

УДК 531:530.145+539.2

## ДОЛГОЖИВУЩЕЕ ФОТОННОЕ ЭХО В ПРИМЕСНЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ

*Д.Д. Власова, А.А. Калачёв*

### Аннотация

Рассмотрены особенности формирования сигналов долгоживущего фотонного эха в диэлектрических нанокристаллах, активированных ионами редкоземельных металлов. Обсуждается связь времени хранения информации в режиме долгоживущего фотонного эха с изменением колебательного спектра малых частиц по сравнению с объемными макроскопическими средами.

**Ключевые слова:** фотонное эхо, нанокристалл, фонон, релаксация.

### Введение

В последние десятилетия существенно возрос интерес к наноразмерным объектам, в частности к примесным нанокристаллам [1]. Уменьшение размера кристаллов до нанометрового диапазона приводит к значительному изменению фононного спектра, возрастанию роли поверхности и окружающей среды в динамике возбужденных состояний примесей, что существенным образом сказывается, например, на оптических свойствах малых частиц. Большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения представляет собой исследование особенностей когерентных оптических явлений типа фотонного эха в диэлектрических нанокристаллах, активированных ионами редкоземельных металлов. Известно, что оптические эхо-процессоры и оптические запоминающие устройства, основанные на явлении фотонного эха, обладают большими возможностями записи, хранения и обработки информации [2]. Особое место здесь занимает долгоживущее фотонное эхо (ДФЭ), позволяющее при низких температурах воспроизводить информацию спустя несколько часов после записи. Наблюдение ДФЭ возможно в многоуровневых системах, обладающих метастабильными состояниями. К таким системам и относятся диэлектрические кристаллы, активированные ионами редкоземельных металлов, в которых записанная информация может храниться в виде неравновесной населенности сверхтонких подуровней основного электронного состояния примесных ионов. Время жизни этой неравновесной населенности, определяемое спин-фононным взаимодействием, может существенно измениться при переходе от массивного образца к нанокристаллическому. Возможная степень такого изменения и обсуждается в настоящей работе.

### 1. ДФЭ в примесных кристаллах

ДФЭ представляет собой оптический когерентный отклик резонансной среды на воздействие трех и более возбуждающих лазерных импульсов. Особенностью этого отклика является его наблюдение в условиях, когда временной интервал между первой парой импульсов, осуществляющих запись информации, и третьим (считывающим) импульсом превышает время жизни возбужденного оптического уровня.

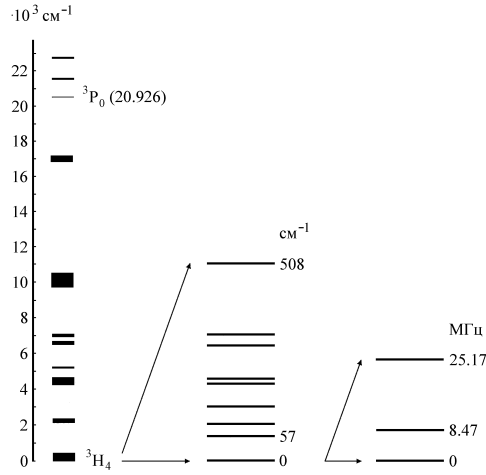


Рис. 1. Общая схема энергетических уровней иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$  (слева), схема расщепления мультиплета  $^3\text{H}_4$  в кристаллическом поле (в центре) и схема сверхтонких подуровней основного состояния  $^3\text{H}_4(0)$  (справа)

Такая ситуация возможна, если информация о воздействии первых двух импульсов переносится на долгоживущие подуровни. Подходящими средами являются диэлектрические кристаллы, активированные некрамерсовыми редкоземельными ионами [3], такие, как  $\text{LaF}_3 : \text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Eu}^{3+}$ . В этих средах записанная информация хранится в виде неравновесной населенности сверхтонких подуровней основного электронного состояния примесных ионов, время жизни которой при низких температурах может достигать нескольких часов.

