

Фотолюминесцентные свойства монодисперсных гетерочастиц ядро—оболочка $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ нанометрового размера

© А.Н. Грузинцев¹, Г.А. Емельченко², Ю.В. Ермолаева³, В.М. Масалов²,
И.И. Зверькова², 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 23 марта 2010 г.)

На основе разработанной методики синтеза сферических коллоидных частиц диоксида кремния с дисперсией размеров в интервале 2–2.5% и способа формирования нанопокровов на поверхности сфер путем соосаждения синтезированы монодисперсные гетерочастицы ядро—оболочка состава $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$. Изучена структура, проведен анализ спектров возбуждения и фотолюминесценции гетерочастиц, а также времени жизни 5D_0 возбужденного состояния на ионах Eu^{3+} . Обнаружено почти двукратное увеличение времени затухания свечения гетерочастиц в сравнении с порошковым люминофором $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 at.%), приготовленным и обработанным в тех же температурных условиях, что и гетерочастицы $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 at.%). Данный эффект связан с изменением эффективного показателя преломления и локальной плотности фотонных состояний в нанослоях люминофора гетерочастиц.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ (№ 07-02-92176 и 09-02-90475) и ДФФД Украины (№ Ф28.7/063).

1. Введение

В последнее время было ясно осознано, что уменьшение размеров кристаллических зерен порошковых фосфоров приводит к существенному изменению их люминесцентных и оптических свойств. Особенно сильные изменения наступают для размеров зерен менее 6 nm, сравнимых с экситонными радиусами полупроводниковых и диэлектрических материалов. При этом начинается размерное квантование электронных энергетических уровней, характерное для квантовых точек, нитей или ям. Однако нанокристаллы гораздо большего (порядка длины волны света), но еще нанометрового размера (10–500 nm) также сильно отличаются по своим спектральным характеристикам от объемных монокристаллов или порошков с микронными размерами зерен. В данном случае внутри нанокристалла правильной формы может происходить размерное квантование фотонных состояний, приводящее не только к интерференции его люминесценции, но и к изменению ее времени затухания [1–3]. Эти размерные эффекты наблюдаются не только в легированных полупроводниковых материалах с экситонным свечением, но и в наночастицах, легированных редкоземельными центрами свечения. Можно отметить увеличение времени затухания люминесценции с уменьшением размера нанокристаллов в диапазоне (10–100 nm) [2] и его резкое уменьшение для более мелких размеров (2–10 nm) [3].

Эффект влияния безызлучательной поверхностной комбинации на люминесценцию ионов Eu^{3+} в наноматериалах Al_2O_3 и Eu_2O_3 был исследован авторами [4–6]. Эти работы показали существенное уменьшение времени затухания (на два порядка величины) люминесценции для наночастиц по сравнению с частицами микронного размера. Похожий эффект был обнаружен в работе [7] для порошков $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ в диапазоне размеров частиц от микрона до нанометров. Было показано, что при изучении люминесценции ионов европия наиболее удобно исследовать электронный переход $^5D_0 - ^7F_2$, дающий красное свечение с максимумом 613 nm. Как известно, оксид лютетия Lu_2O_3 является эффективной матрицей для ряда редкоземельных активаторов, а благодаря высокой плотности (9.4 g/cm^3), большому атомному номеру ($Z = 71$), химической и физической стабильности можно говорить о перспективности использования наноразмерного оксида лютетия для создания новых типов наносцинтилляторов и люминофоров. Существующие на сегодняшний день трудности получения наночастиц редкоземельных оксидов, в частности оксида лютетия заданной формы, размера, с малой дисперсией по размерам, не позволяют получить наноструктурированные сцинтилляционные материалы на их основе с необходимыми параметрами, к тому же высокая стоимость ограничивает возможность практического применения таких материалов.

Формирование тонких нанослоев $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ на монодисперсных сферах SiO_2 калиброванного размера,

т.е. получение гетерочастиц ядро–оболочка, открывает возможности синтеза на их основе активных фотонных кристаллов с эффектом оптического (дифракционного) усиления люминесценции. Ранее были получены гетерочастицы с ядром из сфер SiO_2 и внешней оболочкой $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [8–10], показана перспективность применения подобных наноструктур как эффективных нанолюминофоров.

