

Спектроскопия диэлектрических нанокристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов

© С.П. Феофилов

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

E-mail: sergey.feofilov@pop.ioffe.rssi.ru

Дан обзор работ, посвященных исследованию оптических свойств диэлектрических нанокристаллических объектов с примесями ионов редкоземельных и переходных металлов. Рассматриваются проявления малости размера нанокристаллов в оптических свойствах примесных ионов. Обсуждаются два типа явлений: (1) связанные с модификацией колебательного спектра малых частиц и (2) обусловленные взаимодействием примесных ионов с окружающей нанокристалл средой.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 99-02-18279 и программы „Физика твердотельных наноструктур“.

Характерной общей тенденцией современной физики твердого тела является возрастание интереса к свойствам низкоразмерных объектов, в которых одно, два или три измерения ограничены на нанометровом масштабе. Пространственное ограничение существенно влияет на структуру электронных состояний и на колебательные (фононные) свойства кристаллов. Наибольшее количество работ посвящено исследованию эффектов ограничения на электронные зоны и экситоны в полупроводниках (квантовые ямы, проволоки и точки).

В последнее время наблюдается возрастание интереса к свойствам диэлектрических наноструктур. В диэлектрических нанокристаллах, т.е. кристаллах с размером порядка нанометров, влияние пространственного ограничения на электронные зоны не столь существенно, на первый план здесь выходят другие явления. В свойствах диэлектрических нанокристаллов могут проявляться эффекты, связанные с модификацией фононного спектра нанокристаллов, с взаимодействием возбуждений в нанокристаллах с окружающей средой, с возрастанием роли поверхности. Особый интерес с точки зрения оптических свойств представляют диэлектрические нанокристаллы с примесями ионов редкоземельных и переходных металлов. Примесные ионы могут служить в качестве спектроскопических зондов для исследования динамических процессов в нанокристаллах. С другой стороны, представляет интерес вопрос о модификации спектроскопических свойств примесных ионов в условиях пространственного ограничения.

Интерес к оптическим свойствам диэлектрических нанокристаллов с примесями ионов редкоземельных и переходных металлов в значительной мере стимулируется вопросом о возможности практических применений этих материалов. Действительно, активированные кристаллы и стекла применяются в лазерной технике, служат в качестве люминофоров, и можно ожидать, что новые свойства, обусловленные нанокристаллическостью, могут оказаться полезными для приложений. Собственно, интерес к нанокристаллическим люминофорам и стал причиной появления в последние годы заметного числа

работ по спектроскопии активированных нанокристаллов. Здесь следует отметить наиболее яркий результат в данной области — наблюдение сильной зависимости квантового выхода флуоресценции Mn^{2+} от размера частиц матрицы ZnS [1,2], однако ни воспроизведения, ни дальнейшего развития эти результаты не получили. Более того, она встретила серьезную критику [3]. Следует, впрочем, отметить, что работа [1] привлекла к вопросу об оптических свойствах активированных нанокристаллов большое внимание и стимулировала дальнейшие исследования. К настоящему времени существует целый ряд работ по оптической спектроскопии активированных нанокристаллов, в большинстве из которых исследованы спектры люминесценции и возбуждения. Оказалось, что спектры примесных ионов в нанокристаллах в общем мало отличаются от таковых в объемных кристаллах того же состава и структуры, единственным существенным отличием является большее неоднородное уширение спектральных линий в нанокристаллах. Имеются работы по низкочастотному комбинационному рассеянию света в нанокристаллических диэлектрических материалах, в которых проявились размерные эффекты [4–7], но они не связаны с примесными ионами. Тем не менее оказывается, что существует ряд эффектов и в флуоресцентной спектроскопии активированных нанокристаллов, которые непосредственно обусловлены малостью их размера. Исследованиям именно такого рода явлений и посвящен настоящий обзор. Отметим, что мы ограничиваемся рассмотрением именно нанокристаллов, т.е. объектов, пространственно ограниченных по всем трем измерениям, и не рассматриваем исследования тонких диэлектрических пленок — объектов, также представляющих очевидный интерес.

1. Диэлектрические нанокристаллические объекты

К настоящему времени разработан ряд методик получения нанокристаллических диэлектрических материалов с примесями ионов редкоземельных и переход-

ных металлов. Используются метод золь-гель технологии [8–13], конденсация после лазерного распыления („абляция“) [14–16], органометаллические реакции, преципитация кристаллитов в стекле [17]. Первые три метода позволяют получать „свободные“ нанокристаллы, т.е. нанокристаллы, окруженные газовой средой (например, воздухом) или находящиеся в вакууме. Такие образцы обычно представляют собой порошки, состоящие из кластеров нанокристаллов. Особое место занимают нанокристаллические материалы, полученные по золь-гель технологии: могут быть получены макромонокристаллические образцы, обладающие оптической прозрачностью [18]. В отличие от „свободных“ нанокристаллов, кристаллы, полученные преципитацией кристаллитов в стекле, заключены в стеклообразную матрицу. Такие заключенные в матрицу нанокристаллы могут быть получены и из „свободных“ нанокристаллов путем их погружения в полимер. Химический состав активированных нанокристаллических диэлектриков может быть достаточно разнообразен, но наиболее часто исследуются оксидные и флюоридные материалы.

Для характеристики нанокристаллических объектов, т.е. определения формы и размеров кристаллитов и их распределения в пространстве обычно используются рентгеноструктурный анализ, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, электронная и атомно-силовая микроскопия.

