

Nd_xY_{1-x}PO₄ 晶体中激发能量的传递 和离子-离子相互作用

陈 述 春

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文用激光选位时间分辨光谱技术,研究了Nd_xY_{1-x}PO₄晶体系统的浓度猝灭和Nd³⁺离子-离子相互作用。结果表明,浓度猝灭比五磷酸钕系统强,猝灭速率与 ω^2 有线性关系。激光选位时间分辨光谱揭示,在Nd_{0.08}Y_{0.92}PO₄中,Nd³⁺处于多种不等价的晶场格位中。由选位光谱对时间和温度的关系发现,处于不等价格位中的Nd³⁺离子通过共振能量为 $\delta=117\text{ cm}^{-1}$ 的二声子参助过程进行能量转移。确定了转移速率 $\omega_s=2.7\times 10^4\text{ s}^{-1}$,室温下激发能量扩散系数为

$$D_{300\text{K}}=2.15\times 10^{-9}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

和扩散长度为

$$l_{300\text{K}}=14.4\times 10^{-7}\text{ cm}.$$

一、引 言

自从五磷酸钕微型激光器获得成功以来^[1],人们对高浓度激光材料的探索和研究做了很多工作。特别是这种材料的较低浓度猝灭速率及其物理机制,不论在理论还是在实验上,至今仍是人们所关注的课题^[2~5]。

Nd_xY_{1-x}PO₄晶体具有很好的发光性能,可做激光材料。并且随着Nd的浓度增加,直到 $x=1$,即NdPO₄晶体都有可观测的荧光。从成分上看,在NdPO₄,NdP₅O₁₄和NdP₃O₉中Nd₂O₃和P₂O₅的克分子数之比分别为1:1、1:5和1:3,相应的Nd³⁺离子数密度^[6]分别为 $1.2\times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$, $3.9\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 和 $5.8\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 。显然,在NdPO₄中Nd³⁺具有最高的浓度,并且是至今唯一没有报道过的磷酸盐晶体。

为了系统地了解光谱性质和更好地认识在这种材料中Nd³⁺离子之间的激发迁移和相互作用情况,我们不仅测定了Nd_xY_{1-x}PO₄系统中荧光光谱、荧光寿命,并确定了有关的能级及荧光的浓度猝灭和进行了激光选择激发时间分辨光谱研究。由于能在不同的温度下,在窄频带、短激光脉冲激发后,于某一特定时间 t ,在一个短的时间间隔内观测取样荧光,使我们能发现处于不同格位的Nd³⁺离子间的能量转移情况,从而更好地理解 and 认识有关的物理机构。同时,通过对实验数据的理论分析获得了在这个系统中,有关激发能量转移和扩散的各种参数,这些参数对激光材料是十分重要的,而且往往需要认真仔细的分析才能完满地确定。

二、样品和实验

实验采用两种 $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ 样品。晶体样品是将溶剂法生长的单晶加工成尺寸为 $1 \times 3 \times 7 \text{ mm}^3$ 的薄片。而粉末样品则根据参考文献 [8] 所描写的方法制备。分析了晶体样品和粉末样品的光谱和寿命,发现它们完全一致*。十个样品浓度从 $x=0.001$ 到 $x=1$ 变化。当 $x=0$ 时, YPO_4 为四方晶系,空间群 D_{2d}^{13} 。而当 $x=1$ 时, NdPO_4 为单斜晶系,空间群 C_{2h}^2 。

实验在 $77 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$ 的温度范围内进行。用连续白炽灯和 CuSO_4 滤光液作宽带激发源,通过一米光栅单色光计,以光电倍增管-放大器-记录仪系统测定荧光光谱。光栅一级分辨小于 1 \AA 。而时间分辨荧光光谱,则用闪光灯泵浦可调谐 R6G 染料激光器作选择激发源,激光输出脉宽 $\sim 0.6 \mu\text{s}$, 光谱宽度小于 1 \AA 。选择激发后的荧光信号用 Boxcar 取样积分器处理,时间分辨 $0.5 \mu\text{s}$ 。

