

УДК 535.338.32

## **Фотолюминесценция и дисперсия поляритонов в гидрате нитрата эрбия**

*Бурданова М.Г., студент*

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,  
кафедра "Физика"*

*Научный руководитель: Горелик В.С., д.ф.-м.н., профессор*

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана  
[bauman@bmstu.ru](mailto:bauman@bmstu.ru)*

### **Введение**

В материальной среде в результате взаимодействия электромагнитной волны с осцилляциями заряженных частиц возникает волна, получившая название поляритонной волны. Квазичастицы, соответствующие поляритонным волнам, получили название поляритонов[1].

Материальные среды взаимодействуют с электромагнитными волнами (фотонами) посредством поперечных высокочастотных колебаний. Наиболее эффективно это взаимодействие проявляется при совпадении частот и волновых векторов электромагнитного поля и фононных волн вещества, то есть в случае резонанса. В этой области и образуются гибридные (поляритонные) волны, обладающие характерным законом дисперсии.

Дисперсия поляритонов в рамках классической теории в случае изолированного резонанса впервые была получена в 1950 году в работах К.Б.Толпыго и Хуан Куня[2,3], Дж. Хопфилда и У. Фано при квантовом подходе [1,4]. Термин «поляритон» был впервые введен Дж. Хопфилдом для квантов волн поляризации. Однако, только спустя пятнадцать лет было экспериментально доказано существование поляритонов.

Исследование характеристик поляритонных кривых в материальных средах при различных частотах  $\omega$  представляет, как теоретический, так и прикладной интерес. При решении данной задачи могут быть определены такие параметры как изменения показателя преломления, скорости распространения электромагнитной волны в среде, спектральной плотности световой энергии и т.д.

Исследование ионов эрбия  $\text{Er}^{3+}$  в однородных средах обусловлено необходимостью повышения эффективности генерации в лазерах, активными элементами которых являются среды, содержащие ионы эрбия. Ранее основное внимание уделялось изучению инфракрасного диапазона длин волн излучения, так как именно в этой области производится основная генерация лазерного излучения.

В данной работе ставилась задача построения поляритонных кривых на основе полученных спектров фотолюминесценции (ФЛ) гидрата нитрата эрбия в широкой области спектра. В частности, исследовались характеристики унитарных поляритонов, показатель преломления которых равен единице.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран нитрат эрбия. Для исследования были приготовлены водные растворы, гидраты нитратов эрбия. При этом, содержание солей эрбия в растворе составляло 1 %. Стоит отметить, что подобно всем нитратам редкоземельных элементов, данное вещество хорошо растворяется в воде, даже при комнатной температуре.

Исследование оптических свойств гидрата нитрата эрбия проводилось на установке блок - схема которой показана на рисунке 1. В качестве источников первичного излучения использовались светодиоды с длинами волн  $\lambda = 368, 386, 410, 463, 522, 593, 641$  нм. Полученное первичное возбуждение подводилось к входному каналу световода, присоединенного к кювете с образцом (6). Отражённое излучение подавалось по оптоволокну на спектрометр (4). Прошедшее излучение по оптоволокну подавалось на спектрометр (3).

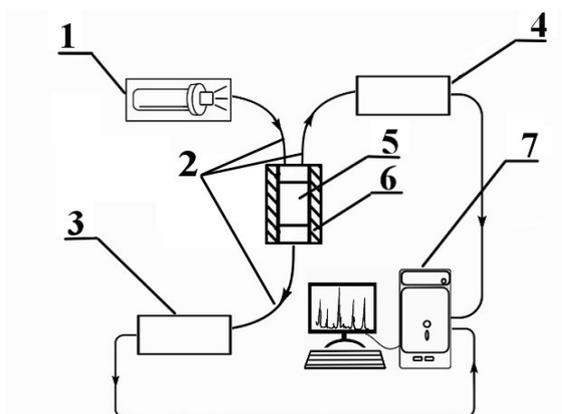


Рис. 1. Принципиальная схема установки для регистрации спектров пропускания: 1 - светодиод; 2 – световоды и оптоволокно; 3,4 – спектрометры; 5 – образец; 6 – кювета, 7 – компьютер

Полученные по описанной методике нормированные спектры отражения представлены на рисунках 2. На всех спектрограммах представлены экспериментальные кривые отражения, а также линии, соответствующие длинам волн первичного излучения.

