

ДИСПЕРСИЯ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ В ГЕКСАГИДРАТЕ НИТРАТА ТЕРБИЯ

В. С. Горелик^{1,2}, В. Э. Улитко²

Установлены дисперсионные зависимости экситонных поляритонных волн в гексагидрате нитрата тербия на основе модели взаимодействия электромагнитных волн с резонансными электронными состояниями ионов Tb^{3+} на переходе ${}^5D_4 - {}^7F_6$. Установлены значения частот унитарных поляритонов, характеризующихся показателем преломления, равным единице. Показано, что групповая скорость электромагнитных волн в области унитарных поляритонов на несколько порядков меньше скорости света в вакууме. Предсказывается резкое возрастание эффективности процессов фотolumинесценции и комбинационного рассеяния света в том случае, когда частота возбуждающего излучения приближается к частоте унитарного поляритона.

Ключевые слова: тербий, поляритон, фонон, фотон, дисперсия, групповая скорость.

Введение. Ранее исследования законов дисперсии поляритонов проводились для спектральной области, соответствующей молекулярным или решеточным колебаниям [1, 2]. В этом случае рассматривались полярные моды, связанные с осцилляциями молекул или кристаллических решеток. Большой интерес представляют также исследования поляритонных возбуждений в области экситонных состояний в конденсированных средах. При анализе свойств поляритонных кривых в этой области была установлена [3] возможность существования так называемых унитарных поляритонов, для которых показатель преломления равен единице. В работе [3] были исследованы свойства поляритонов в соединениях, содержащих редкоземельные ионы Er^{3+} . В этой работе было показано, что групповая скорость унитарных поляритонов на несколько порядков меньше скорости света в вакууме, что приводит к повышению эффективности различных

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru.

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1.

оптических процессов с участием унитарных поляритонов. Аналогичный эффект резкого уменьшения групповой скорости электромагнитной волны реализуется в случае фотонных кристаллов [4].

Характерным свойством f -электронов, присутствующих в редкоземельных ионах, является их изоляция от электронов внешней оболочки, что приводит к формированию сравнительно узких, метастабильных уровней энергии в электронном спектре. Соответствующие переходы характеризуются малой силой осциллятора. В кристаллах в области энергетических уровней f -электронов формируются экситонные поляритонные состояния.

В работах [5–9] исследовался спектр излучения и поглощения соединений тербия. В результате был сделан вывод [6–8] о возможности лазерной генерации в зеленой области спектра на основе гексагидрата нитрата тербия ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В дальнейшем [9] была получена лазерная генерация в кристалле LiLuF_4 , легированном ионами Tb^{3+} , на длине волны 544 нм при резонансной накачке лазером с длиной волны генерации $\lambda = 486$ нм. Было показано, что при концентрации легирования 14 ат. % этих кристаллов трехвалентным тербием реализуется высокий коэффициент полезного действия лазера ($\eta = 58\%$). Было установлено также, что кристаллы, легированные Tb^{3+} , перспективны для лазерной генерации с длиной волны $\lambda = 585$ нм. В работе [8] был создан волоконно-оптический лазер, на основе легирования кварцевого световода ионами тербия, генерирующий излучение на длине волны 542.8 нм. В работе [10] было установлено, что интенсивность коротковолнового люминесцентного излучения (414, 436, 460 нм) в золь-гель кварцевых стеклах, легированных трехвалентным тербием, сильно зависит от концентрации легирования, а также от присутствия второго легирующего элемента (алюминия). Для установления оптимальных условий для лазерной генерации в диэлектриках, содержащих ионы тербия, необходим анализ вида дисперсионных кривых поляритонов в экситонной области спектра таких диэлектриков.

