

Изменение времени затухания люминесценции нанокристаллов $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, внедренных в искусственный опал

© А.Н. Грузинцев¹, Г.А. Емельченко², Ю.В. Ермолаева³,
В.М. Масалов², А.В. Толмачев³, Р. Benalloul⁴, С. Barthou⁴, А. Maitre⁴

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники 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 20 апреля 2010 г.)

На основе разработанной методики синтеза нанокристаллов люминофора в порах синтетического опала путем соосаждения из раствора получены композиты опал– $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$. Показано, что положение фотонной стоп-зоны в спектрах отражения инфильтрованного опала зависит от диаметра его сфер, объемной доли внедренного люминофора и угла регистрации сигнала. Проведен анализ спектров возбуждения и фотолюминесценции композитов, а также времени жизни 5D_0 возбужденного состояния ионов Eu^{3+} . Обнаружено увеличение времени затухания свечения люминофора почти на порядок с увеличением его содержания в порах опала. Данный эффект связан с изменением размера нанокристаллов и уменьшением вклада безызлучательной поверхностной рекомбинации в нанослоях люминофора композитов.

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

1. Введение

Фотонные кристаллы (ФК) представляют собой периодические структуры с модуляцией диэлектрической проницаемости, период которой сравним с длиной волны света. Активный интерес к ФК обусловлен возможностью контролировать распространение и излучение света в них благодаря наличию фотонной стоп-зоны [1–3]. Искусственные опалы занимают особое место среди трехмерных ФК. Кубическая гранецентрированная кристаллическая решетка опала сформирована из плотноупакованных наносфер аморфной двуокиси кремния. При этом поры между сферами легко заполнить различными полупроводниковыми и люминесцентными материалами, изменив тем самым положение стоп-зоны и излучательные свойства ФК. В работе [4] разработана технология инфильтрации оксида цинка в трехмерную опаловую решетку методом химического осаждения из раствора, получены образцы композитов опал– ZnO , демонстрирующие преимущественно люминесценцию в ультрафиолетовой (УФ) области спектра при комнатной температуре. Фотонные кристаллы удобно использовать для регулирования скорости излучательной спонтанной рекомбинации за счет изменения локальной плотности фотонных состояний. Это достигается при совмещении спектра свечения излучателя с запрещенной зоной фотонного кристалла (для уменьшения спонтанной рекомбинации) или с краем запрещенной зоны (для увеличения спонтанной рекомбинации).

Первые эксперименты по модификации излучательных свойств ФК были выполнены на люминесценции внедренных в искусственный опал органических красителей и сульфида кадмия [5,6]. Недостатком их являлась широкая полоса излучения, которая была шире запрещенной фотонной зоны опала. В этом случае в запрещенной зоне осуществлялось гашение только части спектра свечения, да и то лишь для определенных направлений пространства. Использование для внедрения материалов с узким спектром свечения позволяет сильнее модифицировать их излучательные свойства. В этом плане наиболее удобно использование редкоземельных ионов и полупроводниковых квантовых точек, линии люминесценции которых обычно гораздо уже ширины запрещенной фотонной зоны опала. Материалы данного типа являются перспективными для создания лазерных источников света, у которых опал играет роль оптического резонатора с распределенной обратной связью. Полупроводниковые квантовые точки (QD) являются уникальной оптической усиливающей средой, длина волны люминесценции которой зависит от их размера. Это дает возможность подстраивать длину волны люминесценции QD к положению стоп-зоны ФК. Таким образом, возможно реализовать лазерный резонатор с трехмерной распределенной обратной связью. В работах [7,8] CdSe и CdSeTe QD в оболочке ZnS внедрялись в матрицы искусственного опала с разным размером наносфер из раствора толуола и была получена модификация люминесценции в видимой области света при комнатной температуре. После инфильтрации

