

# ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ КООПЕРАТИВНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ОТ ИОНОВ $\text{Ho}^{3+}$ И $\text{Tm}^{3+}$ НА ИОНЫ $\text{Ce}^{3+}$ В КРИСТАЛЛАХ

*Т. Т. Басиев\**, *М. Е. Дорошенко*, *В. В. Осико*, *А. М. Прохоров*

*Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 20 августа 2001 г.

Обнаружено явление высокоэффективного кооперативного переноса энергии от ионов  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  к двухчастичным ( $2\text{Ce}^{3+}$ ) кооперативным акцепторам в кристаллах твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ . Измерены скорости кооперативного переноса энергии в системах  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+}$  и их зависимость от величины матричных элементов донорного перехода.

PACS: 32.50.+d, 42.62.Fi, 42.65.-k

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Традиционный механизм безызлучательного переноса энергии осуществляется между двумя частицами, донором и акцептором энергии, только в случае резонанса электронных или электронно-колебательных переходов, что соответствует ненулевому значению интеграла перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора [1, 2]. Такой механизм приводит к линейной по концентрации акцепторов зависимости скорости тушения на начальной и кинетической стадиях процесса [3–5]. В то же время с 50-х годов в физике электронных [6] и спиновых [7–9] возбуждений активированных кристаллов обсуждается возможность кооперативных процессов переноса от одного атома (иона) с большей энергией к двум атомам (ионам) с меньшей энергией и наоборот. Несмотря на многочисленные попытки экспериментального обнаружения и исследования подобных процессов в оптике, лишь единичные из них можно считать успешными и надежными.

В 70-е годы в связи с поиском материалов и схем лазеров видимого диапазона основное внимание было уделено исследованию процессов *up*-конверсии [10–13], что привело к обнаружению [14, 15] безызлучательного переноса энергии в

высококонтрированных и сильновозбужденных кристаллах одновременно от двух ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с энергией порядка  $10000 \text{ см}^{-1}$  для каждого, выступающих в качестве кооперативного донора энергии, к одному иону  $\text{Tb}^{3+}$  с энергией уровня около  $20000 \text{ см}^{-1}$ , выступающему в роли акцептора энергии. Вероятность такого кооперативного процесса оказалась очень мала [13], всего  $2.4 \text{ с}^{-1}$ , что на два-три порядка меньше вероятности радиационного распада участвующих уровней. Таким образом, квантовый выход этого красивого физического процесса оказался менее 1%, и он не нашел каких-либо практических приложений.

В последние годы в физике активированных лазерных материалов возникла потребность продвижения из ближнего ИК в средний ИК-диапазон [16]. В связи с этим особый интерес могут представлять процессы деления или размножения возбуждений, сопровождающиеся уменьшением энергии (при росте их числа), которые теоретически были исследованы более сорока лет назад.

Впервые процесс безызлучательного кооперативного тушения или кооперативной *down*-конверсии был описан в работах [17, 18] при исследовании концентрационной зависимости тушения люминесценции примесных ионов неодима  $\text{Nd}^{3+}$  в смешанных монокристаллах твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3:\text{Nd}$ . При этом энергия оптического возбуждения передается от одного иона  $\text{Nd}^{3+}$  с энергией перехо-

