

# 磷酸盐玻璃中 $\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Nd}^{3+}$ 之间的 声子参助能量转移

陈述春 茅 森 戴凤妹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

1983年4月20日收到

## 提 要

本文中报道了磷酸盐玻璃中  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  的时间分辨谱和激发能量的转移. 通过实验确定了在不同温度下的转移速率. 证实了  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  的能量转移机构为从  ${}^4\text{F}_{3/2}(\text{Nd}^{3+})$  到  ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$  并同时产生单声子发射的过程; 而从  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Nd}^{3+}$  可能有两种转移途径: 一是从  ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$  到  ${}^4\text{F}_{3/2}(\text{Nd}^{3+})$  同时吸收一个声子, 另一是从  ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$  到  ${}^4\text{I}_{13/2}(\text{Nd}^{3+})$ , 同时产生四声子发射的过程. 因此  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  的转移速率强烈地依赖于温度. 室温下,  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  的转移时间分别为  $\sim 197\mu\text{s}$  和  $13\text{ms}$ , 转移效率分别为 47% 和 8%. 当 600K 时,  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  的转移效率可增加到 37%, 转移时间缩短为 2ms.

## 一、引 言

固体中激活离子间能量转移的研究, 已有三十多年的历史. 这包括对敏化发光的研究, 以及对发光的杂质猝灭和浓度猝灭等方面的工作. 显然, 这一工作的直接目的与提高发光或激光材料的效率和探索上转换材料等应用有关. 与此同时, 对于这种离子间的能量转移机构和理论的探讨也得到了更为广泛和深入的开展.

无论在同种离子还是在不同离子之间, 涉及两个不匹配能量间隔的无辐射非共振能量转移, 常常是比共振转移更为多见的过程. 1970年, Miyakawa 和 Dexter<sup>[1]</sup> 在从理论上处理电子-声子相互作用的同时, 讨论了稀土离子激发态的无辐射弛豫、声子边带和声子参助能量转移的理论解释. 按照他们的理论, 这种能量转移的速率与两个离子的激发能量差有关, 也与温度和电子-声子相互作用或离子-“晶格”振动的耦合强度有关.

对于  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  系统的能量转移, 在玻璃或晶体中, 都有人研究过<sup>[2-6]</sup>, 主要涉及光谱现象的观察和转移速率的一般估计. 本文从 ( $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ ): 玻璃的光谱和能量转移速率的研究, 探讨  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  的各种能量转移机构, 以及一些有关稀土在磷酸盐玻璃中的电子-声子相互作用. 选择这个系统的理由是: 1) 在玻璃中,  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  都有较强的荧光, 便于对各种参数完整地测试; 2)  $\text{Yb}^{3+}$  的光谱简单, 便于对转移机构的分析; 3)  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  的转移机构及有关的某些资料尚无报道, 特别是在玻璃中.

## 二、实 验

样品材料为 55P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 40BaO, 4.7La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的磷酸盐玻璃。三块样品在其中分别加了 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3%, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2% 和 (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3% + Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2%)。

吸收光谱由 SP-700 光谱光度计和由一米光栅单色光计测定。荧光由钨丝灯激发, 用一米光栅单色光计-倍增管-放大器-记录器组合系统测定。也用若丹明 6G 染料激光器或重复频率脉冲 Xe 灯激发, 由一米光栅单色光计-倍增管-取样积分器-记录仪组合系统, 测定了时间分辨荧光光谱和对于不同荧光波长的瞬时荧光曲线。从而确定了荧光寿命和对荧光动态过程做了研究。

实验都是在液氮温度 (77K) 和 650 K 的温度范围内进行的。

## 三、(Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>) 系统的光谱特性

玻璃中 Nd<sup>3+</sup> 的光谱性质, 已有较为详细的研究<sup>[7,8]</sup>。

Yb<sup>3+</sup> 在晶体中的光谱研究表明, 它比其他的三价稀土离子有更强的离子-晶格耦合, 这表现在它的线宽随温度的增加和声子边带的出现。但是在玻璃中, 斯塔克分裂和声子边带都难以分辨。

