

Структурные, фотонно-кристаллические и люминесцентные свойства композита опал-эрбий

© Г.Н. Алиев, В.Г. Голубев, А.А. Дукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев,
А.Б. Певцов, Л.М. Сорокин, Дж. Хатчисон*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Отдел материаловедения Оксфордского университета,
OXI 3PH, Оксфорд, Великобритания

E-mail: dookin@gvg.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 31 января 2002 г.)

С использованием методики химического жидкофазного осаждения (chemical bath deposition technique) в поры синтетического опала введены соединения эрбия: оксид и силикаты. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что синтезированные вещества преимущественно осаждаются тонким однородным слоем на внутренней поверхности пор. Из исследований спектров пропускания показано, что полученный композит опал-эрбий сохраняет фотонно-кристаллические свойства (photonic band gap properties) исходной упорядоченной матрицы опала. Ионы Er^{3+} в составе композита люминесцируют на нескольких длинах волн в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах (550, 860, 980, 1240 и 1530 nm) при температуре 80 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 02-02-16502а), Минпромнауки („Физика твердотельных наноструктур“) и гранта NATO (PST.CLG.978079).

Согласно золотому правилу Ферми, полная вероятность спонтанного излучательного перехода в атоме за единицу времени пропорциональна плотности фотонных состояний на частоте перехода (см., например, [1]). Модификация плотности мод по сравнению с их равномерным распределением в свободном пространстве позволяет осуществлять контроль (подавление или усиление) спонтанного излучения [2,3]. В прозрачных для света периодических (с периодом порядка длины волны) диэлектрических средах, названных фотонными кристаллами, брэгговская дифракция приводит к возникновению фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) [3,4], а именно спектральной области, в которой плотность фотонных мод равна нулю. На краях ФЗЗ дисперсия фотонов сильно отличается от стандартной линейной зависимости. Благодаря этому плотность фотонных состояний в этой области существенно возрастает. Это приводит к увеличению вероятности излучательных переходов и усилению спонтанной эмиссии ансамбля излучающих центров, помещенных внутрь фотонного кристалла [5–7].

В качестве трехмерных фотонных кристаллов, пригодных для исследования влияния ФЗЗ на спонтанную эмиссию, могут быть использованы синтетические опалы. Синтетические опалы имеют структуру гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки, которую образуют плотно упакованные сферы аморфного SiO_2 ($\alpha\text{-SiO}_2$) [8–12]. Диаметр монодисперсных сфер может быть выбран в диапазоне 100–1000 nm, что позволяет задавать положение ФЗЗ в широком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного. В опалах имеется система октаэдрических и тетраэдрических пор, которые при точечном контакте между сферами занимают до 26% от его полного объема. Поры

соединены каналами и образуют регулярную подрешетку, доступную для заполнения другими веществами, например, материалами, эффективно излучающими свет.

В настоящей работе в качестве вводимого в матрицу опала излучающего центра выбран трехвалентный ион Er^{3+} . Эрбий-содержащие материалы нашли широкое применение в телекоммуникационных системах и оптоэлектронике [13]. Длина волны излучения $1.54 \mu\text{m}$ основного перехода иона Er^{3+} совпадает со стандартной длиной волны в системах оптической телекоммуникации, определяемой окном прозрачности кварцевых волноводов. Ион Er^{3+} может эффективно излучать также на других дискретных длинах волн в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра, определяемых энергетической структурой его возбужденных состояний [13]. Важно, что оптические переходы происходят во внутренней $4f^{11}$ оболочке иона Er^{3+} , экранированной внешними электронными оболочками, и поэтому спектральные ширины соответствующих им линий излучения уже по сравнению с шириной ФЗЗ в опале. Таким образом, создание композита на основе опала, содержащего Er, позволит исследовать спонтанную эмиссию ионов Er^{3+} (ее подавление или усиление) в зависимости от энергетического положения линии излучения эрбия относительно спектра собственных электромагнитных состояний в фотонном кристалле [14]. В дальнейшем такой композит будем называть „композит опал-эрбий“. Для создания композита необходимо решить ряд принципиальных задач. Во-первых, Er-содержащее вещество должно быть введено в поры опала таким образом, чтобы сохранить периодичность модуляции диэлектрической проницаемости и не нарушить фотонные свойства опала. Во-вторых, ион Er^{3+} , находящийся в композите,

должен эффективно люминесцировать на нескольких длинах волн в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Для этого он должен быть введен в матрицу опала в составе вещества, в котором максимально низка вероятность безызлучательной релаксации возбужденных состояний иона. В третьих, параметры композита (размер шаров, диэлектрическая проницаемость вещества, заполняющего поры, и т.д.) должны быть подобраны такими, чтобы обеспечить возможность спектрального перекрытия ФЗЗ композита и линии люминесценции Er^{3+} . Решению связанных с этим задач и посвящена настоящая работа.

Отметим, что для практического применения важно иметь возможность управлять спонтанной эмиссией ионов Er^{3+} , перестраивая в реальном масштабе времени спектральное положение и ширину ФЗЗ по отношению к положению излучательных линий ионов. Это можно сделать, вводя в оставшийся незаполненным объем пор композита опал-эрбий вещества, например, жидкие кристаллы [15,16] или диоксид ванадия [17], изменяющие свою диэлектрическую проницаемость при приложении внешних воздействий, например, при приложении температуры или электрического поля.