\*E-mail: basiev@lst.gpi.ru

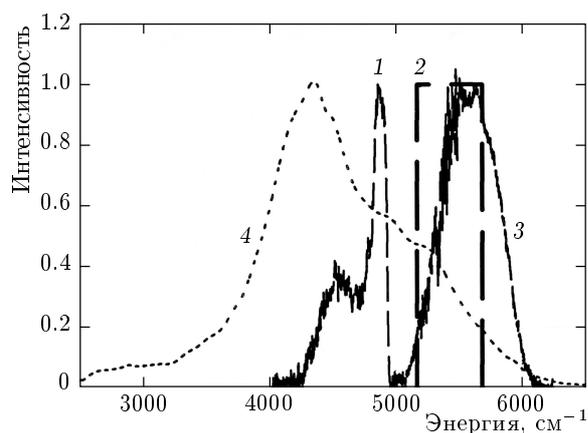


Рис. 1. Перекрытие спектров люминесценции переходов донорных ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  с виртуальным спектром поглощения двухчастичных акцепторов, полученным методом конволюции спектров одночастичных акцепторов: 1 — спектр люминесценции перехода  ${}^5I_7-{}^5I_8$  донорного иона  $\text{Ho}^{3+}$ ; 2 — спектральная область люминесценции перехода  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{15/2}$  донорного иона  $\text{Nd}^{3+}$ ; 3 — спектр люминесценции перехода  ${}^3F_4-{}^3H_6$  донорного иона  $\text{Tm}^{3+}$ ; 4 — спектр поглощения двухчастичного кооперативного акцептора  $2\text{Ce}^{3+}$ , полученный из спектра поглощения одиночного  $\text{Ce}^{3+}$  как свертка вида

$$I(\nu_2) = \int_0^{\infty} I(\nu_1)I(\nu_2 - \nu_1)d\nu_1$$

да ( ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ )  $5000 \text{ см}^{-1}$ , выступающего в качестве донора, одновременно на два иона  $\text{Ce}^{3+}$  (кооперативный акцептор) с энергией каждого перехода ( ${}^2F_{5/2}-{}^2F_{7/2}$ ) в два раза меньше (примерно  $2500 \text{ см}^{-1}$ ). Скорость такого процесса в самоактивированном кристалле  $\text{CeF}_3:\text{Nd}^{3+}$

$$W(\text{Nd} \rightarrow 2\text{Ce}) = 1500 \text{ с}^{-1}$$

существенно меньше скоростей традиционного резонансного переноса энергии ( $10^4-10^8 \text{ с}^{-1}$ ) [19–21], однако почти на три порядка превышает скорость *up*-конверсии ( $2\text{Yb} \rightarrow \text{Tb}$ ) и конкурирует со скоростями излучательного распада уровней неодима  $A(\text{Nd}) = 1300 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, квантовый выход кооперативного переноса и *down*-конверсии превосходит 50%, что уже представляет существенный интерес для практических приложений.

Относительно малая величина скорости процессов кооперативной *up*- и *down*-конверсии ( $2D \rightarrow A$ ,  $D \rightarrow 2A$ ) может быть связана с малой величиной электронных матричных элементов  $U^{(2)}$ ,  $U^{(4)}$ ,  $U^{(6)}$  соответствующих донорных переходов тербия и неодима ( $10^{-3}-10^{-2}$ ), рассмотренных в работах [16–18],

которые значительно меньше матричных элементов переходов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  (0.3–1). Для реализации более высоких скоростей кооперативного переноса энергии можно предположить, что в процессе должны участвовать донорные переходы с большими значениями электронных матричных элементов. На основании анализа возможных ионов и переходов нами были выбраны переходы  ${}^3F_4-{}^3H_6$  иона туллия ( $\text{Tm}^{3+}$ ) и переходы  ${}^5I_7-{}^5I_8$  иона гольмия ( $\text{Ho}^{3+}$ ), которые могут иметь хороший резонанс с виртуальным переходом кооперативной пары ионов церия ( $2\text{Ce}^{3+}$ ), поскольку энергетический зазор между рассмотренными уровнями примерно соответствует удвоенной энергии  ${}^2F_{7/2}-{}^2F_{5/2}$ -перехода  $\text{Ce}^{3+}$  (см. рис. 1). Соответствующие значения матричных элементов для указанных переходов для иона  $\text{Tm}^{3+}$

$$U^{(2)} = 0.249, \quad U^{(4)} = 0.118, \quad U^{(6)} = 0.608$$

и для иона  $\text{Ho}^{3+}$

$$U^{(2)} = 0.0249, \quad U^{(4)} = 0.1344, \quad U^{(6)} = 1.5210$$

приближаются к соответствующим значениям матричных элементов для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ :

$$U^{(2)} = 0.35, \quad U^{(4)} = 0.69, \quad U^{(6)} = 0.93.$$

Исследование зависимости кинетик затухания люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  от концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  позволило впервые обнаружить кооперативные процессы переноса энергии  $\text{Ho} \rightarrow 2\text{Ce}$  и  $\text{Tm} \rightarrow 2\text{Ce}$  с эффективностью кооперативного переноса свыше 90% и скоростями процесса  $(0.8-2) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ , что на два порядка превосходит излучательные вероятности соответствующих переходов.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были исследованы кристаллы твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3:\text{Tm}$  (0.5 %) и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3:\text{Ho}$  (0.5 %) с различным содержанием ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ), замещающих оптически неактивные ионы  $\text{La}^{3+}$ , которые были синтезированы методом Бриджмена–Стокбаргера во фторирующей атмосфере. Как было указано ранее [17], близость ионных радиусов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  обеспечивала практическую неизменность постоянной решетки, структуры и оптических свойств твердого раствора при изменении  $x$  от 0 до 1.

Кинетики затухания люминесценции переходов  ${}^3F_4-{}^3H_6$  иона  $\text{Tm}^{3+}$  и переходов  ${}^5I_7-{}^5I_8$  иона  $\text{Ho}^{3+}$

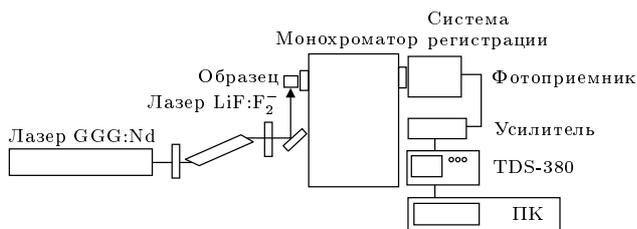


Рис. 2. Схема регистрации кинетик затухания люминесценции

измерялись при возбуждении широкополосным излучением лазера на кристалле LiF с  $F_2^-$ -центрами окраски с максимумом генерации, лежащим в области 1.12–1.16 мкм и лазером GGG:Nd<sup>3+</sup> в качестве источника накачки. Возбуждение осуществлялось на уровень, расположенный над исследуемым (<sup>3</sup>H<sub>5</sub> для Tm<sup>3+</sup> и <sup>5</sup>I<sub>6</sub> для Ho<sup>3+</sup>) и связанный с люминесцирующим быстрой многофоновой релаксацией. Регистрация люминесценции осуществлялась с помощью монохроматора МДР-2 и охлаждаемого жидким азотом фотосопротивления Ge:Au. Для кинетик с большим временем затухания сигнал люминесценции также регистрировался охлаждаемым жидким азотом фотосопротивлением из PbS, имеющим более высокую чувствительность для длин волн в области 2 мкм, но на порядок большее время отклика. Схема измерительной установки, включающая связанный с персональным компьютером высокоскоростной (400 МГц) цифровой осциллограф Tektronix TDS-380 и позволяющая проводить накопление и суммирование сигнала с повышением отношения сигнал/шум, приведена на рис. 2.

На рис. 3 приведены примеры кинетик затухания люминесценции ионов Ho<sup>3+</sup> и Tm<sup>3+</sup> при различных концентрациях  $x$  ионов Ce<sup>3+</sup>. Видно, что кинетики распада резко укорачиваются с ростом  $x$  и на начальной стадии хорошо описываются экспоненциальным законом, что соответствует теоретическим расчетам и компьютерному моделированию процесса кооперативного тушения [22].

На рис. 4а приведена измеренная зависимость начального времени затухания  $\tau(^5I_7)$  уровня <sup>5</sup>I<sub>7</sub> иона Ho<sup>3+</sup> для различных концентраций  $x$  ионов Ce<sup>3+</sup>. Вычисленные на основе измеренных времен затухания скорости кооперативного переноса энергии

$$W_x(\text{Ho} \rightarrow 2\text{Ce}) = \frac{1}{\tau(x)} - \frac{1}{\tau(0)}$$

показаны на рис. 4б черными кружками. Для удобства графика на рис. 4б представлен в двойном