2. Модифицированные колебательные спектры нанокристаллов и их проявления в спектроскопии примесных ионов

Важнейшим свойством акустических колебаний в малой частице является существование минимальных размерно-квантованных частот, отвечающих акустическим резонансам частицы. Эти колебания были рассмотрены уже много лет назад [19]. Нижайшая мода, имеющая большую амплитуду на поверхности („поверхностная мода“), имеет для сферической частицы частоту

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = 0.85v_t/ac, \quad (1)$$

где v_t — скорость поперечного звука, a — диаметр частицы. С колебаниями этого типа в [4,5] связывается наблюдение в низкочастотном рамановском рассеянии в пористом $a\text{-SiO}_2$ (аэрогеле) узкого пика, смещающегося от 7 до 30 cm^{-1} при уменьшении частиц, формирующих каркас аэрогеля. Аналогичные низкочастотные пики и их сдвиг при изменении размера частиц наблюдались в рамановском рассеянии в оксидных стеклах, в которых при термической обработке образуются кристаллические частицы нанометрового размера [6,7]. Эти результаты являются, по-видимому, первыми наблюдениями проявления размерно-квантованных колебаний малых частиц в оптических спектрах. Существование размерно-квантованных колебательных возбуждений существенно модифицирует плотность колебательных состояний

частиц: ниже минимальной размерно-квантованной колебательной частоты колебания в частице невозможны и плотность состояний равна нулю, в то же время в области размерно-квантованных колебаний плотность колебательных состояний повышена по сравнению с объемным кристаллом [20,21]. Таким образом, в активированных нанокристаллах следует ожидать размерных эффектов в тех процессах, в которых важную роль играют низкочастотные колебания.

2.1. Долгоживущие размерно-квантованные колебательные возбуждения. В работах [22] с помощью оптического детектирования фононов по индуцированным ими эффектам в спектрах люминесценции примесных ионов-зондов была исследована динамика неравновесных колебательных возбуждений терагерцового диапазона в монолитном прозрачном высокопористом кристаллическом диэлектрике $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, полученном методом золь-гель технологии [18]. Материал состоит из кристаллических частиц размером около 6 nm, связанных друг с другом и занимающих менее половины объема образцов.

Методика экспериментов аналогична использованной ранее при изучении динамики неравновесных фононов в разупорядоченных оксидных кристаллах и стеклах с ионами Cr^{3+} [23]. Использовалось сильное неоднородное уширение R -линии Cr^{3+} , которое объясняется специфической структурой кристаллической решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, близкой к структуре шпинели и в которой тетраэдрические и октаэдрические позиции заняты ионами Al не полностью, причем статистически.

При резонансном возбуждении внутри R -линии свет с частотой ν_{exc} селективно возбуждает из основного 4A_2 в 2E те ионы Cr^{3+} , у которых энергия нижнего (\bar{E}) или верхнего ($2\bar{A}$) подуровня 2E -состояния совпадает с $h\nu_{\text{exc}}$. Антистоксова люминесценция с частотами $\nu > \nu_{\text{exc}}$ отвечает переходам из $2\bar{A}$ -состояний ионов Cr^{3+} , селективно возбуждаемых на частоте ν_{exc} , первоначально в \bar{E} -состояние и затем в $2\bar{A}$ в результате $\bar{E}-2\bar{A}$ переходов, индуцированных фононами. При температурах образца $T \geq 5\text{ K}$ при $\nu > \nu_{\text{exc}}$ появляется антистоксова люминесценция, интенсивность которой возрастает с ростом T .

Опыты с генерацией неравновесных фононов проводились при охлаждении образцов до $T = 2-5\text{ K}$, когда равновесный антистоксов спектр люминесценции при $\nu > \nu_{\text{exc}}$ полностью выморожен. Генерируемые в области лазерного луча за счет безызлучательной релаксации электронных возбуждений неравновесные фононы детектируются по появлению антистоксовой (АС) люминесценции с $\nu > \nu_{\text{exc}}$. АС люминесценция $2\bar{A}-{}^4A_2$ на частоте $\nu_{\text{exc}} + \omega$ индуцируется главным образом фононами с частотой ω , которые вызывают резонансные переходы $\bar{E}-2\bar{A}$ у тех возбужденных в \bar{E} ионов Cr^{3+} , у которых интервал $\Delta_{\bar{E}-2\bar{A}} = h\omega$. Таким образом, по спектру АС люминесценции можно было изучать поведение фононов с частотами ω в широком интервале частот (до $\sim 100\text{ cm}^{-1}$).

При умеренных интенсивностях возбуждения, составивших $10-100\text{ mW/mm}^2$, наблюдаемый АС спектр рез-

