ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2022, том 86, № 4, с. 543–550

УДК 535.37

СТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Eu В СИЛЬНОРАССЕИВАЮЩИХ НАНОМАТЕРИАЛАХ Lu_2O_3:Eu

© 2022 г. С. В. Зайцев*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия
**E-mail: szaitsev@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.
После доработки 06.12.2021 г.
Принята к публикации 22.12.2021 г.

Изучены спектрально-кинетические характеристики стимулированной люминесценции красных внутрицентровых электронных переходов иона Eu^{3+} (580–650 нм) в плотно упакованных нанопорошках и наносферах (диаметр 100–270 нм) состава Lu_2O_3:Eu (5–10 ат. %) при сильном импульсном нерезонансном фотовозбуждении. Наблюдаемое пятно свечения (~1 мм) существенно превышает пятно лазера, сфокусированное на порошковом образце (~100 мкм), а регистрируемый импульс свечения демонстрирует замедление при увеличении детектируемой области, что свидетельствует о существенной неоднородности люминесцентного излучения и его диффузии из области пятна фотовозбуждения.

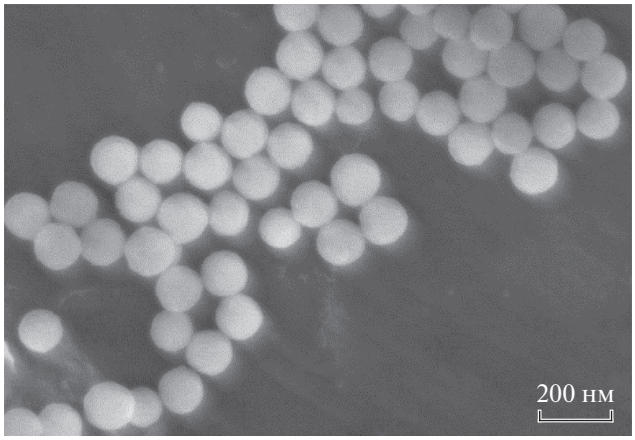
DOI: 10.31857/S0367676522040287

ВВЕДЕНИЕ

Время затухания спонтанной люминесценции τ редкоземельных атомов зависит от формы и размера тел в субмикронном пределе. Дело в том, что в частицах размером порядка длины волны света локальное оптическое окружение существенным образом видоизменяет плотность фотонных состояний и эффекты локального поля, что, в свою очередь, влияет на люминесцентные свойства излучающего атома в среде [1]. Наличие связанного фотонного состояния означает дополнительную моду для излучения света внутри наносферы или, иными словами, дополнительный канал для спонтанного излучения. Поэтому, в зависимости от длины волны излучаемого света, может измениться вероятность излучения, а значит, и его интенсивность и время τ [2, 3]. Модификация оптических свойств наноматериалов сферической формы приводит, например, к изменению τ для атомов Eu^{3+} в наносферах Lu_2O_3:Eu [4] или к понижению порога лазерной генерации в наносферах Y_2O_3–ZnO [5]. Такие изменения можно объяснить различием локальной плотности фотонных состояний в нанокристаллах правильной формы.

В настоящее время развиваются исследования различных наноматериалов, в том числе наносфер, на основе оксидов редкоземельных металлов Re_2O_3 с большой величиной ширины запрещенной зоны E_g ~ 5–6 эВ (Re = Y, Lu, Gd) [4–7]. Они имеют огромный потенциал для различных применений в оптоэлектронике, обладают превосходными физико-химическими свойствами, на их основе получены эффективные люминофоры для разных спектральных областей [8]. В легированном европием оксиде лютеция Lu_2O_3:Eu^{3+}, например, в спектре люминесценции при комнатной температуре преобладает красное (с максимумом при 611–613 нм) свечение с полушириной линии от 1 до 20 нм, в зависимости от кристаллического совершенства [8]. При этом эффективность свечения столь высока, что квантовый выход в красной области спектра может достигать 95% при резонансной оптической накачке.

Характерной особенностью многих порошкообразных наноматериалов является сильное рассеяние света в этих материалах или приборных элементах на их основе. Интерференционные эффекты при случайном многократном рассеянии в сильнорассеивающих средах приводят к таким интересным явлениям, как когерентное обратное рассеяние света [9, 10] или Андерсоновская локализация света в таких образцах [10, 11]. Что интересно и важно с практической точки зрения, еще в 1967 г. была предсказана возможность безрезонаторной лазерной генерации в сильнорассеивающей усиливающей среде [12]. Интерес к этой теме, связанный, прежде всего, с перспективой создания недорогих лазеров, не прекращался все последующие годы [13, 14]. В таких средах характерная длина пролета фотона между по-



EHT = 10 кВ Signal A = InLens
Апертура = 30 мкм Signal B = InLens

Рис. 1. СЭМ изображение наносфер Lu_2O_3:Eu(5%) диаметром $d \approx 100$ нм.