为了对 Yb<sup>3+</sup> 的跃迁强度有所了解, 利用由测定吸收和荧光光谱得到的数据, 由下式确定受激发射截面:

$$\sigma_{fp} = \frac{g_{ai}}{g_{fi}} \frac{1}{\Delta\nu_f \cdot N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (1)$$

和辐射跃迁几率

$$A_r = \frac{g_{fi}}{g_{ai}} \frac{8\pi n^2 \nu^2 c}{N} \int \alpha(\nu) d\nu. \quad (2)$$

(1) 和 (2) 式中,  $g_{ai}$  和  $g_{fi}$  分别为吸收和荧光初始能级的简并度,  $n$  为玻璃的折射率,  $N$  为 Yb<sup>3+</sup> 的浓度,  $\nu$  为荧光的平均波数,  $\alpha(\nu)$  为在波数为  $\nu$  处的单位间隔吸收系数。

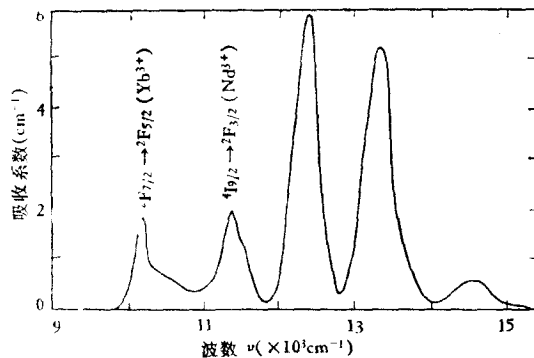


图 1

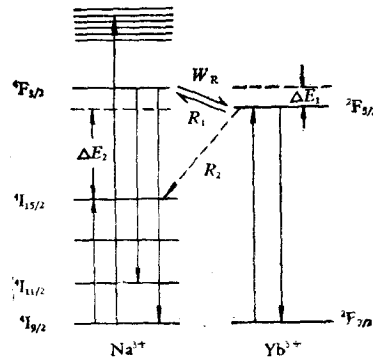


图 2

对我们的玻璃 ( $N = 0.959 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ), 由吸收和荧光光谱数据确定  $\sigma_{\text{fp}} = 1.1 \times 10^{-20} \text{cm}^2$  ( $\lambda_p = 973 \text{nm}$ ), 和辐射寿命  $\tau_r = 1/A_r = 1210 \pm 30 \mu\text{s}$ . 这与直接测定的  ${}^2\text{F}_{5/2}$  态的荧光寿命值  $\tau = 1210 \pm 20 \mu\text{s}$  完全一致, 可见由  ${}^2\text{F}_{5/2}$  态产生的无辐射跃迁几率是极小的, 这可能是因为  ${}^2\text{F}_{5/2}$  态到较低的能级  ${}^2\text{F}_{7/2}$  态有相当宽的能级间的缘故.

