

УДК 535.37

©1993

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ–СТЕКЛО НА СКОРОСТЬ ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ФОСФАТАХ

С.Н.Алексейчук, С.Е.Сверчков, Ю.Е.Сверчков

Методом Монте-Карло смоделированы пространственные структуры стеклообразных мета- и ультрафосфатов редкой земли и получены радиальные функции распределения редкоземельных ионов (РФЗ РЗИ). На основании полученных РФЗ РЗИ, а также структуры решеток кристаллических фосфатов того же состава рассчитаны кинетики статического и концентрационные зависимости миграционно-ускоренного тушения люминесценции в указанных средах. Показана применимость модели «первой координационной сферы» для их описания, определены феноменологические параметры модели. Известные экспериментальные факты резкого качественного изменения концентрационных зависимостей миграционно-ускоренного тушения при переходе кристалл-стекло объяснены перестройкой структуры матрицы.

Как известно, процессы донор-акцепторного миграционно-ускоренного тушения люминесценции примесных редкоземельных ионов (РЗИ) во многом определяют квантовый выход люминесценции, а следовательно, и эффективность как кристаллических, так и стеклообразных лазерных матриц [1–3]. Наибольшее распространение для описания таких процессов получила так называемая прыжковая теория миграционно-ускоренного тушения люминесценции (см. обзор [4]). В классических вариантах теории не делается различия между кристаллическими и стеклообразными средами и распределение примесей по взаимным расстояниям считается равномерным [4–8].

Результаты этих работ получили ряд экспериментальных подтверждений, в основном в экспериментах по концентрационному тушению Nd^{3+} в кристаллах, и используются для предсказания концентрационных зависимостей скорости тушения люминесценции РЗИ $W(N)$ в лазерных матрицах.

В последние годы, однако, в ряде оксидных стекол, в том числе и в стеклах ультрафосфатного состава (RP_5O_{14} , где R — редкоземельный ион), были обнаружены «аномальные» зависимости $W(N)$, сильно отличающиеся от предсказываемых теорией [9–11]. Такие экспериментальные данные были качественно объяснены в рамках прыжковой теории тушения люминесценции в предложенной в [12,13] феноменологической модели «первой координационной сферы», учитывающей неравномерность пространственного распределения примесных РЗИ по взаимным расстояниям $h(r)$ в стеклах (рис. 1,а). В этой модели функция $h(r)$ представляется

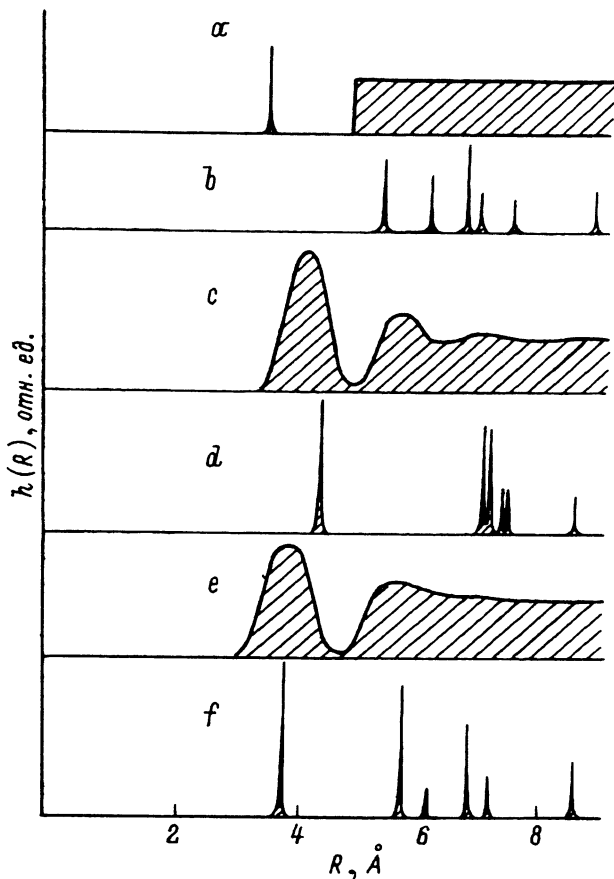


Рис. 1. Функции $h(r)$ для кристаллов и стекол.

a — модель [12], b — $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ (кристалл), c — $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ (стекло), d — LaP_3O_9 (кристалл), e — LaP_3O_9 (стекло), f — кристалл ИАГ.