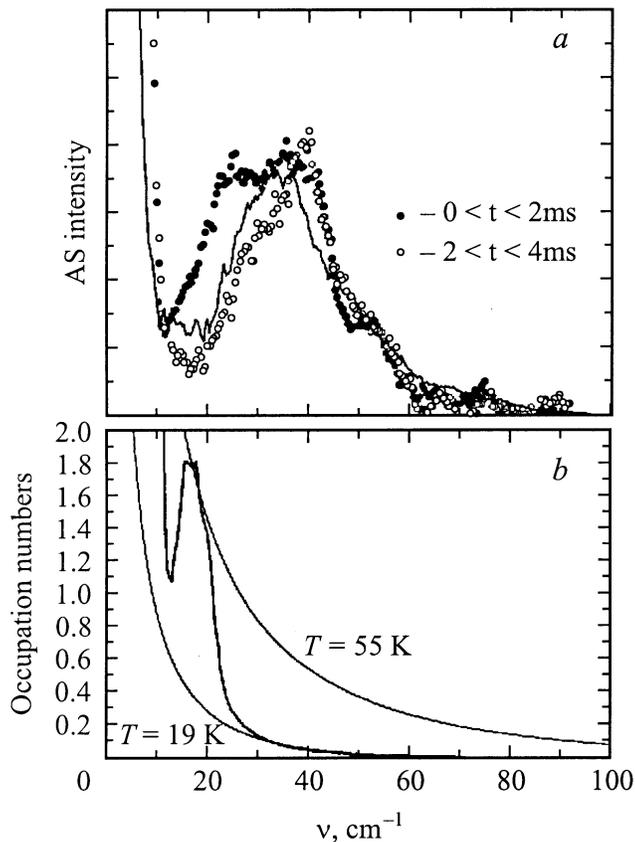


Рис. 1. Нормализованные антистоксовы спектры Cr^{3+} в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T = 5\text{ K}$ и прерывистом селективном оптическом возбуждении в двух временных интервалах (а) и числа заполнения для фононов в интервале $0 < t < 2\text{ ms}$ (б). Сплошные линии — экспериментальный термализованный антистоксов спектр при $T = 20\text{ K}$ (а) и расчетное термализованное распределение для $T = 19$ и 55 K (б).

ко отличается от равновесного спектра, измеряемого в стационарных опытах при повышенной температуре образца. На рис. 1 показаны АС спектры, индуцируемые прерывистой оптической накачкой и измеренные на различных временных интервалах Δt после прекращения возбуждения на частоте ν_{exc} . Миллисекундные времена τ_R радиационного распада уровня 2E иона Cr^{3+} в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволили наблюдать кинетику затухания АС люминесценции до времен $\sim 10\text{ ms}$. Из АС спектра при $\Delta t = 0\text{--}2\text{ ms}$ (рис. 1) видно, что в его высокочастотной части при $\omega > 30\text{ cm}^{-1}$ спектр хорошо совпадает с равновесным спектром для повышенной температуры образца ($T = 20\text{ K}$ на рис. 1). Однако в низкочастотной части АС спектра отчетливо виден дополнительный максимум с энергией 20 cm^{-1} .

АС спектр при больших временах задержки $\Delta t = 2\text{--}4\text{ ms}$ показывает, что низкочастотный максимум с $\omega_0 \approx 20\text{ cm}^{-1}$ затухает за времена $\sim 1\text{ ms}$ (рис. 1). В результате на временах $> 2\text{ ms}$ АС спектр приобретает термализованный больцмановский вид, затухая далее

со значительно большими временами, лишь немного более короткими, чем времена затухания стоксовой части спектра, отражающие радиационное время жизни 2E -состояния. Время „остывания“ АС спектра на этом термализованном этапе можно оценить в 20 ms . Важно отметить, что время затухания $\sim 1\text{ ms}$ максимума $\omega_0 \approx 20\text{ cm}^{-1}$ не зависит от размера возбуждаемого объема (диаметра возбуждающего лазерного луча).

Наблюдаемая частота нетермализованного низкочастотного пика в распределении фононов (рис. 1) $\omega_0 = 20\text{ cm}^{-1}$ достаточно близка к оцениваемой по (1) нижней частоте поверхностной моды для нанокристаллических частиц с параметрами, имеющими место у пористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($v_t \approx 6 \cdot 10^5\text{ cm/s}$, $a = 6\text{ nm}$). Это позволяет предположить, что пик неравновесного фононного распределения при $\omega_0 = 20\text{ cm}^{-1}$ связан с эффективным возбуждением при оптическом нагреве образца низкоэнергетической поверхностной акустической моды частиц, образующих каркас пористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Связь колебаний $\omega_0 = 20\text{ cm}^{-1}$ с нижней поверхностной резонансной модой нанокристаллических частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, возможно, объясняет чрезвычайно большое время жизни ($\sim 1\text{ ms}$) этих колебаний, которое на несколько порядков величины превышает время жизни терагерцовых акустических фононов в объемных кристаллах. Естественно думать, что столь большое время жизни связано с трудностью распада нижней поверхностной моды на низкоэнергетические колебания пористого материала (фрактонь или длинноволновый гиперзвук).

Теория распада размерно-квантованных акустических колебаний в нанокристаллическом материале предложена в [24], где рассмотрен специальный тип локализованных колебательных состояний, существующий в пористом материале, состоящем из кристаллитов приблизительно одинакового размера. Размеры и пористость материалов таковы, что нижайшие частоты локализованных акустических колебаний частиц лежат значительно выше максимальной частоты распространяющихся акустических фононов (порог подвижности). Узкое распределение частиц по размеру означает, что нижайшие частоты частиц также близки. Предполагается, что типичное значение разности частот ниже порога подвижности, так что разность в энергиях может быть восполнена распространяющимся фононом. В то же время типичная разность частот предполагается достаточно большой для того, чтобы соседние частицы были вне резонанса. Была рассчитана скорость затухания колебаний мезоскопической кристаллической частицы, слабо связанной с одной или несколькими такими же частицами. Время затухания зависит от ширины распределения частиц по размеру и силы гармонического и ангармонического взаимодействия. Для частиц со средним размером 5 nm время затухания может составлять несколько миллисекунд, что находится в согласии с результатами экспериментов [22].