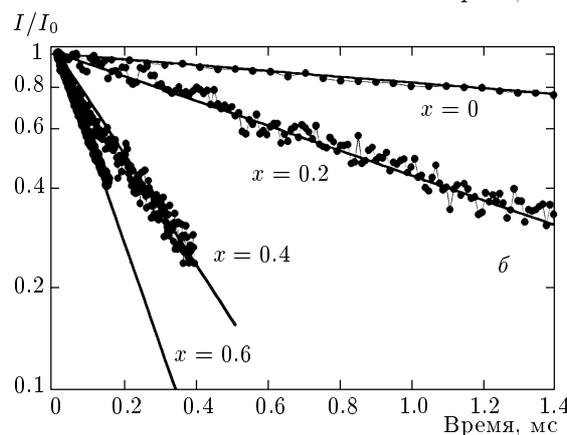
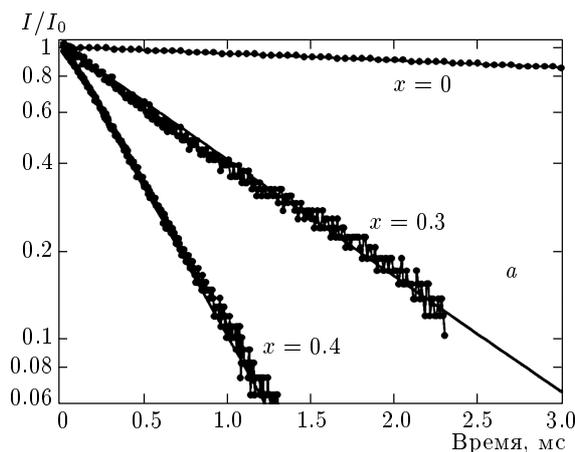


Рис. 3. Измеренные кинетики затухания люминесценции уровней <sup>5</sup>I<sub>7</sub> иона Ho<sup>3+</sup> (а) и уровней <sup>3</sup>F<sub>4</sub> иона Tm<sup>3+</sup> (б) в кристаллах La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>F<sub>3</sub> для различных концентраций  $x$  ионов Ce<sup>3+</sup>

логарифмическом масштабе. Штриховая линия на рис. 4б соответствует квадратичной аппроксимации экспериментальных данных.

На рис. 5а показаны измеренные времена затухания для уровня <sup>3</sup>F<sub>4</sub> иона Tm<sup>3+</sup> в зависимости от концентрации  $x$  ионов Ce<sup>3+</sup>. Как и в первом случае, черные кружки на рис. 5б соответствуют значениям скорости кооперативного переноса

$$W_x(\text{Tm} \rightarrow 2\text{Ce}) = \frac{1}{\tau(x)} - \frac{1}{\tau(0)},$$

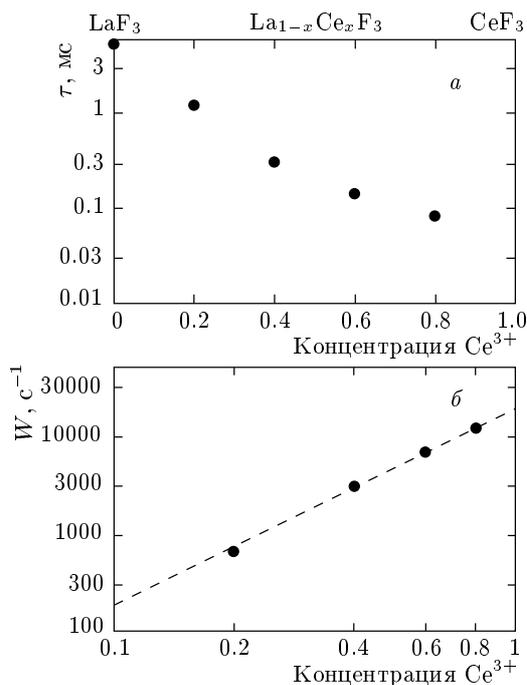
вычисленным на основе измеренных времен распада уровня <sup>3</sup>F<sub>4</sub> ионов Tm<sup>3+</sup>, а штриховая линия представляет собой квадратичную аппроксимацию экспериментальных данных. Экспериментальные значения скорости тушения хорошо соответствуют квадратичной зависимости,  $W \propto x^2$ , откуда следует, что процесс тушения ионов Tm<sup>3+</sup> и Ho<sup>3+</sup> ионами Ce<sup>3+</sup> носит двухчастичный, кооперативный харак-