В настоящей работе впервые получены сферические монодисперсные гетерочастицы типа ядро–оболочка составов $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$, показана их структура и морфология. Исследовано влияние формы и размера гетерочастиц на оптические свойства люминофора. Особое внимание уделено изучению спектров фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения наночастиц в сравнении со спектрами микрокристаллических порошков.

2. Эксперимент

Гетерочастицы ядро–оболочка $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ были получены посредством золь-гель-технологии соосаждения из растворов с использованием предварительно синтезированных SiO_2 сферических частиц в качестве ядер. Частицы диоксида кремния („ядра“) синтезировались многоступенчатым методом, последовательно сочетающим две известные методики гидролиза тетраэтоксисилана: гетерогенный метод в присутствии аминокислот [11,12] и традиционный метод Штобера [13].

На первом этапе методом гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии аминокислот были получены частицы диоксида кремния размером 40–50 nm, которые в дальнейшем использовались в качестве затравок для доращивания. Типичная методика синтеза состояла в следующем. В 200 ml деионизованной воды растворяли 0.26 g *L*-аргинина. В водяном термостате температура раствора доводилась до 333 K. Отдельно готовился 90 ml раствор циклогексан/тетраэтоксисилан в соотношении компонентов 0.8/1.0, который также нагревался до указанной температуры, после чего соединялись оба раствора. Реакционная смесь непрерывно перемешивалась при помощи магнитной мешалки с такой интенсивностью, чтобы не разрушалась граница между двумя несмешивающимися жидкими фазами: водный раствор *L*-аргинина в нижней части колбы и раствор циклогексан/тетраэтоксисилан — в верхней. Температура реакционной смеси поддерживалась постоянной (333 K) на протяжении всего синтеза (около восьми суток). В результате были получены частицы диоксида кремния размером 44 ± 1.3 nm с концентрацией их в суспензии 4.03 wt.%.

На второй стадии получения частиц диоксида кремния нужного диаметра был использован многоступенчатый метод Штобера. Частицы, полученные на первой стадии, использовались при этом в качестве затравок. 50 ml суспензии с частицами диаметром 44 nm разбавлялись в

250 ml спирто-водно-аммиачной смеси (60 vol.% этилового спирта, 0.9 M аммиака) и порциями добавлялись к полученной суспензии тетраэтоксисилана. Температура реакционной смеси поддерживалась комнатной, непрерывное перемешивание осуществлялось при помощи магнитной мешалки. После достижения частицами размеров ~ 110 nm процедура разбавления полученной суспензии повторялась и продолжался процесс ступенчатого доращивания до заданного размера.

Формирование кристаллических нанопокровов $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ на поверхности сфер SiO_2 осуществлялось по следующей схеме: на первом этапе соосаждением из водных растворов солей $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (0.4 mol/l) в присутствии сфер SiO_2 (0.1 g) при температуре 85°C были получены аморфные покрытия состава $[\text{Lu}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}(\text{OH})\text{CO}_3]$ на SiO_2 сферах (прекурсор). Затем гетерочастицы прекурсора отделялись центрифугированием, промывались несколько раз водой и этанолом, сушились и подвергались термическому отжигу при 1173 K на воздухе в течение 2 h для кристаллизации на-