2.2. Однородное уширение спектральных линий в нанокристаллах. Температурная зависимость однородной ширины спектральных линий $\Gamma(T)$

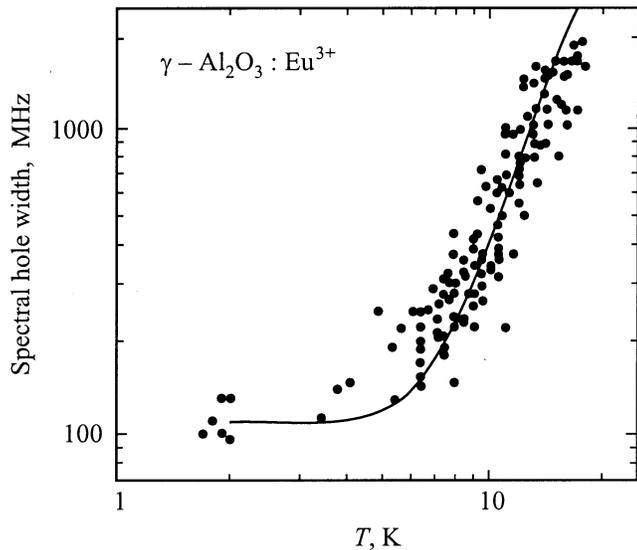


Рис. 2. Температурная зависимость ширины спектральных провалов в ${}^5D_0-{}^7F_0$ переходе в высокопористом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Сплошная линия — расчет по (2) для рамановского процесса с участием размерно-квантованных колебаний с $\omega = 25 \text{ cm}^{-1}$.

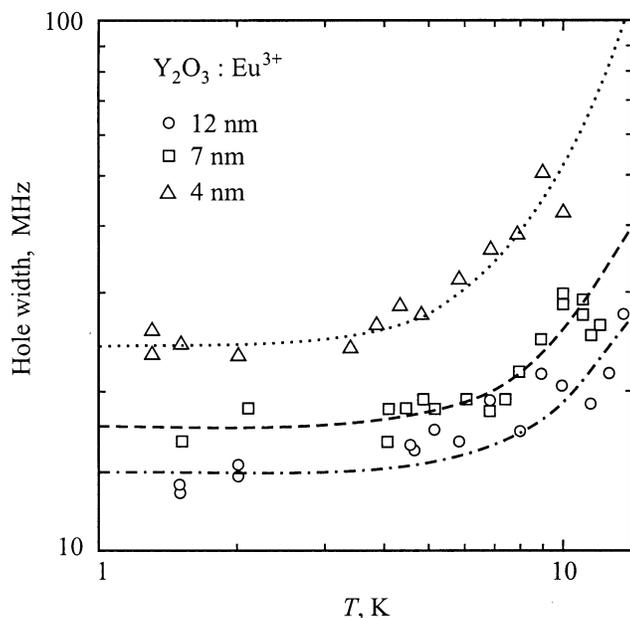


Рис. 3. Температурная зависимость ширины спектральных провалов в ${}^5D_0-{}^7F_0$ переходе в нанокристаллическом $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

электронных переходов в примесных ионах определяется взаимодействием с фононами и зависит от плотности фононных состояний. При низких температурах однородная ширина в упорядоченных кристаллах следует зависимости $\Gamma(T) \sim T^7$; в стеклах $\Gamma(T) \sim T^\alpha$, где $1 < \alpha < 1.3$. В обоих случаях эта зависимость переходит в $\Gamma(T) \sim T^2$ при более высоких температурах. Зависимость $\Gamma(T) \sim T^7$ в кристаллах объясняется как резуль-

тат двухфононного рамановского процесса. Однородная ширина, обусловленная этим процессом,

$$\Gamma \sim \int_{\omega_1}^{\omega_2} |\langle H \rangle|^4 \frac{\rho(\omega)^2 e^{\omega/kT}}{(e^{\omega/kT} - 1)^2} d\omega \quad (2)$$

для взаимодействия с колебаниями, лежащими между ω_1 и ω_2 , где H — гамильтониан электрон-фононного взаимодействия, а $\rho(\omega)$ — плотность колебательных состояний.

В работах [25–27] с помощью метода выжигания узких спектральных провалов („дыр“) исследовалась температурная зависимость однородной ширины $\Gamma(T)$ спектральных линий ионов Eu^{3+} в нанокристаллических $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных при помощи золь-гель технологии [25], и Y_2O_3 и Eu_2O_3 , полученных путем конденсации после лазерного испарения [26,27] (рис. 2 и 3). Выжигание провалов происходило за счет перераспределения ионов Eu^{3+} между компонентами сверхтонкого расщепления основного состояния. Ширина провалов $\Gamma_{\text{нв}}$ отражает однородную ширину $\Gamma(T) = \Gamma_{\text{нв}}(T)/2$. Оказалось, что для примесных ионов в нанокристаллических материалах $\Gamma(T)$ принципиально отлична от таковой в кристаллах и стеклах. Этот экспериментальный результат может быть объяснен, как результат двухфононного рамановского процесса в соответствии с формулой (2), если принять во внимание модифицированную плотность колебательных состояний $\rho(\omega)$ в нанокристаллах [25,28]. При этом также обнаружилось, что электронно-колебательное взаимодействие H , ответственное за однородное уширение, существенно сильнее, чем в объемных кристаллах.

2.3. Однофононная релаксация между близко лежащими электронными уровнями примесных ионов в нанокристаллах. Безызлучательная релаксация между близко лежащими (отстоящими примерно на несколько cm^{-1}) электронными уровнями примесных ионов в объемных кристаллах происходит с испусканием одного фонона, частота которого равна расстоянию между уровнями. Естественно предположить, что в наночастицах, где фононный спектр существенно модифицирован в области низких частот, вероятность таких процессов существенно изменена. В [29,30] проведены прямые измерения времен релаксации между близко лежащими компонентами 5D_1 мультиплета ионов Eu^{3+} в позициях C (симметрия C_s) в нанокристаллическом и объемном моноклинном Y_2O_3 . Энергетические зазоры, для которых проводились измерения, составляли 3 и 7 cm^{-1} . Измерения производились путем наблюдения ${}^5D_1-{}^7F_3$ люминесценции с временным разрешением. В исследованных образцах, полученных путем конденсации после лазерного распыления, распределение частиц по размеру было довольно широким, с центром около 13 nm ($\pm 5 \text{ nm}$). Такой размер частиц достаточно мал для того, чтобы в них в соответствии с (1) „не умещались“ фононы 3 и 7 cm^{-1} .