следовательными актами рассеяния (т.е. длина его свободного пробега в порошке l) близка к длине волны света λ, что при наличии достаточного коэффициента усиления материала среды обеспечивает положительную когерентную обратную связь для лазерной генерации [15]. Понимание процессов лазерной генерации света в наноматериалах неразрывно связано с изучением стимулированной фотолюминесценции (ФЛ) и ее особенностей в таких сильнорассеивающих средах [14–16]. Так, например, в работе [16] было найдено, что в нанокристаллах Lu_2O_3:Eu (7 ат. %) при увеличении мощности P_{exc} возбуждающего азотного лазера (λ_L = 337.1 нм) все красное свечение собирается в одну узкую полосу (~611 нм), отвечающую самому сильному внутрицентровому переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона Eu^{3+}, полуширина которой уменьшается от 2 нм до 1 нм, начиная с пороговой мощности P_{exc} ~ 6000 кВт/см^2. Одновременно наблюдался также нелинейный рост интенсивности для этой полосы и сильное уменьшение времени затухания ее свечения [16]. Таким образом, на примере линии перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в нанокристаллах Lu_2O_3:Eu было показано, что возникновение стимулированной люминесценции может сильно изменять излучательные характеристики люминофоров. Это дает возможность увеличивать эффективность свечения люминофоров на основе редкоземельных элементов за счет стимулирования процессов излучательной ФЛ.

В настоящей работе изучена стимулированная люминесценция (СЛ) ионов европия в нанопорошках и наносферах легированного оксида лютеция Lu_2O_3:Eu (5–10 ат. %) при интенсивном оптическом возбуждении. Выявлены спектрально-кинетические особенности СЛ в исследуемых наноматериалах, характерные для сильнорассеивающей среды в режиме диффузии света.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сферические наночастицы Lu_2O_3:Eu (с концентрацией ионов европия Eu^{3+} x = 0–0.1) диаметром d = 100–270 нм с малой дисперсией размеров <15% (рис. 1) были получены методом низкотемпературного термолиза из аморфного прекурсора с последующим термическим отжигом [4, 7]. Приготовление наносфер с d > 300 нм указанным способом встречает технологические трудности. Получаемые таким образом наносферы имеют поликристаллическую (блочную) структуру, а также характеризуются большой площадью межзеренных границ и пористостью с остаточными размерами пор в мезодиапазоне (2–20 нм) [4, 7]. Рентгенофазовый анализ сферических частиц и порошков показал лишь кубическую модификацию оксида лютеция (space group Ia3, JCPDS No. 89-5592), а размер кристаллитов, оцененный из ширины дифракционных пиков, составляет 20–30 нм [18]. Изменение химических реактивов позволяет получать наночастицы случайной (несферической) формы [19].

Оптические свойства образцов исследовали при комнатной температуре T ~ 300 K. Резонансное импульсное возбуждение ФЛ осуществлялось лазером на красителе ($\lambda_L \approx$ 533 нм, длительность импульса ~ 10 нс, частота импульсов 15 Гц, энергия в импульсе ~0.3 мДж), накачиваемого импульсным эксимерным УФ лазером с λ_L = 308 нм. Отметим, что $\lambda_L \approx$ 533 нм соответствует электронному переходу $^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ иона Eu^{+3} [8]. При нерезонансном возбуждении использовался сам эксимерный лазер (энергия в импульсе ~2 мДж). Лазерное излучение фокусировалось на засыпанный в кварцевую кювету порошок в пятно диаметром ~100 мкм, плотность лазерного возбуждения на поверхности образца P_{exc} варьировалась с помощью калиброванных градиентных фильтров в широком диапазоне вплоть до P_{max} ~ 10 МВт/см^2 при $\lambda_L \approx$ 533 нм или P_{max} ~ 1000 МВт/см^2 при λ_L = 308 нм в пересчете на одиночный импульс длительностью ~10 нс. Спектры ФЛ записывались на спектрометре МУМ-2, оснащенном охлаждаемым CCD и фотоумножителем ФЭУ-79 с регистрирующим временным интегратором BOXCAR Stanford SR 250, что позволяло получать как интегрированные по времени спектры ФЛ, так и записывать импульсы свечения с разрешением ~20 мкс.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлено изображение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) наноча-

стиц Lu_2O_3:Eu(5%). Наносферы имеют близкую к идеальной сферическую форму и средний диаметр d = 100 нм, дисперсия размеров <15%. На рис. 2а приведены спектры ФЛ наносфер Lu_2O_3:Eu с d = 270 нм. Отметим, что при низком уровне фотовозбуждения спектры других наносфер и нанокристаллов, полученных методом низкотемпературного термолиза, практически идентичны. Одним из преимуществ люминофора Lu_2O_3:Eu является малая полуширина красных линий свечения 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 $\lambda \approx 611$ нм, соответствующая внутрицентровым переходам электронов $^5D_0$–$^7F_2$. Для ионов европия в кристалле матрицы Lu_2O_3 имеется две позиции: с симметрией C_2 и S_6 соответственно, при этом центры C_2 являются преобладающими [8]. Однако при больших концентрациях редкоземельного элемента возможно появление более редких центров свечения симметрии S_6. Именно эти центры дают более широкую полосу свечения при 627 нм и плечо у линии самого интенсивного перехода $^5D_0 \to {}^7F_2$ (611 нм) в области ~615 нм (см. рис. 2*а*).