在升温情况下测定的单掺样品的荧光寿命不随温度改变, 也说明这一问题. 图 5 曲线

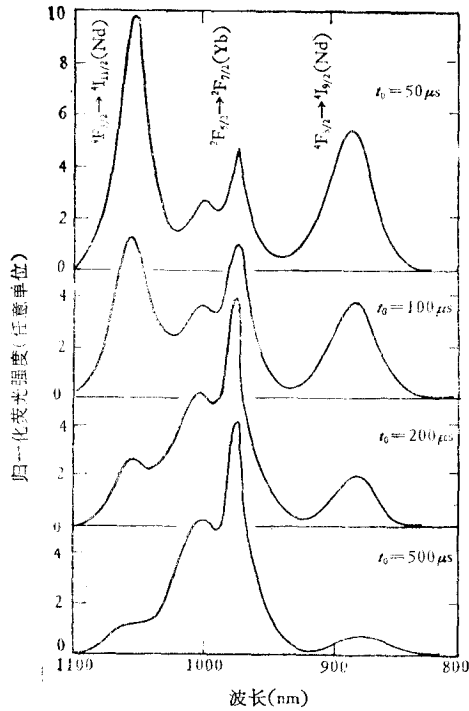


图3 室温下掺有 3%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的磷酸盐玻璃的时间分辨荧光光谱

在磷酸盐玻璃中, 室温下同时掺有重量比 3% 的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和 2%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的样品, 在长波区域的吸收光谱在图 1 中给出. 其中,  $10268 \text{cm}^{-1}$  ( $974.0 \text{nm}$ ) 的吸收带与  $\text{Yb}^{3+} {}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  跃迁相当, 为共振吸收带. 而  $11400 \text{cm}^{-1}$  ( $877.0 \text{nm}$ ) 的吸收带相应于  $\text{Nd}^{3+}$  的  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$  跃迁, 比这更短的波长的吸收, 相应于由  $\text{Nd}^{3+}$  的基态  ${}^4\text{I}_{9/2}$  到更高能级的跃迁, 通常称为  $\text{Nd}^{3+}$  的光泵带. ( $\text{Nd}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ) 系统的能级图如图 2 所示. 可见, 当  $\text{Nd}^{3+}$  离子通过光泵带的吸收被激发到较高能级以后, 很快地无辐射弛豫到亚稳态  ${}^4\text{F}_{3/2}$ , 从那里产生  $\text{Nd}^{3+}$  的荧光跃迁, 无辐射弛豫和到  $\text{Yb}^{3+}$  的  ${}^2\text{F}_{5/2}$  多重态的能量转移.

$\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  的能量转移, 已由 ( $\text{Nd}-\text{Yb}$ )

曲线 a 给出了在 77—650K 的温度范围内测定的单掺  $\text{Yb}^{3+}$  玻璃的  ${}^2\text{F}_{5/2}$  态的荧光寿命结果.

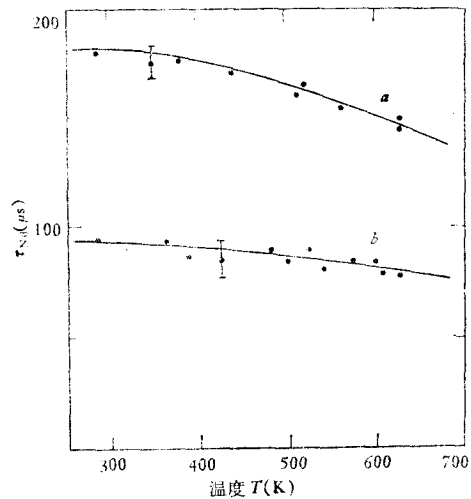


图4  $\text{Nd}^{3+}$  离子  ${}^4\text{F}_{3/2}$  态的荧光寿命  $\tau_{\text{Nd}}$  对温度的关系 a 为单掺  $\text{Nd}^{3+}$  样品的寿命; b 为同时掺有  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  样品的寿命

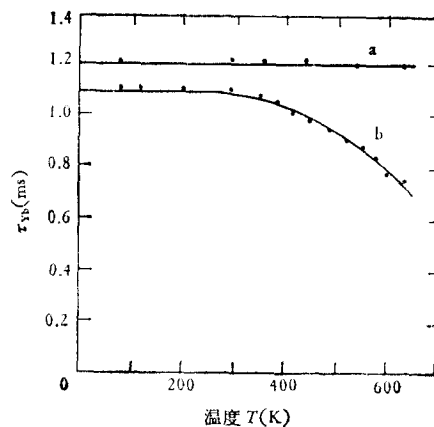


图5 a 为单掺  $\text{Yb}^{3+}$  的样品; b 为同时掺有  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的样品

系统的时间分辨荧光光谱(图3)和荧光寿命的测量证明. 通过图3给出的  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的荧光光谱的时间演变,清楚地表明了  ${}^4\text{F}_{3/2}$  态 ( $\text{Nd}^{3+}$ ) 和  ${}^2\text{F}_{5/2}$  态 ( $\text{Yb}^{3+}$ ) 粒子数的相对变化过程. 在激发后的前  $50\mu\text{s}$  内,大多数  $\text{Nd}^{3+}$  离子处于  ${}^4\text{F}_{3/2}$  亚稳态. 以后,由于能量逐渐地转移到  $\text{Yb}^{3+}$  的  ${}^2\text{F}_{5/2}$  态,  $\text{Yb}^{3+}$  的荧光(峰波长  $974\text{nm}$ ) 相应地增加,大约在  $500\mu\text{s}$  以后,荧光主要由  $\text{Yb}$  的  ${}^2\text{F}_{5/2}$  态产生.