1. Эксперимент

В качестве исходных матриц были использованы синтетические опалы с полидоменной структурой. Размер одного домена с высокой степенью упорядоченности сфер $a\text{-SiO}_2$ составлял 30–100 μm . Экспериментальные образцы представляли собой пластинки с линейными размерами $5 \times 5 \times 0.1 \text{ mm}$, вырезанные параллельно плоскости (111) опала. Диаметр сфер SiO_2 был равен $230 \pm 5 \text{ nm}$. Размер взаимосвязанных октаэдрических и тетраэдрических пор составлял порядка 90 и 45 nm соответственно. Первоначально поры опала заполнялись нитратом эрбия, который вводился из водного раствора при комнатной температуре. Затем за счет термического (500°C , 1 час) разложения нитрата эрбия [18] в порах образовывался оксид эрбия (Er_2O_3). Объемная доля заполнения пор опала определялась гравиметрически и составила примерно 11% от полного объема пор.

Вследствие использования водного раствора образовавшийся Er_2O_3 содержал большое количество гидроксильных групп, которые являются эффективными тушителями фотолюминесценции (ФЛ) эрбия [13]. Для уменьшения концентрации гидроксильных групп и увеличения интенсивности ФЛ полученные образцы отжигались на воздухе при температуре 850°C в течение 1 часа.

Микроструктура синтезированного композита изучалась с использованием электронного микроскопа JEM4000EXII с встроенной EDX-приставкой, снабженной $\text{Si}(\text{Li})$ -детектором с ультратонким окном. Исследования проводились в режиме дифракционного контраста и высокого разрешения. Элементный анализ проводился с пробы размером $\sim 3 \text{ nm}$. Методика подготовки образцов

для электронно-микроструктурного анализа, примененная ранее для композитов опал-Si и опал-Pt-Si, подробно описана в работе [19].

С целью выявления фотонно-кристаллических свойств композита были исследованы спектры пропускания в видимом диапазоне. Измерения проводились при температуре жидкого азота на автоматизированном спектрометре, собранном на базе монохроматора МДР-3. Регистрация спектров осуществлялась фотоэлектронным умножителем (500–800 nm) и фотодиодом InGaAs (800–1700 nm) в режиме синхронного детектирования. Для уменьшения влияния полидоменной структуры образца на форму спектров пропускания [20], измерения проводились в коллимированных пучках.

Для изучения излучающих свойств композита опал-эрбий при температуре 80 K исследованы спектры ФЛ в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. ФЛ ионов Er^{3+} возбуждалась Ar^+ -лазером на длине волны 488 nm (в окрестности перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ в оболочке $4f^{11}$ ионов Er^{3+}). Луч лазера фокусировался на образце в пятно диаметром 0.5 mm. Плотность мощности излучения не превышала 5 W/cm^2 .

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показан участок композита, на котором хорошо видна его упорядоченная „кристаллическая“ структура с плотной упаковкой сфер $a\text{-SiO}_2$ в плоскости (110). Круги темного контраста на изображении — проекции сфер $a\text{-SiO}_2$, светлые пятна, разделяющие сферы — поры. На представленном изображении одна из пор, полностью заполненная Er_2O_3 и имеющая темный контраст, указана стрелкой. Как видно из рисунка, число таких пор невелико, что согласуется с приведенной степенью заполнения. Как будет показано на приведенных ниже

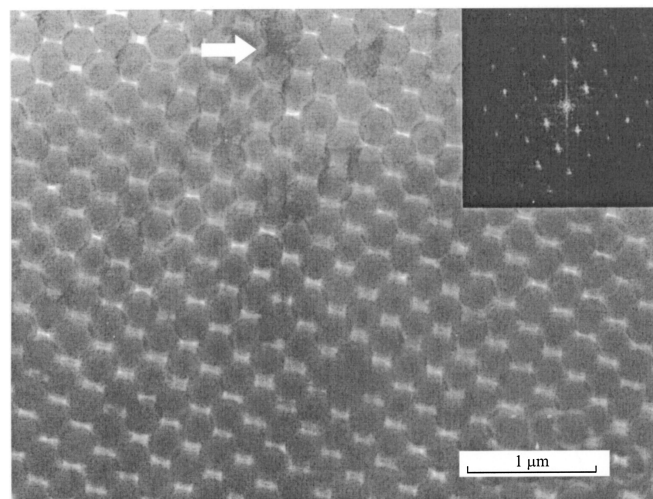


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение композита опал-эрбий. Стрелка указывает на пору, полностью заполненную Er_2O_3 . На вставке — Фурье-образ данного изображения.

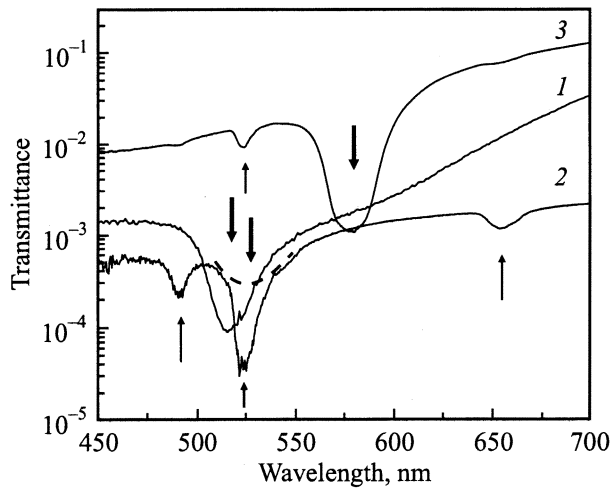


Рис. 2. Спектры пропускания исходного опала (1), композита опал-эрбий (2) и композита опал-эрбий, в котором поры полностью заполнены глицерином (3). Направленные вниз стрелки показывают положение брэгговского минимума пропускания, соответствующего фотонной запрещенной зоне. Направленные вверх стрелки указывают на линии поглощения ионов Er^{3+} , соответствующие переходам ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (490 nm), ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (524 nm) и ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ (655 nm).