Для регистрации всех полос свечения использовалось нерезонансное возбуждение эксимерным ультрафиолетовым (УФ) лазером с длиной волны λ_L = 308 нм. Спектры ФЛ наносфер Lu_2O_3:Eu(5%) с d = 270 нм, представленные на рис. 2*а*, измерены при комнатной температуре при различной интенсивности возбуждения УФ лазером. При этом происходит возбуждение электронов на ионах европия с нижнего уровня $^5F_0$ на один из верхних уровней состояния ^5H_j, после чего из этого верхнего состояния электроны быстро релаксируют на более низкие возбужденные состояния. Анализ спектров ФЛ свидетельствует о том, что эта релаксация идет безызлучательно вплоть до состояния $^5D_0$. Данное состояние иона Eu^{3+} имеет время жизни порядка миллисекунды и дает целый ряд красных полос свечения при переходе электронов на нижние состояния ^7F_j (j = 0–4). Каждый из нижних уровней ^7F_j расщеплен кристаллическим полем, что обусловливает тонкую структуру полос люминесценции (рис. 2*а*), а малая полуширина (1–2 нм) красных линий европия свидетельствует об отсутствии значительного неоднородного уширения, связанного с кристаллическими дефектами материала сфер. При слабой мощности накачки фотовозбуждения P_{exc} кривые красного свечения состоят из нескольких узких полос с максимумами: 581 нм (переходы электронов $^5D_0$–$^7F_0$); 587, 593, 601 нм (переходы электронов $^5D_0$–$^7F_1$); 611 и 632 нм (переходы электронов $^5D_0$–$^7F_2$) и 627 нм (связана с центрами симметрии S_6) [8]. Рост P_{exc} ведет к линейному росту интегральной интенсивности $I_{ФЛ}$ всех полос ФЛ, в том числе полосы 611–615 нм перехода $^5D_0 \to {}^7F_2$ в широком диапазоне накачек вплоть до $P_{exc} \sim 0.5 \cdot P_{max}$ (рис. 2*б*). Далее следует более слабый, сублинейный рост $I_{ФЛ}$ у линии 611 нм, сопровождаемый изменением самого спектра: линии всех переходов, кроме $^5D_0 \to {}^7F_2$ (~611 нм), растут линейно, не изменяя свою форму и относительную ин-

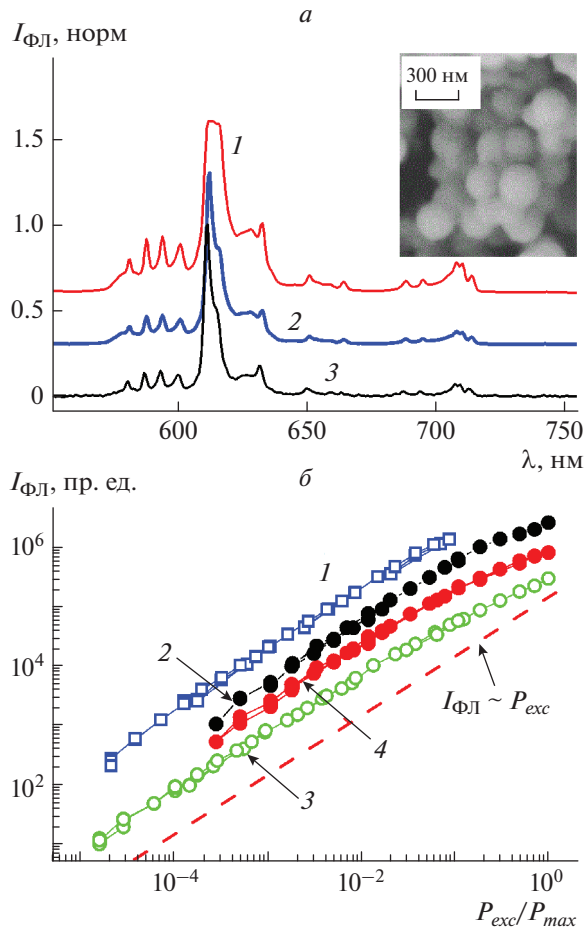


Рис. 2. Нормированные спектры ФЛ (сдвинуты по вертикали) для наносфер Lu_2O_3:Eu(5%) диаметром d = 270 нм при T = 300°C. Накачка $P_{exc} = P_{max}$ (спектр *1*), $P_{exc} \sim 0.1P_{max}$ (спектр *2*) и $P_{exc} \sim 0.01 \cdot P_{max}$ (спектр *3*). $P_{max} \sim 1000$ МВт/см^2 (в импульсе). На вставке – СЭМ изображение этих наносфер (*а*). Зависимости интегральной интенсивности люминесценции полосы 611–615 нм (переход $^5D_0 \to {}^7F_2$) от мощности P_{exc} эксимерного лазера (λ_L = 308 нм): кривая *1* (квадраты) – нанопорошок Lu_2O_3:Eu(8%), *2* – наносферы Lu_2O_3:Eu(10%) с d = 200 нм, *3* – наносферы Lu_2O_3:Eu(8%) с d = 250 нм и кривая *4* – наносферы Lu_2O_3:Eu(5%) с d = 270 нм. Штриховая линия – пример линейной зависимости $I_{ФЛ} \sim P_{exc}$ для сравнения (*б*).