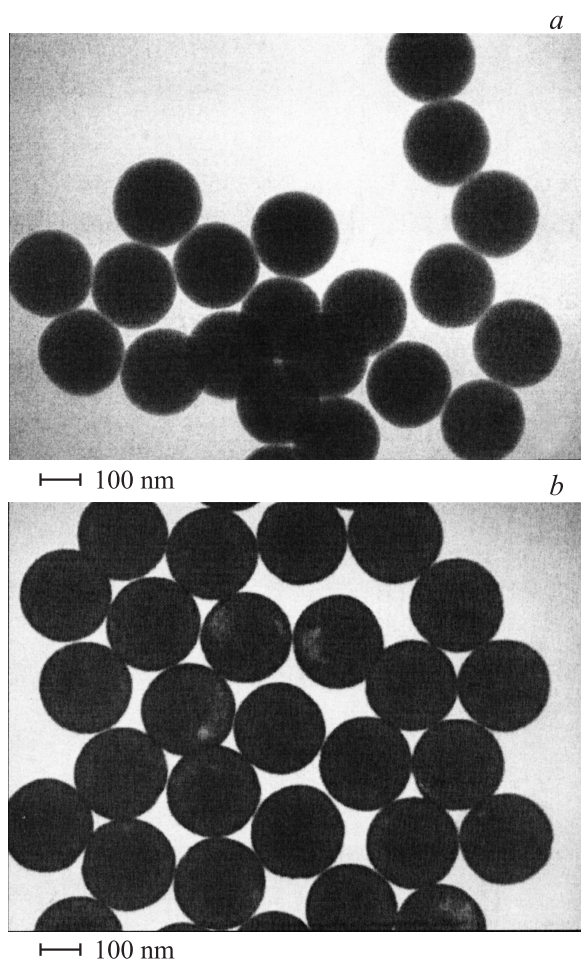


Рис. 1. Изображения, полученные методом ПЭМ. *a* — для исходных коллоидных частиц SiO_2 (диаметром 228 ± 5 nm), *b* — для частиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (диаметром 241 ± 5 nm).

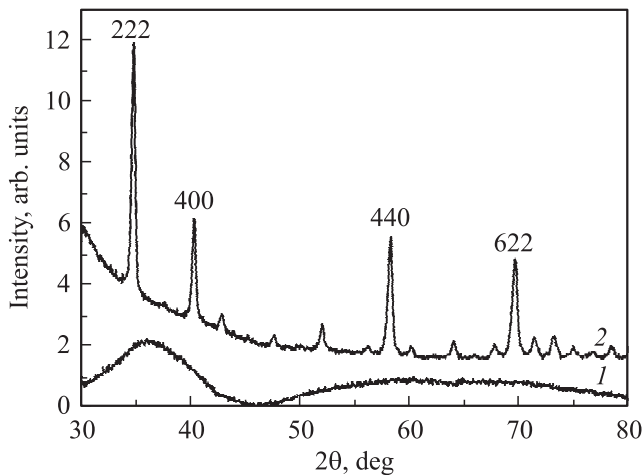


Рис. 2. Дифрактограмма образцов $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (1) и порошков люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (2) после отжига при 1173 К в течение 2 h.

нопокрытий в фазу $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$. Содержание европия составляло 7 at.% по отношению к лютетию, что обеспечивает максимальную интенсивность люминесценции по нашим данным [14]. Порошки $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ синтезировались соосаждением при добавлении гидроксида аммония в раствор нитратов лютетия и европия с последующим отделением осадка, сушкой и отжигом при 1173 К.

На рис. 1 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исходных сферических частиц SiO_2 (рис. 1, *a*) и гетерочастиц прекурсора $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}(\text{OH})\text{CO}_3$, полученных на их основе (рис. 1, *b*). Из снимков следует, что частицы имеют близкую к идеальной сферическую форму и узкое распределение по размерам. Средний размер исходных частиц SiO_2 был 228 ± 5 nm, после формирования слоя $\text{Lu}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}(\text{OH})\text{CO}_3$ на их поверхности средний размер гетерочастиц составил 241 ± 5 nm. На снимке гетерочастиц (рис. 1, *b*) четко определяется тонкий однородный слой более плотной фазы на поверхности частиц SiO_2 толщиной около 6 nm. В результате отжига гетерочастиц прекурсора при 1173 К на воздухе на сферах SiO_2 формируются поликристаллические нанопокрывания $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ с кубической симметрией кристаллической решетки, при этом сферичность и размеры гетерочастиц сохраняются [13]. Рентгенофазовый анализ порошков $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ показал кубическую модификацию оксида лютетия (рис. 2, кривая 2). Размер кристаллитов, оцененный из ширины дифракционных пиков, составил ~ 60 nm. На рисунке приведены значения индексов (*hkl*) кубической фазы. Параметр решетки кубической фазы был рассчитан по программе PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM, Berlin) и составил $a = 1.0401$ nm. На рентгенограмме гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ наблюдаются широкие полосы при углах дифракции, соответствующих рефлексам кубической фазы оксида лютетия (рис. 2, кривая 1). По ширине

линий (несколько градусов) можно предположить, что полученная фаза в оболочке гетерочастиц находится в нанокристаллическом состоянии с размером кристаллитов 3–5 nm. Элементный состав гетерочастиц был исследован с использованием системы микроанализа с волнодисперсионным (EDX) и энергодисперсионным (WDX) спектрометрами. Концентрация оксида лютетия составила ~ 40 wt.%, что согласуется с расчетной величиной, оцененной из экспериментальной толщины слоя оболочки. Содержание активатора Eu_2O_3 (63 wt.%) относительно оксида лютетия также согласуется с его исходным значением.

Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении азотным импульсным лазером с длиной волны 337.1 nm или перестраиваемым лазером на красителе с длиной волны 530 nm (длительность лазерного импульса составляла 0.6 ns). 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). При исследовании спектров возбуждения люминесценции использовалось излучение ксеноновой лампы, пропущенное через монохроматор. Измерения спектров проводились при комнатной температуре 300 К. Спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.1 nm.

3. Результаты и обсуждение

Интересно исследование люминесцентных свойств полученных сферических гетероструктур ядро-оболочка $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) и сравнение их с порошковым люминофором $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%). Для регистрации всех полос свечения мы использовали возбуждение ультрафиолетовым азотным лазером с длиной волны 337.1 nm (рис. 3). Отметим, что в спектрах ФЛ гетероструктур

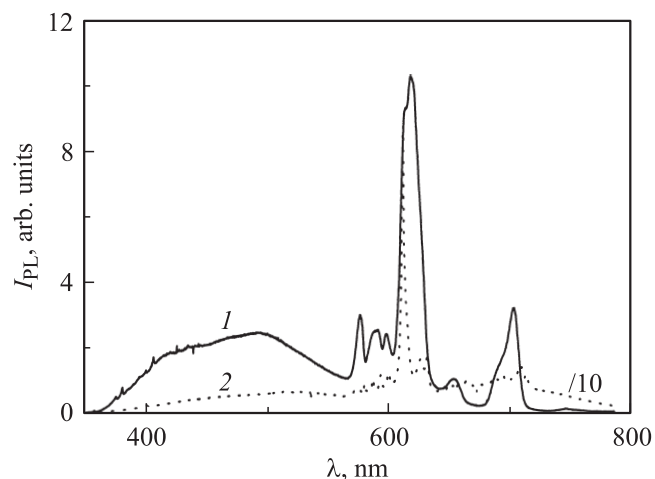


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (1) и порошков люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (2) при возбуждении лазерным излучением 337.1 nm, $T = 300$ К.

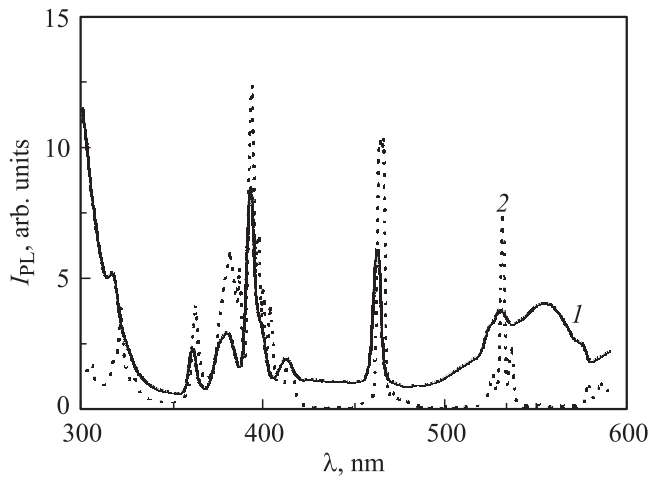


Рис. 4. Спектры возбуждения линии ФЛ 615 nm образцов $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (1) и порошков люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (2) при $T = 300\text{ K}$.

(кривая 1) кроме характерных линий европия в красной области присутствуют довольно широкие полосы люминесценции в синей (с максимумами 430 и 490 nm) области спектра. Эти особенности могут быть связаны с собственной люминесценцией сфер SiO_2 [15] и отсутствуют на порошках люминофора (кривая 2). Еще одним отличием свечения гетерочастиц является большая полуширина красных линий европия, обусловленных переходами электронов с возбужденного 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 615 nm, соответствующая внутрицентровым переходам электронов $^5D_0-^7F_2$. Большая полуширина полос европия в гетероструктурах может быть связана с неоднородным уширением на кристаллических дефектах люминофорной нанооболочки сфер. В работе [14] была подробно изучена кристаллическая структура гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ и показано, что оболочка $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ представляет собой поликристаллическую структуру; постоянная решетки нанослоев была несколько выше, чем у порошковых люминофоров вследствие деформаций, обусловленных кривизной ядер и разных теплофизических параметров ядра и оболочки. Данные структурные особенности гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) и обуславливают обнаруженное выше (рис. 3) неоднородное уширение люминесценции ионов Eu^{3+} в слоях толщиной порядка 6 nm (кривая 1).