Формирование сигналов ДФЭ рассмотрим на примере кристалла  $\text{LaF}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , хотя приведенные ниже рассуждения справедливы и для других кристаллов, активированных некрамерсовыми редкоземельными ионами. Сигналы ДФЭ генерируются на переходе между основным штарковским подуровнем  $^3\text{H}_4(0)$  мультиплета  $^3\text{H}_4(4f^2)$  и одним из возбужденных электронных уровней, например  $^3\text{P}_0(4f^2)$  ( $\lambda = 477.7$  нм) иона  $\text{Pr}^{3+}$ , при температурах жидкого гелия. В отсутствие внешнего магнитного поля каждый электронный уровень расщепляется на три двукратно вырожденных сверхтонких подуровня. Информация о воздействии первых двух лазерных импульсов сохраняется в виде неравновесной населенности сверхтонких подуровней основного электронного состояния  $^3\text{H}_4(0)$  (рис. 1).

В работе [4] были измерены и теоретически проанализированы времена релаксации неравновесной населенности указанных подуровней при температурах 1.5–4.6 К. Следуя методике Орбаха [5], нами были рассчитаны скорости спин-фононной релаксации, обусловленной прямыми однофононными процессами и двухфононными процессами Рамана и Орбаха–Аминова. Поскольку частоты сверхтонких переходов существенно меньше характерной частоты фононов, прямыми однофононными процессами можно пренебречь, а вклад двухфононных процессов записать следующим образом:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{m \rightarrow m'} = \frac{\pi}{4M^2v^4} \times \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 g^2(\omega) \left| \sum_{k,l,k',l',n} \frac{\langle 0m|V_{kl}|1n\rangle \langle 1n|V_{k'l'}|0m'\rangle}{\hbar \omega (\omega - \Delta + i\Gamma/2)} \right|^2 \text{csch}^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right), \quad (1)$$

где  $m$  и  $n$  – индексы, нумерующие сверхтонкие подуровни основного  ${}^3\text{H}_4(0)$  и первого возбуждённого  ${}^3\text{H}_4(57\text{ см}^{-1})$  электронных уровней соответственно (выше лежащими электронными уровнями пренебрегаем),  $\Delta$  – частота перехода между данными электронными уровнями, которая предполагается меньше частоты Дебая  $\omega_D$ ,  $M$  – масса кристалла,  $v$  – средняя скорость звука,  $V_{kl}$  – операторы спин-фононного взаимодействия,

$$\Gamma = \frac{\pi\Delta}{Mv^2\hbar} \left| \sum_{kl} \langle 0|V_{kl}|1\rangle \right|^2 g(\Delta) \frac{\exp(\hbar\Delta/kT)}{\exp(\hbar\Delta/kT) - 1}$$

есть спектральная ширина возбуждённого уровня,  $g(\omega)$  – спектральная плотность фононных мод. Нерезонансная часть интеграла, определяемая частотами фононов  $\omega$ , существенно отличающимися от  $\Delta$ , описывает вклад рамановского процесса, а резонансная – вклад процесса Орбаха–Аминова. Стандартный расчёт для массивного кристалла предполагает использование модели Дебая, согласно которой

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}, \quad (2)$$

где  $V$  – объём кристалла. В этом случае под знаком интеграла в формуле (1) получаем  $\omega^6$ , что приводит к характерной  $T^7$ - зависимости скорости релаксации за счёт рамановских процессов от температуры (при температурах, значительно меньших температуры Дебая). Скорость релаксации за счёт резонансного рассеяния фононов получается в этом случае пропорциональной величине  $[\exp(\hbar\Delta/kT) - 1]^{-1}$ , так что в итоге имеем следующую зависимость от температуры:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{m \rightarrow m'} \propto a_{mm'} \exp(-\hbar\Delta/kT) + b_{mm'} T^7.$$

