

УДК 535.37.537.311.33

© 1993

ОБ ЭКСИТОННОЙ ПРИРОДЕ ЛАЗЕРНОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ: ТЕОРИЯ

Э. М. Шахвердиев

Проведено теоретическое исследование экситонной модели лазерного возбуждения нестационарной фотолюминесценции в кислородно-октаэдрических кристаллах и родственных соединениях с учетом процессов локализации неравновесных носителей, ионизации экситонов и делокализации носителей лазерным излучением. Анализируются асимптотические оценки для концентрации носителей и интенсивности фотолюминесценции в зависимости от интенсивности и длительности лазерного импульса. Проводится сравнение асимптотических оценок с экспериментальными данными. С точки зрения экситонной модели обсуждаются экспериментальные результаты по исследованию аномалий поведения неравновесных носителей, люминесценции в области фазового перехода как в примесных, так и в номинально чистых кристаллах. Качественно обсуждается возможность использования полученных асимптотических результатов для косвенной оценки сечений локализации (делокализации) носителей, ионизации экситонов, захвата носителей зародышами новой фазы.

В последнее время весьма интенсивно исследуется природа видимой люминесценции в кислородно-октаэдрических кристаллах и родственных соединениях (см., например, [1-3] и ссылки там). Выяснение природы люминесценции в этих веществах может давать весьма ценную информацию о механизме взаимодействия излучения с веществом. С одной стороны, необходимость таких исследований обусловлена широким применением этих соединений в нелинейной оптике, лазерной технике, в различных областях техники [4]. С другой стороны, изучение люминесцентных характеристик кристаллов является одним из основных методов изучения элементарных возбуждений в твердом теле, поэтому данная проблема представляет также и фундаментальный интерес.

Хорошо известно, что для люминесценции таких кристаллов, как LiNbO_3 , SrTiO_3 , KTaO_3 , характерно возникновение широкой полосы свечения, расположенной в видимой области спектра со значительным стоксовым сдвигом относительно фотовозбуждения [2]. Природа этой люминесценции пока неясна, и поэтому предлагались различные модели. Например, в так называемой структурной модели фотолюминесценция (ФЛ) обусловлена излучательным переходом возбужденного кислородного октаэдра VO_6 (V — переходный металл, V = Nb, Ti, Ta) в основное состояние; в примесной модели указывается на несобственную природу ФЛ. Однако согласия таких моделей с экспериментальными данными о спектрах возбуждения ФЛ, влиянии дефектов на интенсивность ФЛ, кинетике ФЛ и т. п. достигнуто не было. В последнее время в ряде работ наметилась тенденция рассматривать видимое свечение как излучательный распад экситонов (см. [1, 3] и ссылки, приведенные в них). В работе [1] показано, что релаксация интенсивности ФЛ (после возбуждения кристалла SrTiO_3 лазерным излучением наносекундной длительности с интенсивностью от 10^3 до 10^6 Вт/см²) удовлетворительно описывается в экситонной модели. При этом в зависимости от условий задачи (интенсивность лазерного возбуждения, длительность лазерного импульса и т. п.) речь может идти как о свободном, так и об автолокализованном экситоне.

Согласно [1], в кристаллах SrTiO_3 автолокализация экситона происходит в результате локализации его электронной компоненты.

В работе [3] с учетом качественных оценок работы [1] детально исследовалась кинетика нестационарной ФЛ при различных интенсивностях и длительностях лазерного импульса. Было показано, что экспериментальные результаты по исследованию корреляции ФЛ и фотопроводимости, влияния облучения и примесей на интенсивность ФЛ находят удовлетворительное объяснение в экситонной модели. Качественно обсуждалась особенность поведения неравновесных носителей и ФЛ в области фазового перехода (ФП). Однако в работе [3] при исследовании кинетики неравновесных носителей и ФЛ кинетикой электронов зоны проводимости пренебрегалось, т. е. считалось, что длительность лазерного импульса такова, что автолокализация электронов зоны проводимости (на примере SrTiO_3) происходит мгновенно; это предположение значительно упростило задачу.

Тем самым в работе [3] анализировалась кинетика излучательного распада только автолокализованного экситона и пренебрегалось вкладом свободного экситона в интенсивность ФЛ.

Настоящая работа имеет целью восполнить этот пробел. Показано, что учет роли свободного экситона при формировании видимого свечения приводит к ряду особенностей в кинетике носителей и ФЛ. Определены условия, при которых вклад свободных экситонов в ФЛ становится существенным. Получено, что вклад излучательного распада свободного экситона в видимое свечение становится определяющим при сверхвысоких интенсивностях лазерного излучения $\geq 10^{10}$ Вт/см² или же при длительности лазерного импульса, сравнимой со временем электрон-фононного взаимодействия $\leq 10^{-12}$ с. В наносекундном диапазоне длительности импульса и при интенсивностях $\leq 10^6$ Вт/см² вкладом свободных экситонов в ФЛ можно пренебречь. Сделаны некоторые количественные оценки относительно поведения неравновесных носителей и ФЛ в области ФП.

