

钇镓石榴石中 Tb^{3+} 到 Ce^{3+} 的无辐射 能量传递特征*

刘行仁 王宗凯 王晓君

(中国科学院长春物理研究所)

1988年6月17日收到

在 $Y_3Ga_5O_{12}$ 石榴石中,室温下采用紫外激光选择激发光谱研究了能量从 Tb^{3+} 的 3D_3 和 3D_4 能级无辐射传递给 Ce^{3+} 的 $^3D_{3/2}$ 能级. 实验结果符合 Förster-IH 直接无辐射传递理论. $^3D_3(Tb^{3+}) \rightarrow ^3D_{3/2}(Ce^{3+})$ 能量传递是电偶-偶极子相互作用机理, 其平均临界传递距离为 $R_0 = 16.3 \text{ \AA}$. 而 $^3D_4(Tb^{3+}) \rightarrow ^3D_{3/2}$ 能量传递是起主导作用的电偶-偶极子相互作用, 其平均临界传递距离为 $11.2 \text{ \AA}$. 在 3D_4 的传递过程中, 电偶-四极子相互作用也应予以考虑.

一、引 言

凝聚态材料中的激发态过程,包括无辐射能量传递和光学性质变化,近年来在发光和激光中一直深受人们注目. 晶体中稀土离子间的相互作用已广泛地进行过研究. 钇铝($Y_3Al_5O_{12}$)和钇镓($Y_3Ga_5O_{12}$)石榴石在激光晶体和发光材料中占有重要的地位^[1-3]. 但是,直到最近, Ce^{3+} 激活的 $Y_3Ga_5O_{12}$ 的光学性质才被我们仔细研究^[4,5]. 发现无论在紫外,可见蓝光或阴极射线激发下, $Y_3Ga_5O_{12}:Ce$ 均呈现 Ce^{3+} 的 $5d-4f$ 跃迁发射,发射很强绿光. 随后我们进一步研究 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共激活的 $Y_3Ga_5O_{12}(YGG)$ 石榴石发光特性,其结果表明无论是阴极射线发光,还是光致发光,都是高效的. 在这类体系中, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 发生很强的相互作用,辐射、无辐射和能量传递过程可以同时发生,并且报道了迄今人们很少观察到的 $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的能量传递现象^[6]. 这种现象就象我们在 $YAG:Tb, Ce$ 中所观察的那样^[7,8]. 而在这之前,未激发能可以从 Tb^{3+} 传递给 Ce^{3+} 的报道. 相反,大量报道的是在各类无机晶体和玻璃中 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量传递结果. 因而很有必要对 $YGG:Tb, Ce$ 体系中发生的无辐射能量传递机理及其特征进行仔细地研究.

本文采用 266.0nm 紫外脉冲激光选择激发 Tb^{3+} 的 $4f-5d$ 激发态,研究在 YGG 中, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的荧光性质变化及能量从 Tb^{3+} 的 3D_3 和 3D_4 能级到 Ce^{3+} 的 $5d$ 态之间发生的无辐射传递机理. 所得到的实验结果和理论计算非常一致. 证实在 $Y_3Ga_5O_{12}$ 中, Tb^{3+} (3D_3 和 3D_4 能级) $\rightarrow Ce^{3+}$ 发生的能量传递是电偶-偶极子相互作用机理. 文中给出了临界传递距离,传递速率和效率等重要数据.

* 中国科学院重大项目资助的课题.

二、实验方法

组分为 $(Y_{1-x-y}Tb_xCe_y)_3Ga_5O_{12}$ 的晶态磷光体按文献^[4,7]方法高温固相反应合成。用日本 D/MAX-YA 转靶 X⁻ 射线衍射仪检查样品结构。

样品的发射和激发光谱由 MPF-4 型荧光光度计测量,并经过能量修正。采用一个 YAG:Nd 激光器四倍频后,产生脉冲宽度为 10ns 的 266.0nm 紫外脉冲激光作为激发光源,选择激发样品。样品的发光经两块透镜聚焦于德国 GDM-1000 双光栅光谱仪入射狭缝。狭缝宽度为 1mm。选用 418.0nm 和 544.0nm 荧光分别代表 Tb^{3+} 的 $^3D_3 \rightarrow ^7F_5$ 和 $^3D_4 \rightarrow ^7F_5$ 能级的跃迁特征发射。经这样分光后的 418.0nm 和 544.0nm 光讯号,由型号为 M12FC51 光电倍增管检测后,送至 TCH-1000 型瞬态记录仪记录,存贮和输出,可以得到 Tb^{3+} 的 3D_3 和 3D_4 能级的荧光寿命和衰减时间。所有测试是在室温下进行的。

