

УДК 535.361

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ И КРЕМНЕЗОЛЕЙ С РЗЭ

А. Н. Артамонов, В. И. Бурков, А. Г. Витухновский, В. С. Горелик,  
С. Н. Ивичева, П. П. Свербиль, В. М. Скориков

*Исследованы спектры фотолюминесценции синтетических опаловых матриц, заполненных кремнезолями, легированными редкоземельными элементами. Возбуждение спектров фотолюминесценции осуществлялось линией  $\lambda = 313.0$  нм ртутного разряда. В результате обнаружено проявление резких полос излучения в зелено-красной области спектра, обусловленных переходами в ионах редких земель. Установлено, что в образцах "чистых" опалов (без введения редких земель) вблизи 390 нм проявляется полоса фотолюминесценции, обусловленная дефектами в кварце. Обнаружено присутствие интерференционных "провалов" интенсивности фотолюминесценции в области "стоп-зоны" для исходного синтетического опала и опаловой матрицы, заполненной кремнезолями с оксидами европия. Полученные экспериментальные результаты интерпретируются в рамках известной теории спектров спонтанного излучения в фотонных кристаллах с учетом особенностей плотности фотонных состояний в области "стоп-зоны".*

Искусственные опаловые матрицы представляют собой квазикристаллические структуры, построенные из периодически упакованных по кубическому или гексагональному принципу одинаковых шаров (глобул) диоксида кремния, диаметром 100 – 400 нм. Такие структуры можно классифицировать как глобулярные фотонные кристаллы (ГФК). Характерным свойством ГФК является наличие пор (пустот) между

составляющими кристалл глобулами. Объемная доля пор в опаловых матрицах составляет примерно 26%. В связи с этим возникает возможность заполнения пустот в опалах другими средами, включая соединения с диэлектрическими свойствами, магнитные материалы и металлы.

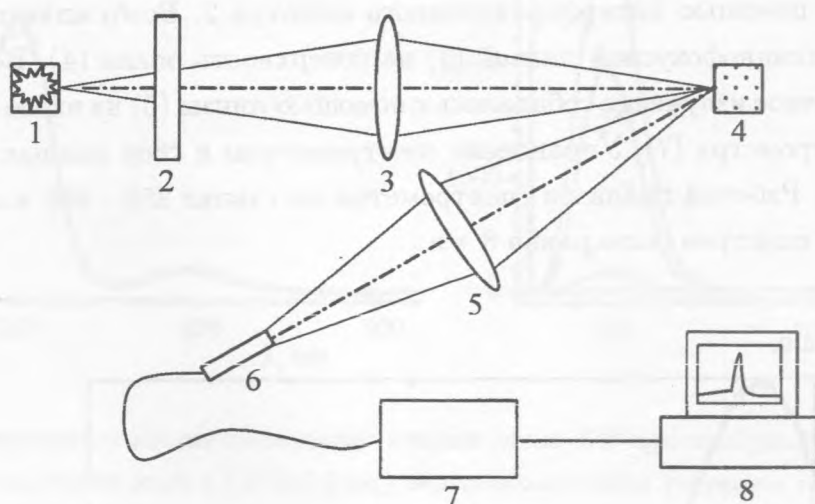


Рис. 1. Блок-схема установки: 1 – ртутная лампа, 2 – фильтр 313 нм, 3, 5 – кварцевые линзы, 4 – образец, 6 – оптическое волокно, 7 – спектрометр, 8 – компьютер.

В последнее десятилетие уделяется большое внимание изучению трехмерных фотонных кристаллов [1 – 3]. Экспериментальные исследования глобулярных фотонных кристаллов на основе синтетических опалов были проведены в 1995 году [4]. Возможность модификации свойств искусственных опалов за счет заполнения порового пространства материалами с различными значениями показателя преломления показана в [5]. В дальнейшем это направление исследований успешно развивалось [6 – 8]. Были созданы композиты на основе опалов и полупроводниковых материалов с высоким показателем преломления ( $Si$ ,  $GaN$ ,  $GaAs$ ), диэлектриков и металлов. Сообщается [6, 7] о фотолюминесценции в композитах опал –  $GaN(Er)$ , где выбор эрбия в качестве люминофора обусловлен высоким квантовым выходом люминесценции для этого элемента с возможностью наблюдения фотолюминесценции в инфракрасной области спектра. Есть данные [8] о фотолюминесценции опалов, заполненных красителями и ионами европия.