在  $77-650\text{K}$  的温度范围内,对单掺  $\text{Nd}$  和同时掺有  $\text{Nd}$  和  $\text{Yb}$  的样品,测定了  $\text{Nd}^{3+}$  的  ${}^4\text{F}_{3/2}$  态的寿命  $\tau_{\text{Nd}}$ . 结果示于图4中. 双掺样品中  $\text{Nd}$  的寿命明显地变短,这也是由  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  产生能量转移的证明.

图5给出了在单掺  $\text{Yb}^{3+}$  和同时掺有  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  的样品中测定的  $\text{Yb}^{3+} {}^2\text{F}_{5/2}$  态的寿命  $\tau_{\text{Yb}}$  对温度的关系. 从此可见,单掺样品的  $\tau_{\text{Yb}}$  几乎不随温度变化. 但在双掺样品中,由于  $\text{Nd}^{3+}$  的存在  $\tau_{\text{Yb}}$  稍微变短,但当温度升到  $350\text{K}$  以上时,随着温度的进一步增加,  $\tau_{\text{Yb}}$  明显地变短. 这说明从  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Nd}^{3+}$  存在着反向能量转移过程,详细分析见下文.

#### 四、能量转移速率对温度的关系及转移机构的分析

为了进一步分析这些过程的实质,利用(3)和(3)'式,由在不同温度下测定的寿命数据,计算了相应过程的转移速率:

$$w_R(T) = 1/\tau'_{\text{Nd}}(T) - 1/\tau_{\text{Nd}}(T), \quad (3)$$

$$w'_R(T) = 1/\tau'_{\text{Yb}}(T) - 1/\tau_{\text{Yb}}(T), \quad (3')$$

其中  $w_R(T)$  和  $w'_R(T)$  分别为在温度  $T$ , 由实验确定的  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  的能量转移速率;而  $\tau'_{\text{Nd}}$  和  $\tau_{\text{Nd}}$  及  $\tau'_{\text{Yb}}$  和  $\tau_{\text{Yb}}$  分别为在双掺样品和单掺样品中  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的寿命. 这样确定的  $w'_R$  和  $w_R$  对不同温度的实验值,在图6和图7中以圆点示出.

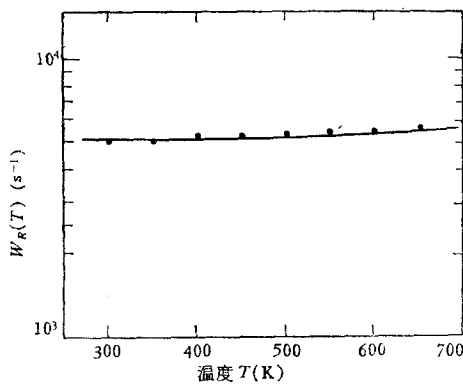


图6  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  能量转移速率  $w_R(T)$  对温度的关系  
曲线描写  $w_R(T) = 5.1 \times 10^3 [n(1130\text{cm}^{-1}) + 1]^{-1}$  的计算值

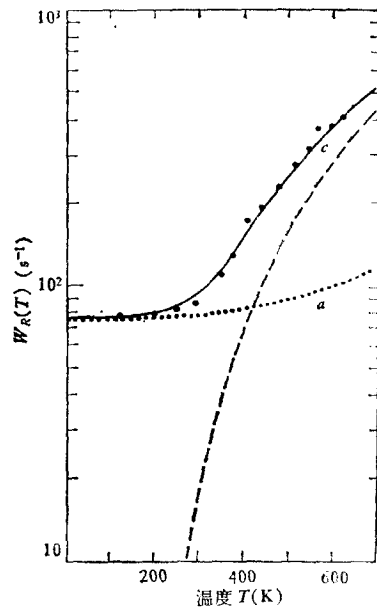


图7  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  能量转移速率  $w_R(T)$  对温度的关系  
曲线 a 为由  $R_2 = 0.75 \times 10^4 [1 - e^{-\Delta E_2/AT}]^{-1}$  计算值;曲线 b 为由  $R_1 = 4 \times 10^3 [e^{\Delta E_1/AT} - 1]^{-1}$  得到的计算值;而曲线 c 为  $w_R(T) = R_1(T) + R_2(T)$ , 与实验点很好地接近

参考图 2 给出的能级图, 在  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  之间不存在完全匹配的能量间隔, 因而能量转移只能是无辐射的非共振过程. 它总是伴随着一个或几个声子的发射或吸收过程同时发生, 通常称为声子参助能量转移 (phonon assisted transfer) 它由和多声子弛豫过程类似的 factors 决定, 这种能量转移过程的几率主要由电子-声子相互作用的动态部分确定.