三、实验结果

我们已经知道,在 250 到 290nm UV 辐射激发下, $Y_3Ga_5O_{12}:Ce$ 是不发光的^[4]。也就是说,在这 UV 光谱范围内 Ce^{3+} 是不被激发的。可是,当 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 共激活的 $Y_3Ga_5O_{12}$ 被这个范围的紫外光激发时, Ce^{3+} 的强的绿光被观察到。图 1 中三个宽带表示在 YGG:Tb, Ce 中, Ce^{3+} 的 520nm 发射的激发光谱。其中峰约在 266nm 处的、从 250nm 延伸到 290nm 的那个宽激发带是 Tb^{3+} 的 4f—5d 的激发带;而峰值分别在 350nm 和 430nm 的其它两个激发带是 Ce^{3+} 的本征激发带。即在 Ce^{3+} 的激发光谱中,出现 Tb^{3+} 的特征激发带。这个事实清楚地说明,短波 UV 激发能被 Tb^{3+} 吸收,然后有效地无辐射传递给 Ce^{3+} 离子。在图 1 中锐谱线表示在只有 Tb^{3+} 激活的 $Y_3Ga_5O_{12}$ 石榴石中, Tb^{3+} 的特征发射光谱。由图 1

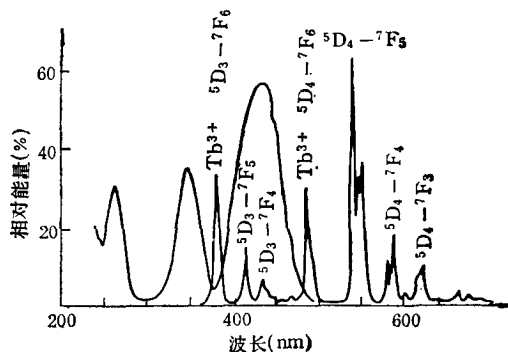


图 1 在 $Y_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}, Ce^{3+}$ 中 Ce^{3+} 的 520nm 发射的激发光谱(三个宽带)和 $Y_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ 中 Tb^{3+} 的发射光谱(锐的谱线)

可知, Tb^{3+} 的 $^3D_3 \rightarrow ^7F_5$ 的跃迁发射光谱(蓝紫区)和 Ce^{3+} 的激发(吸收)光谱存在很好的光谱交叠,为在 $Y_3Ga_5O_{12}:Tb, Ce$ 中发生能量传递提供很好的条件。

在 350nm 近紫外辐射激发下, $Y_3Ga_5O_{12}:Tb, Ce$ 的发射光谱能量分布表示在图 2 中,呈现一个发绿光的很宽的谱带。它是 Ce^{3+} 的发射,和 $Y_3Ga_5O_{12}:Ce$ 的发射光谱一样^[5]。而在 350nm 激发下, Tb^{3+} 基本上是不被激发的, 4f—5d 吸收很弱。所以在 Ce^{3+} 的宽发射带上,只出现 Tb^{3+} 非常弱的谱线。如果我们选用 270nm 短波紫外进行选择激发,情况就不同了。 Tb^{3+} 被有效地从基态激发到 270nm 附近的 4f⁷5d 激发态。由于 Tb^{3+} 的 5d 态的无辐射衰减速率比 4f 能级间跃迁的衰减速率快得多,所以 5d 激发态的能量迅