раствора толуол быстро испарялся, а QD оставались в порах фотонного кристалла. Оптическими методами фотолуминесценции (ФЛ) и отражения были подробно изучены спектральные характеристики полупроводниковых квантовых точек, инфильтрованных в искусственный опал, а также определено влияние размера наносфер опала и его фотонной стоп-зоны на спектр свечения QD. Авторы [9] внедряли редкоземельные ионы европия в сферы синтетического опала и исследовали их люминесцентные характеристики под влиянием анизотропной запрещенной фотонной зоны. Было обнаружено как гашение, так и разгорание спонтанного излучения для различных электронных переходов в зависимости от взаимного положения полосы свечения и запрещенной зоны. Однако видимая люминесценция ионов Eu^{3+} в сферах оксида кремния была довольно слабой из-за малой растворимости редких земель в стекле, возможности образования двухвалентных ионов и большой энергии фононов, ведущей к гашению излучательной рекомбинации. Следствием явилась большая вероятность безызлучательной рекомбинации возбужденных электронов и слабая интенсивность зарегистрированных сигналов люминесценции. Очевидно, что для изучения новых эффектов и практического использования структур типа излучающего фотонного кристалла нужно внедрять в поры опала материалы с высокой эффективностью люминесценции. Это могут быть стандартные люминофоры видимого свечения, легированные редкоземельными активаторами (европием). Конечно, наличие в опале пор нанометрового размера предполагает, что размеры этих люминофоров также будут нанометровыми. Здесь существует два варианта внедрения нанолюминофоров в поры. Низкотемпературный — из раствора уже готовых нанокристаллов и высокотемпературный — если реакцию синтеза нанокристаллов осуществлять непосредственно в опале.

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. Эти размерные эффекты наблюдаются не только в нелегированных полупроводниковых материалах с экситонным свечением, но и в наночастицах, легированных редкоземельными центрами свечения. Можно отметить уменьшение времени затухания люминесценции с уменьшением размера нанокристаллов для малых размеров в диапазоне 2–10 nm [10] за счет увеличения поверхностной рекомбинации.

Эффект влияния безызлучательной поверхностной рекомбинации на люминесценцию ионов Eu^{3+} в наноматериалах Al_2O_3 и Eu_2O_3 был исследован авторами [11–13]. 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 [14] 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 лютеция 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 считать перспективным использование наноразмерного оксида лютеция для создания новых типов наносцинтилляторов и люминофоров. Существующие в настоящее время трудности получения наночастиц редкоземельных оксидов, в частности оксида лютеция 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 возможности практического применения таких материалов.

Формирование тонких нанослоев $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в порах опала 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. В настоящей работе впервые получены искусственные опалы с внедренными в порах нанокристаллами $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Исследовано влияние концентрации и размера наночастиц на оптические свойства композита опал–люминофор. Особое внимание уделено изучению спектров фотолуминесценции (ФЛ) и возбуждения композита опал– $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ в сравнении со спектрами микрокристаллических порошков $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

2. Эксперимент

В настоящей работе использованы искусственные опалы из сфер диоксида кремния, полученные методом седиментации из раствора. Монодисперсный раствор сфер диоксида кремния был получен при гидролизе тетраэтил ортосиликата (tetraethyl orthosilicate — TEOS) в этаноле в присутствии гидроксида аммония [15]. Размер и однородность синтезированных сфер определялась концентрацией аммония, воды и TEOS. Используя этот метод, можно синтезировать сферы с диаметрами в диапазоне от 100 до 1300 nm. Стандартное отклонение диаметров сфер в растворе от среднего значения было около 5%. В нашем случае монокристаллы опала образовывались за несколько дней кристаллизации в растворе из сфер диоксида кремния диаметром около 210 nm. Затем образцы опала сушились при температуре 150°C и отжигались на воздухе при 600°C в течение 5 h. Данный отжиг необходим для полного удаления из опала органических компонентов раствора. Используя этот метод, нам удавалось получать объемные монокристаллы искусственных опалов с характерными размерами

$5 \times 4 \times 2 \text{ nm}$ с наибольшей естественной гранью ориентации (111).