Сравнение теории с экспериментом, выполненное в работе [4], показало, что при температурах  $T > 3.5$  К вклад рамановских процессов в релаксацию населённости сверхтонких подуровней основного электронного состояния ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$  значительно меньше вклада процесса Орбаха–Аминова, происходящего с участием уровня  ${}^3\text{H}_4(57\text{ см}^{-1})$ . Поскольку оба вклада описываются одной формулой (1), можно предположить, что увеличение матричных элементов взаимодействия  $V_{kl}$ , которое возможно при переходе к нанокристаллам, не изменит данного соотношения. Однако последнее может существенным образом зависеть от вида спектральной плотности  $g(\omega)$ , влияние которой рассматривается в следующем разделе.

## 2. ДФЭ в примесных нанокристаллах

При переходе от массивных кристаллов к наноразмерным кристаллам происходит изменение вида и границ фононного спектра. Во-первых, акустические фононные моды становятся дискретными, а во-вторых, фононный спектр ограничивается некоторой минимальной частотой. Так, сферическая наночастица диаметром  $d$  не может поддерживать внутренние колебания с частотами меньше  $2\pi v/d$ , где  $v$  – скорость звука в макроскопической объёмной среде. Таким образом, для каждой наночастицы существует минимальная размерно-квантованная колебательная частота  $\omega_{\min}$ , ниже которой плотность колебательных состояний равна нулю, в то время как в области собственных частот колебаний плотность состояний повышается по сравнению с объёмным кристаллом. С точки зрения примесного центра

нанокристалл представляет собой акустический резонатор, существенно меняющий динамику электрон-фононного взаимодействия [6].

В работе [7] было экспериментально показано, что если частота электронного перехода оказывается меньше  $\omega_{\min}$  (при переходе от микро- к наноразмерам), то скорость энергетической релаксации на этом переходе резко уменьшается, что связано с уменьшением вероятности прямых однофононных переходов между этими состояниями. Отсюда следует, что если данный электронный переход вовлечен в процесс Орбаха–Аминова, рассмотренный в предыдущем разделе, то скорость релаксации на сверхтонких переходах также должна уменьшиться.

Рассмотрим особенности релаксации за счёт двухфононных процессов рассеяния в том случае, когда функция  $g(\omega)$  отличается от дебаевской. Предположим для простоты, что нанокристалл достаточно мал и частотные интервалы между колебательными модами сравнимы с величиной  $\Delta$ . В этом случае можно ограничиться рассмотрением взаимодействия примесных частиц лишь с одной основной колебательной модой частотой  $\omega_{\min}$  и шириной  $\gamma \ll \omega_{\min}$ , так что

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_{\min})^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (3)$$

Поскольку  $\Delta \sim 100 \text{ см}^{-1}$  и  $v \sim 10^5 \text{ см/с}$ , для частиц размером несколько нанометров имеем  $\omega_{\min} < \Delta$ . Для процессов резонансного двухфононного рассеяния из формулы (1) получаем:

$$\frac{1}{T_1} \Big|_{\text{рез}} = \frac{2\pi\Delta g(\Delta)}{M\hbar v^2} \frac{\left| \sum_{k,l,k',l',n} \langle 0m|V_{kl}|1n\rangle \langle 1n|V_{k'l'}|0m'\rangle \right|^2}{\left| \sum_{kl} \langle 0|V_{kl}|1\rangle \right|^2} \frac{1}{\exp(\hbar\Delta/kT) - 1}, \quad (4)$$

откуда следует, что отношение скоростей процесса Орбаха–Аминова в нанокристалле и объемном макроскопическом образце равно

$$\frac{\frac{1}{T_1} \Big|_{\text{рез}}^{\text{нано}}}{\frac{1}{T_1} \Big|_{\text{рез}}^{\text{макро}}} = \frac{g_{\text{нано}}(\Delta)}{g_{\text{макро}}(\Delta)} \frac{V_{\text{макро}}}{V_{\text{нано}}},$$