тенсивность, а рост $I_{ФЛ}$ самой сильной линии 611 нм существенно замедляется. Что примечательно, ее плечо в области ~615 нм, отвечающее ионам Eu^{+3} с симметрией S_6, также продолжает расти и сравнивается с самой линией 611 нм (рис. 2*а*). Точно такое спектральное поведение от накачки наблюдается в других наносферах и в нанопорошке Lu_2O_3:Eu(8%). Это в корне отличается от результатов работы [16], где в нанокристаллах Lu_2O_3:Eu(7%) все красное свечение собиралось в одну узкую полосу ~611 нм, полуширина которой уменьшалась с ростом P_{exc} от ~5 до 50 МВт/см^2, при этом линия спектра свечения сужалась от ~2 до ~1 нм, а $I_{ФЛ}$ показывало сверхлинейный рост. Отметим, что мощность накачки P_{max} ~ 1000 МВт/см^2 (в импульсе) соответствует чрезвычайно высокому уровню фотовозбуждения, на порядок больше, чем в [16]. Заметим также, что абсолютные значения $I_{ФЛ}$ зависят от конкретного места на порошкообразном образце и могут варьироваться в 1.5–2 раза, но характер зависимости $I_{ФЛ}(P_{exc})$ не изменялся, что специально проверялось. Таким образом, в исследованных наносферах не происходит качественных изменений спектра ФЛ от P_{exc}, подобных наблюдаемым в [16], что мы связываем с высоким качеством изучаемых наноматериалов, в которых полное насыщение безызлучательного канала рекомбинации фотовозбужденных ионов Eu^{3+} достигается уже при $P_{exc} > 0.001 \cdot P_{max}$ ~ ~ 1 МВт/см^2, после чего все зависимости $I_{ФЛ}(P_{exc})$ выходят на линейный рост вплоть до ~$0.5P_{max}$ (рис. 2*б*). Отмеченное выше особое спектральное поведение от накачки в области ~611–615 нм мы связываем с ослаблением и насыщением излучательного перехода $^5D_0$–$^7F_2$ как канала рекомбинации ионов Eu^{3+}, которое происходит в условиях сильного перегрева образцов при $P_{exc} >> 0.5P_{max}$. Действительно, начиная с мощностей накачки ~0.3 P_{max} (>300 МВт/см^2), когда во всех образцах происходит видимое уширение линии ~611 нм (спектр 1 на рис. 2*а*), также наблюдается и перегрев насыпанных в кварцевые кюветы порошкообразных образцов. Перегрев приводит к распылению и выбросу порошка из области лазерного пятна, и только предварительное компактирование образца позволяет избежать таких выбросов, что не предотвращает, однако, сублинейный рост интенсивности самой линии ~611 нм при этих накачках (>$0.3P_{max}$). По-видимому, существенное повышение температуры образцов при локальном перегреве в пятне фотовозбуждения приводит к относительному снижению интенсивности перехода $^5D_0$–$^7F_2$ за счет теплового перераспределения возбуждения в пользу других переходов [8], при этом кажущееся уширение линии ~611 нм (рис. 2*а*) происходит за счет продолжающегося линейного роста интенсивности ее плеча ~615 нм (ионы Eu^{+3} с симметрией S_6). Несмотря на отсутствие сверхлинейных зависимостей $I_{ФЛ}(P_{exc})$, аналогичных работе [16], как при нерезонансном фотовозбуждении (рис. 2*б*), так и при резонансной накачке [7], оптическая накачка в УФ области дает предпосылки перехода в режим стимулированной люминесценции (СЛ) в силу более высокой вероятности возбуждения редкоземельных ионов [8, 16]. Поскольку для всех полос свечения в красной области спектра общим начальным состоянием иона Eu^{3+} является терм $^5D_0$ с единым для всех переходов временем жизни τ, при изучении влияния внешних (температура, накачка P_{exc}) или внутренних параметров (размер наносфер) на люминесценцию ионов Eu^{3+} удобнее всего исследовать кинетику свечения самого сильного перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~611 нм).