Для заполнения пор в опаловой матрице оксидом лютетия, легированного европием, состава $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ использовали водные растворы нитрата лютетия/европия ($\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 = 14.3$) с концентрациями 1.2, 3.0 и 10.0 wt.%. Такие растворы обеспечивают расчетное содержание европия по отношению к лютетию 7 at.%, являющееся оптимальным с точки зрения квантовой эффективности люминесценции. Растворы нитратов лютетия/европия получали растворением оксидов лютетия и европия в концентрированной азотной кислоте HNO_3 . После пропитки водным раствором нитрата лютетия/европия матрицу обрабатывали гидроксидом аммония, в результате чего в порах осаждали гидроксид лютетия/европия. После промывки и сушки при температуре $90\text{--}95^\circ\text{C}$ образцы композитов подвергали двухступенчатому термическому отжигу на воздухе при температуре 600°C в течение 2 h и 900°C в течение 2 h для разложения гидроксидов лютетия и европия до оксидов и их кристаллизации. Порошки люминофора $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ синтезировали соосаждением при добавлении гидроксида аммония в раствор нитратов лютетия и европия с последующим отделением осадка, сушкой и отжигом при 1173 K . Для получения различного содержания люминофора в порах опала использовали растворы различной концентрации и различное число пропиток. При этом соотношение ионов европия и лютетия в растворах всегда было неизменным $\text{Eu}/\text{Lu} = 0.07$. В результате было получено четыре типа образцов композитов опал– $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 at.%), обладавших яркой люминесценцией в видимой области спектра. Эти образцы получили обозначения: A4 — одноразовая пропитка в растворе нитрата лютетия/европия $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 1.2 wt.%, A5 — одноразовая пропитка в растворе нитрата лютетия/европия $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 3.0 wt.%, A6 — одноразовая пропитка в растворе нитрата лютетия/европия $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 10.0 wt.% и A7 — трехразовая пропитка в растворе нитрата лютетия/европия $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 10.0 wt.%.

Рентгенофазовый анализ порошков $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ показал кубическую модификацию оксида лютетия [16]. Размер кристаллитов, оцененный из ширины дифракционных пиков, составил $\sim 60 \text{ nm}$. Параметр решетки кубической фазы рассчитан по программе PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin) и составил величину $a = 1.0401 \text{ nm}$. На рентгенограмме всех композитов опал–люминофор $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ наблюдаются широкие полосы при углах дифракции, соответствующих рефлексам кубической фазы оксида лютетия. По ширине линий (несколько градусов) можно предположить, что полученная фаза люминофора в порах композита находится в нанокристаллическом состоянии с размером кристаллитов менее 5 nm .

Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении азотным импульсным лазером с длиной волны

337.1 nm или излучением ксеноновой лампы, пропущенным через монохроматор (длительность лазерного импульса составляла 0.6 ns). Фотолюминесценция (ФЛ) собиралась оптическим волноводом, расположенным на расстоянии 10 mm перпендикулярно поверхности, и анализировалась с помощью спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR460) и многоканального детектора (PM Hamamatsu R5600U). Для изучения влияния упорядоченности наносфер (фотонной стоп-зоны) на спектр свечения исследовалась естественная монокристаллическая сторона опалов, полученная после роста. Также было проведено изучение спектров отражения опалов в зависимости от угла φ падения света по отношению к нормали. При исследовании спектров отражения и возбуждения люминесценции использовалось излучение ксеноновой лампы, пропущенное через монохроматор. Измерения спектров проводились при комнатной температуре 300 K . Спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.1 nm .

3. Результаты и обсуждение

Свет, проникая внутрь фотонного кристалла — опала с люминофором, испытывает брэгговское отражение от плоскостей плотной упаковки наносфер, и максимум отражения (стоп-зоны) расположен на длине волны [17]

$$\lambda_{\max} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}D\sqrt{n^2 - \sin^2\varphi}, \quad (1)$$

где D — диаметр сфер, n — усредненный показатель преломления, φ — угол падения света по отношению к нормали. Для определения положения стоп-зоны ФК для разных углов падения были проведены измерения спектров отражения композитов (рис. 1). Хорошо видно, что у образца A7 для угла падения света 20° (кривая 1) максимум отражения (или фотонной стоп-зоны) находится на длине волны света 474 nm и сдвигается в коротковолновую часть спектра с увеличением угла падения. Построив зависимость положения максимума отражения от угла падения (рис. 2), видим, что экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретической кривой, полученной по формуле (1). При этом значения диаметра сфер D и усредненного показателя преломления n в формуле подбирались по методу наименьших квадратов для максимумов кривых отражения у каждого из полученных композитов опал– $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 at.%).