按照 Miyakawa 和 Dexter 的理论, 这种声子参助能量转移的速率与二离子的不匹配能量差  $\Delta E$  有如下关系:

$$w_R(\Delta E) = w_R(0) \exp(-\beta \Delta E), \quad (4)$$

其中  $\beta$  是由离子的声子能量和电子-声子耦合强度确定的参数.  $w_R(0)$  为当  $\Delta E = 0$  时的能量转移速率.

这与多声子弛豫率对能量的关系 [(5) 式] 有同样的形式:

$$w_M(\Delta E) = w_M(0) \exp(-\alpha \Delta E), \quad (5)$$

参数  $\alpha$  由下式给出:

$$\alpha = (1/h\omega) [\ln(N/g(n+1)) - 1],$$

且  $\alpha$  和  $\beta$  有关,

$$\beta = \alpha - \gamma$$

$$\gamma = \frac{1}{h\omega} \ln(1 + g_b/g_a),$$

其中,  $g$  为电子-晶格耦合常数, 下标  $a$  和  $b$  分别指示转移能量(施主)和接受能量(受主)的离子,  $n$  是在给定温度下被激发的声子数, 而  $h\omega$  为在过程中有主要贡献的声子能量.

当转移过程涉及某一单模声子的发射时, 转移速率与温度有如下关系:

$$w_R(T) = w'_R(0) [1 - \exp(-\Delta E/KT)]^{-p}, \quad (6)$$

其中,  $p$  为发射声子的数目, 而  $w'_R(0)$  为当  $T = 0$  时的速率.

对于与  $p$  声子吸收有关的能量转移过程, 转移速率与温度的关系如下:

$$w_R(T) = w'_R(0) [\exp(\Delta E/kT) - 1]^{-p}, \quad (7)$$

对于单声子的发射和吸收过程, 式中  $p = 1$ .

下面分析在磷酸盐玻璃中,  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  之间可能产生的各种能量转移机构.

#### 1) $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 的转移

参见图 2.  $\text{Nd}^{3+}$  的  ${}^4\text{F}_{3/2}$  态位于  $11400\text{cm}^{-1}$ , 而  $\text{Yb}^{3+}$  的  ${}^2\text{F}_{5/2}$  激发态位于  $10268\text{cm}^{-1}$ . 两能级的激发能量差  $\Delta\nu = 1130\text{cm}^{-1}$ .

作者过去曾研究过在各种玻璃中  $\text{Nd}^{3+}$  的多声子弛豫问题<sup>[8]</sup>. 文献 [9] 中也曾给出过磷酸盐玻璃的振动光谱. 已经表明, 在磷酸盐玻璃中, O—P—O 振动(在  $\sim 1100\text{cm}^{-1}$  附近) 与三价稀土的电子有较强的耦合. 因而能量转移可通过  $\text{Nd}^{3+}$  的  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  跃迁对产生. 过程中将发射一个能量为  $1130\text{cm}^{-1}$  的声子. 按照 (6) 式实验点与下式给出的曲线非常接近(见图 6):

$$w_R(T) = 5.1 \times 10^3 [1 - \exp(-\Delta E/kT)]^{-1},$$

随着温度的增加, 转移速率改变很小.

虽然,  $\text{Nd}^{3+}$  的  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  跃迁很强, 与  $\text{Yb}^{3+}$  的  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  跃迁能量差  $\Delta\nu \approx 770\text{cm}^{-1}$ , 但这个过程涉及单声子的吸收, 按 (7) 式, 转移几率  $w_R(T)$  随温度有较大的

改变,并且过程要在相当高的温度下才能发生.这显然与实验结果不符.

因而可以认为,通过 ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ):( ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ) 跃迁对,并伴随着能量约  $1130\text{cm}^{-1}$  的单声子发射过程,是  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  的主要能量转移机构.