荧光寿命用 Boxcar 或示波器在脉冲激发后,通过观测的荧光衰减曲线计算。

三、实验结果

1. 常规光谱和能级

对不同浓度的样品,在室温和 77 K 测定了荧光光谱,发现随着 x 的增加,直到 $x=0.3$, 荧光光谱除了带宽明显地增加外,光谱分布基本上不变。但当 $x=1$ 时,其光谱则表现出明显不同的结构,这是 NdPO_4 晶场的特征。

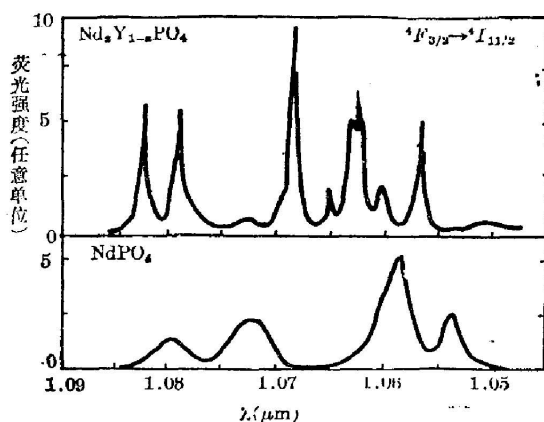


图 1 77 K , $\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{PO}_4$ 和 NdPO_4 晶体宽带激发下 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁荧光光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of $\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{PO}_4$ and NdPO_4 crystals for ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition under broad-band excitation at 77 K .

图 1 和图 2 表示 $\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{PO}_4$ 和 NdPO_4 样品在 77 K 时的宽带激发荧光光谱。它们分别为与 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 跃迁相当的荧光。由这些和室温测定的光谱(未给出),我们确定了 $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x \neq 1$) 和 NdPO_4 晶体的荧光能级,如图 3 所示。

2. 荧光寿命及荧光的浓度猝灭

对不同浓度样品测定的荧光衰减表明,当 Nd 浓度较低时 ($x < 0.01$) 衰减为指数的,随着浓度的增加,在荧光衰减的初期可观察到有偏离指数的趋势,对于 $x=0.03$, 衰减初期有明显的非指数规律;而当 $x > 0.1$ 时衰减又变成指数的。为了比较不同浓度样品的寿命,取半对数衰减曲线渐近线的斜率,作为平均荧光寿命。结果表明, $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ 系统的荧光寿命随 x 增加很快减小。在低浓度情况下 ($x \leq 0.01$), 寿命 $\tau \sim 160 \mu\text{s}$, 当 $x=0.03$ 时, $\tau \sim 45 \mu\text{s}$, 浓度进一步增加到 $x \geq 0.1$ 时, 则 $\tau < 10 \mu\text{s}$, 而且 NdPO_4 的荧光寿命可能更

* 本文的大部分实验结果取自粉末样品。

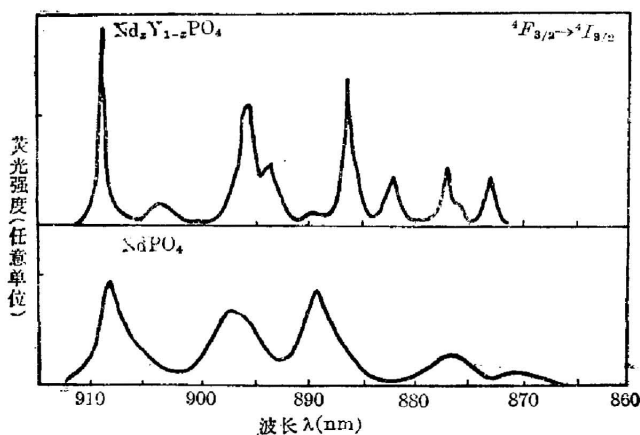


图 2 77K, Nd_{0.01}Y_{0.99}PO₄ 和 NdPO₄ 晶体宽带激发下 ⁴F_{3/2}—⁴I_{9/2} 跃迁的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of Nd_{0.01}Y_{0.99}PO₄ and NdPO₄ crystals for ⁴F_{3/2}—⁴I_{9/2} transition under broad-band excitation at 77 K