изображения высокого разрешения, в большинстве пор Er_2O_3 осаждается в виде очень тонкого (~ 3 nm) слоя на поверхности сфер $\alpha\text{-SiO}_2$, который не виден на рис. 1 из-за недостаточного увеличения.

На вставке рис. 1 представлена картина, полученная двумерным Фурье-преобразованием рассматриваемого изображения. Регулярная сетка точек („квазиотражений“) на вставке свидетельствует о существовании дальнего порядка решетки композита, на котором заметным образом не сказывается ни заполнение пор наполнителем, ни наличие дефектов решетки композита (смещение сфер, „точечные“ дефекты), ни дисперсия размера силикатных сфер. Симметрия расположения „квазиотражений“ коррелирует с симметрией расположения силикатных сфер на рис. 1, которая соответствует плоскости (110) гранецентрированной кубической решетки.

На рис. 2 приведены экспериментальные спектры пропускания при нормальном падении света на плоскость (111) для чистого опала, композита опал-эрбий и композита опал-эрбий-глицерин. Кривая 1 — спектр пропускания исходного незаполненного опала. Широкий провал в области с минимумом при 516 nm возникает в результате брэгговской дифракции света на ГЦК решетке опала и обусловлен наличием ФЗЗ. Спектральное положение минимума пропускания при нормальном падении света определяется соотношением $\lambda_m = 2d_{(111)}\sqrt{\langle \epsilon \rangle}$, где $d_{(111)}$ — межплоскостное расстояние в ГЦК решетке композита в направлении [111], которое связано с диаметром (D) сфер $\alpha\text{-SiO}_2$ соотношением $d_{(111)} = \sqrt{2/3}D$, $\langle \epsilon \rangle$ — среднее значение диэлектрической проницаемости

композита, $\langle \epsilon \rangle = \sum_i \epsilon_i f_i$, где ϵ_i и f_i — соответственно, диэлектрическая проницаемость и объемная доля i -компоненты композита [21,22]. В незаполненном опале $\langle \epsilon \rangle = \epsilon_{\text{air}} \cdot 0.26 + \epsilon_{\text{SiO}_2} \cdot 0.74$.

Кривая 2 — спектр пропускания композита опал-эрбий. В спектре появляются три линии поглощения: 490, 524 и 655 nm (отмечены стелками, направленными вверх), которые идентифицированы как линии поглощения Er^{3+} , соответствующие следующим переходам в оболочке $4f^{11}$ иона Er^{3+} : ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ и ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ [23]. Факт наблюдения данных линий является независимым свидетельством вхождения Er в состав композита. Благодаря тому, что поры частично заполнены эрбий-содержащим веществом, значение $\langle \epsilon \rangle$ увеличивается по сравнению с незаполненным опалом, вследствие чего положение брэгговского минимума пропускания сдвигается приблизительно в область 525 nm. Сильная линия поглощения эрбия на длине волны 524 nm в спектре 2 маскирует брэгговскую линию поглощения (показана штриховой линией).

Для того чтобы показать брэгговскую линию поглощения в спектре пропускания отдельно, оставшийся свободным объем пор (89% от общего объема пор) был заполнен глицерином. За счет изменения $\langle \epsilon \rangle$ при заполнении глицерином положение брэгговской линии пропускания сдвинулось в область 580 nm (спектр 3). При этом линия поглощения эрбия 524 nm наблюдается в виде отдельной полосы.

Отметим, что в области длин волн вне брэгговской линии поглощения коэффициент пропускания композита опал-эрбий уменьшается по сравнению с исходным опалом. В то же время коэффициент пропускания композита опал-эрбий, заполненного глицерином, выше, чем незаполненного опала. Проходящий свет испытывает брэгговскую дифракцию на ГЦК решетке композита. Часть падающего света диффузно рассеивается на различных дефектах решетки: вакансиях, дислокациях, дефектах упаковки и т.д. Увеличение оптического контраста $\eta = \sqrt{\epsilon_v/\epsilon_s}$ (ϵ_s и ϵ_v — объемные показатели преломления в шарах SiO_2 и вне их) приводит к усилению диффузного рассеяния света по всем направлениям и, соответственно, к уменьшению интенсивности дифрагированного света [24], которая измерялась в телесном угле $\sim 7^\circ$. Диэлектрические проницаемости глицерина, Er_2O_3 [25] и $\alpha\text{-SiO}_2$ в сферах опала равны 2.16, 3.84 и 1.88. Оценки показывают, что в исходной незаполненной матрице опала оптический контраст меньше, чем в композите опал-эрбий, но больше, чем в композите опал-эрбий-глицерин, что и объясняет различие в величине пропускания в области вне брэгговского поглощения.