На рис. 3*а* приведены нормированные кривые свечения линии 611 нм при T = 300 K и разной плотности импульсного возбуждения P_{exc} при нерезонансной накачке УФ лазером (λ_L = 308 нм) для наносфер Lu_2O_3:Eu диаметром d = 200 нм. Для сравнения также приведен импульс свечения при резонансном возбуждении $\lambda_L \approx$ 533 нм. Видно, что после прихода лазерного импульса происходит нарастание интенсивности ФЛ до максимума в пределах временного разрешения, после чего при резонансном возбуждении импульс свечения одноэкспоненциально спадает с единым временем свечения τ = 1.90 мс (рис. 3*а*). Отметим, что одноэкспоненциальные импульсы свечения нами всегда наблюдались ранее в наносферах Y_2O_3:Eu и Lu_2O_3:Eu при резонансном возбуждении любой мощности, вплоть до P_{max} ~ 1000 МВт/см^2 (в импульсе) [7, 18, 19]. По-видимому, в этих условиях СЛ не развивалась только в силу малости резонансного коэффициента поглощения ионов Eu^{3+}, в отличие от существенно более эффективной накачки люминофора Lu_2O_3:Eu в УФ области [7, 16]. Из рис. 3*а* также видно, что импульсы свечения имеют неэкспоненциальный ход при всех уровнях накачки УФ лазером, в отличии от резонансного возбуждения ионов Eu^{3+}. В начальный момент спад импульса происходит быстрее одноэкспоненциального свечения, причем такое ускорение начального этапа усиливается с ростом P_{exc}. Далее импульс ФЛ постепенно замедляется и на больших временах ($t > 2\tau$) идет практически параллельно одноэкспоненциальному (рис. 3*а*). Подчеркнем, что такой неэкспоненциальный характер импульсов свечения имеет место во всех исследованных наносферах и нанопорошках Lu_2O_3:Eu^{3+} при нерезонансном фотовозбуждении. Именно такое, существенно неэкспоненциальное поведение кривых свечения люминесценции, когда на начальном участке спад импульса свечения ускоряется, характерно для стимулиро-

ванных процессов СЛ [16]. На рис. 3*а* на фоне импульса свечения при P_{max} (самый нижний) приведена также его подгонка двух-экспоненциальной кривой (τ_1 = 0.52 мс, τ_2 = 1.90 мс) с фиксированным временем $\tau_2 = \tau$. Видно, что подгоночная кривая не совпадает идеально с экспериментальной, отличие особенно заметно на больших временах. В целом такое несовпадение говорит о сложной динамике развития СИ, что детально рассматривалось в работе [16].

Для количественной оценки и сравнения эффекта СЛ разных наносферах и ее зависимости от накачки вычислялась разность нормированных интенсивностей спонтанной и стимулированной люминесценции $\Delta I(t) = I_{sp}(t) - I_{st}(t)$, которая затем делилась на спонтанную люминесценцию $I_{sp}(t)$ при $t = 2\tau$: $\Delta(P_{exc}) = \Delta I(2\tau)/I_{sp}(2\tau)$, когда сигнал еще приемлемый, но быстрый начальный спад импульсов свечения уже заканчивался и кривая $I_{st}(t)$ практически выходила на одноэкспоненциальное поведение. Найденные таким образом оценки $\Delta(P_{exc})$ эффекта СЛ для исследованных наноматериалов $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ представлены на рис. 3*б*. Видно, что с ростом P_{exc} во всех образцах происходит монотонный рост величины $\Delta(P_{exc})$, которая заметно ускоряется только на последних двух точках, когда $P_{exc} > 0.5P_{max}$. Именно при этих накачках наблюдается перегрев, распыление и выброс порошка в неподготовленных образцах, а также сублинейный рост интенсивности самой линии ~611 нм (рис. 2). Такое совпадение представляется неслучайным и возможно связано с включением механизма термической стимуляции ФЛ. Требуются дополнительные исследования СЛ в широком диапазоне температур. Таким образом, исследование кинетики люминесценции ионов Eu^{3+} подтверждает возникновение режима стимуляции при нерезонансной накачке мощным УФ лазером во всех наноматериалах, как в нанопорошках, так и в наносферах $Lu_2O_3:Eu^{3+}$. Представляется интересным для анализа эффекта стимуляции ФЛ сравнить подход, который использовался в работе [20]. В этой работе для количественной оценки доли СИ использовалось отношение амплитуд “быстрой” (A_f) и “медленной” (A_s) компонент в виде $A_f/(A_f + A_s)$, которые находились подгонкой экспериментальных зависимостей $I_{st}(t)$ суммой двух экспонент $I_{st}(t) = A_f\exp(-t/\tau_1) + A_s\exp(-t/\tau_1)$. Что существенно, в этой подгонке “медленное” время τ_2 принимается равным времени τ, найденному из одно-экспоненциальной подгонки при резонансном возбуждении: $\tau_2 = \tau = 1.90$ мс, как было показано на рис. 3*а* для импульса свечения при $P_{exc} = P_{max}$. Такой способ оценки эффекта СЛ показан также на рис. 3*б* на примере наносфер с $d = 200$ нм для сравнения с $\Delta(P_{exc})$. Видно, что оба способа дают результаты

