

мую область, где доступны средства чувствительной фотогерегистрации.

Представленные примеры не исчерпывают тему о роли и месте нелинейной оптики в современной науке и технике.

В период "лазерного бума", в 1960-е и 1970-е годы, ФИАН и ряд академических институтов расширялись, принимая выпускников московских вузов, которые совершенствовали лазерную технику и открывали новые нелинейно-оптические эффекты. Заметную долю среди исследователей составляли выпускники Московского физико-технического института (МФТИ). Здесь нельзя не вспомнить малоизвестную страницу деятельности С.И. Вавилова — его участие в создании МФТИ. Как Президент АН СССР он поддержал идею П.Л. Капицы и его единомышленников о создании в стране учебного заведения высокого уровня, предназначенного для подготовки физиков-исследователей. В связи с этим в 1946 г. С.И. Вавилов возглавил правление Высшей физико-технической школы СССР (впоследствии МФТИ). Для организации обучения оптическим специальностям туда был направлен соратник С.И. Вавилова Г.С. Ландсберг. В период лазерного бума сотни выпускников МФТИ пришли в ФИАН, Институт спектроскопии и другие исследовательские центры Академии наук и обеспечили мировой уровень лазерных достижений.

В заключение можно сказать, что разработка С.И. Вавиловым и его преемниками учения о люминесценции веществ способствовала успешному развертыванию лазерных исследований в нашей стране. Пионерские опыты С.И. Вавилова и В.Л. Левшина открыли окно в разнообразный мир нелинейных явлений в оптике. Благодаря применению лазерных источников света ученики и последователи С.И. Вавилова внесли весомый вклад в обнаружение и исследование новых нелинейно-оптических явлений. Традиции преданности науке, заложенные С.И. Вавиловым, его пример самоотверженной деятельности в невероятно трудных условиях до сих пор помогают сохранить высокий научный уровень исследований в нашей стране.

## Список литературы

1. Франк И М (Ред.) *Сергей Иванович Вавилов. Очерки и воспоминания* (М.: Наука, 1979)
2. Maiman T H *The Laser Odyssey* (Blaine, WA: Laser Press, 2000) [Майман Т *Лазерная одиссея* (М.: Печатные Традиции, 2010)]
3. Отчёт по теме "Фотон": применение квантовых систем для генерации, усиления и индикации оптического излучения (М.: ФИАН, 1961)
4. Wawilow S J, Lewschin W L "Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien" *Z. Phys.* **35** 920 (1926)
5. Вавилов С И *Микроструктура света. Исследования и очерки* (М.: Изд-во АН СССР, 1950) [Translated into German: Vavilov SI *Die Mikrostruktur des Lichtes. Untersuchungen und Grundgedanken* (Berlin: Akademie-Verlag, 1953)]
6. Vasil'eva M et al. "Amplitude and phase nonlinear response of bleachable dyes using picosecond excitation" *IEEE J. Quantum Electron.* **19** 724 (1983)
7. Вавилов С И "Замечания об эмпирической точности оптического принципа суперпозиции" *Журн. Русск. физ.-хим. о-ва. Ч. физ.* **60** 555 (1928); *Собрание сочинений* Т. 1 (М.: Изд-во АН СССР, 1954) с. 234
8. Леонтович А М, Чижикова З А "О создании первого лазера на рубине в Москве" *УФН* **181** 82 (2011) [Leontovich A M, Chizikova Z A "On the creation of the first ruby laser in Moscow" *Phys. Usp.* **54** 77 (2011)]
9. Чижикова З А (Авт.-сост.) *Михаил Дмитриевич Галанин* (К истории ФИАН. Сер. "Портреты", Вып. 3) (М.: ФИАН, 2004)
10. Леонтович А М, Можаровский А М, Трифонов Е Д "Когерентное усиление, отражение и индуцированное сверхизлучение в активированных средах" *УФН* **150** 453 (1986) [Leontovich A M, Mozharovskii A M, Trifonov E D "Coherent amplification, reflection, and induced superradiance in activated media" *Sov. Phys. Usp.* **29** 1058 (1986)]
11. Чижикова З А "Записки архивариуса". Из истории Отдела люминесценции", в сб. 1800-й семинар Отдела люминесценции (К истории ФИАН. Сер. "Знаменательные события", Вып. 1) (М.: ФИАН, 2003) с. 13

PACS numbers: 42.50.-p, 42.70.-a, 78.47.-p  
DOI: 10.3367/UFNr.0181.201112j.1334

## Люминесцентная нанофотоника, фторидная лазерная керамика и кристаллы

Т.Т. Басиев, И.Т. Басиева, М.Е. Дорошенко

Изучая отдельные научные публикации Сергея Ивановича Вавилова и его фундаментальный труд — книгу *Микроструктура света* [1], приходишь к мысли, что они заложили основу современной нанофотоники лазерных и люминесцирующих материалов.

Сергей Иванович указывал, что любой источник света может быть охарактеризован тремя признаками: энергией излучения, спектром и состоянием поляризации. При этом он подчёркивал, что в действительности это лишь средние макроскопические характеристики. За ними скрывается необычайно сложный мир микрооптики, благодаря которому и складываются такие средние характеристики. Для того чтобы исследовать природу света и раскрыть связь между свойствами света и свойствами элементарных излучателей, его порождающих, необходимо проникнуть в этот мир микрооптики (или нанофотоники, как сейчас принято называть).

К микрооптике (нанофотонике) С.И. Вавилов относил свойства очень малых излучателей, проявления длительности возбуждённых состояний молекул и, наконец, взаимодействия светящихся молекул с окружающей средой, особо подчёркивая, что соседние молекулы определяют начальное, основное, звено процесса перемещения (миграции) энергии оптического возбуждения в среде [1].

Понимая, что увеличение концентрации приводит к уменьшению расстояния между оптически активными молекулами и соответственно к усилинию взаимодействия между ними, С.И. Вавилов и его сотрудники детально это исследовали и обнаружили характерные "нетривиальные" зависимости от концентрации степени поляризации, длительности возбуждённого состояния и выхода люминесценции. Уже в 30-е годы XX века С.И. Вавилов и его сотрудники обнаружили различие между зависимостями времени жизни возбуждённого состояния и квантового выхода от концентрации, что

**Т.Т. Басиев, И.Т. Басиева, М.Е. Дорошенко.** Научный центр лазерных материалов и технологий, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, РФ  
E-mail: basiev@lst.gpi.ru, irina.basieva@lnu.se, dorosh@lst.gpi.ru

примо указывало на неэкспоненциальность измеряемых и ми кинетических кривых затухания люминесценции.

