

ПРИЧИНЫ СВЕРХПОГЛОЩЕНИЯ В ЛЮТЕЦИЙ АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕ, АКТИВИРОВАННОМ ИОНАМИ ТУЛИЯ

Корниенко А.А.¹, проф., Фомичева Л.А.², доц., Дунина Е.Б.¹, доц.

¹Витебский государственный технологический университет,
г. Витебск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь

Реферат. Для устранения противоречия между наблюдаемой интенсивностью полосы поглощения ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ иона тулия в монокристалле $Lu_3Al_5O_{12}$ и измеренным временем жизни уровня 3F_4 выдвинута гипотеза о дополнительном или сверх поглощении, вызванном двухфотонными процессами. Установлено, что мультиплеты 3H_6 , 3F_4 , 3H_4 образуют трехуровневую систему приблизительно с эквидистантным расположением, для которой может реализоваться резонансное двухфотонное поглощение. Анализ экспериментальных данных показал, если предполагаемые двухфотонные процессы исключить, то радиационное время жизни уровня 3F_4 хорошо согласуется с экспериментальным значением и противоречие между данными по поглощению и излучению устраняется. Возможность реализации предполагаемых двухфотонных процессов подтверждена теоретическими расчетами.

Ключевые слова: ион тулия, $Lu_3Al_5O_{12}$, аномально сильное поглощение.

Интенсивность излучения на некоторой длине волны взаимосвязана с интенсивностью поглощения на этой же длине волны. При определенных условиях, нет промежуточных уровней между возбужденным уровнем и основным, или коэффициент ветвления люминесценции с возбужденного уровня на основной значительно больше коэффициентов ветвления на промежуточные уровни, эта взаимосвязь будет однозначной – чем больше интенсивность поглощения, тем больше интенсивность излучения и меньше время жизни возбужденного уровня. У иона тулия первый возбужденный уровень 3F_4 , средняя энергия 5831 см^{-1} . Для перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ измерена интенсивность поглощения, она характеризуется силой осциллятора $f_{\text{эпр}} = 1.45 \times 10^{-6}$ и измерено время жизни $\tau_{\text{эпр}}({}^3F_4) \approx 10000$ мкс. Эти экспериментальные данные противоречат друг другу. Противоречие состоит в том, что согласно измеренной силе осциллятора абсорбционного перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$, излучательное время жизни должно быть $\tau_{\text{рад}}({}^3F_4) = 6650$ мкс, что в 1.5 раза меньше наблюдаемого или флюоросцентного времени. Так как из-за различных процессов в реальном кристалле (столкновения, перенос энергии, тепловое движение) флюоросцентное время всегда меньше или, в крайнем случае, равно излучательному, то выявленное противоречие требует принципиально нового объяснения. Для объяснения этого противоречия в данной работе сделано предположение, что на длине волны перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ есть дополнительное или сверх поглощение. У иона тулия основной мультиплет 3H_6 и

мультиплеты 3F_4 (энергия 5831 см^{-1}), 3H_4 (энергия 12699 см^{-1}) образуют трехуровневую систему приблизительно с эквидистантным расположением с энергетическим зазором около 6600 см^{-1} . Чтобы убедиться в этом, проанализируем данные таблиц 1 и 2, в которых представлено разложение полос поглощения, соответствующих переходам ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ и ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$.

Энергии фотонов, соответствующих пикам № 1(6167.5) и № 2(6127.8) из таблицы 1 в два раза меньше энергии, соответствующей пикам № 6(12541) и № 7(12440) из таблицы 2, или уровень 3F_4 расположен практически посередине между основным уровнем 3H_6 и возбужденным уровнем 3H_4 . Это означает, что фотоны с энергией 6167.5 и 6127.8 могут поглощаться как в абсорбционном переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$, так и в абсорбционном переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ с возбужденного уровня 3H_4 . Такие фотоны будут приводить к эффекту дополнительного или сверх поглощения на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$. Рассмотренный процесс дополнительного поглощения по своей сути является резонансным двухфотонным поглощением.

Таблица 1 – Разложение коэффициента поглощения полосы ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ на лорентцевые пики

№/пп	Коэффициент поглощения пика, Γ_i (см^{-1})	Центр пика, нм	Энергия центра пика, см^{-1}
1	30.743	1621.4	6167.5
2	36.654	1631.9	6127.8
4	57.572	1680.9	5949.2
5	8.0334	1697.4	5891.4
6	20.358	1711.3	5843.5
7	8.1820	1730.7	5778.0
8	16.147	1758.9	5685.4
9	12.135	1749.0	5717.6
10	9.3434	1779.5	5619.6
11	7.4490	1805.8	5537.1

Таблица 2 – Разложение коэффициента поглощения полосы ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ на лорентцевые пики