В данной работе ставится задача установления закона дисперсии поляритонов в области экситонных состояний в материалах, содержащих ионы тербия. Устанавливается структура резонансных полос поглощения, связанная с резонансным переходом $^5D_4 - ^7F_6$. В качестве конкретного вещества для исследования выбран гексагидрат нитрата тербия ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Теоретический анализ поляритонных кривых в диэлектриках, содержащих ионы тербия. Закон дисперсии для поляритонов в диэлектрических средах с учетом одного

осциллятора имеет вид [11, 12]:

$$\omega^2 = \frac{c_0^2 k^2}{\varepsilon(\omega)\mu(\omega)} = \frac{c_0^2 k^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{\varepsilon_\infty (\omega_l^2 - \omega^2)} = \frac{c^2 k^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_l^2 - \omega^2)}; \quad c^2 = \frac{c_0^2}{\varepsilon_\infty}. \quad (1)$$

Здесь c_0 – скорость света в вакууме, k – волновое число, ω_0 и ω_l – частоты, соответствующие верхней и нижней границе запрещенной зоны соответственно, $\varepsilon(\omega)$ и $\mu(\omega)$ – диэлектрическая и магнитная проницаемости среды соответственно, ε_∞ – диэлектрическая проницаемость вдали от резонансных частот. Полагаем, что $\mu(\omega) = 1$ для немагнитной среды.

Из соотношения (1) получаются две дисперсионные ветви поляритонов $\omega(k)$ (верхняя и нижняя). В общем случае, при наличии нескольких осцилляторов, выражение для диэлектрической проницаемости принимает более общий вид [12]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{j=n} \frac{\omega_{lj}^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}. \quad (2)$$

При этом закон дисперсии для поляритонов находится из соотношения:

$$\omega^2 = \frac{c_0^2 k^2}{\varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{j=n} \frac{\omega_{lj}^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}}. \quad (3)$$

Для унитарных поляритонов, характеризующихся показателем преломления, равным единице, имеет место:

$$n^2 = \varepsilon\mu = \frac{c_0^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{j=n} \frac{\omega_{lj}^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2} = 1. \quad (4)$$

Согласно известным формулам Френеля для коэффициента отражения на длине волны, соответствующей унитарному поляритону, коэффициент отражения стремится к нулю, а коэффициент пропускания должен быть максимальным.

Групповая скорость поляритонных волн с учетом закона дисперсии $\omega(k)$ (3) может быть вычислена с помощью известного соотношения [3, 13]:

$$V(\omega) = \frac{d\omega}{dk}. \quad (5)$$

Соответственно для эффективной массы поляритонов в изотропных средах имеет место [13]:

$$m(\omega) = \left(\frac{d^2 E}{dp^2} \right)^{-1} = \hbar \left(\frac{d^2 \omega}{dk^2} \right)^{-1} = \hbar \left(V(\omega) \frac{dV(\omega)}{d\omega} \right)^{-1}. \quad (6)$$

