

Спонтанное излучение в диэлектрических наночастицах

К. К. Пухов¹⁾, Т. Т. Басиев, Ю. В. Орловский

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 марта 2008 г.

После переработки 3 июня 2008 г.

Получено аналитическое выражение для скорости излучательного распада возбуждения оптического центра в эллипсоидальной диэлектрической наночастице (с размерами, гораздо меньшими длины световой волны), помещенной в диэлектрическую окружающую среду. Найдено, что отношение скорости распада возбуждения оптического центра в наночастице A_{nano} к скорости распада возбуждения оптического центра в массивном образце A_{bulk} не зависит от значения поправки на локальное поле и, тем самым, не зависит от выбора той или иной модели локального поля. Из полученного выражения следует также, что в вытянутых и сплюснутых эллипсоидах отношение $A_{\text{nano}}/A_{\text{bulk}}$ существенно зависит от ориентации дипольного момента перехода относительно осей эллипсоида. Для сферических наночастиц дана формула, устанавливающая связь скорости распада A_{nano} с диэлектрическими характеристиками нанокompозита и с величиной их объемной доли s в нанокompозите. В предельном случае $s \ll 1$ формула приводит к известному ранее результату для сферических наночастиц, а при устремлении s к единице отношение $A_{\text{nano}}/A_{\text{bulk}}$ также стремится к единице. Проведенный анализ показывает, что принятый в ряде работ [1, 3–5, 7, 8] подход, при котором выражение для A_{nano} получают из выражения для A_{bulk} простой заменой показателя преломления массивного образца на эффективный показатель преломления нанокompозита, нуждается в пересмотре, поскольку приводит к зависимости отношения $A_{\text{nano}}/A_{\text{bulk}}$ от выбора той или иной модели локального поля. Выведено выражение для сечений излучения и поглощения σ_{nano} в наночастицах. Показано, что отношения $\sigma_{\text{nano}}/\sigma_{\text{bulk}}$ и $A_{\text{nano}}/A_{\text{bulk}}$ в общем случае отличаются друг от друга, и это обстоятельство может быть использовано для улучшения лазерных характеристик. Проведено сравнение экспериментально измеренных и теоретически рассчитанных величин времени распада метастабильных уровней примесных редкоземельных ионов в кристаллических наночастицах YAG и Y_2O_3 с аналогичными величинами в массивных кристаллах той же структуры.

PACS: 78.55.–m, 78.67.Bf

Введение. В последнее время значительно возрос интерес к исследованию оптических свойств наноразмерных материалов, в том числе к теоретическим и экспериментальным исследованиям спонтанного времени жизни оптических центров (ОЦ) в наноразмерных образцах [1–8]. Изменение спонтанного времени жизни ОЦ в наноразмерных образцах по сравнению с массивными телами представляет значительный интерес как для фундаментальной физики, так и для практических применений. Так, увеличение времени жизни метастабильного уровня в лазерных средах позволяет, увеличивая длительность импульсной накачки в несколько раз, уменьшить мощность и стоимость источника диодной лазерной накачки и снизить потери на суперлюминесценцию при сохранении энергии и мощности выходного излучения.

На данном этапе исследований вопросом первостепенной важности является адекватная теоретическая интерпретация экспериментальных результатов. А

именно: как нужно модифицировать выражение для скорости спонтанного излучательного распада возбуждения в массивном образце при переходе к нанообъектам. Существование спонтанного излучения было постулировано в 1917 г. Эйнштейном в его квантовой теории взаимодействия равновесного излучения с веществом [9]. В этой работе Эйнштейн показал, что статистическое равновесие между веществом и излучением достигается только тогда, когда наряду с поглощением и вынужденным излучением имеется спонтанное излучение. Квантовомеханическое выражение для коэффициента Эйнштейна A , равного вероятности спонтанного излучения двухуровневого атома в вакууме, было получено Дираком [10]. В 1946 г. Пёрселл [11] показал, что вероятность спонтанного излучения может значительно увеличиться при помещении излучающего диполя в резонатор (см. также [12, 13] и ссылки там). Противоположное явление – ингибирование спонтанного излучения – может происходить в трехмерных периодических диэлектрических структурах [14]. Эта область настолько