Оценки сделаны как в случае беспримесных (нестационарная задача), так и в случае примесных кристаллов (стационарное исследование). Определены границы применимости соответствующих оценок. Установлено, что в беспримесных кристаллах (в отличие от примесных образцов) при интенсивностях $\leq 10^6$ Вт/см², когда ионизацией экситонов и делокализацией носителей лазерным излучением можно пренебречь, экситонная модель фотолюминесценции не в состоянии описать экспериментально наблюдаемые аномалии, т. е. скачкообразные изменения концентрации носителей и интенсивности ФЛ в области ФП. Следует подчеркнуть, что этот результат получен при условии, если причиной аномального поведения носителей вблизи ФП считать возникновение зародышей новой фазы в области ФП, служащих в качестве эффективных центров захвата носителей (с образованием фазонов); хорошо известно, что в литературе приводится ряд других факторов, приводящих к вышеуказанным аномалиям (об этом см. ниже). Известные из литературы экспериментальные данные свидетельствуют о разумности полученных оценок.

1. Физическая модель

Согласно [1, 3], исследуемая кинетическая модель в беспримесных кристаллах включает в себя процессы рождения электронов зоны проводимости и дырок (при условии $\hbar\omega > E_g$, где $\hbar\omega$ — энергия фотона лазерного излучения, E_g — ширина запрещенной зоны кристалла; для SrTiO_3 это соотношение выполняется при используемой в [1] длине волны лазерного излучения $\lambda = 0.337$ мкм), автолокализации электронов зоны проводимости (в кристаллах SrTiO_3) за времена $\sim 10^{-13}$ с в результате взаимодействия с фононами, образования как свободных (при рекомбинации дырок и свободных электронов зоны проводимости), так и

автолокализованных (при захвате дырки автолокализованным электроном зоны проводимости) экситонов, делокализации локализованных электронов и ионизации экситонов лазерным импульсом.

Учитывая вышесказанное, запишем систему кинетических уравнений в следующей форме:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{ef}}{dt} &= \sigma^{(1)}n_v I - \frac{n_{ef}}{\tau_{s.t.}} + \sigma^{s.t.}In_{e.s.t.}, \\ \frac{dp}{dt} &= \sigma^{(1)}n_v I - \sigma v n_{e.s.t.}p + \sigma^{ex}In_{ex}, \\ \frac{dn_{e.s.t.}}{dt} &= \frac{n_{ef}}{\tau_{s.t.}} - \sigma^{s.t.}In_{e.s.t.} - \sigma v n_{e.s.t.}p + \sigma^{ex}In_{ex}, \\ \frac{dn_{ex}}{dt} &= \sigma v n_{e.s.t.}p - \sigma^{ex}In_{ex} - \frac{n_{ex}}{\tau_{ex}}, \\ n_{ef}(t=0) &= p(t=0) = n_{e.s.t.}(t=0) = n_{ex}(t=0) = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где I — интенсивность лазерного излучения; n_{ef} — концентрация свободных электронов зоны проводимости; p — концентрация дырок; $n_{e.s.t.}$ — концентрация автолокализованных электронов; n_v — концентрация валентных электронов; n_{ex} — концентрация автолокализованных экситонов; $\sigma^{(1)}$ — сечение однофотонной ионизации валентных электронов; $\sigma^{s.t.}$ — сечение ионизации автолокализованного электрона; σ — сечение захвата дырки автолокализованным электроном; σ^{ex} — сечение ионизации автолокализованного экситона; $\tau_{s.t.}$ — время автолокализации электронов зоны проводимости; τ_{ex} — время жизни автолокализованного экситона; v — скорость дырок (электроны автолокализованы).

Необходимо отметить следующее: при записи системы кинетических уравнений (1) мы опускаем члены, связанные с рекомбинацией свободных носителей, ионизацией свободных экситонов, и соответственно вместо двух уравнений для автолокализованного и свободного экситонов оставляем одно уравнение. Такое упрощение несколько облегчает процесс нахождения решений системы (1), однако при этом общность задачи не нарушается, ибо в системе сохраняются аналогичные члены и их учет привел бы к переобозначению некоторых параметров. Поскольку в системе уравнений (1) учитывается кинетика как свободных (имеются в виду как электроны, так и дырки), так и локализованных (здесь речь идет об электронах) носителей, то после получения асимптотических выражений для этих величин в зависимости от длительности и интенсивности лазерного излучения легко вычислить интенсивность ФЛ, так как, согласно исследуемой модели, ФЛ определяется как излучательная рекомбинация дырок как с автолокализованными, так и свободными электронами. Как мы увидим ниже, при используемых в [1] интенсивностях и длительностях лазерного излучения такое упрощение вполне приемлемо и асимптотическое исследование поведения неравновесных носителей в условиях существенности кинетики свободных электронов позволяет определить границы применимости сделанных приближений и тем самым установить диапазон изменений интенсивности и длительности лазерного импульса, где эти приближения заведомо неприемлемы. Для простоты при анализе решений системы кинетических уравнений форму лазерного импульса будем считать прямоугольной.

