

## Люминесценция редкоземельных ионов $\text{Eu}^{3+}$ в наносферах $\text{Lu}_2\text{O}_3$

С. В. Зайцев<sup>+1)</sup>, А. Н. Грузинцев\*, Ю. В. Ермолаева<sup>×</sup>, Н. А. Матвеевская<sup>×</sup>, И. И. Зверькова<sup>+</sup>,  
Г. А. Емельченко<sup>+</sup>, А. В. Толмачев<sup>×</sup>

<sup>+</sup>Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

\*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>×</sup>Научно-технологический комплекс “Институт монокристаллов” НАН Украины, 61001 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 1 июня 2017 г.

После переработки 3 июля 2017 г.

Исследована кинетика люминесценции ионов европия  $\text{Eu}^{3+}$  в наносферах  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  диаметром 100–270 нм и малой дисперсией размеров  $< 15\%$ . Резкое уменьшение времени затухания свечения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в красной области с ростом диаметра наносфер связывается с появлением фотонной моды, приводящей к ускорению спонтанной люминесценции, что подтверждается расчетом диапазонов существования мод шепчущей галереи в исследуемых наносферах.

DOI: 10.7868/S0370274X17150036

Перспективы управления радиационным временем жизни излучающих центров, в частности, атомов редкоземельных элементов, предоставляют широкие возможности для различных оптических применений, в первую очередь, лазерных. Этого можно достичь разными путями, например, поместив атом в различные кристаллические матрицы, что часто одновременно изменяет и спектр излучающего атома. Альтернативным способом является модификация самих фотонных состояний при помещении излучателя в микрорезонатор или изменения параметров окружающей среды [1, 2]. В нанокристаллических материалах, например, локальное окружение атома остается неизменным, тогда как его связь с электромагнитным полем меняется вследствие изменения плотности фотонных состояний и поляризуемости среды. Отметим, что пористая структура является отличительной особенностью наноматериалов.

В настоящее время развиваются исследования наносфер на основе оксидов редкоземельных металлов  $\text{Re}_2\text{O}_3$  с большой шириной запрещенной зоны  $E_g = 5\text{--}6\text{ эВ}$  ( $\text{Re} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}$ ) [3, 4]. Такие наносферы имеют огромный потенциал для различных применений в современной оптоэлектронике, обладают превосходными физико-химическими свойствами, на их основе получены эффективные фосфоры для разных спектральных областей [5]. В легированном европием оксиде лутетия  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , например, в за-

висимости от кристаллического совершенства и состава точечных дефектов, в спектре люминесценции при комнатной температуре преобладает красное (с максимумом при 611–614 нм) свечение с полушириной линии от 2 до 20 нм [5].

Высокое качество наноматериалов с близким к 100% квантовым выходом люминесценции позволило наблюдать влияние эффектов пористой структуры, например, заполнение межчастичной среды другим материалом [6] на время спонтанной люминесценции легирующих ионов. Модификация оптических свойств наноматериалов сферической формы приводит, например, к понижению порога лазерной генерации в наносферах  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  [7] или к изменению времени спонтанной люминесценции атомов  $\text{Eu}^{3+}$  в наносферах  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  [8]. Дело в том, что в сферических частицах размером порядка длины волны света наличие связанного состояния означает дополнительную моду для излучения света внутри сферы или, иными словами, дополнительный канал для спонтанного излучения. Поэтому за счет разного числа возможных фотонных мод внутри сферы в зависимости от длины волны излучаемого света меняется вероятность излучения, а значит, его интенсивность и время затухания [2, 9, 10]. Там, где оптических мод больше, вероятность и интенсивность спонтанного свечения выше, а время его затухания меньше, следовательно, наносферы будут излучать, преимущественно, в существующие связанные оптические моды, которые регистрируются в спектрах фотолюминесценции [11].

<sup>1)</sup>e-mail: szaitsev@issp.ac.ru

В настоящей работе обнаружена существенная зависимость времени спонтанной люминесценции атома  $\text{Eu}^{3+}$  от диаметра наносфер  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  с наиболее интенсивной линией 611 нм (красная люминесценция из возбужденного состояния  ${}^5D_0$ ). Наблюдаемое изменение излучательного времени жизни европия объясняется появлением (“вхождением”) новой фотонной моды шепчущей галереи с увеличением диаметра при  $\sim 250$  нм, что подтверждает расчет мод для исследуемых наносфер.