К сожалению, в те далёкие годы техника не позволяла мгновенно возбудить люминофор и прецизионно измерять кинетику затухания люминесценции, а также не существовало теории, количественно описывающей кинетику затухания ансамбля частиц с учётом микропараллельных взаимодействий.

Первые выражения для кинетики затухания статистического ансамбля светящихся частиц (доноров) появились в работах Фёрстера [2] (1948 г.) и Галанина [3] (1955 г.) для диполь-дипольного двухчастичного тушащего взаимодействия и переноса энергии донор–акцептор в виде корневой зависимости,

$$I(t) \approx \exp(-\sqrt{Wt}), \quad (1)$$

где  $I(t)$  — нормированная интенсивность люминесценции,  $W$  — скорость тушения.

Впоследствии этот закон был обобщён для более высоких степеней мультипольности взаимодействия. Общая формула имеет вид [4–6]

$$I(t) \approx \exp[-(Wt)^{d/S}], \quad (2)$$

где  $S$  — степень мультипольности;  $S = 6, 8, 10$  для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий соответственно,  $d$  — геометрическая размерность пространства,  $d=1, 2, 3$ .

Подчеркнём, что такой сложный вид кинетики затухания люминесценции является важным инструментом для выявления микроструктуры света, о которой говорил Вавилов, т.е. для определения микропараллельности ( $W_0$ ) и мультипольности ( $S$ ) доминирующего ион–ионного взаимодействия, концентрационной зависимости  $W(c)$ , а также степени упорядоченности частиц и размерности  $d$  ограниченных геометрий в сложных молекулярных системах нанометрового и атомарного масштаба.

В настоящее время кинетика переноса энергии позволяет выявить не только микропараллельность взаимодействий в люминофоре и лазерной среде, но и особенности пространственного распределения наноразмерных молекулярных комплексов  $\text{NdO}_8$ ,  $\text{PrO}_8$  и  $\text{SmO}_8$  редкоземельных ионов в лазерных стёклках.

Одним из примеров является концентрационное тушение Nd–Nd в лазерных матрицах. Неодим может не только излучать энергию, но и два близко расположенных иона могут тушить друг друга в результате диполь–дипольного взаимодействия, переносящего возбуждение на потушенные уровни. Кроме того, оптическое возбуждение может мигрировать от иона к иону, находясь на верхнем лазерном уровне.

Особенность заключается в том, что обычно донор–донорное взаимодействие  $C_{DD}$  является строго резонансным, и поэтому его эффективность всегда выше, чем эффективность тушащего взаимодействия донор–акцептор  $C_{DA}$ . Кинетика тушения в случае  $C_{DD} \gg C_{DA}$  не только для неодима, но и для многих других ионов описывается простым выражением

$$I(t) = \exp(-Wt) \quad (3)$$

с одним параметром средней скорости. Казалось бы, это обеспечивает облегчение для исследователей, но на самом деле в указанный параметр входят четыре ха-

рактеристики: мультипольность взаимодействия, скорость элементарного переноса, расстояние минимального сближения и размерность пространства. Как определить эти четыре неизвестных микропараметра из одного макропараметра скорости, т.е. как проникнуть из микропараллельности в микропараллельность, было неизвестно. Один из путей — это использовать низкие температуры и "заморозить" миграцию [7, 8], а другой — взять в качестве зондирующего (модельного) иона ион самария, для которого миграционные взаимодействия сильно ослаблены,  $C_{DD} \rightarrow 0$  [9–11].

Общая формула для трёхмерного случая статического тушения ( $C_{DD} = 0$ ) имеет вид (см., например, [7, 9–11]):

$$I(t) = \begin{cases} \exp[-W_{in}t], & W_{in} = \frac{7c_A C_{DA}}{R_{min}^S}, \quad t < t_b, \\ \exp[-(W_F t)^{S/3}], & W_F = k c_A^{S/3} C_{DA}, \quad t > t_b, \end{cases} \quad (4a)$$

где  $W_{in}$  — скорость на начальной стадии,  $W_F$  — скорость на неупорядоченной стадии, описываемой фёрстеровским законом,  $t_b$  — граничное время смены этих стадий,  $R_{min}$  — расстояние минимального возможного сближения активных частиц,  $k$  — константа,  $c_A$  — концентрация акцепторов.

Мы уже отмечали, что этот более сложный, степенной, вид кинетики очень важен для выявления микроструктуры межмолекулярных взаимодействий, о которой говорил Вавилов, т.е. для определения мультипольности, микропараллельности и других микропараметров переноса.

Из наклона кривой кинетики затухания [7–11], спрямлённой в дважды логарифмической шкале интенсивности по отношению к логарифмической шкале времени, на

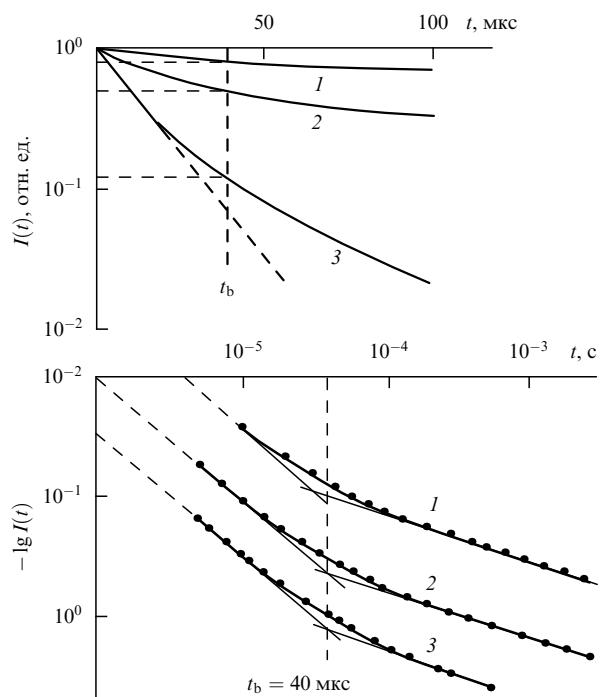


Рис. 1. Кинетика тушения Sm–Sm в литий–лантан–фосфатном стекле с различными концентрациями Sm: кривые 1 — концентрация Sm  $2,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , кривые 2 —  $9,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , кривые 3 —  $23 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