¹⁾e-mail: pukhov@Lst.gpi.ru

бурно развивается, что к настоящему времени число ссылок на работу [14] приближается к 5000. С семидесятых годов прошлого столетия начались интенсивные исследования изменения вероятности спонтанного излучения ОЦ, помещенных вблизи плоских границ раздела диэлектриков [15–22]. Исследуется также модификация спонтанной эмиссии ОЦ при помещении их вблизи металлического зеркала [23]. Модификацию спонтанной эмиссии ОЦ внутри и вне диэлектрической сферы рассматривал Чу [24, 25], моделируя ОЦ осциллирующим диполем. Позднее его аналитические результаты были подтверждены в работе [26], где исследовалось спонтанное излучение двухуровневого атома в диэлектрической сфере. Задача о спонтанном излучении атома вблизи вытянутого эллипсоида вращения рассмотрена в работе [27]. В недавней работе [28] рассмотрена задача о спонтанном излучении атома вблизи трехосного наноэллипсоида. (Разумеется, этот краткий обзор далеко не исчерпывающий.) В данной работе теоретически исследуется скорость спонтанного излучательного распада возбуждения оптических центров малого радиуса (примесные ионы элементов переходных групп) в кристаллических наночастицах сферической и эллипсоидальной формы с линейными размерами, гораздо меньшими длины световой волны ($2R, a, b, c \ll \lambda$), и проводится сравнение с экспериментальными данными для редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллических наночастицах YAG и Y_2O_3 , взвешенных в диэлектрической окружающей среде. Используемый теоретический подход к решению проблемы существенно отличается от подхода, применяемого в работах [1, 3–5, 7, 8].

Теория. Спонтанное излучательное время жизни в нанокристаллах. Скорость A_{bulk} спонтанного излучательного электродипольного распада ОЦ малого радиуса в массивном кристалле определяется известным выражением [29, 30]

$$A_{\text{bulk}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} = n_{cr}(E^{\text{loc}}/E)^2 A_0 = n_{cr} f_L A_0, \quad (1)$$

где n_{cr} – показатель преломления кристалла, A_0 – скорость распада в вакууме (в среде с $n_{cr} = 1$), E^{loc} и E – соответственно микроскопическое и макроскопическое значения напряженностей электрических полей, действующих в месте расположения ОЦ. Отношение $(E^{\text{loc}}/E)^2 = f_L$ (так называемая поправка на локальное поле; $f_L = 1$ для ОЦ в вакууме) во всех известных моделях локального поля является функцией показателя преломления n_{cr} (см. детальный обзор всех моделей локального поля в [31]). То есть, $(E^{\text{loc}}/E)^2 = f_L(n_{cr})$ и $f_L(1) = 1$. В известных

нам работах (в том числе и в цитированных выше [1, 3–5, 7, 8]) формулу (1) трансформируют в формулу для A_{nano} заменой n_{cr} на n_{eff} и, применяя ту или иную модель локального поля, заменяют $f_L(n_{cr})$ на $f_L(n_{\text{eff}})$:

$$A_{\text{nano}} = n_{\text{eff}} f_L(n_{\text{eff}}) A_0. \quad (2)$$

Это вызывает определенный произвол при интерпретации экспериментальных данных, связанный с конкретизацией выражения для поправки $f_L(n)$ (см. обсуждение этой проблемы в работе [8]). Но главное, по нашему мнению, заключается в необоснованности перехода от формулы (1) к формуле (2). Рассмотрим этот вопрос подробнее. Если образец представляет собой нанокompозитную среду (в дальнейшем – нанокompозит), то можно рассматривать электрическое поле, усредненное по объемам, большим по сравнению с масштабами неоднородностей, и ввести “эффективную” диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{\text{eff}} = n_{\text{eff}}^2$, исходя из определения $\mathbf{D} = \epsilon_{\text{eff}} \mathbf{E}$ [32] (\mathbf{D} и \mathbf{E} – усредненные, в указанном выше смысле, значения индукции и напряженности электрического поля). Таким образом, замена первого множителя в (1) n_{cr} на n_{eff} в (2) вполне оправдана, так как, во-первых, меняется плотность фотонных состояний с $n_{cr}^3 \rho_{\text{vac}}(\omega)$ на $n_{\text{eff}}^3 \rho_{\text{vac}}(\omega)$, и, во-вторых, взаимодействие макроскопического поля E с диполем, пропорциональное в массивном кристалле величине $1/n_{cr}$, меняется на взаимодействие, пропорциональное $1/n_{\text{eff}}$ в нанокompозите. Однако при замене $f_L(n_{cr})$ на $f_L(n_{\text{eff}})$ не учитывается, что среднее макроскопическое поле E будет отличаться как от среднего макроскопического поля $\langle E_{\text{med}} \rangle$, действующего в среде, в которой взвешены нанокристаллы, так и от среднего макроскопического поля $\langle E_{cr} \rangle$, действующего в месте расположения ОЦ в нанокристалле. (В дальнейшем среду, окружающую нанокристаллы, будем называть просто средой.) Соответственно, поправка на локальное поле, определяемая отношением локального и макроскопического полей в месте расположения ОЦ, будет теперь равна не $(E^{\text{loc}}/E)^2$, а величине $(E^{\text{loc}}/\langle E_{cr} \rangle)^2$. Следовательно, для нанокристаллов в нанокompозите выражение (1) модифицируется к виду

$$A_{\text{nano}} = n_{\text{eff}} (E^{\text{loc}}/E)^2 A_0, \quad (3)$$

а очевидные преобразования выражения (3) дают

$$\begin{aligned} A_{\text{nano}} &= n_{\text{eff}} \left[\frac{\langle E_{cr} \rangle}{E} \right]^2 \left[\frac{E^{\text{loc}}}{\langle E_{cr} \rangle} \right]^2 A_0 = \\ &= n_{\text{eff}} \left[\frac{\langle E_{cr} \rangle}{E} \right]^2 f_L(n_{cr}) A_0 = n_{\text{eff}} f_N f_L(n_{cr}) A_0, \end{aligned} \quad (4)$$