В данной работе была поставлена задача исследования особенностей спектров фотолюминесценции, возбуждаемой ультрафиолетовым излучением, в чистых синтетиче-

ских опаловых матрицах, а также в опалах, заполненных кремнезолями с окислами редкоземельных элементов.

*Методика эксперимента.* Блок-схема установки приведена на рис. 1. Возбуждение спектров фотолюминесценции осуществлялось с использованием линии излучения дугового разряда ртути ( $\lambda = 313 \text{ нм}$ ), которая выделялась из полного спектра лампы ДРШ-250-3 (1) с помощью интерференционного фильтра 2. Возбуждающее излучение фокусировалось длиннофокусной линзой (3) на поверхность опала (4). Возникающее в образце (4) вторичное излучение собиралось с помощью линзы (5) на входе световода (6), ведущего к спектрометру (7). Управление спектрометром и сбор данных выполнялись компьютером (8). Рабочий диапазон спектрометра составлял 250 – 800 нм, разрешение при регистрации спектров было равно 8 нм.

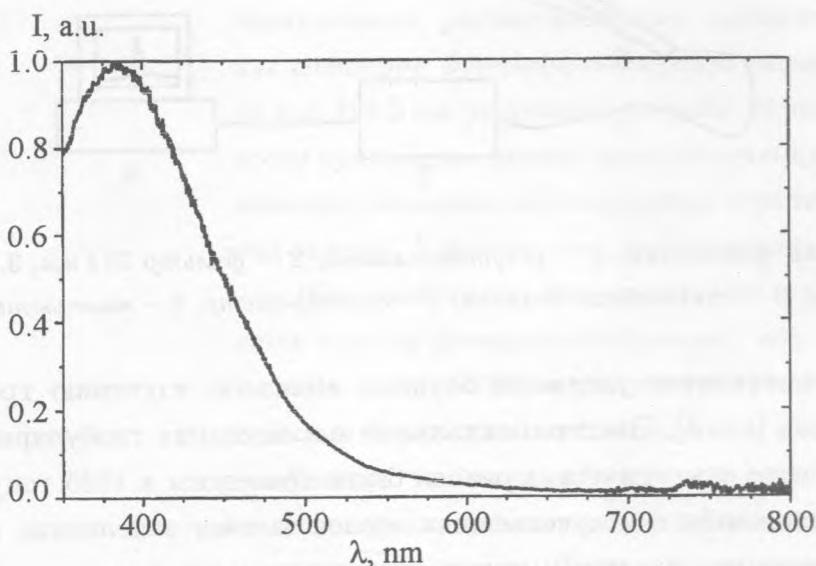


Рис. 2. Спектр ФЛ исходной опаловой матрицы.

*Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.* На рис. 2 представлен спектр фотолюминесценции (ФЛ) чистой (исходной) опаловой матрицы. Как видно из представленного спектра, в исходном опале проявляется интенсивная фиолетовая полоса ФЛ с максимумом  $\lambda_{max} = 390 \text{ нм}$ .

Подобный спектр ФЛ был получен ранее [9] для плавленого кварца типа КВ, в котором полоса с  $\lambda_{max} = 390 \text{ нм}$  была связана с наличием кислородных вакансий. В плавленом кварце квантовый выход фиолетовой ФЛ чрезвычайно мал. На рис. 3 – 5

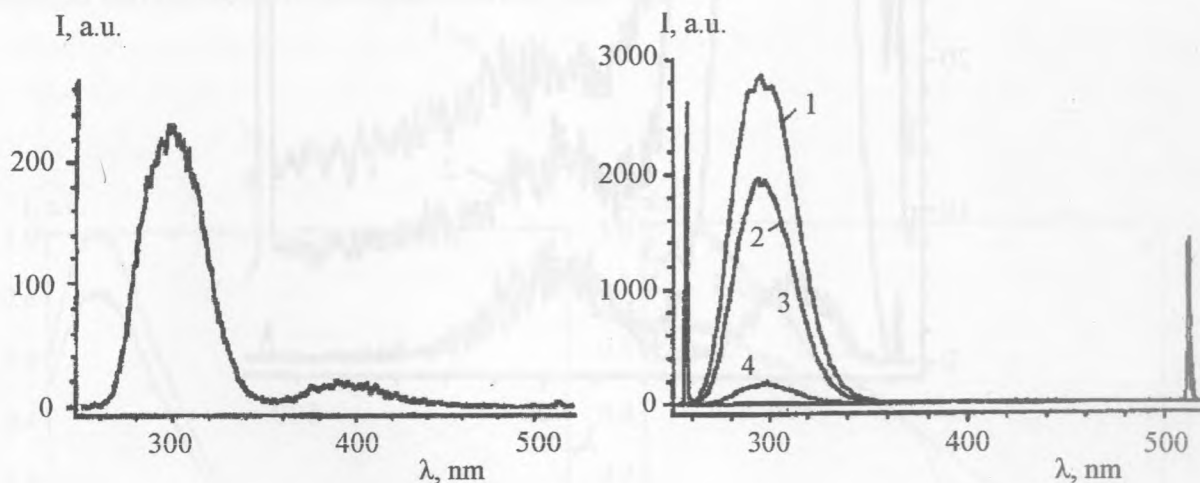


Рис. 3. Фотолюминесценция плавленного кварца типа КВ при возбуждении второй гармоникой лазера на парах меди ( $\lambda = 255.3$  нм) без использования системы стробирования.

Рис. 4. Фотолюминесценция плавленного кварца типа КВ в ультрафиолетовой области при возбуждении второй гармоникой лазера на парах меди ( $\lambda = 255.3$  нм) с различными временами задержки: 1, 2, 3, 4 –  $\Delta\tau = 0, 25, 50, 75$  нс. Справа находится линия генерации ( $\lambda = 510.6$  нм), слева – максимум интенсивности, соответствующий второй гармонике ( $\lambda = 255.3$  нм).

для иллюстрации приводятся полученные в [9] спектры ФЛ плавленного кварца при возбуждении второй гармоникой лазера на парах меди ( $\lambda = 255.3$  нм).

В спектрах ФЛ плавленного кварца типа КВ обнаруживается интенсивная полоса вблизи 300 нм и слабое свечение в фиолетовой области. Анализ временных зависимостей спектров ФЛ в плавленном кварце [9] показал, что длительность послесвечения в фиолетовой области составляет более 100 нс.

Сравнение ФЛ опаловой матрицы (рис. 2) и плавленного кварца (рис. 3–5) показало, что фиолетовая полоса ФЛ в опаловой матрице коррелирует с соответствующей полосой в плавленном кварце (типа КВ), и возможно имеет ту же природу.

Рис. 6(а, б) иллюстрирует вид спектров ФЛ в опаловых матрицах с окислами тербия, полученных по одинаковой технологии, но в разное время, что приводит к слегка различным размерам глобул  $SiO_2$  из-за изменяющихся внешних условий.

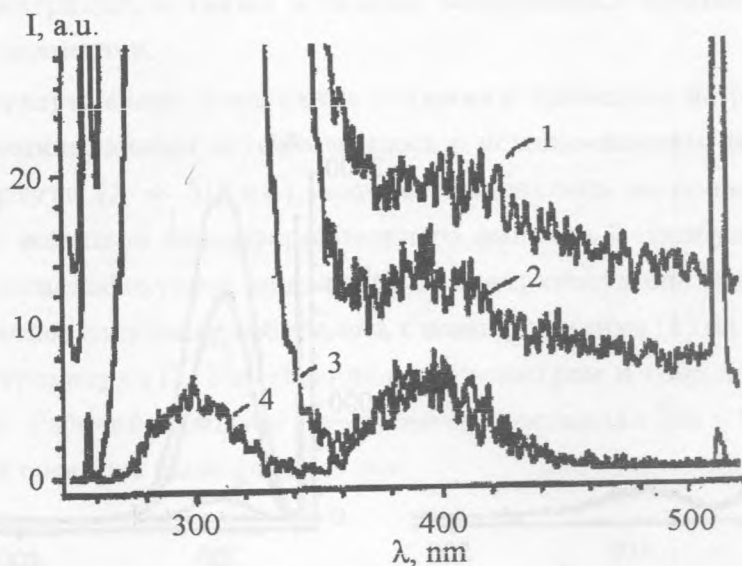


Рис. 5. Фотолюминесценция плавленого кварца типа KB в фиолетовой области при возбуждении второй гармоникой лазера на парах меди ( $\lambda = 255.3$  нм) с различными временами задержки: 1, 2, 3, 4 –  $\Delta\tau = 0, 25, 50, 75$  нс.