Ион донора (переход)	Матричные элементы электронного перехода донора	Акцептор	Матричные элементы электронного перехода акцептора	Скорость переноса $W$ [ $\text{с}^{-1}$ ] и энергетическая эффективность сенсibilизации $\eta = W(x)\tau(x) \cdot 100\%$ для $x = 0.4$	Скорость переноса $W$ [ $\text{с}^{-1}$ ] и энергетическая эффективность сенсibilизации $\eta = W(x)\tau(x) \cdot 100\%$ для $\text{CeF}_3$ ( $x = 1$ )
$\text{Er}^{3+}$ ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ )	$U^{(2)} = 0.0195$ $U^{(4)} = 0.11$ $U^{(6)} = 1.43$	3Ce	$U^{(2)} = 0.35$ $U^{(4)} = 0.69$ $U^{(6)} = 0.93$	9.2 (9.2%)	$1.2 \cdot 10^2$ (54%)
$\text{Tb}^{3+}$ ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ )	$U^{(2)} = 0.0009$ $U^{(4)} = 0.0008$ $U^{(6)} = 0.0013$	2Yb	$U^{(2)} = 0.35$ $U^{(4)} = 0.69$ $U^{(6)} = 0.93$		$1.4 \cdot 10^2$ (14%)
$\text{Nd}^{3+}$ ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ )	$U^{(2)} = 0$ $U^{(4)} = 0$ $U^{(6)} = 0.0275$	2Ce	$U^{(2)} = 0.35$ $U^{(4)} = 0.69$ $U^{(6)} = 0.93$	$3.5 \cdot 10^2$ (19.9%)	$1.5 \cdot 10^3$ (52%)
$\text{Tm}^{3+}$ ( ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ )	$U^{(2)} = 0.249$ $U^{(4)} = 0.118$ $U^{(6)} = 0.608$	2Ce	$U^{(2)} = 0.35$ $U^{(4)} = 0.69$ $U^{(6)} = 0.93$	$3.1 \cdot 10^3$ (94.3%)	$2 \cdot 10^4$ (99.96%)
$\text{Ho}^{3+}$ ( ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ )	$U^{(2)} = 0.0249$ $U^{(4)} = 0.1344$ $U^{(6)} = 1.5210$	2Ce	$U^{(2)} = 0.35$ $U^{(4)} = 0.69$ $U^{(6)} = 0.93$	$2.3 \cdot 10^3$ (96.8%)	$8 \cdot 10^3$ (99.98%)
$\text{Er}^{3+}$ ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ )	$U^{(2)} = 0$ $U^{(4)} = 8 \cdot 10^{-5}$ $U^{(6)} = 0.0228$	1Ce	$U^{(2)} = 0.35$ $U^{(4)} = 0.69$ $U^{(6)} = 0.93$	$1.24 \cdot 10^5$ (89.3%)	$2.7 \cdot 10^5$ (97.2%)

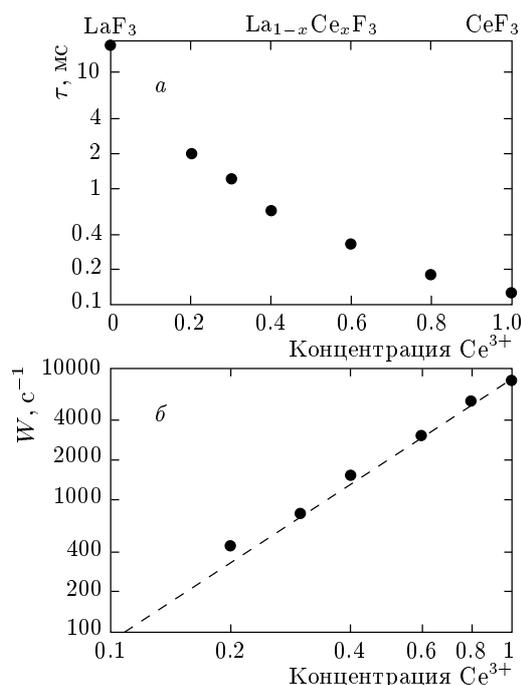
тер. При этом важно подчеркнуть, что  $\tau(x)$  и  $W(x)$  измерялись на начальной стадии кинетики распада донорной люминесценции, где традиционный ферстеровский перенос энергии имеет линейную зависимость,  $W \propto x$  [2–5, 16–18]. Сравнительные данные по скоростям тушения ионами  $\text{Ce}^{3+}$  различных редкоземельных ионов (доноров) приведены в таблице для двух значений концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0.4$  и  $1.0$ ). Как можно видеть из таблицы, величина скорости кооперативного тушения в случае процессов  $\text{Tm} \rightarrow 2\text{Ce}$  и  $\text{Ho} \rightarrow 2\text{Ce}$  существенно превышает соответствующее значение для случая переноса  $\text{Nd} \rightarrow 2\text{Ce}$ . Это коррелирует с существенно большими значениями электронных матричных элементов  $U^{(2)}$ ,  $U^{(4)}$ ,  $U^{(6)}$ , определяющих силу линии исследованных донорных переходов ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$ . Как следует из таблицы, энергетическая эффективность процессов тушения ионов  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и сенсibilизации ионов  $\text{Ce}^{3+}$