Сферические наночастицы редкоземельных оксидов  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (с концентрацией ионов европия  $\text{Eu}^{3+}$   $x = 0-0.1$ ) диаметром  $d = 70-300$  нм с малой,  $< 15\%$ , дисперсией размеров (вставка на рис. 1) были

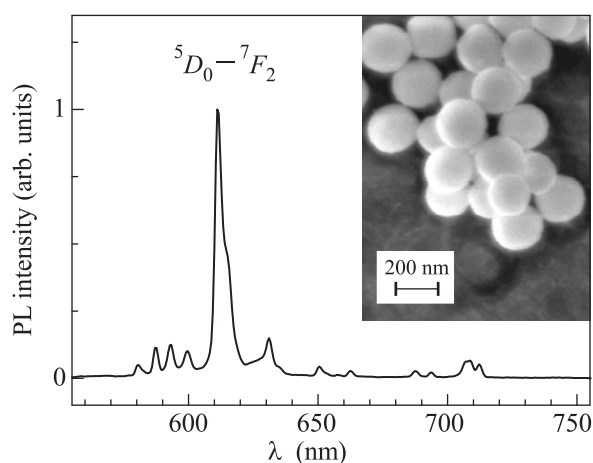


Рис. 1. Спектр фотолуминесценции для наносфер  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (5%) со средним диаметром 200 нм при возбуждении импульсным лазером 533 нм при плотности импульсного возбуждения  $P_{\text{exc}} = 10$  кВт/см<sup>2</sup>.  $T = 300$  °С. На вставке – СЭМ-изображение этих наносфер

получены методом низкотемпературного термоллиза из аморфного прекурсора с последующим термическим отжигом [4, 8]. Приготовление наносфер с  $d \geq 350$  нм указанным способом встречает технологические трудности. Отметим, что получаемые таким образом наносферы имеют поликристаллическую (блочную) структуру с малым, 30–50 нм, размером зерна, а также характеризуются большой площадью межзеренных границ и пористостью с остаточными размерами пор в мезодиапазоне (2–40 нм) [4, 8]. Пористость сфер определяли на основании данных по удельной площади поверхности  $S_{\text{sp}}$ , которую измеряли методом Брунауэра–Эммета–Теллера. Так, в наносферах  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  ( $x = 0.02$ ) диаметром 270 нм  $S_{\text{sp}} \sim 3.0$  м<sup>2</sup>/г, тогда как для идеальной беспористой сферы оксида лютетия с  $d = 270$  нм удельная

площадь поверхности  $S_{\text{sp}}^0 = 6/(d \cdot \rho) = 2.3$  м<sup>2</sup>/г, где  $\rho = 9.4$  г/см<sup>3</sup> – плотность  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Отсюда можно оценить значение пористости  $(1 - S_{\text{sp}}^0/S_{\text{sp}})100\% \approx 20\%$ .

Оптические свойства образцов исследовали при комнатной температуре  $T \sim 300$  К или в криостате с регулируемой температурой. Резонансное импульсное возбуждение фотолуминесценции (ФЛ) при 300 К осуществлялось лазером на красителе (длина волны  $\lambda \approx 533$  нм, длительность импульса  $\sim 10$  нс, частота импульсов 15 Гц, энергия в импульсе  $\sim 15$  мДж), накачиваемого импульсным эксимерным лазером. Лазерное излучение фокусировалось на засыпанный в кварцевую кювету порошок, плотность лазерного возбуждения  $P_{\text{exc}}$  на поверхности образца варьировалась в широком диапазоне, вплоть до 10 МВт/см<sup>2</sup>.

При низких температурах (8–160 К) образцы исследовались в проточном гелиевом криостате с регулируемой температурой, импульсное возбуждение при этом осуществлялось твердотельным cw-лазером ( $\lambda = 532.0$  нм), лазерный луч модулировался вращающимся механическим прерывателем (длина импульса  $\sim 0.4$  мс, частота  $\sim 30$  Гц). Спектры ФЛ записывали на спектрометре, оснащённом 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.

На рис. 1 представлен спектр люминесценции для наносфер  $d = 200$  нм. Отметим, что спектры других наносфер и нанокристаллов  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , полученные данным методом, практически идентичны. Используемое резонансное возбуждение при  $\lambda \approx 533$  нм соответствует электронному переходу  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  [5]. Из возбужденного состояния  ${}^5D_1$  ион  $\text{Eu}^{3+}$  быстро безызлучательно релаксирует в более низкое возбужденное состояние  ${}^5D_0$ , которое 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 уровней  ${}^7F_j$  расщеплен кристаллическим полем, что приводит к тонкой структуре полос ФЛ. Из рис. 1 следует, что доминирующая в спектре люминесценции основная линия 611 нм (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в позиции с симметрией  $C_2$  имеет красное плечо  $\sim 613$  нм, отвечающее центрам в более редко встречающейся позиции иона  $\text{Eu}^{3+}$  с симметрией  $S_6$  [5]. Характерной особенностью свечения исследуемых наносфер является малая полуширина (1–2 нм) красных линий европия (переходы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ,  $j = 0-4$ ), что свидетельствует об отсутствии значи-

тельного неоднородного уширения, обусловленного кристаллическими дефектами люминофорного материала наносфер.

