

Спонтанная и стимулированная красная люминесценция нанокристаллов $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

© А.Н. Грузинцев¹, Г.А. Емельченко², Ю.В. Ермолаева³, В.М. Масалов²,
А.В. Толмачев³, P. Benalloul⁴, C. Barthou⁴

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

³ НТК „Институт монокристаллов“ НАН Украины, Харьков, Украина

⁴ Institut des NanoSciences de Paris, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR, Paris, France

E-mail: gran@iptm.ru

(Поступила в Редакцию 8 ноября 2010 г.)

Изучены спектры спонтанной и стимулированной фотолюминесценции порошков $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) нанометрового размера при различной интенсивности оптической накачки. Полученные результаты — изменение формы спектров красного свечения и времени жизни 5D_0 возбужденного состояния на ионах Eu^{3+} — свидетельствуют о возникновении сверхлюминесценции при увеличении мощности возбуждения. Обнаружено уменьшение времени затухания свечения люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) в режиме стимулированной люминесценции и увеличение квантового выхода красного свечения с максимумом 611 nm при увеличении интенсивности оптической накачки.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 11-02-00195 и ДФФД Украины (проект № Ф28.7/063).

1. Введение

Легированный редкими землями оксид лютеция — люминесцентный материал, перспективный для создания детекторов рентгеновского излучения и светодиодов белого цвета свечения. Большая растворимость редкоземельных ионов (например, Eu^{3+}) позволяет получать интенсивное видимое свечение при возбуждении как элементарными частицами (нейтронами, электронами), так и квантами высоких энергий (ультрафиолетом, рентгеном, гамма-излучением) в широком диапазоне рабочих температур [1]. При этом эффективность свечения столь высока, что удается получать в $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ квантовый выход в красной области спектра до 95% при резонансной оптической накачке. Как известно, оксид лютеция Lu_2O_3 является эффективной матрицей для ряда редкоземельных активаторов, а ввиду его высокой плотности (9.4 g/cm^3), большого атомного номера ($Z = 71$), химической и физической стабильности можно говорить о перспективности использования наноразмерного оксида лютеция для создания новых типов наносцинтилляторов и люминофоров. В зависимости от кристаллического совершенства и состава точечных собственных дефектов легированного европием оксида лютеция в его спектре люминесценции при комнатной температуре преобладает красное (с максимумом при 611–615 nm) свечение с различной полушириной линии от 2 до 20 nm [2,3]. Несмотря на преобладание в спектре свечения ионов европия Eu^{3+} практически одной узкой красной линии люминесценции с временем затухания около 1 ms, в литературе имеется всего лишь несколько работ по ла-

зерной генерации на данном редкоземельном ионе [4–6]. Использование люминофорного покрытия при создании светодиодов белого цвета свечения на основе нитрида галлия привело к возрастанию интереса к люминофорам красного цвета свечения, увеличивающим „теплоту“ белого свечения светодиодов. Использование наноразмерных порошков в данном случае позволит уменьшить рассеяние и увеличить внешний выход света.

Однако в наночастицах, легированных редкоземельными центрами свечения, наблюдаются размерные эффекты. Можно отметить увеличение времени затухания люминесценции с уменьшением размера нанокристаллов в диапазоне (10–100 nm) [7] и его резкое уменьшение для более мелких размеров (2–10 nm) [8]. Эффект влияния безызлучательной поверхностной рекомбинации на люминесценцию ионов Eu^{3+} в наноматериалах Al_2O_3 и Eu_2O_3 был исследован авторами работ [9–11]. Эти работы показали существенное уменьшение времени затухания люминесценции (на два порядка величины) для наночастиц по сравнению с частицами микронного размера. Похожий эффект был обнаружен в работе [12] для порошков $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3$ в диапазоне размеров частиц от микрона до нанометров. Было показано, что при люминесценции ионов европия наибольшую вероятность имеет электронный переход $^5D_0-^7F_2$, дающий интенсивное красное свечение с максимумом 611 nm. При этом его вероятность не зависит от размера зерна при величинах зерен более 15 nm.