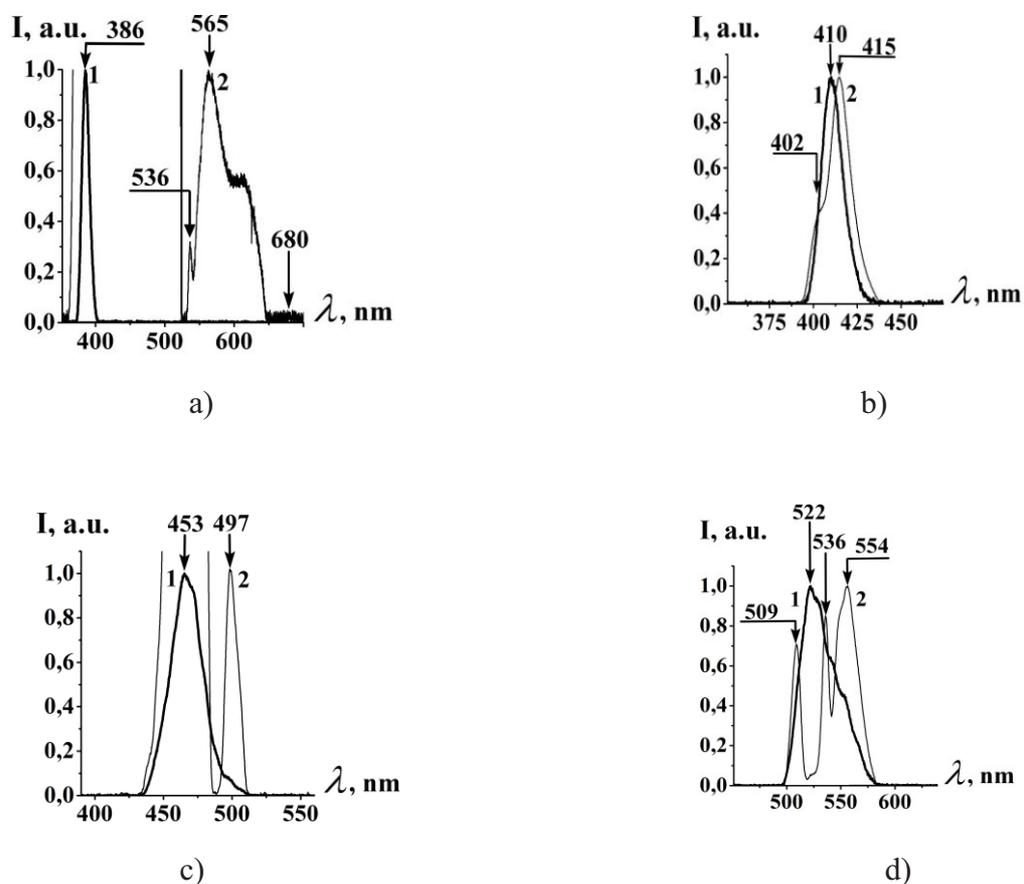


Рис. 2. Нормированные спектры ФЛ гидрата нитрата эрбия, полученные при возбуждении излучением светодиода с длиной волны: а) 386 нм, б) 410 нм, с) 453 нм, д) 527 нм

На основе полученных экспериментальных данных, определены энергетические переходы, соответствующие линиям фотолюминесценции ионов эрбия. Энергетическая структура уровней полностью определяется 4f-оболочкой и не зависит от материала окружающих их диэлектрических матриц. В отсутствие внешнего воздействия ионы эрбия, входящие в структуру, находятся в основном состоянии  $^4I_{15/2}$ . После возбуждения реализуются переходы между отдельными слоями f уровня, которые могут быть либо безызлучательными или люминесцентными.

Впервые энергетическая структура свободных ионов эрбия была определена Веберном (1960) и чуть позднее Карлсоном и Кросвайтом (1960). [5,6]. В этих работах пока-

зано, что теоретические данные согласуются с экспериментом вплоть до энергии 25 000 см<sup>-1</sup>. Путем сопоставления ранее полученных теоретических расчетов, были идентифицированы пять резонансных переходов (Табл.1).