Параметры образцов композитов опал– $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, полученные из экспериментальных измерений с использованием формул (1), (2)

Образец	$D, \text{ nm}$	n	f_3	$t, \text{ ms}$
Чистый опал	208	1.39	0	—
A4	208	1.40	0.012	0.32
A5	208	1.41	0.024	0.4
A6	208	1.43	0.048	1.2
A7	208	1.44	0.06	1.3

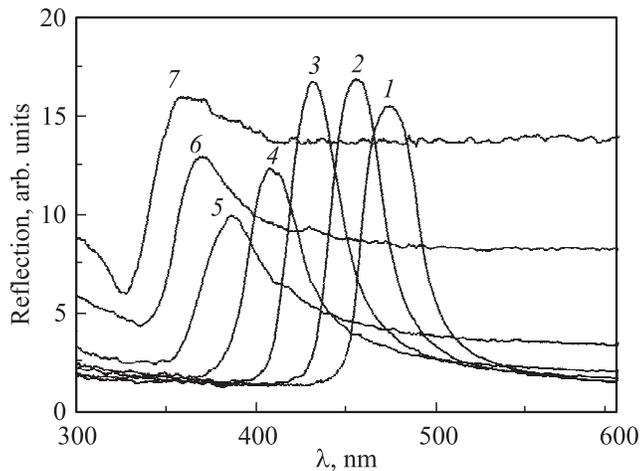


Рис. 1. Спектры отражения образца A7 композита опал— $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%), измеренные при углах к нормали $\varphi = 20$ (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5), 70 (6) и 80° (7) при $T = 300\text{ K}$.

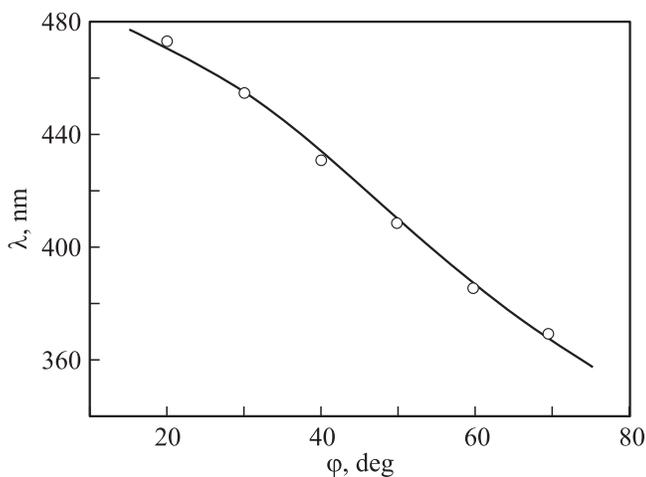


Рис. 2. Зависимость положения максимума отражения образца A7 композита опала— $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) от угла φ (точки) в сравнении с теоретической кривой, полученной по формуле (1).

Полученные значения приведены в таблице. Видно, что величина усредненного показателя преломления возрастает с увеличением концентрации люминофора в композите. Для общего случая двухкомпонентной системы композита усредненный показатель преломления можно описать выражением

$$n^2 = n_1^2 f_1 + n_2^2 f_2 + n_3^2 f_3, \quad (2)$$

где $n_1 = 1.5$, $n_2 = 1$, $n_3 = 1.9$ и f_1, f_2, f_3 — показатели преломления и объемные доли оксида кремния, воздуха и оксида лютеция соответственно ($f_1 + f_2 + f_3 = 1$). Средний же показатель преломления для плотноупакованной структуры незаполненного ($f_3 = 0$) чистого опала может быть оценен по формуле (2) с учетом объемных долей заполнения $f_1 = 0.74$ для сфер и $f_2 = 0.26$