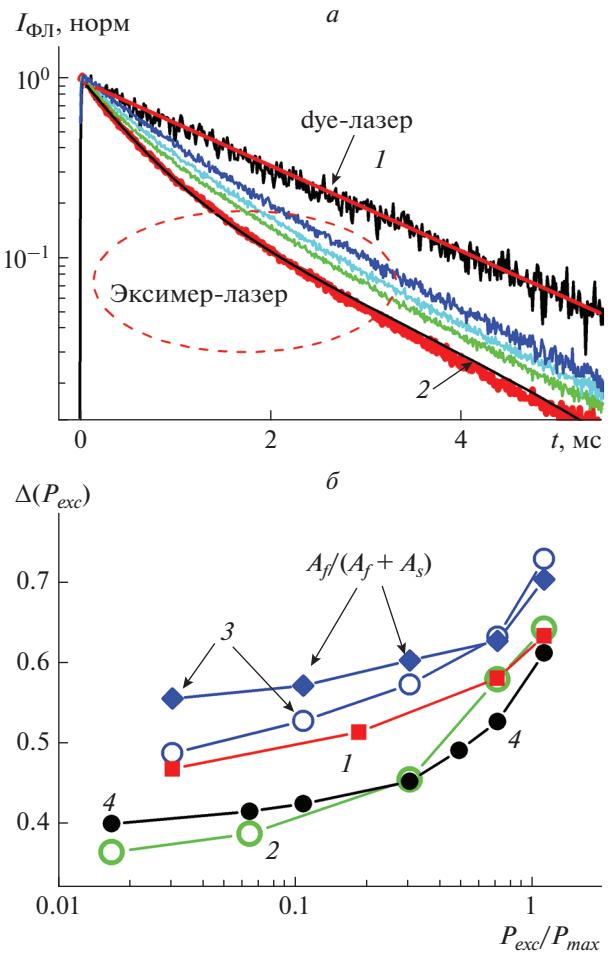


Рис. 3. Нормированные импульсы свечения для линии 611 нм (переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) в наносферах Lu_2O_3:Eu (d = 200 нм) при разной мощности эксимерного лазера с λ_L = 308 нм: P_{exc} = 1, 0.65, 0.29 и 0.03 P_{max} (снизу вверх). Выше – импульс свечения при резонансном возбуждении (dye-лазер) и его одноэкспоненциальная подгонка (красная прямая *1*) с τ = 1.90 мс. Возле импульса свечения при P_{max} (самый нижний) приведена его подгонка двух-экспоненциальной кривой (*2*) с τ_1 = 0.52 мс, τ_2 = 1.90 мс (*а*). Мера оценки стимулированной люминесценции $\Delta(P_{exc})$ (см. текст): кривая *1* (квадраты) – нанопорошок Lu_2O_3:Eu(8%), *2* – наносферы Lu_2O_3:Eu(8%) с d = = 250 нм (открытые символы), *3* – наносферы Lu_2O_3:Eu(6%) с d = 200 нм и *4* – наносферы Lu_2O_3:Eu(6%) с d = 100 нм (закрытые символы). Для наносфер с d = 200 нм также показано отношение амплитуд “быстрой” и “медленной” компонент $A_f/(A_f + A_s)$ (кривая *3*, ромбы) (*б*).

качественно и количественно близкие. Нужно отметить, что не только в исследуемых образцах, но и в любых люминофорах доля СЛ по отношению к спонтанной ФЛ, оцениваемая как отношение амплитуд $A_f/(A_f + A_s)$, возрастает при увеличении P_{exc}. Это в свою очередь сказывается на эффектив-

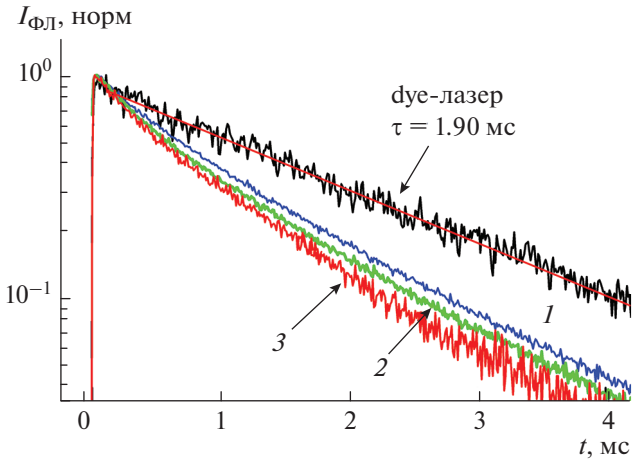


Рис. 4. Импульс свечения СЛ в зависимости от ширины раскрытия входной щели s_{in}: 3 мм (кривая *1*), 0.25 мм (кривая *2*) и 0.05 мм (кривая *3*) при $P_{exc} = 0.5P_{max}/2$ в наносферах Lu_2O_3:Eu(6%) диаметром $d = 200$ нм. Вверху – импульс свечения при резонансном возбуждении (dye-лазер) и его одноэкспоненциальная подгонка (красная прямая) с $\tau = 1.90$ мс.

ности и времени затухания импульса свечения, которое сокращается. Явление СЛ в сильнорассеивающих нанокристаллах Lu_2O_3:Eu^{3+}, подобных изученным, было детально рассмотрено теоретически в работе [16] на примере четырехуровневой модели излучающего центра Eu^{3+}, где было найдено хорошее соответствие с экспериментальными результатами.