$$\eta = \frac{W(x)}{W(x) + A} \cdot 100\% = W(x)\tau(x) \cdot 100\%$$

близка к 100% в обоих случаях рассмотренного кооперативного переноса  $\text{Tm} \rightarrow 2\text{Ce}$  и  $\text{Ho} \rightarrow 2\text{Ce}$  и даже несколько выше, чем для случая прямого резонансного переноса  $\text{Er} \rightarrow \text{Ce}$  [16]. При этом квантовый выход сенсibilизации и *down*-конверсии для кооперативных процессов  $\text{Tm} \rightarrow 2\text{Ce}$  и  $\text{Ho} \rightarrow 2\text{Ce}$  больше 100% ( $\sim 190\%$ ) вследствие размножения возбуждения в два раза. Анализ данных из таблицы позволяет сравнить скорости суммарного переноса энергии  $W_{x=1}$  с донора на ионы  $\text{Ce}^{3+}$  в решетке  $\text{CeF}_3$  для трех случаев: когда ионы  $\text{Ce}^{3+}$  выступают в роли одиночных акцепторов, двухчастичных кооперативных акцепторов и трехчастичных кооперативных акцепторов. Действительно, матричные элементы перехода  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  близки по величине матричным элементам перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$



**Рис. 4.** Зависимости начального времени затухания  $\tau$  уровня  $^3F_4$  иона  $Tm^{3+}$  (а) и скорости кооперативного тушения  $W_{Tm \rightarrow 2Ce}$  (б) от концентрации  $x$  ионов  $Ce^{3+}$  в кристалле  $La_{1-x}Ce_xF_3$ . Точки — результаты эксперимента, штрихи — квадратичная аппроксимация экспериментальных данных



**Рис. 5.** Зависимости начального времени затухания  $\tau$  уровня  $^5I_7$  иона  $Ho^{3+}$  (а) и скорости кооперативного тушения  $W_{Ho \rightarrow 2Ce}$  (б) от концентрации  $x$  ионов  $Ce^{3+}$  в кристалле  $La_{1-x}Ce_xF_3$ . Точки — результаты эксперимента, штрихи — квадратичная аппроксимация экспериментальных данных

иона  $Nd^{3+}$ . Это сравнение позволяет сделать вывод о меньшей на два-три порядка вероятности переноса на двухчастичные кооперативные акцепторы по сравнению с традиционным переносом на одночастичные акцепторы,

$$W_1(Nd \rightarrow 2Ce) = 5 \cdot 10^{-3} W_1(Er \rightarrow Ce).$$

Аналогичное равенство матричных элементов переходов  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  и переходов  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  ионов  $Ho^{3+}$  позволяет сравнить вероятности кооперативного тушащего переноса энергии на трехчастичные акцепторы с переносом на двухчастичные кооперативные акцепторы,

$$W_1(Er \rightarrow 3Ce) = 1.5 \cdot 10^{-2} W_1(Ho \rightarrow 2Ce),$$

вероятность которого также оказалась на два порядка меньше. Отметим, что пока мы не принимаем во внимание различие в интегралах перекрытия и в решеточных суммах анализируемых процессов, что требует дополнительных исследований.

Обнаруженные нами неизвестные ранее anomalously высокие скорости кооперативного процесса

( $10^3 - 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ), на два порядка превышающие скорости излучательной релаксации и на три порядка превосходящие скорости кооперативной *up*-конверсии, поставили вопрос о необходимости проверки значения скорости кооперативного процесса  $2Yb \rightarrow Tb$ , равной  $W = 2.4 \text{ s}^{-1}$  [13] (оцененной из косвенных данных в работе [15]), более прямым методом.

Нами было проведено экспериментальное измерение обратного процесса кооперативного переноса энергии ( $Tb^{3+} \rightarrow 2Yb^{3+}$ ) от одного иона  $Tb^{3+}$  к двухчастичному кооперативному акцептору — двум ионам  $Yb^{3+}$  в кристаллах гранатов, допускающих 100%-ю замену оптически неактивных ионов  $Y^{3+}$  на активные ионы  $Yb^{3+}$  без искажения кристаллической решетки. Исследование кинетик затухания люминесценции уровня  $^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$  проводилось в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}:Tb$  (2%) и  $Yb_3Al_5O_{12}:Tb$  (2%), что соответствует нулевой ( $x = 0$ ) и 100%-ой ( $x = 1$ ) концентрации ионов  $Yb^{3+}$ , выступающих в роли кооперативных акцепторов. Ионы  $Yb^{3+}$  являются своеобразным аналогом ионов  $Ce^{3+}$  в ряду редкоземельных элементов. Они также обладают одним оп-

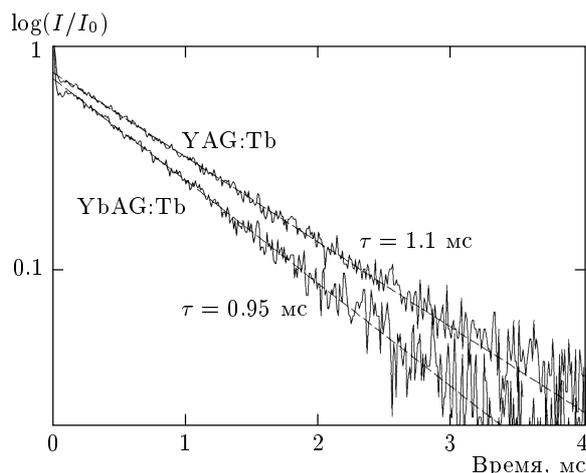


Рис. 6. Измеренные кинетики затухания люминесценции уровня  ${}^5D_4$  ионов  $Tb^{3+}$  в кристаллах гранатов  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Yb_3Al_5O_{12}$

тическим переходом  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  на  $f$ -подоболочке с теми же величинами электронных матричных элементов, что и для перехода  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  иона  $Ce^{3+}$ :

$$U^{(2)} = 0.35, \quad U^{(4)} = 0.69, \quad U^{(6)} = 0.93.$$

Схема измерений аналогична приведенной на рис. 2 и отличалась тем, что для возбуждения уровня  ${}^5D_4$  использовался импульсный азотный лазер с длиной волны генерации 337 нм, а регистрация люминесценции осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79. Измеренные кинетики затухания люминесценции приведены на рис. 6. Как видно из рис. 6, кинетики затухания люминесценции имеют одноэкспоненциальный характер с соответствующими временами жизни  $\tau(x=0) = 1.1$  мс и  $\tau(x=1) = 950$  мкс. Вычисленная на основе измеренных времен жизни максимальная скорость суммарного кооперативного тушения

$$W_1(Tb \rightarrow 2Yb) = \frac{1}{\tau(x=1)} - \frac{1}{\tau(x=0)}$$

составила приблизительно  $143.5 \text{ с}^{-1}$ , что ниже скорости кооперативного тушения  $W_1(Ho \rightarrow 2Ce)$  и  $W_1(Tm \rightarrow 3Ce)$ , но почти на два порядка выше полученной в [2] теоретической оценки скорости кооперативной *up*-конверсии,  $W_0(2Yb \rightarrow Tb) = 2.4 \text{ с}^{-1}$ .

Физический смысл различия скоростей кооперативных процессов *up* и *down* (вверх и вниз) с суммированием и делением возбуждения заключается, по всей видимости, в различии числа конечных состояний системы, в которые она переходит в результате кооперативного процесса. При малой кон-

центрации примеси с высокочастотным переходом (Tb) и при большой концентрации частиц с низкочастотными переходами (Yb) число конечных состояний при *up*-конверсии  $2Yb \rightarrow Tb$  всего лишь одно, и в эксперименте измеряется по сути элементарный акт переноса, имеющий достаточно малую вероятность ( $2.4 \text{ с}^{-1}$ ) за счет малости матричных элементов перехода иона  $Tb^{3+}$  (см. таблицу). В режиме *down*-конверсии число конечных состояний кооперативных акцепторов при больших  $x$  может значительно превосходить единицу и для кристалла  $Yb_3Al_5O_{12}$  или  $CeF_3$  ( $x=1$ ) достигать нескольких сотен (число сочетаний по два из числа акцепторных ионов в ближайших к донору координационных сферах).

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружены явления высокоэффективного кооперативного переноса энергии от ионов туллия и гольмия (доноров) к двухчастичным кооперативным акцепторам — ионам церия, в кристаллах лантан-цериевых фторидов со скоростями порядка  $10^4 \text{ с}^{-1}$ , на несколько порядков превосходящими излучательные. Экспериментально установлены нелинейные (квадратичные) законы кооперативного концентрационного тушения  $Ho \rightarrow 2Ce$  и  $Tm \rightarrow 2Ce$ . Измерена скорость кооперативного тушения люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  на двухчастичные кооперативные акцепторы — ионы  $Yb^{3+}$  в кристаллах  $Yb_3Al_5O_{12}$  граната. Установлены на два-три порядка более высокие скорости кооперативного переноса энергии с размножением возбуждений по сравнению с известными скоростями кооперативной сенсibilизации и *up*-конверсии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Th. von Förster, Ann. Phys. **2**, 53 (1948).
2. М. Д. Галанин, В. М. Агранович, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*, Наука, Москва (1978).
3. С. И. Голубов, Д. В. Конобеев, ФТТ **13**, 3185 (1971).
4. В. П. Сакун, ФТТ **14**, 2199 (1972).
5. А. I. Burshtein, J. Lumin. **34**, 167 (1985).
6. D. L. Dexter, Phys. Rev. **108**, 630 (1957).
7. W. B. Mims and J. D. Mc Gee, PIRE **47**, 2120 (1959).

8. А. А. Маненков, А. М. Прохоров, ЖЭТФ **42**, 75 (1962).
9. А. М. Прохоров, В. Б. Федоров, ЖЭТФ **46**, 1937 (1964).
10. P. P. Feofilov and V. V. Ovsyankin, Appl. Optics **6**, 1828 (1967).
11. F. Auzel, C.R. Acad. Sci. **263**, 819 (1966).
12. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ., **37**, 262 (1973).
13. T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan **34**, 1318, 1327, 1334 (1973).
14. Л. Д. Ливанова, И. Г. Сайткулов, А. Л. Столов, ФТТ **11**, 918 (1969).
15. F. W. Ostermayer and L. G. Van Vliet, Phys. Rev. B **1**, 4208 (1970).
16. T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, V. V. Osiko et al., ASSL-2001, Technical Digest, OSA **93** (2001).
17. T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, and V. V. Osiko, OSA TOPS **34**, 485 (2000).
18. Т. Т. Басиев, М. Е. Дорошенко, В. В. Осико, Письма в ЖЭТФ **71**, 14 (2000).
19. *Selective Laser Spectroscopy of Activated Crystals and Glasses*, ed. by V. V. Osiko, Nova Science Publishers, New York (1990).
20. Yu. V. Orlovskii, T. T. Basiev, I. N. Vorob'ev, V. V. Osiko, A. G. Papashvili, and A. M. Prokhorov, Laser Phys. Int. J. **6**, 448 (1996).
21. T. T. Basiev, Yu. V. Orlovskii, and Yu. S. Privis, J. Lumin. **69**, 187 (1996).
22. T. T. Basiev, I. T. Basieva, M. E. Doroshenko, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov, and K. K. Pukhov, submitted to J. Lum. (2002).