Для удобства дальнейших исследований перейдем к безразмерным величинам. Безразмерное время по отношению к физическому вводится соотношением

$$t_{\text{физ}} = \tau_{ex} t. \quad (2)$$

Введем безразмерные интенсивность

$$\xi = II_0^{-1}, \quad I_0 = (\tau_{ex}^2 \sigma^{(1)} n_v \sigma v)^{-1}, \quad (3)$$

концентрацию

$$x = n n_0^{-1}, \quad n_0 = (\sigma v \tau_{ex})^{-1}. \quad (4)$$

Обозначим также

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sigma^{ex} (\sigma^{(1)} n_v \sigma v \tau_{ex})^{-1}, \\ \beta &= \tau_{ex} \tau_{s.t.}^{-1}, \quad \alpha = \sigma^{s.t.} (\sigma^{(1)} n_v \sigma v \tau_{ex})^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Система кинетических уравнений (1) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{dx_{ef}}{dt} &= \xi - \beta x_{ef} + \alpha \xi x_{e.s.t.}, \\ \frac{dx_p}{dt} &= \xi - x_{e.s.t.} x_p + \varepsilon \xi x_{ex}, \\ \frac{dx_{e.s.t.}}{dt} &= \beta x_{ef} - \alpha \xi x_{e.s.t.} - x_p x_{e.s.t.} + \varepsilon \xi x_{ex}, \\ \frac{dx_{ex}}{dt} &= x_p x_{e.s.t.} - \varepsilon \xi x_{ex} - x_{ex}, \\ x_{ef}(0) &= x_p(0) = x_{e.s.t.}(0) = x_{ex}(0) = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

По физическому смыслу при интенсивности $I = I_0$ времена жизни экситонов и квадратичной рекомбинации автолокализованных электронов и дырок примерно равны; n_0 — концентрация неравновесных носителей при такой интенсивности. Величины ε и α характеризуют эффективность ионизации соответственно экситона и автолокализованного электрона лазерным излучением.

Используя разумные значения физических величин: $v \approx 10^7$ см/с, $\tau_{ex} \approx 10^{-8}$ с, $\tau_{s.t.} \approx 10^{-13}$ с, $\sigma \approx 10^{-15}$ см², $\sigma^{(1)} \approx 10^{-18}$ см² ≈ 1 см²/Дж, $n_v \approx 10^{21}$ см⁻³, $\sigma^{ex} \approx 10^{-16}$ см² ≈ 10² см²/Дж, $\sigma^{s.t.} \approx 10^{-17}$ см² ≈ 10 см²/Дж, получаем: $n_0 \approx 10^{16}$ см⁻³, $I_0 \approx 10^3$ Вт/см², $\varepsilon \approx 10^{-3}$, $\alpha \approx 10^{-4}$, $\beta \approx 10^5$ (в системе кинетических уравнений (1) нами использована I , а не $F = I (\hbar \omega)^{-1}$, поэтому некоторые из сечений приведены также в нестандартных единицах).

2. Кинетика носителей и люминесценции при низких и высоких интенсивностях

При исследовании системы кинетических уравнений (6) будем следовать методу асимптотических разложений по малому параметру для сингулярно возмущенных систем, описанному, например, в [5] и примененному нами в работах [3, 6, 7]. Суть математического подхода заключается в том, что в систему типа (6) путем элементарных преобразований «вводится» сингулярность и далее используется вышеуказанный метод.

1. Сначала исследуем систему (6) при низких интенсивностях $\xi < 1$, т. е. $I < I_0$.

В системе кинетических уравнений (6) делаем замену

$$x_{ef} \rightarrow x_{ef}, \quad x_p \rightarrow \xi x_p, \quad x_{ex} \rightarrow \xi x_{ex}, \quad t \rightarrow \xi t \quad (7)$$

и учетом, что исходная система (6) удовлетворяет соотношению электронейтральности

$$x_p(t) = x_{ef}(t) + x_{es.t.}(t). \quad (8)$$

В нулевом приближении по ξ асимптотическое разложение решений системы (6) во всей области изменения времени имеет вид

$$\begin{aligned} x_p(t) &= \xi a \operatorname{th} a\xi t + c(t) - (\xi(1 + \varepsilon\xi))^{1/2}, \\ x_{ef}(t) &= c(t) - c^{-1}(t) \xi(1 + \varepsilon\xi), \\ x_{ex}(t) &= \xi(1 - \exp(-t)), \\ x_{es.t.}(t) &= x_p(t) - x_{ef}(t), \end{aligned} \quad (9)$$

где $a^2 = \varepsilon + \xi^{-1}$, $c(t)$ — решение дифференциального уравнения

$$\begin{aligned} (c^2 + \xi(1 + \varepsilon\xi)) \frac{dc}{dt} &= c^2\xi - \beta c^3 + c\xi(1 + \varepsilon\xi)(\beta + \alpha\xi), \\ c^2(0) &= \xi(1 + \varepsilon\xi). \end{aligned} \quad (10)$$