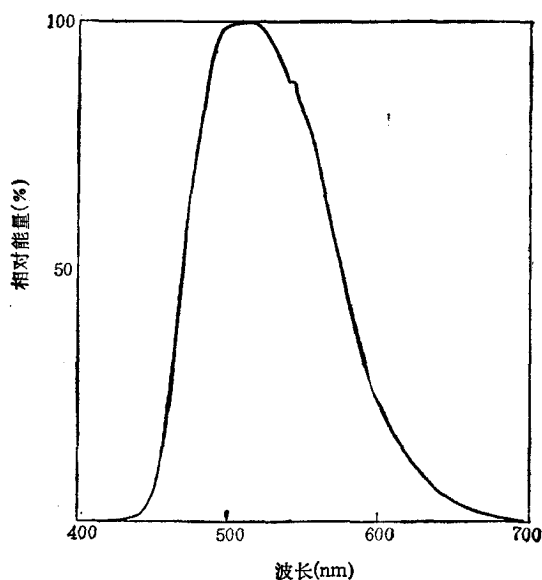


图2 在 365nm UV 激发下, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{0.005Tb}, \text{0.005Ce}$ 的发射光谱能量分布

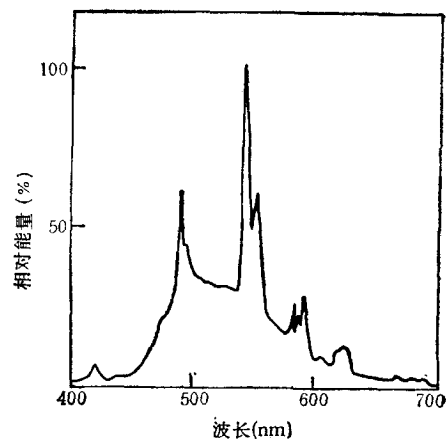


图3 室温下用 270nm UV 激发, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱能量分布

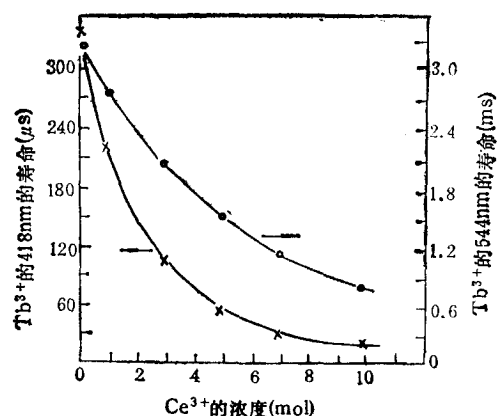


图4 在 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{0.01Tb}, x\text{Ce}$ 中, Tb^{3+} 的 ${}^3\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (418nm) 和 ${}^3\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (544nm) 跃迁的荧光寿命与 Ce^{3+} 浓度的关系

速地无辐射传递到 Tb^{3+} 的 ${}^3\text{D}_3$ 和 ${}^3\text{D}_4$ 能级,由此分别跃迁到 ${}^7\text{F}_J (J = 6, 5, \dots, 0)$ 能级,产生 Tb^{3+} 的特征发射,将能量释放出来,就得到图 3 中锐谱线发射。本来, 270nm UV 是不能激发 Ce^{3+} 离子的,由于上述激发能可以从 Tb^{3+} 传递给 Ce^{3+} 离子,所以也同时观测到 Ce^{3+} 离子的宽绿发射带,叠加在如图 3 表示的 Tb^{3+} 的锐发射谱线上。但是,它们不是简单地叠加。

图 4 表示 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}, \text{Ce}$ 中 Tb^{3+} 的 ${}^3\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (418nm) 和 ${}^3\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (544nm) 跃迁发射的荧光寿命与 Ce^{3+} 的浓度关系。很明显,随着 Ce^{3+} 浓度增加 Tb^{3+} 的 ${}^3\text{D}_3$ 和 ${}^3\text{D}_4$ 能级的荧光寿命迅速变短。这为在 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 体系中,发生了无辐射共振能量传递提

供了充分的证据。

四、讨 论

由上面结果表明,在 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$, Ce 石榴石体系中,发生了明显的无辐射能量传递。 Tb^{3+} 是能量施主, Ce^{3+} 是受主。

自从 Förster^[9] 和 Dexter^[10] 建立了离子间能量传递的模型和理论后,有关这方面的理论和实验不断得到发展。我们已经知道,由多极子相互作用时,能量施主-受主传递速率 ω 可以写成非常简单的形式

$$\omega = \frac{\alpha(6)}{R^6} + \frac{\alpha(8)}{R^8} + \frac{\alpha(10)}{R^{10}} + \dots \quad (1)$$