## 2) $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ 的转移

这种能量转移的存在,已由  $\text{Yb}^{3+}$  的寿命测量证明.由图 7 的实验点可见,在较低的温度下 (350K 以下),  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  的转移时间约为 13ms,并且随温度只稍微地改变.但当温度进一步增加时,转移速率明显地迅速增大.

参考前面的讨论,很自然地想到转移可能是通过  $\text{Yb}^{3+}$  的  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  的  ${}^2I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  跃迁对产生,过程中吸收一个  $\Delta\nu = 1130\text{cm}^{-1}$  的声子.但计算的结果与实验不符,特别是不能说明在较低的温度 ( $< 350\text{K}$ ) 下,随温度缓慢变化的转移速率的存在,因而认为可能还有另外的途径从  $\text{Yb}^{3+}$  把能量转移给  $\text{Nd}^{3+}$ .

由图 2 可见,  $\text{Nd}^{3+}$  的  ${}^4I_{15/2}$  多重态位于  $\sim 6100\text{cm}^{-1}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  的  ${}^2F_{5/2}$  态有能量差  $\Delta\nu_2 = 4168\text{cm}^{-1}$ .正好与四个  $\nu = 1060\text{cm}^{-1}$  的声子能量相当,考虑到多重态的宽度和振动带宽,仍可认为这个声子能量是与 O—P—O 键的伸缩振动相当的.

这样,图 7 给出了按下式计算的转移速率对温度的关系:

$$\begin{aligned} w_R(T) &= R_1(T) + R_2(T), \\ R_1(T) &= 4 \times 10^3 [\exp(\Delta E/kT) - 1]^{-1}, \\ R_2(T) &= 0.75 \times 10^3 [1 - \exp(-\Delta E/kT)]^{-4}, \end{aligned}$$

这里  $R_1(T)$  描写通过 ( $\text{Yb}, {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ):( $\text{Nd}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ ) 跃迁对,同时吸收一个声子所产生的转移过程的几率;而  $R_2(T)$  为通过 ( $\text{Y}, {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ):( $\text{Nd}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) 跃迁对,同时伴随有 4 声子发射的能量转移过程的几率.实验点与  $w_R(T) = R_1(T) + R_2(T)$  的理论曲线很一致.在常温或更低的温度下,同时伴有 4 声子发射的转移过程占优势,这个过程的几率  $\sim 75\text{s}^{-1}$ ,由于  $\text{Yb}^{3+}$  的寿命较长,所以在实验精度内能够分辨.

## 五、讨论与结果

由上述结果得到,在磷酸盐玻璃中,当外推到较低的温度时,  $\text{Nd}^{3+}, {}^4F_{3/2} \rightarrow \text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2}$

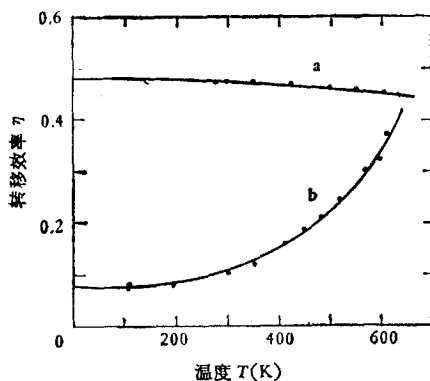


图 8 a, b 分别为  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  能量转移效率对温度的关系

的转移速率为  $5 \times 10^3\text{s}^{-1}$ , 相应的能量间隔  $\Delta\nu \sim 1130\text{cm}^{-1}$ ; 而  $\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2} \rightarrow \text{Nd}^{3+}, {}^4I_{15/2}$  的转移速率为  $75\text{s}^{-1}$ , 相应的  $\Delta\nu \sim 4168\text{cm}^{-1}$ . 与理论预言一致,随不匹配能量间隔的增大,转移速率明显地变小.很多实验证明,在某一给定的基质中,三价稀土离子的多声子弛豫以致声子参助能量转移几率只与能量间隔有关,亦即, (4) 和 (5) 式中的  $\alpha$  和  $\beta$  实际上只涉及基质的性质,而与  $4f^n$  组态的特征无关.这样,我们由实验数据和 (4) 式对我们所用的玻璃估计了  $\beta \approx 1.4 \times 10^{-3}\text{cm}$ , 与文献 [10] 对  $7\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$  磷酸盐玻璃由  $\text{Zu}^{3+}$

→ Yb<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> → Yb<sup>3+</sup> 的转移速率得到的耦合参数  $\beta = 1.2 \times 10^{-3} \text{cm}$  相比较.