Таблица 1

Теоретические и экспериментальные данные (Т=300 К) по энергиям и длинам волн оптических переходов иона Er<sup>3+</sup>

Энергетический уровень	Свободный ион [5,6]		Гидрат нитрата эрбия	
	Er <sup>3+</sup>		Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O	
	E, см <sup>-1</sup>	λ, нм	E, см <sup>-1</sup>	λ, нм
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	0	∞	0	∞
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	6485	1542	6464	1548
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10123	988	10123	988
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	15182	659	15348	652
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	18299	547	18532	540
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	19010	526	19062	525
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	20494	488	20634	485
<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	24475	408	24649	406

В работе [7,8] были приведены спектры ФЛ Er<sup>3+</sup>, соответствующие излучательным переходам с уровней <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, на основной уровень <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>. При температуре Т=300 К наблюдалось интенсивное излучение длине волны 988 нм (переход <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>), 1548 нм (переход <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>).

### Теоретическая часть

В основе теоретической модели распространения электромагнитных волн в однородной изотропной среде лежит система уравнений Максвелла:



$$\vec{F}_0 = mV_0(\omega_0^2 - \omega^2) \vec{L}_0. \quad (8)$$

Уравнение движения для вектора поляризации представляется в виде:

$$\vec{F} = \omega_0^2 \vec{L} + mV_0 \vec{L}, \quad \vec{L} = \frac{\vec{F}_0}{V_0(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (9)$$

Вводя плазменную частоту  $\omega_p$ , от уравнения (9) приходим к соотношению;

$$\vec{F} = \omega_0^2 \vec{L} + \omega_p^2 \vec{L} = \frac{\omega_i^2}{mV_0} \vec{L}. \quad (10)$$

Переходя к индукции электрического поля, получаем уравнение:

$$\vec{L}_0 = \epsilon_0 \vec{L} + \vec{L} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{L}, \quad \vec{L}_0 = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{L}_0. \quad (11)$$

Таким образом, диэлектрическая функция может быть представлена в виде:

$$\begin{cases} \epsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2 F}{mV_0(\omega_0^2 - \omega^2)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{\omega_i^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2}; \\ \omega_i^2 = \omega_0^2 + \omega_p^2; \\ \omega_p^2 = \frac{e^2 F}{mV_0}. \end{cases} \quad (12)$$

Учёт электронного осциллятора в элементарном объёме  $V_0$  приводит к факторизации диэлектрической функции в виде:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_i^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2}; \quad \epsilon_\infty = n_\infty^2. \quad (13)$$

Соответственно закон дисперсии для поляритонов в рассматриваемой диэлектрической среде с учётом электронного осциллятора принимает вид:

$$\omega^2 = \frac{c_0^2 k^2}{\epsilon(\omega)\mu(\omega)} = \frac{c_0^2 k^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{\epsilon_\infty (\omega_i^2 - \omega^2)} = \frac{c^2 k^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_i^2 - \omega^2)}; \quad c^2 = \frac{c_0^2}{\epsilon_\infty}. \quad (14)$$

При учёте нескольких типов полярных колебаний приходим к более сложной формуле для диэлектрической функции:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^{j=n} \frac{q_j N}{m_j \epsilon_0 (\omega_{0j}^2 - \omega^2)}. \quad (15)$$

Здесь аддитивным образом учтены  $n$  типов осцилляций заряженных центров и вклад высокочастотных электронных осцилляций однородной матрицы ( $\epsilon_\infty$ ). Из соотношения (15) получается известное соотношение Куросавы:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^{j=n} \frac{\omega_{lj}^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}. \quad (16)$$

Таким образом, закон дисперсии для поляритонов в общем случае приобретает вид:

$$\omega^2 = \frac{c_0^2 k^2}{\varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^{j=n} \frac{\omega_{lj}^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}}. \quad (17)$$