Рис. 4 показывает спектры возбуждения линии люминесценции 615 nm гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) в сравнении с порошкообразным люминофором. Можно видеть, что спектр возбуждения ионов Eu^{3+} в основном состоит из нескольких серий узких полос с центрами при длинах волн 395, 466 и 530 nm соответственно. Эти полосы возбуждения возникают при поглощении падающего излучения ксеноновой лампы ионами евро-

пия и приводят к переходам электронов из основного 7F_0 -состояния на возбужденные $4f$ -уровни, расщепленные кристаллическим полем. Согласно литературным данным, полосы возбуждения при длинах волн 466 и 530 nm возникают при переходах $^7F_0-^5D_2$ и $^7F_0-^5D_1$ соответственно. Отличием спектров возбуждения гетерочастиц (по сравнению с порошками) является не только большая полуширина их полос, но и появление широкой полосы с максимумом 555 nm (кривая 1). Такого рода особенность также обусловлена сферами SiO_2 ядра гетероструктур. Для более детального исследования спектральных особенностей ФЛ именно ионов европия Eu^{3+} без учета вклада оксида кремния мы использовали резонансное возбуждение линией 530 nm перестраиваемого импульсного лазера на красителе. Из рис. 5 видно, что в этом случае имеется лишь характерное свечение европия без вклада наносфер оксида кремния. При этом полуширина линии 615 nm для порошков $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) составляет всего 2 nm, а для гетероструктур на порядок больше (кривые 2 и 1 соответственно). Эта особенность свидетельствует о том, что кристаллическое поле вокруг ионов европия в данных материалах существенно разное. Имеет место неоднородное уширение люминесценции за счет большого числа кристаллических дефектов в гетерочастицах $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%). Более того, интенсивность люминесценции гетероструктур всегда меньше по сравнению с порошковыми люминофорами просто из-за меньшего содержания люминесцентного материала.

Очевидно, что нанокристаллическое состояние $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) должно приводить к уменьшению эффективности и времени затухания свечения нанослоев люминофора на SiO_2 -сферах за счет увеличения безызлучательной рекомбинации. На рис. 6 приведены кривые затухания максимально интенсивной линии свечения 615 nm ионов европия для гетерочастиц и порошков люминофора при резонансном возбуждении

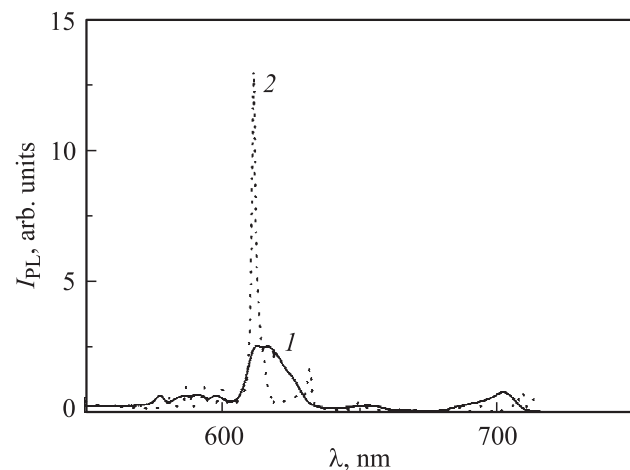


Рис. 5. Спектры ФЛ образцов $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (1) и порошков люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (2) при резонансном лазерном возбуждении 530 nm, $T = 300\text{ K}$.