В настоящей работе получены и исследованы нанокристаллические порошки состава $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$. Исследо-

вано влияние интенсивности оптического возбуждения на люминесцентные свойства данного люминофора. Особое внимание уделено изучению спектров стимулированной фотолюминесценции (ФЛ) и времени затухания свечения в красной области спектра нанокристаллических порошков.

2. Эксперимент

Порошки $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ синтезировали соосаждением при добавлении гидроксида аммония в раствор нитратов лантания и европия с последующим отделением осадка, сушкой и отжигом при 1173 К. Нанокристаллы порошка промывали несколько раз водой и этанолом, сушили и подвергали термическому отжигу при 1173 К на воздухе в течение 2 h для кристаллизации наночастиц в фазу $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$. Содержание европия составляло 7 at.% по отношению к лантанию, что обеспечивает максимальную интенсивность люминесценции по данным авторов [13].

В результате отжига на воздухе формируются поликристаллические наночастицы $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ с кубической симметрией кристаллической решетки, при этом их размеры составляют около 60 nm по данным электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ порошков $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ показал лишь кубическую модификацию оксида лантания. Размер кристаллитов, оцененный из ширины дифракционных пиков, составил также ~ 60 nm. В работе [14] приведены значения индексов (hkl) кубической фазы. Параметр решетки кубической фазы рассчитан по программе PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin) и составил $a = 1.0401$ nm.

Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении азотным импульсным лазером с длиной волны 337.1 nm (длительность лазерного импульса составляла 0.6 ns при энергии в одном импульсе до 1.4 mJ). ФЛ образца собиралась оптическим волноводом, расположенным на расстоянии 10 mm, и анализировалась с помощью спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR460) и многоканального детектора (PM Hamamatsu R5600U). Использование набора поглотителей позволяло менять мощность оптического возбуждения на образце от 50 до 50 000 kW/cm^2 . Для измерения времени затухания люминесценции использовался цифровой осциллограф. При исследовании спектров возбуждения люминесценции использовалось излучение ксеноновой лампы, пропущенное через монохроматор. Измерение спектров проводилось при комнатной температуре 300 К. Спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.05 nm.

3. Результаты и обсуждение

Интересно исследование люминесцентных свойств полученных порошковых нанолуминофоров $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) при больших интенсивностях оптического возбуждения, что актуально для практического применения в светодиодах белого цвета большой яркости.

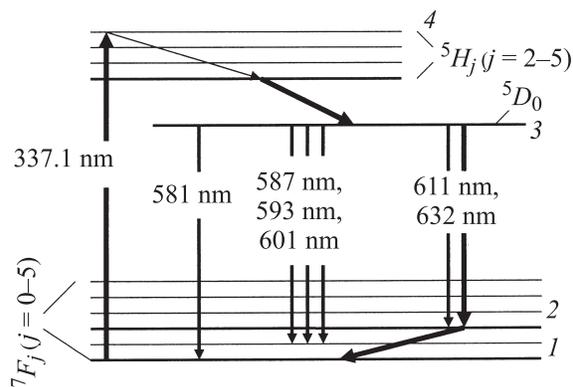


Рис. 1. Схема возникновения полос красного излучения и энергетических уровней центров симметрии C_2 ионов Eu^{3+} в $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%).