**Таблица.** Микропараметры тушения Sm–Sm и Nd–Nd в литий-лантан-фосфатном стекле и миграции Eu–Eu в натрий-боросиликатном стекле [7–11]

Ионы	$S$	$C_{DA}$	$t_b$ , мс	$W(R_{min})$ , с $^{-1}$	$R_{min}$ , Å
Nd–Nd	6	0,03 нм $^6$ мс $^{-1}$	0,59	$1,7 \times 10^3$	5,1–5,4
Sm–Sm	8	0,23 нм $^8$ мс $^{-1}$	0,04	$2,5 \times 10^4$	5,6
Eu–Eu	10	$4 \times 10^{-3}$ нм $^{10}$ мс $^{-1}$	0,12	$8 \times 10^3$	4,7

дальней стадии затухания,  $t \gg t_b$  (рис. 1), мы находим степень неэкспоненциальности  $d/S$  (для переноса Sm–Sm  $d/S = 0,375$ ), а значит при известной размерности пространства ( $d = 3$ ) мультипольность  $S(\text{Sm–Sm}) = 8$ .

Из наклона этой же кинетической кривой, но в координатах  $t^{d/S} - \ln(I)$  определяем среднюю скорость неэкспоненциального затухания  $W_F \sim c_A^{S/3} C_{DA}$ , а отсюда по известным  $S$  и концентрации акцепторов  $c_A$  находим микроэффективность переноса  $C_{DA}$ .

Интересно, что начальная стадия затухания,  $t < t_b$ , показывает упорядоченную экспоненциальную кинетику, что отражает дистанционную упорядоченность в расположении люминесцирующих частиц или запрещённый для сближения объём вокруг одной частицы. Подставив в формулу для скорости на начальном участке  $W_{in} = 7c_A C_{DA}/R_{min}^S$  уже известные микропараметры  $S$ ,  $C_{DA}$  и концентрацию  $c_A$ , находим последнюю микропараметрику,  $R_{min}$ , характеризующую степень ближнего порядка в ансамбле. Найденные микропараметры переноса энергии для ряда редкоземельных ионов в стёклах представлены в таблице.

Важно подчеркнуть, что  $R_{min}$  входит в выражение для  $W_{in}$  (описывающее также скорость тушения в массивном кристалле при наличии сверхбыстрой миграции) с большим показателем степени, что позволяет контролировать скорость тушения и квантовый выход выбором сред с различным  $R_{min}$ .

Другим интересным примером, в котором кинетика очень важна, является кооперативный наноразмерный перенос энергии.

До 1999 г. разработчики лазерных кристаллов считали, что ион  $\text{Ce}^{3+}$ , как и ионы La и Lu, оптически неактивен (поскольку он не имеет f–f-переходов в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра) и что он может являться основным катионом, формирующим лазерную матрицу, не приводя к тушению активаторов. Однако оказалось, что это не так и тушение ионами Ce существует. Мы обнаружили, что, например, для ионов Nd $^{3+}$  [12] (а позднее — и для ионов Ho $^{3+}$  и Tm $^{3+}$  [13]) тушение резко (квадратично) возрастает с увеличением концентрации ионов Ce $^{3+}$ . Так, время жизни ионов Tm $^{3+}$  в CeF $_3$  оказалось в 10 раз меньше, чем в LaF $_3$ . Мы детально исследовали это новое явление и обнаружили, что оно вызвано переносом энергии с одного иона донора, например Tm $^{3+}$ , одновременно на два иона Ce $^{3+}$ , выступающих как один двухчастичный акцептор. При этом энергия донорной одночастичной люминесценции должна быть резонансна удвоенной энергии поглощения ионов Ce.

Мы обнаружили явление кооперативного переноса энергии и в случае тушения Er → 3Ce в трифториде лантана-церия [12], и при переносе Tb → 2Yb в иттербийевом гранате [14], причём в первом случае роль одного

кооперативного акцептора играли три иона Ce, а концентрационная зависимость скорости тушения была кубичной.

Отметим, что до наших работ [12–16] проводились эксперименты [17, 18] только по кооперативному переносу от двухчастичного донора к одночастичному акцептору (ап-конверсии  $2\text{Yb} \rightarrow \text{Tb}$ ). Вероятность переноса была очень мала, скорость составляла около 2 с $^{-1}$ , что много меньше скоростей излучательных переходов редкоземельных ионов, 10 $^2$ –10 $^5$  с $^{-1}$ , и поэтому её было невозможно измерить непосредственно.

Мы показали, что коренным отличием "процесса вниз" (т.е. даун-конверсии — кооперативного переноса от одночастичного донора к двухчастичным акцепторам) от ап-конверсии является включение суммирования по множеству вариантов парных акцепторов по всей катионной (цериевой) подрешётке кристалла, в результате чего суммарная вероятность переноса (даун-конверсии) резко возрастает (на несколько порядков величины).

При этом скорости переноса сопоставимы с излучательными вероятностями переходов донорных ионов или даже на порядок их выше. Эти особенности надо учитывать при разработке и исследовании лазерных материалов, чего ранее не делалось. Кооперативная сенсибилизация с даун-конверсией представляет особый интерес, так как она может позволить продвинуться в получении лазерной генерации в среднем ИК-диапазоне длин волн (3–6 мкм) и, кроме того, повысить квантовый выход (200–300 %) за счёт дробления одного большого кванта возбуждения на несколько малых.