для пор и оказывается равным величине 1.39, полученной в таблице из оптических измерений. Остановимся более подробно на оптическом методе определения доли внедрения f_3 люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) в опал по спектру отражения. Видно, что композит A7 с тремя циклами инфльтрации дает максимум отражения композита при 474 nm (рис. 1, кривая 1) для угла падения 20° , что соответствует по формуле (1) значению усредненного показателя преломления $n = 1.44$. Это, согласно формуле (2), возможно только при объемных долях заполнения $f_1 = 0.74$ для сфер и $f_2 = 0.20$, $f_3 = 0.06$ для пор. Следовательно, фактор заполнения объема пор оксидом лютеция составляет в нашем композите $f_3/(f_2 + f_3) = 0.23$, что слегка отличается от ожидаемой величины. 20% по кривой набора веса в процессе инфльтрации из раствора. Видно, что поры опала не заполнены полностью даже при трех циклах инфльтрации у образца A7, а у других композитов доля заполнения пор еще меньше (см. таблицу). Тем не менее композиты данного типа имеют ярко выраженную люминесценцию соединения $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%).

Интересно исследование люминесцентных свойств полученных композитов опал— $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (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 излучением ксеноновой лампы с длиной волны 337 nm (рис. 3). Отметим наличие на спектрах ФЛ композитов (кривые 2–5) кроме характерных линий европия в красной области довольно широких полос люминесценции в синей (с максимумами 430 и 500 nm) области спектра. Эти особенности могут быть связаны с собственной люминесценцией сфер SiO_2 опала [15] и отсутствуют на порошках люминофора (кривая 1). Еще одним отличием свечения композитов является большая полуширина красных линий европия, обусловленных переходами

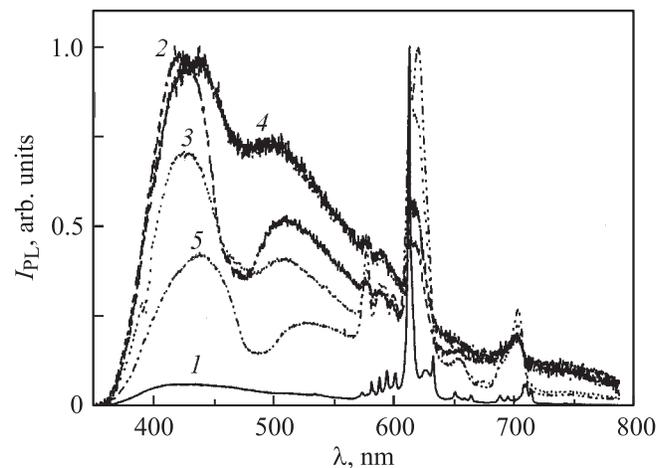


Рис. 3. Спектры ФЛ порошка люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) (1) и образцов композита опал— $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (7 at.%) A4 (2), A5 (3), A6 (4) и A7 (5) при возбуждении излучением ксеноновой лампы с длиной волны 337 nm, $T = 300\text{ K}$.

электронов с возбужденного состояния 5D_0 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 нм, соответствующая внутрициентровым переходам электронов $^5D_0 - ^7F_2$. Большая полуширина полос европия в композитах может быть связана с неоднородным уширением на кристаллических дефектах люминофорной оболочке сфер опала. В работе [16] 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, а 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 ат.%) и обуславливают обнаруженное выше (рис. 3) неоднородное уширение люминесценции ионов Eu^{3+} в слоях люминофора толщиной менее 6 нм (кривые 2–5). Интенсивность же свечения красных линий европия возрастает для образцов А4–А7 с увеличением объемной доли оксида лютетия в порах инфильтрованного опала.

Рис. 4 показывает спектры возбуждения линии люминесценции 617 нм композитов опал– $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 ат.%) в сравнении 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 нм соответственно. Эти полосы возбуждения возникают при поглощении падающего излучения ксеноновой лампы ионами европия и приводят к переходам электронов из основного состояния 7F_0 на возбужденные уровни $4f$, расщепленные кристаллическим полем. Согласно литературным данным, полосы возбуждения при длинах волн 466 и 530 нм возникают при переходах $^7F_0 - ^5D_2$ и $^7F_0 - ^5D_1$ соответственно. Отличием спектров возбуждения композитов

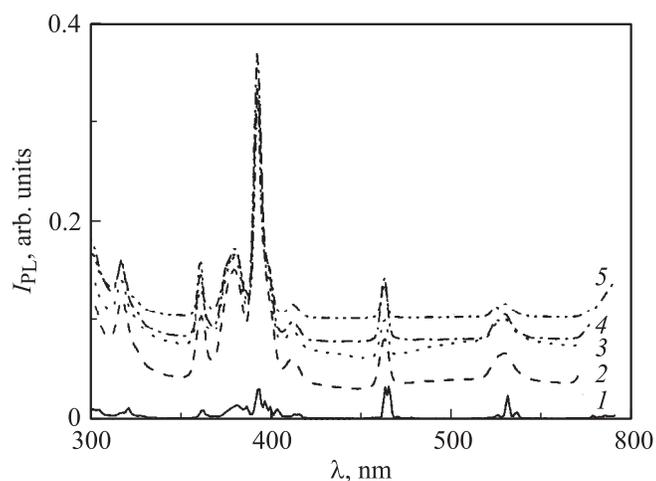


Рис. 4. Спектры возбуждения линии ФЛ 617 нм порошка люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 ат.%) (1) и образцов композитов опал– $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 ат.%) А4 (2), А5 (3), А6 (4) и А7 (5) при $T = 300$ К.

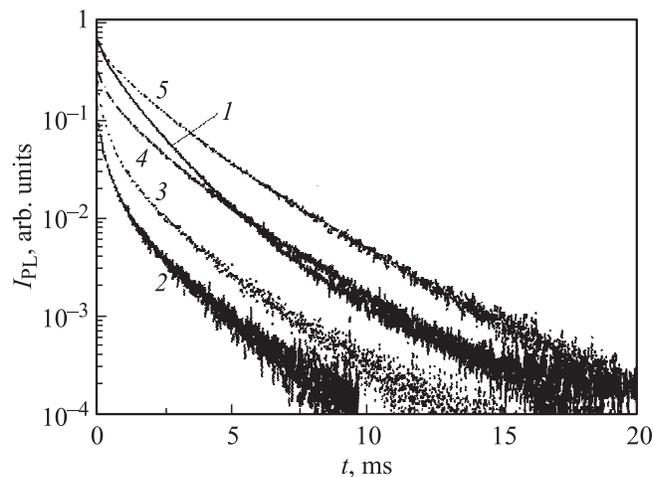


Рис. 5. Зависимость интенсивности ФЛ при 617 нм от времени для порошка люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 ат.%) (1) и образцов композитов опал– $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 ат.%) А4 (2), А5 (3), А6 (4) и А7 (5) при $\lambda_{\text{exc}} = 337.1$ нм, $T = 300$ К.

от спектров порошков является большая полуширина их полос. Такого рода особенность также обусловлена сферами SiO_2 опала, ухудшающими кристаллическую нанокристаллов инфильтрованного люминофора. Эта особенность свидетельствует о том, что кристаллическое поле вокруг ионов европия в композитах и порошке существенно разное. Имеет место неоднородное уширение полос люминесценции и возбуждения за счет большого числа кристаллических дефектов в композитах опал– $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 ат.%). Более того, интенсивность люминесценции композитов всегда меньше по сравнению с порошковыми люминофорами просто из-за малого содержания люминесцентного материала в порах опала.