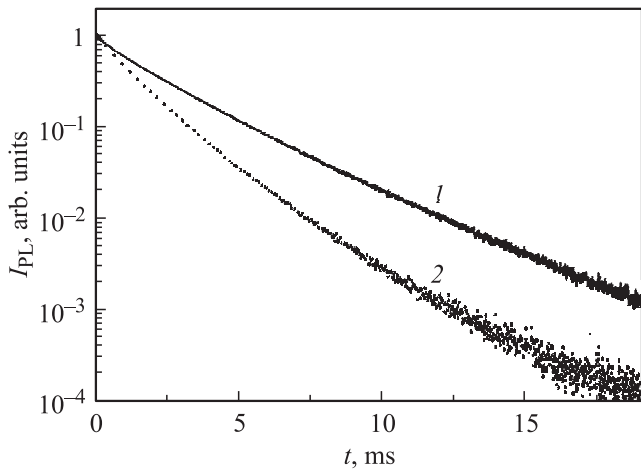


Рис. 6. Зависимость интенсивности ФЛ при 615 nm от времени для образцов $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (1) и порошков люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (2) при $\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$.

импульсами лазера на красителе с длиной волны 530 nm. Неожиданным является более длительное послесвечение поликристаллических нанослоев $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (постоянная времени затухания 2 ms) по сравнению с порошками (постоянная времени затухания 1.1 ms). Наличие дефектов в нанослое должно приводить к росту безызлучательной рекомбинации и уменьшению времени жизни t возбужденного состояния 5D_0 ионов европия, которое определяется следующим выражением:

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

где t_r и t_{nr} — постоянные времена излучательной и безызлучательной рекомбинации соответственно. Остается предположить, что наличие сферы оксида кремния существенным образом влияет на времена излучательной рекомбинации люминофора. Действительно, квантовая эффективность красной люминесценции во всех наших образцах превышала 70%. Поэтому в сумме (1) для скорости затухания люминесценции $P = 1/t$ определяющим является именно первое слагаемое как для порошков, так и для гетероструктур. Следовательно, для ионов европия скорость затухания люминесценции 615 nm (переходы электронов во внутренней 4f-оболочке) зависит в основном от скорости излучательной рекомбинации $P_r = 1/t_r$. Однако, как показано в работе [16], последняя зависит от оптического окружения излучателя. Для электрического диполя в неограниченной диэлектрической среде с показателем преломления n , согласно золотому правилу Ферми, вероятность излучательной рекомбинации P_r увеличивается в n раз по сравнению с вероятностью излучения в вакууме P_0 . Этот результат справедлив, пока диполь находится в среде на расстоянии больше длины волны света от границы раздела. Например, внутри микронного зерна порошкообразного люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) с показателем преломления $n_2 = 1.9$ вероятность излучательной рекомбинации

будет иметь величину $P_2 = n_2 P_0 = 1.9 P_0$. Если ионы европия находятся вблизи границы раздела (рис. 7) двух сред, то результаты авторов [16] показывают, что скорость излучательной рекомбинации будет зависеть от ориентации дипольного момента и показателей преломления обеих сред. В случае плоской границы раздела мы получаем величину вероятности излучательной рекомбинации

$$P_1 = \frac{1}{2} (n_{\text{air}} P_0 + n_{\text{SiO}_2} P_0). \quad (2)$$

Ранее [15] мы получили для наносфер оксида кремния показатель преломления $n_{\text{SiO}_2} = 1.39$ несколько меньший, чем у стекла. Поэтому выражение (2) дает значение $P_1 = 1.2 P_0$. Следовательно, для нанослоев люминофора на плоской границе раздела время затухания их люминесценции должно было бы быть в $P_2/P_1 = 1.9/1.2 = 1.58$ раза больше времени затухания порошкообразного люминофора. Реально для сферических гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) мы видим (рис. 6) даже большее уменьшение вероятности излучательной рекомбинации ионов Eu^{3+} в оболочке, равное $2 \text{ ms}/1.1 \text{ ms} = 1.82$.

Дело в том, что для сферических частиц с размером порядка длины волны света происходит изменение локальной плотности фотонных состояний и времени излучательной рекомбинации. Кроме излучательных мод в верхнее (1) и нижнее (2) полупространство (рис. 7) появляются еще дискретные фотонные моды (3) шепчущей галереи. В результате локальная плотность фотонных состояний для излучения вниз уменьшается, что приводит к дополнительному уменьшению вероятности излучательной рекомбинации ионов европия или увеличению времени затухания люминесценции для сферических гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%). В нашем случае происходит его увеличение в 1.82 раза по сравнению