Решение этого уравнения

$$\begin{aligned} \xi t &= \left(\frac{1}{2k_3 \sqrt{1 + 4k_3}} - \frac{k_2}{2 \sqrt{1 + 4k_3}} \right) \times \\ &\times \ln \frac{(-2k_3c + 1 - \sqrt{1 + 4k_3})(-2k_3c(0) + 1 + \sqrt{1 + 4k_3})}{(-2k_3c + 1 + \sqrt{1 + 4k_3})(-2k_3c(0) + 1 - \sqrt{1 + 4k_3})} + \\ &+ \frac{k_2}{2} \ln \frac{c^2(-k_3c^2(0) + c(0) + k_1)}{(-k_3c^2 + c + k_1)c^2(0)} - \frac{1}{2k_3} \ln \frac{-k_3c^2 + c + k_1}{-k_3c^2(0) + c(0) + k_1}, \end{aligned} \quad (11)$$

очевидно, не допускает обращения. В (10) приняты следующие переобозначения:

$$k_1 = (1 + \varepsilon\xi)(\beta + \alpha\xi), \quad k_2 = \xi(1 + \varepsilon\xi), \quad k_3 = \beta\xi^{-1}. \quad (12)$$

Сравнение формулы (9) работы [3] с соотношением (9) настоящей статьи показывает, что учет кинетики свободных электронов приводит к появлению дополнительных членов в выражении для $x_p(t)$. В соответствии с вышесказанным, согласно экситонной модели, ФЛ в перовскитах обусловлена излучательной рекомбинацией как свободных, так и автолокализованных электронов с дырками. Тогда суммарная интенсивность ФЛ определяется следующим образом:

$$L = x_{ef}x_p + x_{es.t.}x_p = x_p^2. \quad (13)$$

Анализ полученных выражений показывает, что в начальной области длительности лазерного импульса t_p , т. е. при $a\xi t_p \ll 1$

$$\begin{aligned} x_p(t_p) &\approx \xi a \operatorname{th} a\xi t_p \approx \xi^2 a^2 t_p = (\xi + \varepsilon\xi^2) t_p \approx \xi t_p, \\ L(t_p) &\approx \xi^2 t_p^2. \end{aligned} \quad (14)$$

При временах $a\xi t_p \approx 1$

$$x_p(t_p) \approx \xi a = (\xi + \varepsilon \xi^2)^{1/2} \approx \xi^{1/2},$$

$$L(t_p) \approx \xi. \quad (15)$$

При условии $t_p \gg 1$ функция $x_p(t)$ стремится к стационарному значению, которое, согласно (10), определяется формулой

$$x_p^{st} = \xi (2\beta)^{-1} + (\xi^2 (4\beta^2)^{-1} + (\xi + \varepsilon \xi^2) (\beta + \alpha \xi) \beta^{-1})^{1/2}. \quad (16)$$

Переход к состоянию x_p^{st} описывается функцией $c(t)$. Поскольку при разумных значениях параметров (см. выше) при низких интенсивностях условия $\varepsilon \xi \ll 1$, $\beta \gg \alpha \xi$, $\beta^2 \gg \xi$ выполняются с огромным запасом, то $x_p^{st} \approx \xi^{1/2}$, $L^{st} \approx \xi$, т. е. справедливы соотношения (15). Легко получить, что при низких интенсивностях $\xi < 1$ стационарное состояние достигается за времена $t^{r, st} \sim (\alpha \xi)^{-1} \approx \xi^{-1/2} \gg 1$.

2. Для исследования задачи при высоких интенсивностях в системе кинетических уравнений (6) переходим к новым переменным

$$x_{ef} \rightarrow \xi^{-1} x_{ef}, \quad x_p \rightarrow \xi^{-1} x_p, \quad x_{ex} \rightarrow x_{ex}, \quad t \rightarrow t. \quad (17)$$

Считая малым параметром задачи $\xi^{-1} \ll 1$, в нулевом приближении получаем

$$x_p(t) = A(t) + B(t) - A(0),$$

$$x_{ef}(t) = \frac{\alpha \xi}{\beta + \alpha \xi} (A(t) + B(t)) + \frac{\xi}{\beta + \alpha \xi} (1 - \exp(-(\beta + \alpha \xi)t)) - \frac{\alpha \xi}{\beta + \alpha \xi} A(0),$$

$$x_{ex}(t) = \xi (1 - \exp(-t)),$$

$$x_{es.t}(t) = x_p(t) - x_{ef}(t), \quad (18)$$

где

$$A(t) = (\xi + (\xi^2 + 4\beta(\beta + \alpha \xi)(\xi + \varepsilon \xi^2(1 - \exp(-t))))^{1/2}) (\beta)^{-1},$$

$$A(0) = A(t=0),$$

$$B(t) = \frac{\exp(-(e_1 - e_2)\beta(\beta + \alpha \xi)^{-1}t) - 1}{e_2 - e_1 \exp(-(e_1 - e_2)\beta(\beta + \alpha \xi)^{-1}t)}, \quad (19)$$

e_1, e_2 — суть корни квадратичного уравнения

$$\beta (\xi (\beta + \alpha \xi))^{-1} e^2 - (\beta + \alpha \xi)^{-1} e - 1 = 0. \quad (20)$$