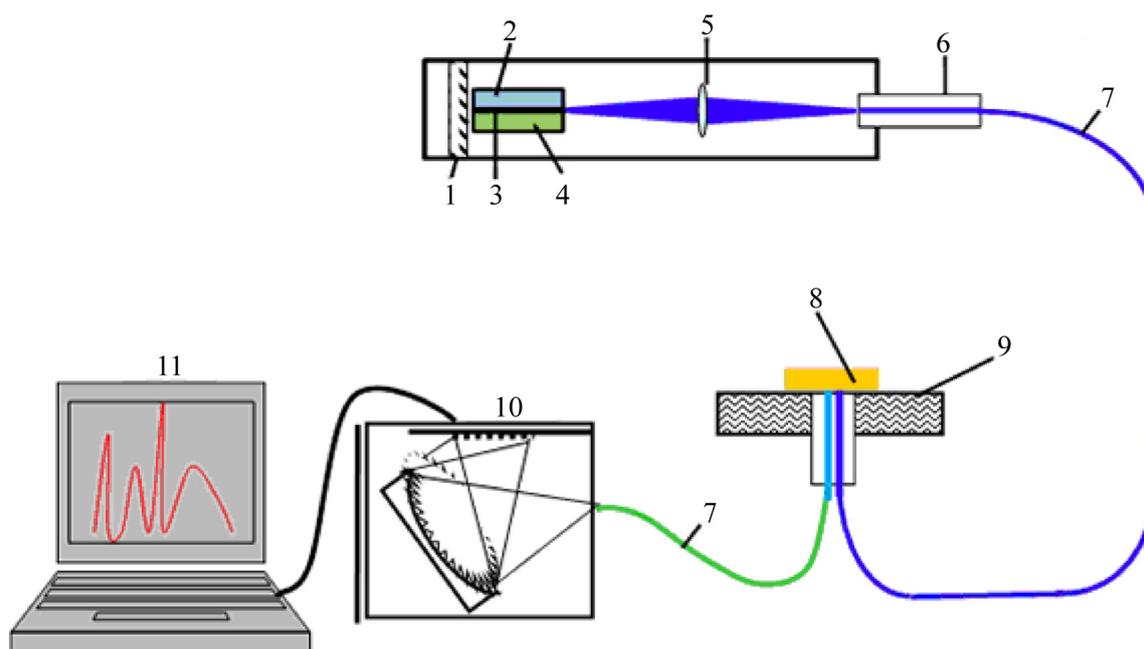


Рис. 1: Принципиальная схема экспериментальной установки для регистрации “на отражение” спектров фотолюминесценции ионов тербия; 1 – зеркало; 2–4 – светодиод (3 – p-n переход); 5 – фокусирующая линза; 6 – фиксатор световода; 7 – оптоволокно; 8 – образец; 9 – держатель; 10 – миниспектрометр; 11 – компьютер.

Методика и результаты эксперимента. В эксперименте исследовался спектр люминесцентного излучения гексагидрата нитрата тербия при возбуждении ультрафиолетовым светодиодом по схеме “на отражение” (см. рис. 1). В качестве источников возбуждающего излучения использовался светодиод (2–4) с длиной волны $\lambda = 385$ нм. С помощью фокусирующей линзы (5) возбуждающее излучение попадало на фиксатор световода (6). Далее возбуждающее излучение по оптоволокну (7) подводилось к образцу (8), расположенному на держателе (9). Люминесцентное излучение, возникающее в образце, с помощью оптоволокну (7) подводилось к миниспектрометру (10). Зарегистрированные спектры через интерфейс передавались в компьютер (11).

Спектр фотолюминесценции ионов тербия в гексагидрате нитрата тербия, полученный по схеме “на отражение”, представлен на рис. 2.

Из приведенных спектров видно, что при переходе ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ наблюдаются три максимума излучения с длинами волн 488, 491 и 494 нм. При этом диэлектрическая среда максимально прозрачна для проходящего излучения. Соответственно частоты ω_{l3} , ω_{l2} , ω_{l1} близки к частотам унитарных поляритонов.

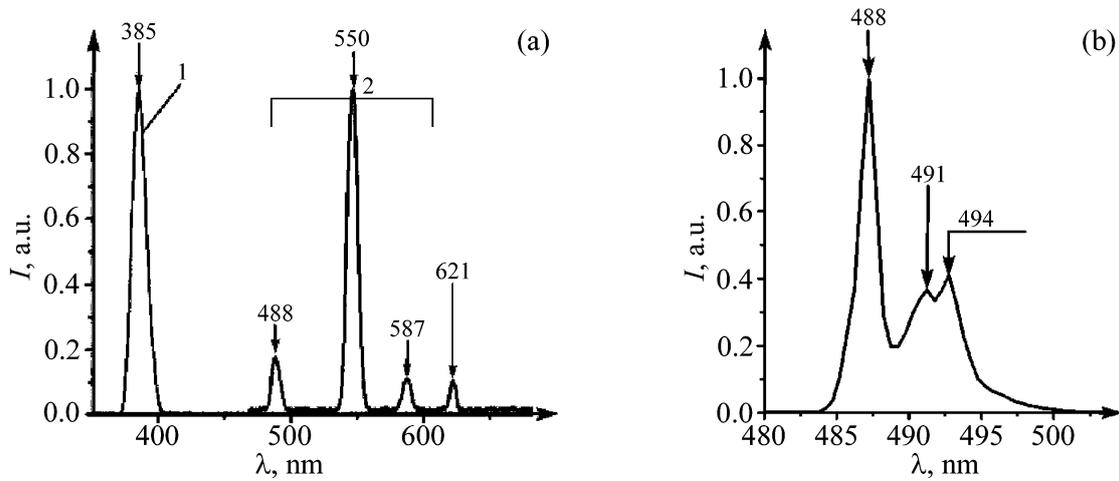


Рис. 2: Нормированный спектр фотолюминесценции гексагидрата нитрата тербия, полученный по схеме “на отражение” при возбуждении излучением светодиода с длиной волны $\lambda = 385$ нм при времени экспозиции 1 с; (а) общий вид спектра фотолюминесценции: 1 – спектр излучения светодиода, 2 – спектр излучения изучаемого вещества; (б) спектр фотолюминесценции в области резонансного перехода ${}^5D_4 - {}^7F_6$.

С учетом трех резонансных переходов формула (5) для нашего случая принимает вид:

$$\frac{c_0^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty \frac{(\omega_{l1}^2 - \omega^2)(\omega_{l2}^2 - \omega^2)(\omega_{l3}^2 - \omega^2)}{(\omega_{o1}^2 - \omega^2)(\omega_{o2}^2 - \omega^2)(\omega_{o3}^2 - \omega^2)}. \quad (7)$$

Численные значения частот ω_{oi} резонансных переходов [7] и частот ω_{li} продольных мод экситонов, соответствующих электронным осцилляциям ионов Tb^{3+} , приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Численные значения частот ω_{oi} резонансных переходов и частот ω_{li} продольных мод экситонов, соответствующих электронным осцилляциям ионов Tb^{3+}

$\omega_{l3} \cdot 10^{15}$, rad/s	3.86262	λ_{l3} , nm	488.0000
$\omega_{o3} \cdot 10^{15}$, rad/s	3.83904	λ_{o3} , nm	490.9975
$\omega_{l2} \cdot 10^{15}$, rad/s	3.83902	λ_{l2} , nm	491.0000
$\omega_{o2} \cdot 10^{15}$, rad/s	3.81573	λ_{o2} , nm	493.9975
$\omega_{l1} \cdot 10^{15}$, rad/s	3.81570	λ_{l1} , nm	494.0000
$\omega_{o1} \cdot 10^{15}$, rad/s	3.79281	λ_{o1} , nm	496.9820