где $f_N = (\langle E_{cr} \rangle / E)^2$ – поправка, учитывающая отличие макроскопического поля в месте расположения ОЦ ($\langle E_{cr} \rangle$) от макроскопического поля E в нанокompозите. Доводы в пользу того, что величина f_N отлична от единицы, ясно и детально изложены в работе [33], где исследовались скорость спонтанной излучательной электрон-дырочной рекомбинации в двойных гетероструктурах III-V полупроводников. Не повторяя здесь эти доводы, отметим отличие формулы (4) от соответствующего выражения в [33] (формула (5) в [33]). Основное отличие – появление в (4) множителя f_L , который для процесса, рассмотренного в [33], равен, очевидно, единице. Кроме того, подход в работе [33] ограничен случаем сферических наночастиц. Ниже мы еще вернемся к сравнению наших результатов с результатами работы [33]. Выражение (4), с учетом (1), записывается, таким образом, в виде

$$A_{\text{nano}} = \frac{n_{\text{eff}}}{n_{cr}} f_N A_{\text{bulk}}. \quad (5)$$

Важным следствием выражения (5) является то, что теперь при оценке отношения $A_{\text{nano}}/A_{\text{bulk}}$ не нужно прибегать к той или иной модели локального поля. Задача теоретического определения отношения $A_{\text{nano}}/A_{\text{bulk}}$ сводится теперь к задаче определения поправки f_N (и, конечно, к определению n_{eff}). Рассмотрим сначала наиболее важный случай сферических нанокристаллов.

Сферические нанокристаллы. Рассмотрим случай нанокристаллов сферической формы, радиус R которых удовлетворяет условиям $a_L \ll 2R \ll \lambda$ (точнее, $2kR \ll 1$, $k = 2\pi/\lambda$, $\lambda = \lambda_0/n_{\text{eff}}$, λ_0 – длина волны спонтанного излучения в вакууме), где a_L – постоянная решетки. (В случае некристаллических наночастиц величина a_L определяется равенством объема формульной единицы исходного материала величине a_L^3 .) Поле \mathbf{E}_{cr} внутри диэлектрической сферы, помещенной во внешнее поле \mathbf{E}_{med} , равно [32]

$$\mathbf{E}_{cr} = [3/(\varepsilon + 2)]\mathbf{E}_{\text{med}}, \quad (6)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_{cr}/\varepsilon_{\text{med}} = n_{cr}^2/n_{\text{med}}^2$, где n_{med} – показатель преломления среды. Ввиду параллельности полей \mathbf{E}_{cr} и \mathbf{E}_{med} макроскопические поля E , $\langle E_{\text{med}} \rangle$ и $\langle E_{cr} \rangle$ связаны соотношением $E = (1 - c)\langle E_{\text{med}} \rangle + c\langle E_{cr} \rangle$, где c – фактор заполнения (объемная доля нанокристаллов в среде). Тогда

$$f_N^{\text{spher}} = (\langle E_{cr} \rangle / E)^2 = \{3/[2 + \varepsilon - c(\varepsilon - 1)]\}^2 \quad (7)$$

и для сферических нанокристаллов выражение (5) запишется в виде

$$A_{\text{nano}}^{\text{spher}} = \frac{n_{\text{eff}}}{n_{cr}} \left[\frac{3}{2 + \varepsilon - c(\varepsilon - 1)} \right]^2 A_{\text{bulk}}. \quad (8)$$

(Для конкретности мы говорим о нанокристаллах, но все выводы в равной степени относятся и к наночастицам из диэлектрического материала с показателем преломления n_{cr} .) Соответствующее выражение для n_{eff} , полученное с помощью соотношения $D = \varepsilon_{\text{eff}}E$ и выражения $E = (1 - c)\langle E_{\text{med}} \rangle + c\langle E_{cr} \rangle$, имеет вид

$$\varepsilon_{\text{eff}} = n_{\text{eff}}^2 = \varepsilon_{\text{med}} \left[1 + \frac{3c\beta}{1 - c\beta} \right], \quad (9)$$

где $\beta = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$.

Выражение (9) представляет собой ни что иное, как хорошо известную формулу Максвелла Гарнетта [34, 35]. Отметим, что точные решения, приведенные в [32] для случаев $|\varepsilon - 1| \ll 1$ и $c \ll 1$, согласуются с соответствующими предельными выражениями, следующими из (9). Приведем предельные, относительно концентрации c , значения скорости распада A_{nano} . При $c \rightarrow 1$ имеем из (8), (9) очевидное $A_{\text{nano}} \rightarrow A_{\text{bulk}}$. При $c \rightarrow 0$ имеем из (8), (9):

$$A_{\text{nano}}^{\text{spher}}/A_{\text{bulk}} = \frac{n_{\text{med}}}{n_{cr}} \left[\frac{3}{2 + \varepsilon} \right]^2. \quad (10)$$

Формула (10) определяют отношение $A_{\text{nano}}/A_{\text{bulk}}$, справедливое для всех функциональных зависимостей $f_L(n_{cr})$. Полученный результат (10) для отношения $A_{\text{nano}}^{\text{spher}}/A_{\text{bulk}}$ согласуется с результатом работы [33], полученным для частного случая $f_L(n_{cr}) = 1$, а также с аналитическим результатом работы [25], полученным также без учета эффекта локального поля. (В работе [25] рассматривалось излучение электрического диполя, помещенного в сферу, заполненную *непрерывной* диэлектрической средой.) Подчеркнем еще раз, что совпадение результата (10) для отношения $A_{\text{nano}}^{\text{spher}}/A_{\text{bulk}}$ с результатами работ [33] и [25], полученных для частного случая $f_L = 1$, обусловлено тем, что, как показывает формула (10), отношение $A_{\text{nano}}^{\text{spher}}/A_{\text{bulk}}$ не зависит от поправки на локальное поле f_L . Таким образом, формула (10) имеет большую область применимости, обобщая результаты работ [33] и [25] на случай, когда нельзя игнорировать поправку на локальное поле f_L .

Следует иметь в виду, что формула (8), как и формула Максвелла Гарнетта (9), выведена на основе формул (6), (7), справедливых лишь для однородного внешнего поля, и в пренебрежении пространственными флуктуациями локального электрического поля в нанокompозите (что накладывает ограничение на величину фактора заполнения c ; другое ограничение на фактор заполнения c обусловлено пренебрежением эффектами запаздывания). Поэтому формулу (8) нужно рассматривать как “сшивающую” форму-

лу, дающую правильный результат при $c \rightarrow 1$ и результат, согласующийся с результатами работ [25] и [33] при $c \rightarrow 0$ (см. обсуждение выше). Вопрос о том, насколько хорошо эта формула будет работать в области промежуточных концентраций, остается пока открытым ввиду сравнительной немногочисленности экспериментальных данных и трудностях при экспериментальном определении концентрации, контроля формы и степени агломерации нанокристаллов.

Нанокристаллы эллипсоидальной формы. Математическое осложнение, возникающее при рассмотрении нанокристаллов эллипсоидальной формы, состоит в том, что поле \mathbf{E}_{cr} внутри диэлектрического эллипсоида, помещенного во внешнее поле \mathbf{E}_{med} , не параллельно \mathbf{E}_{med} [33]. Здесь мы ограничимся случаем $c \rightarrow 0$ (тогда $n_{eff} \rightarrow n_{med}$ и $\mathbf{E}_{med} \rightarrow \mathbf{E}$). Компоненты поля \mathbf{E}_{cr} , записанные в главных осях эллипсоида a , b и c , связаны с компонентами \mathbf{E} соотношением [32]

$$E_{\alpha}^{(cr)} = E_{\alpha} / [1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}] \equiv g_{\alpha} E_{\alpha}, \quad (11)$$

где N_{α} – коэффициенты деполяризации ($N_a + N_b + N_c = 1$).

Таким образом, макроскопическое поле в нанокристаллах (наночастицах) эллипсоидальной формы анизотропно, и этот факт нужно учитывать при расчете A_{nano} . Если для двухуровневого ОП в изотропном поле результат усреднения величины $|E^{(cr)} \mathbf{e}(\mathbf{k}, \sigma) \mathbf{d}|^2$ по всем ориентациям вектора поляризации $\mathbf{e}(\mathbf{k}, \sigma)$ макроскопического поля $\mathbf{E}^{(cr)}$, действующего на ОП с дипольным моментом перехода \mathbf{d} , приводил к выражению $\text{const} \cdot \sum_{\alpha} |d_{\alpha}|^2 / 3$ (d_{α} – компоненты \mathbf{d}), то усреднение в анизотропном поле приводит к выражению $\text{const} \cdot \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 |d_{\alpha}|^2 / 3$. В результате получаем

$$A_{nano}^{ell} / A_{bulk} = \frac{n_{med}}{n_{cr}} \sum_{\alpha=a,b,c} \left[\frac{\gamma_{\alpha}}{1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}} \right]^2, \quad (12)$$

где $\gamma_{\alpha} = d_{\alpha} / \sqrt{\sum_{\alpha} |d_{\alpha}|^2}$ – направляющие косинусы дипольного момента перехода, записанные в главных осях эллипсоида a , b и c . (Для сферы $N_a = N_b = N_c = 1/3$, и выражение (12) переходит в (10)). То есть отношение A_{nano} / A_{bulk} теперь зависит от ориентации диполя относительно главных осей эллипсоида. Особенно существенной эта зависимость будет в вытянутых и сплюснутых эллипсоидах. Отметим, что формула (12), как и следующая из нее формула (10), справедливы в пренебрежении влиянием поля оптического центра на поляризацию содержащей его наночастицы.