где функции  $g_{\text{макро}}(\omega)$  и  $g_{\text{нано}}(\omega)$  задаются формулами (2) и (3) соответственно. Если  $|\omega_{\min} - \Delta| > \gamma$ , то

$$\frac{\frac{1}{T_1} \Big|_{\text{рез}}^{\text{нано}}}{\frac{1}{T_1} \Big|_{\text{рез}}^{\text{макро}}} = \frac{1}{24\pi^2} \left( \frac{\gamma}{\Delta} \right) \left( \frac{\lambda^3}{V_{\text{нано}}} \right) \left( \frac{\omega_{\min}}{\Delta} \right)^3, \quad (5)$$

где  $\lambda = 2\pi v/\omega_{\min}$ . Следовательно, поскольку  $\gamma \ll \Delta$ ,  $\lambda^3 \sim V_{\text{нано}}$  и  $\omega_{\min} \lesssim \Delta$ , в отсутствие резонанса между колебательной модой и частотой электронного перехода скорость релаксации за счёт процесса Орбаха–Аминова существенно уменьшается. Кроме того, температурная зависимость резонансного вклада (в рассматриваемой области  $kT \ll \hbar\Delta$ ) не зависит от размеров образца.

Отметим, что в случае точного резонанса, когда  $\omega_{\min} = \Delta$ , и «плохого» резонатора, когда  $\gamma \gg \Gamma/\hbar$ , из формулы (5) следует

$$\frac{\frac{1}{T_1} \Big|_{\text{рез}}^{\text{нано}}}{\frac{1}{T_1} \Big|_{\text{рез}}^{\text{макро}}} = \frac{1}{6\pi^2} \left( \frac{\Delta}{\gamma} \right) \left( \frac{\lambda^3}{V_{\text{нано}}} \right),$$

то есть скорость двухфоонных переходов возрастает, аналогично известному в оптике эффекту Парсела, пропорционально добротности нанорезонатора.

Для процессов нерезонансного двухфоонного рассеяния из формулы (1) получаем

$$\frac{1}{T_1}\Big|_{\text{нано}} = \frac{1}{4M^2v^4\gamma} \left(\frac{\omega_{\min}}{\Delta}\right)^2 \left| \sum_{k,l,k',l',n} \langle 0m|V_{kl}|1n\rangle \langle 1n|V_{k'l'}|0m'\rangle \right|^2 \operatorname{csch}^2\left(\frac{\hbar\omega_{\min}}{2kT}\right),$$

$$\frac{1}{T_1}\Big|_{\text{макро}} = \frac{9(6!)}{4\pi^3\rho^2v^{10}\Delta^2} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 \left| \sum_{k,l,k',l',n} \langle 0m|V_{kl}|1n\rangle \langle 1n|V_{k'l'}|0m'\rangle \right|^2,$$

так что

$$\frac{\frac{1}{T_1}\Big|_{\text{нано}}}{\frac{1}{T_1}\Big|_{\text{макро}}} = \frac{1}{\pi^3 576(6!)} \left(\frac{\omega_{\min}}{\gamma}\right) \left(\frac{\lambda^3}{V_{\text{нано}}}\right)^2 \left(\frac{\hbar\omega_{\min}}{kT}\right)^7 \operatorname{csch}^2\left(\frac{\hbar\omega_{\min}}{2kT}\right). \quad (6)$$

Согласно формуле (6), если  $(\omega_{\min}/\gamma)(\lambda^3/V)^2 < 4.3 \cdot 10^3$ , то скорость релаксации за счёт рамановских процессов уменьшается в отсутствие резонанса между колебательной модой и частотой электронного перехода при любом значении  $\hbar\omega_{\min}/kT$ . Кроме того, в области  $\hbar\omega_{\min}/kT > 5$  зависимость нерезонансного вклада от температуры принимает вид  $\exp(-\hbar\omega_{\min}/kT)$ , характерный для резонансного вклада. Последний вывод согласуется с экспериментальными данными [8].