Измерения показали, что в объемном $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (использовались порошки с размером зерна порядка микрона) времена однофоновой релаксации между компонентами 5D_1 мультиплета ионов Eu^{3+} в позициях *C* составляют порядка сотен наносекунд, в то время как в нанокристаллах это время составляет 27 и $7\mu s$ для энергетических зазоров 3 и 7 cm^{-1} соответственно. Эти времена не зависели от температуры в интервале 1.5–10 К; это означает, что двухфонные процессы не играют существенной роли в релаксации. Остаточная релаксация, по-видимому, происходит с участием колебательных мод кластера наночастиц. Таким образом, из-за пониженной плотности колебательных состояний в области низких частот однофоновая релаксация между достаточно близко лежащими электронными уровнями примесных ионов в наночастицах замедлена по сравнению с объемными кристаллами.

3. Влияние окружающей среды и поверхности на оптические свойства активированных нанокристаллов

В кристаллитах малых размеров возможны эффекты, обусловленные взаимодействием примесных ионов с окружающей средой и поверхностью. Действительно, если между электронными состояниями примесного иона и окружающей нанокристалл средой и ее возбуждениями имеется взаимодействие, эффективное на расстояниях, превышающих размер наночастиц, то воздействие окружающей нанокристалл среды может оказывать влияние на электронные состояния и переходы в примесных ионах. Повышается по сравнению с объемными кристаллами и роль взаимодействия примесных ионов с поверхностью — в нанокристаллическом материале все примесные ионы оказываются на малом расстоянии от нее.

3.1. Влияние окружающей среды на радиационное время жизни возбужденных состояний примесных ионов в нанокристаллах. Интересные эффекты связаны с тем, что размер нанокристаллов мал по сравнению с длиной волны видимого света. В этой ситуации эффективный показатель преломления среды, в которой находятся примесные ионы, определяется показателем преломления как наночастиц, так и среды, заполняющей пространство между ними. Радиационное время жизни τ_R электронных переходов в ионе, помещенном в среду, определяется формулой [31]

$$\tau_R \sim \frac{1}{f(ED)} \frac{\lambda_0^2}{\left[\frac{1}{3}(n^2 + 2)\right]^2 n}, \quad (3)$$

где $f(ED)$ — сила осциллятора электронного дипольного перехода, λ_0 — длина волны света в вакууме, n — показатель преломления. Зависимость τ_R от показателя преломления обусловлена двумя причинами:

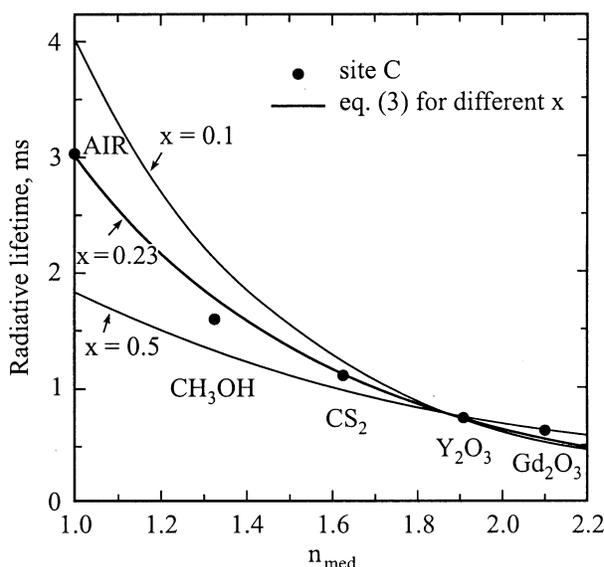


Рис. 4. Зависимость радиационного времени жизни 5D_0 состояния ионов Eu^{3+} (центры *C*) в нанокристаллах Y_2O_3 от показателя преломления среды n_{med} при $T = 295$ К. Сплошные линии — расчет по формуле (3) для различной степени заполнения пространства нанокристаллами.

(1) изменением плотности фотонных состояний и (2) модификацией поляризуемости среды. Поскольку в образцах нанокристаллы обычно занимают меньшую часть объема, n в (3) существенно зависит от показателя преломления среды, заполняющей пространство между нанокристаллами. Таким образом, согласно (3), радиационное время жизни τ_R должно существенно зависеть от показателя преломления окружающей нанокристаллы среды.

В [32] путем наблюдения затухания флуоресценции при прерывистом возбуждении измерялось радиационное время жизни 5D_0 состояния ионов Eu^{3+} в нанокристаллах Y_2O_3 . Образцы, полученные путем конденсации после лазерного распыления [14], представляли собой порошки, состоящие из кластеров нанокристаллов (размер 7 и 12 nm) моноклинного $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Было показано, что время жизни 5D_0 состояния определяется его радиационным распадом вплоть до комнатной температуры. Времена жизни 5D_0 состояния Eu^{3+} , измеренные в нанокристаллических образцах, погруженных в среды с различным показателем преломления (воздух и различные жидкости), показаны на рис. 4 в зависимости от показателя преломления среды n_{med} . Для сравнения показаны также данные для порошкообразного моноклинного $Y_2O_3:Eu^{3+}$ с зернами микронного размера и монокристаллического $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, структура и спектральные свойства Eu^{3+} центров в котором очень мало отличаются от $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Видно, что время жизни 5D_0 состояния в нанокристаллах существенно больше, чем в объемных образцах; для нанокристаллов, окруженных воздухом, время жизни более чем втрое

превышает время, измеряемое в объемных образцах. Экспериментальные данные были описаны при помощи формулы (3), причем эффективный показатель преломления определялся как $n_{\text{eff}}(x) = x \cdot n_{\text{Y}_2\text{O}_3} + (1 - x)n_{\text{med}}$, где x — „коэффициент заполнения пространства нанокристаллами“ (более точное определение возможно с использованием уравнения Клаузиуса–Мосотти, но различие в результатах мало). Наилучшее соответствие экспериментальным данным получилось при $x = 0.23$. Это означает, что нанокристаллы занимают 23% объема образцов.