Возникновение ярко выраженной брэгговской линии поглощения в спектре пропускания и возможность изменения ее спектрального положения за счет введения в поры опала наполнителя с диэлектрической проницаемостью, отличной от диэлектрической проницаемости сфер $\alpha\text{-SiO}_2$, подтверждает наличие хорошо сформированной

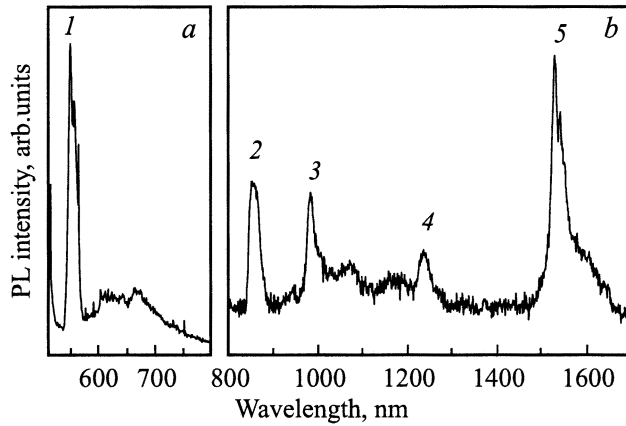


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции композита опал-эрбий в видимом (а) и ближнем инфракрасном (б) диапазонах при $T = 80$ К. Образец подвергнут отжигу на воздухе при $T = 850^\circ\text{C}$ длительностью 1 час. Пики 1–5 — линии фотолюминесценции ионов Er^{3+} , соответствующие переходам $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (860 nm), $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (980 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1240 nm) и $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1530 nm).

фотонно-кристаллической структуры (photonic band gap structure) у синтезированного композита. Присутствие небольшого количества полностью заполненных пор не приводит к существенному нарушению периодичности изменения диэлектрической проницаемости.

На рис. 3 изображен общий вид спектра ФЛ композита опал-эрбий в видимой и ближней инфракрасной областях при $T = 80$ К. Отчетливо видны пять узких пиков ФЛ (550, 860, 980, 1240 и 1530 nm), обозначенных на рисунке соответственно цифрами 1–5. Пики идентифицированы как линии излучения, соответствующие следующим оптическим переходам в оболочке $4f^{11}$ иона Er^{3+} : $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [23]. Схема уровней иона Er^{3+} и наблюдаемые экспериментально переходы изображены на рис. 4. Таким образом, в синтезированном композите ионы Er^{3+} эффективно люминесцируют в видимой и ближней инфракрасной областях. Приведенные спектры не скорректированы с учетом спектральной чувствительности приемников излучения. Вследствие падения чувствительности InGaAs-фотодиода в области 700–940 nm действительная амплитуда пика 860 nm больше в несколько раз. Слабая широкая полоса ФЛ, центрированная на длине волны порядка 1100 nm, и широкая полоса в области 600–700 nm, возможно, связаны с излучающими дефектами материала опаловой матрицы.

Отметим, что ФЗЗ для исследованного образца находится в области ~ 520 nm (спектр 2 на рис. 2) и не перекрывается с энергиями наблюдаемых излучающих переходов иона Er^{3+} . Влияние ФЗЗ на спонтанную эмиссию Er^{3+} в композите опал-эрбий, когда спектральное положение ФЗЗ совпадает с конкретной линией излучения Er^{3+} , будет рассмотрено в следующей работе.

Наличие в спектрах ФЛ линий 550, 860, 980 и 1240 nm свидетельствует, что эрбий не находится внутри сфер $a\text{-SiO}_2$. Для Er^{3+} в матрице $a\text{-SiO}_2$ наблюдалась бы только одна линия излучения ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) в области $1.5 \mu\text{m}$ [13], так как из-за большой энергии оптического фонона в $a\text{-SiO}_2$ (1100 cm^{-1}) вероятность безызлучательной многофононной релаксации (МФР) для всех возбужденных состояний кроме $^4I_{13/2}$ намного превышает вероятность излучательных переходов. В феноменологической модели МФР предполагается, что при безызлучательном переходе испускаются несколько фононов одной частоты [26], которые эффективно взаимодействуют с ионом Er^{3+} и имеют максимально возможную энергию $\hbar\omega$. Минимальное число фононов, которое может быть испущено, есть $n = \Delta E / \hbar\omega$. Вероятность МФР определяется эмпирическим экспоненциальным законом: $W_{MPR} = C \exp(-\alpha \Delta E)$, где C и α — положительные константы, характеризующие вещество, в котором находится редкоземельный ион, ΔE — энергия между релаксирующим и следующим нижним уровнем иона, ближайшим по энергии [27]. Для возбужденных состояний $^4S_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ энергия ΔE составляет порядка 3000, 3600 и 6500 cm^{-1} соответственно. Вероятность МФР экспоненциально уменьшается с увеличением числа фононов n , принимающих участие в этом процессе. Если число фононов $n \leq 3$, излучательная рекомбинация полностью подавляется безызлучательной. Если $n \geq 10$, то вероятность МФР очень мала [28]. При энергии оптического фонона $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ релаксация возбужденных состояний $^4S_{3/2}$ и $^4I_{11/2}$ происходит с участием трех, а релаксация $^4I_{13/2}$ — шести фононов. Поэтому для Er^{3+} в $a\text{-SiO}_2$ заселенность возбужденных состояний $^4S_{3/2}$ и $^4I_{11/2}$ мала, и люминесценция, соответствующая переходам с этих уровней, не наблюдается.

Рассмотрим подробнее форму линии перехода $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm) ФЛ композита (спектр 1 на рис. 5). Для сравнения на этом рисунке приведен также спектр реперного образца Er_2O_3 (кривая 2). В качестве

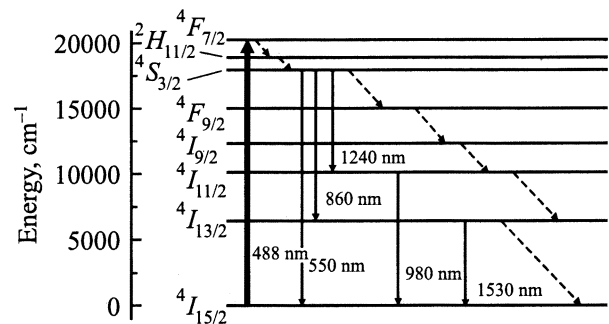


Рис. 4. Схема энергетических уровней иона Er^{3+} . Сплошными стрелками, направленными вниз, показаны излучательные переходы между уровнями иона Er^{3+} , наблюдаемые в спектрах фотолюминесценции композита. Стрелкой, направленной вверх, показан переход, использованный для возбуждения фотолюминесценции. Штриховые стрелки — переходы, происходящие при безызлучательной многофононной релаксации.