Электромагнитные волны соответствующие унитарным поляритонам, характеризуются показателем преломления  $n$  равным, по абсолютной величине, единице. В этом случае, достигается полная прозрачность вещества для электромагнитных волн. Таким образом, выполняется соотношение:

$$n^2 = \varepsilon\mu = \frac{c_0^2 k^2}{\omega^2} = 1 \quad (18)$$

В точках, соответствующих унитарным поляритонам будут выполняться соотношения, полученные из формул (16) и (18):

$$\frac{c_0^2 k^2}{\omega^2} = \frac{\varepsilon_{\infty} c_0^2 k^2 \prod_{j=1}^{j=n} \frac{\omega_{lj}^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}}{c_0^2 k^2} = \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^{j=n} \frac{\omega_{lj}^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2} = 1 \quad (19)$$

Групповая скорость поляритонов определяется соотношением:

$$V(\omega) = \frac{d\omega}{dk} = \left( \frac{dk}{d\omega} \right)^{-1} \quad (20)$$

Эффективные массы поляритонов равны:

$$m(\omega) = \left( \frac{d^2 E}{dp^2} \right)^{-1} = \hbar \left( \frac{d^2 \omega}{dk^2} \right)^{-1} = \hbar \left( \frac{d^2 \omega}{dk^2} \right)^{-1} \quad (21)$$

### Численный расчет

Рассмотрим дисперсию поляритонов в гидрате нитрата эрбия в двух диапазонах длин волн: ближней инфракрасной и видимой области. Фотолуминесценция в инфракрасной области при комнатной температуре наблюдалась на двух резонансных частотах. Вклад каждой из них в формуле (16) приводит к следующему выражению:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{(\omega_{l1}^2 - \omega^2)(\omega_{l2}^2 - \omega^2)}{(\omega_{o1}^2 - \omega^2)(\omega_{o2}^2 - \omega^2)} \quad (22)$$

В видимой области наблюдались пять резонансных переходов. В этом случае, формула расчета диэлектрической проницаемости имеет вид:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^{j=5} \frac{\omega_{lj}^2 - \omega^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2}. \quad (23)$$

При этом, константа  $\varepsilon_{\infty} = n^2$  характеризует показатель преломления на частотах далеких от резонанса. Для дистиллированной воды показатель преломления равен  $n_e = 1,33$ .

Экспериментально доказано, что отношение продольных и поперечных частот имеет один порядок величины. В работе [9] показано, что лучше всего согласуется с экспериментом соотношение:  $\omega_{LO} \approx (1,1 \div 1,2)\omega_{TO}$  для высоких частот и  $\omega_{LO} \approx (1,01 \div 1,02)\omega_{TO}$  для низких. Такого рода соотношение присутствует и в рассматриваемой среде.

Рассчитанные по формуле (22) дисперсионные зависимости для гидрата нитрата эрбия представлены на рисунке 3. Численные значения параметров фотонов в особых точках дисперсионных кривых, при которых значение показателя преломления  $n=1$ , представлены в таблице 2.

Рассчитанные по формуле (23) дисперсионные зависимости для гидрата нитрата эрбия представлены на рисунках 4. Численные значения параметров фотонов в особых точках дисперсионных кривых в видимом диапазоне длин волн, при которых значение показателя преломления  $n=1$ , представлены в таблице 3.