Согласно асимптотическим оценкам, при высоких интенсивностях $\xi \gg 1$ на начальной стадии возбуждения $x_p \approx \xi t_p$, $L \approx \xi^2 t_p^2$. В дальнейшем за времена $t^{rA} \approx (\beta + \alpha \xi) (\beta (e_1 - e_2))^{-1} x_p(t)$ достигает значения (соответственно $L = A^2(0)$)

$$x_p \approx A(0) = (2\beta)^{-1} (\xi + (\xi^2 + 4\beta \xi (\beta + \alpha \xi))^{1/2}). \quad (21)$$

Наконец, благодаря действию функции $A(t)$ осуществляется выход на стационарное состояние (16).

Учитывая разумные значения физических величин, нетрудно оценить, что выход на состояние $x_p \approx A(0) \approx \xi^{1/2}$ происходит за времена $t^{rA} \leq 1$. При $t_1^r \sim (\beta + \alpha \xi)^{-1} \approx \beta^{-1}$ функция x_{ef} за $t_1^r \ll 1$ определяется характерным значением $x_{ef} \approx \xi (\beta + \alpha \xi)^{-1} \approx \xi \beta^{-1}$. При временах $t^{rA} x_{ef} \approx \alpha \xi (\beta + \alpha \xi)^{-1} A(0) \approx \alpha \xi \beta^{-1} A(0)$,

т. е. действительно, как показывают асимптотические оценки, установление стационарного состояния функции x_{ef} осуществляется за времена, существенно меньшие длительности наносекундного импульса, что свидетельствует о разумности сделанного в [3] допущения относительно мгновенности (в сравнении с наносекундным масштабом времени) установления стационарных состояний для свободных электронов. Следует отметить, что при высоких интенсивностях $\xi \gg \gg 1$ квазистационарное $A(0)$ и стационарное $A(t \rightarrow \infty)$ значения x_p могут сильно отличаться.

3. Особенности кинетики носителей и люминесценции в области фазового перехода

Общеизвестно, что ФП в сегнетоэлектриках сопровождается аномалиями в температурной зависимости концентрации носителей [8]. В частности, в эксперименте эти аномалии проявляют себя в скачкообразном изменении концентрации носителей при переходе через точки ФП. Эти особенности могут быть обусловлены изменениями эффективной массы носителей (и соответственно плотности состояний), энергии активации, концентрации примесных центров вблизи точки Кюри. Кроме этого, в области ФП могут возникать уровни, связанные с зародышами новой фазы (так называемые области Кенцига) и флуктуациями параметра перехода. Эти уровни могут стабилизироваться путем захвата носителей и образования новых квазичастиц (фазонов, флуктуонов). В дальнейшем в этой статье мы будем считать, что вышеуказанные аномалии в температурной зависимости концентрации носителей обусловлены возникновением зародышей новой фазы. Тогда, согласно исследуемой модели, это может оказать заметное влияние на кинетику носителей (и соответственно люминесценции). Несомненно, что дефекты (как доррадиационные, так и вновь созданные) также могут принимать участие в конкуренции за захват носителей.

Вышеотмеченные аспекты этой проблемы качественно обсуждались в нашей работе [3].¹ В настоящей работе мы, пользуясь результатами приведенного здесь теоретического анализа, сделаем некоторые количественные оценки. Учет процессов захвата электронов зоны проводимости зародышами новой фазы (с образованием фазонов) приводит, таким образом, к изменению коэффициента β в системе кинетических уравнений (6). Обозначим новое значение β через β'

$$\beta' = \tau_{ex} \tau_{s,t}^{-1} + \tau_{ex} \tau_{\phi}^{-1},$$

где τ_{ϕ} — время жизни электрона относительно захвата на зародыши. Исследование кинетики дырок (и, следовательно, люминесценции) при низких интенсивностях $\xi < 1$ показывает (см. (9)—(16)), что при разумных значениях параметров зависимость кинетики от β довольно слабая и поэтому особенности поведения носителей и люминесценции при переходе через точку ФП едва заметны.

Обратимся теперь к случаю высоких интенсивностей $\xi > 1$. Учитывая, что при высоких интенсивностях за времена $t^A \leq 1$ устанавливается состояние

$$x_p = A(0) = (2\beta)^{-1} (\xi + (\xi^2 + 4\beta\xi(\beta + \alpha\xi))^{1/2}),$$

легко получить, что концентрация дырок $x_p^{(1)}$ (и соответственно интенсивность ФЛ $L^{(1)}$) вблизи ФП и соответствующие величины вдали от области ФП $x_p^{(2)}$ и $L^{(2)}$ связаны соотношениями (при разумных значениях физических величин)

¹ Автор считает своим долгом отметить, что на необходимость исследования кинетики носителей и люминесценции в области ФП и возможность использования этих результатов для выяснения степени адекватности той или иной модели ФЛ впервые указано рецензентом работы [3].