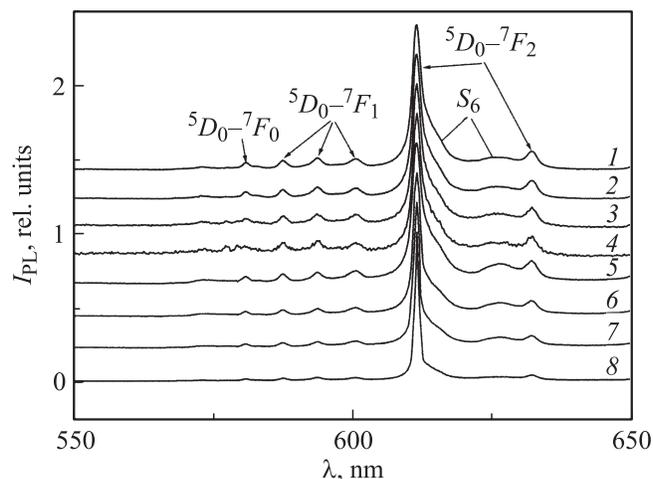


Рис. 2. Спектры ФЛ порошков люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) при интенсивности возбуждения лазерным излучением 337.1 nm, равной 50 (1), 129 (2), 416 (3), 1820 (4), 5870 (5), 15 500 (6), 23 400 (7) и 50 000 kW/cm^2 (8). $T = 300$ К.

Для регистрации всех полос свечения мы использовали возбуждение ультрафиолетовым азотным лазером с длиной волны 337.1 nm (рис. 1). При этом происходит возбуждение электронов на ионах европия с нижнего уровня 7F_0 на один из верхних уровней состояния 5H_j . Из этого верхнего состояния электроны релаксируют на более низкие возбужденные состояния. Анализ спектров свечения (рис. 2) свидетельствует о том, что эта релаксация идет безызлучательно вплоть до состояния 5D_0 . Данное состояние иона Eu^{3+} имеет время жизни порядка миллисекунды и дает целый ряд красных полос свечения при переходе электронов на нижние состояния 7F_j ($j = 0-4$). Каждое из нижних уровней 7F_j расщеплено кристаллическим полем, что обуславливает тонкую структуру полос люминесценции (рис. 2).

Одним из преимуществ свечения люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ является малая полуширина красных линий европия, обусловленных переходами электронов с возбу-

жденного 5D_0 -состояния на различные уровни основного состояния 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 и 7F_4 ионов Eu^{3+} . Максимальную интенсивность имеет линия с максимумом 611 nm, соответствующая внутрицентровым переходам электронов $^5D_0-^7F_2$. Для ионов европия в кристалле матрицы оксида лютетия имеется две позиции: с симметрией C_2 и S_6 соответственно. При этом центры C_2 являются преобладающими [15]. Однако при больших концентрациях редкоземельного элемента возможно появление более редких центров свечения симметрии S_6 . Именно эти центры дают более широкую полосу свечения при 627 nm и плечо в области 615 nm (рис. 2). Из рис. 1 видно, что для самой интенсивной линии люминесценции с максимумом 611 nm в ионах европия реализована стандартная схема четырехуровневого возбуждения и излучательной рекомбинации, между уровнями 3 и 2 которой легко можно получить инверсную населенность. Следствием этого может быть возникновение оптического усиления и стимулированной люминесценции (сверхлюминесценции) в накачанной среде.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ образцов $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%), измеренные при комнатной температуре для различной интенсивности возбуждения азотным лазером. При малых интенсивностях возбуждения кривые красного свечения состоят из нескольких узких полос с максимумами: 581 nm (переходы электронов $^5D_0-^7F_0$); 587, 593, 601 nm (переходы электронов $^5D_0-^7F_1$); 611, 632 nm (переходы электронов $^5D_0-^7F_2$) и 627 nm (связана с центрами симметрии S_6) [15]. В этом диапазоне мощностей накачки ее рост ведет к незначительному увеличению вклада самой интенсивной полосы 611 nm. Однако начиная с мощности накачки 5870 kW/cm^2 (кривая 5) происходит качественное изменение спектра ФЛ. Все красное свечение собирается в одну узкую полосу, полуширина которой уменьшается с ростом мощности накачки (кривые 6–8). Данная мощность накачки является пороговой в переходе от спонтанного к стимулированному механизму красного излучения в $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. С дальнейшим увеличением мощности возбуждающего азотного лазера происходит не только сужение спектра свечения от 2 до 1 nm (рис. 3, кривая 3), но и нелинейный рост интенсивности люминесценции с максимумом 611 nm (рис. 3, кривая 1). Особенно этот рост виден по отношению к другим полосам свечения в красной области спектра (рис. 3, кривая 2).

Мы исследовали влияние интенсивности возбуждения образца на время затухания красной люминесценции оксида лютетия, легированного европием. На рис. 4 показаны кривые затухания ФЛ образцов $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ с максимумом 611 nm в диапазоне мощностей возбуждения от 5870 до 50 000 kW/cm^2 азотным лазером. Хорошо видно, что наличие стимулированной люминесценции приводит к сильному отклонению от экспоненциального затухания на начальном этапе (кривые 1–4). Увеличение мощности накачки дает явно неэкспоненциальную зависимость затухания красной полосы сверхлюминес-

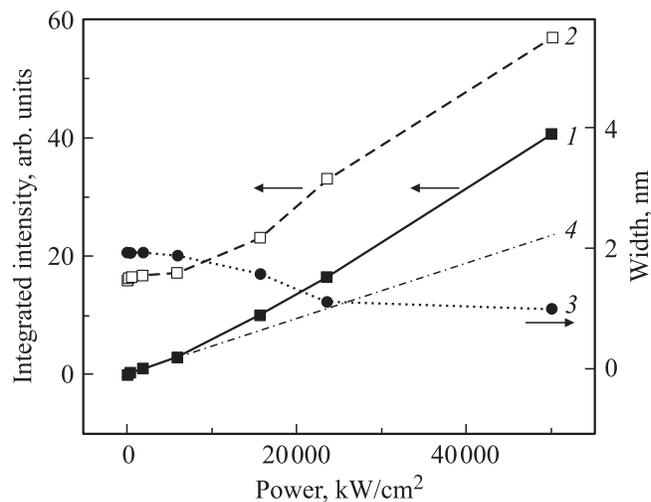


Рис. 3. Суммарная интенсивность (I) и полуширина (3) полосы ФЛ 611 nm образцов $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%), а также отношение площадей под кривыми полос 611 и 587 nm (2) в зависимости от интенсивности возбуждения при $T = 300\text{ K}$. Прямая 4 дает линейную аппроксимацию начального участка зависимости суммарной интенсивности.

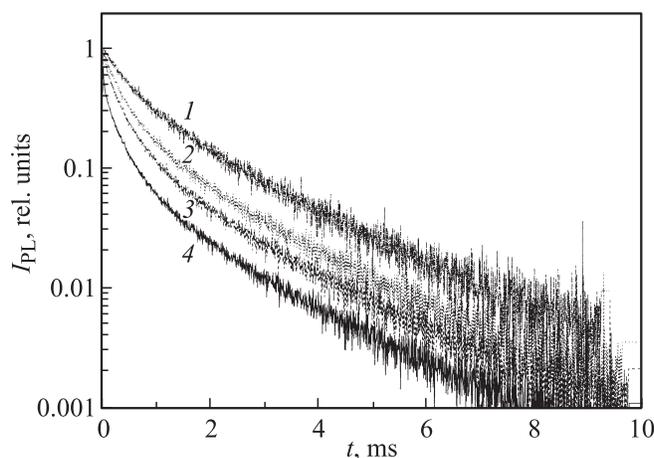


Рис. 4. Зависимость интенсивности ФЛ при 611 nm от времени послесвечения для порошков люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) при интенсивности возбуждения лазерным излучением 337.1 nm, равной 5870 (1), 15 500 (2), 23 400 (3) и 50 000 kW/cm^2 (4). $T = 300\text{ K}$.

ценции (кривая 4). Интенсивность свечения падает почти на два порядка величины в течение первых двух миллисекунд для накачки 50 000 kW/cm^2 . На рис. 4 для наглядности все кривые затухания люминесценции нормированы на начальные интенсивности.