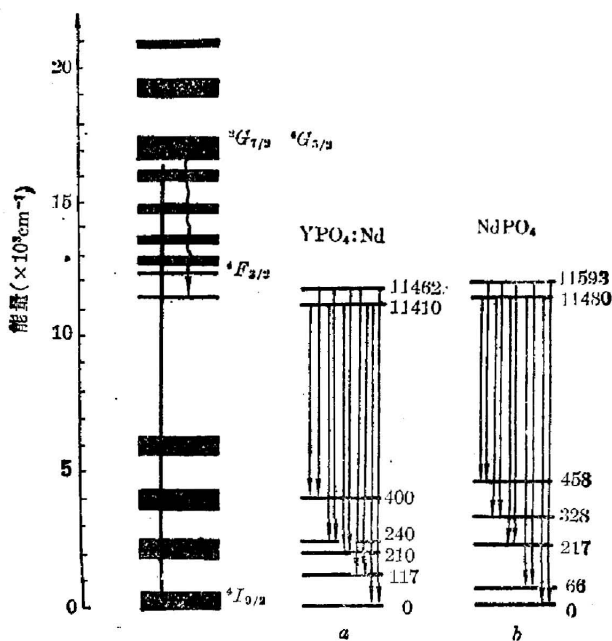


图 3 YPO₄:Nd³⁺ 和 NdPO₄ 的能级图

Fig. 3 Energy level diagrams of YPO₄:Nd³⁺ and NdPO₄

小。这个结果和浓度猝灭速率对浓度 w 的关系一起在图 4 中示出。其中浓度猝灭速率为

$$W_k = (1/\tau) - (1/\tau_0),$$

其中 τ_0 为外推 $w=0$ 时的荧光寿命。由图 4 可见 τ 与 w^2 有线性关系。

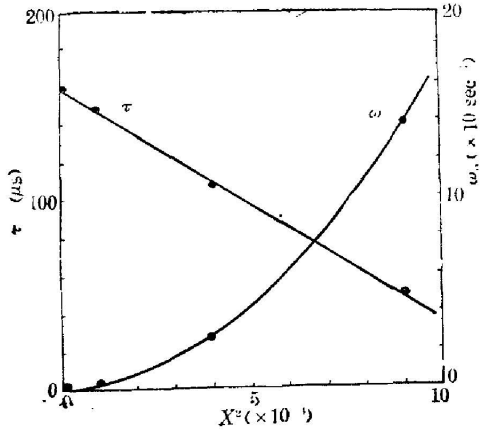


图 4 $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ 的荧光寿命和浓度猝灭速率对浓度 x^2 的关系

Fig. 4 Dependence of fluorescence lifetime and quenching rate on the concentration x^2 in $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$

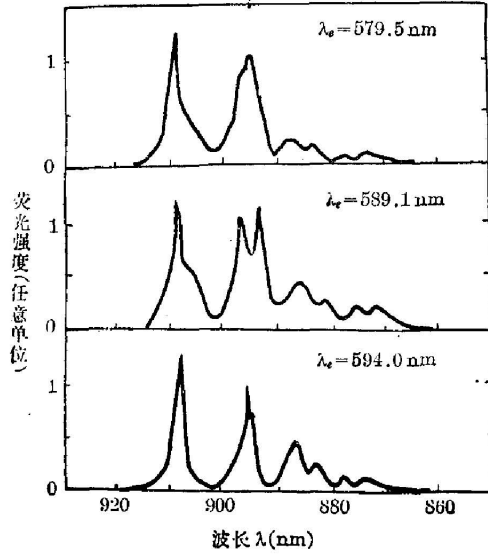


图 5 77 K, 在三种不同的激光窄线激发下当 $t_d = 10 \mu\text{s}$ 时取样的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 跃迁的荧光光谱

Fig. 5 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ transition fluorescence spectra of $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{0.97}\text{PO}_4$ excited by three different laser narrow lines for $t_d = 10 \mu\text{s}$ at 77 K