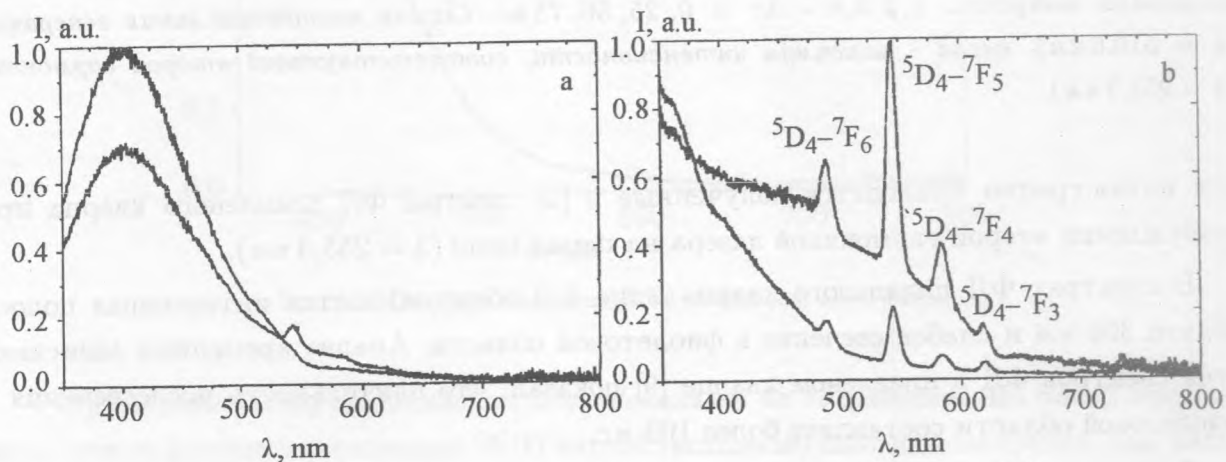


Рис. 6. Спектры ФЛ опаловых матриц, заполненных кремнезолями с окислами тербия. Графики а) и б) соответствуют опалам, изготовленным при различных условиях. Две кривые на каждом графике соответствуют разным поверхностям опала.



На рис. 6b обнаруживаются характерные резкие пики ФЛ, обусловленные переходами в ионах редкоземельного элемента. При этом фиолетовая полоса ФЛ опала имеет меньшую интенсивность по сравнению с рис. 6а.