Нужно отметить, что для любого люминофора при увеличении интенсивности свечения доля стимулированной люминесценции по отношению к спонтанной возрастает. Это в свою очередь сказывается на эффективности и времени затухания свечения. Рассмотрим более подробно теоретически этот эффект на четырехуровневой модели излучающего центра Eu^{3+} , где переходы элек-

тронов с возбужденного состояния 5D_0 (уровень 3) на нижний уровень 7F_2 (уровень 2) являются основным каналом излучательной рекомбинации (рис. 1). Время жизни t возбужденного состояния 5D_0 ионов европия определяется выражением

$$1/t = 1/t_r + 1/t_{nr}, \quad (1)$$

где t_r и t_{nr} — постоянные времена излучательной и безызлучательной рекомбинации. Из-за высокого квантового выхода красной люминесценции 611 nm (более 80%) безызлучательной рекомбинацией можно пренебречь. Поэтому в сумме (1) для скорости затухания люминесценции $P = 1/t$ определяющим является именно первое слагаемое, т.е. для ионов европия скорость затухания люминесценции 611 nm (переходы электронов во внутренней $4f$ -оболочке) зависит в основном от скорости излучательной рекомбинации $P_{32} = 1/t_r$. Однако, как показано в работе [16], последняя зависит от плотности излучения $U(\nu)$ на частоте $\nu = \nu_{32}$. В случае перехода 3–2 получаем величину вероятности излучательной рекомбинации

$$P_{32} = A_{32} + U(\nu)B_{32}. \quad (2)$$

Здесь вероятности A_{32} спонтанного и B_{32} стимулированного излучения связаны соотношением $A_{32} = 8\pi h\nu^3 B_{32}/c^3$ (h и c — соответственно постоянная Планка и скорость света). Следовательно, для плотностей излучения, сравнимых с плотностью электромагнитных флуктуаций (величина порядка 1000 W/cm^2), второе слагаемое в сумме (2) становится преобладающим. Для кинетики населенности $N(t)$ возбужденного метастабильного уровня 3 можно написать уравнение

$$-dN/dt = NP_{32} = NA_{32} + NU(\nu)B_{32}. \quad (3)$$

При этом предполагается, что уровень 3 быстро заселяется электронами с более высоких уровней и электроны с уровней 2 также быстро релаксируют в нижнее состояние 1, не давая в послесвечении поглощающих свет переходов 2–3. Реально все это справедливо для излучательной рекомбинации ионов Eu^{3+} в нашем материале. Плотность же излучения будет пропорциональна скорости изменения населенности $U(\nu) = KdN/dt$, и именно ее временную зависимость мы наблюдаем в экспериментах по измерению времени послесвечения. В общем случае коэффициент пропорциональности K зависит от удержания люминесценции внутри материала и может регулироваться обратной связью. В порошкообразном материале из-за рассеяния света данный коэффициент может иметь большие значения даже без внешней обратной связи, используемой в лазерных резонаторах. С учетом этого равенство (3) может быть записано в виде

$$-dN/dt = NA_{32} + NKdN/dt \cdot B_{32}; \quad (4)$$

решение есть

$$t = \ln(N_0/N)/A_{32} + N_0K(1 - N/N_0) \cdot B_{32}/A_{32}, \quad (5)$$

где N_0 — исходная заселенность уровня 3 сразу после импульса возбуждения, зависящая от интенсивности