Характерной особенностью порошкообразных наноматериалов является исключительно сильное рассеяние света в плотно упакованных люминофорах и устройствах на их основе [10, 11]. Многократное случайное рассеяние света в таких средах часто может быть описано как диффузия света [15], что приводит к пространственной неоднородности люминесцентного излучения. Действительно, во всех образцах визуально наблюдаемое пятно свечения имеет характерный размер $d \sim 1$ мм, что существенно превышает пятно лазера ($d \sim 100$ мкм), сфокусированное на порошковом образце, и свидетельствует о диффузии света. Более того, изучение импульсов свечения СЛ в зависимости от раскрытия входной щели s_{in} монохроматора показывает их существенную зависимость от s_{in}, аналогичную зависимости от P_{exc}: с увеличением s_{in} наблюдается замедление импульса СЛ (рис. 4). Таким образом, диффузия люминесцентного излучения из области пятна фотовозбуждения в исследуемых сильнорассеивающих порошковых наноматериалах приводит к пространственной неоднородности СЛ.

Кратко опишем важные для понимания детали используемой в исследованиях системы регистрации импульсов свечения. Порошковый образец находился в квадратной кварцевой кювете ($10 \times 10 \times 50$ мм^3), прижатый сверху ватой с небольшим ручным усилием для предотвращения распыления порошка из области лазерного пятна. В оптической схеме экспериментальной установки происходит передача изображения исследуемой области вокруг возбуждающего лазерного пятна на входную щель s_{in} монохроматора с небольшим увеличением ~120%. Монохроматор сдвинут в исследуемую спектральную область с центром при $\lambda = 611$ нм и спектральным окном $\Delta\lambda \sim 10$ нм. На выходе в фокальной плоскости монохроматора находится входное окно фотоумножителя ФЭУ-79 и далее регистрирующий временной интегратор. Каждый раз при записи импульса свечения ограничением высокого напряжения на ФЭУ проверялось, что система не находится в режиме насыщения. Таким образом, изменяя входную щель s_{in} монохроматора МУМ-2 (вертикальную конструктивно), мы изменяем ("вырезаем") исследуемую площадь на порошковом образце, изображение которой находится в плоскости щели s_{in}, и далее в виде полоски изображение обрезанной области передается монохроматором на ФЭУ в исследуемом спектральном окне, а регистрируемый сигнал есть интегральный сигнал с площади образца, "вырезанной" щелью s_{in} вокруг лазерного пятна.

Наблюдаемая зависимость импульсов свечения СЛ от s_{in}, а именно, замедление импульса на начальном участке при увеличении щели, свидетельствует об ослаблении интенсивности электромагнитной волны СЛ в пятне свечения (согласно анализу в работе [16]) по мере удаления от точки фотовозбуждения – лазерного пятна. Наиболее быстрый и, соответственно, наиболее отклоняющийся от одноэкспоненциального поведения, импульс будет при минимальной входной щели $s_{in} = 0.05$ мм (кривая *3* на рис. 4), вырезающей наиболее узкую полоску возле лазерного пятна фотовозбуждения. Дело в том, что именно к такому поведению, отличному от простой моноэкспоненциальной временной зависимости, приводит высокая плотность светового поля излучения, запускающая процессы вынужденной (стимулированной) люминесценции, что детально описано на примере порошковых люминофоров в работе [16]. В процессе диффузии света от места фотовозбуждения происходит падение плотности люминесцентного излучения, что и регистрируется как замедление импульса СЛ в интегральном сигнале с ростом щели s_{in} при увеличении детектируемой площади вокруг лазерного пятна фотовозбуждения (рис. 4). Отметим, что точное количественное математическое описание диффузии света является нетривиальной задачей [15], требующей знания как физических параметров порошкообразного ма-