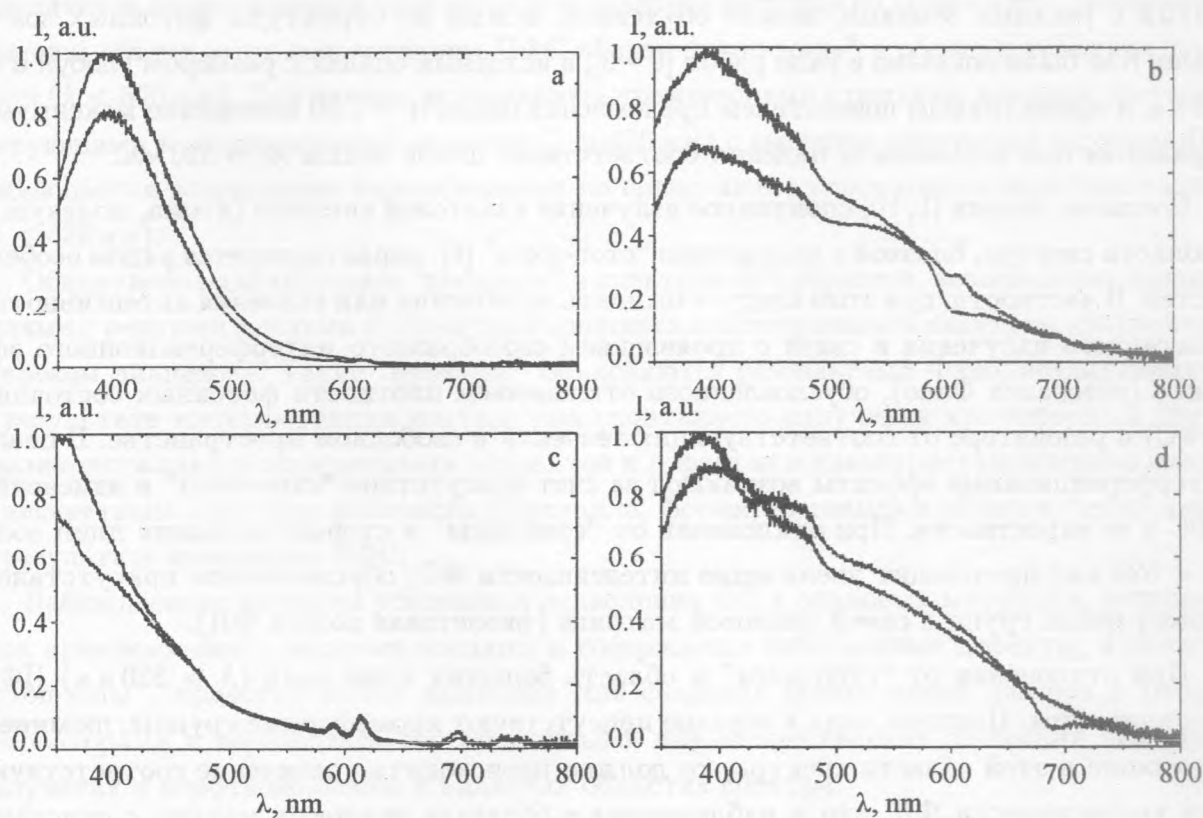


Рис. 7. Спектры ФЛ опалов, заполненных кремнезолями с окислами европия; а) и б) – два образца первой серии, один из которых (б) был отожжен, с) и d) – два образца второй серии, d) – отожжен. Две кривые на каждом графике соответствуют разным поверхностям опала.

Рис. 7 иллюстрирует вид спектров ФЛ опаловых матриц, заполненных кремнезолями, с окислами европия. Рис. 7b соответствует образцу, отожженному при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов (переход гель-стекло завершился). Как видно из сравнения рисунков 7а и 7b, в результате отжига обнаруживаются “провалы” интенсивности ФЛ в области 500 и 600 нм.

На рис. 7(c-d) приведены спектры ФЛ для образцов опалов, изготовленных по измененной технологии (максимально заполненных кремнезолями с окислами европия). В этом случае обнаруживается падение интенсивности фиолетовой полосы опала и увеличение интенсивности дополнительных полос, соответствующих переходам в ионе европия (“красные” полосы ФЛ).

Наблюдаемые особенности спектров ФЛ исходных опалов и опалов, заполненных золями с редкими землями, можно объяснить, исходя из структуры фотонных зон в опале. Как было показано в ряде работ [6 – 8], в исходных опалах с размером глобул  $d \approx 200$  нм и эффективным показателем преломления опала  $n = 1.30$  положение максимума отражения при нормальном падении соответствует длине волны  $\lambda_0 = 520$  нм.

Согласно теории [1, 10] спонтанное излучение квантовой системы (атома, молекулы) в области спектра, близкой к положению “стоп-зоны” [6], характеризуется рядом особенностей. В частности, при этом следует ожидать ослабления или усиления интенсивности спонтанного излучения в связи с проявлением своеобразного интерференционного эффекта (резонанса Фано), обусловленного отклонением плотности фотонных состояний (ПФС) в резонаторе от соответствующих значений в свободном пространстве. В опале интерференционные эффекты возникают за счет присутствия “стоп-зоны” и изменения ПФС в ее окрестности. При отклонении от “стоп-зоны” в сторону меньших длин волн ( $\lambda < 520$  нм) происходит увеличение интенсивности ФЛ, обусловленное присутствием хромофорных групп в самой опаловой матрице (фиолетовая полоса ФЛ).

При отклонении от “стоп-зоны” в область больших длин волн ( $\lambda > 520$  нм) ПФС увеличивается. Поэтому, если в образце присутствуют хромофорные группы, люминесцирующие в этой области спектра, то должно происходить увеличение соответствующей интенсивности ФЛ, что и наблюдается в образцах опаловых матриц с окислами тербия и европия (рис. 6, 7). Процессы отжига (переход гель-стекло) образцов с тербием приводят к формированию фотонного кристалла с порами, заполненными окислами тербия. Аналогичная ситуация осуществляется для опалов, поры которых заполнены кремнезолями с окислами европия.