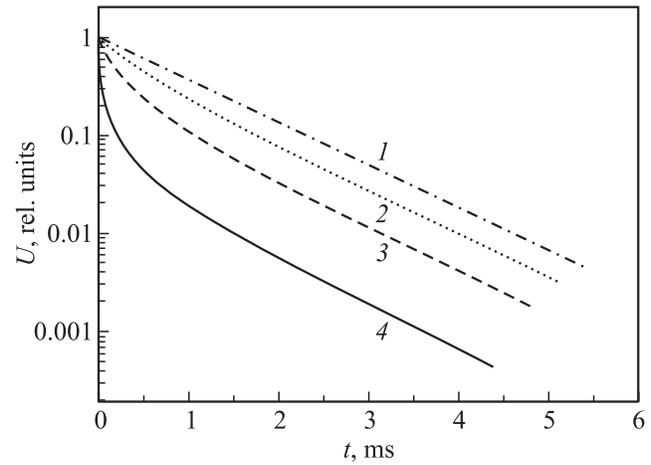


Рис. 5. Теоретическая зависимость плотности излучения от времени послесвечения для величин оптической накачки (параметра X), равных 0 (1), -0.0003 (2), -0.0006 (3) и -0.001 (4). $T = 300 \text{ K}$, $Y = t_{sp} = 0.001$.

накачки. На рис. 5 приведены теоретические временные зависимости плотности излучения

$$U(\nu) = KdN/dt = -A_{32}NK/(1 + B_{32}NK). \quad (6)$$

Зависимость $N(t)$ определялась в неявном виде выражением (5), а варьировались два параметра: $Y = t_{sp} = 1/A_{32}$ (постоянная времени спонтанной люминесценции) и $X = N_0KB_{32}/A_{32}$ (величина, определяющая плотность оптической накачки и обратную связь люминесценции). Видно, что для больших мощностей накачки (кривая 4) наличие стимулированной люминесценции дает сильное отклонение кривой затухания от экспоненциальной зависимости на начальном участке, когда интенсивность свечения велика. С течением времени при уменьшении сигнала ФЛ вклад стимулированной части уменьшается и остается лишь спонтанная люминесценция с чисто экспоненциальным характером затухания. Доля спонтанной ФЛ растет и с уменьшением интенсивности лазерной накачки (рис. 5, кривые 1, 2). Можно отметить схожесть теоретических кривых с ранее полученными временными зависимостями послесвечения красной полосы 611 nm нанопорошков люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 at.%) (рис. 4). По методу наименьших квадратов для кривой затухания ФЛ при максимальной интенсивности возбуждения $50\,000 \text{ kW/cm}^2$ была подобрана наиболее близкая теоретическая кривая. При этом варьировались параметры X и Y . На начальной стадии затухания теоретическая кривая была более близкой к экспериментальной (рис. 6) для постоянной времени спонтанной люминесценции $Y = 0.001$ (1 ms) и величины, определяющей плотность оптической накачки и обратную связь люминесценции, $X = -0.0008$. Более длительное затухание (2.1 ms), экспериментально наблюдаемое для времен послесвечения свыше 2 ms (кривая 1), можно связать с вкладом центров европия симметрии S_6 . Именно эти центры дают более широкую

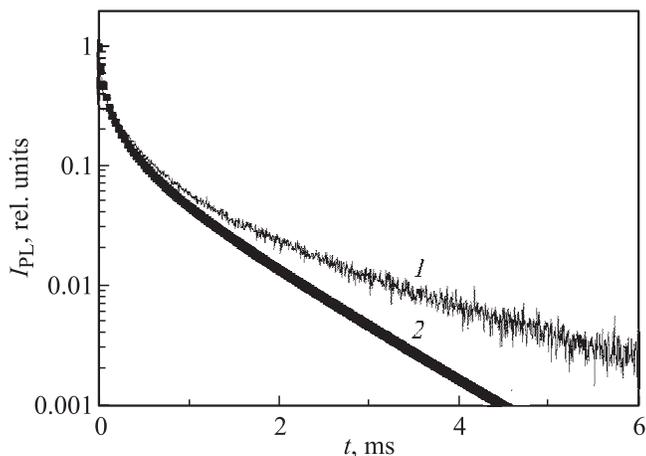


Рис. 6. Зависимость интенсивности ФЛ при 611 nm от времени послесвечения для порошков люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) при интенсивности возбуждения $50\,000\text{ kW/cm}^2$ (1) и теоретическая кривая, построенная по формуле (6) для параметров $Y = t_{\text{sp}} = 0.001$ и $X = -0.0008$ (2). $T = 300\text{ K}$.