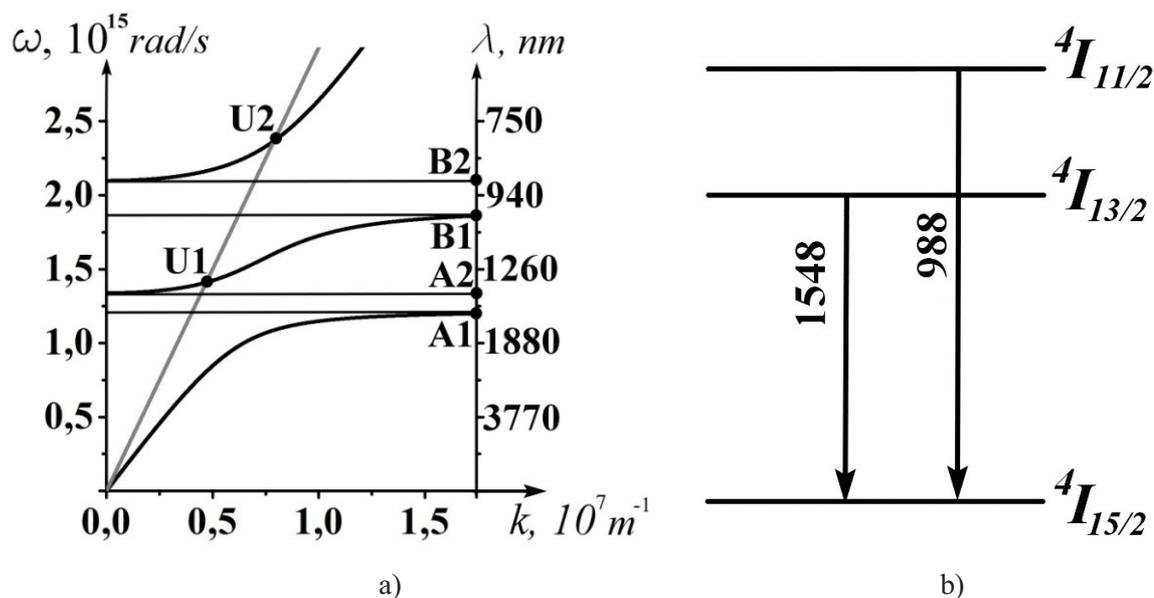


Рис. 3. а) закон дисперсии поляритонных волн в гидрате нитрата эрбия в ИК диапазоне длин волн. Соответствующие длины волн: А1 – 1548 нм., А2 – 1407 нм., В1 – 988 нм., В2 – 897 нм., U1 – 1327 нм., U2 – 792 нм.; б) соответствующие энергетические переходы

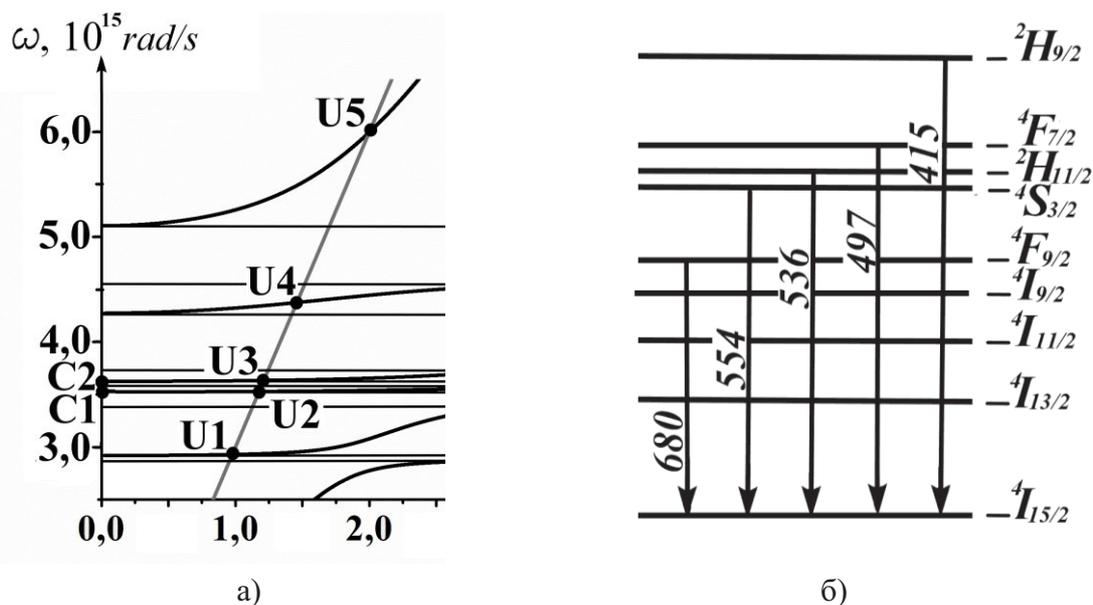


Рис. 4. Схема энергетических переходов в гидрате нитрата эрбия; а) закон дисперсии поляритонных волн в видимом диапазоне длин волн; соответствующие длины волн: А1 – 652 нм., А2 – 645 нм., В1 – 540 нм., В2 – 534 нм., С1 – 525 нм., С2 – 520 нм., D1 – 485 нм., D2 – 441 нм., E1 – 406 нм., E2 – 369 нм., U1 – 643 нм., U2 – 535 нм., U3 – 519 нм., U4 – 431 нм., U5 – 315 нм; б) соответствующие энергетические переходы