上式等号右端第一项代表电偶-偶极子相互作用;第二项代表电偶-四极子相互作用;第三项为电四极-四极子相互作用。 R 为施主与受主之间的距离。Inokuti 和 Hirayama^[11] 将(1)式代入下列动力学方程:

$$\frac{d}{dt} \rho_i(t) = -\frac{1}{\tau_0} \rho_i(t) - \rho_i(t) \sum_{i=1}^{N_a} \omega(R_i - R_j), \quad (2)$$

式中 ρ_i 代表位于 R_i 处的施主 i 在 t 时刻被激发的几率, R_i 为受主位矢。 N_a 为受主个数。 τ_0 为孤立的施主寿命。晶体中施主和受主离子是随机分布。在忽略施主之间的相互作用以及能量反传递的情况后,最后得到施主到受主的直接能量传递情况时,施主离子的荧光衰减与时间的关系

$$I(t) = I(0) \exp \left[-t/\tau_0 - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) c/c_0 (t/\tau_0)^{3/s} \right], \quad (3)$$

式中 τ_0 为没有受主时,施主的本征寿命, Γ 为伽马函数, c 为受主的浓度, c_0 为临界传递浓度。 s 为静电多极子-多极子相互作用的不同类型的指数。对电偶-偶极子,电偶-四极子和电四极-四极子相互作用来说, s 分别为 6, 8 和 10。临界浓度 c_0 与临界距离 R_0 有如下的关系:

$$R_0 = \left(\frac{3}{4\pi c_0} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

R_0 的定义是在这样的施主和受主对的距离下,能量从施主传递到受主的几率等于施主本征衰减几率。将(4)式代入(3)式得到

$$I(t) = I(0) \exp \left[-t/\tau_0 - \frac{4}{3} \pi \Gamma \left(1 - 3/s \right) N_a R_0^3 (t/\tau_0)^{3/s} \right]. \quad (5)$$

采用最小平方曲线拟合法,对实验数据和方程式(5)或(3)的理论结果进行拟合,可以知道发生能量传递的机理。

Tb^{3+} 的 $^3\text{D}_3 \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的 $^3\text{D}_{3/2}$ 能量传递

首先我们对 $\text{Y}_{1.97-x}\text{Tb}_{0.03}\text{Ce}_x\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 体系中分析由 Tb^{3+} 的 418nm 荧光代表 $^3\text{D}_3$ 跃迁的荧光衰减随受主 Ce^{3+} 的浓度变化规律。在 1% 低施主浓度下, Tb^{3+} 离子间激发能迁移可以忽略。尽管在 1% Tb^{3+} 浓度下, $^3\text{D}_3 \rightarrow ^3\text{D}_1$ 已有交叉弛豫发生,但不影响我

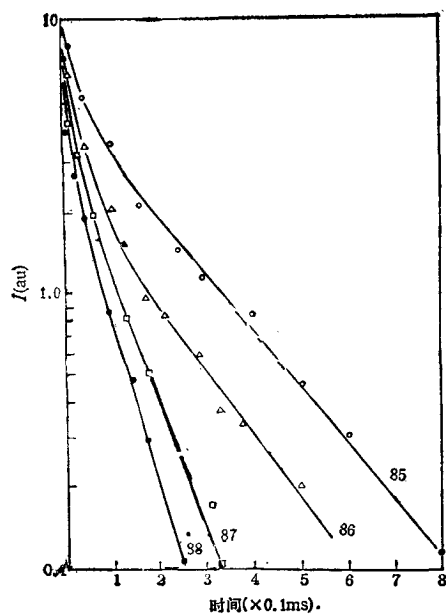


图5 在 $Y_3Ga_5O_{12}:0.01Tb, xCe$ 中室温下用 $266.0nm$ 激光脉冲激发, Tb^{3+} 的 $^5D_3(418nm)$ 荧光衰减与 Ce^{3+} 浓度的关系 85, 86, 87 和 88 分别是 Ce^{3+} 的浓度为 0.3, 0.5, 0.7 和 1.0% 时, $s=6$ 的理论曲线(实线)和对应的实验值 ($\circ, \Delta, \square, \bullet$); $^5D_3(Tb^{3+}) \rightarrow ^5D_{3/2}(Ce^{3+})$