полосу свечения при 627 nm и плечо в области 615 nm (рис. 2), которое начинает преобладать на больших задержках. Можно отметить согласие полученных результатов с данными авторов [17], подробно исследовавших временные характеристики разных центров свечения $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ в зависимости от концентрации европия.

Таким образом, при интенсивном свечении люминофора происходит возрастание вклада стимулированной люминесценции и уменьшение времени излучательной рекомбинации. Если у центра люминесценции (Eu^{3+}) имеются другие полосы свечения и каналы безызлучательной рекомбинации, то их относительный вклад уменьшается. Стимулируется преимущественно свечение наиболее яркой полосы 611 nm, и ее относительная интенсивность возрастает (рис. 2). В результате увеличивается квантовый выход данного свечения и уменьшается полуширина полосы люминесценции.

4. Заключение

Методом синтеза из раствора получены нанометровые (60 nm) частицы люминофора состава $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$. Изучена кристаллическая структура, проведен анализ спектров фотолюминесценции наночастиц, а также времени жизни 5D_0 возбужденного состояния на ионах Eu^{3+} . Обнаружено изменение спектров люминесценции и существенное уменьшение времени затухания свечения порошкового люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) при увеличении интенсивности оптического возбуждения. Основной эффект в изменении времени затухания дает увеличение доли стимулированной люминесценции по сравнению со спонтанной. Кроме того, стимулирование люминесценции вызывает уменьшение полуширины и возрастание яркости самой интенсивной полосы свечения 611 nm, также приводящее к увеличению эф-

фективности излучательной рекомбинации ионов Eu^{3+} в материале.

Показано, что появление стимулированной люминесценции в порошковых люминофорах $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ может сильно изменять их излучательные характеристики. Это дает возможность увеличивать эффективность свечения люминофоров на основе редкоземельных элементов за счет стимулирования процессов излучательной рекомбинации при возрастании интенсивности возбуждения и величины обратной оптической связи в структуре.

Список литературы

- [1] B.M. Tissue. *Chem. Mater.* **10**, 2837 (1998).
- [2] W. Streck, E. Zych, D. Hreniak. *J. Alloys Comp.* **344**, 332 (2002).
- [3] R.N. Bhargava, D. Callagher, X. Hong, A. Nurmikko. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 416 (1996).
- [4] А.А. Каминский. *Спектроскопия кристаллов*. Наука, М. (1975). 122 с.
- [5] M.K. Chong, A.P. Abiyasa, K. Pita, S. FYu. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 151 105 (2008).
- [6] J.H. Park, A.J. Steckl. *Opt. Mater.* **28**, 859 (2006).
- [7] W. Jia, Y. Liu, S.P. Feofilov, R. Meltzer, J. Jiao. *J. Alloys Comp.* **311**, 11 (2000).
- [8] K.-M. Lin, C.-C. Lin, Y.-Y. Li. *Nanotechnology* **17**, 1745 (2006).
- [9] H.-J. Feng, Y. Chen, F.-Q. Tang, J. Ren. *Mater. Lett.* **60**, 737 (2006).
- [10] C. Lin, H. Wang, D. Kong, M. Yu. *Eur. J. Inorg. Chem.* **18**, 3667 (2006).
- [11] T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13 664 (2006).
- [12] M. Xu, W. Zhang, N. Dong, Y. Jiang, Y. Tao, M. Yin. *J. Solid State Chem.* **178**, 477 (2005).
- [13] W. Stober, A. Fink, E.J. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [14] А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, Ю.В. Ермолаева, В.М. Масалов, И.И. Зверькова, А.В. Толмачев, П. Беналул, Л. Бартоу. *ФТТ* **52**, 2232 (2010).
- [15] J. Sokolnicki. *J. Solid State Chem.* **180**, 2400 (2007).
- [16] Ф. Качмарек. *Введение в физику*. Мир, М. (1981). 540 с.
- [17] E. Zych. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 5637 (2002).