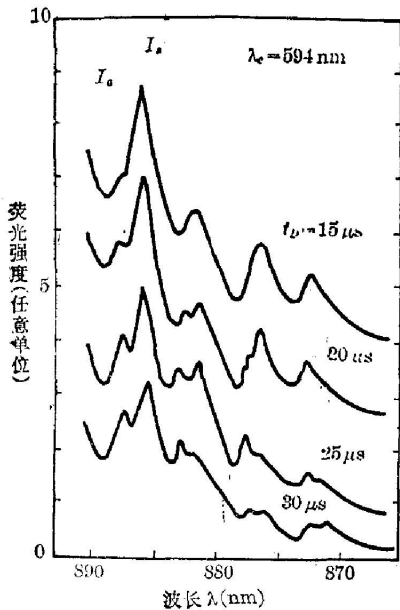


图 6 77 K, 在 $\lambda_e = 594.0 \text{ nm}$ 的激光脉冲激发后不同的延迟时间 t_d 测定的与从 ${}^4F_{3/2}$ 到 ${}^4I_{9/2}$ 最低二分量跃迁相当的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra for transitions from ${}^4F_{3/2}$ to two lowest components of ${}^4I_{9/2}$ with different delay times t_d after laser pulse excitation for $\lambda_e = 594.0 \text{ nm}$ at 77 K

3. 激光选择激发时间分辨光谱

实验用 R6G 染料激光器在不同波长的可调谐输出, 选择激发 Nd^{3+} 的 ${}^2G_{7/2}$ 和 ${}^4G_{5/2}$ 不均匀增宽吸收带, 并在一定的低温范围内观察 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 荧光随时间和温度的变化。

在 YPO_4 晶体基质中, Nd^{3+} 的 ${}^4F_{3/2}$ 态分裂为两个斯塔克 (Stark) 能级, ${}^4I_{9/2}$ 分裂为 5 个斯塔克能级。在 77 K, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 跃迁的大部分由 ${}^4F_{3/2}$ 的较低能级产生, 但由 ${}^4F_{3/2}$ 的高能级产生的某些强线, 仍能在 77 K 的荧光光谱中保留。多谱线的重叠使光谱较为复杂, 特别是, 非共振激发有时也会造成选择性的退化。尽管如此, 我们仍然观察到光谱对激发波长的明显选择性。作为一个例子, 图 5 表明了 $x = 0.03$ 的样品在 77 K, 当以三种不同波长激发时, 在激发脉冲后 $10 \mu\text{s}$ 取样的荧光光谱。可见, 由于激发波长的不同, 光谱的峰位置和强度分布都很不同。但未发现有异种格位的特征。

随着时间的延长和温度的升高, 光谱出现异种格位的峰, 因而显得更复杂。为清楚起见, 在图 6 中给出了在 77 K 时, 用波长为 594 nm 的激光脉冲激发后, 部分选位光谱随时间的变化。其中, 较明显的是

885.5 nm 和 876.4 nm 附近的二对线, 它们分别相应于 ${}^4F_{3/2}$ 的较低斯塔克分量到 ${}^4I_{9/2}$ 的最低两个分量的跃迁。但较长波的几个峰, 由于相互重量而不易分辨。比较图 6 的光谱, 可见随着时间的增长, 处于不等价格位的离子产生的特征峰强度发生了相对变化。其中, 随着一个峰衰减, 相应地另一格位的峰增加。(我们称前种格位为施主格位, 后一种为受主格位。) 这表明在两种不同格位的离子之间存在着激发能量的转移。类似的变化也出现在不同温度的光谱上, 说明转移也是与温度有关的。

也在选择激发下, 测定了荧光寿命, 发现这些寿命值在实验误差范围内是相同的。

四、实验结果的分析

1. 转移速率 ω_s 的确定

为了对实验结果作进一步的分析, 考虑两种格位, s 表示施主格位, a 表示受主格位, 其间发生能量转移时激发态粒子数变化的速率方程为

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_s(t)}{dt} &= W_{ps} - n_s(t)/\tau_{s0} \\ &\quad - \omega_s n_s(t) + \omega_a n_a(t), \\ \frac{dn_a(t)}{dt} &= W_{pa} - n_a(t)/\tau_{a0} \\ &\quad + \omega_s n_s(t) + \omega_a n_a(t), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其中, ω_s 和 ω_a 分别为由施主格位 s 向受主格位 a 和由受主格位 a 向施主格位 s 的转移速率。可以认为在脉冲激发后, 当 $t > 0$ 的所有时间, 激发速率 W_{ps} 和 W_{pa} 为 0, 并根据在选择激发下测定的寿命, 在实验误差范围内相同这一结果, 近似地取