Очевидно, что нанокристаллическое состояние $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 ат.%) должно приводить к уменьшению эффективности и времени затухания свечения нанослоев люминофора на SiO_2 сферах композитов за счет увеличения безызлучательной рекомбинации. На рис. 5 приведены кривые затухания максимально интенсивной линии свечения 617 нм ионов европия для порошка (кривая 1) и композитов (кривые 2–5) люминофора при возбуждении импульсами азотного лазера с длиной волны 337.1 нм. Видно, что для композитов А4 и А5 (кривые 2 и 3) с малым содержанием люминофора в порах опала кривые имеют неэкспоненциальный характер, а времена затухания довольно малы: 0.32 и 0.4 мс. Далее с увеличением объемной доли оксида лютетия времена затухания возрастают до 1.2 и 1.3 мс у образцов А6 и А7 (см. таблицу), а кривые становятся почти экспоненциальными. Неожиданным является более длительное послесвечение этих поликристаллических нанослоев $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ по сравнению с порошками (кривая 1), у которых постоянная времени затухания составляет 1.1 мс. Наличие дефектов в нанослоях должно приводить к росту безызлучательной рекомбинации и уменьшению времени жизни t возбужденного состояния 5D_0 ионов

европия, которое определяется следующим выражением:

$$1/t = 1/t_r + 1/t_{nr}, \quad (3)$$

где t_r и t_{nr} — постоянные времена излучательной и безызлучательной рекомбинации. Это и происходит для композитов А4 и А5, у которых относительный вклад поверхности довольно высок, и ионы европия, расположенные на поверхности нанокристаллов, имеют меньшее время затухания по сравнению с ионами в центре нанокристаллов. В результате получается неэкспоненциальный спад люминесценции (рис. 5, кривые 2 и 3). С ростом размеров нанокристаллов люминофора в порах опалов композитов А6 и А7 вклад поверхностных центров свечения уменьшается и затухание приобретает экспоненциальный характер. Тем не менее трудно представить, что нанокристаллы оксида лютетия в порах опала имеют лучшую кристалличность и меньшую безызлучательную рекомбинацию, чем в порошке. Остается предположить, что наличие сфер оксида кремния опала существенным образом влияет на времена излучательной рекомбинации люминофора. Действительно, квантовая эффективность красной люминесценции в наших образцах А6 и А7 и порошках превышала 70%. Поэтому в сумме (3) для скорости затухания люминесценции $P = 1/t$ определяющим является именно первое слагаемое как для порошков, так и для композитов А6 и А7. Следовательно, для ионов европия скорость затухания люминесценции 617 nm (переходы электронов во внутренней 4f-оболочке) зависит в основном от скорости излучательной рекомбинации $P_r = 1/t_r$. Однако, как показано в работе [18], последняя определяется оптическим окружением 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 . Например, внутри микронного зерна порошкообразного люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 at.%) с показателем преломления $n_3 = 1.9$ вероятность излучательной рекомбинации будет иметь величину $P_3 = n_3 P_0 = 1.9 P_0$. Если ионы европия находятся внутри композита опал–люминофор с усредненным показателем преломления (2) двух сред, то результаты авторов [18] показывают, что скорость излучательной рекомбинации будет зависеть именно от этого показателя преломления $P = n P_0$.

Ранее (см. таблицу) мы получили для композита А7 показатель преломления $n = 1.44$, несколько меньший, чем у стекла. Поэтому скорость излучательной рекомбинации будет иметь в нем значение $P_7 = 1.44 P_0$. Следовательно, для нанослоев люминофора в этом композите время затухания их люминесценции должно было бы быть в $P_3/P_7 = 1.32$ раза больше времени затухания порошкообразного люминофора. Реально для композита А7 опал– $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 at.%) мы видим (рис. 5) уменьшение вероятности излучательной рекомбинации ионов Eu^{3+} в наноболочке, равное 1.18. Это отклонение

связано с несколько большей вероятностью безызлучательной рекомбинации для ионов европия в композитах по сравнению с кристаллически более совершенным порошковым люминофором $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 at.%).