$$x_p^{(1)} \approx x_p^{(2)}, \quad L^{(1)} \approx L^{(2)}, \quad \beta \gg \alpha \xi,$$

$$\frac{x_p^{(1)}}{x_p^{(2)}} = \left(\frac{\beta' \xi (\beta' + \alpha \xi)}{\beta \xi (\beta + \alpha \xi)} \right)^{1/2} \frac{\beta}{\beta'},$$

$$\frac{L^{(1)}}{L^{(2)}} = \left(\frac{x_p^{(1)}}{x_p^{(2)}} \right)^2, \quad \beta \ll \alpha \xi.$$

(22)

Поскольку используемые в работе [3] максимальные интенсивности соответствуют значениям $\xi \leq 10^3$, то выполнение соотношения $\beta \ll \alpha \xi$ при таких условиях проблематично. Это означает, что исследуемая модель ФЛ в беспримесных кристаллах не в состоянии описать аномалии в поведении носителей в области ФП. Конечно, условие $\beta \ll \alpha \xi$ может удовлетворяться при довольно высоких интенсивностях $\xi \approx 10^8 \div 10^9$ (при таких значениях ξ интенсивность лазерного излучения $I \approx 10^{11} \div 10^{12}$ Вт/см²). Однако при интенсивностях $I \geq \approx 10^{10}$ Вт/см², согласно недавно опубликованной работе [9], в кристаллах SrTiO₃ возможны процессы трехфотонного поглощения и исследуемая здесь модель становится неадекватной. (Следует отметить, что во избежание разрушения кристаллов при высоких интенсивностях в работе [9] использовались пикосекундные лазерные импульсы).

В заключение этого раздела остановимся на вопросе исследования поведения носителей (и соответственно люминесценции) в области ФП в дефектных кристаллах. Здесь ограничимся стационарным случаем. (Исследование кинетики носителей и люминесценции в нестационарном случае будет опубликовано отдельно). Учитывая, что в кристалле имеются определенные сорта как электронных, так и дырочных дефектов ионизации и захвата, для стационарных величин концентрации легко получить

$$x_p^{st} = \beta_2 (\beta + \beta_1)^{-1} ((1 + rx_r) (\beta + \beta_1) - \beta_1 (1 + qx_i)) \xi,$$

$$x_{ef}^{st} = (1 + qx_i) (\beta + \beta_1)^{-1} \xi,$$

$$x_{e.s.t.}^{st} = \beta x_{ef}^{st} (x_p^{st})^{-1}.$$

(23)

Здесь введены следующие обозначения: $q = (\sigma^{(1)} n_v \sigma \tau_{ex})^{-1} \sigma^{(q)}$ ($\sigma^{(q)}$ — сечение ионизации дефектов (электронных)); $x_i = n_i n_0^{-1}$ (n_i — концентрация электронных дефектов); $\beta_1 = \tau_{ex} \tau_{ie}^{-1}$ (τ_{ie} — время линейной рекомбинации электронов); $r = (\sigma^{(1)} n_v \sigma \tau_{ex})^{-1} \sigma^{(r)}$ ($\sigma^{(r)}$ — сечение ионизации дефектов (дырочных) n_r); $x_r = n_r n_0^{-1}$ (n_r — концентрация дырочных дефектов); $\beta_2 = \tau_{ex} \tau_{ip}^{-1}$ (τ_{ip} — время линейной рекомбинации дырок); $\beta_\phi = \tau_{ex} \tau_\phi^{-1}$ (τ_ϕ — время жизни электрона относительно захвата на зародыши). При получении формул (23) мы пренебрегаем ионизацией экситонов и делокализацией электронов лазерным излучением, т. е. считаем $\alpha \approx 0$, $\varepsilon \approx 0$.

Оценки показывают, что при разумных значениях величин: $\tau_{ie} \approx 10^{-8} \div 10^{-11}$ с, $\sigma^{(q)} \approx 10^{-17}$ см² ≈ 10 см²/Дж, $\sigma^{(r)} \approx 10^{-17}$ см² ≈ 10 см²/Дж, $\tau_{ip} \approx 10^{-8} \div 10^{-10}$ с, $n_i \approx 10^{16} \div 10^{17}$ см⁻³, $n_r \approx 10^{16} \div 10^{17}$ см⁻³ — справедливы ограничения

$$\beta_1 \geq 1, \quad \beta_2 \geq 1, \quad qx_i \leq 1, \quad rx_r \leq 1.$$

(24)

Учитывая это, для относительного изменения концентрации носителей в области ФП можно записать

$$\frac{(x_{ef}^{st})^{(1)}}{(x_{ef}^{st})^{(2)}} = \frac{\beta + \beta_1}{\beta + \beta_1 + \beta_\phi},$$

$$\frac{(x_p^{st})^{(1)}}{(x_p^{st})^{(2)}} = \frac{(\beta + \beta_1)(\beta_1 + \beta_\phi)}{\beta_1(\beta + \beta_1 + \beta_\phi)},$$

$$\frac{(x_{e.s.t.}^{st})^{(1)}}{(x_{e.s.t.}^{st})^{(2)}} = \frac{(x_{ef}^{st})^{(1)}(x_p^{st})^{(2)}}{(x_{ef}^{st})^{(2)}(x_p^{st})^{(1)}}. \quad (25)$$