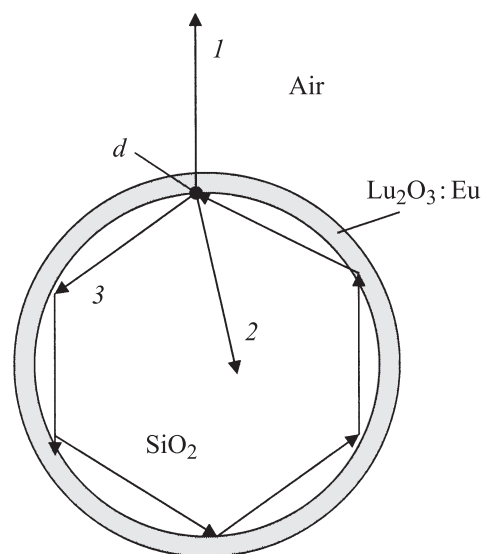


Рис. 7. Схема излучения ионов Eu^{3+} в оболочке гетерочастиц ядро-оболочка $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%).

с порошком люминофора (рис. 6). Этот чисто квантовый эффект обуславливает преимущества гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) для получения низкопороговой лазерной генерации, так как они по своей геометрии являются оптическими резонаторами с высокой добротностью.

4. Заключение

Методом синтеза сферических коллоидных частиц диоксида кремния с дисперсией размеров в интервале 2–2.5% и формированием нанопокровов на поверхности сфер путем соосаждения получены монодисперсные гетерочастицы ядро–оболочка состава $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$. Изучена структура, проведен анализ спектров возбуждения и фотолюминесценции гетерочастиц, а также времени жизни 5D_0 возбужденного состояния на ионах Eu^{3+} . Обнаружено изменение спектров люминесценции и почти двукратное увеличение времени затухания свечения гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) по сравнению с порошковым люминофором $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%), приготовленным и обработанным в тех же температурных условиях, что и гетерочастицы. Основной вклад в изменение времени затухания дает уменьшение эффективного показателя преломления света в нанослое люминофора гетерочастицы по сравнению с порошком. Кроме того, размерное квантование света внутри наносферы-ядра вызывает уменьшение локальной плотности фотонных состояний для гетерочастиц, также приводящее к уменьшению вероятности излучательной рекомбинации ионов Eu^{3+} оболочки.

Показано, что структуры типа ядро–оболочка на основе сфер оксида кремния с люминофором могут сильно изменять излучательные характеристики последнего. Это дает возможность получать в будущем люминофоры нового типа с регулируемыми за счет размерного квантования фотонов спектральными и временными характеристиками свечения.

Авторы благодарят Г.Е. Абросимову за полезные обсуждения структуры образцов.

Список литературы

- [1] А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, К. Бартоу. ФТП **44**, 654 (2010).
- [2] W. Streck, E. Zych, D. Hreniak. J. Alloys Comp. **344**, 332 (2002).
- [3] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. Phys. Rev. Lett. **72**, 416 (1996).
- [4] W. Jia, Y. Liu, S.P. Feofilov, R. Meltzer, J. Jiao. J. Alloys Comp. **311**, 11 (2000).
- [5] K.S. Hong, R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, R.I. Zakharchenya, W. Jia, Y. Liu, B. Tissue. J. Lumin. **83–84**, 393 (1999).
- [6] H.S. Yang, K.S. Hong, S.P. Feofilov, B.M. Tissue, R.S. Meltzer, W.M. Dennis. J. Lumin. **83–84**, 139 (1999).
- [7] P.K. Sharma, M.N. Jilavi, T. Nass, H. Schmidt. J. Lumin. **82**, 187 (1999).
- [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] K.D. Hartlen, A.P.T. Athanasopoulos, V. Kitaev. Langmuir **24**, 1714 (2008).
- [13] W. Stober, A. Fink, E.J. Bohn. Colloid. Interface Sci. **26**, 62 (1968).
- [14] Yu.V. Yermolayeva, A.V. Tolmachev, T.I. Korshikova, R.P. Yavetskiy, M.V. Dobrotvorskaya, N.I. Danylenko, D.S. Sofronov. Nanotechnology **20**, 325 601 (2009).
- [15] А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, В.М. Масалов, М. Романелли, К. Бартоу, П. Беналул, А. Мэтр. Неорган. материалы **44**, 203 (2008).
- [16] R.E. Kunz, W. Lukosz. Phys. Rev. B **21**, 4814 (1980).