№/пп	Коэффициент поглощения пика, Γ_i (см^{-1})	Центр пика, нм	Энергия центра пика, см^{-1}
1	10.882	765.71	13060
2	31.716	781.31	12799
3	2.8593	783.96	12756
4	5.9023	787.67	12696
5	0.46161	793.74	12599
6	3.5095	797.41	12541
7	4.1233	803.83	12440

Используя данные по коэффициентам поглощения из таблицы 1 и вычисленное радиационное время жизни, можно сделать грубую оценку радиационного времени жизни τ_{rad}^* уровня 3F_4 , если исключить предполагаемое двухфотонное поглощение (пики № 1 и № 2). Известно, что интегральный коэффициент поглощения обратно пропорционален радиационному времени жизни. Поэтому можно составить следующие пропорции:

$$\sum_{i=1}^{11} \Gamma_i \rightarrow \frac{1}{\tau_{rad}({}^3F_4)} \quad 206.62 \rightarrow \frac{1}{6650}$$

или

$$\sum_{i=3}^{11} \Gamma_i \rightarrow \frac{1}{\tau_{rad}^*} \quad 139.22 \rightarrow \frac{1}{\tau_{rad}^*}$$

Из последней пропорции получим следующую расчетную формулу:

$$\tau_{rad}^* = \frac{6650 \cdot 206.62}{139.22} = 9870 \text{ мкс.}$$

Полученное значение радиационного времени жизни хорошо согласуется с экспериментальным $\tau_{exp}({}^3F_4) \approx 10000$ мкс.

Подводя краткий итог выполненному анализу экспериментальных данных, можно сделать такие выводы: а) мультиплеты 3H_6 , 3F_4 , 3H_4 образуют трехуровневую систему приблизительно с эквидистантным расположением, для которой может реализоваться резонансное двухфотонное поглощение; б) двух фотонные процессы дают дополнительное или сверх поглощение на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ и, если предполагаемые двухфотонные процессы исключить, то радиационное время жизни уровня 3F_4 хорошо согласуется с экспериментальным значением.

С термином двухфотонное поглощение прочно ассоциируется мнение, что они имеют маленькую вероятность по сравнению с однофотонными. Однако это утверждение справедливо только для двухфотонных процессов в двухуровневой системе, протекающих через виртуальный промежуточный уровень. В трехуровневой системе с эквидистантным расположением ситуация коренным образом изменяется. Убедиться в этом можно, рассмотрев взаимодействие системы с электромагнитным излучением резонансной частоты. Для этого запишем уравнение для матрицы плотности ρ

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\hat{H}, \rho].$$

Матрица плотности и гамильтониан \hat{H} имеют размерность 3×3 . При учете переходов только между соседними уровнями, для элементов матрицы плотности получится следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11} &= -i \frac{Ed_{12}}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}), \\ \dot{\rho}_{22} &= i \frac{Ed_{12}}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) - i \frac{Ed_{23}}{\hbar} (\rho_{23} - \rho_{32}), \\ \dot{\rho}_{33} &= i \frac{Ed_{23}}{\hbar} (\rho_{23} - \rho_{32}), \\ \dot{\rho}_{12} &= i\omega_{12}\rho_{12} + i \frac{Ed_{12}}{\hbar} (\rho_{22} - \rho_{11}), \\ \dot{\rho}_{23} &= i\omega_{23}\rho_{23} + i \frac{Ed_{23}}{\hbar} (\rho_{33} - \rho_{22}). \end{aligned}$$

Здесь $\rho_{11}, \rho_{22}, \rho_{33}$ – заселенности соответственно уровней 3H_6 , 3F_4 , 3H_4 , E – напряженность электрического поля электромагнитной волны, d_{ik} – матричный элемент электрического дипольного момента, $\omega_{12} = \omega_{23}$ – резонансная частота перехода между соседними уровнями.

Получить точное решение для $\rho_{11}, \rho_{22}, \rho_{33}$ из системы уравнений затруднительно, поэтому было применено приближение вращающейся волны и предположение, что $\rho_{11}, \rho_{22}, \rho_{33}$ изменяются во времени значительно медленнее, чем ρ_{12}, ρ_{23} . Даже при таких допущениях решение получилось очень громоздким и мало пригодным для анализа двухфотонных

процессов. Лучшие результаты дает решение в виде разложения по степеням t и анализ численного решения. Из численного решения следует, что $\frac{\rho_{33}}{\rho_{22}} = 0.27$. Другими словами,

резонансное двухфотонное поглощение может усиливать поглощение на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ до 27 % процентов. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, противоречие между наблюдаемой интенсивностью поглощения на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ и временем жизни 3F_4 можно устранить при учете дополнительного или сверх поглощения, обусловленного резонансными двухфотонными процессами.