实验表明, 在磷酸盐玻璃中, 声子参助能量转移过程中, 参与转移的声子  $\nu \sim 1100 \text{cm}^{-1}$ , 与多声子弛豫研究给出的结果一致, 说明三价稀土离子与 O—P—O 键的伸缩振动有较强的耦合.

为了这种材料在激光等方面的应用, 按下式计算了转移效率:

$$\eta = 1 - \tau_2/\tau_1,$$

$\tau_1$  和  $\tau_2$  分别为在单掺和双掺样品中的寿命. 同时在图 8 给出了  $\eta$  对温度的关系.

其余, 在室温下的有关参数汇总在表 1 中. Yb<sup>3+</sup> 产生受激发射的主要弱点是缺少有利的光泵带和三能级工作的系统. 前者可由掺 Nd<sup>3+</sup> 来改善, Nd 向 Yb 将有 50% 的转移效率, 可大大地降低阈值和提高效率.

表 1 Nd, Yb 磷酸盐玻璃中的有关参数

Yb <sup>3+</sup> 荧光峰波长 $\lambda_p$		973nm
Yb <sup>3+</sup> 峰受激发射截面 $\sigma_p$		$1.1 \times 10^{-20} \text{cm}^2$
荧光寿命 $\tau_{Yb}$	单掺 Yb <sup>3+</sup>	1.21ms
	双掺 Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup>	1.11ms
能量转移时间常数	$\tau_{Nd \rightarrow Yb}$	197 $\mu$ s
	$\tau_{Yb \rightarrow Nd}$	15ms
能量转移效率	$\eta_{Nd \rightarrow Yb}$	47%
	$\eta_{Yb \rightarrow Nd}$	8%

感谢陈丽娜同志协助测定有关吸收光谱.

### 参 考 文 献

- [1] T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Phys. Rev. B*, **1**(1970), 2961.
- [2] A. David Pearson and S. P. S. Porto, *Appl. Phys. Lett.*, **4**(1964), 202.
- [3] J. F. Miller and E. J. Sharp, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 4718.
- [4] T. F. Ewanizky, D. W. Grosse and P. J. Caplan, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 2765.
- [5] E. J. Sharp and J. E. Miller, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 4680.
- [6] M. J. Weber, *Phys. Rev. B*, **4**(1971), 3153.
- [7] 陈述春等, 物理学报, **29**(1980), 51.
- [8] 陈述春等, 物理学报, **30**(1981), 624.
- [9] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk and M. J. Weber, *Phys. Rev. B*, **16**(1977), 10.
- [10] T. Komiyama, *J. Non-Crystalline Solids.*, **18**(1975), 107.

## PHONON-ASSISTED TRANSFER BETWEEN $\text{Yb}^{3+}$ AND $\text{Nd}^{3+}$ IN PHOSPHATE GLASS

CHEN SHU-CHUN MAO SHEN DAI FENG-MEI

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

### ABSTRACT

This paper reports the spectra and the excited energy transfer in phosphate glass doped with  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . The transfer rates are determined experimentally at different temperatures. We confirm that the mechanism of energy transfer is a process in which the energy is transferred from  ${}^4\text{F}_{3/2}(\text{Nd}^{3+})$  to  ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$  and at the same time a single phonon is emitted. The energy back transfer process from  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Nd}^{3+}$  may occur in two possible ways, one is the process  ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}(\text{Nd}^{3+})$  which is accompanied by the absorption of a single phonon, and the other is the process  ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}(\text{Nd}^{3+})$ , being accompanied by emission of 4 phonons. Therefore  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  transfer rate depends strongly upon the temperature. At room temperature, the transfer time from  $\text{Nd}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$  and from  $\text{Yb}$  to  $\text{Nd}$  are  $197\mu\text{s}$  and  $13\text{ms}$  respectively. The efficiency of energy transfer is 47% for  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  and 8% for  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ .