

УДК 535.2

## ПЕРСПЕКТИВЫ ОПТИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ

*С.В. Петрушкин*

### Аннотация

Обсуждаются оптические и тепловые особенности нанокристаллической среды и их влияния на эффективность оптического охлаждения. Указаны причины, которые могут привести к значительному увеличению эффективности лазерного охлаждения легированных наноструктур по сравнению с охлаждением массивных тел.

**Ключевые слова:** антистокс, люминесценция, кристалл, нанопорошок, лазерное охлаждение, редкоземельные ионы.

---

### Введение

Развитие высоких технологий на сегодняшний день ставит перед исследователями проблему качественного повышения производительности и миниатюризации устройств по обработке информации. Переход к новым масштабам – наноразмерным структурам – требует от разработчика привлечения новых физических принципов для осуществления прорыва в указанной проблеме. В связи с этим одной из важных научно-технических задач является изучение оптимальных условий высвечивания поглощенной световой энергии в режиме антистоксовой фотолюминесценции или свободной фотонной индукции, когда из активной среды уносится энергия не только фотонов, но и фононов. Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества – макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. Основной особенностью образцов, представляющих собой кристаллическую наноструктуру, является новый вид функции распределения частот атомных колебаний: вид и границы фононного спектра существенно отличаются от таковых при сравнении с массивным веществом. Отметим, что частицы нанопорошков занимают промежуточное положение между нанокластерами и объемными твердыми веществами.

Успешные исследования в этой области имеют важное значение как для развития методов квантового контроля управления динамикой колебательных волновых пакетов в молекулярных наносистемах, так и для решения актуальных проблем квантовой информатики, например, при создании квантовых оптических эхо-процессоров. Кристаллическое поле матриц, в которые внедряются редкоземельные ионы, благодаря эффекту Штарка расщепляет энергетические уровни этих ионов. Из всех редкоземельных ионов трехвалентный иттербий может быть удовлетворительно описан квазидвух- или квазитрехуровневым осциллятором, у которого основное и возбужденное состояния расщеплены на четыре и три подуровня соответственно. Безызлучательные переходы, связанные с конверсией вверх или с многофононным распадом, для такой системы не имеют существенного значения. Данный ион был успешно использован для целей лазерного охлаждения [1].

Обсудим вкратце физику явления оптического охлаждения для типичной примесной системы. Пусть изменение энергии при процессах поглощения и испускания света имеет порядок величины, соответствующий комнатной температуре в энергетических единицах, то есть переходы между подуровнями основного и возбужденного состояний являются неоптическими, а энергетический порядок их суммарного расщепления соответствует комнатной температуре в энергетических единицах и равен  $kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – температура окружения. В упрощенной картине валентный электрон, поглощая фотон, совершает переход между двумя уровнями примесного иона. При этом положения равновесия ядер, окружающих примесной центр, различны в зависимости от того, находится ли примесной ион в основном или возбужденном электронном состоянии. Очевидно это связано с взаимодействием электрона с его окружением. Таким образом, поглощение света примесным центром сопровождается «отдачей смещений», с которой связана потенциальная энергия отдачи. Эта энергия является функцией смещения примесного иона относительно его соседей в кристаллической решетке и в случае поглощения в длинноволновом крыле линии может отбираться от основного кристалла путем поглощения одного или более квантов колебательной энергии – фононов.

Таким образом, примесной ион может обмениваться энергией с кристаллической матрицей посредством оптических фононов. Поскольку, в отличие от суммарного расщепления, расстояния между подуровнями гораздо меньше  $kT$ , то время обмена этой энергией составляет обычно пикосекунды. Если в материале радиационное время жизни возбужденного состояния примесного иона имеет порядок миллисекунд, тогда ионы, находящиеся в основном и возбужденном состояниях, будут успевать приходить в квазитермодинамическое равновесие и заселять подуровни в соответствии со статистикой Больцмана. Именно это обстоятельство приводит к изменению средней частоты (и энергии) флуоресценции в сторону увеличения и делает возможным обеспечить вынос тепловой энергии из среды в целом.

