

Аномалии концентрационного тушения люминесценции активированных нанокристаллов $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$

Н. В. Знаменский, А. Ю. Шашков, Ю. В. Орлов, Т. Г. Юкина, Ю. В. Малюкин⁺, П. Н. Жмурин⁺, Ю. Н. Велихов⁺,
И. И. Ганина⁺

Российский научный центр “Курчатовский институт”¹⁾, 123182 Москва, Россия

⁺Институт сцинтилляционных материалов, НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины, 61001 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 27 июня 2006 г.

В нанокристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ наблюдалась упорядоченная фаза на кривых затухания 1D_2 -люминесценции ионов Pr^{3+} при их аномально низкой концентрации (0.5 ат.%). Эффект обусловлен преимущественным скоплением ионов активатора вблизи поверхности нанокристалла, обеспечивающим релаксацию упругих напряжений, возникающих в результате несовпадения ионных радиусов Pr^{3+} и Y^{3+} . Концентрационное тушение Pr^{3+} -люминесценции обусловлено кооперативной кросс-релаксацией.

PACS: 78.67.—n, 78.67.Bf

Активированные нанокристаллы являются объектами интенсивных исследований, которые проводятся в двух главных направлениях: изучение фундаментальных закономерностей проявления размерного эффекта в таких системах [1–7] и создание контролируемых технологий получения нанокристаллов с заданными свойствами [7–11]. Активированные нанокристаллы обладают неограниченной фотостойкостью, что делает их чрезвычайно перспективными для применения в качестве люминесцентных меток в биологии и медицине [12, 13].

Ясно, что сильно локализованные электронные состояния примесного иона не чувствительны к изменению размера кристалла, вплоть до нанометров. Однако, его люминесцентная динамика, межзонные взаимодействия и фонон-зависимые релаксационные процессы могут существенно модифицироваться в результате размерного квантования колебательного спектра нанокристалла [1–3, 5–7]. В силу пространственного ограничения миграции электронных возбуждений, для нанокристаллов $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ обнаружен значительно более высокий порог концентрационного тушения Eu^{3+} -люминесценции [14]. В объемных кристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, при отсутствии миграции энергии электронного возбуждения, установлено два механизма тушения 1D_2 -люминесценции примесных ионов [15]. Температурно-зависимый $^1D_2 \rightarrow ^1D_2$ перенос энергии между неэквивалентными оптическими центрами и кооперативная кросс-релаксация [15].

В настоящей статье представлены результаты исследования концентрационного тушения 1D_2 -люминесценции примесных ионов в нанокристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$. В противоположность выводам [14], в нанокристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ наблюдается более сильное концентрационное тушение по сравнению с объемными кристаллами. При достаточно низкой концентрации примесных ионов (0.5 ат.%), кривые затухания 1D_2 -люминесценции ионов Pr^{3+} демонстрируют упорядоченную фазу с линейной временной зависимостью и неупорядоченную фазу с временной зависимостью $t^{0.41}$. В кристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ с концентрацией примесных ионов вплоть до 1.8 ат.% упорядоченная фаза не наблюдалась. Определенные из эксперимента на упорядоченной и неупорядоченной фазах затухания 1D_2 -люминесценции микропараметры скорости переноса указывают на разные механизмы тушения в ближнем и дальнем окружении примесных ионов Pr^{3+} .

Нанокристаллы $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ с различным содержанием примесных ионов от 0.01 ат.% до 10 ат.% были получены золь-гель-методом. Высокотемпературный отжиг проводился в воздушной среде в течение 5 ч при температуре 1100 °С. Средний размер нанокристаллов контролировался рентгенографически и составлял порядка 20 нм. Для исследования люминесценции нанокристаллов полученный порошок диспергировался в воде и в виде капли помещался на предметное стекло. Образец был готов к исследованию после испарения воды. Конфокальная схема возбуждения и регистрации люминесценции через объектив микроскопа позволяла работать с отдельной светящейся частицей при изменении температуры от азот-

¹⁾e-mail zarja@issph.kiae.ru

ной до комнатной. Спектры люминесценции записывались на решеточном монохроматоре, а кривые затухания Pr^{3+} -люминесценции регистрировались методом время-коррелированного счета одиночных фотонов.

Исследование спектров возбуждения люминесценции в области ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ поглощения ионов Pr^{3+} показало, что аналогично объемным кристаллам, нанокристаллы $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ имеют два типа оптических центров Pr^{3+} , которые возникают в результате замещения двух неэквивалентных катионных узлов решетки Y_2SiO_5 ионами Pr^{3+} . Параметры расщепления термов ${}^1\text{D}_2$ и ${}^3\text{H}_4$ оптических центров Pr^{3+} обоих типов в нанокристаллах сохранялись (рис.1). Люминесценция нанокристаллов

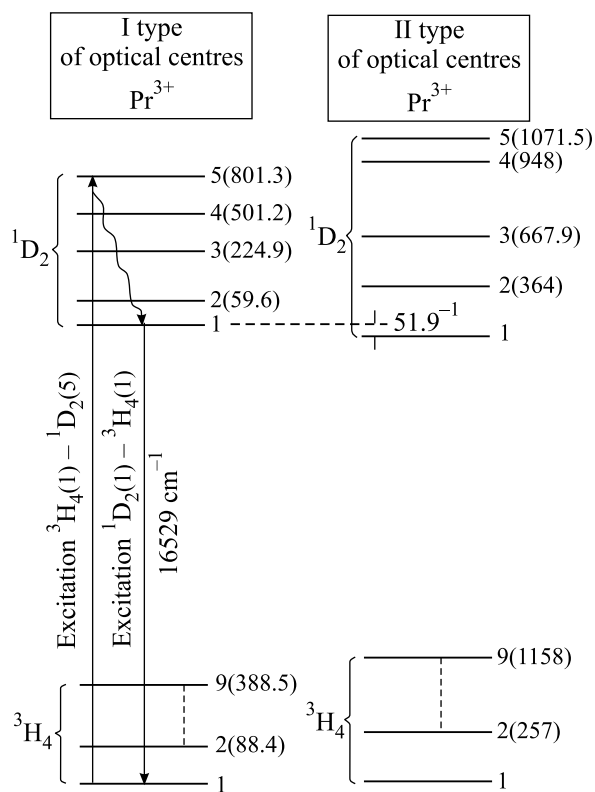


Рис.1. Упрощенная схема структуры электронных термов неэквивалентных оптических центров Pr^{3+} в нанокристалле $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$. Цифрами указаны штарковские компоненты, а в скобках даны их относительные энергии. Термы ${}^1\text{G}_4$, ${}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{F}_3$, ${}^3\text{F}_2$, ${}^3\text{H}_6$ и ${}^3\text{H}_5$, которые располагаются между термом основного состояния ${}^3\text{H}_4$ и термом ${}^1\text{D}_2$ не показаны. Энергетический масштаб на схеме не соблюден

$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ возбуждалась перестраиваемым по частоте лазерным излучением, резонансным оптическому переходу ${}^3\text{H}_4(1) \rightarrow {}^1\text{D}_2(5)$ между нижней штарковской компонентой терма ${}^3\text{H}_4$ и верхней штар-

ковской компонентой терма ${}^1\text{D}_2$ оптических центров первого типа (рис.1). Во всем диапазоне изменения концентраций мы наблюдали типичный спектр ${}^1\text{D}_2$ -люминесценции оптических центров Pr^{3+} первого типа и не наблюдали спектра ${}^1\text{D}_2$ -люминесценции оптических центров Pr^{3+} второго типа. Как и в кристаллах [15], ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ перенос энергии электронного возбуждения в этом случае отсутствовал. Кривые затухания люминесценции исследовались на резонансном ${}^1\text{D}_2(1) \rightarrow {}^3\text{H}_4(1)$ переходе оптических центров Pr^{3+} первого типа (рис.1).

В образцах с низким уровнем концентрации ионов Pr^{3+} (0.01 ат.%–0.1 ат.%) закон затухания люминесценции оптических центров Pr^{3+} первого типа носил экспоненциальный характер с постоянной затухания $\tau_0 \sim 110$ мкс, которая была отождествлена с радиационным временем жизни. С повышением концентрации примесных ионов временная зависимость затухания ${}^1\text{D}_2$ -люминесценции оптических центров Pr^{3+} первого типа приобретала неэкспоненциальный характер. Это обусловлено тушением люминесценции в результате кросс-релаксации энергии электронного возбуждения ${}^1\text{D}_2$ -терма оптических центров Pr^{3+} первого типа. Согласно данным [16, 17], кросс-релаксация может быть реализована по схеме: ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ (возбужденный ион) и ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ (невозбужденный ион). Для нанокристаллов $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$, обладающих двумя неэквивалентными оптическими центрами Pr^{3+} с близкой структурой электронных термов, кросс-релаксация может протекать с участием оптических центров Pr^{3+} обоих типов. Мы не обнаружили температурной зависимости кривых затухания ${}^1\text{D}_2$ -люминесценции во всех исследуемых образцах в интервале 80–300 К. А это означает, что миграция энергии в примесной подсистеме нанокристалла отсутствует и мы имеем дело с одношаговым актом переноса в системе донор-акцептор.

С целью интерпретации кривых затухания ${}^1\text{D}_2$ -люминесценции были построены так называемые, функции тушения $P(t) = \ln(I(t)/I_0) + t/\tau_0$, которые представлены на (рис.2a). В общем случае для временной зависимости $P(t)$ можно выделить два характерных интервала [7, 8]. Начальный, так называемая упорядоченная фаза, где $P(t) \sim t$, и неупорядоченная фаза с $P(t) \sim t^{0.5}$ [19]. Для определения показателя степени временного спада экспериментальных кривых $P(t)$ (рис.2a) были построены зависимости $\ln(-\ln P(t))$ от $\ln(t)$ (рис.2b). Из рис.2b следует, что на экспериментальных кривых $P(t)$ для нанокристаллов $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ с 1 ат.%, 2 ат.% и 4 ат.% примесных ионов можно четко выде-

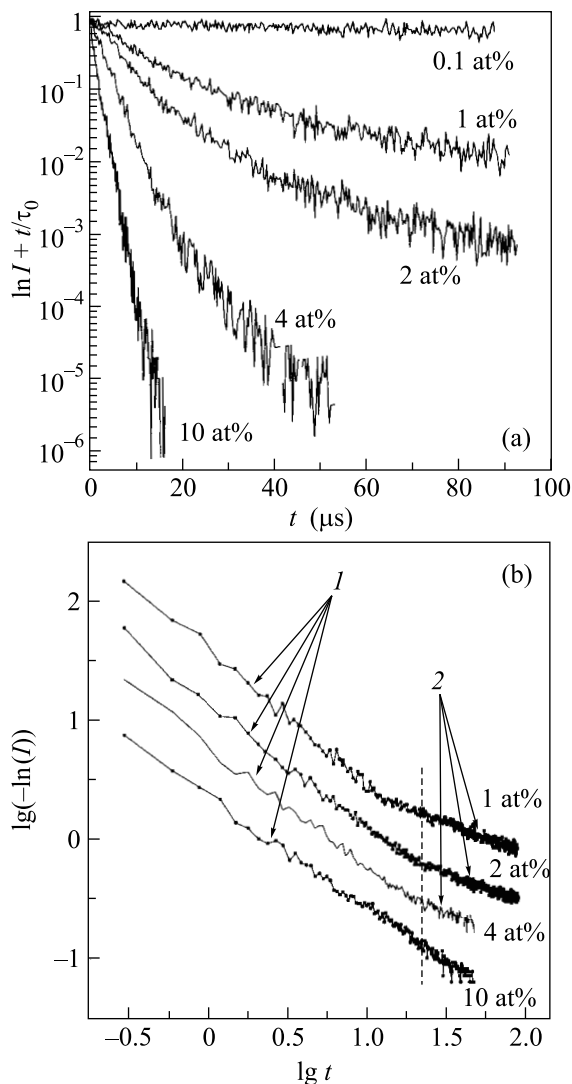


Рис. 2. (а) Функции тушения люминесценции на переходе ${}^1D_2(1) \rightarrow {}^3H_4(1)$ оптических центров первого типа в нанокристаллах с разной концентрацией примесных ионов; (б) те же функции тушения, перестроенные в соответствующей системе координат (1 – упорядоченная фаза, 2 – неупорядоченная фаза)

лить два временных участка с линейной и близкой к корневой временной зависимостью. Изменение характера временной зависимости наступает при $t^* \sim 15$ мкс. Упорядоченная фаза концентрационного тушения в нанокристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ проявляется уже при 0.5 ат.% ионов Pr^{3+} , а для концентрации выше, чем 6 ат.%, наблюдается только упорядоченная фаза (рис.2б). Следует отметить, что для объемных кристаллов $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, вплоть до концентрации 1.8 ат.% ионов Pr^{3+} , упорядоченная фаза не наблюдалась [6].

Из анализа кривых $P(t)$ (рис.2а) следует, что для концентраций 1 ат.%, 2 ат.% и 4 ат.% на упорядоченной фазе тушится 66%, 83% и практически 100% возбужденных оптических центров Pr^{3+} первого типа. Но в то же время хорошо известно, что упорядоченная фаза возникает, когда эффект статистического усреднения исчезает в результате образования пар “донор-акцептор”, разделенных минимальным расстоянием, которое допускается данным типом кристаллической решетки [18,19]. Если при кросс-релаксации энергии электронного возбуждения задействованы два иона Pr^{3+} , то из эксперимента следует, что при 1 ат.% примесных ионов в нанокристалле 66% оптических центров Pr^{3+} первого типа имеет невозбужденный ион Pr^{3+} на ближайшем расстоянии. При условии случайного распределения примесных ионов по катионным узлам концентрация 1 ат.% слишком мала, чтобы обеспечить возникновение упорядоченной фазы.

Действительно, из структуры решетки Y_2SiO_5 следует, что катионный узел Y_1 имеет два и пять однотипных катионных узлов, удаленных на 3.47, 3.61 Å и соответственно 5.46, 5.46, 5.48, 5.48, 5.99 Å. Кроме того, вокруг катионного узла Y_1 располагается девять неэквивалентных катионных узлов Y_2 на расстояниях 3.4, 3.52, 3.73, 4.15, 4.68, 4.93, 5.17, 5.71, 5.8 Å. Следовательно, на ближайшем расстоянии от оптического центра Pr^{3+} первого типа может разместиться два иона того же типа и три иона в неэквивалентных катионных узлах. Если воспользоваться формулой повторных испытаний [19], то при общей концентрации примесных ионов 1 ат.% доля оптических центров Pr^{3+} первого типа, имеющих эквивалентного соседа в ближайшем узле, составит $\sim 1.4\%$. В случае неэквивалентного соседа эта доля еще меньше, так как ионы распределяются по неэквивалентным катионным узлам в пропорции 5:1 [15,16]. Доля примесных ионов, имеющих соседа в ближайшем окружении, для нанокристаллов может возрасти из-за особенностей заселения доступных позиций вблизи поверхности [20]. Воспользовавшись выкладками работы [20], мы установили, что для нанокристаллов со средним размером 20 нм число примесных ионов, имеющих соседа, увеличится на 12%. Представленные оценки показывают, что процент оптических центров Pr^{3+} первого типа, имеющих ближайшего соседа, явно не соответствует найденному из эксперимента. Возникновение упорядоченной фазы на кривых затухания 1D_2 -люминесценции (рис.2), при относительно малой концентрации примесных ионов, позволяет сделать предположение о преимущественном скоплении ионов Pr^{3+} на периферии нанокрис-

талла. Тогда вероятность образования соседей у примесного иона значительно возрастает. Дополнительные напряжения, которые возникают в кристаллической решетке из-за того, что ион Pr^{3+} имеет больший ионный радиус по сравнению с ионом Y^{3+} , могут быть причиной, способствующей скоплению примесных ионов на периферии нанокристалла. Подобное неравномерное распределение примесных ионов In в тонких пленках и нанокристаллах $\text{As}_{1-x}\text{In}_x\text{Ga}$ было установлено прямыми методами [21, 22].

Проведенные вычисления микропараметра скорости переноса C_{DA} из упорядоченной ($\sim 3 \cdot 10^{-39} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$) и неупорядоченной ($\sim 2.6 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$) фаз функции тушения (рис.2а) разнятся почти на порядок. Указанные различия в значениях C_{DA} позволяют говорить о том, что механизм тушения ионов в ближнем и дальнем окружении носит различный характер. Кроме того, при анализе неупорядоченной фазы затухания 1D_2 -люминесценции в интервале 15–90 мкс нам не удалось достичь хорошей аппроксимации экспериментальных кривых ни при диполь-дипольном (временная зависимость $t^{0.5}$) ни при диполь-квадрупольном (временная зависимость $t^{0.375}$) взаимодействии примесных ионов. Перестроенные в координатах $\{P(t), t^{0.5}\}$ экспериментальные точки значительно отклонялись от прямой (рис.3а). Для диполь-квадрупольного взаимодействия между примесными ионами аппроксимация экспериментальных точек прямой линией в координатах и $\{P(t), t^{0.375}\}$ выглядела более предпочтительно (рис.3а). Однако, как и в случае кристаллов [15], наилучшая аппроксимация была достигнута при временной зависимости $t^{0.41}$ (рис.3). Временная зависимость $t^{0.41}$ появляется при диполь-дипольном механизме кооперативной кросс-релаксации [23]. В этом случае два невозбужденных иона Pr^{3+} выступают в качестве кооперативного акцептора [23]. Однако из наклона экспериментальных кривых для разных концентраций, построенных в координатах $\{P(t), t^{0.41}\}$, не следовала четкая квадратичная концентрационная зависимость константы переноса. Эта зависимость слабо отличалась от линейной. Видимо, это связано с тем, что в качестве кооперативного акцептора выступает пара неэквивалентных оптических центров Pr^{3+} . Из общих соображений следует, что константа переноса на кооперативный акцептор должна быть пропорциональна произведению их концентраций $W_{DA}^{\text{coop}} \sim c_1 \cdot c_2$. А как было показано в [16], при увеличении концентрации примесные ионы Pr^{3+} неравномерно распределяются между неэквивалентными катионными узлами

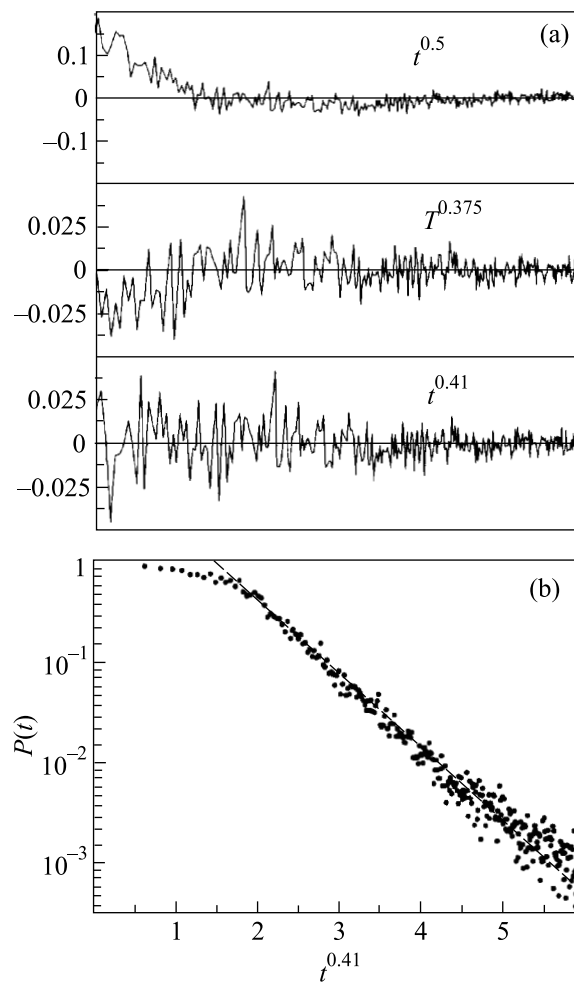


Рис.3. (а) Отклонение экспериментальных точек $P(t)$ от прямых линий в координатах $\{P(t), t^{0.5}\}$, $\{P(t), t^{0.375}\}$ и $\{P(t), t^{0.41}\}$ (концентрация 1 ат. %); (б) аппроксимация прямой линией функции тушения $P(t)$ для концентрации 1 ат. % в координатах $\{P(t), t^{0.41}\}$

кристалла Y_2SiO_5 . Преимущественно ионы Pr^{3+} расходуются на образование оптических центров первого типа. Следовательно, c_2 растет не пропорционально изменению общей концентрации. Следовательно, квадратичная зависимость W_{DA}^{coop} от концентрации может отсутствовать.