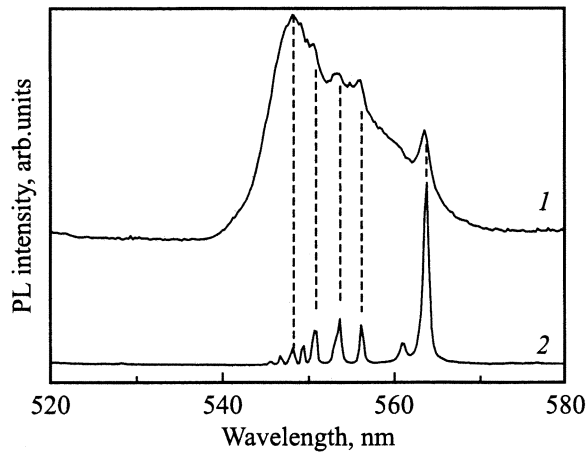


Рис. 5. Линия фотолюминесценции, соответствующая излучательному переходу $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в композите опал-эрбий (1) и в кристаллической пленке Er_2O_3 (2).

реперного образца использовалась пленка Er_2O_3 на сапфировой подложке, полученная по технологии, которая применялась нами для синтеза оксида эрбия в порах опала, а затем отожженная, как и композит опал-эрбий, на воздухе при температуре 850°C в течение 1 часа. Спектр перехода $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в реперном образце представляет собой дискретный набор узких линий. Идентификация спектров ФЛ реперного образца с использованием известных значений уровней энергии Er^{3+} в кристаллическом Er_2O_3 [29] показала, что на подложке действительно сформировался кристаллический Er_2O_3 .

Форма линии перехода $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в спектре ФЛ ионов Er^{3+} в составе композита (спектр 1 на рис. 5) представляет широкий контур со слабо различимой структурой, которая состоит из нескольких узких пиков малой амплитуды. Пик 564 nm практически совпадает по положению и ширине с самой сильной штарковской линией в спектре Er_2O_3 . Более слабые пики в спектре 1 ($556, 553, 551$ и 548 nm) также совпадают по положению с другими более слабыми линиями Er_2O_3 (отмечено штриховыми линиями). Следовательно, спектр 1 есть сумма спектров ФЛ ионов Er^{3+} в аморфной матрице (широкий контур) и в кристаллическом Er_2O_3 (узкие пики). Максимум интенсивности ФЛ в спектре 1 сильно сдвинут в короткие длины волн по сравнению с положением самой интенсивной линии люминесценции кристаллического Er_2O_3 (спектр 2). Таким образом, излучающий Er-содержащий аморфный материал не может быть аморфным Er_2O_3 , так как в спектре ФЛ ионов Er^{3+} в аморфном Er_2O_3 все штарковские компоненты линии перехода $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ были бы сильно неоднородно уширены, но максимум ФЛ остался бы в том месте, где находится самая интенсивная штарковская линия, а именно в области 564 nm .

Перейдем к результатам исследования распределения Er в порах синтезированного композита, полученным методом просвечивающей электронной микроско-

пии. На рис. 6, а приведено увеличенное изображение одной сферы, окруженной шестью порами. Изображение снято в том месте композита, где имеются полностью заполненные поры (аналогичном указанному стрелкой на рис. 1). Три нижние поры и четвертая слева сверху частично заполнены, остальные две — пустые. Для частично заполненных пустот характерно наличие тонкого слоя ($\sim 3\text{ nm}$) темного контраста на поверхности сфер, что свидетельствует о наличии в нем вещества (элемента с большим значением порядкового номера z) с более высоким коэффициентом поглощения электронов в сравнении с таковым для силикатной сферы ($z = 14$). В пустых порах на поверхности сфер также видны следы слоя (с не очень отчетливой границей) более темного контраста, чем сфера. Это может свидетельствовать о начале осаждения наполнителя на поверхность сферы или его химического взаимодействия с ней. Основываясь на технологии введения наполнителя в данном эксперименте, естественно предположить, что слой обогащен эрбием ($z = 68$). В рассматриваемых четырех заполненных порах, кроме тонкого слоя на поверхности сфер, видны кристаллиты темного контраста.

На рис. 7, а представлено электронно-микроскопическое изображение области границы между сферой $\alpha\text{-SiO}_2$ (светлый контраст) и слоем на ее поверхности (темный контраст), полученное в режиме высокого разрешения. В слое темного контраста, как и в области силикатной сферы, отсутствуют следы упорядоченной (кристаллической) структуры. Это позволяет утверждать, что вещество приповерхностного слоя на силикатной сфере находится в аморфном состоянии. На рис. 7, б представлено изображение границы сферы $\alpha\text{-SiO}_2$ с материалом, полностью заполняющим пору (темный контраст). Материал в ней имеет поликристаллическую структуру. Чередование пятен более темного и более светлого контраста связано с неоднородной толщиной кластера (вещества в поре). Более темный контраст появляется при наложении отдельных кристаллитов друг на друга. Аморфный слой на поверхности сферы, обогащенный эрбием, мало заметен из-за того, что его контраст (темный) из-за сильного поглощения близок к контрасту материала в поре. Кристаллиты вблизи поверхности сферы накладываются на аморфный слой и „маскируют“ его изображение.