### 1. Нанопористый порошок как перспективная среда для оптического охлаждения

Основной причиной изменения термодинамических характеристик нанокристаллов в сравнении с массивным веществом является изменение вида и границ фононного спектра. В фононном спектре малых частиц появляются низкочастотные моды, отсутствующие в спектрах массивных кристаллов. В наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы  $l$ , поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой  $c/2l$ , где  $c$  – скорость звука; в массивных образцах такого ограничения нет. Численная величина этой минимальной частоты зависит от свойств вещества, формы и размеров частицы. Можно ожидать, что уменьшение размера частиц должно смещать фононный спектр в область высоких частот. Особенности колебательного спектра наночастиц в первую очередь отражаются на теплоемкости.

Рассмотрим ряд общих причин, ограничивающих эффективность лазерного охлаждения. Как было указано выше, для эффективного преобразования низкоэнергетического излучения в высокоэнергетическое необходимо отстроиться лазером накачки в длинноволновое крыло линии поглощения охлаждаемой среды. Однако с увеличением отстройки от резонанса (максимума поглощения), очевидно, уменьшается поглощательная способность и, как следствие, эффективность процесса охлаждения падает – малое поглощение приводит и к малому испусканию. Таким образом, необходимо найти некую оптимальную длину волны для излучения

накачки, при которой, с одной стороны, эффективность поглощения еще достаточно высока, а с другой – отстройка от резонанса лежит в пределах  $kT$ . Обратим внимание на то, что на коэффициент поглощения существенно влияет и концентрация примеси, а электрон-фононное взаимодействие отвечает за эффективность размена колебательной энергии на излучательную. Этот процесс происходит только в сплошной части объема среды, то есть в объеме  $V_s = V - \varepsilon V$ , где  $V$  – объем, а  $\varepsilon$  – пористость вещества. Но именно наличие нанопор и приводит к особенностям и новым оптическим и тепловым свойствам.

Обозначим падающий на вещество поток энергии  $Q_i$  – мощность лазерной накачки,  $Q_f$  – мощность флуоресценции,  $Q_s$  – рассеянная в среде мощность. Ясно, что в целом мощность охлаждения равна  $Q_i - Q_s - Q_f$  и в условиях равновесия компенсируется какой-либо внешней нагрузкой, например, тепловым излучением. Пусть уровни энергий не имеют вырождения. Для системы слабовзаимодействующих двухуровневых наночастиц с учетом перепоглощения излучения можно записать:

$$\dot{n}_2 = -(\dot{r} + \dot{\Gamma})n_2 + \dot{w}n_1 + (1 - \eta)\dot{r}n_2, \quad (1)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – населенности основного и возбужденного состояний соответственно. Суммарная скорость вынужденной и спонтанной релаксации  $\dot{r}$ , скорость безызлучательной релаксации  $\dot{\Gamma}$  и скорость возбуждения  $\dot{w}$  входят в уравнение естественным образом. В последнем слагаемом  $\eta$  представляет собой вероятность покинуть фотону флуоресценции среду без вторичного поглощения. В нашем случае спектр испускания практически не зависит от длины волны возбуждающего излучения, поэтому величина квантового выхода  $\eta_q$  определяется соотношением между скоростями оптических и безызлучательных переходов:

$$\eta_q = \frac{\dot{r}}{\dot{r} + \dot{\Gamma}}. \quad (2)$$

Перегруппировав члены в (1), можно заметить, что эффективно систему с перепоглощением можно описать как систему наночастиц без перепоглощения, переопределив релаксационные параметры:

$$\dot{n}_2 = -(\eta\dot{r} + \dot{\Gamma})n_2 + \dot{w}n_1 = -(\dot{R} + \dot{\Gamma})n_2 + \dot{w}n_1, \quad (3)$$