Отсюда видно, что если удовлетворяются условия

$$\tau_{s.t.}^{-1} + \tau_{ie}^{-1} \geq \tau_\phi^{-1}, \quad \tau_{ie}^{-1} \geq \tau_\phi^{-1}, \quad (26)$$

то

$$\begin{aligned} (x_{ef}^{st})^{(1)} &\approx (x_{ef}^{st})^{(2)}, & (x_p^{st})^{(1)} &\approx (x_p^{st})^{(2)}, \\ (x_{e.s.t.}^{st})^{(1)} &\approx (x_{e.s.t.}^{st})^{(2)}. \end{aligned} \quad (27)$$

В противном случае

$$\begin{aligned} \frac{(x_{ef}^{st})^{(1)}}{(x_{ef}^{st})^{(2)}} &\approx \frac{\beta + \beta_1}{\beta_\phi}, & \frac{(x_p^{st})^{(1)}}{(x_p^{st})^{(2)}} &\approx \frac{\beta + \beta_1}{\beta_1}, \\ (x_{e.s.t.}^{st})^{(1)} ((x_{e.s.t.}^{st})^{(2)})^{-1} &\approx \beta_1 \beta_\phi^{-1}. \end{aligned} \quad (28)$$

Для описания поведения интенсивности ФЛ следует учесть, что в ФЛ в стационарном случае определяющий вклад дает излучательная рекомбинация автолокализованного электрона и дырки. Тогда интенсивности ФЛ вблизи ФП $L^{(1)}$ и вдали от этой критической области $L^{(2)}$ связаны соотношением

$$L^{(1)} \approx L^{(2)} (\beta + \beta_1) (\beta + \beta_1 + \beta_\phi)^{-1}. \quad (29)$$

Видно, что при условии

$$\tau_{s.t.}^{-1} + \tau_{ie}^{-1} \geq \tau_\phi^{-1} \quad (30)$$

справедливо соотношение

$$L^{(1)} \approx L^{(2)}. \quad (31)$$

В противном случае

$$L^{(1)} (L^{(2)})^{-1} \approx \tau_\phi (\tau_{s.t.}^{-1} + \tau_{ie}^{-1}). \quad (32)$$

4. Обсуждение результатов

Исследование кинетики неравновесных носителей (люминесценции) в условиях учета кинетики свободных электронов показывает, что наблюдаемая линейная (квадратичная) область при относительно низких интенсивностях $I \leq 10^3$ Вт/см² в зависимости концентрации дырок от интенсивности падающего лазерного излучения в беспримесных кристаллах АВО₃ в наносекундном диапазоне длительности импульса обусловлена однофотонной ионизацией валентных электронов; при относительно высоких интенсивностях $I \geq 10^4$ Вт/см² существенной становится квадратичная рекомбинация носителей, и это приводит к сублинейной (линейной) зависимости. Эти асимптотические оценки находятся в полном согласии с результатами работы [3]. Вместе с тем сравнение результатов настоящей работы и статьи [3] показывает, что учет кинетики свободных электронов при низких интенсивностях приводит к появлению дополнительных членов

в формулах, описывающих зависимость концентрации неравновесных носителей (и соответственно люминесценции) от длительности лазерного импульса. Эти члены связаны с процессами автолокализации электронов, ионизации экситонов и делокализации электронов лазерным излучением, и учет их влияния приводит к «затягиванию» выхода на стационарное состояние (16). Однако, поскольку автолокализация электронов происходит за пикосекундные времена и, как показывают оценки, ионизация экситонов и делокализация электронов становятся существенными при очень высоких интенсивностях лазерного излучения $I \geq 10^9$ Вт/см², становится весьма целесообразным исследование взаимодействия ультракороткого лазерного излучения сверхвысокой интенсивности с веществом. Согласно результатам работы [9], при таких интенсивностях в кристаллах SrTiO₃ резко возрастает вероятность трехфотонного поглощения лазерного излучения, и для адекватности исследуемой модели требуется учесть этот важный результат.

Авторы [9] сообщают о впервые обнаруженном ими нелинейном поглощении пикосекундного лазерного излучения в кристаллах SrTiO₃ на основе падения пропускания образцов при интенсивностях $I \geq 10^{10}$ Вт/см². Оценен коэффициент трехфотонного поглощения $\alpha_{(3)} = 2 \cdot 10^{-21}$ см³/Вт. Вслед за работой [9] в [10] автором настоящей статьи теоретически исследуется кинетика неравновесных носителей и люминесценции в SrTiO₃ в условиях трехфотонной ионизации валентных электронов. Учитывая экспериментальные факты работы [9], мы оценили сечение трехфотонного поглощения, которое находится в хорошем согласии с результатом [9].