Фактор анизотропии K , равный отношению вероятности перехода в эллипсоиде A_{nano}^{ell} к вероятности перехода в сфере A_{nano}^{spher} , будет равен

$$K = \frac{A_{nano}^{ell}}{A_{nano}^{spher}} = \left[\frac{\varepsilon + 2}{3} \right]^2 \sum_{\alpha=a,b,c} \left[\frac{\gamma_{\alpha}}{1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}} \right]^2, \quad (13)$$

и излучательное время распада в несферических наночастицах по сравнению со сферическими может изменяться в широких пределах. Более детальное рассмотрение выходит за рамки настоящего сообщения и будет дано в последующей работе. Здесь заметим только, что известные параметры Джадда-Оффельта Ω_k [36] для РЗ ионов в эллипсоидальных нанокристаллах будут зависеть от коэффициентов деполяризации N_{α} и ориентации кристаллографических осей относительно главных осей эллипсоида.

Интегральные сечения излучения и поглощения в нанокристаллах. Наряду со временем жизни, важной характеристикой лазерных материалов являются интегральные сечения излучения и поглощения. Выражение для интегрального сечения электродипольного излучения полосы $i \rightarrow j$ имеет вид [29]

$$\sigma_{bulk}^{em}(i \rightarrow j) = W_{bulk}(i \rightarrow j) / [8\pi c n_{cr}^2 \bar{\nu}^2], \quad (14)$$

где $W_{bulk}(i \rightarrow j)$ – вероятность спонтанного распада в канале $i \rightarrow j$ и $\bar{\nu}$ – средняя энергия перехода $i \rightarrow j$ в см^{-1} (здесь c – скорость света). Чтобы найти интегральное сечение электродипольного излучения полосы $i \rightarrow j$ в нанокристалле, надо, очевидно, в формуле (14) заменить $W_{bulk}(i \rightarrow j)$ на $W_{nano}(i \rightarrow j)$ и n_{cr} на n_{eff} . В результате получаем

$$\sigma_{nano}^{em}(i \rightarrow j) = W_{nano}(i \rightarrow j) / [8\pi c n_{eff}^2 \bar{\nu}^2]. \quad (15)$$

Подставляя сюда выражение

$$W_{nano}(i \rightarrow j) = \frac{n_{eff}}{n_{cr}} f_N W_{bulk}(i \rightarrow j), \quad (16)$$

вывод которого аналогичен выводу выражения (5), находим

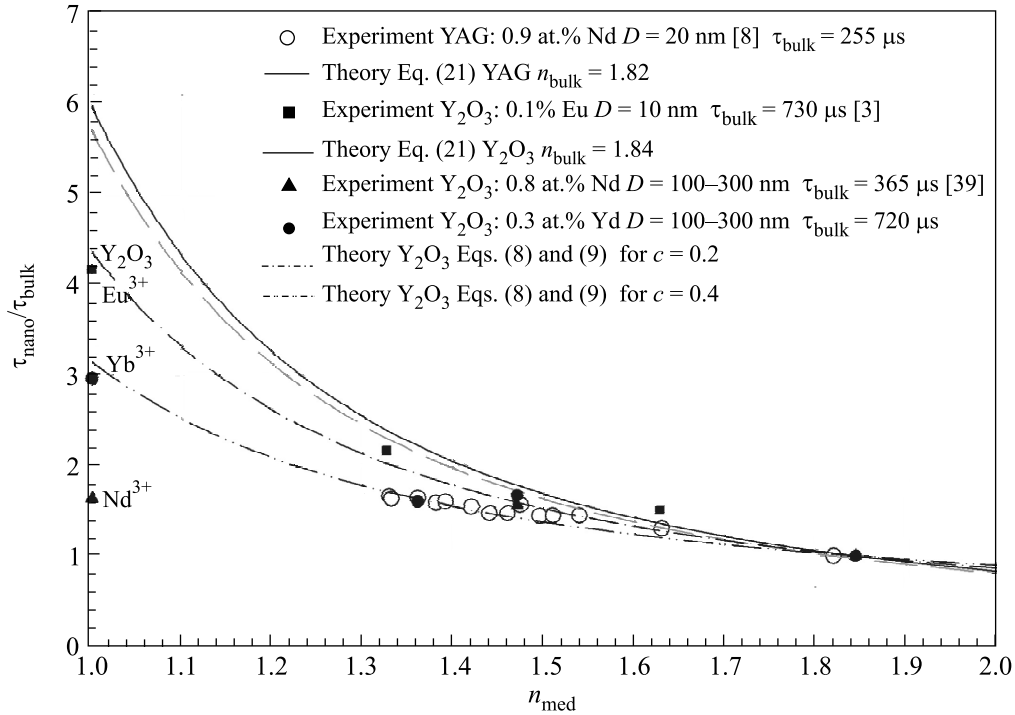
$$\sigma_{nano}^{em} = \frac{n_{cr}}{n_{eff}} f_N \sigma_{bulk}^{em}. \quad (17)$$