Экспериментальные результаты [32] показали, что радиационные времена жизни возбужденных состояний примесных ионов сильно зависят от эффективного показателя преломления среды, состоящей из нанокристаллов, и среды, заполняющей пространство между ними. Из формулы (3) следует, что время жизни примесных ионов может быть увеличено по сравнению с объемными кристаллами в $n(n^2 + 2)^2/9$ раз, если материал полностью диспергирован и состоит из отдельных частиц в воздухе или вакууме. Для Y_2O_3 с $n = 1.91$ это максимально возможное увеличение времени жизни составляет 6.77. Путем помещения в среду с большим показателем преломления время жизни может быть уменьшено. Изменение времени жизни возбужденных состояний в зависимости от окружающей нанокристаллы матрицы может быть важным для приложений, например, для флуоресцентных материалов, состоящих из активированных нанокристаллов в стеклянной или полимерной матрице. Обычно влияние показателя преломления на время жизни не наблюдается непосредственно, так как, когда меняется матрица, вмещающая примесные ионы, меняется и структура примесных центров, а, следовательно, и сила осциллятора. Уникальность ситуации в нанокристаллических материалах состоит в том, что для них имеется возможность менять показатель преломления среды без изменения локальной структуры центров.

3.2. Взаимодействие примесных ионов в нанокристаллах с двухуровневыми системами в окружающей стеклообразной матрице. Известно, что когда примесные редкоземельные ионы находятся в стекле, их динамика определяется взаимодействием с двухуровневыми системами (TLS) в стекле. Эксперименты на многих системах показали что при низких температурах однородная ширина, γ_h , спектральных линий в этих системах подчиняется температурной зависимости, $\gamma_h \sim T^\alpha$, где $1 < \alpha < 2$. В теоретических работах показано, что такое поведение может быть предсказано для взаимодействия электронных состояний примесных ионов с TLS в стекле [33–37]. При этом делается вывод об упругом диполь-дипольном характере взаимодействия. Исследования с использованием редкоземельных ионов в нанокристаллах, внедренных в аморфную матрицу, позволяют определить, насколько дальнедействующим является взаимодействие примесных ионов с TLS, так как в таком случае примесные ионы отделены от TLS кристаллической наночастицей, не содержащей TLS.

В работах [38,39] было показано, что редкоземельные ионы в наночастицах размером по крайней мере до 30 nm взаимодействуют с TLS в аморфной матрице так, что температурная зависимость однородной ширины аналогична таковой в стеклах. Для определения однородной ширины γ_h спектральных линий в [38,39] использовался метод выжигания спектральных провалов. На рис. 5 показаны температурные зависимости ши-

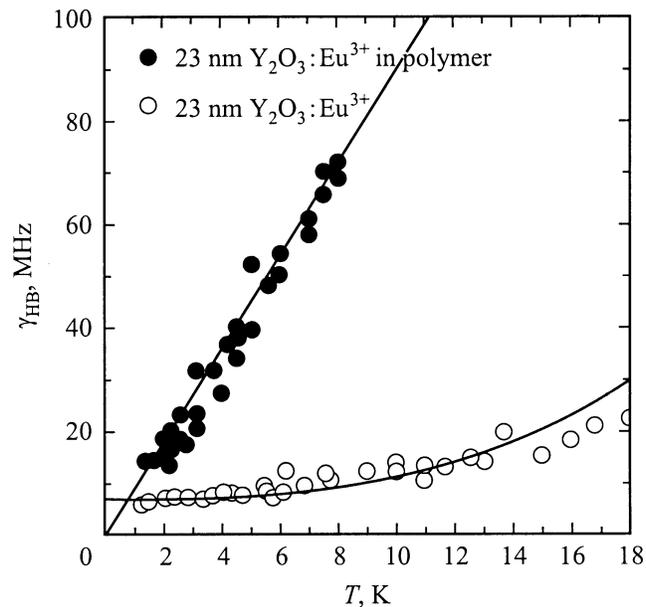


Рис. 5. Температурная зависимость ширины спектральных провалов для Eu^{3+} в нанокристаллах Y_2O_3 .

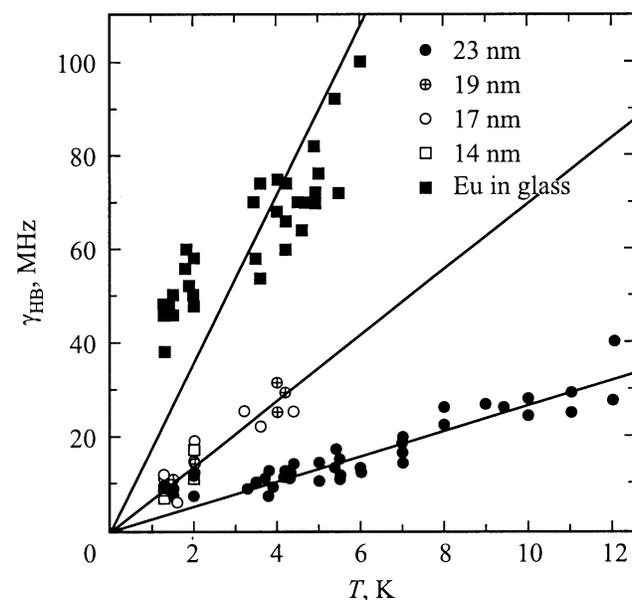


Рис. 6. Температурная зависимость ширины спектральных провалов для Eu^{3+} в нанокристаллах LaF_3 различного размера в оксифторидной стеклокерамике и для Eu^{3+} непосредственно в стеклянной матрице.