териала люминофора, так и особенностей его приготовления (например, плотности упаковки), что не входило в задачи настоящего исследования. Таким образом, в изучаемых образцах или люминофорах на их основе, в случае их плотного приготовления, необходимого для тепловой и механической устойчивости при высоких уровнях фотовозбуждения, такое компактирование неизбежно приводит к сильному рассеянию света и его диффузии. Обладая малым коэффициентом поглощения в ИК, видимом и ближнем УФ диапазонах (кроме узких полос поглощения редкоземельных ионов), люминофоры на основе порошкообразных наноматериалов в то же время проявляют сильные интерференционные эффекты при многократном случайном рассеянии света [10, 11]. В сильнорассеивающей среде порошковых люминофоров это приводит к таким интересным явлениям, как диффузия и даже локализация света по типу андерсоновской [10, 11]. Численное моделирование распространение света в таких средах показывает, что ситуация существенно зависит от соотношения трех характерных длин: длины пролета фотона между двумя последовательными актами рассеяния (l_S), длины полной хаотизации направления его полета (l), которая может сильно отличаться от l_S, а также длины усиления l_G (обратного коэффициента усиления среды) [15]. Расчет показал, что возможны как минимум три различных варианта распространения света в сильнорассеивающих средах, вплоть до образования когерентной обратной связи и лазерной генерации (т. н. “random laser” [14]), что может объяснить различие в проявлении СЛ в исследуемых наноматериалах и в нанокристаллах Lu_2O_3:Eu из работы [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Всесторонне исследована стимулированная люминесценция (СЛ) ионов европия в нанопорошках и наносферах люминофора Lu_2O_3:Eu (5–10 ат. %). СЛ развивается с минимальных значений накачки при нерезонансном импульсном фотовозбуждении, не проявляя при этом выраженного порогового поведения. При высоких накачках (~300 МВт/см^2 в импульсе ~10 нс) происходит сильный перегрев образца, что приводит к выбросу порошкового материала из области лазерного пятна. Для предотвращения такого выброса требуется предварительное компактирование или прессование образцов. Перегрев образцов при интенсивном оптическом возбуждении приводит также к изменению спектральных характеристик самого интенсивного внутрицентрового перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона Eu^{3+} (~611 нм). Кроме того, значительное превышение наблюдаемого пятна свечения порошкового образца (~1 мм) в сравнении с размером сфокусированного пятна возбуждающего лазера (~100 мкм) свидетельствует о диффузии люминесцентного излучения из точки возбуждения до точки выхода из образца в исследуемых сильнорассеивающих наноматериалах. Наблюдаемое замедление кинетики свечения с увеличением размера детектируемой площади вокруг лазерного пятна свидетельствуют о неоднородности параметров СЛ в пятне свечения, что также связывается с диффузией света в условиях сильного рассеяния.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chew H.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3410.
2. *Грузинцев А.Н.* // Опт. и спектроск. 2014. Т. 117. № 4. С. 71; *Gruzintsev A.N.* // Opt. Spectrosc. 2014. V. 117. P. 575.
3. *Грузинцев А.Н.* // Опт. и спектроск. 2014. Т. 117 № 5. С. 50; *Gruzintsev A.N.* // Opt. Spectrosc. 2014. V. 117. P. 741.
4. *Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Ермолаева Ю.В. и др.* // ФТТ. 2011. Т. 53. № 9. С. 1795; *Gruzintsev A.N., Emel’chenko G.A., Yermolayeva Yu.V. et al.* // Phys. Sol. State. 2011. V. 53. № 9. P. 1895.
5. *Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Дулина Н.А. и др.* // ФТП. 2012. Т. 46. С. 1094; *Gruzintsev A.N., Emelchenko G.A., Dulina N.A. et al.* // Semiconductors. 2012. V. 46. P. 1072.
6. *Xiaozhen Ren, Peng Zhang, Yu Han et al.* // Mater. Res. Bull. 2015. V. 72. P. 280.
7. *Zaitsev S.V., Yermolayeva Yu.V., Gruzintsev A.N. et al.* // Mater. Res. Exp. 2014. V. 1. Art. No. 015004.
8. *Vetrone F., Boyer J.C., Capobianco J.A.* // Encycl. Nanosci. Nanotechnol. 2004. V. 10. P. 725.
9. *Wiersma D.S., van Albada M.P., Lagendijk A.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. P. 1739.
10. *Sheng P.* Introduction to wave scattering, localization, and mesoscopic phenomena. Berlin: Springer-Verlag, 2006.
11. *Pradhan P., Kumar N.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 9644.
12. *Летохов В.С.* // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 1442; *Letokhov V.S.* // Sov. Phys. JETP. 1968. V. 26. P. 835.
13. *Летохов В.С., Секацкий С.К.* // Квант. электрон. 2002. Т. 32. № 11. С. 1007; *Letokhov V.S., Sekatskii S.K.* // Quantum. Electron. 2002. V. 32. No. 11. P. 1007.
14. *Noginov M.A.* Solid-state random lasers. V. 105. Berlin: Springer, 2005.
15. *Wiersma D.S., Lagendijk A.* // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. P. 4256.
16. *Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Ермолаева Ю.В. и др.* // ФТТ. 2011. Т. 53. № 6. С. 1198; *Gruzintsev A.N., Emel’chenko G.A., Yermolayeva Yu.V. et al.* // Phys. Sol. State. 2011. V. 53. P. 1263.
17. *Wiersma D.S., Bartolini P., Lagendijk A., Righini R.* // Nature. 1997. V. 390. P. 671.

18. *Зайцев С.В., Грузинцев А.Н., Ермолаева Ю.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 3. С. 138; *Zaitsev S.V., Gruzintsev A.N., Yermolayeva Yu.V. et al.* // JETP Lett. 2017. V. 106. No. 3. P. 145.
19. *Zaitsev S.V., Yermolayeva Yu.V., Gruzintsev A.N. et al.* // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 714.
20. *Hasegawa Y., Wada Y., Yanagida S.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. No. 17. P. 3599.

The stimulated luminescence of Eu ions in strongly scattering nanomaterials Lu_2O_3:Eu

S. V. Zaitsev*

Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia
**e-mail: szaitsev@issp.ac.ru*

Spectral and kinetic characteristics of the Eu ion red stimulated luminescence (580–650 nm) under a strong pulsed photoexcitation are studied in compacted nanopowders and nanospheres (diameters 100–270 nm) of the doped oxide Lu_2O_3:Eu (5–10 at %). Observed glowing spot (~1 mm) strongly exceeds the focused laser spot (~100 μm), and a registered luminescence pulse demonstrate retardation with increasing of the detected area evidencing about a significant inhomogeneity of the luminescent glowing spot and a diffusion of light in the studied strongly scattering nanomaterials.