где  $\dot{R} = \eta\dot{r}$ , и тогда вместо (2) получим:

$$\tilde{\eta}_q(\eta) = \frac{\dot{R}}{\dot{R} + \dot{\Gamma}} = \frac{\dot{\eta}\dot{r}}{\dot{\eta}\dot{r} + \dot{\Gamma}}. \quad (4)$$

Видно, что эта величина существенно зависит от  $\eta$ , которая, в свою очередь, определяется характером спектров поглощения и испускания и геометрией образца. Если образец представляет собой маленький цилиндрический стержень, то можно показать, что эффектами перепоглощения можно пренебречь. Действительно, оценить  $\eta$  можно по формуле

$$\eta = \exp(-\sigma D), \quad (5)$$

где  $\sigma$  – среднее значение коэффициента перепоглощения, которое можно найти из пересечения спектров поглощения и испускания, а  $D$  – характерная длина свободного пролета фотона через среду, которая может быть оценена как диаметр цилиндра. Для ZBLAN:Yb<sup>3+</sup> [5] имеем, что  $\sigma = 0.266 \text{ см}^{-1}$ , поэтому  $\eta = 0.995$ , и, соответственно, из (4) вытекает, что  $\tilde{\eta}_q = 0.98995$ , то есть  $\tilde{\eta}_q$  практически не

отличается от  $\eta_q$ . Поэтому можно утверждать, что средняя длина волны флуоресценции не испытывает красного сдвига, и для малых размеров образцов перепоглощение пренебрежимо мало:  $\eta \approx 1$ .

Мощность охлаждения  $P_c$  представляет собой разницу между поглощенным и спонтанно испущенным светом:

$$P_c = Q_a - Q_f. \quad (6)$$

Если  $P_c < 0$ , то охлаждение имеет место. В стационарном режиме из уравнения (1) получим мощность поглощения на переходе  $1 \rightarrow 2$  с частотой перехода  $\nu_{12}$  в случае изотропной ориентировки частиц:

$$Q_a = h\nu_{12} \int_{V_s} \dot{w} n_1 \frac{\dot{r} + \dot{\Gamma} - \dot{w}}{\dot{r} + \dot{\Gamma}} dV_s = h\nu_{12} \int_{V_s} \dot{w} n_1 \left(1 - \frac{\dot{w}}{\dot{r}} \eta_q\right) dV_s \quad (7)$$

Мощность испускания на средней частоте  $\bar{\nu}$  с использованием формул (1)–(2) можно выразить через мощность поглощения

$$Q_f = h\bar{\nu} \int_{V_s} \dot{r} n_2 dV_s = \frac{\bar{\nu}}{\nu_{12}} \eta_q Q_a. \quad (8)$$

Теперь для  $P_c$  получаем:

$$P_c = \left(1 - \frac{\bar{\nu}}{\nu_{12}} \eta_q\right) Q_a = \left(1 - \frac{\bar{\nu}}{\nu_{12}} \eta_q\right) h\nu_{12} \int_{V_s} \dot{w} n_1 \left(1 - \frac{\dot{w}}{\dot{r}} \eta_q\right) dV_s. \quad (9)$$

Введем в рассмотрение  $u$  – плотность падающей лучистой энергии и величину  $B_{12}$ , которая, в отличие от интегрального коэффициента Эйнштейна, описывает излучательный переход между состояниями 1 и 2 с учетом рождения или уничтожения фона в этом процессе. Тогда  $\dot{w} = B_{12}u$ . Если концентрация примеси распределена в образце пространственно однородно ( $n_1$  постоянна в объеме  $V$ ), то уравнение (9) можно переписать в виде

$$P_c = \left(1 - \frac{\bar{\nu}}{\nu_{12}} \eta_q\right) h\nu_{12} B_{12} n_1 \int_{V_s} u dV_s, \quad (10)$$

где мы для простоты пренебрегли сопутствующим поглощению вынужденным испусканием света. Отметим, что квантовый выход  $\eta_q$  для нанопорошков несколько ниже, чем для массивных твердых тел, как по причине поверхностных дефектов, так и других центров тушения [6].

Поскольку поглощение происходит при отстройке от резонанса, то можно считать, что в стационарном режиме система находится вдали от насыщения. Тогда  $n_1 \gg n_2$  и населенность основного состояния можно приблизительно считать равной концентрации примеси  $N$ , то есть  $n_1 \approx N$ . Обозначая энергию накачки, сосредоточенную в образце как

$$E = \int_{V_s} u dV_s, \quad (11)$$

для мощности охлаждения окончательно запишем:

$$P_c = \left(1 - \frac{\bar{\nu}}{\nu_{12}} \eta_q\right) h\nu_{12} B_{12} N E. \quad (12)$$

Таким образом, из последнего выражения видно, что эффективность охлаждения при заданной интенсивности накачки, определяется концентрацией примеси  $N$ , величиной полной поглощенной энергии в образце  $E$  и полезной поглощательной способностью среды (сопровождающейся, как было сказано выше, эффективным обменом колебательной энергией с окружением примеси), выражаемой через  $B_{12}$ . Нам представляется, что особенности оптических свойств нанопорошков и специфический вид и границы фоновго спектра приводят к улучшению характера поглощения (увеличению  $E$ ) и скорости антистоксового перехода (увеличению  $B_{12}$ ). Как следствие, нанопорошковая примесная среда оказывается более перспективной для лазерного охлаждения. Предметом нашей следующей работы является детальное исследование влияния особенностей фоновго спектра и оптических свойств нанопорошков на эффективность охлаждения.

Работа поддержана РФФИ (проект № 07-02-00883-а), грантами Президента РФ (МК-6162.2008.2 и НШ-2965.2008.2), а также программами Президиума РАН «Квантовая макрофизика» и ОФН РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» и «Когерентные акустические поля и сигналы».

### Summary

*S.V. Petrushkin.* Perspectives for Optical Cooling of Doped Nanocrystalline Powders.

Optical and thermal features of nanocrystalline powders are discussed. The consequences of these features and their influence on the efficiency of laser cooling is analyzed. The enhancement mechanisms essential to increase the laser cooling efficiency using nanopowders are predicted.

**Key words:** anti-Stokes, luminescence, crystal, nanopowder, laser cooling, rare-earth ions.

### Литература

1. *Epstein R.I., Buchwald M.I., Edwards B.C., Gosnell T.R., Mungan C.E.* Observation of laser-induced fluorescent cooling of a solid // *Nature (London)*. – 1995. – V. 377. – P. 500–506.
2. *Петрушкин С.В., Самарцев В.В.* Твердотельный оптический рефрижератор: проблемы и ожидания. – Казань: Казан. гос. ун-т, 2003. – 182 с.
3. *Петрушкин С.В., Самарцев В.В.* Лазерное охлаждение твердых тел. – М.: Физматлит, 2005. – 224 с.
4. *Леонтьев А.В., Иванин К.В., Лобков В.С. и др.* Фемтосекундное фотонное эхо в полимерной пленке, легированной молекулами красителя, при комнатной температуре // *Учен. зап. Каз. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки*. – 2006. – Т. 148, кн. 1. – С. 158–162.
5. *Heeg B., DeBarber P., Rumbles G.* Influence of fluorescence reabsorption and trapping on solid-state optical cooling // *Appl. Opt.* – 2005. – V. 44, No 15. – P. 3117–3124.
6. *Zych E.* On the reasons for low luminescence efficiency in combustion-made  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}$  // *Optical Materials*. – 2001. – V. 16, No 4. – P. 445–452.

Поступила в редакцию  
11.03.08

---

**Петрушкин Сергей Валериевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: [petrushkin@samartsev.com](mailto:petrushkin@samartsev.com)