рины провалов $\gamma_{\text{нв}}$ (отражающей однородную ширину $\gamma_h = \gamma_{\text{нв}}/2$) для ${}^5D_0-{}^7F_0$ переходов в ионах Eu^{3+} в нанокристаллах Y_2O_3 размером 23 nm, свободных и внедренных в аморфную полимерную матрицу [39]. Видно, что при внедрении нанокристаллов в матрицу температурная зависимость однородной ширины резко меняется и становится линейной, причем однородная ширина существенно возрастает. Это может быть объяснено только взаимодействием ионов Eu^{3+} с TLS матрицы. Зависимость однородного уширения спектральных линий Eu^{3+} (и Pr^{3+}) от размера нанокристаллов в оксифлюоридной стеклокерамике была исследована в [39] (рис. 6). Видно, что уширение уменьшается с увеличением размеров нанокристаллов, что естественно объясняется большей удаленностью TLS от примесных ионов.

В [39] было предложено полуколичественное описание зависимости однородного уширения от размера наночастиц, основанное на подходе, рассмотренном в [33,35], в представлении [36,37]. В этом подходе однородное уширение вычисляется как сумма вкладов от всех TLS и в вычислении легко можно исключить из рассмотрения объем нанокристалла, не содержащий TLS. Однородная ширина может быть представлена как

$$\gamma_h = 4\pi RN_0 \int_0^{r_c} r^2 dr + 2\pi \frac{N_0 A^2}{R} \int_{r_c}^{\infty} r^{-4} dr, \quad (4)$$

где N_0 — пространственная плотность туннелирующих систем, R — темп их релаксации, а r_c — критическое расстояние, определяемое соотношением $A/r_c^3 = R$, ближе которого взаимодействие ионов с TLS может рассматриваться как не зависящее от расстояния. Первый член описывает взаимодействие с „близкими“ TLS, второй — отвечает за более дальние, взаимодействие с которыми может рассматриваться как диполь-дипольное. Для того, чтобы исключить объем нанокристалла, не содержащий TLS, интегрирование проводили, исключая $r < r_0$ (r_0 — радиус наночастицы). Сделав несколько приближений, допустимых для полуколичественного описания, можно получить выражение для однородной ширины

$$\gamma_h = \begin{cases} 2\pi N_0 A - \frac{4\pi}{3} N_0 R r_0^3 & (r_0 < r_c) \\ \frac{2\pi N_0 A^2}{3R} r_0^{-3} & (r_0 > r_c) \end{cases}. \quad (5)$$

В [39] было проведено сравнение (5) с экспериментальными данными для различных r_0 , причем однородная ширина для ионов, внедренных непосредственно в стекло, считалась соответствующей $r_0 = 0$. Величина критического расстояния была определена как $r_c = 9$ nm. Таким образом, дальнедействующий характер взаимодействия примесных ионов с TLS находит прямое экспериментальное подтверждение. Следует отметить, что опыты [38,39] прямо демонстрируют возможность использовать нанокристаллы с примесными ионами в

качестве спектроскопических зондов для изучения динамических процессов в неупорядоченных средах. Такие зонды имеют то преимущество перед ионами, непосредственно внедренными в среду, что в их спектрах исключается обусловленное разупорядоченностью сильное неоднородное уширение.

3.3. Безызлучательная релаксация возбужденных состояний примесных ионов в нанокристаллах с участием поверхности. Роль поверхности в нанокристаллических материалах, очевидно, существенно увеличена по сравнению с объемными образцами. Действительно, все примесные ионы в нанокристаллах находятся на достаточно близком расстоянии от поверхности и их взаимодействие с поверхностными состояниями может проявляться в динамике электронных состояний.

В работе [40] показано, что связанные с поверхностью безызлучательные процессы могут доминировать в релаксации возбужденных состояний примесных ионов в нанокристаллах. Исследовались образцы высокопористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$, полученные по золь-гель технологии. В экспериментах по гидратации/дегидратации образцов наблюдалось, что интенсивность и время жизни ${}^2F_{5/2}-{}^2F_{7/2}$ флюоресценции Yb^{3+} в области $10\,000-11\,000\text{ cm}^{-1}$ резко зависит от количества ионов гидроксила OH в образцах. Эти наблюдения были объяснены взаимодействием ионов Yb^{3+} с OH группами на поверхности наночастиц, приводящим к безызлучательной релаксации возбужденного состояния. Предполагается, что безызлучательный процесс представляет собой передачу энергии от Yb^{3+} на уровень $v = 3$ колебательной моды OH группы. Для безызлучательной релаксации требуются три таких кванта. Результаты [40] демонстрируют важность поверхностных состояний для релаксационных свойств примесных ионов в наночастицах, где все примесные ионы находятся не более чем в нескольких нанометрах от поверхности.

Таким образом, можно сделать следующие выводы. В экспериментальных работах, рассматриваемых в настоящем обзоре, был обнаружен и объяснен ряд явлений в оптике диэлектрических нанокристаллических объектов с примесями ионов редкоземельных и переходных металлов, которые непосредственно связаны с малостью размера частиц. Эти явления могут быть разделены на два типа: (1) связанные с модификацией колебательного спектра малых частиц и (2) обязанные взаимодействию примесных ионов с окружающей нанокристалл средой. На основании имеющихся данных можно сделать вывод о том, что активированные нанокристаллические диэлектрики представляют собой особый класс оптических объектов, обладающих новыми свойствами. Весьма перспективной представляется идея использования нанокристаллов с примесными ионами в качестве спектроскопических зондов для исследования динамических процессов в разупорядоченных материалах. Некоторые из особенностей оптических свойств нанокристаллических материалов могут оказаться существенными для приложений.