Теоретически задача о кооперативном переносе энергии с усреднением по пространству была рассмотрена в приближении сплошной среды и нулевого размера частиц [19–21]. В случае тушения двухчастичными акцепторами кинетическая зависимость на дальних временах имеет следующий вид:

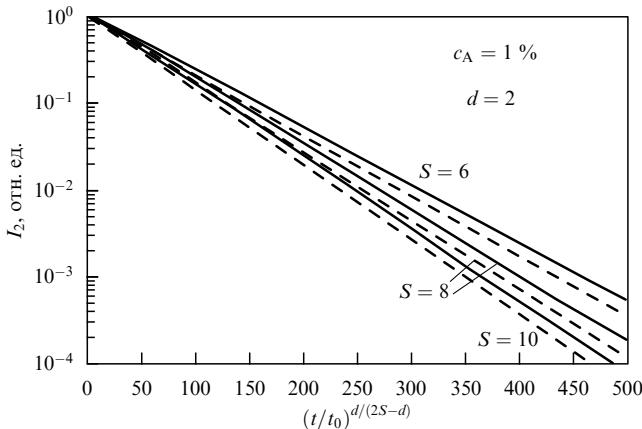
$$I_2(t) = \exp \left[ -(W_2 t)^{d/(2S-d)} \right], \\ W_2 = \frac{d}{S-d} \left[ \Gamma \left( \frac{2S-2d}{2S-d} \right) \right]^{(2S-d)/d} \frac{c_A^{2S/d}}{t_0}, \quad (5a)$$

а для тушения трёхчастичными акцепторами

$$I_3(t) = \exp \left[ -(W_3 t)^{d/(3S-2d)} \right], \\ W_3 = \left( \frac{d}{S-d} \right)^2 \left[ \Gamma \left( \frac{3S-3d}{3S-2d} \right) \right]^{(3S-2d)/d} \frac{c_A^{3S/d}}{2t_0}, \quad (5b)$$

где  $W_2$  и  $W_3$  — средние скорости кооперативного тушения,  $\Gamma$  — гамма-функция,  $t_0$  — время элементарного акта кооперативного переноса энергии на две или три акцепторные частицы, находящиеся на минимальном расстоянии от донора.

На примере простой кубической решётки нами было проведено моделирование методом Монте-Карло и получено хорошее согласие результатов теории и численного эксперимента. На рисунке 2 показан кооперативный перенос энергии на двухчастичные акцепторы. Видно, что наклоны модельных и теоретических кривых интенсивности в логарифмической шкале относительно времени в  $d/(2S-d)$ -степенной шкале на долговременной стадии хорошо согласуются, что говорит о совпадении функциональных законов затухания в теории и компьютерном эксперименте. В найденных кинетических зависимостях характерно то, что дробный показатель степени



**Рис. 2.** Кооперативное тушение люминесценции: моделирование методом Монте-Карло (сплошные линии) и аналитическое выражение (5а) (штриховые линии).

$d/(2S - d)$  при времени  $t$  сильно зависит от мультипольности взаимодействия  $S$  и размерности пространства  $d$ . Например, для одномерной задачи и квадруполь-квадрупольного взаимодействия показатель степени при  $t$  очень мал (0,053), тогда как для трёхмерной задачи и диполь-дипольного переноса показатель степени значительно выше (0,333). То есть крутизна неэкспоненциальной кинетической зависимости резко меняется при изменении степени мультипольности  $S$  и размерности пространства  $d$  может служить "зондом" как для  $S$ , так и для  $d$ .

Если мы рассмотрим зависимость скорости переноса от количества (концентрации) акцепторов (см. выражение (5а)), то увидим, что она тоже сильно зависит от размерности и мультипольности взаимодействия ( $c_A^{2S/d}$ ). Причём степень концентрационной зависимости очень высока, от 4 до 20, в отличие от таковой в случае традиционного концентрационного тушения.

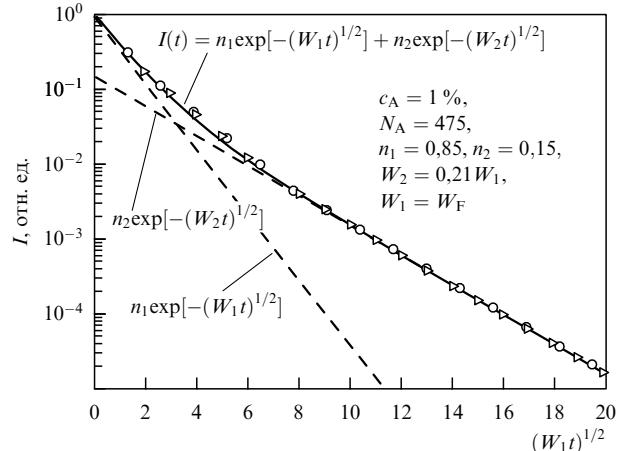
В последние годы в физике люминофоров и лазерных сред особое место занимают *наноструктурированные среды*. Нанодисперсные материалы, фотонные кристаллы и нанопорошки, легированные флюоресцентными ионами, важны с точки зрения их применения в медицине, биологии и оптике.

Встает вопрос: как меняются оптические свойства люминесцирующих сред при переходе от массивных тел к наноразмерным? Целью было определить особенности и найти аналитические выражения для кинетики релаксации оптического возбуждения примесных ионов в наночастицах.

Мы использовали [22] метод Монте-Карло для моделирования кинетики переноса энергии от донорных ионов к акцепторным ионам, случайно расположенным в сферических наночастицах с размером, много меньшим длины волн (5–50 нм). Мы обнаружили, что в случае наночастиц затухание медленнее, а квантовый выход выше и этот эффект сильнее для наночастиц меньшего размера.

Аналитическое выражение для статического тушения в наночастицах было получено в виде [23, 24]

$$I_{\text{st\_nano}}(t) = \left(1 - \frac{(W_F t)^{1/S}}{2k_1 N_A^{1/3}}\right)^3 \exp\left[-(W_F t)^{3/S}\right] + \\ + \frac{3}{k_1} \frac{N_A^{1/3}}{(W_F t)^{2/S}} \exp\left[-\frac{(W_F t)^{3/S}}{2} \left\{1 - 2k_0 \frac{(W_F t)^{1/S}}{N_A^{1/3}}\right\}\right], \quad (6)$$



**Рис. 3.** Двухстадийная кинетика тушения люминесценции в наночастицах: моделирование методом Монте-Карло (кружки) и аналитическое выражение (сплошная линия с треугольниками), состоящее из двух слагаемых.