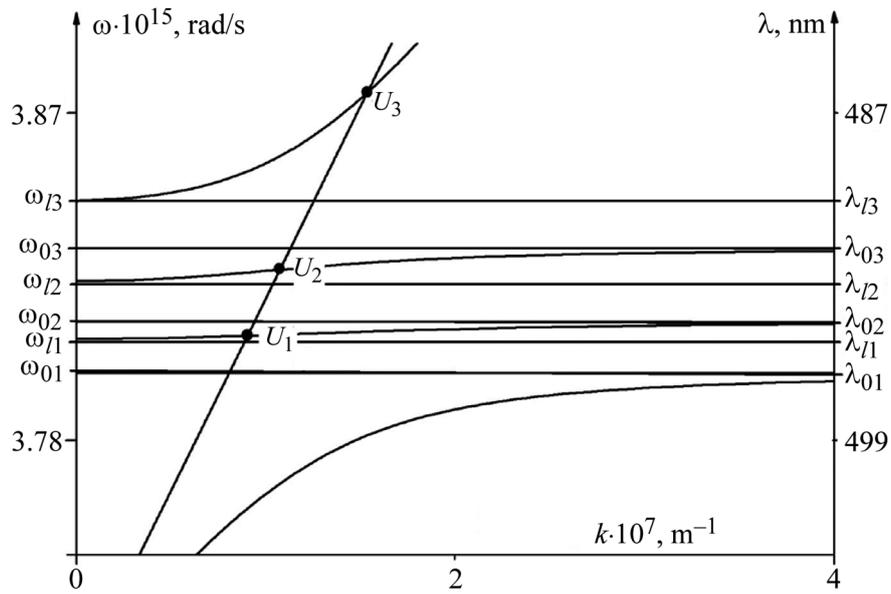


Рис. 3: Закон дисперсии экситонных поляритонных волн в гидрате нитрата тербия на переходе ${}^5D_4 - {}^7F_6$.

Решение уравнения (7) задает несколько поляритонных ветвей, иллюстрируемых рис. 3.

Рис. 4 иллюстрирует зависимость групповой скорости $V = \frac{d\omega}{dk}$ поляритонных волн от частоты ω , рассчитанный по формуле (5).

Численные значения параметров унитарных поляритонов в особых точках дисперсионных кривых, при которых значение показателя преломления $n = 1$, представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Численные значения параметров унитарных поляритонов

	Циклическая частота $\omega_u \cdot 10^{15}, \text{ rad/s}$	Групповая скорость $V_u, \text{ m/s}$	Эффективная масса $M_u, \text{ kg}$
U_1	3.81571	451.3	$1.02 \cdot 10^{-29}$
U_2	3.839037	670.9	$2.36 \cdot 10^{-30}$
U_3	3.951877	$1.43 \cdot 10^7$	$2.62 \cdot 10^{-35}$

Как следует из табл. 2, эффективная масса унитарных поляритонов может быть существенно меньше массы электрона. Групповая скорость электромагнитной волны в области унитарных поляритонов может быть на 5 порядков меньше скорости света в

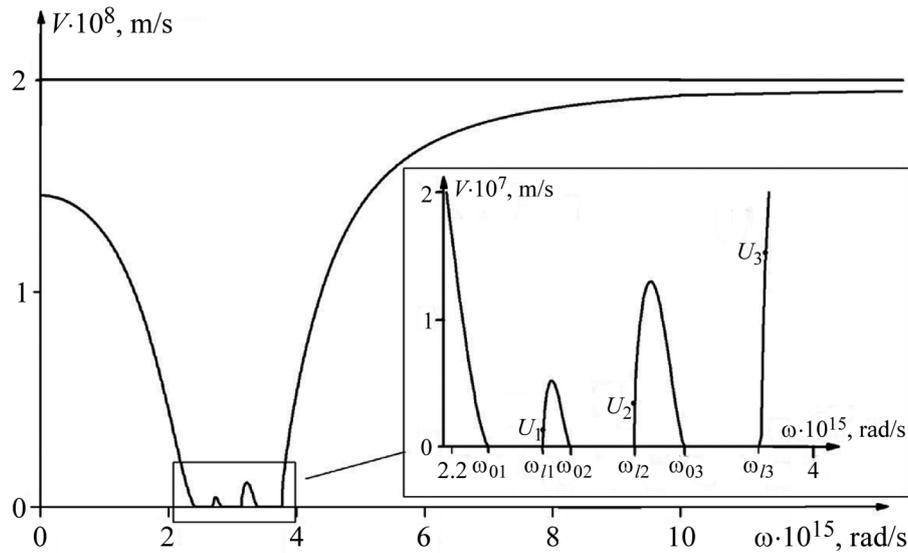


Рис. 4: Закон дисперсии скорости электромагнитных волн в кристаллах, легированных ионами Tb^{3+} . Точки U_1 , U_2 , U_3 соответствуют унитарным поляритонам на дисперсионных кривых (см. рис. 3.) Прямая на скорости $2 \cdot 10^8$ м/с соответствует скорости фотонов в данной диэлектрической среде $V = \frac{c}{n}$ с показателем преломления 1.5. Эта прямая является асимптотой для второй поляритонной ветви скорости.