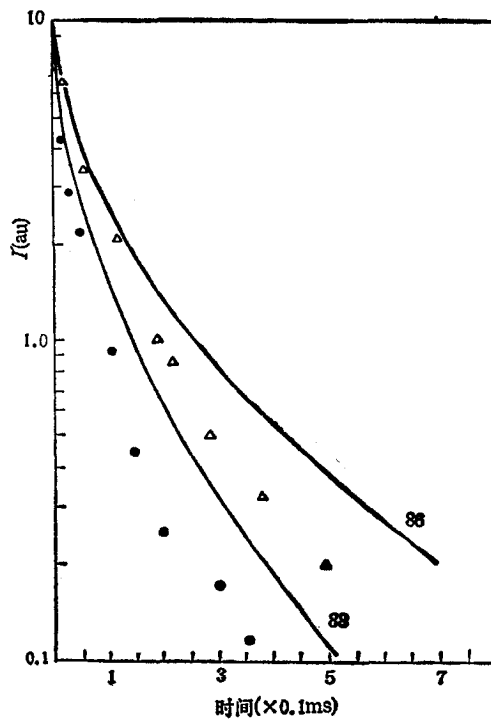


图6 $Y_3Ga_5O_{12}:Tb, Ce$ $s=8$ 时 $^5D_3(Tb^{3+}) \rightarrow Ce^{3+}$ 的能量传递的理论曲线(实线)和对应的实验值($\Delta, \bullet$)

表1 YGG:Tb, Ce 中, Tb^{3+} 的 $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ 荧光寿命和能量传递参数 (300 K)

样品号	Tb^{3+} 浓度 (mol%)	Ce^{3+} 浓度 (mol%)	$\tau(418nm)$ (μs)	η	$\omega(\times 10^6 s^{-1})$	$R_0(\text{\AA})$
85	固定在 1.0	0	340			
86		0.3	98	0.71	0.73	16.2
87		0.5	50	0.85	1.71	16.5
88		0.7	30	0.91	3.04	16.6
		1.0	17	0.95	5.59	16.0
						平均 16.3 ± 0.3

们采用 Förster-IH 理论分析 $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的能量传递。采用方程式(5)对不同 Ce^{3+} 浓度下进行最佳拟合,用以确定电多极子相互作用的机理。当 $s=6$ 时所得到的结果表示在图5中。图5中 85, 86, 87 和 88 四条实线分别为 Ce^{3+} 的浓度为 0.3%, 0.5%, 0.7% 和 1.0% 时的理论曲线;而四种不同符号分别代表对应上述 Ce^{3+} 浓度时的施主衰减的实验数据。可见实验和理论结果非常一致。而 $s=8$ 时,选用 86 和 88 号两样品结果表示在图6中。人们发现理论和实验结果偏离很大,不符合。对 $s=10$ 时进行类似处理,偏离更大。这些结果表明,在 $Y_3Ga_5O_{12}:Tb, Ce$ 石榴石体系中, Tb^{3+} 的 5D_3 到 Ce^{3+} 的 $^2D_{3/2}$

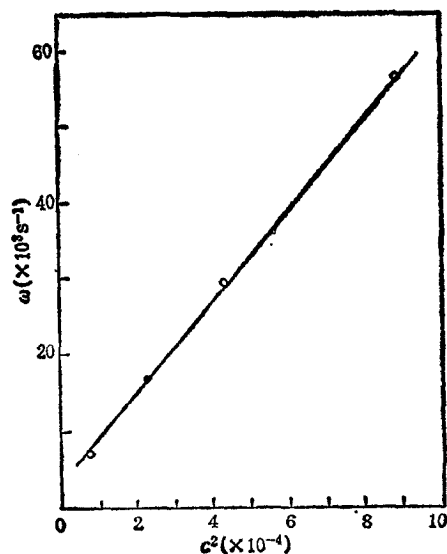


图7 Tb^{3+} 的 $^1\text{D}_2$ 能级到 Ce^{3+} 的 $^1\text{D}_{3/2}$ 态的能量传递速率 ω 与 Ce 浓度平方的线性关系