При относительно высоких интенсивностях учет кинетики свободных электронов коренным образом меняет характер зависимости концентрации дырок от длительности импульса. Внимание к x_p обусловлено тем, что суммарная интенсивность ФЛ в конечном итоге определяется концентрацией дырок (ср. формулы (14) из [3] и формулы (18) настоящей работы). Напомним, что если пренебречь кинетикой свободных электронов, то квазистационарное состояние, которое устанавливается к наносекундным временам, определяется формулой (16) работы [3]

$$x_p \approx \xi \left(-\frac{\varepsilon}{2} + \left(\frac{\varepsilon^2}{4} + \frac{1}{\xi} \right)^{1/2} \right). \quad (33)$$

При учете кинетики свободных электронов x_{ef} в наносекундном диапазоне устанавливаемое квазистационарное состояние описывается формулой (21) настоящей статьи. Имея в виду вышеприведенные оценки параметров, можно сказать, что, хотя в принципиальном плане процессы автолокализации электронов, ионизации экситонов и делокализации электронов оказывают влияние на кинетику носителей и люминесценции, тем не менее роль этих процессов становится существенной при очень высоких интенсивностях. Действительно, из формул (16) и (33) сразу видно, что условия $\varepsilon^2 \xi \gg 1$, $\alpha \xi \gg \beta$, $\varepsilon \xi \gg 1$ вряд ли являются выполняемыми при обычно используемых интенсивностях. Как показывают результаты анализа (см. раздел 3), по-видимому, по причине невыполнимости вышеприведенных условий исследуемая модель в беспримесных кристаллах неспособна адекватно описывать аномалии в поведении носителей в области ФЛ.

Учет влияния примесей существенно меняет ситуацию (имеется в виду проведенный в настоящей работе анализ стационарной задачи). Внедрение примесей в кристалл оказывает как бы смягчающее влияние на жесткие ограничения на диапазон изменения интенсивности лазерного излучения. Согласно [8], время жизни электронов зоны проводимости относительно захвата на зародыши может изменяться в довольно широких диапазонах $\tau_{\phi} \approx 10^{-11} \div 10^{-8}$ с. Тогда, учитывая, что время автолокализации электронов проводимости $\tau_{s. l.} \approx 10^{-13}$ с и время

линейной комбинации электронов также могут иметь значительный разброс, нетрудно понять, почему в одних кристаллах в одних условиях скачки концентрации носителей довольно значительны, а в других едва заметны [8]. Разумеется, наш вывод подразумевает, что экспериментально наблюдаемые особенности зависимости фотопроводимости (электропроводности), люминесценции от температуры обусловлены именно критическими поведением носителей вблизи ФП.

В связи с вышеприведенными асимптотическими оценками для относительного изменения концентрации носителей (и соответственно интенсивности люминесценции; см. (26)—(32)) необходимо также подчеркнуть следующее. Вследствие уменьшения времени жизни электрона относительно захвата на зародыши новой фазы в области ФП при приближении к температуре ФП переход от предельного случая, описываемого соотношениями (27) (и соответственно (31)), к предельному случаю, описываемому соотношениями (28) (и соответственно (32)), возможен не только в разных кристаллах, но и в одной и той же системе; такая ситуация может оказаться весьма удобной и полезной с точки зрения сравнения асимптотических оценок с результатами экспериментальных исследований, что немаловажно для адекватного сопоставления данных.

Таким образом, анализ асимптотических исследований экситонной модели ФЛ показывает, что при определенных условиях в кинетике неравновесных носителей и люминесценции существенную роль могут играть процессы автолокализации электронных возбуждений, делокализации носителей, ионизации экситонов, захвата носителей на зародыши новых образований. Поэтому, сравнивая полученные асимптотические формулы с экспериментальными результатами по исследованию ФЛ, фотопроводимости кристаллов при различных длительностях и интенсивностях лазерного импульса, можно косвенно оценить эффективность вышеназванных процессов.

Список литературы

- [1] Leonelli R., Brebner J. L. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 8649—8656.
- [2] Трепаков В. А., Бабинский А. В., Вихнин В. С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. С. 1711—1716.
- [3] Шахвердиев Э. М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 603—610.
- [4] Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 399 с.
- [5] Тихонов А. Н., Васильева А. Б., Свешников А. Г. Дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1985. 230 с.
- [6] Гарнов С. В., Епифанов А. С., Климентов С. М., Панов А. А., Шахвердиев Э. М. // Краткие сообщения по физике. 1988. № 3. С. 6—8.
- [7] Гарнов С. В., Епифанов А. С., Климентов С. М., Панов А. А., Шахвердиев Э. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 1—7.
- [8] Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 264 с.
- [9] Михайлов В. П., Кулешов Н. В., Коневский В. С., Кривоносов Е. В., Прокошин П. В., Юмашев К. В. // Тез. докл. XIV Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике КиНО'91. Ленинград, 24—27 сентября, 1991. С. 36—37.
- [10] Шахвердиев Э. М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2303—2305.

Бакинский
государственный университет

Поступило в Редакцию
18 марта 1992 г.
В окончательной редакции
3 августа 1992 г.