Таблица 2

Параметры фотонов в особых точках дисперсионных кривых в ИК диапазоне длин волн

Точки	$\omega, 10^{15}$ рад	$\lambda$ , нм	$\nu, 10^{18} \text{ м}^{-1}$	$k, 10^7 \text{ м}^{-1}$	n	R	$v, 10^8 \text{ м/с}$	$m, 10^{-36} \text{ кг}$
U1	1,41	1337	0,75	0,47	1,0	0,0	0,42	6,28
U2	2,36	799	1,25	0,78	1,0	0,0	1,03	3,73
A1	1,21	1548	0,64	-	$\infty$	1,0	0,0	-
A2	1,34	1407	0,71	-	$-\infty$	1,0	0,0	-
B1	1,90	988	1,01	-	$\infty$	1,0	0,0	-
B2	2,10	897	1,11	-	$-\infty$	1,0	0,0	-

Таблица 3

Параметры фотонов в особых точках дисперсионных кривых в видимом диапазоне длин волн

Точки	$\omega, 10^{15}$ рад/с	$\lambda$ , нм	$\nu, 10^6 \text{ м}^{-1}$	$k, 10^7 \text{ м}^{-1}$	N	R	$v, 10^8 \text{ м/с}$	$m, 10^{-36} \text{ кг}$
U1	2,93	643	1,56	0,977	1,0	0,0	0,29	155
U2	3,52	535	1,87	1,171	1,0	0,0	0,62	4384
U3	3,63	519	1,92	1,211	1,0	0,0	0,01	709
U4	4,37	431	2,32	1,458	1,0	0,0	0,13	288
U5	5,99	315	3,18	1,994	1,0	0,0	1,21	11
A1	2,89	652	1,53	-	$\infty$	1,0	0,0	-
A2	2,91	645	1,55	-	$-\infty$	1,0	0,0	-
B1	3,49	540	1,85	-	$\infty$	1,0	0,0	-
B2	3,52	534	1,87	-	$-\infty$	1,0	0,0	-
C1	3,59	525	1,91	-	$\infty$	1,0	0,0	-
C2	3,62	520	1,92	-	$-\infty$	1,0	0,0	-
D1	3,88	485	2,06	-	$\infty$	1,0	0,0	-
D2	4,27	441	2,27	-	$-\infty$	1,0	0,0	-
E1	4,64	406	2,46	-	$\infty$	1,0	0,0	-
E2	5,11	369	2,71	-	$-\infty$	1,0	0,0	-

Рассчитанные параметры можно использовать для более эффективной генерации излучения в лазере на основе гидрата нитрата эрбия. Внешняя оболочка световодов лазера подобного типа должны быть изготовлена из материала показатель преломления, которого должен быть ниже жидкой среды.

Показатель преломления воды 1.33. Стоит отметить, что до 1980 годов не было найдено веществ с показателем преломления ниже чем у воды. Эту проблему решила компания ДюПонт, представив фторполимер (тефлон), с пониженным показателем преломления. Тефлон AF серии имеет показатель преломления от 1.29 до 1.31 для длин волн от 200 до 2000 нм [10].

В дополнении к низкому показателю преломления тефлон имеет и другие полезные свойства, к числу которых относятся гибкость и гидрофобность. В ряде случаев тефлон имеет более высокий уровень оптических потерь, чем традиционные волноводы, однако, простота и дешевизна изготовления данного материала делает его перспективным аналогом кварцевым волноводам.

На рисунке 5. представлена принципиальная схема лазера на основе гидрата нитрата эрбия. Капиллярный световод 5 в данной схеме может быть изготовлен из тефлонового кембрика марки AF, с длиной волны от 1.5 до 200 см, и диаметром 0.1-1 мм. Его можно покрыть непрозрачной оболочкой или поместить в непрозрачный контейнер с целью предотвращения попадания внешнего света.