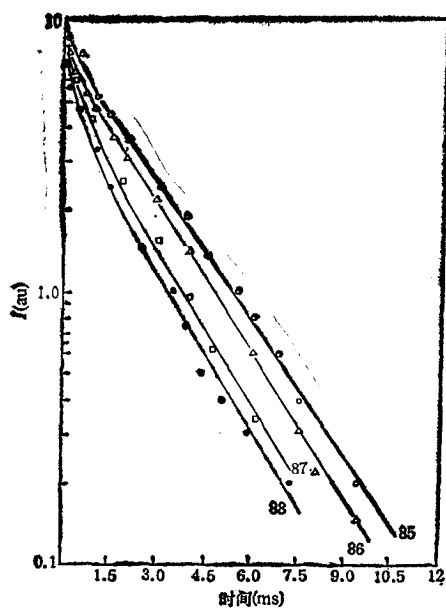


图8 在 YGG:0.01Tb, xCe 中, 室温下用 266.0nm 激光脉冲激发 Tb^{3+} 的 $^1\text{D}_2(544\text{nm})$ 荧光衰减与 Ce^{3+} 浓度的关系 85, 86, 87 和 88 分别是 Ce^{3+} 浓度为 0.3, 0.5, 0.7 和 1.0% 时, $s=6$ 的 Förster-IH 理论曲线(实线)和对应的实验值($\circ$, Δ , $\square$, $\bullet$); $^1\text{D}_2(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow ^1\text{D}_{3/2}(\text{Ce}^{3+})$

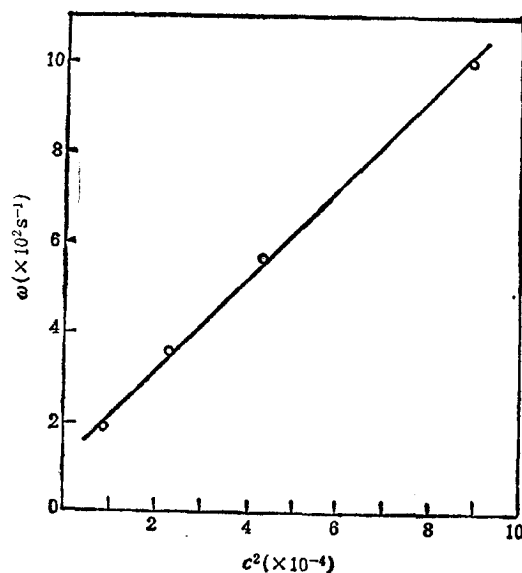


图9 Tb^{3+} 的 $^1\text{D}_2$ 能级到 Ce^{3+} 的 $^1\text{D}_{3/2}$ 态的能量传递速率 ω 与 Ce 浓度平方的线性关系

能级间的无辐射能量传递机理是电偶-偶极子(d-d)的相互作用。所得到的不同 Ce^{3+} 浓度下的临界传递距离 (R_0) 列在表 1 中, R_0 是很一致的。平均临界传递距 $R_0 = 16.3 \pm$

0.3 Å. 由能量传递速率 ω 方程(6)和传递效率 η (7)

$$\omega = \tau^{-1} - \tau_0^{-1}, \quad (6)$$

$$\eta = 1 - (\tau/\tau_0) \quad (7)$$

计算得到的 ω 和 η 值也分别列在表 1 中. 图 5 中的几条衰减曲线的初始部分的非指数部分正反映这种直接能量传递特征. 随着受主浓度增加, 初始部分偏离指数情况越加严重, 传递速率增加. 或者说, 当两相互作用离子 (Tb^{3+} 和 Ce^{3+}) 之间的距离越近, 传递效率越高.

我们知道, 对电偶-偶极子 (d-d) 相互作用来说, 能量传递速率 ω 与离子间距离 R^6 成反比, 而 R 与离子浓度的立方根成反比, 所以 $\omega \propto c^2$. 将传递速率对浓度平方作图应该是直线关系. 如图 7 所示, 得到一条很好的直线, 这进一步证实, $^5\text{D}_3(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow ^2\text{D}_{3/2}(\text{Ce}^{3+})$ 的能量传递机理是属电偶-偶极子相互作用的无辐射能量传递.

Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的 $^2\text{D}_{3/2}$ 能量传递

按照上述采用 Förster-IH 理论分析方法, 处理激发能从 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级无辐射传

表 2 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 荧光寿命和能量传递参数 (300K)

样品号	Tb^{3+} 浓度 (mol%)	Ce^{3+} 浓度 (mol%)	$\tau(544\text{nm})$ (ms)	η	$\omega(\times 10^4 \text{s}^{-1})$	$R(\text{\AA})$
85	固定在 1.0	0	3.20			
86		0.3	2.01	0.37	1.85	11.8
87		0.5	1.50	0.47	3.54	10.8
88		0.7	1.13	0.65	5.73	11.2
		1.0	0.77	0.76	9.86	10.7
						平均 11.2 ± 0.5

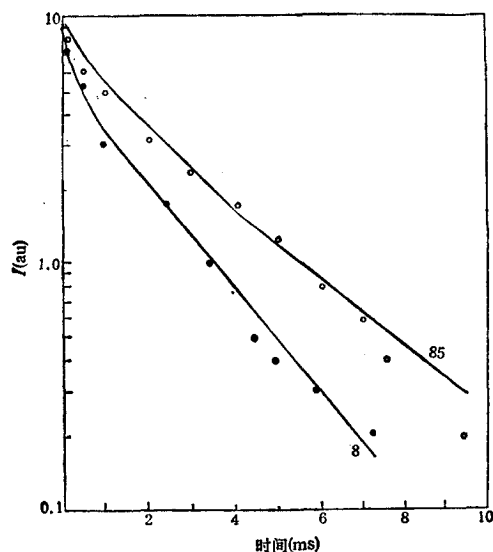


图 10 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}, \text{Ce}$ 5:8 时, $^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的能量传递的理论曲线(实线)和对应的实验值 (O, ●)

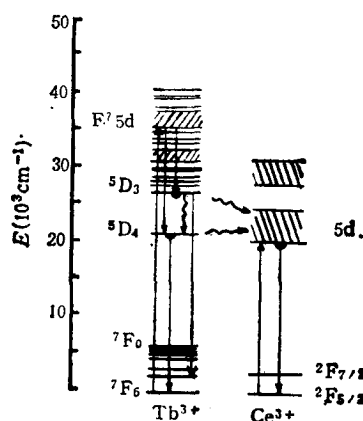


图 11 在 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 中, Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 的能级图和能量传递途径

递给 Ce^{3+} 的结果。当 $s = 6$ 时,代表不同受主浓度时的 85, 86, 87 和 88 号样品的理论结果(图 8 实线)和不同符号表示对应的实验结果示于图 8 中。理论和实验结果符合得非常好。平均临界传递距离 $R_0 = 11.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 。当 Tb^{3+} 浓度固定在 1mol% 时,所得到的不同 Ce^{3+} 浓度下的临界传递距离和能量传递速率(ω)和效率(η)列在表 2 中。由浓度平方对传递速率作图时,得到如图 9 所示的很好的直线关系。由这些结果表明,在 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}, \text{Ce}$ 体系中, $\text{Tb}^{3+}({}^3\text{D}_4) \rightarrow \text{Ce}^{3+}({}^2\text{D}_{3/2})$ 无辐射能量传递中,起主导作用的机理是电偶-偶极子的相互作用。当我们采用 $s = 8$ 进行最佳拟合时,得到的结果如图 10 所示。虽然符合得不像 $s = 6$ 时那么满意,但还是可以的。这说明, ${}^3\text{D}_4(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{D}_{3/2}(\text{Ce}^{3+})$ 的电偶-四极子(d-q)相互作用引起的无辐射能量传递不应被忽略。

由选择激发研究表明,在 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}, \text{Ce}$ 体系中,激发态产生,许多辐射、无辐射和能量传递过程可以发生,可以用图 11 简明地表达。当 Tb^{3+} 从基态激发到位于 266.0nm 附近的 $4f^75d$ 态时,激发态 $4f^75d$ 能量迅速地无辐射弛豫到 Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_3$ 和 ${}^5\text{D}_4$ 能级。一部分能量直接从 ${}^5\text{D}_3$ 和 ${}^5\text{D}_4$ 能级跃迁到 ${}^7\text{F}_j(J = 6, 5, \dots, 0)$ 能级,产生 Tb^{3+} 的特征发射,将能量释放出来;另一部分能量从 ${}^5\text{D}_3$ 和 ${}^5\text{D}_4$ 能级分别由直接的电偶-偶极子(d-d)相互作用无辐射共振传递给 Ce^{3+} 离子,产生 Ce^{3+} 离子宽带发射。