$$\tau_{s0} = \tau_{a0} = \tau_0,$$

τ_0 为系统由自发辐射和无辐射弛豫决定的固有荧光寿命。求解这个速率方程, 可得施主格位和受主格位的特征光谱中相应谱线的积分强度比与转移速率的关系:

$$\frac{I_s}{I_a} = B \frac{\left[n_s(0) - \frac{\omega_a}{\omega_s} n_a(0) \right] e^{-(\omega_s + \omega_a)t} + \frac{\omega_a}{\omega_s} [n_s(0) + n_a(0)]}{\left[\frac{\omega_a}{\omega_s} n_a(0) - n_s(0) \right] e^{-(\omega_s + \omega_a)t} + n_s(0) + n_a(0)}, \quad (2)$$

其中 B 为二格位的荧光分支比, 一个固定的常数。根据实验, 近似地认为 $t=0$ 时, 主要是施主格位被选择激发。并将 ω_s 和 ω_a 作为可调整的参数, 由 (2) 式对 $\lambda_e = 594 \text{ nm}$ 激发的选位光谱中 $\lambda_a = 885.5 \text{ nm}$ 、 $\lambda_s = 884.6 \text{ nm}$ 或 $\lambda_a = 876.4 \text{ nm}$ 和 $\lambda_s = 877.5 \text{ nm}$ 成对谱线的积分强度比拟合, 对不同的时间 t , 发现 $\omega_a/\omega_s = 0.5$ 时拟合最好。这时给出与时间无关的转

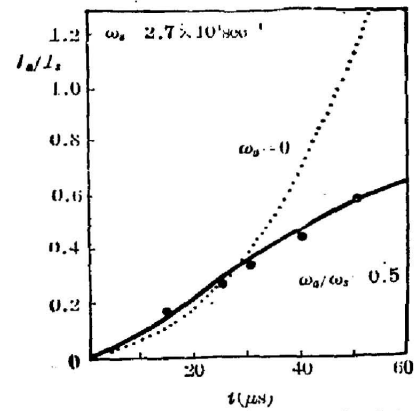


图 7 77K, 当 $\lambda_e = 594.0 \text{ nm}$ 时, 受主格位对施主格位的荧光强度比对时间的关系。(实线为按 (2) 式以 $\omega_s = 2.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 和 $\omega_a/\omega_s = 0.5$ 计算的曲线, 虚线是当 $\omega_a = 0$ 时计算的结果)

Fig. 7 Fluorescence intensity ratio of acceptor sites to donor sites as a function of time t for $\lambda_e = 594.0 \text{ nm}$ at 77 K. (The solid curve is a fitting according to Eq. (2) with $\omega_s = 2.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ and $\omega_a/\omega_s = 0.5$, the dashed curve is for calculated results with $\omega_a = 0$)

移速率 $\omega_s = 2.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 和 $\omega_a = 1.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。图 7 给出了二格位荧光特征峰的强度比的实验值对时间 t 的关系, 和当 ω_a 取 0 或 $0.5 \omega_s$ 和 $\omega_s = 2.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时, 由式 (2) 计算的曲线, 可见 $\omega_a = 0.5 \omega_s$ 与实验点最接近。

2. 转移速率对温度的关系

按前述模型, 在激发脉冲以后某一相对长的时间 t 上, 谱线强度比对温度的关系可反映转移速率对温度的关系:

$$\frac{I_a}{I_s} \approx B' \frac{\omega_s}{\omega_a} \propto \omega_0 \exp(-\delta/kT), \quad (3)$$