вакууме. Таким образом, при возбуждении в области унитарных поляритонов наиболее эффективно может быть осуществлена инверсная заселенность, необходимая для лазерной генерации. Отметим также, что в условиях очень малой скорости поляритонов резко возрастает вероятность двухфотонного поглощения в диэлектрике [14]. При этом возможно образование связанных состояний пар фотонов [15–19].

Заключение. Таким образом, в данной работе на основе результатов эксперимента были рассчитаны дисперсионные кривые экситонных поляритонов ионов тербия в гексагидрате нитрата тербия. Вычислены значения частот унитарных поляритонов, для которых коэффициент преломления равен единице. Показано, что групповые скорости электромагнитных волн, соответствующие унитарным поляритонам, оказываются существенно меньшими скорости света. Аномально низкие значения групповых скоростей поляритонных волн в области унитарных поляритонов обеспечивают резкое возрастание вероятности различных процессов взаимодействия излучения с веществом: фотолюминесценции, комбинационного рассеяния, двухфотонного поглощения света и других. При этом оказывается возможна лазерная генерация на переходе ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ при накачке излучением с длиной волны, совпадающей с уровнем энергии 5D_4 . Кроме того,

при этом открывается возможность для формирования связанных состояний фотонов в диэлектрической среде [15–19].

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 18-02-00181-а).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. С. Горелик, Г. Г. Митин, М. М. Сущинский, *ЖЭТФ* **69**, 823 (1975).
- [2] Г. Г. Митин, В. С. Горелик, Л. А. Кулевский и др., *ЖЭТФ* **68**, 1757 (1975).
- [3] V. S. Gorelik, M. G. Burdanova, *Laser Phys.* **24**(12), 125001 (2014).
- [4] Ю. А. Вошинский, В. С. Горелик, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **37**(12), 20 (2010).
- [5] S. N. Ivicheva, Yu. F. Kargin, N. A. Aladiev, et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **68**(3), 429 (2013).
- [6] В. С. Горелик, С. Н. Ивичева, Л. С. Лепнев и др., *Неорганические материалы* **51**(6), 583 (2015).
- [7] В. С. Горелик, С. Н. Ивичева, Л. С. Лепнев, А. О. Литвинова, *Неорганические материалы* **52**(8), 891 (2016).
- [8] В. С. Горелик, Л. С. Лепнев, А. О. Литвинова, *Неорганические материалы* **53**(8), 861 (2017).
- [9] P. W. Metz, D. T. Marzahl, G. Huber, C. Kränkel, *Optics Express* **25**(5), 5716 (2017).
- [10] A. J. Silversmith, D. M. Boye, K. S. Brewer, *Journal of Luminescence* **121**, 14 (2006).
- [11] В. С. Горелик, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **42**(2), 40 (2015).
- [12] M. Born, Kun Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford, Clarendon press, 1962).
- [13] V. S. Gorelik and M. G. Burdanova, *Laser Phys.* **26**(3), 035001 (2016).
- [14] В. И. Бредихин, М. Д. Галанин, В. Н. Генкин, *Успехи физических наук* **110**(4), 3 (1973).
- [15] V. S. Gorelik, *Acta Phys. Hung. A* **26**(1), 37 (2006).
- [16] V. S. Gorelik, *Journal of Russian Laser Research* **27**(5), 400 (2006).
- [17] V. S. Gorelik, *Laser Phys.* **18**(12), 1479 (2008).
- [18] В. С. Горелик, Г. Н. Измайлов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **38**(6), 39 (2011).
- [19] O. Firstenberg, T. Peyronel, Q. Y. Liang, et al., *Nature* **502**(7469), 71 (2013).

Поступила в редакцию 20 ноября 2017 г.