五、结 语

本工作结果清楚表明,在 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}, \text{Ce}$ 体系中,发生的无辐射能量传递是由于对 Tb^{3+} 进行选择激发到 $4f^75d$ 激发态。这个 $5d$ 态的无辐射衰减速率比 $4f$ 能级间跃迁的衰减速率快得多,所以从 $4f^75d$ 态迅速无辐射弛豫到 Tb^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_3$ 和 ${}^5\text{D}_4$ 能级,由此主要发生电偶-偶极子(d-d)相互作用,一部分激发能量无辐射传递给 Ce^{3+} 离子的最低的 $5d$ 态的 ${}^2\text{D}_{3/2}$ 子能级。

实验结果与 Förster-IH 理论计算非常一致。对 ${}^5\text{D}_3(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 能量传递来说,临界距离 $R_0 = 16.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$; 对 ${}^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 来说, $R_0 = 11.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 。由所得到的 R_0 , 传递速率和效率表明, Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_3$ 能级与 Ce^{3+} 的 ${}^2\text{D}_{3/2}$ 态的耦合作用比 ${}^5\text{D}_4$ 强。虽然 ${}^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的 ${}^2\text{D}_{3/2}$ 态的能量传递起主导作用的是 d-d 相互作用,但 d-q 相互作用也不能忽略。

能量从 Tb^{3+} 传递到 Ce^{3+} 新现象,尽管目前是在少数材料中被观察到,但是这种能量传递依然符合 Förster-IH 无辐射共振能量传递原理。

于宝贵高级工程师测量样品的光谱,葛中久工程师检测样品的晶体结构,在此表示感谢。

- [1] V. G. Ostroumov, Yu. S. Privis, V. A. Smivnov and I. A. Shcherbakov, *J. Opt. Soc. Amc.*, **B3**(1986), 81.
- [2] K. Ohno and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **133**(1986), 638.
- [3] A. A. Kaminskii, "Laser Crystal-Their Physics and Properties" edited by H. F. Ivery, Springer-Verlag, (1981).
- [4] Xingren Liu (刘行仁), Xiaojun Wang and Wufu Shun, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **101**(1987), K161.
- [5] 刘行仁、王晓君、马龙, *光学学报*, **7**(1987), 1118.
- [6] Xingren Liu (刘行仁), Xiaojun Wang, Long Ma, Wufu Shun, Zongkai Wang, *J. Luminescence*, **40 & 41**

- (1988), 653.
 [7] 刘行仁、马龙, 发光与显示, 5(1984), 93.
 [8] 刘行仁、王晓君、申五福、王宗凯、马龙, 中国稀土学报, 5(1987), 15, 5(1987), 15.
 [9] T. Förster, *Ann. Phys.*, 2(1948), 55.
 [10] D. C. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21(1953), 836.
 [11] M. Inokuti and F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, 43(1965), 1978.

TRANSFER CHARACTERISTICS OF NONRADIATIVE ENERGY FROM Tb^{3+} TO Ce^{3+} IN YTTRIUM GALLIUM GARNETS

LIU XING-REN WANG ZHONG-KAI WANG XIAO-JUN
 (Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Selection-excited spectra and fluorescence lifetimes of Tb^{3+} and Ce^{3+} ions in yttrium gallium garnets are obtained at room temperature. In $Y_3Ga_5O_{12}:Tb, Ce$, Tb^{3+} (donor) emission spectrum and Ce^{3+} (acceptor) excitation spectrum overlaps considerably. The observed fluorescence lifetimes of Tb^{3+} 3D_3 and 3D_4 levels decrease with Ce^{3+} concentration when the sample of $Y_3Ga_5O_{12}:Tb, Ce$ are excited by UV laser pulse. The mechanisms for nonradiative energy transfer from 3D_3 and 3D_4 states of Tb^{3+} to $^3D_{3/2}$ state of Ce^{3+} are found to be electric dipole-dipole interaction. The critical distance, rate and efficiency of energy transfer from Tb^{3+} to Ce^{3+} ion are obtained. The average critical transfer distance (R_0) for 3D_3 and 3D_4 (Tb^{3+}) $\rightarrow$ $^3D_{3/2}$ (Ce^{3+}) are 16.3 Å and 11.2 Å, respectively. Although the energy transfer from the 3D_4 state is dominated by dipole-dipole interaction, the dipole-quadrupole interaction must also be considered.