Электронная микродифракционная картина (рис. 6, б), полученная с одной полностью заполненной поры (обозначена штриховым прямоугольником), содержит дебаевские кольца с отдельными пространственно разделенными по кольцу рефlekсами. Такие электронограммы характерны для поликристаллического объекта, в котором нет любых равновероятных ориентаций кристаллитов. Кроме того, на этой электронограмме присутствует диффузное гало, локализованное вблизи ее центральной части, около следа первичного пучка электронов. Анализ электронограммы (определение межплоскостных расстояний по дебаевским кольцам) однозначно свидетельствует об образовании в порах опала одного

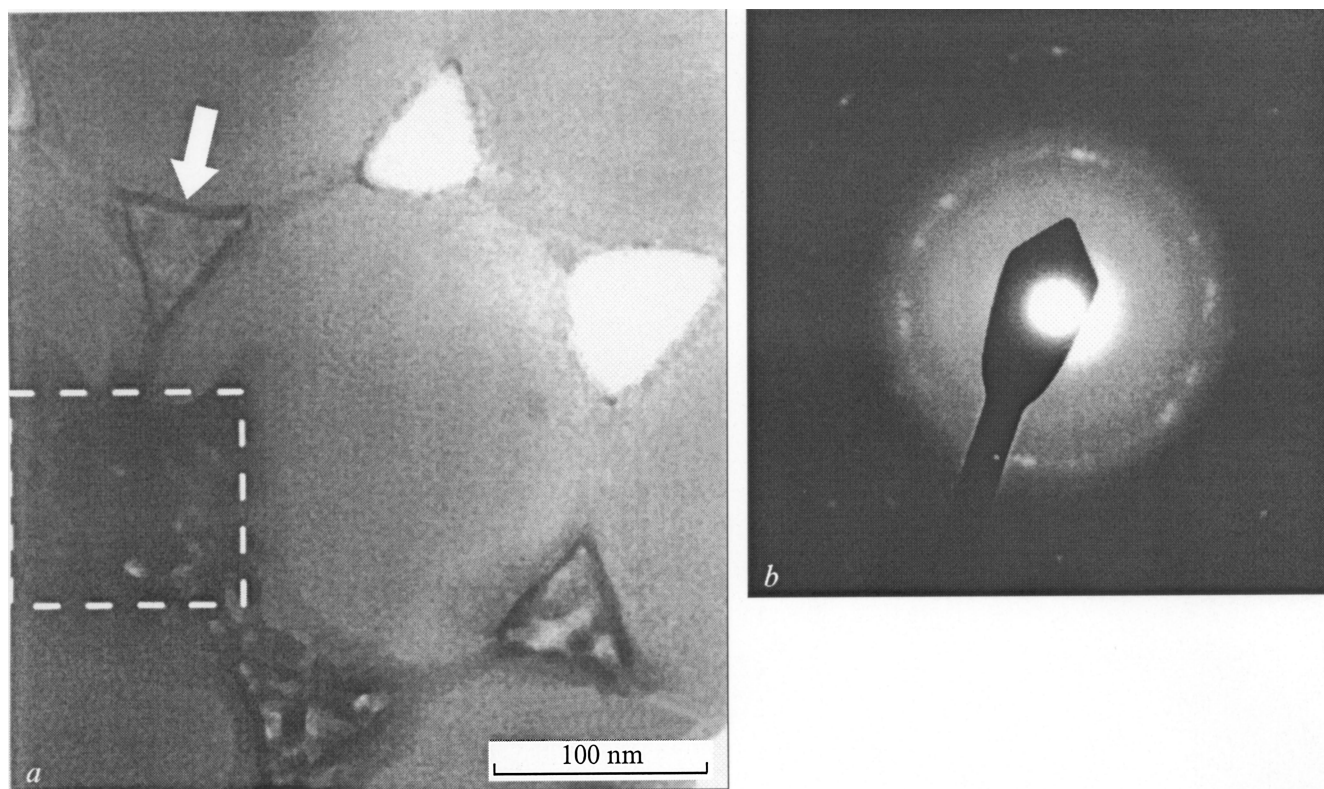


Рис. 6. *a* — электронно-микроскопическое изображение одной сферы $a\text{-SiO}_2$ в композите опал-эрбий, окруженной шестью порами. Показана область образца, где имеются как поры, полностью заполненные Er_2O_3 (одна такая пора отмечена штриховым прямоугольником), так и поры, в которых эрбий-содержащее вещество (предположительно $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) нанесено в виде тонкого однородного слоя (указано стрелкой) на поверхность поры. *b* — электронная микродифракция с одной заполненной поры, выделенной штриховым прямоугольником на части *a*.