В области “стоп-зоны” следует ожидать появления интерференционных “провалов” интенсивности, характерных для резонанса Фано. Следует отметить, что, как видно из рис. 7, в наблюдаемом спектре ФЛ присутствуют два “провала”, соответствующие длинам волн 500 и 600 нм (рис. 7b) и 500 и 700 нм (рис. 7d). Положение дополнительного “провала” в красной области может быть обусловлено присутствием дополнительной фазы, возникшей в результате неоднородного заполнения опала. Одна из фаз соответ-

ствуется исходному опалу и характеризуется “стоп-зоной” вблизи 500 нм. Другая фаза вследствие заполнения опала кремнезолом с измененным показателем преломления характеризуется новой “стоп-зоной” вблизи 600 нм.

Таким образом, нами установлено, что при возбуждении ФЛ в опаловой матрице проявляется полоса излучения в фиолетовой области спектра, обусловленная возможным присутствием дефектов, аналогичных кислородным вакансиям в плавленном кварце. Увеличение интенсивности этой полосы в опаловой матрице по сравнению с плавленным кварцем объясняется возрастанием ПФС вблизи “стоп-зоны” в области коротких длин волн ( $\lambda < 520$  нм). Для опалов, заполненных кремнезолью с редкими землями, флуоресцирующими в зелено-красной области ( $\lambda > 520$  нм) с высоким квантовым выходом ФЛ, наблюдается возрастание интенсивности по сравнению с коротковолновым диапазоном ( $\lambda < 520$  нм).

Обнаружены характерные “провалы” в спектрах ФЛ образцов, заполненных кремнезолью с редкими землями и характеризующихся непрерывным спектром излучения в широком диапазоне. Такие “провалы” объясняются резонансами Фано, возникающими в результате интерференции континуума спонтанного излучения хромофорных групп квазикристалла (редкоземельных элементов и дефектов в квазикристаллическом опале) с дискретным спектром фотонного кристалла, формирующимся в области “стоп-зоны” в результате изменения ПФС.

Наблюдаемые эффекты усиления и ослабления ФЛ в опаловых матрицах, заполненных кремнезолью с редкими землями и содержащих собственные дефекты, в области “стоп-зоны”, представляются важными для создания новых типов лазеров с микрорезонаторами и переходами, перспективными для осуществления генерации лазерного излучения в коротковолновой и видимых областях спектра.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты N 04-02-16237, N 02-02-16221, N 03-02-16734, а также при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Низкоразмерные квантовые наноструктуры”, Программы поддержки ведущих научных школ РФ НШ-1345.2003.2, проекта ЦБ-216 “Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе”.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Y a b l o n o v i c h E. Phys. Rev. Lett., **58**, 2059 (1987).
- [2] J o h n S. Phys. Rev. Lett., **58**, 2486 (1987).



- [3] Genack A. Z. and Garcia N. Phys. Rev. Lett., **66**, 2064 (1991).
- [4] Astratov V. N., Bogomolov V. N., Kaplyanskiy A. A., et al. Nuovo Cimento, **D17**, 1349 (1995).
- [5] Bush K. and John S. Phys. Rev., **E58**, 3896 (1998).
- [6] Голубев В. Г., Касаткин В. А., Курдюков Д. А. и др. ФТП, **35**, 710 (2001).
- [7] Davidov V. Yu., Golubev V. G., Kastenko N. F., et al. Nanotechnology, **11**, 291 (2000).
- [8] Гароненко S. V., Bogomolov V. N., Petrov E. P., et al. Journal of lightwave technology, **17**, 2128 (1999).
- [9] Горелик В. С., Миков С. Н., Кожевин А. Е., Орлов С. Е. В сб. "Труды Международной конференции по люминесценции, посвященной 110-летию С. И. Вавилова", М., изд. ФИАН, 2001, стр. 252.
- [10] Буков V. P. Radiation of Atoms in a Resonant Environment. World Scientific, Singapore, 1993.

Поступила в редакцию 1 марта 2005 г.