где  $k_0, k_1$  — константы,  $N_A$  — среднее число акцепторов в одной наночастице. В случае не слишком малых наночастиц вторым членом в фигурных скобках в правой части (6) можно пренебречь.

Выражение (6) как с постоянными, так и с зависящими от времени амплитудными коэффициентами перед слагаемыми успешно описывает модельные кинетики (рис. 3). Начальная стадия кинетики тушения в наночастицах демонстрирует степенную зависимость (первое слагаемое в правой части (6)), подобную зависимости для кинетики тушения в объёмном образце (см. (4б)). Однако уже на первом-втором порядке глубины тушения люминесценции ( $I(t) \sim 0,1 - 0,01$ ) включается второй член в правой части (6) и происходит плавный переход к более медленной кинетике. Последняя тоже линеаризуется в координатах  $t^{3/S} - \ln(I)$ , но она имеет другую макроскопическую скорость переноса. Анализ показал, что микрофизика тушения в наночастицах проявляется в том, что сначала затухают находящиеся в объёме наночастиц доноры, имеющие акцепторы в полной сфере тушения (в телесном угле  $4\pi$ ). Затем, по мере выгорания объёмных доноров, начинает проявляться тушение доноров, которые находятся в приповерхностном слое и имеют акцепторы только в полусфере тушения (в телесном угле  $2\pi$ ), а значит в два раза меньше, чем в объёмном случае, акцепторов, и макроскорость, меньшую в  $2^{S/d}$  (от 4 до 1000) раз.

Следующий пример — *сверхмиграция в наночастицах*. Выше мы отмечали, что при переносе энергии и тушении в режиме сверхмиграции, когда  $C_{DD} \gg C_{DA}$  и возбуждение движется по донорам очень быстро, происходит усреднение скоростей тушения разных доноров, и тогда мы обычно наблюдаем так называемый кинетический предел —monoэкспоненциальное затухание с одной-единственной средней скоростью. И опять возникает вопрос: как перейти к микропараметрам, к микропротекции, если у нас есть только один скоростной макропараметр  $W$  (средняя величина) и много неизвестных микропараметров?

Было обнаружено [25], что в ансамбле одинаковых наночастиц кинетика на дальних временах перестаёт быть monoэкспоненциальной и переходит в неэкспоненциальную, степенную, стадию, подобно статическому

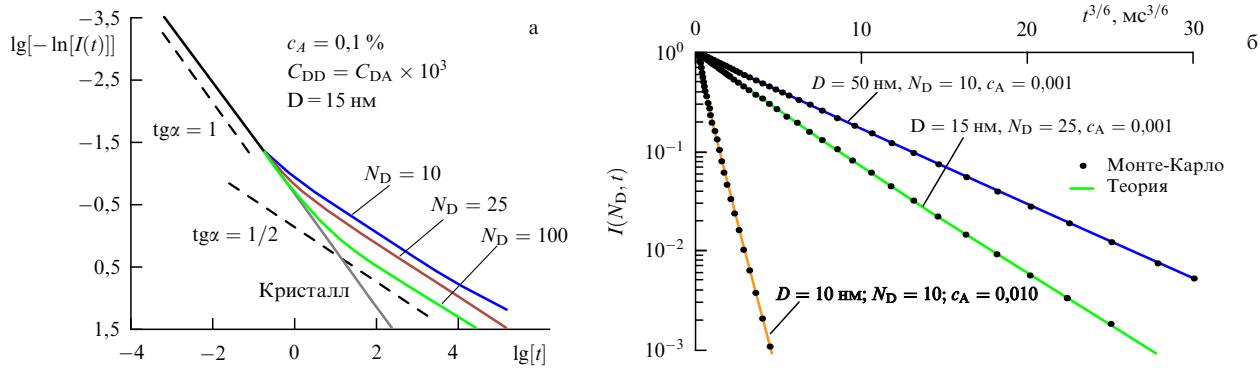


Рис. 4. Двухстадийная кинетика сверхмиграционного тушения люминесценции в массивном кристалле и наночастицах с различной концентрацией доноров;  $\alpha$  — угол наклона кинетической кривой в дважды логарифмической шкале к оси абсцисс.

тушению. Причём из этого сложного закона можно найти, как и ранее, сразу все искомые микропараметры:  $S$ ,  $d$ ,  $C_{DA}$ ,  $R_{min}$ . Грубо говоря, если мы берём объёмный кристалл с одноэкспоненциальной кинетикой затухания, то, диспергировав его на наночастицы, получаем неэкспоненциальную кинетику и тогда мы можем определить все искомые микропараметры взаимодействия в системе.

На больших временах точное аналитическое решение [25] имеет вид

$$I(t) = \exp \left[ -N_D \left( \frac{W_F t}{N_D} \right)^{3/S} \left\{ 1 - \frac{9\Gamma(1-4/S)}{16\Gamma(1-3/S)} \times \right. \right. \\ \times \left. \left. \frac{1}{R} \left( \frac{C_{DA} t}{N_D} \right)^{1/S} \right\} \right] \approx \exp \left[ -N_D \left( \frac{W_F t}{N_D} \right)^{3/S} \times \right. \\ \times \left. \left\{ 1 - \frac{0.6}{N_A^{1/3}} \left( \frac{W_F t}{N_D} \right)^{1/S} \right\} \right], \quad (7)$$

и эта зависимость хорошо согласуется с результатами компьютерного моделирования.

Анализ показывает, что (7) подобно решению для статического случая, за исключением важной особенности: скорость затухания стала зависеть от  $N_D$  — числа доноров в наночастице, или концентрации доноров. Ранее, в объёмном образце и в статике, такой зависимости не было.

На рисунке 4 показаны кинетические зависимости для наночастиц в этом режиме сверхмиграции, когда  $C_{DD} \gg C_{DA}$ . Для образцов из наночастиц с различными диаметрами  $D$  и разной концентрацией доноров и акцепторов в дважды логарифмической шкале интенсивности и времени в логарифмической шкале хорошо видна двухстадийность кинетики: экспоненциальный закон при  $t < t_b$  со скоростью, близкой к скорости кинетического предела в объёмном образце, сменяется при  $t > t_b$  степенной, неэкспоненциальной, зависимостью (рис. 4а). На больших временах заметно спрямление кинетической кривой в координатах  $t^{3/S} - \ln(I)$  (рис. 4б). Как и ранее, из наклона кривой в координатах  $\ln(t) - \ln(\ln(I))$  при  $t \gg t_b$  мы находим показатель  $d/S$  степенного закона, а значит либо размерность пространства, либо мультипольность взаимодействия. Затем из наклона кривой в координатах  $t^{3/S} - \ln(I)$  находим среднюю скорость  $W_{nF} = W_F N_D^{S/3-1}$ , подставив в которую  $c_A$ ,  $N_D$ ,  $D$  и  $S$ , определяем микропараметр  $C_{DA}$ . По известным  $t_b$  или скорости затухания на начальном участке мы можем найти элементарную скорость переноса донор–акцеп-



Рис. 5. В руке девочки образец керамики, полученной методом горячего прессования.

тор на ближайшем расстоянии (в донор-акцепторной паре) или  $R_{min}$ .

Остановимся ниже на ряде достижений в разработке современных лазерных материалов и связи их свойств с микропроцессами взаимодействий наnanoуровне в лазерной среде.

На рисунке 5 показан один из образцов разработанной нами фторидной лазерной нанокерамики, не имеющей аналогов в мире. Фторидная основа была выбрана потому, что щелочноземельные фториды обладают широкой запрещённой зоной и коротким фононным спектром, обеспечивая уникальную возможность создания лазерных материалов с рекордно широким спектром длин волн, от ультрафиолетового диапазона до среднего ИК-диапазона. Кроме того, эти материалы являются достаточно прочными, влагостойкими и обладают высоким уровнем легирования и теплопроводности. Низкие показатели преломления, линейный и нелинейный,

позволяют избежать нежелательных потерь, паразитной генерации, вынужденного комбинационного рассеяния и самофокусировки.

Редкоземельные (РЗ) ионы в кристаллах фторидов (например, ионы Yb и Er) имеют малое сечение генерационного перехода и большие времена жизни метастабильных уровней, благодаря чему снижаются потери на суперлюминесценцию и удешевляется источник накачки, что важно при создании мощных лазерных усилителей и генераторов.

Кроме того, особенность активации щелочноземельных фторидов РЗ-ионами состоит в том, что РЗ-ионы входят в них в основном в виде кластеров — парных, четверных, восьмерных. Это должно проявляться в люминесцентных и лазерных характеристиках. Так, если для ионов неодима кластеризация является негативным фактором вследствие кроссрелаксации Nd–Nd, которую мы рассмотрели выше, то для других ионов, например Yb, Er, Ho, Tm, кластеризация может играть и положительную роль. Так, из теории миграционно-контролируемого тушения видно, что величина, обратная квантовому выходу, пропорциональна скорости миграции оптических возбуждений по лазерно-активированным ионам и нанокластерам к тушителям. Скорость миграции, в свою очередь, пропорциональна числу тушителей, в качестве которых часто выступают неконтролируемые примесные ионы, что обычно приводит к требованию высокой чистоты исходных материалов и, следовательно, к их дороговизне. Однако ещё сильнее скорость тушения зависит от концентрации лазерных ионов  $N_{\text{las}}$ , степени кластеризации  $n_{\text{cl}}$  и мультипольности взаимодействия  $S$  [26]:  $W_{\text{mig}} \sim c_A(N_{\text{don}})^{(S-2)/3} = c_A(N_{\text{las}}/n_{\text{cl}})^{(S-2)/3}$ . Здесь  $N_{\text{don}} = N_{\text{las}}/n_{\text{cl}}$  — концентрация кластеров, между которыми идёт миграция возбуждения. Таким образом, увеличивая степень кластеризации ( $n_{\text{cl}} = 2-8$ ), мы можем степенным образом уменьшить скорость миграции  $W_{\text{mig}} \sim (1/n_{\text{cl}})^{(S-2)/3}$  (показатель степени  $(S-2)/3$  изменяется от 4/3 до 8/3) и тем самым ослабить тушение возбуждений в 6–100 (!) раз, в зависимости от мультипольности  $S$ . То есть, переходя к кластерной активации, можно затормозить тушение и обеспечить более высокий к.п.д. и квантовый выход лазерного и люминесцирующего материала даже при большой концентрации лазерных частиц и тушителей, что позволяет снизить требования к чистоте и стоимости исходного сырья.

Ионы иттербия в различных матрицах в последнее время вызывают повышенный интерес как рабочие ионы при селективной оптической накачке лазерными диодами, благодаря крайне простой схеме электронных уровней и отсутствию вследствие этого различных негативных процессов типа кроссрелаксации или поглощения из возбуждённого состояния, которые существенно снижают эффективность лазерной генерации, особенно при высоких концентрациях легирующей примеси [27, 28]. Использование ионов иттербия во фторидных кристаллах в достаточно высоких концентрациях (2–9 %) даёт возможность получать широкие спектры поглощения для удобной накачки диодными лазерами и широкие спектры люминесценции, позволяющие осуществлять фемтосекундную генерацию и перестройку длины волн выходного излучения в достаточно широких пределах с высоким к.п.д. [29].

На рисунке 6а показан лучший пример генерационных свойств наноструктурированных кристаллов и

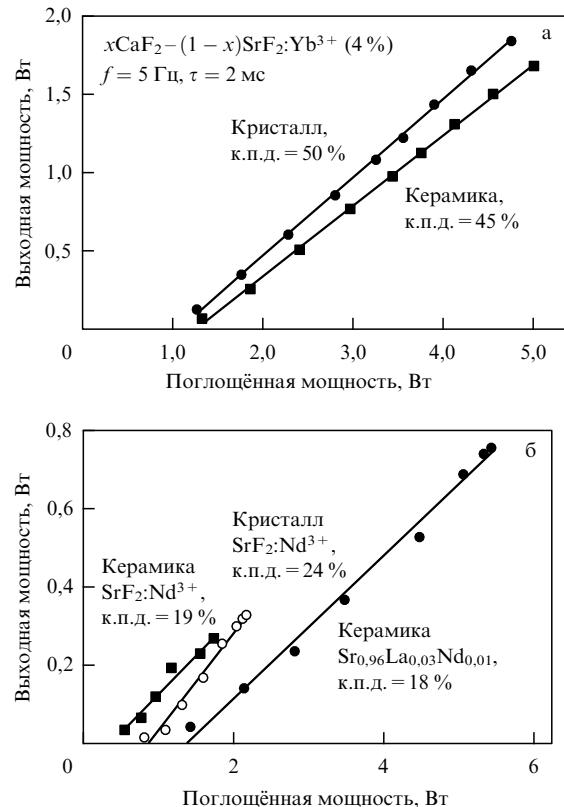


Рис. 6. Сравнение генерационных характеристик (а) лазерной фторидной керамики и аналогичного монокристалла  $\text{CaF}_2-\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ , (б) монокристалла  $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$  и керамики  $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2-\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$  при селективной диодной накачке в одинаковых экспериментальных условиях.

керамики, легированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  при диодной лазерной накачке. Дифференциальный к.п.д. достигает 50 % для кристалла и 45 % для керамики [30]. Широкая спектральная область генерации, от 1,01 до 1,09 мкм, позволяет создавать либо перестраиваемые, либо фемтосекундные лазеры с компактной и дешёвой диодной накачкой [31, 32].

Другой важный пример лазерной фторидной керамики — это керамика  $\text{SrF}_2$  с Nd. При малом уровне легирования (0,5 %) такая керамика характеризуется высокой теплопроводностью и высоким квантовым выходом.

Наиболее эффективная генерация ионов Nd осуществляется на Nd–F-комплексах (L-центрах тетрагональной симметрии), обладающих одной из самых коротких длин волн генерации на переходе  ${}^4\text{F}_{3/2}-{}^4\text{I}_{11/2}$  (1,037 мкм) и большим для ионов Nd временем жизни метастабильного уровня — 1,1 мс [33]. Последнее очень важно для упрощения и удешевления диодной лазерной накачки и накопления высокой инверсии в лазерной среде. При необходимости повышения концентрации активных ионов Nd оптически неактивные ионы La используются как соактиватор для подавления агрегации ионов Nd друг с другом и тем самым для подавления их самоутонения [34].

На рисунке 6б показаны лучшие результаты по генерации когерентного излучения ионов неодима в лазерных кристаллах и нанокерамике двух типов:  $\text{SrF}_2(\text{Nd})$  и  $\text{SrF}_2(\text{LaNd})$ . Получен достаточно высокий дифференциальный к.п.д. в квазинепрерывном режиме: 24 % для

кристалла, 19 % для керамики  $\text{SrF}_2(\text{Nd})$  и 18 % для керамики  $\text{SrF}_2(\text{LaNd})$ , при измерениях в одинаковых условиях [35]. Лучший результат для кристалла в отсутствие потерь на отражение составил 37 %, что позволяет рассчитывать на конкурентоспособность новых керамических материалов по отношению к широко распространённым лазерным неодимовым стёклам.

Ещё один свежий пример разработки новой лазерной керамики —  $\text{SrF}_2 : \text{Pr}^{3+}$  — первой керамики, работающей в видимом диапазоне спектра (639 нм), где требования к потерям на рассеяние являются более жёсткими, чем в ближнем ИК-диапазоне. Кроме того, коротковолновый синий (445 нм) источник, необходимый для диодной лазерной накачки ионов Pr, ещё более усложняет получение генерации ввиду возможных процессов рассеяния, наведённых потерь и фотоионизации. Нам удалось создать керамику  $\text{SrF}_2 : \text{Pr}^{3+}$ , которая обеспечивает низкий порог красной генерации (639 нм) при непрерывной диодной накачке и достаточно высокую эффективность (9 %) [36–38]. Это открывает возможности создания компактных керамических многоцветных (красный, зелёный, синий (RGB)) когерентных источников света для лазерных дисплеев и проекторов.

Рассмотрим пример фторидных кристаллов и керамики  $\text{CaF}_2 : \text{Er}$ ,  $\text{SrF}_2 : \text{Er}$  с нанокластерами  $\text{Er}_6\text{F}_{36}$  для лазеров среднего ИК-диапазона. Здесь кластеризация играет принципиально важную положительную роль. Дело в том, что ион  $\text{Er}^{3+}$  обладает самоограниченным лазерным переходом  ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$  (2,7 мкм) с большим временем жизни нижнего лазерного уровня (9 мс) и генерация в случае одиночных ионов  $\text{Er}^{3+}$  быстро срывается из-за выравнивания инверсии населённости верхнего лазерного уровня относительно нижнего. В нанокластерах  $\text{Er}_6\text{F}_{36}$ , вследствие малых расстояний Er-Er, при интенсивной накачке возникает сильный ап-конверсионный перенос энергии  $\text{Er}({}^4\text{I}_{13/2}) + \text{Er}({}^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow \text{Er}({}^4\text{I}_{11/2})$  с разгрузкой нижнего лазерного уровня  ${}^4\text{I}_{13/2}$  и заселением верхнего уровня  ${}^4\text{I}_{11/2}$ . Этот режим для ионов  $\text{Er}^{3+}$ , который впервые был обнаружен в высококонцентрированных лазерных кристаллах YAG-Er<sup>3+</sup> [39, 40], впоследствии позволил реализовать режим непрерывной генерации. Для кристаллов  $\text{CaF}_2 : \text{Er}$ ,  $\text{SrF}_2 : \text{Er}$  при поперечной диодной лазерной накачке в таком режиме удалось реализовать непрерывную трёхмикронную генерацию с высоким к.п.д. (5–7 %) и выходной мощностью до 2 Вт [41].