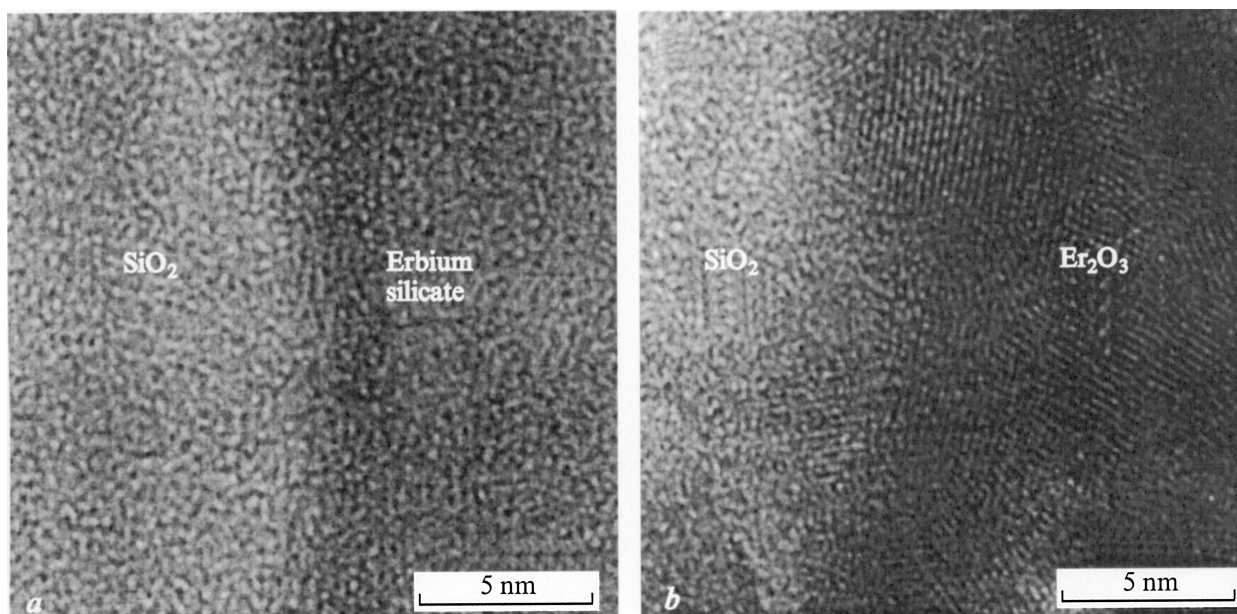


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения границы $a\text{-SiO}_2$ сферы и тонкого аморфного слоя, содержащего Er (*a*), и границы $a\text{-SiO}_2$ сферы и поры, полностью заполненной поликристаллическим Er_2O_3 (*b*).

из окислов эрбия — Er_2O_3 в поликристаллическом состоянии. Что касается диффузного гало, то оно может быть обусловлено как рассеянием аморфными силикатными сферами, так и тонким аморфным слоем темного контраста, присутствующим на поверхности сфер. Тем не менее, на основании комплекса структурных и оптических исследований можно утверждать, что эрбий входит как в аморфную, так и в кристаллическую фазы, образовавшиеся в результирующем композите.

Известно, что Er мало растворяется в SiO_2 . Предел растворимости Er в SiO_2 равен 0.1 mol% [30]. Наиболее вероятно, что при отжиге первоначально осажденный на поверхности сфер Er_2O_3 вступает в реакцию с $\alpha\text{-SiO}_2$ с образованием силикатов эрбия. Существует несколько разных силикатов эрбия: оксоортосиликат (Er_2SiO_5), ортосиликат [$\text{Er}_4(\text{SiO}_4)_3$] и пиросиликат ($\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) [31]. При температуре отжига 800°C могут образовываться только Er_2SiO_5 и $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [32]. В соответствии с диаграммой состояния фаз системы $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [32] взаимодействие Er_2O_3 с SiO_2 при избытке SiO_2 приводит к образованию смеси $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и SiO_2 . При избытке Er_2O_3 образуется смесь Er_2SiO_5 и Er_2O_3 . В промежуточном случае возникает смесь $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и Er_2SiO_5 . В настоящем эксперименте меньший объем тонкого слоя Er_2O_3 на поверхности силикатной сферы в сравнении с ее объемом соответствует первому случаю. По-видимому, на стадии образования силиката он находится в аморфном состоянии и только при дальнейшем отжиге может кристаллизоваться. Так, например, в работе [33] пленка ErO_x толщиной 25 nm, окруженная с двух сторон слоями SiO_x , отжигалась в течение 2 часов при температуре 800°C . После отжига в пленке образовался $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Размеры пор в используемой опаловой матрице (45 и 90 nm) больше чем на порядок превышают толщину выявленного на поверхности сфер слоя. Вследствие меньшей величины соотношения поверхность-количество вещества взаимодействие Er_2O_3 с SiO_2 в полностью заполненных порах не приводит к образованию силикатов во всем объеме поры. При проведенном отжиге в таких порах силикаты, возможно, образуются только на границе между сферой и наполнителем, а внутри поры в отдалении от поверхности сферы остается поликристаллический Er_2O_3 . В пограничной области вблизи границы между сферой и наполнителем возможно образование смеси силикатов. Так, со стороны сферы $\alpha\text{-SiO}_2$ смесь может быть обогащена $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, а со стороны поры, заполненной Er_2O_3 , возможно обогащение смеси Er_2SiO_5 . Отсутствие на электронограмме отражений с межплоскостным расстоянием для силикатных фаз позволяет предположить, что силикаты находятся в аморфном состоянии. Таким образом, косвенно подтверждается сделанный ранее вывод о том, что в сигнал ФЛ вносят вклад как ионы Er^{3+} в опаловой матрице (тонкий аморфный слой на поверхности сфер $\alpha\text{-SiO}_2$, предположительно $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), так и ионы Er^{3+} в кристаллическом Er_2O_3 (кристаллиты в полностью заполненных порах).