в виде

$$h(r) = \frac{\alpha\beta^3}{3} \rho \delta(r - \rho) + \Theta(r - \beta\rho), \quad (1)$$

где ρ , $\beta\rho$, α — феноменологические параметры, имеющие смысл радиусов первой и второй координационных сфер распределения РЗИ и средней плотности РЗИ в шаре радиуса $\beta\rho$ соответственно; $\delta(x)$ и $\Theta(x)$ — функции Дирака и Хевисайда.

Скорость тушения определяется как

$$W = 4\pi N_a \int_0^{\infty} \frac{h(r)\sigma(r)r^2 dr}{1 + \sigma(r)\tau_0}, \quad (2)$$

где N_a — концентрация акцепторов, $\sigma(r)$ — вероятность элементарного акта взаимодействия двух РЗИ на расстоянии r , τ_0 — характерное время переноса возбуждения по донорам [4].

При мультиполюльном взаимодействии РЗИ ($\sigma(\tau) = C_{DA}\tau^{-m}$, где $m = 6, 8, 10$ для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий соответственно) выражение (2) принимает вид

$$W = \frac{4\pi N_a}{3} \alpha\beta^3 \frac{C_{DA}\rho^3}{\rho^m + \tau_0 C_{DA}} + \frac{8\pi N_a}{m} C_{DA}^{\frac{3}{m}} \tau_0^{\frac{3}{m}-1} \times$$

$$\times \sum_{k=0}^{\frac{m}{2}-1} \left\{ \sin \frac{3\pi(2k+1)}{m} \operatorname{arctg} \left[\frac{\beta\rho - (C_{DA}\tau_0)^{1/m} \cos \pi \frac{2k+1}{m}}{(C_{DA}\tau_0)^{1/m} \sin \pi \frac{2k+1}{m}} \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \cos \frac{3\pi(2k+1)}{m} \ln \left[\beta^2 \rho^2 - 2\rho\beta(C_{DA}\tau_0)^{1/m} \cos \frac{\pi(2k+1)}{m} + (C_{DA}\tau_0)^{2/m} \right] \right\}. \quad (3)$$

При

$$y = \left(\frac{C_{DA}\tau_0}{\rho^m} \right)^{3/m} \ll 1 \quad (4)$$

тушение идет в режиме «кинетического предела» [1,4] и

$$W = \frac{4\pi N_a}{3} C_{DA}\rho^{3-m} \left(\alpha\beta^3 + \frac{1}{\rho^3} \right). \quad (5)$$

При

$$y \gg \alpha\beta^3 \quad (6)$$

имеет место классический миграционно-контролируемый режим [4-8]

$$W = \frac{4\pi N_a}{3} C_{DA}^{\frac{3}{m}} \tau_0^{\frac{3}{m}-1}. \quad (7)$$

В промежуточной области

$$1 \ll y^{\frac{3}{m}} \ll \alpha\beta^3 \quad (8)$$

имеет место описанный в [12] комбинированный режим тушения

$$W = \frac{4\pi N_a}{3} \alpha\beta^3 \frac{\rho^3}{\tau_0}. \quad (9)$$

При диполь-дипольных, донор-донорном и донор-акцепторном взаимодействиях РЗИ ($m = 6, \tau_0^{-1} = (8\pi^3/27) \cdot C_{DD}N^2$) (3) принимает вид

$$W = \frac{4\pi N_a C_{DA}}{3\rho^3} \left[\frac{y^2 \alpha\beta^3}{1+y^2} + y \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{y\beta^3} \right) \right], \quad (10)$$

