

УДК 535.376

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ ПРИ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В УСЛОВИЯХ НАСЫЩЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

С. А. Марков¹, В. Н. Махов¹, А. Н. Васильев², В. Нагирный³

Разработана аналитическая модель для определения пространственного распределения автолокализованных экситонов при возбуждении на урбаховском хвосте поглощения в условиях насыщения поглощения и получено выражение для кинетики затухания экситонной люминесценции в широкозонных кристаллах с учетом концентрационного самогашения экситонов при таких условиях возбуждения.

Ключевые слова: экситон-экситонное взаимодействие, диполь-дипольное взаимодействие, плотностные эффекты возбуждения, насыщение поглощения.

Введение. Экситон-экситонное взаимодействие относительно хорошо изучено в полупроводниках [1], тогда как в диэлектриках, из-за значительно меньшего радиуса экситонов, его изучение сопряжено с трудностями создания достаточно высокой плотности возбуждений. Такие современные источники когерентного излучения как лазер на свободных электронах, мощные перестраиваемые лазерные системы или же лазерные источники с генерацией гармоник высоких порядков способны создавать в диэлектрических кристаллах электронные возбуждения с плотностью вплоть до 10^{21} см⁻³ за времена порядка 10^{-13} с.

Использование таких источников позволило более детально изучить процессы взаимодействия электронных возбуждений в широкозонных кристаллах и привело к разработке основанной на теории Ферстера модели описания кинетики затухания люми-

¹ ФИАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 53; e-mail: gis.markov@gmail.com.

² Научно-Исследовательский Институт Ядерной Физики имени Д.В. Скобельцына, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

³ Институт Физики, Тартуский Университет, Тарту, Эстония.

люминесценции в условиях высокоплотного возбуждения ультракороткими импульсами [2–5], многократно получившей хорошее экспериментальное подтверждение. Однако недавние эксперименты, проведенные для CsI [6] в области экситонного поглощения, а позднее и для CdWO₄ [7] при возбуждении в области урбаховского “хвоста” показали, что в условиях возбуждения интенсивными субпикосекундными импульсами монохроматического излучения может наблюдаться зависимость эффективного показателя поглощения кристаллов от энергии импульса возбуждения, что приводит к необходимости учитывать различные нелинейные оптические эффекты при моделировании кинетики затухания люминесценции. Математическое описание насыщения поглощения в полупроводниках, имеющих в основном сходные с диэлектрическими материалами механизмы взаимодействия электронных возбуждений, было проведено ранее в работах [8–13]. Анализ такого рода достаточно сложен, поскольку приходится рассматривать переходы между состояниями, принадлежащими сплошному спектру, а также принимать во внимание различные механизмы релаксации создаваемых электронных возбуждений, имеющих различные характерные времена. Однако учитывая, что в работах [6, 7] длительности импульсов возбуждающего излучения короче или сравнимы со временем протекания наиболее быстрых релаксационных процессов в исследуемой среде, а также экситонный тип люминесценции кристаллов CsI и CdWO₄, оказывается, что влияние насыщения поглощения возбуждающего излучения в данном случае будет иметь существенное отличие от процессов, рассмотренных в полупроводниках в работах [8–13]. Возникновение эффектов насыщения в случае люминесценции кристаллов типа CsI и CdWO₄ можно объяснить тем, что в течение импульса возбуждения экситон-фононная релаксация слабо влияет на концентрацию созданных экситонов и на возможность достижения высоких концентраций этих экситонов.

В настоящей работе проведено обобщение разработанного ранее в работах [2–5] описания кинетики затухания люминесценции в широкозонных ионных кристаллах с экситонным типом люминесценции на случай высоких плотностей возбуждения ультракороткими импульсами монохроматического излучения, приводящих к насыщению поглощения возбуждающего излучения.

Аналитическая модель. Система кинетических уравнений для концентраций взаимодействующих по реакции $STE + STE \rightarrow STE$ автолокализованных экситонов (STE) на рекомбинационном этапе и ее частные решения, позволяющие описать кинетику затухания люминесценции в неорганических кристаллах, возбуждаемых короткими (субнаносекундными) импульсами электромагнитного излучения с энергией фотонов, лежа-

щей в области фундаментального поглощения кристаллов, были описаны в работе [2]. В частности, было показано, что в случае, когда в кристалле создаются возбуждения одного типа, диффузией которых можно пренебречь, а трёхчастичные корреляции не учитываются, зависимость локальной концентрации автолокализованных экситонов от времени после окончания воздействия импульса на кристалл может быть выражена следующим образом:

$$n(t) = n_{\text{init}} e^{-t/\tau} \left[1 + \frac{2\pi}{3} n_{\text{init}} R_{d-d}^3 \operatorname{erf}(\sqrt{t/\tau}) \right]^{-1}. \quad (1)$$

Здесь $n_{\text{init}}(\rho, \theta, z)$ – начальная локальная концентрация экситонов, созданных быстрым (по сравнению с радиационным временем жизни экситонов τ) импульсом возбуждения, а R_{d-d} – радиус диполь-дипольного переноса энергии, шестая степень которого пропорциональна интегралу перекрытия спектров свечения и наведенного поглощения автолокализованных экситонов.

Начальная локальная концентрация $n_{\text{init}}(\rho, \theta, z)$, которая нелинейным образом входит в соотношение (1), зависит от координат, где (ρ, θ) представляют собой радиальную и угловую координаты в плоскости, параллельной поверхности образца, а ось z перпендикулярна поверхности образца и направлена в глубь кристалла. В случае, когда излучение поглощается в кристалле по закону Бугера–Ламберта с показателем поглощения k_0 , начальное распределение возбуждений может быть записано в следующем виде:

$$n_{\text{init}}(\rho, z, \theta) = N_0^{\max} e^{-k_0 z} F(\rho, \theta), \quad (2)$$

где N_0^{\max} – максимальная плотность поглощённых фотонов, а $F(\rho, \theta)$ – нормированный в максимуме на единицу поперечный профиль распределения энергии в лазерном пучке. Здесь и далее мы будем пренебрегать отражением света от граней кристалла (в случае полубесконечного кристалла учет отражения тривиален, в случае же плоскопараллельной пластинки учесть влияние отражения от граней намного сложнее, и аналитическое решение в этом случае получить не удастся, даже если не учитывать эффектов запаздывания распространения света в кристалле). Очевидно, что закон поглощения Бугера–Ламберта может нарушаться, если интенсивность ультракоротких импульсов возбуждающего излучения достаточно высока, и в этом случае наблюдается частичное или полное просветление образца [6]. Эти отклонения от известного закона и будут рассматриваться ниже.

Явление насыщения поглощения в полупроводниках и диэлектриках известно очень давно. В том случае, когда время жизни возбужденного состояния меньше длительности лазерного импульса, зависимость интенсивности поглощения от глубины будет

описываться уже не законом Бугера–Ламберта, а более сложными формулами, в которых используется функция Ламберта W . Более того, этот эффект широко используется в лазерной физике, в частности, в твердотельных и дисковых лазерах.

Ниже мы будем рассматривать противоположный предельный случай, когда время релаксации возбуждённых полем лазера экситонных состояний много больше длительности импульса. Поскольку значения времён образования автолокализованных экситонных состояний находятся в пикосекундном диапазоне, такое предположение вполне обосновано для современных источников лазерного излучения с длительностью импульса 10–80 фс, а столь малые длительности импульсов возбуждающего излучения позволяют использовать приближение “статичной”, в смысле фононных флуктуаций, кристаллической решётки. Поглощение фотона с энергией, меньшей энергии основной линии экситонного поглощения, то есть на урбаховском хвосте, возможно лишь с образованием соответствующих экситон-фононных комплексов, для которых плотность состояний $G(E)$ экспоненциально падает с уменьшением энергии фотонов. Значения показателя поглощения падают линейно по мере заполнения состояний с энергией вблизи $E = \hbar\omega$, нелинейный показатель поглощения может быть выражен как $\sigma(n_0 - n(t))$, где σ – сечение поглощения экситонов, а $t \in [0, T]$ – текущее время воздействия импульса на кристалл, где T – эффективная длительность импульса. Мы будем пренебрегать запаздыванием и явлением самофокусировки (последнее означает, что поперечный размер пучка достаточно большой), и предполагать нормальное падение возбуждающего излучения на кристалл. Поэтому задача рассмотрения распространения импульса в глубину кристалла может решаться независимо для каждой координаты ρ, θ на поверхности кристалла. В этом случае функцию распределения возбуждений в конце импульса $n_{\text{init}} = n(z, T)$, являющуюся одновременно начальной концентрацией, с которой начинается релаксация, можно найти из следующей системы уравнений в частных производных для интенсивности возбуждающего излучения $I(z, t)$ и концентрации возбуждений $n(z, t)$, создаваемой этим импульсом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(z, t)}{\partial t} &= \sigma(n_0 - n(z, t))I(z, t), \\ \frac{\partial I(z, t)}{\partial z} &= -\sigma(n_0 - n(z, t))I(z, t) \end{aligned} \quad (3)$$

с начальными и граничными условиями:

$$n(z, 0) = 0, I(0, t) = I_0(\rho, \theta, t). \quad (4)$$

Зависимость от координаты на поверхности ρ, θ входит только в граничное условие (4). Функция $I_0(\rho, \theta, t)$ описывает распределение интенсивности в импульсе и может быть записана в виде:

$$I_0(\rho, \theta, t) = I_0^{\max} F(\rho, \theta) f(t), \quad (5)$$

где I_0^{\max} – плотность потока фотонов возбуждающего излучения, достигаемая в максимуме в поперечном сечении пучка, а $f(t)$ – безразмерная функция, описывающая временную форму импульса. Функции $I(z, t)$ и $n(z, t)$ в системе (3) зависят от переменных ρ и θ как от параметров. Для решения этой системы удобно перейти к безразмерным переменным $\varphi = t/T$ и $\xi = \sigma n_0 z$, а также к безразмерным функциям этих переменных:

$$q(\xi, \varphi) = -\ln \left(1 - \frac{n(z, t)}{n_0} \right), \quad p(\xi, \varphi) = -\ln(\sigma T I(z, t)). \quad (6)$$

В этом случае система уравнений (3) зависит лишь от одной безразмерной функции параметров $a = a(\rho, \theta) = \sigma T I_0^{\max} F(\rho, \theta)$, и может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q(\xi, \varphi)}{\partial \varphi} &= e^{-p(\xi, \varphi)}, \\ \frac{\partial p(\xi, \varphi)}{\partial \xi} &= e^{-q(\xi, \varphi)} \end{aligned} \quad (7)$$

с начальными и граничными условиями:

$$q(\xi, 0) = 0, \quad p(0, \varphi) = -\ln(a(\rho, \theta) f(\varphi)). \quad (8)$$

Система (7), (8) имеет аналитическое решение, вывод которого оказывается довольно громоздким и будет здесь опущен. Это решение можно представить в виде:

$$\begin{aligned} q(\xi, \varphi) &= \ln \left(1 - e^{-\xi} \left(1 - e^{\int_0^{\varphi} a f(\varphi') d\varphi'} \right) \right), \\ p(\xi, \varphi) &= \ln \left(\frac{1 - (1 - e^{\xi}) e^{-a \int_0^{\varphi} f(\varphi') d\varphi'}}{a f(\varphi)} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Дифференцированием уравнений (9) легко убедиться, что они действительно являются решением нелинейной системы (7) с начальными и граничными условиями (8). Решения (9) можно записать в терминах концентрации возбуждений и интенсивности излучения после прохождения слоя кристалла толщины z :

$$n(\rho, z, \theta, t) = n_0 \frac{e^{a(\rho, \theta) \int_0^{t/T} f(s) ds} - 1}{e^{\sigma n_0 z} + e^{a(\rho, \theta) \int_0^{t/T} f(s) ds} - 1},$$

$$I(\rho, z, \theta, t) = \frac{a(\rho, \theta) f(t/T)}{\sigma T (1 - e^{-a(\rho, \theta) \int_0^{t/T} f(s) ds} (1 - e^{\sigma n_0 z}))}. \quad (10)$$

Для иллюстрации полученных зависимостей воспользуемся данными реального эксперимента над CdWO_4 , представленными в работе [7]: монохроматическое излучение лазера с длиной волны 301.9 нм фокусировалось на образце в пятно диаметром 30 мкм, длительность импульса составляла 80 фс, а коэффициент линейного поглощения составлял 917 см^{-1} . Оценку n_0 в условиях этого эксперимента можно провести, используя приведенные в настоящей работе формулы (12), (13). Особенности проведения такого рода оценки будут обсуждаться ниже. Пока что укажем, что значение n_0 в этом случае составляет приблизительно $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Формулы (10) позволяют получить изменение пространственной и временной формы импульса после прохождения слоя кристалла определённой толщины.

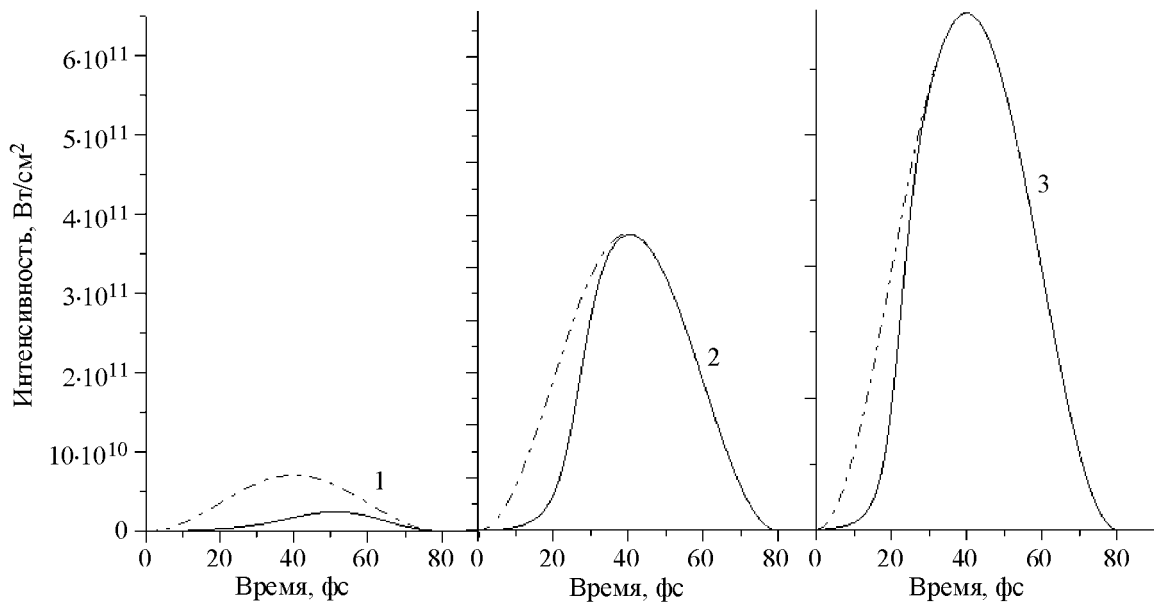


Рис. 1: Модельные кривые изменения временной формы импульса возбуждения на выходе из кристалла толщиной 0.03 мм (сплошные линии) и временные формы импульсов падающего излучения (штрихпунктирные линии) при различных значениях плотности потока возбуждающего излучения. Кривым 1, 2 и 3 отвечают значения I_0^{\max} , равные $7 \cdot 10^{10}$, $3.7 \cdot 10^{11}$ и $6.44 \cdot 10^{11} \text{ Вт/см}^2$ соответственно. Начало оси абсцисс соответствует фронту импульса излучения.

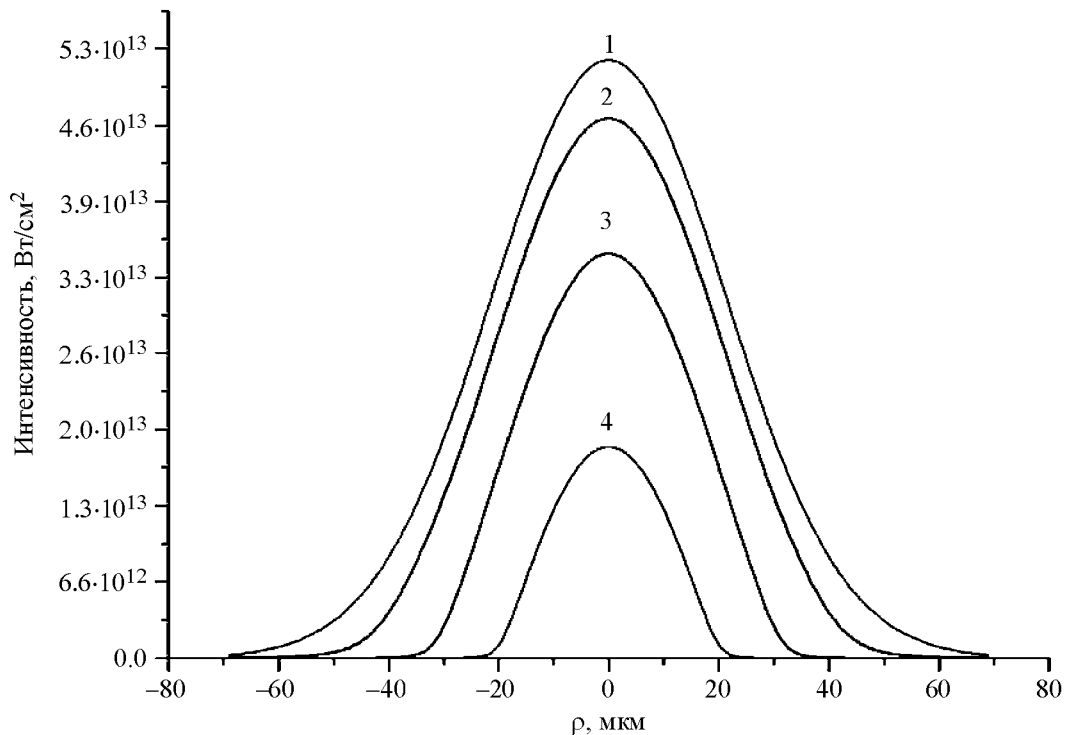


Рис. 2: Модельные кривые пространственной формы (проинтегрированной по времени) импульса излучения, прошедшего сквозь кристалл толщиной 0.003 (2), 0.01 (3) и 0.02 (4) мм. Кривым 1–4 соответствует плотность потока фотонов $6.44 \cdot 10^{11}$ Вт/см². Кривая 1 отвечает пространственной форме импульса, падающего на кристалл.

На рисунках 1 и 2 показаны модельные кривые изменения временной формы импульса возбуждения на оси пятна, т.е. при $\rho = 0$ и при различных значениях I_0^{\max} плотности потока возбуждающего излучения и различной пространственной форме импульса (проинтегрированной по времени) после прохождения кристаллов различной толщины, полученные в соответствии с (10). Предполагалось гауссово пространственное распределение энергии в импульсе возбуждающего излучения. Временная форма падающего импульса описывалась соотношением

$$I(t) = I_0^{\max} 2 \sin^2 \left(\pi \frac{t}{T} \right), \quad 0 < t < T.$$

Можно ввести эффективный показатель поглощения k_{eff} для импульса возбуждающего излучения с фиксированными параметрами и заданной толщиной кристалла z , используя формулы (10) и известный закон поглощения Бугера–Ламберта $I_{\text{past}} = I_{\text{fall}} \exp(-k_{\text{eff}} z)$. Так, на рис. 3 показана зависимость определённого таким образом пока-

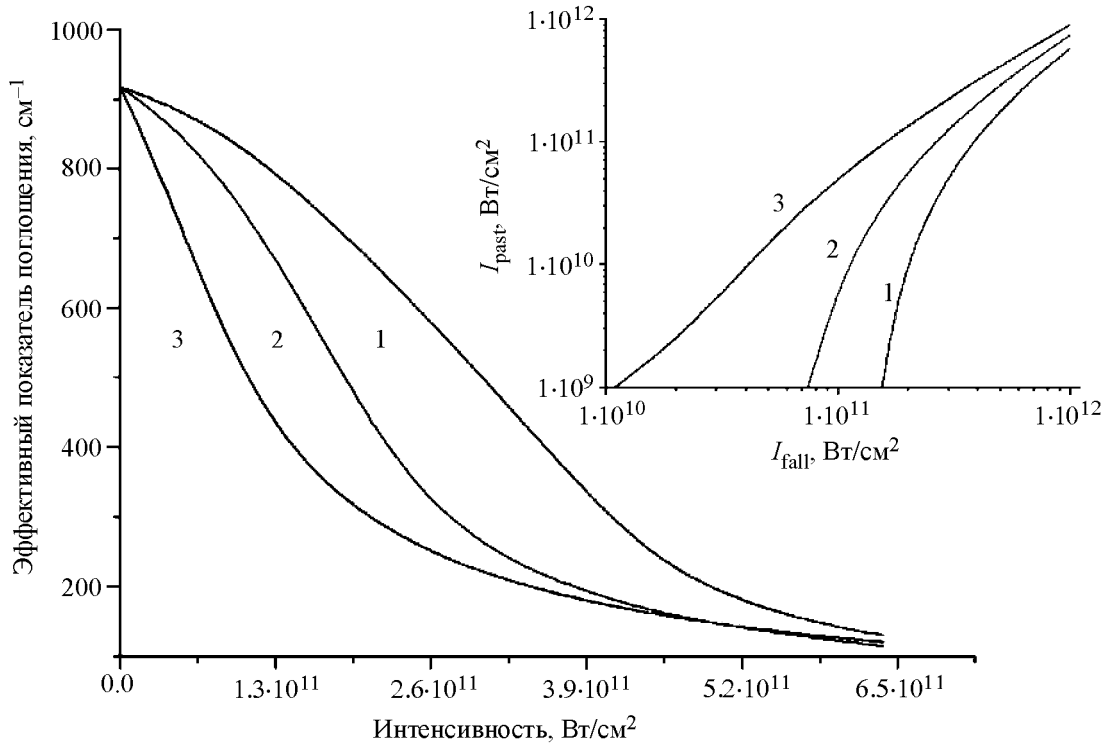


Рис. 3: Зависимость эффективного показателя поглощения от интенсивности падающего на кристалл импульса излучения для кристалла толщиной 0.02 (1), 0.01 (2) и 0.003 (3) мм. На вставке – соответствующие этим значениям кривые зависимости интенсивности прошедшего излучения от интенсивности падающего, построенные в двойном логарифмическом масштабе.

зателя поглощения от интенсивности падающего на кристалл импульса для указанных ранее параметров возбуждения и кристаллов различной толщины. Результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [7].

Выражение для временной зависимости концентрации возбуждений на рекомбинационном этапе, может быть получено подстановкой первого уравнения системы (10) в конце импульса (т.е. при $t = T$) в качестве начального распределения возбуждений $n_{init}(\rho, z, \theta)$ в выражение (4):

$$n(\rho, z, \theta, t) = n_0 e^{-t/\tau} \frac{e^{a(\rho, \theta)} - 1}{e^{\sigma n_0 z} + e^{a(\rho, \theta)} - 1 + \frac{2\pi^2}{3} n_0 R_{d-d}^3 \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) (e^{a(\rho, \theta)} - 1)}. \quad (11)$$

Выражение для кинетики затухания люминесценции можно получить интегрированием (11) по пространственным переменным с множителем $1/\tau$ по всей области возбуж-

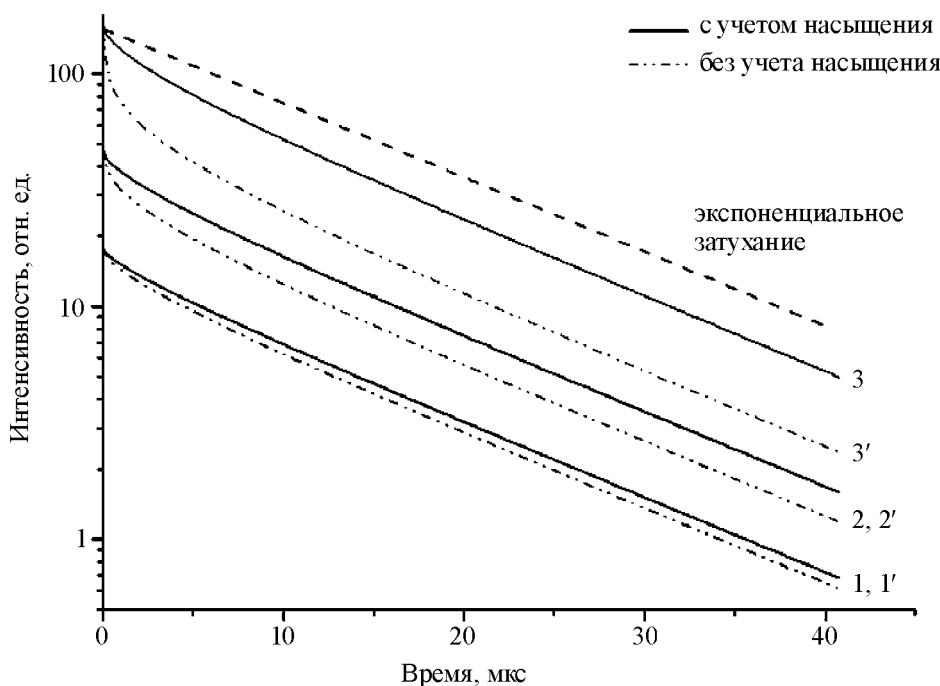


Рис. 4: Кривые кинетики затухания люминесценции для интенсивностей возбуждения $6 \cdot 10^{11}$ (3), $3 \cdot 10^{11}$ (2) и $7 \cdot 10^{10}$ Вт/см² (1). Сплошные линии соответствуют формуле (13), тогда как пунктирные линии (1', 2', 3') отвечают разработанной ранее модели [2–5], не учитывающей эффекты насыщения. Верхняя пунктирная прямая иллюстрирует простое экспоненциальное затухание при энергии возбуждения, соответствующей кривым 3 и 3'.

дения кристалла. После интегрирования по координате z , где $z \in (0, \infty)$, в приближении полубесконечного образца получим:

$$I_L(t) = \frac{1}{\tau\sigma} e^{-t/\tau} \int \int \frac{\ln[e^{a(\rho,\theta)} + (e^{a(\rho,\theta)} - 1)Q(t)] \rho d\rho d\theta}{1 + Q(t)},$$

$$Q(t) = \frac{2\pi^2}{3} n_0 R_{d-d}^3 \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{t}{\tau}} \right). \quad (12)$$

В практически важном случае гауссова пространственного распределения энергии в импульсе: $F(\rho, \theta) = e^{-\rho^2/\rho_0^2}$. Тогда выражение (12) может быть проинтегрировано по θ и после замены переменной $\sigma T I_0^{\max} e^{\rho^2/\rho_0^2} \rightarrow \chi$ будет иметь удобный для моделирования вид:

$$I_L(t) = \frac{\rho_0^2 \pi}{\tau\sigma} e^{-t/\tau} \int_0^{\sigma T I_0^{\max}} \frac{\ln[-Q(t) + e^{\chi}(1 + Q(t))]}{\chi(1 + Q(t))} d\chi. \quad (13)$$

По всей видимости, интеграл в выражении (13) может быть вычислен только численно.

Оценка данных работы [7] с использованием (13) позволяет получить для R_{d-d} значение 3.6 нм, что несколько выше, чем полученное ранее в работах [3, 5] значение в 2.1 нм. Различие в значениях возможно обусловлено влиянием приповерхностного слоя при высоких плотностях возбуждения, также нельзя полностью отбрасывать возможность влияния дефектов на получаемую оценку. Кроме того, можно видеть, что параметры n_0 и R_{d-d} в формуле (13) присутствуют исключительно как произведение, что позволяет провести их отдельную оценку лишь на основании анализа серии кривых кинетики люминесценции кристалла, полученных при одних и тех же условиях, но при различных энергиях возбуждения, поскольку параметр R_{d-d} не должен зависеть от условий эксперимента. Радиационное время жизни τ автолокализованных экситонов для CdWO_4 было определено ранее [3–5] и приблизительно равно 13.6 мкс. На рис. 4 представлены модельные графики для кинетики затухания люминесценции согласно формуле (13), в условиях эксперимента, аналогичных [7].

Заключение. При возбуждении широкозонных кристаллов в области урбаховского хвоста экситонного поглощения импульсами с длительностью, сравнимой с временем протекания наиболее быстрых релаксационных процессов в среде, может возникать пороговый по интенсивности возбуждения эффект насыщения поглощения, связанный, вероятно, с ограничением числа экситонных состояний числом доступных фононных флуктуаций для электронного перехода определённой энергии.

Ранее, в работах [2–5], была представлена модель описания кинетики затухания люминесценции широкозонных кристаллов, в том числе с экситонным типом люминесценции, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными, но не учитывающая возможности возникновения насыщения поглощения. В настоящей работе мы провели обобщение разработанной ранее модели на случай экстремально высоких значений плотности возбуждения.

Используя выражения (12), (13), можно провести теоретическую оценку как времени жизни электронных возбуждений, так и числа n_0 доступных для перехода экситон-фононных флуктуаций, которое зависит от длины волны возбуждающего излучения, равно как и оценку радиуса диполь-дипольного переноса энергии R_{d-d} . Однако последние два параметра в полученных выражениях сильно связаны, что значительно снижает точность отдельного определения их значений, исходя лишь из данных о кинетике люминесценции кристалла. Тем не менее, наличие формул (10) позволяет провести их отдельную оценку, при условии проведения дополнительных экспериментов, в ходе

которых, в условиях насыщения поглощения, предполагаются измерения временной и пространственной форм импульса после его прохождения сквозь кристалл, а также анализ динамики поглощения кристалла. Кроме того, для полной проверки разработанной теории необходимо проведение экспериментов с тонкими кристаллическими плёнками, обладающими экситонным типом люминесценции.

Работа была поддержана грантом РФФИ № 10-02-91167_ГФЕН_а, грантом 8893 Эстонского научного фонда. Марков С.А. выражает благодарность за поддержку работы УНК ФИАН, а также фонду Archimedes (Эстония, программа DoRa 5).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] E. Engel, K. Leo, and M. Hoffmann, Chem. Phys. **325**, 170 (2006).
- [2] A. N. Vasil'ev, IEEE T. Nucl. Sci. **55**, 1054 (2008).
- [3] M. Kirm, V. Nagirnyi, E. Feldbach, et al., Phys. Rev. **B 79**, 233103 (2009).
- [4] S. Vielhauer, V. Babin, M. De Grazia, et al., Phys. Solid State **50**, 1789 (2008).
- [5] V. Nagirnyi, S. Dolgov, R. Grigonis, et al., IEEE T. Nucl. Sci. **57**, 1182 (2010).
- [6] R.T. Williams, J.Q. Grim, Qi Li, K.B. Ucer, W.W. Moses, Phys. Status Solidi **B 248**, 426 (2011).
- [7] S. A. Markov, V. Nagirnyi, A. N. Vasil'ev, et al., Cent. Eur. J. Phys., DOI:10.2478/s11534-012-0028-9.
- [8] Н. Г. Басов, О. Н. Крохин, Ю. М. Попов, ЖЭТФ **39**, 1486 (1960).
- [9] Н. Г. Басов, О. Н. Крохин, Ю. М. Попов, ЖЭТФ **40**, 1203 (1961).
- [10] О. Н. Крохин, ФТТ **4**, 822 (1962).
- [11] О. Н. Крохин, ФТТ **7**, 2612 (1965).
- [12] Ю. Л. Климонтович, Э. В. Погорелова, ЖЭТФ **50**, 605 (1966).
- [13] Ю. Л. Климонтович, Э. В. Погорелова, ЖЭТФ **51**, 1722 (1966).

Поступила в редакцию 13 апреля 2012 г.