Таким образом, методом химического жидкофазного осаждения (chemical bath deposition) создан композит опал-эрбий. Показано, что эрбий входит в состав двух фаз: аморфную — слой на поверхности силикатных сфер — и поликристаллическую, присутствующую в заполненных порах, доля которых мала. Электронно-микроскопические исследования показали, что Er осаждается на поверхности пор в виде тонкого аморфного слоя (предположительно $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) практически во всех порах. На основании этого можно утверждать, что основная часть эрбия входит именно в эту фазу. Лишь только незначительное количество пор оказывается полностью заполненным поликристаллическим Er_2O_3 . Из оптических исследований установлено, что синтезированный композит опал-эрбий не утрачивает фотонно-кристаллических свойств исходной матрицы опала. При резонансном возбуждении на длине волны 488 nm (переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$) эрбий в составе композита эффективно люминесцирует в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах на нескольких дискретных длинах волн, соответствующих излучательным переходам $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (860 nm), $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (980 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1240 nm) и $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1530 nm). Таким образом, синтезированный композит опал-эрбий сочетает в себе фотонно-кристаллические свойства опала и люминесцентные свойства эрбия и может служить модельным объектом для исследования влияния фотонной запрещенной зоны на спонтанную эмиссию излучающих центров.

Список литературы

- [1] Р. Лоудон. Квантовая теория света. Мир, М. (1976). 488 с.
- [2] E.M. Purcell. Phys. Rev. **69**, 11–12, 681 (1946).
- [3] E. Yablonovitch. Phys. Rev. Lett. **58**, 20, 2059 (1987).
- [4] S. John. Phys. Rev. Lett. **58**, 23, 2486 (1987).
- [5] J.P. Dowling, C.M. Bowden. Phys. Rev. **A46**, 1, 612 (1992).
- [6] S. John, T. Quang. Phys. Rev. Lett. **74**, 17, 3419 (1995).
- [7] W.L. Vos, A. Polman. MRS Bulletin **26**, 8, 642 (2001).
- [8] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskiy, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. Nuovo Cimento **D17**, 11–12, 1349 (1995).
- [9] V.N. Bogomolov, S.V. Gaponenko, A.M. Kapitonov, A.V. Prokofiev, A.N. Ponyavina, N.I. Silvanovich, S.M. Samoilovich. Appl. Phys. **A63**, 6, 613 (1996).
- [10] A. Van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius. Nature **385**, 6614, 321 (1997).
- [11] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, V. Fornés, A. Mifsud. Appl. Phys. Lett. **71**, 1148 (1997).
- [12] Y.N. Xia, B. Gates, Y.D. Yin, Y. Lu. Adv. Mat. **12**, 10, 693 (2000).
- [13] A. Polman. J. Appl. Phys. **82**, 1, 1 (1997).
- [14] S. John, T. Qang. Phys. Rev. **A50**, 2, 1764 (1994).
- [15] K. Busch, S. John. Phys. Rev. Lett. **83**, 5, 967 (1999).
- [16] D. Kang, J.E. MacLennan, N.A. Clark, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman. Phys. Rev. Lett. **86**, 18, 4052 (2001).

- [17] V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 14, 2127 (2001).
- [18] Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, Г.Я. Пушкина, Л.Г. Щербакова, Л.Г. Мамсурова, Г.Е. Суханова. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. Наука, М. (1984). 235 с.
- [19] N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, J.L. Hutchison, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, V.V. Ratnikov, J. Sloan, L.M. Sorokin. *Semicond. Sci. Technol.* **16**, 12, 955 (2001).
- [20] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.Z. Karimov, M.F. Limonov. *Phys. Rev.* **E61**, 5, 5784 (2000).
- [21] H. Miguez, A. Blanco, F. Meseguer, C. López, H.M. Yates, M.E. Pemble, V. Fornés, A. Mifsud. *Phys. Rev.* **B59**, 3, 1563 (1999).
- [22] В.Г. Голубев, В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. *ФТП* **35**, 6, 710 (2001).
- [23] M.J. Weber. *Phys. Rev.* **157**, 2, 262 (1967).
- [24] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, O.Z. Karimov, A.A. Kaplyanskii, V.N. Bogomolov, A.V. Prokofiev. *Phys. Rev.* **B55**, 20, R13357 (1997).
- [25] W.F. Krupke. *Phys. Rev.* **145**, 1, 325 (1966).
- [26] L.A. Riseberg, H.W. Moos. *Phys. Rev.* **174**, 2, 429 (1968).
- [27] L.A. Riseberg, M.J. Weber. In: *Progress in optics* / Ed. E. Wolf. Elsevier, N.Y. (1976). Vol. 14. P. 89.
- [28] M.D. Shinn, W.A. Sibley, M.G. Drexhage, R.N. Brown. *Phys. Rev.* **B27**, 11, 6635 (1983).
- [29] J.B. Gruber, J.R. Henderson, M. Muramoro, K. Rajnak, J.G. Conway. *J. Chem. Phys.* **45**, 2, 477 (1966).
- [30] M.J. Weber. *Ultrastructure Processing of Advanced Materials* / Ed. by D.R. Uhlmann, D.R. Ulrich. Wiley, N.Y. (1992). P. 447.
- [31] И.А. Бондарь, Н.В. Виноградова, Л.Н. Демьянец, Ж.А. Ежова, В.В. Илюхин, В.Ю. Кара-Ушанов, Л.Н. Комиссарова, Е.В. Лазаревский, Б.Н. Ливитин, П.П. Мельников, Д.А. Мурашов, В.П. Орловский, К.К. Палкина, М.А. Петрова, И.А. Розанов, Н.Н. Чудинова, А.А. Фотиев. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. Наука, М. (1983). 288 с.
- [32] Н.А. Торопов, Ф.Я. Галахов, С.Ф. Коновалова. *Изв. АН СССР Сер. хим.* **8**, 1365 (1961).
- [33] K. Hafidi, Y. Ijdiyaou, M. Azizan, E.L. Ameziane, A. Outzourhit, T.A. Nguyen Tan, M. Brunel. *Appl. Surf. Sci.* **108**, 2, 251 (1997).