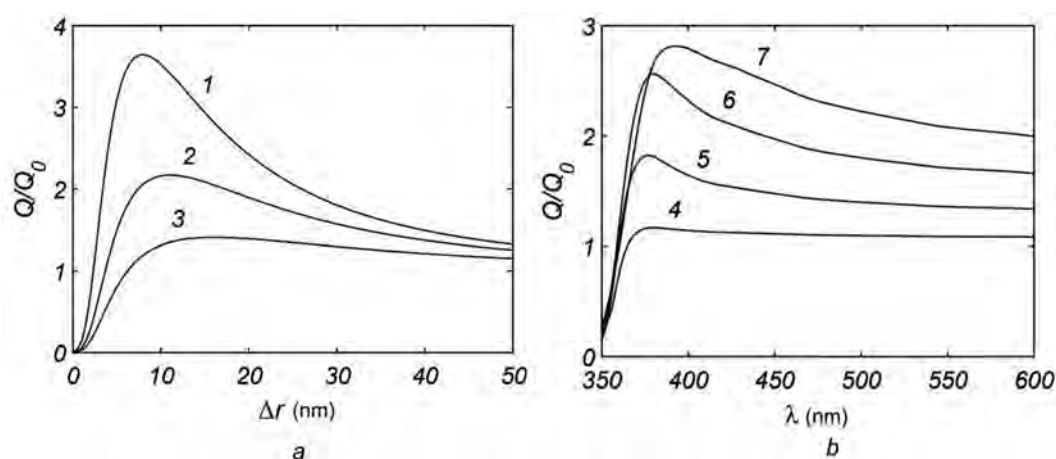


Рис. 1. Отношение Q / Q_0 , рассчитанное для квантового излучателя в воздухе в присутствии серебряной наночастицы: a – как функция расстояния до поверхности наночастицы Δr ; диаметр 50 нм, длина волны $\lambda = 450$ нм, $Q_0 = 0,10$ (1), $Q_0 = 0,25$ (2) и $Q_0 = 0,50$ (3), b – как функция длины волны λ , диаметр 20 нм (4), 40 нм (5), 60 нм (6) и 80 нм (7), $Q_0 = 0,25$, $\Delta r = 25$ нм

Fig. 1. Q / Q_0 values for a quantum emitter in air in presence of a silver nanoparticle: a – versus distance to nanoparticle surface Δr ; diameter is 50 nm, wavelength $\lambda = 450$ nm, $Q_0 = 0,10$ (1), $Q_0 = 0,25$ (2) and $Q_0 = 0,50$ (3); b – versus wavelength λ , diameter is 20 nm (4), 40 nm (5), 60 nm (6), 80 nm (7), $Q_0 = 0,25$, $\Delta r = 25$ nm

несценции [4; 5]. При этом, как следует из рис. 1, *b*, увеличение размера наночастицы может дополнительно привести к увеличению Q/Q_0 . Это связано с тем, что максимум спектра экстинкции приближается к длине волны светодиода, что обуславливает более высокие значения скорости излучательных переходов. Этот результат указывает на важность корректного учета конечного размера наночастицы в теории.

На рис. 2 показана зависимость нормированных вероятностей излучательных и безызлучательных переходов γ_r/γ_0 и γ_{nr}/γ_0 для случая нанокристалла, расположенного в диэлектрической среде вблизи серебряной сферической частицы, от длины волны в вакууме λ . Коэффициент преломления диэлектрической среды выбран равным 1,50, что соответствует типичным полимерам.

Как следует из данного рисунка, вблизи серебряных наночастиц наблюдается увеличение вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в нанокристалле. При этом это увеличение носит *резонансный* характер от длины волны, т. е. имеет вид пиков для соответствующей зависимости. Подчеркнем, что данное увеличение имеет чисто *плазмонный* характер, так как не зависит от собственного квантового выхода излучателя Q_0 .

Важно отметить (рис. 2, *a*), что увеличение вероятности излучательных переходов в нанокристалле вблизи серебряных наночастиц имеет место в области $\lambda > 380$ нм. В частности, для наночастицы диаметром 50 нм выполняется $\gamma_r/\gamma_0 \approx 26$ на длине волны 450 нм – длине волны коммерческих светодиодов. В то же время, как следует из рис. 2, *b*, возрастание безызлучательных переходов имеет место в более коротковолновой области и для частицы диаметром 50 нм имеется увеличение $\gamma_{nr}/\gamma_0 \approx 4$ на длине волны 450 нм. Таким образом, для нанокристалла, излучающего на длине волны 450 нм и расположенного в полимере вблизи серебряной наночастицы диаметром 50 нм, можно создать условия значительного увеличения вероятности излучательных переходов при относительно небольшом увеличении вероятности безызлучательных переходов. Это позволяет использовать такие светодиодные системы для увеличения эффективности «Li-Fi» сетей без потери эффективности источников света, как системы освещения.

Следует отметить, что важно также учитывать расстояние от нанокристалла до поверхности наночастицы, поскольку на малых расстояниях вероятность безызлучательных переходов будет превосходить вероятность излучательных переходов (т. е. будет происходить тушение люминесценции), а на больших расстояниях выполняется $\gamma_{nr} \rightarrow 0$ и $\gamma_r \rightarrow \gamma_0$ и усиления не возникнет. Кроме того, не менее важно учитывать квантовый выход нанокристалла Q_0 , поскольку его малое значение

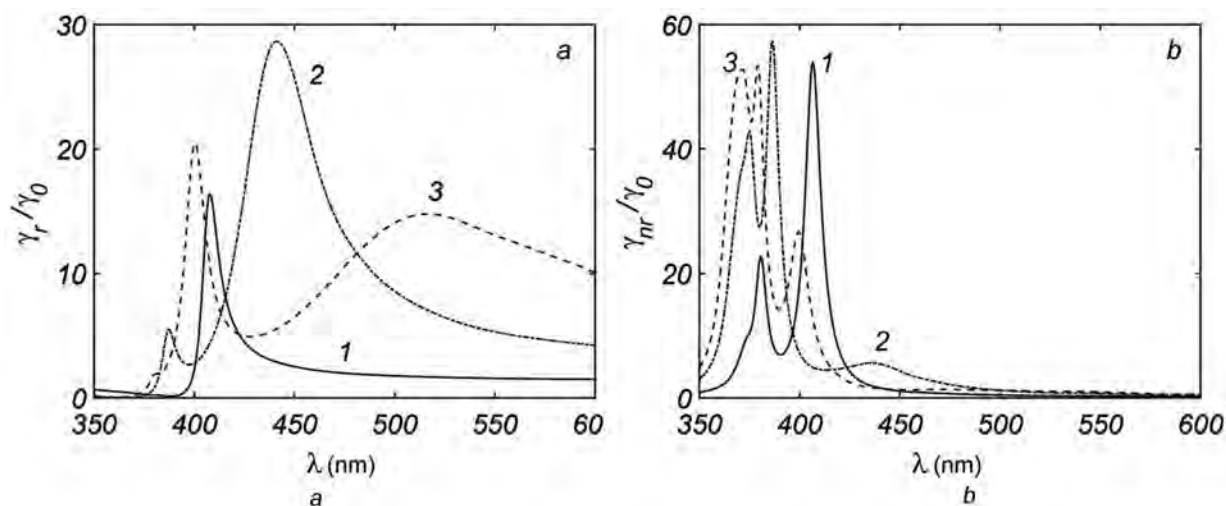


Рис. 2. Нормированные вероятности излучательных (*a*) и безызлучательных (*b*) переходов квантового излучателя в диэлектрической среде с показателем преломления 1,50 как функция длины волны в вакууме λ вблизи серебряной наночастицы диаметром 20 нм (1), 50 нм (2) и 80 нм (3), расстояние от излучателя до поверхности наночастицы $\Delta r = 15$ нм

