

---

## SAMENVATTING

---

Spontane emissie is een essentieel proces in generatie van licht uit vele verschillende energiebronnen zoals hitte, elektriciteit of chemische interactie. Derhalve is het de oorzaak van het grootste deel van het licht rond ons. Dit proces brengt straling van fotonen in overgangen tussen hoogenergie en laagenergie toestanden van elementaire lichtbronnen (zoals atomen, moleculen of quantum dots) met zich mee. Aangezien de spontane emissie essentieel is voor diverse dagelijkse toepassingen, zoals lichtgevende dioden, lasers, TV schermen, het oogsten van energie in zonnecellen, is het duidelijk dat de controle over dit fenomeen van groot belang is.

De emissie eigenschappen van de elementaire lichtbronnen worden beïnvloed door hun omgeving: de emissie vervalsnelheid (inverse levensduur) van de lichtbronnen wordt bepaald door de lokale optische toestandsdichtheid (LDOS). Er werd voorspeld in 1987 dat fotonische kristallen de LDOS radicaal kunnen wijzigen en daardoor de emissie vervalsnelheden en verspreiding van licht controleren. *Fotonische kristallen* zijn periodieke structuren die uit twee materialen met verschillende brekingsindexen bestaan. Deze periodieke variatie op lengteschalen vergelijkbaar met de golflengte van licht leidt tot interferentie van lichtgolven en tot optische Bragg diffractie. Derhalve zijn de specifieke frequenties belemmerd om zich langs bepaalde richtingen te verspreiden, analoog aan Bragg diffractie van röntgenstralen in atoomkristallen. Dergelijke verboden frequentiebereiken worden *stopgaps* genoemd. Hoe groter het brekingscontrast in de kristallen, hoe erger wordt licht beïnvloed. De situatie wanneer het licht zich in geen richting kan verspreiden, wordt een *fotonische bandkloof* genoemd. Spontane emissie is volledig geremd voor frequenties binnen zo een bandkloof en, omgekeerd, sterk verhoogd voor frequen-

ties buiten de bandkloof. Daarom vormen fotonische kristallen een ultiem gereedschap om licht te manipuleren, welke van extreem belang is voor wetenschappers en ingenieurs.

De recente vooruitgang in nanotechnologie heeft in capaciteit geresulteerd om halfgeleiderstructuren met afmetingen van een paar nanometers te maken. Wegens de kleine grootte, kunnen elektron-gat paren (excitonen) in deze halfgeleider nanodeeltjes worden opgesloten. Dit leidt tot discrete energieniveaus van de excitonen. De nanodeeltjes, die excitons in sferische of cirkelruimten beperken, staan als *quantum dots* bekend. De discrete energieniveaus resulteren in zeer nauwe emissiespectra. De emissiefrequenties kunnen worden afgestemd door de grootte van de nanodeeltjes te variëren: hoe kleiner de grootte, hoe hoger de emissiefrequentie. Deze eigenschappen maken de halfgeleider nanodeeltjes veel belovende elementaire lichtbronnen voor vele nieuwe experimenten en toepassingen.

Dit proefschrift beschrijft tijd- en hoekopgeloste experimenten, waarin de effecten van driedimensionale (3D) fotonische kristallen op de spontane emissie van lichtbronnen (quantum dots en kleurstofmoleculen) worden bestudeerd. In Hoofdstuk 2 wordt een overzicht van de theoretische grondbeginselen van de interactie tussen licht en materie gegeven. We bespreken de factoren die het proces van spontane emissie teweegbrengen en beschouwen in detail de tijdsevolutie van de aangeslagen toestand van de lichtbron die met het gekwantiseerde vacuümveld wisselwerkt. De relatie tussen de snelheid van spontane emissie en de LDOS wordt afgeleid. Het verspreiden van licht in fotonische kristallen wordt onderzocht. Door het voorbeeld van een 1D fotonisch kristal verklaren we de oorsprong van de stopgap. Met behulp van de fotonische dispersierelaties, illustreren we de belangrijke eigenschappen van 3D fotonische kristallen. De door theorie voorspelde sterke veranderingen van de LDOS en vervalsnelheden in 3D fotonische kristallen worden tenslotte besproken.

In Hoofdstuk 3 worden de noodzakelijke gereedschappen om spontane emissie te controleren besproken. Daar bediscussiëren we experimenteel gerealiseerde periodieke structuren met een fotonische bandkloof, de eisen aan hun kristalsymmetrie en dielektrisch contrast voor het openen van de bandkloof evenals de methodes om dergelijke periodieke structuren op grote schaal te vervaardigen. We bespreken optische testen noodzakelijk voor het bestuderen van de interactie van licht met echte fotonische kristallen. Deze testen omvatten metingen van hoekopgeloste spectra van gereflecteerd en doorgelaten licht evenals emissie uit interne lichtbronnen. We beschouwen de rol van onvermijdelijke structurele wanorde in propagatie van licht in echte fotonische kristallen. De fotonische kristallen die in onze emissie experimenten worden gebruikt, worden beschreven, name-

lijk polystyreenopalen en titania inverse opalen. Tot slot bespreken we de lichtbronnen die als interne fluorescente sondes in fotonische kristallen kunnen worden gebruikt.