### Заключение

Скорость релаксации неравновесной населенности сверхтонких подуровней основного электронного состояния примесных ионов в диэлектрических нанокристаллах существенным образом зависит от спектра фоонных мод. В настоящей работе рассмотрен случай, когда основную роль в релаксации играют двухфоонные процессы Рамана и Орбаха – Аминова. Если частота электронного перехода, с участием которого осуществляются процессы двухфоонного рассеяния, отличается от частот ближайших колебательных мод, то есть попадает в свободную спектральную зону наночастицы, играющей роль резонатора, то скорость релаксации может значительно уменьшиться по сравнению с величиной, характерной для макроскопического объёмного кристалла. Здесь следует отметить, что данный вывод справедлив, если при переходе от макроскопического кристалла к нанокристаллу матричные элементы спин-фоонного взаимодействия остаются неизменными или меняются незначительно (при этом речь идёт об изменениях, не связанных с объёмом колебательной моды. Зависимость константы связи от объёма вида  $1/\sqrt{V}$  учтена в настоящем расчёте). Данный вопрос требует специального исследования, как и вопросы, связанные с взаимодействием примесного иона с окружающей нанокристалл средой. Однако в любом случае полученные результаты позволяют сделать вывод, что для наблюдения сигналов ДФЭ в примесных нанокристаллах оптимальной ситуацией является отсутствие резонанса между колебательными модами наноматрицы и электронными переходами примесного иона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 06-02-16169, 07-02-00883, 08-02-00032), Фондом содействия отечественной науке, программ Президиума РАН «Квантовая макрофизика» и ОФН РАН «Оптическая спектроскопия»

и стандарты частоты» и «Когерентные акустические поля и сигналы», а также гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-2965.2008.2).

### Summary

*D.D. Vlasova, A.A. Kalachev.* Long-lived Photon Echo in Doped Nanocrystals.

The specific features of long-lived photon echo which is excited in a dielectric nanocrystal doped by non-Kramers rare-earth ions are considered. The relationship between the information storage time under the long-lived photon echo regime and the modification of phonon density of states in passing from bulk crystals to nanocrystals is discussed.

**Key words:** photon echo, nanocrystal, phonon, relaxation.

### Литература

1. *Феофилов С.П.* Спектроскопия диэлектрических нанокристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – С. 1348–1355.
2. *Калачёв А.А., Самарцев В.В.* Когерентные явления в оптике. – Казань: Казан. гос. ун-т, 2003. – 280 с.
3. *Macfarlane R.M.* High-resolution laser spectroscopy of rare-earth doped insulators: a personal perspective // Journal of Luminescence. – 2002. – V. 100. – P. 1–20.
4. *Shelby R.M., Macfarlane R.M., Yannoni C.S.* Optical measurements of spin-lattice relaxation of dilute nuclei:  $\text{LaF}_3 : \text{Pr}^{3+}$  // Phys. Rev. B. – 1980. – V. 21. – P. 5004–5011.
5. *Orbach R.* Spin-lattice relaxation in rare-earth salts // Proc. R. Soc. London Ser. A. – 1961. – V. 264. – P. 458–484.
6. *Simon D.T., Geller M.R.* Electron-phonon dynamics in an ensemble of nearly isolated nanoparticles // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 64. – P. 115412.
7. *Yang H.S., Hong K.S., Feofilov S.P., Tissue B.M., Meltzer R.S., Dennis W.M.* Electron-phonon interaction in rare earth doped nanocrystals // Journal of Luminescence. – 1999. – V. 83–84. – P. 139–145.
8. *Feofilov S.P., Kaplyanskiy A.A., Zakharchenya R.I., Sun Y., Jang K.W., Meltzer R.S.* Spectral hole burning in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped highly porous  $\gamma$ -aluminum oxide // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. R3690–R3693.

Поступила в редакцию  
11.03.08

---

**Власова Дарья Дмитриевна** – младший научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

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

**Калачёв Алексей Алексеевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

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