Автор благодарен А.А. Каплянскому, А.Б. Кулинкину, Р.И. Захарченя, Т.Н. Василевской, Р.С. Мельтцеру, В.М. Деннису, В.М. Йену, У. Хаппеку, Б.М. Тиссю, М. Дейнеке за сотрудничество и плодотворные обсуждения.

Список литературы

- [1] R.N. Bhargava, D. Gallagher. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 416 (1994).
- [2] R.N. Bhargava. *J. Lumin.* **70**, 85 (1996).
- [3] A.A. Bol, A. Meijerink. *J. Lumin.* **87/89**, 315 (2000).
- [4] J. Dumas, J. Serughetti, J.L. Rousset, A. Boukenter, B. Champagnon, E. Duval, J.F. Quinson. *J. Non-Cryst. Solid.* **121**, 128 (1990).
- [5] T. Woignier, J.L. Sauvajol, J. Pelous, R.J. Vacher. *Non-Cryst. Solid.* **121**, 206 (1990).
- [6] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2052 (1986).
- [7] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, A.P. Sokolov, V.G. Dodonov. *Sol. State. Commun.* **67**, 725 (1988).
- [8] Р.И. Захарченя, И.К. Мешковский, Ф.С. Каплан. Докл. АН СССР **314**, 393 (1990).
- [9] R.I. Zakharchenya, T.N. Vasilevskaya. *J. Mater. Science* **29**, 2806 (1994).
- [10] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. Неорган. материалы **31**, 1 (1995).
- [11] R.I. Zakharchenya. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **6**, 179 (1995).
- [12] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. ФТТ **38**, 3129 (1996).
- [13] В.Е. Yoldas. *J. Appl. Chem. Biotech.* **23**, 803 (1973); *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **54**, 286 (1975).
- [14] B. Bihari, H. Eilers, B.M. Tissue. *J. Lumin.* **75**, 1 (1997).
- [15] H. Eilers, B.M. Tissue. *Mater. Lett.* **24**, 261 (1995).
- [16] D.K. Williams, B. Bihari, B.M. Tissue, J.M. McHale. *J. Phys. Chem.* **B102**, 916 (1998).
- [17] M.J. Dejneka. *MRS Bulletin* **23**, 57 (1998); *J. Non-Cryst. Sol.* **239**, 149 (1998).
- [18] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kulinkin, A.B. Kutsenko, T.N. Vasilevskaya, R.I. Zakharchenya. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **21**, 135 (2001).
- [19] H. Lamb. *Proc. Math. Soc. (London)* **13**, 189 (1882).
- [20] A. Tamura, T. Ichinokava. *J. Phys.* **C16**, 4779 (1983).
- [21] A. Tamura. *Phys. Rev.* **B52**, 2668 (1995).
- [22] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya. *J. Lumin.* **66/67**, 349 (1996); *Оптика и спектроскопия* **79**, 653 (1995).
- [23] S.A. Basun, P. Deren, S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, W. Strek. *J. Lumin.* **45**, 115 (1990); ФТТ **31**, 199 (1989).
- [24] V.L. Gurevich, H.R. Schober. *Phys. Rev.* **B57**, 11 295 (1998).
- [25] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya, Y. Sun, K.W. Jang, R.S. Meltzer. *Phys. Rev.* **B54**, 3690 (1996).
- [26] K.S. Hong, R.S. Meltzer, B. Bihari, D.K. Williams, B.M. Tissue. *J. Lumin.* **76–77**, 234 (1998).
- [27] K.S. Hong, R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, R.I. Zakharchenya, W. Jia, H. Liu, B. Tissue, H.B. Yuan. *J. Lumin.* **83/84**, 393 (1999).
- [28] R.S. Meltzer, K.S. Hong. *Phys. Rev.* **B61**, 3396 (2000).
- [29] H.-S. Yang, S.P. Feofilov, D.K. Williams, J.C. Milora, B.M. Tissue, R.S. Meltzer, W.M. Dennis. *Physica* **B263**, 476 (1999).
- [30] H.-S. Yang, K.S. Hong, S.P. Feofilov, B.M. Tissue, R.S. Meltzer, W.M. Dennis. *J. Lumin.* **83–84**, 139 (1999).
- [31] B. Henderson, G.F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon Press, Oxford (1989). P. 173.
- [32] R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan. *Phys. Rev.* **B60**, R14012 (1999).
- [33] S.K. Lyo. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 688 (1982).
- [34] D.L. Huber, M.M. Broer, B. Golding. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2281 (1984); *Phys. Rev.* **B33**, 7297 (1986).
- [35] L.W. Molenkamp, D.A. Wiersma. *J. Chem. Phys.* **83**, 1 (1985).
- [36] R. Silbey, K. Kassner. *J. Lumin.* **36**, 283 (1987).
- [37] D.L. Huber. *J. Lumin.* **36**, 307 (1987).
- [38] R.M. Macfarlane, M.J. Dejneka. *Optics Lett.* **26**, 429 (2001).
- [39] R.S. Meltzer, W.M. Yen, Hairong Zheng, S.P. Feofilov, M.J. Dejneka, B. Tissue, H.B. Yuan. *Phys. Rev.* **B64**, 100201(R) (2001).
- [40] J.K. Krebs, S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya, U. Happek. *J. Lumin.* **83–84**, 209 (1999).