Hoofdstuk 4 beschrijft de hoekopgeloste metingen van emissie spectra van laserkleurstoffen en quantum dots in opalen en inverse opalen. We nemen duidelijke richtingsafhankelijkheden van de emissie spectra waar: de bereiken van hoeken van sterk verminderde emissie grenzen aan deze met verbeterde emissie. Het blijkt dat de emissie uit ingebedde lichtbronnen zowel door de periodiciteit als door de structurele imperfecties van de kristallen wordt beïnvloed: de fotonen worden verstrooid door kristalroostervlakken (Bragg diffractie) en eveneens verspreid door onvermijdelijke structurele wanorde. We verklaren kwantitatief de gemeten richtingsafhankelijke emissie met hulp van een model dat transport van diffuus licht en de fotonische bandstructuur verenigt.

In Hoofdstuk 5 tonen we een experimenteel bewijs van de sterk gewijzigde emissie vervalsnelheden van een ensemble van CdSe quantum dots in de titania inverse opalen. Door de roosterparameter van de fotonische kristallen te variëren, bereiken we zowel vertraging als verhoging van de emissie vervalsnelheden. De complexe vervalcurven worden met succes geanalyseerd met een ononderbroken distributie van vervalsnelheden. De resulterende meestfrequente vervalsnelheid varieert met een factor 3, terwijl de breedte van de distributie een zesvoudige wijziging vertoont. Deze grote wijziging van de distributiebreedte in fotonische kristallen met verschillende roosterparameters wordt geïdentificeerd met variaties van de radiatieve vervalsnelheden van quantum dots bij diverse posities in de eenheidscel en met verschillend georiënteerde overgangsdipolen. Deze interpretatie wordt vergeleken met berekeningen van de LDOS in de inverse opalen. Het verschil tussen de laagste en de hoogste gemiddelde emissie vervalsnelheid is zelfs een factor 8, overeenkomstig met de verandering van de totale uitgezonden intensiteit. Door de optische frequentie te variëren binnen het emissiespectrum van de quantum dots, merken we op dat de veranderingen van de vervalsnelheid met de roosterparameter groter zijn bij hogere emissiefrequenties.

In Hoofdstuk 6 bespreken we de LDOS in de titania inverse opalen. Met de vlakke-golf benadering hebben we de LDOS in vele posities in de eenheidscel voor verschillende dipooloriëntaties berekend. We vinden dat de LDOS in de inverse opalen sterk afhangt van de roosterparameter evenals van de positie en oriëntatie van de overgangsdipolen. We hebben voorwaarden geïdentificeerd waar de LDOS sterk wordt onderdrukt, sterk verhoogt, en waar de scherpe pieken (van Hove singulariteiten) verschijnen. Voor een theoretische verklaring van de experimentele waarnemingen, welke in Hoofdstuk 5 wor-

den beschreven, hebben we berekeningen van de LDOS in verscheidene posities in interne oppervlakken gemaakt. Bij de frequenties dichtbij de laagste stopgap, wordt de afhankelijkheid van de LDOS van de roosterparameter bewaard bij alle onderzochte posities en dipooloriëntaties. Dit feit komt overeen met de experimentele waarnemingen.

Een tijdopgeloste studie van spontane emissie van kleurstofmoleculen (Rhodamine 6G) in opaal fotonische kristallen wordt gepresenteerd in Hoofdstuk 7. Daar, hebben we de fluorescente levensduren gemeten van de kleurstof door zowel optische frequentie als de roosterparameter van polystyreenopalen te variëren. De waargenomen fluorescente levensduren zijn bijna frequentieonafhankelijk binnen het kleurstofemissie spectrum. Dit wordt toegeschreven aan het brede homogene spectrum van de kleurstof. Nochtans, worden de levensduren gewijzigd als de roosterparameter van de opalen wordt veranderd: we observeren 16 % verhoging en 10 % vertraging van de spontane emissie. De waarnemingen worden verklaard door de LDOS, welke in de opalen varieert in bandbreedtes vergelijkbaar met het homogene spectrum van de kleurstof. De veranderingen van de spontane emissie in de polystyreenopalen zijn aanzienlijk kleiner dan de gevolgen die in de titania inverse opalen worden gemeten. Dit feit is verwant aan veel zwakkere veranderingen van de LDOS in de opalen in vergelijking met de inverse opalen.