То же самое соотношение будет выполняться и для интегрального сечения электродипольного поглощения. То есть для всех видов интегральных электродипольных сечений имеем

$$\sigma_{nano} = \frac{n_{cr}}{n_{eff}} f_N \sigma_{bulk}. \quad (18)$$

Для сферических наночастиц, подставляя в (18) выражение (7) для f_N^{spher} , получаем

$$\sigma_{nano} = \frac{n_{cr}}{n_{eff}} \left[\frac{3}{2 + \varepsilon - c(\varepsilon - 1)} \right]^2 \sigma_{bulk}. \quad (19)$$



Отношение времени распада в нанокристалле к его значению в массивном кристалле τ_{nano}/τ_{bulk} для метастабильных уровней $^4F_{3/2}$ иона Nd^{3+} в кристаллической матрице YAG [8] (светлые кружки) и Y_2O_3 [39] (черные треугольники), $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} в кристаллической матрице Y_2O_3 (черные кружки) и 5D_0 иона Eu^{3+} [3] в кристаллической матрице Y_2O_3 (черные квадраты), измеренные на дальней стадии кинетики затухания люминесценции в зависимости от n_{med} . Теоретические кривые τ_{nano}/τ_{bulk} , построенные по формуле (21), справедливой при $c \rightarrow 0$ ($n_{eff} = n_{med}$) для кристаллических матриц YAG ($n_{cr} = 1.82$) – штриховая кривая и Y_2O_3 ($n_{cr} = 1.84$) – сплошная кривая. Штрих-пунктирные кривые построены для Y_2O_3 ($n_{cr} = 1.84$) с учетом формул (8) и (9) при $c = 0.2$ (верхняя кривая) и $c = 0.4$ (нижняя кривая)

Обратим внимание, что множитель n_{cr}/n_{eff} в (17)–(19) обратен множителю n_{eff}/n_{cr} , стоящему в правых частях выражений (5), (8) и (16). Вследствие этого, имеем

$$\begin{aligned} \sigma_{nano}/\sigma_{bulk} &= \left[\frac{n_{cr}}{n_{eff}} \right]^2 [A_{nano}/A_{bulk}] = \\ &= \left[\frac{n_{cr}}{n_{eff}} \right]^2 [\tau_{bulk}/\tau_{nano}], \end{aligned} \quad (20)$$

где $\tau_{bulk} = 1/A_{bulk}$ и $\tau_{nano} = 1/A_{nano}$.

Следует заметить, что, например, при $n_{cr} = 1.82$ (YAG) увеличение времени излучательного распада в наночастице в 5 раз по сравнению с массивным кристаллом приводит к падению соответствующего сечения излучения только на 42%. Незначительное падение сечений поглощения накачки и излучения не может вызвать негативных последствий для лазерной среды, тогда как пятикратный рост времени жизни при той же мощности накачки позволяет увеличить накопленную инверсию в лазерном генераторе или усилителе в 5 раз, что резко удешевляет и упрощает лазерную систему.

Сравнение теории с экспериментальными результатами. В последующей части статьи будет проведено сравнение формулы

$$\tau_{nano}/\tau_{bulk} = \frac{n_{cr}}{n_{med}} \left[\frac{2 + \varepsilon}{3} \right]^2, \quad (21)$$

справедливой для сферических наночастиц размера $2R \ll \lambda$ при $c \rightarrow 0$, с экспериментальными результатами. Для этого были построены зависимости τ_{nano}/τ_{bulk} для активированных наночастиц иттрий-алюминиевого граната (YAG) и оксида иттрия (Y_2O_3) (см. рисунок). В случае, если наночастицы имеют одинаковую форму (морфологию), но не являются сферическими, вместо выражения (21) необходимо руководствоваться общей формулой (12), дающей для отношения величин времени распада выражение

$$\tau_{nano}/\tau_{bulk} = \frac{n_{cr}}{n_{med}} \left[1 / \sum_{\alpha=a,b,c} \left[\frac{\gamma_{\alpha}}{1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}} \right]^2 \right]. \quad (22)$$