4. Заключение

Методом инфльтрации из раствора получены в порах синтетического опала нанокристаллы люминофора $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 at.%) с различной объемной долей заполнения пор. Исследован состав указанных композитов по спектрам оптического отражения, проведен анализ спектров возбуждения и фотолюминесценции композитов, а также времени жизни 5D_0 возбужденного состояния на ионах Eu^{3+} . Обнаружено изменение спектров люминесценции и увеличение времени затухания свечения люминофора почти на порядок величины с ростом содержания оксида лютетия в композитах опал– $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (7 at.%). Основной вклад в изменение времени затухания дает увеличение размера нанокристаллов и уменьшение вклада безызлучательной рекомбинации ионов европия, находящихся на их поверхности. Кроме того, уменьшение эффективного показателя преломления света в нанослое люминофора композита по сравнению с порошком также вызывает увеличение времени затухания за счет уменьшения вероятности излучательной рекомбинации ионов Eu^{3+} .

Показано, что структуры типа фотонных кристаллов на основе искусственного опала с люминофором могут сильно изменять излучательные характеристики последнего как по спектру, так и по направлению в пространстве. Это дает возможность получать в будущем структурированные люминофоры нового типа с регулируемые за счет размерного квантования фотонов спектральными и временными характеристиками свечения. Увеличение времени жизни возбужденного состояния редкоземельных ионов в свою очередь позволит понизить пороги лазерной генерации для структур подобного рода.

Список литературы

- [1] X. Wu, A. Yamilov, X. Liu, S. Li, V.P. David, R. Chang, H. Cao. Appl. Lett. **85**, 3657 (2004).
- [2] M. Scharrer, A. Yamilov, X. Wu, H. Cao, R. Chang. Appl. Phys. Lett. **88**, 2011 031 (2006).
- [3] P.D. Garcia, C. Lopez. Appl. Phys. Lett. **99**, 0461 021 (2006).
- [4] Г.А. Емельченко, А.Н. Грузинцев, М.Н. Ковальчук, В.М. Масалов, Э.Н. Самаров, Е.Е. Якимов, К. Барту. ФТП **39**, 1375 (2005).
- [5] A. Blanko, C. Lopez, R. Mayoral, H. Miguez, F. Meseguer. Appl. Phys. Lett. **73**, 1781 (1998).
- [6] E.P. Petrov, V.N. Bogomolov, I.I. Kalosha, S.V. Gaponenko. Phys. Rev. Lett. **81**, 77 (1998).
- [7] А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, В.М. Масалов, Е.Е. Якимов, К. Бартохоу, А. Мэтр. ФТП **43**, 209 (2009).
- [8] C. Vion, C. Barthou, P. Brnalloul, C. Schwob, L. Coolen, A. Gruzintsev, G. Emelchenko, W. Masalov, J.M. Frigerio, A. Maitre. J. Appl. Phys. **105**, 1131 201 (2009).

- [9] S.G. Romanov, A.V. Fokin, R.M. Rue. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1656 (2000).
- [10] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 416 (1996).
- [11] W. Jia, Y. Liu, S.P. Felofilov, R. Meltzer, J. Jiao. *J. Alloys Comp.* **311**, 11 (2000).
- [12] K.S. Hong, R.S. Meltzer, S.P. Felofilov, R.I. Zakharchenya, W. Jia, Y. Liu, B. Tissue. *J. Lumin.* **83–84**, 393 (1999).
- [13] H.S. Yang, K.S. Hong, S.P. Feofilov, B.M. Tissue, R.S. Meltzer, W.M. Dennis. *J. Lumin.* **83–84**, 139 (1999).
- [14] P.K. Sharma, M.N. Jilavi, T. Nass, H. Schmidt. *J. Lumin.* **82**, 187 (1999).
- [15] В.М. Масалов, Э.Н. Самаров, Г.И. Волкодав, Г.А. Емельченко, А.В. Баженов, С.И. Божко, И.А. Карпов, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов. *ФТП*, **38**, 884 (2004).
- [16] Yu.V. Yermolaeva, A.V. Tolmachev, T.I. Korshikova, R.P. Yavetskiy, M.V. Dobrotvorskaya, N.I. Danylenko, D.S. Sofronov. *Nanotechnology* **20**, 325 601 (2009).
- [17] Y. Xia, B. Gates, S. Park. *J. Lightwave Technol.* **17**, 1956 (1999).
- [18] R.E. Kunz, W. Lukosz. *Phys. Rev. B* **21**, 4814 (1980).