其中 δ 称为热激活能, ω_0 实际上是与温度无关的。分析 $t_D = 50 \mu\text{s}$, $\lambda_e = 594.0 \text{ nm}$ 激发的选位光谱, 取波长为 $\lambda_a = 876.4 \text{ nm}$, $\lambda_s = 877.8 \text{ nm}$, 两谱线积分强度比的对数对温度的倒数 $1/T$ 作图, 结果如图 8 所示。其中实线为按 $\omega_s = \omega_0 e^{-\delta/kT}$ ($\delta = 117 \text{ cm}^{-1}$) 计算的结果, 与实验点吻合极好。

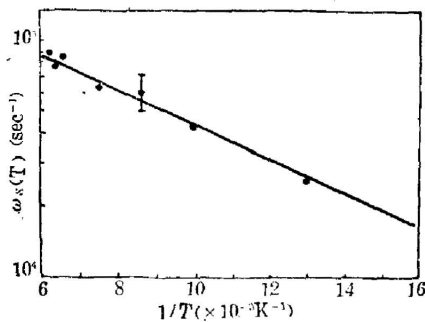


图 8 在 $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{0.97}\text{PO}_4$ 中转移率 ω_s 对温度的关系。点是实验值, 实线为由 $\omega = \omega_0 \exp[-\delta/kT]$ ($\delta = 117 \text{ cm}^{-1}$) 的计算结果

Fig. 8 Transfer rate as a function of temperature T in $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{0.97}\text{PO}_4$. Solid dots are experimental values and solid lines are calculated results with $\omega = \omega_0 \exp[-\delta/kT]$ ($\delta = 117 \text{ cm}^{-1}$)

3. 转移参数的确定及其理论基础

上述结果表明, 在 $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ 系统中, 施主的转移速率是与时间无关的, 但与温度的倒数有指数关系, 热激活能远大于二格位间跃迁能量的差, 而与基态多重态 $^4I_{9/2}$ 最低的两个斯塔克能级的能量差相当。这个结果与 Nd^{3+} 激活的其它材料中的能量转移机构类似^[12], 为 Holstein 等人^[9] 提出的共振二声子参助过程, 并且可以用扩散极限弛豫模型来处理。

在这种情况下, 施主周围存在有相当数量的受主。处于受主作用范围内的施主首先与受主相互作用产生直接弛豫, 而离受主较远的施主必须在弛豫之前先向受主附近扩散, 通常以扩散方程来描写施主激发密度随时间的变化:

$$\frac{\partial n_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 n_s(\mathbf{r}, t) - \sum_i W_{sa}(R_i) \cdot n_s(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{\tau_0} n_s(\mathbf{r}, t), \quad (4)$$

其中 τ_0 为自发辐射和无辐射多声子弛豫引起的固有荧光寿命, D 为施主的激发扩散系数, R_{\pm} 表示某一特定的施主-受主离子对之间的距离, $W_{sa}(R_{\pm})$ 描写在这个距离 R_{\pm} 上, 施主离子和受主离子间的相互作用强度, 它也可用一般离子对之间的能量转移速率和其间距离 R 的关系来表示

$$W_{sa}(R_i) = C_{sa} R^{-s}, \quad (5)$$

式中 C_{sa} 为施主-受主能量转移常数, s 的值取决于相互作用机构的性质, 对于偶极-偶极、偶极-四极和四极-四极转移, s 分别为 6、8 和 10。

Yokota 和 Tanimoto^[8] 解决了方程 (4) 的求解问题, 表明施主荧光按下式衰减:

$$n_s(t) = n_s(0) \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a (C_{sa} t)^{1/2} \left(\frac{1+10.87z+15.5z^2}{1+8.74z}\right)^{3/4}\right], \quad (6)$$

式中 N_a 为受主密度, $z = DC_{sa}^{-1/3} t^{2/3}$, 扩散常数 D 可由施主-施主相互作用常数 C_{ss} 来表达:

$$D = 3.4N_s^{4/3}C_{ss}, \quad (7)$$

式中 N_s 为施主密度。当扩散较小和时间较短时, $z \ll 1$, (6) 式变成 Inokuti 和 Hirayama 的公式(8)^[10]。而当浓度较高扩散较大或 $t \rightarrow \infty$ 时, 荧光衰减可由指数函数描写:

$$n_s(t) = n_s(0) \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - \omega_s t\right], \quad (8)$$