где

$$y = \frac{2\pi^{3/2}}{3} \sqrt{\frac{C_{DD}}{C_{DA}}} N \rho^3,$$

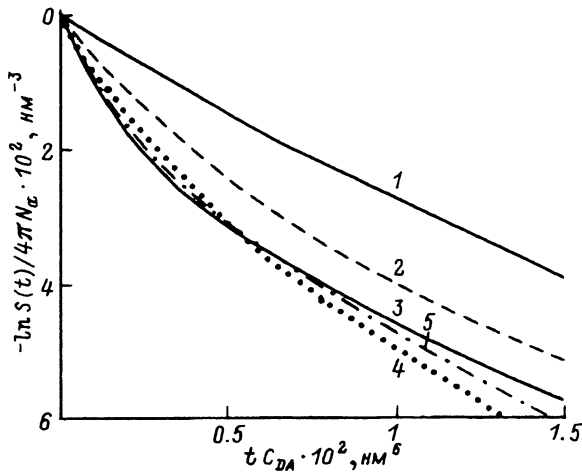


Рис. 2. Функции статического тушения люминесценции $S(t)$ для разных матриц. 1 — $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, 2 — LaP_3O_9 , 3 — ИАГ. Стекла: 4 — $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, 5 — LaP_3O_9 .

N — концентрация доноров. В [13] определены феноменологические параметры модели для некоторых кристаллических решеток, а в [12] с помощью выражения (10) был качественно описан ряд «аномальных» зависимостей $W(N)$ в некоторых фосфатных и боратных стеклах. Оставались, однако, необъясненными наблюдающиеся качественные различия в функциональном виде $W(N)$ в кристаллических и стеклообразных ультрафосфатах РЗИ [11]. Из-за отсутствия сведений по строению стекол и о виде $h(r)$ в них оставался открытым также вопрос о реальных значениях величин параметров развитой в [12] теории (α, β, ρ) в лазерных стеклах. В недавней работе [14] был разработан метод расчета функции $h(r)$ в оксидных стеклах путем моделирования их структуры методом Монте-Карло и были получены функции $h(r)$ для ряда стекол, что открывает возможность априорной оценки параметров модели [12] для этих стекол.

Задачами настоящей работы являлись: моделирование структуры мета- и ультрафосфатных стекол и определение парной функции распределения РЗИ-РЗИ $h(r)$ в них; расчет кинетики люминесценции и концентрационных зависимостей скорости миграционно-ускоренного прыжкового тушения люминесценции в стеклах и кристаллах мета- и ультрафосфатов РЗИ с использованием полученных для стекол $h(r)$ и точных моделей кристаллов; исследование возможностей описания этих зависимостей моделью «первой координационной сферы» и определение ее параметров; сравнение полученных результатов с известными экспериментальными данными по изменению вида $W(N)$ при переходе кристалл-стекло.

Структуры стекол составов $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ и LaP_3O_9 (ультрафосфат и метафосфат) моделировались по классической методике Монте-Карло [14].

Величины ионных радиусов элементов были взяты из [15]. Результаты расчета $h(r)$ по смоделированной структуре стекла представлены на рис. 1, с, е, и рис. 2. Следует отметить, что из-за недостатка машинного времени не удалось набрать значительной статистики, дисперсия $h(r)$ по амплитуде достигала 20–30%. На рис. 1 представлены сглаженные дан-

Координационные числа n_k и относительные радиусы $\rho_k = r_k/r_1$ для ряда кристаллических решеток

	k					
	1	2	3	4	5	6
Решетка ИАГ ($r_1 = 3.7 \text{ \AA}$)						
ρ_k	1	1.53	1.63	1.82	1.92	2.31
n_k	4	8	2	8	4	8
Решетка метафосфата лантана LaP_3O_9 ($r_1 = 4.23 \text{ \AA}$)						
ρ_k	1	1.65	1.66	1.72	1.733	2.01
n_k	2	4	4	2	2	2
Решетка ультрафосфата лантана $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ($r_1 = 5.2 \text{ \AA}$)						
ρ_k	1	1.14	1.27	1.31	1.42	1.69
n_k	1	1	2	1	1	2

ные. Из сравнения рис. 1, в-в видно, что различия в $h(r)$ для стекол мета- и ультрафосфатных составов значительно менее выражены, чем для их кристаллических аналогов. Однако как в кристаллах, так и в стеклах ультрафосфата минимальные расстояния РЗИ-РЗИ несколько превосходят соответствующие расстояния в метафосфатах.

На рис. 2 приведены нормированные кривые диполь-дипольного статического тушения люминесценции $S(t)$ РЗИ для ряда кристаллов и стекол. Функции $S(t)$ рассчитывались по формуле

$$\ln S(t) = 4\pi N_a \int_0^{\infty} h(r) [\exp(-tC_{DA}r^{-6}) - 1] r^2 dr \quad (11)$$

для стекол и

$$S(t) = \prod_j (1 - C + C \exp(-tC_{DA}r_{ij}^{-6})) \quad (12)$$

для кристаллов [4,7,8]. Использовались функции $h(r)$, приведенные на рис. 1, а, и данные по структуре кристаллических решеток (табл. 1). Из рис. 2 видно, что скорости статического тушения люминесценции при одинаковых концентрациях и величинах C_{DA} для различных структур распределения РЗИ могут различаться в несколько раз, причем на разных участках функций $S(t)$ такое соотношение может быть различным. Так, например, при $t \cdot C_{DA} \gtrsim 5 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^6$ скорость тушения люминесценции в решетке граната больше, а при $tC_{DA} \gtrsim 10^{-2} \text{ нм}^6$ - меньше, чем в мета- и ультрафосфатных стеклах.

На рис. 3 приведены рассчитанные по (2) зависимости $W(N)$ для тех же матриц. Для зависимостей рис. 3 использовались величины C_{DA} и C_{DD} , характерные для процесса передачи $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ в стеклообразных матрицах: $C_{DA} = 400$, $C_{DD} = 4 \cdot 10^3 \text{ нм}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, $N_a = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [3,9-11].

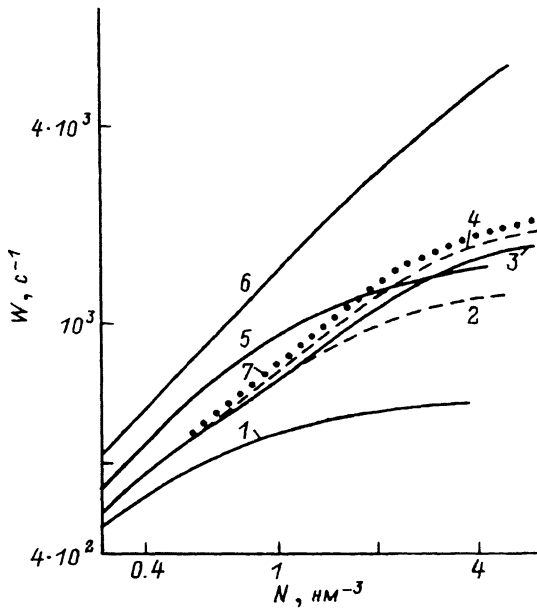


Рис. 3. Концентрационные зависимости скорости миграционного тушения люминесценции РЗИ в различных матрицах.

1 — кристалл ультрафосфата; 2 — кристалл метафосфата; 3 — стекло ультрафосфат; 4 — стекло метафосфат; 5, 6 — кристалл и стекло $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ с учетом диполь-квадрупольного взаимодействия; 7 — кристалл ИАГ.

Из рисунков видно, что до концентраций доноров $N = (0.3 - 1) \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ зависимости $W(N)$ для различных матриц различаются слабо, т.е. структура матрицы не проявляется и скорость тушения зависит только от величины параметров C_{DD} , C_{DA} , N , N_a . При больших концентрациях $N \gtrsim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ влияние строения матрицы весьма существенно и скорости тушения при одинаковых C_{DD} , C_{DA} , N , N_a могут различаться в несколько раз.

На рис. 3 представлены также зависимости $W(N)$, рассчитанные для кристаллического и стеклообразного ультрафосфата с учетом наличия, кроме диполь-дипольного, также и диполь-квадрупольного взаимодействия, которое характерно для тушения люминесценции в парах $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ [10,11]. Кривые рассчитаны по (2), где

$$\sigma(r) = C_{DA}r^{-6} + C'_{DA}r^{-8}, \quad (13)$$

а $C'_{DA} = 256 \text{ нм}^8 \cdot \text{с}^{-1}$ [11]. Видно, что зависимость скорости тушения от структуры матрицы еще значительнее, чем при чисто диполь-дипольном взаимодействии.

Нами была предпринята попытка описать, как и в работе [12], зависимости $W(N)$ для рассматриваемых матриц с помощью модели «первой координационной сферы». Для этого функции $W(N)$ (рис. 4) описывались с помощью метода наименьших квадратов выражением (10) с подбором параметров α и β . Величина ρ бралась равной радиусу первой координационной сферы в случае кристаллов и соответствующему максимуму первого пика функции $W(N)$ (рис. 1) для стекол. Во всех случаях были

Значения параметров феноменологической модели «первой координационной сферы», определенные путем аппроксимации $S(t)$ (1) и $W(t)$ (2) для ряда кристаллов и стекол

Матрица	$\rho, \text{ \AA}$	α		β	
		1	2	1	2
ИАГ	3.7	4.93	5.3	1.03	1.0
LaP ₅ O ₁₄ кристалл	5.19	0.31	0.31	1.01	1.0
LaP ₅ O ₁₄ стекло	3.9	0.69	0.69	1.27	1.27
LaP ₃ O ₉ кристалл	4.23	1.41	1.42	1.07	1.0
LaP ₃ O ₉ стекло	3.8	0.59	0.6	1.23	1.22

найлены такие значения α, β, ρ , что различие рассчитанных по (10) и по (2) функций $W(N)$ не превышало 1–1.5%. Полученные значения этих параметров представлены в табл. 2. Там же представлены значения этих параметров, вычисленные путем аппроксимации кривых статического тушения (рис. 2), выражением

$$S(t) = \exp(-\Pi(t)), \quad (14)$$

где

$$\Pi(t) = \frac{4\pi N_a \rho^2 \beta^3}{3} \left[e^{-q} - \alpha e^{-\beta^6 q} - \alpha - 1 + \sqrt{\pi q} \operatorname{erf} \sqrt{q} \right],$$

$$q = t C_{DA} \rho^{-1} \beta^{-6}.$$

Выражение (14) получено путем подстановки $h(r)$ в виде (1) в (11). Видно, что значения параметров, определенных двумя способами, различаются не более чем на несколько процентов. Таким образом, модель «первой координационной сферы» достаточна для точного описания зависимостей $W(N)$ в рассматриваемых матрицах, причем параметры модели могут быть в принципе определены из кривых статического тушения люминесценции при единственной концентрации соответствующих РЗИ. Отсюда можно рассчитать $W(N)$ при любых концентрациях ПЗ.

Для количественного сравнения полученных в настоящей работе результатов с экспериментом мы выбрали данные о концентрационных зависимостях скорости миграционно-ускоренного тушения люминесценции ионов Yb³⁺ ионами Dy³⁺ в стеклах и кристаллах ультрафосфатного состава [11]. Расчет зависимостей $W(N)$ проводился по формуле (2) с использованием $h(r)$ рис. 1 и $\sigma(r)$ в виде (13). Величины C_{DA}, C'_{DA} взяты из [11], величина C_{DD} выбиралась из условия наилучшего совпадения теории с экспериментом. Результаты расчета и данные эксперимента [11] представлены на рис. 4. Ввиду сложности точного воспроизведения графиков из [11] экспериментальные зависимости на рис. 4 приведены как широкие полосы. Видно, что наблюдается качественное соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей $W(N)$, причем для кристалла имеется и полное количественное совпадение. Некоторое отличие расчетных и экспериментальных $W(N)$ для стекла может быть обусловлено погрешностями в определении $h(r)$ для стекла методом Монте-Карло (как

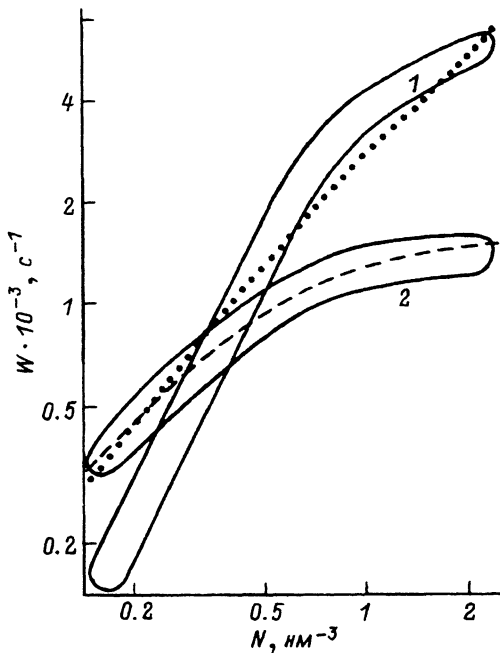


Рис. 4. Экспериментальные (полосы, [11]) и расчетные зависимости $W(N)$ для миграционно-ускоренного тушения люминесценции ионов Yb^{3+} ионами Dy^{3+} в стекле (1) и в кристалле $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ (2).

отмечалось выше, дисперсия в амплитуде $h(r)$ достигала 30%), и неточностями величин C_{DA} , C'_{DA} , измеренных в [11].

Итак, на основании вышеизложенного сделаем следующие выводы.

1. Методом Монте-Карло получены функции распределения РЗИ-РЗИ в мета- и ультрафосфатных стеклах.

2. Обоснована применимость модели «первой координационной сферы» для описания кинетики люминесценции и концентрационной зависимости скорости миграционно-ускоренного тушения в кристаллических и стеклообразных мета- и ультрафосфатах РЗИ и кристаллах граната, определены феноменологические параметры модели для этих матриц.

3. Показано, что не находившие ранее объяснения экспериментальные факты качественного изменения зависимостей $W(N)$ при переходе кристалл-стекло могут быть объяснены перестройкой структуры матрицы и описаны в рамках предложенной в [12,13] модели «первой координационной сферы».

В заключение авторы считают приятным долгом выразить благодарность Т.Т.Басиеву и Б.И.Ленкеру за внимание к работе, обсуждение результатов и ряд ценных замечаний.

Список литературы

- [1] Шербаков И.А. // Автореф. докт. дис. М., 1978.
- [2] Ленкер Б.И., Осико В.В., Пашинин П.П., Прохоров А.М. // Квантовая электроника. 1981. Т. 8. № 3. С. 469-483.
- [3] Кравченко В.Б., Рудницкий Ю.П. // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. № 4. С. 661-689.

- [4] Бурштейн А.И. // УФН. 1984. Т. 143. № 4. С. 553-600.
- [5] Бурштейн А.И. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 5. С. 1695-1701.
- [6] Зусман Л.Д. // Опт. и спектр. 1974. Т. 36. № 3. С. 497-502.
- [7] Сакун В.П. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 3. С. 662-668.
- [8] Сакун В.П. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 8. С. 2199-2210.
- [9] Лазерные фосфатные стекла / Под ред. М.Е.Жаботинского. М., 1980.
- [10] Сыртланов М.Р. // Автореф. канд. дис. М., 1982.
- [11] Платонов Н.С. // Автореф. канд. дис. М., 1985.
- [12] Сверчков С.Е., Сверчков Ю.Е. // Препринт ИОФАН № 70. М., 1987.
- [13] Сверчков С.Е., Сверчков Ю.Е. // Препринт ИОФАН № 72. М., 1987.
- [14] Алексейчук С.Н., Сверчков С.Е., Сверчков Ю.Е. // Препринт ИОФАН № 84. М., 1988.
- [15] Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М., 1964.

Институт общей физики РАН
Москва

Поступило в Редакцию
13 апреля 1992 г.
В окончательной редакции
23 февраля 1993 г.