Таким образом, в результате неравномерного распределения примесных ионов в объеме нанокристалла $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ уже при уровне концентрации 0.5 ат. % наблюдается упорядоченная фаза на кривых затухания 1D_2 -люминесценции, что в объемных кристаллах $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ не наблюдалось при концентрациях 1.8 ат. %. Микропараметры переноса, определенные по упорядоченной и неупорядоченной фазам развития тушения, показали их отличие прак-

тически на порядок, что возможно только в случае изменения характера взаимодействия между примесными ионами в ближнем и дальнем окружении. Наилучшая аппроксимация экспериментальных кривых на неупорядоченной фазе затухания была достигнута временной зависимостью $t^{0.41}$, указывающей на кооперативную кросс-релаксацию энергии электронного возбуждения примесных ионов Pr^{3+} . Сложная структура кооперативного акцептора, который состоит из неэквивалентных оптических центров Pr^{3+} , и особенности распределения примесных ионов по неэквивалентным катионным узлам являются причиной неквадратичной зависимости константы переноса на кооперативный акцептор.

-
1. X. Wang, S. H. Huang, R. Reeves et al., *J. Lumin.* **94-95**, 229 (2001).
 2. R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng et al., *Phys. Rev. B* **66**, 224 (2002).
 3. G. K. Liu, H. Z. Zhuang, and X. Y. Chen, *Nano Letters* **2**, 535 (2002).
 4. A. P. Bartko, L. A. Peyser, R. M. Dickson et al., *Chem. Phys. Lett.* **358**, 459 (2002).
 5. D. T. Simon and M. R. Geller, *Phys. Rev. B* **64**, 115412 (2001).
 6. Yu. V. Malyukin, A. A. Masalov, and P. N. Zhmurin, *Phys. Lett. A* **316**, 147 (2003).
 7. Yu. V. Malyukin, A. A. Masalov, and P. N. Zhmurin, *Optics Commun.* **239**, 409 (2004).
 8. G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson, and J. L. Hutchison, *J. Phys. and Chemistry of Solids* **60**, 503 (1999).
 9. P. Hoyer, R. Eichberger, and H. Weller, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **97**, 631 (1993).
 10. R. N. Bhargawa, D. Gallager, and X. Hong, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 416 (1994).
 11. M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **100**, 468 (1996).
 12. W. C. W. Chan and S. Nie, *Science* **281**, 2016 (1998).
 13. H. Harma, T. Soukka, and T. Lovgren, *Clinical Chemistry* **47:6**, 561 (2001).
 14. W. Zhang, P. Xie, C. Duan et al., *Chem. Phys. Lett.* **292**, 133 (1998).
 15. Yu. V. Malyukin, A. A. Masalov, P. N. Zhmurin et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **240**, 655 (2003).
 16. Ю. В. Малукин, Р. С. Борисов, П. Н. Жмурин и др., *ФНТ* **27**, 780 (2001).
 17. H. Chen, R. Lian, M. Yin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1151 (2001).
 18. С. И. Голубов, Ю. В. Конобеев, *ФТТ* **13**, 3185 (1973).
 19. Ю. К. Воронько, Т. Г. Мамедов, В. В. Осико и др., *ЖЭТФ* **71**, 478 (1973).
 20. J. F. Suyver, R. Meester, J. J. Kelly, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **64**, 235408 (2001).
 21. X. Z. Liao, J. Zou, D. J. H. Cockayne et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5148 (1999).
 22. N. Liu, J. Tersoff, O. Baklenov et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 234 (2000).
 23. T. T. Basiev, I. T. Basieva, M. E. Doroshenko et al., *J. Luminescence* **94-95**, 349 (2001).