这时施主的转移速率 ω_s 与时间无关, 通常称为扩散限制弛豫。 ω_s 即与施主-受主的相互作用有关, 也与施主间的相互作用有关, 可用下式表达:

$$\omega_s = 21.3N_s N_a C_{ss}^{3/4} \cdot C_{sd}^{1/4}. \quad (9)$$

另一方面, 根据 Holstein^[9] 等人提出的二声子参助能量转移模型, 在离子 i 和 j 之间的转移速率(或称相互作用强度)为

$$W_{ij} = \left[J_1^2 + J_2^2 \frac{2(\Delta E_{ij})^2}{(\Delta E_{ij})^2 + 8\Gamma^2} \right] \left[\frac{2\Gamma}{\hbar(\Delta E_{ij})^2} \right] [1 + \exp(\Delta E_{ij}/kT)] \exp[-\delta/kT], \quad (10)$$

其中 J_1 为初始激发态和基态之间的转移矩阵元, J_2 为与声子达到的中间态有关的转移矩阵元, ΔE_{ij} 为两个离子的与转移过程有关的跃迁之间的能量差, 而 Γ 为中间态的宽度。

分析实验结果, 可以明确 Nd³⁺ 离子之间的相互作用为偶极-偶极性质。Kushida^[11] 对稀土离子一般的电偶极-偶极相互作用给出了两离子间转移矩阵元平方的表达式为

$$J_{ij}^2 = \frac{1}{(2J_s+1)(2J_a+1)} \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \left(\frac{e^2}{R^3}\right)^2 \left[\sum_k \Omega_{sk} |\langle J_s \| U^{(k)} \| J'_s \rangle|^2 \right. \\ \left. \times \left[\sum_k \Omega_{ak} |\langle J_a \| U^{(k)} \| J'_a \rangle|^2 \right] \right] \quad (11)$$

对于电偶极跃迁,

$$\sum_k \Omega_k |\langle J \| U^{(k)} \| J' \rangle|^2 = s$$

为跃迁的谱线强度, 它可由 J-O 方法拟合和从光谱实验上得到。对于我们的情况, $(J_2/J_1)^2$ 可由荧光分支比等光谱参数确定。这样, 将(11)式代入(10)式, 并取 $R_{ss} = R_{sa} = \bar{R}$, 有

$$\omega_s = 21.3N_s N_a \bar{R}^{-6} \frac{2\Gamma}{\hbar} e^{-\delta/kT} \cdot J_1^2 \left[1 + \exp \frac{\Delta E_{ss}}{kT} \right]^{3/4} \left[1 + \exp \frac{\Delta E_{sa}}{kT} \right]^{1/4} \\ \times \left[\frac{1}{(\Delta E_{ss})^2} + \left(\frac{J_2}{J_1}\right)^2 \frac{2}{(\Delta E_{ss})^2 + 8\Gamma^2} \right]^{3/4} \left[\frac{1}{(\Delta E_{sa})^2} + \left(\frac{J_2}{J_1}\right)^2 \frac{2}{(\Delta E_{sa})^2 + 8\Gamma^2} \right]^{1/4}, \quad (12)$$

上式中除了 J_1^2 外, 等式两端的各量都可由我们的实验中得到, 利用这些确定 J_1^2 和 J_2^2 后, 通过前述各式的关系和扩散系数的温度关系

$$D(T) = D_0 \exp(-\delta/kT), \quad (13)$$

以及扩散长度的计算公式:

$$l = (6D\tau_0)^{1/2}, \quad (14)$$

计算了与能量转移有关的诸参数。这些结果都在表 1 中给出。

结果表明, 在 Nd_{0.03}Y_{0.97}PO₄ 晶体中, Nd³⁺ 离子间有较强的相互作用。处于类似格位

表 1 $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{0.97}\text{PO}_4$ 晶体中有关的光谱和能量转移参数
 Table 1 Energy transfer parameters and spectra of $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{0.97}\text{PO}_4$ crystal

光 谱 参 数		能 量 转 移 参 数	
$N_0(\text{cm}^{-3})$	3.5×10^{20}	$J_1^2(\text{cm}^{-2})$	2.4×10^{-7}
$N_s(\text{cm}^{-3})$	2.27×10^{20}	$J_2^2(\text{cm}^{-2})$	1.1×10^{-6}
$N_a(\text{cm}^{-3})$	1.22×10^{20}	$W_{sa}(\text{s}^{-1})$	5.6×10^2
$\Delta E_{sa}(\text{cm}^{-1})$	13	$W_{ss}(\text{s}^{-1})$	1.2×10^4
$\Delta E_{ss}(\text{cm}^{-1})$	1.5	$\omega_s^*(\text{s}^{-1})$	2.7×10^4
$P(\text{cm}^{-1})$	8	$\omega_a^*(\text{s}^{-1})$	1.3×10^4
$\tau_0(\text{s}^{-1})$	160×10^{-6}	$\delta(\text{cm}^{-1})$	117
$\Delta\nu_s(\text{cm}^{-1})$	5.2	$D^{**}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	2.15×10^{-9}
$R(\text{cm})$	1.4×10^{-7}	$l^{**}(\text{cm})$	14.4×10^{-7}

符号的物理意义见正文, * 77 K, ** 300 K.

的离子间的相互作用比不等价格位离子间的相互作用大的多。处于不等价格位的离子间的能量转移主要通过基态中的第一激发态($\sim 117 \text{ cm}^{-1}$)产生的二声子共振过程发生的。

刘亚淑,戴凤妹参加部分实验工作;所用的单晶样品(在1966年生长)由袁刚同志提供,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] H. G. Danielmeyer, H. P. Weber; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1972, **8**, No. 10 (Oct), 805.
- [2] D. Fay, G. Huber, W. Lenth; *Opt. Commun.*, 1979, **28**, No. 1 (Jan), 117.
- [3] J. M. Flaherty, R. C. Powell; *Phys. Rev. (B)*, 1979, **19**, No. 1 (Jan), 32.
- [4] K. K. Ghosh *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1980, **22**, No. 6 (Sep), 2837.
- [5] D. L. Huber *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1971, **16**, No. 10 (Nov), 4642.
- [6] B. I. Denker *et al.*; *Soviet J. Quant. Electron.*, 1981, **11**, No. 3 (Mar), 289.
- [7] 刘顺福等;《国外发光与电光》, 1979, **2**, No. 1~2, 229.
- [8] M. Yokota, O. Tanimoto; *J. Phys. Soc. Japan*, 1967, **22**, No. 3 (Mar), 779.
- [9] T. Holstein *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**, No. 15 (Apr), 891.
- [10] M. Inokuti, F. Hirayama; *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, No. 6 (Sep), 1978.
- [11] T. Kushida; *J. Phys. Soc. Japan*, 1973, **34**, No. 5 (May), 1318.

Excitation energy transfer and ion-ion interaction in Nd_xY_{1-x}PO₄ crystals

CHEN SHUCHUN

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica*)

(Received 1 March 1985; revised 8 April 1985)

Abstract

The concentration quenching of fluorescence and Nd³⁺ ion-ion interaction in Nd_xY_{1-x}PO₄ crystals were investigated by laser-excited time-resolved site-selective spectroscopy techniques. Results showed that the concentration quenching in such crystal is stronger than that in Nd_xY_{1-x}PO₄, and the quenching rate has a linear dependence on x^2 . The time-resolved site-selective spectra suggested that the Nd³⁺ ions occupy a variety of nonequivalent crystal-field sites in Nd_{0.03}Y_{0.97}PO₄. From the dependence of site-selective spectra on time and temperature, it is believed that energy transfers between Nd³⁺ ions in nonequivalent crystal-field sites occur via two-phonon-assisted processes with a resonant energy of 117 cm⁻¹, an energy transfer rate $\omega_s = 2.7 \times 10^4$ s⁻¹, a room-temperature diffusion coefficient $D_{300K} = 2.15 \times 10^{-9}$ cm² s⁻¹, and a room-temperature diffusion length $L_{300K} = 14.4 \times 10^{-7}$ cm.