Fig. 2. Normalized probabilities of (*a*) radiative and (*b*) non-radiative transition for a quantum emitter in a dielectric medium with refractive index 1.50 versus wavelength in vacuum λ near a silver nanoparticle with diameter 20 nm (1), and 80 nm (3), distance from an emitter to nanoparticle surface is $\Delta r = 15$ nm

(т. е. высокая начальная скорость безызлучательных переходов) может заметно снизить эффект плазмонного ускорения модуляции (2).

Отметим также, что использование вытянутых (несферических) металлических наночастиц позволяет использовать морфологические резонансы, возбуждаемые в таких наночастицах, для еще большего увеличения вероятности излучательных переходов, по сравнению с вероятностью безызлучательных переходов [10; 11].

Заметим еще, что наши расчеты показывают аналогичное рис. 2, *a* сильное возрастание интенсивности фотолюминесценции нанокристалла вблизи серебряной сферической наночастицы, расположенной в полимере. Эти расчеты являются предметом отдельной публикации, поэтому здесь не обсуждаются.

Заключение. В настоящей работе предложена теоретическая модель, описывающая плазмонное усиление электролюминесценции вблизи металлической наночастицы, учитывающая собственный квантовый выход излучателя, изменение вероятностей излучательных и безызлучательных переходов, конечный размер наночастицы. Модель согласуется с имеющимися экспериментальными данными и предсказывает многократное повышение эффективности светодиодов при использовании металлических наночастиц, что будет способствовать постановке новых экспериментов. Показано, что плазмонные эффекты могут существенно повысить скорость модуляции светодиодных источников без потери энергетической эффективности, что важно для развития систем беспроводной оптической связи с использованием светодиодного освещения («Li-Fi»). Для достижения максимального положительного эффекта от применения металлических наночастиц в светодиодах необходимо обеспечить максимальное ускорение излучательных переходов без существенного роста безызлучательных переходов, для чего целесообразно приближать максимум спектра экстинкции наночастиц к спектру светодиода, увеличивая размер наночастиц либо используя диэлектрические среды с высоким показателем преломления.

Полученные результаты могут найти практическое применение при разработке эффективных источников освещения, а также увеличения скорости передачи данных в оптических системах связи «Li-Fi».

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф16Т/А-010).

Acknowledgement. The work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Agreement no. Ф16Т/А-010).

Список использованных источников

1. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – Москва: Физматлит, 2009. – 480 с.
2. Gaponenko, S. V. Introduction to Nanophotonics / S. V. Gaponenko. – Cambridge, Cambridge University Press, 2010. – 465 p.
3. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: theory, modeling, and experiment / D. V. Guzatov [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116 (19). – P. 10723–10733. doi: 10.1021/jp301598w.
4. Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diode / A. Fujiki [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96 (4). – P. 043307-1–043307-3. doi:10.1063/1.3271773.
5. Enhanced optical output power of green light-emitting diodes by surface plasmon of gold nanoparticles / C. Y. Cho [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98 (5). – P. 051106-1–051106-3. doi:10.1063/1.3552968.
6. Dimitrov, S. Principles of LED Light Communications: Towards Networked Li-Fi / S. Dimitrov, H. Haas. – Cambridge, 2015.
7. Гапоненко, С. В. Усиление люминесценции молекулы вблизи сферической металлической наночастицы / С. В. Гапоненко, Д. В. Гузатов // Докл. НАН Беларуси. – 2012. – Т. 56, № 3. – С. 57–62.
8. Klimov, V. V. Electric and magnetic dipole transitions of an atom in the presence of spherical dielectric interface / V. V. Klimov, V. S. Letokhov // *Laser Phys.* – 2005. – Vol. 15 (1). – P. 61–73.
9. Johnson, P. B. Optical constants of the noble metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // *Phys. Rev. B*. – 1972. – Vol. 6, N 12. – P. 4370–4379. doi:10.1103/physrevb.6.4370.
10. Single-molecule spontaneous emission in the vicinity of an individual gold nanorod / G. Lu [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – Vol. 115, N 32. – P. 15822–15832. doi: 10.1021/jp203317d.
11. Probing distance dependent plasmon enhanced near-infrared fluorescence using polyelectrolyte multilayers as dielectric spacers / N. Gandra [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53, N 3. – P. 866–870. doi: 10.1002/anie.201308516.

References

1. Klimov V. V. *Nanoplasmonics*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 480 p. (in Russian)
2. Gaponenko S. V. *Introduction to Nanophotonics*. Cambridge, Cambridge University Press, 2010. 465 p.
3. Guzatov D. V., Vaschenko S. V., Stankevich V. V., Lunevich A. Yu., Glukhov Yu. F., Gaponenko S. V. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: theory, modeling, and experiment. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, no. 19, pp. 10723–10733. doi: 10.1021/jp301598w.
4. Fujiki A., Uemura T., Zettsu N., Akai-Kasaya M., Saito A., Kuwahara Y. Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diode. *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 96, no. 4, pp. 043307-1–043307-3. doi:10.1063/1.3271773.
5. Cho C. Y., Lee S. J., Song J. H., Hong S. H., Lee S. M., Cho Y. H., Park S. J. Enhanced optical output power of green light-emitting diodes by surface plasmon of gold nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98, no. 5, pp. 051106-1–051106-3. doi:10.1063/1.3552968.
6. Dimitrov S., Haas H. *Principles of LED Light Communications: Towards Networked Li-Fi*. Cambridge, Cambridge University Press, 2015. 207 p.
7. Gaponenko S. V., Guzatov D. V. Enhancement of molecular luminescence near a metal spherical nanoparticle. *Doklady Natsional'noi Akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2012. vol. 56, no. 3, pp. 57–62. (in Russian)
8. Klimov V. V., Letokhov V. S. Electric and magnetic dipole transitions of an atom in the presence of spherical dielectric interface. *Laser Physics*, 2005, vol. 15, no. 1, pp. 61–73.
9. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 1972, vol. 6, no. 12, p. 4370–4379. doi:10.1103/physrevb.6.4370.
10. Lu G., Zhang T., Li W., Hiu L., Liu J., Gong Q. Single-molecule spontaneous emission in the vicinity of an individual gold nanorod. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, no. 32, pp. 15822–15832. doi: 10.1021/jp203317d.
11. Gandra N., Portz C., Tian L., Tang R., Xu R., Achilefu S., Singamaneni S. Probing distance dependent plasmon enhanced near infrared fluorescence using polyelectrolyte multilayers as dielectric spacers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol. 53, no. 3, pp. 866–870. doi: 10.1002/anie.201308516.

Информация об авторах

Гузатов Дмитрий Викторович – канд. физ.-мат. наук, доцент, докторант, Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 220023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: guzatov@mail.ru.

Гапоненко Сергей Васильевич – академик, д-р физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник, Институт физики им. Б. И. Степанова (пр. Скорины, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by.

Для цитирования

Гузатов, Д. В. Использование плазмонного усиления люминесценции для улучшения характеристик светодиодных систем / Д. В. Гузатов, С. В. Гапоненко // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 37–42.

Information about the author

Guzatov Dmitriy Viktorovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, doctoral student, Ya. Kupala Grodno State University (22, Ozheshko Str., 220023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: guzatov@mail.ru.

Gaponenko Sergey Vasil'evich – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Chief researcher, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by.

For citation

Guzatov D. V., Gaponenko S. V. Application of plasmonic luminescence enhancement for improvement of LED systems. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 37–42. (in Russian)