## Список литературы

1. Вавилов С И *Микроструктура света. Исследования и очерки* (М.: Изд-во АН СССР, 1950) [Translated into German: Vavilov S I *Die Mikrostruktur des Lichtes. Untersuchungen und Grundgedanken* (Berlin: Akademie-Verlag, 1953)]
2. Förster Th *Ann. Physik* **437** 55 (1948)
3. Галанин М Д *ЖЭТФ* **28** 485 (1955) [Galanin M D *Sov. Phys. JETP* **1** 317 (1955)]
4. Свешников Б Я, Широков В И *Оптика и спектроск.* **12** 576 (1962) [Sveshnikov B Ya, Shirokov V I *Opt. Spectrosc.* **12** 320 (1962)]
5. Ynokuti M, Hirayama F *J. Chem. Phys.* **43** 1978 (1965)
6. Blumen A, Manz J *J. Chem. Phys.* **71** (11) 4694 (1979)
7. Алимов О К и др., в *Селективная лазерная спектроскопия активированных кристаллов и стекол* (Труды ИОФАН, Т. 9, Отв. ред. В В Осико) (М.: Наука, 1987) с. 50
8. Аванесов А Г и др. *ЖЭТФ* **77** 1771 (1979) [Avanесов A G et al. *Sov. Phys. JETP* **50** 886 (1979)]
9. Аванесов А Г и др. *ЖЭТФ* **84** 1028 (1983) [Avanесов A G et al. *Sov. Phys. JETP* **57** 596 (1983)]
10. Alimov O K et al., in *Selective Laser Spectroscopy of Activated Crystals and Glasses* (Proc. of the Institute of General Physics Academy of Sciences of the USSR, Vol 9, Ed. V V Osiko) (New York: Nova Sci. Publ., 1990) Ch. II
11. Basiev T T *J. Physique Colloques* **46** C7-159 (1985)
12. Басиев Т Т, Дорошенко М Е, Осико В В *Письма в ЖЭТФ* **71** 14 (2000) [Basiev T T, Doroshenko M E, Osiko V V *JETP Lett.* **71** 8 (2000)]
13. Басиев Т Т и др. *ЖЭТФ* **120** 1362 (2001) [Basiev T T et al. *JETP* **93** 1178 (2001)]
14. Basiev T T et al. *J. Luminesc.* **94–95** 349 (2001)
15. Basiev T T et al., in *Advanced Solid State Lasers: ASSL — 2001* Technical Digest (Washington, DC: Optical Society of America, 2001) p. 93
16. Basiev T T, Doroshenko M E, Osiko V V *OSA Trends Opt. Photon.* **34** 485 (2000)
17. Ливанова Л Д, Сайткулов И Г, Столов А Л *ФТТ* **11** 918 (1969) [Livanova L D, Saitkulov I G, Stolov A L *Sov. Phys. Solid State* **11** 750 (1969)]
18. Ostermayer F W (Jr.), Van Uitert L G *Phys. Rev. B* **1** 4208 (1970)
19. Басиева И Т, Пухов К К, Басиев Т Т *Письма в ЖЭТФ* **74** 612 (2001) [Basieva I T, Pukhov K K, Basiev T T *JETP Lett.* **74** 539 (2001)]
20. Basiev T T, Pukhov K K, Basieva I T *Chem. Phys. Lett.* **432** 367 (2006)
21. Basiev T T, Basieva I T *Physica A*, submitted
22. Глушков Н А, Басиев Т Т, Орловский Ю В *Российские нанотехнологии* **4** (9–10) 152 (2009) [Glushkov N A, Basiev T T, Orlovskii Yu V *Nanotechnol. Russia* **4** 722 (2009)]
23. Басиев Т Т, Басиева И Т, Глушков Н А *Письма в ЖЭТФ* **91** 254 (2010) [Basiev T T, Basieva I T, Glushkov N A *JETP Lett.* **91** 236 (2010)]
24. Basiev T T, Basieva I T, Glushkov N A *J. Luminesc.* **130** 2305 (2010)
25. Глушков Н А, Басиев Т Т, Басиева И Т *Письма в ЖЭТФ* **93** 777 (2011) [Glushkov N A, Basiev T T, Basieva I T *JETP Lett.* **93** 697 (2011)]
26. Бурштейн А И *УФН* **143** 553 (1984) [Burshtein A I *Sov. Phys. Usp.* **27** 579 (1984)]
27. Lucca A et. al. *Opt. Lett.* **29** 1879 (2004)
28. Басиев Т Т и др. *Квантовая электрон.* **37** 934 (2007) [Basiev T T et al. *Quantum Electron.* **37** 934 (2007)]
29. Alimov O K et. al. "Spectroscopic and laser properties of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{BaF}_2-\text{SrF}_2-\text{CaF}_2$  single crystals and nanoceramics", in *Intern. Conf. on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter: ICL, Lyon, France, 2008*, Book of Abstracts, p. 147, paper Mo-P-005
30. Basiev T T et. al. *Opt. Lett.* **33** 521 (2008)
31. Siebold M et al. *Opt. Lett.* **32** 1818 (2007)
32. Lucca A et al. *Opt. Lett.* **29** 2767 (2004)
33. Alimov O K et al. "Spectroscopic and oscillation properties of  $\text{Nd}^{3+}$  ions optical centers in  $\text{SrF}_2$  crystal", in *2nd Intern. Conf. on Physics of Optical Materials and Devices: ICOM, 2009, Herceg Novi, Montenegro, 2009*
34. Orlovskii Yu V et al. *Laser Phys.* **6** 448 (1996)
35. Basiev T T et al. *Opt. Lett.* **35** 4009 (2010)
36. Basiev T T et al. "New visible  $\text{SrF}_2 : \text{Pr}^{3+}$  ceramic laser at 639 nm", in *Advanced Solid-State Photonics: ASSP, Istanbul, Turkey, 2011* Technical Digest (Washington, DC: Optical Society of America, 2011) paper AMF1
37. Basiev T T et al. "First Visible 639 nm  $\text{SrF}_2 : \text{Pr}^{3+}$  ceramic laser", in *CLEO 2011, Munich, Germany, 2011*, paper CA2.2 SUN
38. Basiev T T et al. *Optical Material Express* **1** (8) 1511 (2011)
39. Басиев Т Т, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: ФИАН, 1977)
40. Басиев Т Т и др. *Квантовая электрон.* **3** (7) 1471 (1976) [Basiev T T et. al. *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 796 (1976)]
41. Басиев Т Т и др. *Квантовая электрон.* **36** 591 (2006) [Basiev T T et. al. *Quantum Electron.* **36** 591 (2006)]