Чем ближе n_{med} к показателю преломления наночастицы n_{cr} , тем, согласно формуле (22), меньше влияние морфологии наночастиц на скорость излучательной релаксации РЗ иона. Это хорошо иллюстрируют измеренные в работе [8] скорости излучательной релаксации уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ иона Nd^{3+} в наночастицах YAG: (0.9 ат.% Nd^{3+}) диаметром $2R = 20$ нм с малой объемной долей их содержания в различных иммерсионных жидкостях ($c = 1.1 \cdot 10^{-3}$) (светлые кружки на рисунке). Размер кружков соответствует погрешности измерения. Видно, что совпадение экспериментальных точек с теоретической кривой хорошее для $n_{\text{med}} = 1.55\text{--}1.85$. Отклонение экспериментальных данных от теории становится заметным при $n_{\text{med}} = 1.5$ и увеличивается при уменьшении n_{med} , что может быть связано с отклонением формы наночастиц от сферической.

Следует отметить, что при концентрации ионов Nd^{3+} (0.9 ат.%) даже на дальней стадии кинетики затухания люминесценции нельзя не учитывать безызлучательную релаксацию вследствие концентрационного тушения Nd–Nd [37]. При этом скорость затухания люминесценции будет определяться суммой скоростей двух процессов: скорости излучательного распада и скорости кросс-релаксационного тушения. Не учет последней будет приводить к завышенным значениям скорости излучательного распада, а следовательно, к заниженным величинам τ_{nano} , что также может приводить к отклонению экспериментальной зависимости $\tau_{\text{nano}}/\tau_{\text{bulk}}(n_{\text{eff}})$ для YAG:Nd от теоретической. Чтобы минимизировать вклад межцентрового тушения возбуждения в кинетику люминесценции, например, время жизни в кристалле YAG:Nd ($\tau_{\text{bulk}} = 255$ мкс [38]) определялось при концентрации иона Nd^{3+} , существенно меньшей, чем в исследуемых в работе [8] наночастицах. Аналогичная ситуация наблюдается для уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ иона Nd^{3+} в наночастицах Y_2O_3 : 0.8% Nd^{3+} диаметром $2R = 100\text{--}300$ нм (рисунок, черные треугольники), где приведены скорости, определенные на дальней стадии кинетики затухания люминесценции [39]. Однако в этом случае дополнительным фактором, понижающим отношение $\tau_{\text{nano}}/\tau_{\text{bulk}}$, была значительная величина объемной доли наночастиц в среде c , пренебречь которой нельзя (см. формулы (8) и (9), справедливые для сферических наночастиц и произвольных значений c). Также эксперимент по светодинамическому рассеянию показал, что, вследствие агломерации, в образце Y_2O_3 : 0.8% Nd^{3+} присутствовали частицы диаметром от 700 нм до 2 мкм. Скорость радиационного распада в таких частицах близка к скорости распада в массивном кристалле, а из-

меренная кинетика затухания люминесценции всего образца должна иметь неэкспоненциальный временной профиль, что в действительности и наблюдалось в [39].

Меньшее отклонение от теоретической кривой по сравнению с ионом Nd^{3+} наблюдается для уровня ${}^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+} в наночастицах Y_2O_3 : 0.3% Yb^{3+} диаметром $2R = 100\text{--}300$ нм (черные кружки на рисунке), что связано с меньшим влиянием тушения люминесценции ионов Yb^{3+} на скорость затухания их люминесценции на дальней стадии кинетики. Наилучшее совпадение с теоретической кривой наблюдается для времени затухания люминесценции уровня ${}^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} в наночастицах Y_2O_3 : 0.1% Eu^{3+} диаметром $2R = 7\text{--}10$ нм (черные квадраты на рисунке) [3], которое наблюдается уже при $n_{\text{med}} = 1.3$. Отклонение при $n \rightarrow 1$, возможно, связано с их значительной объемной долей или отклонением от сферичности. Для иллюстрации поведения зависимости $\tau_{\text{nano}}/\tau_{\text{bulk}} = f(n_{\text{med}})$ при $c > 0$ на рисунке приведены кривые, рассчитанные для наночастиц Y_2O_3 ($n_{\text{cr}} = 1.84$) с учетом формул (8) и (9) при $c = 0.4$ (рисунок, нижняя штрих-пунктирная кривая) и при $c = 0.2$ (верхняя штрих-пунктирная кривая).

Таким образом, анализ экспериментальных результатов и теоретических выражений показывает, что излучательные характеристики наночастиц значительно отличаются от характеристик массивного кристалла. Меняя объемную долю наночастиц в суспензии, показатель преломления окружающей наночастицу среды, морфологию и размеры наночастиц, можно управлять их свойствами, создавая новые лазерные и люминесцентные среды с улучшенными характеристиками.

Полученные результаты могут быть также использованы для разработки флюоресцентно-кинетического метода контроля формы наночастиц и степени их агломерации при их последующем использовании для синтеза оптической лазерной керамики, при управлении временем жизни люминесценции нанофосфоров, а также для наблюдения наноагломератов в органических и биологических структурах.

Авторы выражают благодарность В.В. Осико за обсуждение результатов и интерес к работе, П.П. Федорову, Е.А. Ткаченко и С.В. Кузнецову за предоставление образцов наночастиц Y_2O_3 : Nd^{3+} и Y_2O_3 : Yb^{3+} для исследования и О.К. Алимову за помощь при проведении измерений кинетики люминесценции этих наночастиц. Авторы также выражают свою благодарность фондам Российскому фонду фундаментальных исследований (проект # 08-

02-01058-а) и CRDF (проект # RUP2-1517-MO-06) за частичную поддержку исследований.

1. H. P. Christensen, D. R. Gabbe, and H. P. Jenssen, *Phys. Rev. B* **25**, 1467 (1982).
2. G. L. J. A. Rikken and Y. A. R. R. Kessener, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 880 (1995).
3. R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, and H. B. Yuan, *Phys. Rev. B* **60**, R14012 (1999).
4. Р. И. Захарченя, А. А. Каплянский, А. Б. Куликин и др., *ФТТ* **45**, 2104 (2003).
5. G. Manoj Kumar, D. Narayana Rao, and G. S. Agarwal, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 203903 (2003).
6. F. Vetrone, J.-C. Boyer, J. A. Capobianco et al., *Nanotechnology* **15**, 75 (2004).
7. Chang-Kui Duan, Michael F. Reid, and Zhongqing Wang, *Physics Lett. A* **343**, 474 (2005).
8. K. Dolgaleva, R. W. Boyd, and P. W. Milonni, *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 516 (2007).
9. A. Einstein, *Physik. Z.* **18**, 121 (1917).
10. П. А. М. Дирак, *Принципы квантовой механики*, М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1960.
11. E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946).
12. А. Н. Ораевский, *УФН* **164**, 415 (1994).
13. P. W. Milonni, *J. Mod. Opt.* **54**, 2115 (2007).
14. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
15. H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **53**, 101 (1970).
16. C. K. Carniglia and L. Mandel, *Phys. Rev. D* **3**, 280 (1971).
17. K. H. Tews, *Ann. Phys (Leipzig)* **29**, 97 (1973).
18. H. Morawitz and R. Philott, *Phys. Rev. B* **10**, 4863 (1974).
19. G. S. Agarwal, *Phys. Rev. A* **12**, 1475 (1975).
20. W. Lukosz and R. E. Kunz, *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 1607 (1977).
21. R. R. Chance, A. Prock, and R. Sibley, *Adv. Chem. Phys.* **37**, 1 (1978).
22. H. Khosravi and R. Loudon, *Proc. R. Soc. London A* **433**, 337 (1991).
23. S. R. Brueck, V. A. Smagley, and P. G. Eliseev, *Phys. Rev. E* **68**, 036608 (2003).
24. H. Chew, *J. Chem. Phys.* **87**, 1355 (1987).
25. H. Chew, *Phys. Rev. A* **38**, 3410 (1988).
26. Fam Le Kien, Nguyen Hong Quang, and K. Hakuta, *Opt. Comm.* **178**, 151 (2000).
27. В. В. Климов, М. Дюкля, В. С. Летохов, *Квантовая электроника* **31**, 569 (2001).
28. D. V. Guzatov and V. V. Klimov, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 341 (2005).
29. W. B. Fowler and D. L. Dexter, *Phys. Rev.* **128**, 2154 (1962).
30. G. F. Imbush and R. Kopelman, *Optical spectroscopy of electronic centers in solids, Laser spectroscopy of solids*, Eds. E. W. W. Yen and P. M. Selzer, Berlin etc., Springer, 1981, p. 1–36.
31. S. F. Wuister, Celso de Mello Donega, and A. Meijerink, *J. Chem. Phys.* **121**, 4310 (2004) и ссылки там.
32. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М.: Наука, 1982.
33. E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, and R. Bhat, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2546 (1988).
34. J. C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **203**, 384 (1904).
35. J. C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London, A* **205**, 237 (1906).
36. W. F. Krupke, *Phys. Rev.* **145**, 325 (1966).
37. Ю. К. Воронько, Т. Г. Мамедов, В. В. Осико и др., *ЖЭТФ* **65**, 1141 (1973).
38. Т. Т. Басиев, Е. М. Дианов, А. М. Прохоров, И. А. Шербаков, *ДАН СССР* **216**, 297 (1974).
39. Ю. В. Орловский, О. К. Алимов, Т. Т. Басиев и др., *Люминесценция наночастиц $Y_2O_3:Nd^{3+}$ для оксидной лазерной керамики*, XIII Всероссийская конференция "Оптика и спектроскопия конденсированных сред", Краснодар, 2007, Тезисы докладов, с. 74, 75.