При изучении влияния размера наносфер  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  на спонтанную люминесценцию ионов  $\text{Eu}^{3+}$  удобнее всего оказалось исследовать кинетику люминесценции перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (см. рис. 1). На рис. 2 представлены нормированные кривые

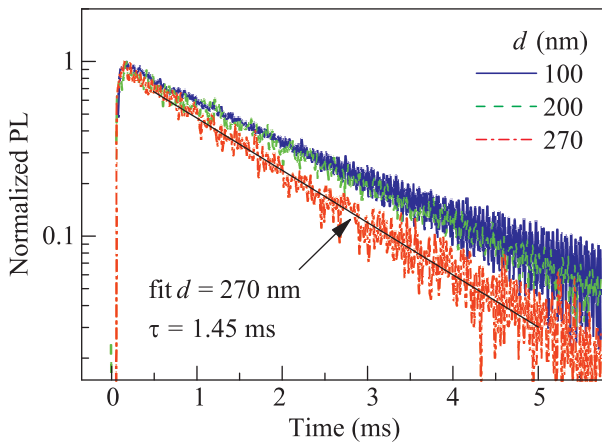


Рис. 2. (Цветной онлайн) Нормированные зависимости свечения фотолюминесценции на длине волны 611 нм для наносфер  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}(5\%)$  диаметром  $d = 100, 200$  и  $270$  нм при импульсном возбуждении 533 нм,  $P_{\text{exc}} = 10$  кВт/см<sup>2</sup> и  $T = 300$  К. Прямая линия – пример моноэкспоненциальной подгонки для наносфер диаметром 270 нм. Стандартная погрешность определения  $\tau$  составляет 2–3% (0.05 мс)

свечения для линии 611 нм при  $T = 300$  К и плотности импульсного возбуждения  $P_{\text{exc}} = 10$  кВт/см<sup>2</sup>. Видно, что после прихода лазерного импульса в пределах временного разрешения происходит нарастание интенсивности ФЛ до максимума, после чего импульс свечения моноэкспоненциально спадает с единым временем свечения  $\tau$ . Кривые свечения для  $d = 100$  нм и  $200$  нм практически неотличимы на рис. 2 и имеют близкие времена  $\tau = 1.94$  и  $1.90$  мс соответственно. С ростом диаметра наносфер при  $d \sim 250$  нм происходит резкое уменьшение времени спонтанной люминесценции до  $\tau = 1.52$  и  $1.45$  мс в наносферах с  $d = 250$  и  $270$  нм соответственно. Полученная зависимость времени свечения  $\tau$  от  $d$  показана на рис. 3а (стандартная погрешность определения  $\tau$  составляет 0.05 мс). Отметим, что значение  $\tau$  также зависит от плотности импульсного возбуждения, слабо монотонно возрастая с ростом  $P_{\text{exc}}$ . Увеличение  $\tau$  незначительно и составляет  $\sim 0.1$  мс при изменении  $P_{\text{exc}}$  на три порядка величины, что меньше, чем в пористых наносферах

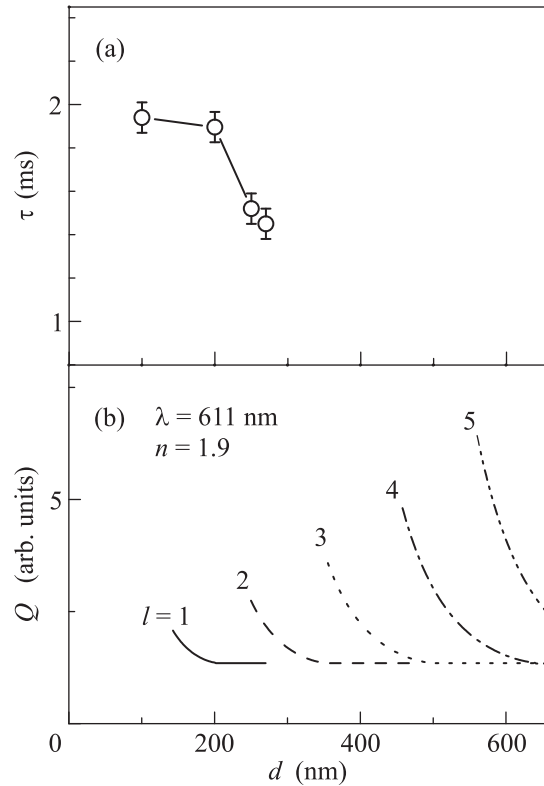


Рис. 3. (а) – Зависимость времени свечения  $\tau$  на длине волны 611 нм от диаметра наносфер  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}(5\%)$  при  $T = 300$  К. (б) – Расчетные зависимости добротности оптического резонатора – сферы  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  от ее диаметра для света длиной волны 611 нм и связанных фотонных мод с орбитальными моментами  $l = 1-5$  (см. текст). Показатель преломления материала наносферы  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в расчете выбран равным  $n = 1.9$

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  ( $\sim 0.2$  мс при изменении  $P_{\text{exc}}$  на два порядка) [4]. Слабый монотонный рост свидетельствует о постепенном насыщении безызлучательного канала сброса возбуждения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , при этом полное насыщение не достигается даже при максимальных  $P_{\text{exc}}$ . В случае же развития процессов стимулированной люминесценции в нанокристаллах  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  начальный спад ФЛ, наоборот, ускоряется ( $\tau$  уменьшается), а импульс свечения все более отклоняется от моноэкспоненциального вида с ростом  $P_{\text{exc}}$  при нерезонансном возбуждении лазером на азоте (длина волны 337 нм) [12, 13].

В общем случае наиболее распространенным фактором, приводящим к уменьшению  $\tau$ , является возникновение дополнительного канала безызлучательного сброса возбуждения иона  $\text{Eu}^{3+}$ , при этом время свечения  $\tau$  часто имеет температурную зависимость. Изучение температурного поведения кинетики ФЛ показало, что во всех образцах при  $T < 100$  К ин-

тенсивность ФЛ в красной области сильно падает, а импульс свечения для линии 611 нм укорачивается и становится сравним с импульсом лазера (рис. 4а). Падение интенсивности ФЛ при низких температу-

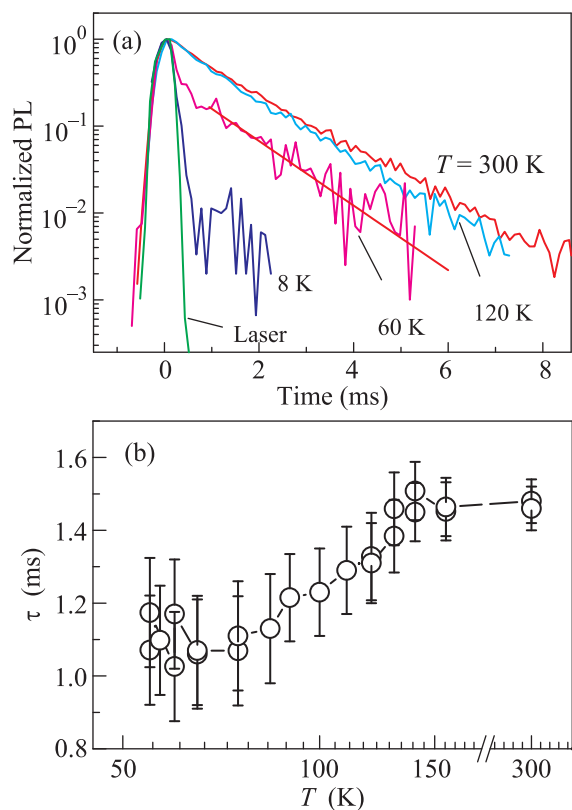


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Нормированные импульсы свечения фотолюминесценции линии 611 нм наносфер  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}(5\%)$  с  $d = 250$  нм при импульсном возбуждении 532.0 нм для  $T = 8, 60, 120$  и 300 К. Прямая линия – пример моноэкспоненциальной подгонки длинной компоненты для  $T = 60$  К. (б) – Зависимость от температуры времени свечения  $\tau$ , определенного из экспоненциальной подгонки длинной компоненты для этих наносфер  $d = 250$  нм

рах связано со спецификой резонансного фотовозбуждения ( $\sim 533$  нм) с термически заселенного уровня  ${}^7F_1$  [14]. При азотных температурах  $T \sim 50\text{--}100$  К в импульсе возникает длинная компонента, которая становится доминирующей при температуре выше 100 К. С ростом температуры время свечения  $\tau(T)$ , определенное из экспоненциальной подгонки длинной компоненты, также растет и достигает значений  $\tau$  при  $T > 130$  К (рис. 4б). Отметим, что при низких температурах из-за существенного уменьшения интенсивности ФЛ стандартная погрешность определения  $\tau$  возрастает до 10–15% ( $\sim 0.2$  мс). Следовательно, при  $T < 80$  К доминирует безызлучательный

канал, связанный с гашением свечения редкоземельных ионов на различных дефектах.

Изучение зависимости кинетики люминесценции от содержания европия  $x$  показало, что возможное влияние концентрационного тушения на  $\tau$  сказывается только для наносфер самого малого диаметра 100 нм, для которых наблюдается существенное падение времени  $\tau$  при  $x > 6\%$  (рис. 5). В то же время

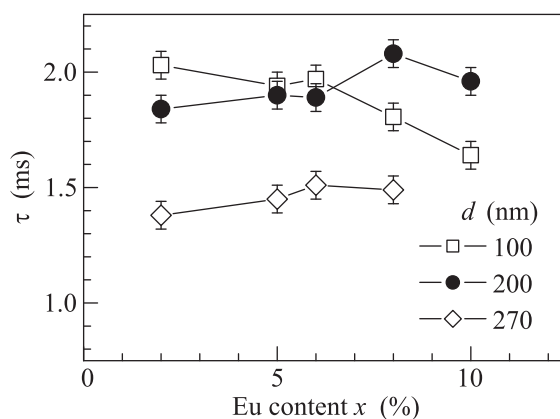


Рис. 5. Зависимость времени свечения фотолюминесценции линии 611 нм от содержания  $\text{Eu}$   $x$  для наносфер диаметром 100, 200 и 270 нм при  $T = 300$  К

для наносфер с  $d = 200$  нм и 270 нм уменьшение  $\tau$  начинается после  $x \sim 8\%$ , при этом оно выражено не столь сильно (см. рис. 5).

Известно, что зависимость излучательных свойств различных люминофоров, в том числе на основе оксидов редкоземельных металлов, носит немонотонный характер: с ростом содержания люминофора интенсивность ФЛ сначала растет, затем падает, аналогично поведению и кинетики фотолюминесценции. Природа концентрационного тушения активно исследовалась в многочисленных работах. Помимо тривиального гашения на различных дефектах или безызлучательного сброса возбуждения при многофононной генерации [15] были предложены и обсуждались в связи с экспериментом более сложные модели, например, перенос возбуждения между атомами люминофора посредством обменного взаимодействия и его безызлучательное гашение на удаленных центрах, связанных с различными дефектами и/или поверхностью [16, 17]. Смещение порога концентрационного тушения при  $d = 100$  нм в сторону меньших концентраций  $\text{Eu}$  мы связываем как раз с безызлучательным гашением фотовозбужденных атомов  $\text{Eu}$ , главным образом, на поверхностных дефектах и других центрах безызлучательной рекомбинации, сегрегированных

на поверхности наносфер. Удельный вклад данного механизма в кинетику ФЛ естественным образом возрастает при уменьшении диаметра наносфер, аналогично наносферам системы  $Y_2O_3:Eu$  [4].

Таким образом, уменьшение времени свечения  $\tau$  ионов  $Eu^{3+}$  в красной области на примере наиболее интенсивной линии 611 нм с ростом диаметра наносфер  $Lu_2O_3$  при  $d \sim 250$  нм связано не с появлением дополнительного безызлучательного канала, а с изменением (увеличением) вероятности спонтанной люминесценции внутрицентрового электронного перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Для исключения возможного влияния концентрационного тушения на  $\tau$  далее обсуждаем и рассматриваем данные для концентрации ионов  $Eu^{3+}$   $x = 5\%$  (см. рис. 2–4).

Переходя к обсуждению наблюдаемого в эксперименте уменьшения времени затухания спонтанной люминесценции  $\tau$ , необходимо отметить, что оно определяется взаимодействием атомного диполя с флуктуациями электромагнитного поля в местоположении атома [18] и поэтому не является его чисто внутренним свойством. Кубическая зависимость плотности фотонных состояний в бесконечной среде от показателя преломления материала наносфер  $n$  приводит к изменению вероятности спонтанной люминесценции прямо пропорционально  $n$ :  $1/\tau \sim n$ . Эффекты модификации локального поля окружающей атом средой приводят к более сложным зависимостям  $\tau$  от  $n$ , при этом на сегодняшний день имеется несколько конкурирующих подходов, каждый из которых имеет свои экспериментальные подтверждения (см. работы [18, 19] и ссылки там).

Попытка полностью микроскопического подхода предпринята в [18], где учитывалось как индивидуальное, так и коллективное поведение излучателей, а также наличие среды. Важно отметить, что в случае изначально неоднородных наноматериалов также необходимо ввести усредненный эффективный показатель преломления  $n_{\text{eff}}$ , что требует корректного пространственного усреднения микроскопических полей и является нетривиальной задачей [20, 21]. Изучение модели эффективной среды в длинноволновом пределе показало, что такое усреднение предполагает размеры отдельных нанозерен, начиная от  $\sim 1$ –2 нм, для сохранения индивидуальных характеристик материала, но меньше длины волны света  $\sim (0.1\text{--}0.2)\lambda$  [21]. Дело в том, что в реальных твердых средах флуктуации локального показателя преломления и связанного с ним локального поля на нанометровой шкале могут приводить к существенным флуктуациям времени жизни примесных центров, причем не только в неупорядочен-

ных полимерах, но и в упорядоченных молекулярных поликристаллах [22]. В экспериментальной работе [23] было показано, что усреднение начинается при размерах активной области в виде пленки, начиная с толщин пленки  $\sim \lambda/4$ . Характерный размер как сросшихся кристаллитов ( $\sim 30$  нм), из которых состоят исследуемые наносферы, так и мезопор заведомо удовлетворяют этим критериям. Поскольку одинаковое кристаллическое состояние материала матрицы  $Lu_2O_3:Eu$  в наносферах обуславливает идентичность спектров их люминесценции и возбуждения, мы предполагаем также если не идентичное, то качественно и количественно одинаковое проявление эффектов локального поля в изучаемых наносферах.

В одной из первых экспериментальных работ [24] было измерено  $\tau$  для ионов  $Eu^{3+}$  в полистироловых наносферах. Было обнаружено изменение времени затухания почти в 3 раза для сфер различных диаметров при резонансных и нерезонансных условиях излучения света. Как было впервые отмечено Парселлом [25], модификация локального поля окружающей атом средой приводит к изменению локальной плотности фотонных состояний. В результате вероятность спонтанной люминесценции уменьшается или увеличивается в зависимости от длины волны излучения  $\lambda$  и пространственных размеров среды-резонатора [1, 8, 25]. Для сферических частиц размером порядка длины волны света кроме излучательных мод появляются еще связанные фотонные моды шепчущей галереи [9], что приводит к изменению локальной плотности фотонных состояний и, как следствие, к изменению вероятности спонтанной люминесценции. При совпадении максимума свечения излучающего центра с одной из локальных мод сферы вероятность спонтанной люминесценции будет больше вероятности излучения этого же центра в объемном материале (эффект Парселла). В общем виде фактор усиления Парселла  $F_P$  для резонатора малого размера зависит от его добротности  $Q$  и объема  $V$  локализованной моды как

$$F_P = (3/(4\pi^2))(\lambda/n)^3(Q/V),$$

где  $n$  – показатель преломления [25]. Объем изучаемых наносфер очень мал, что ведет к росту локального электромагнитного поля и вероятности дипольных оптических переходов для резонансных длин волн. Что касается добротности сферических оптических резонаторов нанометрового масштаба, то она может быть довольно малой и не только из-за качества изготовления сфер столь малого размера. Развита в работе [10] теоретическая модель расчета

добротности сферических нанорезонаторов показала хорошее соответствие теории с наблюдаемым в эксперименте поведением фотонных мод в наносферах из диоксида кремния [11]. Согласно расчетам, даже для идеальных сфер субмикронного размера добротность связанных мод видимого света имеет конечную величину из-за туннелирования связанных электромагнитных волн в окружающее пространство [10].

Точное определение распределения интенсивности электромагнитного поля связанных мод нанотел требует использования численных методов, но для сферической геометрии возможно точное решение уравнения Максвелла для волнового поля фотона  $E(\mathbf{r})$  вида

$$E = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi),$$

где  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  – сферические функции [9, 10].

Для радиальной функции  $R(r)$  получается уравнение, аналогичное уравнению Шредингера для частицы в силовом поле с эффективной потенциальной энергией:

$$U(r) = \xi(r)\omega^2/c^2 - l(l+1)/r^2, \quad (1)$$

где  $\xi(r) = n^2$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость среды,  $\omega$  – частота фотонной моды.

Каждое решение уравнения (1)  $(2l+1)$ -кратно вырождено по направлению орбитального момента  $l$ . Для  $l = 0$  имеется только решение, соответствующее несвязанной излучающей моде, испытывающей отражение на поверхности сферы, а локализованные внутри сферы фотонные моды возникают при  $l \neq 0$  [10, 11]. Незатухающая световая волна будет существовать в области там, где  $U(r) > 0$ , а при  $U(r) < 0$  волна будет затухать. Полностью локализованное состояние внутри сферы будет, когда на ее поверхности  $r = d/2$  происходит скачок значений  $U(r)$  из положительной (при  $r < d/2$ ) в отрицательную область (при  $r > d/2$ ) [10]. Условием существования связанной моды шепчущей галереи в сфере радиуса  $a = d/2$  будет двойное неравенство:

$$\begin{aligned} (r_{\min})^2 = l(l+1)c^2/(\xi\omega^2)c^2 \leq a^2 \leq \\ \leq l(l+1)c^2/(\omega^2) = (r_{\max})^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Пользуясь неравенствами (2), для  $\lambda = 611$  нм и  $n = 1.9$  – показателя преломления объемного беспористого  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  [5], получаем диапазоны  $r_{\min} - r_{\max}$  значений радиусов для мод с  $l = 1-3$  (табл. 1). В результате, у сфер большего радиуса связанные состояния для фиксированной длины волны излучения имеют бóльший орбитальный момент  $l$ . Более того, становится возможным существование одновременно нескольких связанных фотонных состояний

**Таблица 1.** Диапазоны диаметров сфер  $d$  для существования связанных фотонных мод с разным орбитальным моментом  $l$  для света длиной волны 611 нм

Орбитальный момент моды, $l$	1	2	3
Диапазон диаметров сфер (нм)	143–273	251–476	356–674

с различным орбитальным моментом. Такие моды отличаются оптической добротностью, и их влияние на вероятность излучения будет определяться, в первую очередь, модами с более высокой добротностью. Из табл. 1 следует, что с ростом диаметра именно при  $d \approx 250$  нм в наносферах  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  появляется (“входит”) новая фотонная мода шепчущей галереи с  $l = 2$ , как это показал элементарный расчет диапазонов существования мод в исследуемых наносферах по формуле (2). Отметим, что конечная пористость наносфер ( $\sim 20\%$ ) приведет к уменьшению их эффективного показателя преломления и, как следствие, к сдвигу в сторону увеличения нижней границы диапазона значений  $d$ .

Для выяснения влияния фотонных мод на  $\tau$  была рассчитана их добротность согласно подходу работы [10]. Добротность сферического резонатора  $Q$  обратно пропорциональна вероятности туннелирования фотона из связанного состояния, локализованного внутри сферы, в открытое пространство через потенциальный барьер  $U(r) < 0$  от  $r = d/2$  до  $r_{\max}$ , разделяющий эти две области с незатухающими решениями уравнения Максвелла [10]:

$$Q = \exp \left[ 2 \int_a^{r_{\max}} \sqrt{-U(r)} dr \right], \quad (3)$$

где под интегралом стоит корень из эффективной потенциальной энергии  $U(r)$  для различных орбитальных моментов  $l$  и заданной длины волны  $\lambda = 611$  нм.

На рис. 3б приведены рассчитанные для идеальных наносфер  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  зависимости оптической добротности от их диаметра для света с длиной волны 611 нм и различных связанных фотонных мод с орбитальными моментами  $l = 1-5$ . Из этого рисунка следует, что расчет  $Q$  также показывает появление новой фотонной моды шепчущей галереи с  $l = 2$  именно при  $d \sim 250$  нм, когда в эксперименте в наносферах  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  наблюдается уменьшение времени свечения  $\tau$  (сравнить рис. 3а и 3б). К сожалению, технологические трудности получения наносфер с  $d > 300$  нм не дали возможность проверить влияние фотонных мод с  $l > 2$ . Для каждой моды  $l$  добротность  $Q$  выше при меньшем значении  $d$  и максимальна у нижней границы диапазона при  $d = 2r_{\min}$  (см. рис. 3б).

Пространственный объем локализованной моды  $V$  можно оценить из объема приповерхностного слоя сферы, где потенциальная энергия  $U(r)$  положительна: это слой от  $r_{\min}$  до  $d/2$ . Как следствие,  $V \rightarrow 0$  именно при  $d = 2r_{\min}$ , а значит, фактор Парселла  $F_P \sim (Q/V)$  в этот момент получает резонансное усиление. При этом с ростом значения момента  $l$  максимальная добротность  $Q$  также растет (см. рис. 3б). Например, при переходе от  $l = 1$  к  $l = 2$  рост максимума  $Q$  составляет  $\sim 1.5$  раза. Из рис. 3 также следует, что добротность резонатора резко зависит от диаметра наносферы возле максимумов, где небольшие отклонения  $d$  сильно уменьшают  $Q$ . Поэтому в ансамбле наносфер (дисперсия размеров до 15%, см. вставку на рис. 1) усредненная добротность будет меньше максимума. Подчеркнем, что здесь речь идет о максимально возможном теоретическом значении, когда нет рассеяния на дефектах диэлектрической сферы. Неидеальность формы приведет к дальнейшему уменьшению  $Q$ . Отметим также, что в силу склонности к слабой агломерации исследуемых наносфер и дисперсии их размеров нам не удалось наблюдать и изучить фотонные моды в единичных сферах, как было сделано в работе [26].

Таким образом, наблюдается сильное уменьшение времени жизни электронного терма  ${}^5D_0$  европия, дающего свечение в красной области с наиболее интенсивной линией 611 нм (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) в наносферах  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  с ростом их диаметра при  $d \geq 250$  нм. Наблюдаемые изменения объясняются появлением (“вхождением”) новой фотонной моды с ростом диаметра наносферы при достижении  $d \sim 250$  нм. Расчет диапазонов существования мод шепчущей галереи в исследуемых наносферах и зависимости их добротности от диаметра подтверждает предложенную интерпретацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ #15-02-07638, 17-07-00112-а и ГФФИ Украины Ф53.7/076 и гранта (Ф61) Президента Украины для поддержки научных исследований молодых ученых в 2015 г.

1. H. Chew, Phys. Rev. A **38**, 3410 (1988).
2. A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Malpuech, and F. P. Laussy, *Microcavities*, Oxford University Press, Oxford (2007).
3. X. Ren, P. Zhang, Y. Han, X. Yang, and H. Yang, Mater. Res. Bulletin **72**, 280 (2015).

4. S. V. Zaitsev, Yu. V. Yermolayeva, A. N. Gruzintsev, E. A. Kudrenko, I. I. Zverkova, A. V. Tolmachev, and G. A. Emelchenko, Mater. Res. Exp. **1**, 015004 (2014).
5. F. Vetrone, J. C. Boyer, and J. A. Capobianco, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology **10**, 725 (2004).
6. R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, and H. B. Yuan, Phys. Rev. B **60**, R14012 (1999).
7. А. Н. Грузинцев, Г. А. Емельченко, Н. А. Дулина, Ю. В. Ермолаева, А. В. Толмачев, ФТП **46**, 1094 (2012).
8. А. Н. Грузинцев, Г. А. Емельченко, Ю. В. Ермолаева, В. М. Масалов, А. В. Толмачев, Ц. Бартоу, ФТТ **53**, 1795 (2011).
9. М. Л. Городецкий, *Оптические микрорезонаторы с гигантской добротностью*, Физматлит, М. (2011).
10. А. Н. Грузинцев, Опт. и спектр. **117**(5), 50 (2014).
11. А. Н. Грузинцев, Опт. и спектр. **117**(4), 71 (2014).
12. O. S. Bezukrovnyi, N. A. Matveevskaya, Yu. V. Yermolayeva, A. V. Tolmachev, O. Prymak, M. Epple, and V. N. Baumer, Crystal Res. & Tech. **50**, 621 (2015).
13. А. Н. Грузинцев, Г. А. Емельченко, Ю. В. Ермолаева, В. М. Масалов, А. В. Толмачев, П. Беналлоул, Ц. Бартоу, ФТТ **53**, 1198 (2011).
14. J. Wang, H. Song, X. Kong, W. Xu, and H. Xia, J. Appl. Phys. **91**, 9466 (2002).
15. F. Auzel, J. Lumin. **100**, 125 (2002).
16. L. G. van Uitert and L. F. Johnson, J. Chem. Phys. **44**, 3514 (1966).
17. J. Li and M. Kuwabara, Science and Technology of Advanced Materials **4**, 143 (2003).
18. Д. В. Кузнецов, Вл. К. Рерих, М. Г. Гладуш, ЖЭТФ **140**, 742 (2011).
19. K. Dolgaleva and R. W. Boyd, Advances in Optics and Photonics **4**, 1 (2012).
20. D. E. Aspnes, Phys. Rev. Lett. **48**, 1629 (1982).
21. Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров, УФН **177**, 619 (2007).
22. T. A. Anikushina, M. G. Gladush, A. A. Gorshchev, and A. V. Naumov, Faraday Discussions **184**, 263 (2015).
23. V. LeBihan, A. Pillonnet, D. Amans, G. Ledoux, O. Marty, and C. Dujardin, Phys. Rev. B **78**, 113405 (2008).
24. H. Schniepp and V. Sandoghdar, Phys. Rev. Lett. **89**, 257403 (2002).
25. E. M. Purcell, Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
26. С. А. Грудинкин, А. А. Донцов, Н. А. Феоктистов, М. А. Баранов, К. В. Богданов, Н. С. Аверкиев, В. Г. Голубев, ФТП **49**, 1415 (2015).