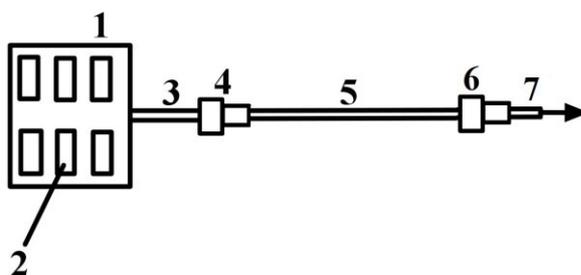


Рис. 5. Принципиальная схема лазера, на основе гидрата нитрата эрбия: 1 – источник первичного излучения, 2 – диод накачки, 3 – оптический световод, 4 – входная муфта, 5 – капиллярный световод, заполненный гидратом нитрата эрбия, 6 – выходная муфта, 7 – оптический световод

Оптический световоды 3 и 7 необходимы для фокусировки и направления света. Соединение этих световодов с капиллярным световодом осуществляется с помощью муфт 4 и 6. Такая схема обладает следующими преимуществами: отсутствие других фокусирующие

элементы кроме световодов, высокое качество соединения, снижение затрат на производство. Данная схема является схемой с торцевой накачкой. Однако, использование галогеновой лампы позволяет осуществлять боковую накачку.

Стоит отметить, что для такого лазера в условиях при которых реализуются унитарные поляритоны, спектральная плотность световой энергии возрастает. В частности, при групповой групповая скорость унитарных поляритонов равной  $10^6$  м/с спектральная плотность световой энергии внутри световода должна увеличиваться на два порядка, по сравнению со стандартным световодом.

### **Заключение**

В представленной работе были получены спектры фотолюминесценции гидрата нитрата эрбия в видимой и инфракрасной области спектра. Было проведено сопоставление ранее полученных теоретических значений энергий уровней свободных ионов эрбия и значений энергий, полученных в эксперименте. На основе анализа идентифицированы пять резонансных переходов, соответствующих фотолюминесценции ионов эрбия в гидрате нитрата эрбия.

Рассчитаны законы дисперсии поляритонных волн в гидрате нитрате эрбия. Построены дисперсионные кривые, установлено положение точек, соответствующих унитарным поляритонам, для которых показатель преломления равен единице. Для унитарных поляритонов вычислены групповые скорости и соответствующие эффективные массы.

В работе предложена принципиальная схема лазера на основе капиллярного световода, наполненного гидратом нитрата эрбия. Показана возможность создания капиллярного лазера с резонансными переходами в инфракрасном, видимом спектральных диапазонах с длинами волн: 1548, 988, 652, 540, 525, 485, 406 нм. Также установлены условия для оптимизации накачки рабочих уровней генераций лазера, создаваемого на основе гидрата нитрата эрбия.

### **Список литературы**

1. Henry C. H., Hopfield J. J. Raman Scattering by Polaritons // *Phys. Rev. Lett.*, 1965, Vol. 15(25), P. 964–966.
2. Толпыго К.Б. Физические свойства решетки типа каменной соли, построенной из деформируемых ионов // *Журнал экспериментальной и технической физики*. 1950. Т. 20, вып. 6. С. 497-509.

3. Huang K. On the interaction between the radiation field and ionic crystals // Proc. Roy.Soc. 1951. V. A 208. P. 352-365.
4. Fano U. Atomic theory of electromagnetic interaction in dense materials // Phys. Rev. 1956. V.103. No. 5. P.1202-1218.
5. Carlson E. H. and Crosswhite H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths // Johns Hopkins University Spectroscopy Rep.19. 1960. P. 156-169.
6. Wybourne B. G.Spectroscopic Properties of Rare Earths // J. Chem. Phys. Vol. 32. 1960. P. 639-645.
7. Dieke G.H. Spetra and Energy levels of Rare Earth Ions in Crystal // Int. Pub.: A division of Joun Wiley & Sons, New York. 1968. P. 401-403.
8. Weber M. J. Handbook of Laser Wavelengths. // Boca Raton: CRC Press LLC, 1999. 177 p.
9. Горелик В.С., Филатов В.В. Оптические свойства фотонных кристаллов, заполненных редкоземельными элементами // Вестник МГТУ им Н.Э. Баумана. Серия «Естественные науки» Т.5. 2012. С. 104-111.
10. DuPont Fluoroproducts. Teflon AF Amourphous Fluoropolymers: pat 16577-1. Wilmington. 1989. Bul. № 19880-0711. 3 p.