

**КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И
СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО
МАГНИЕМ**

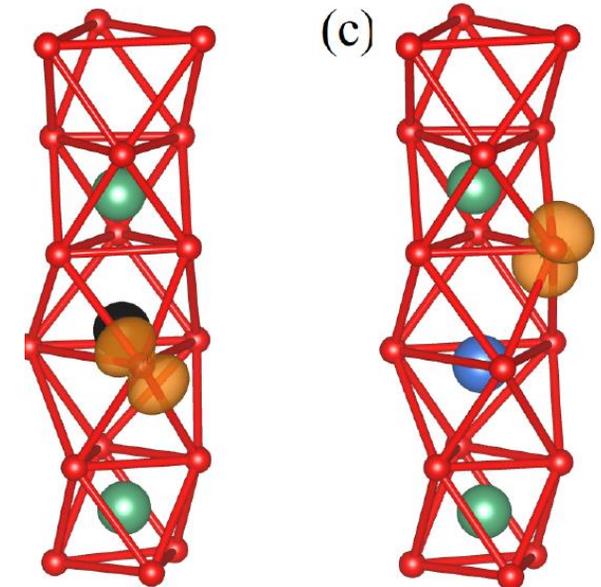
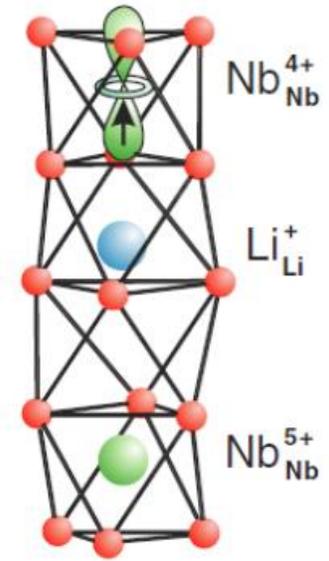
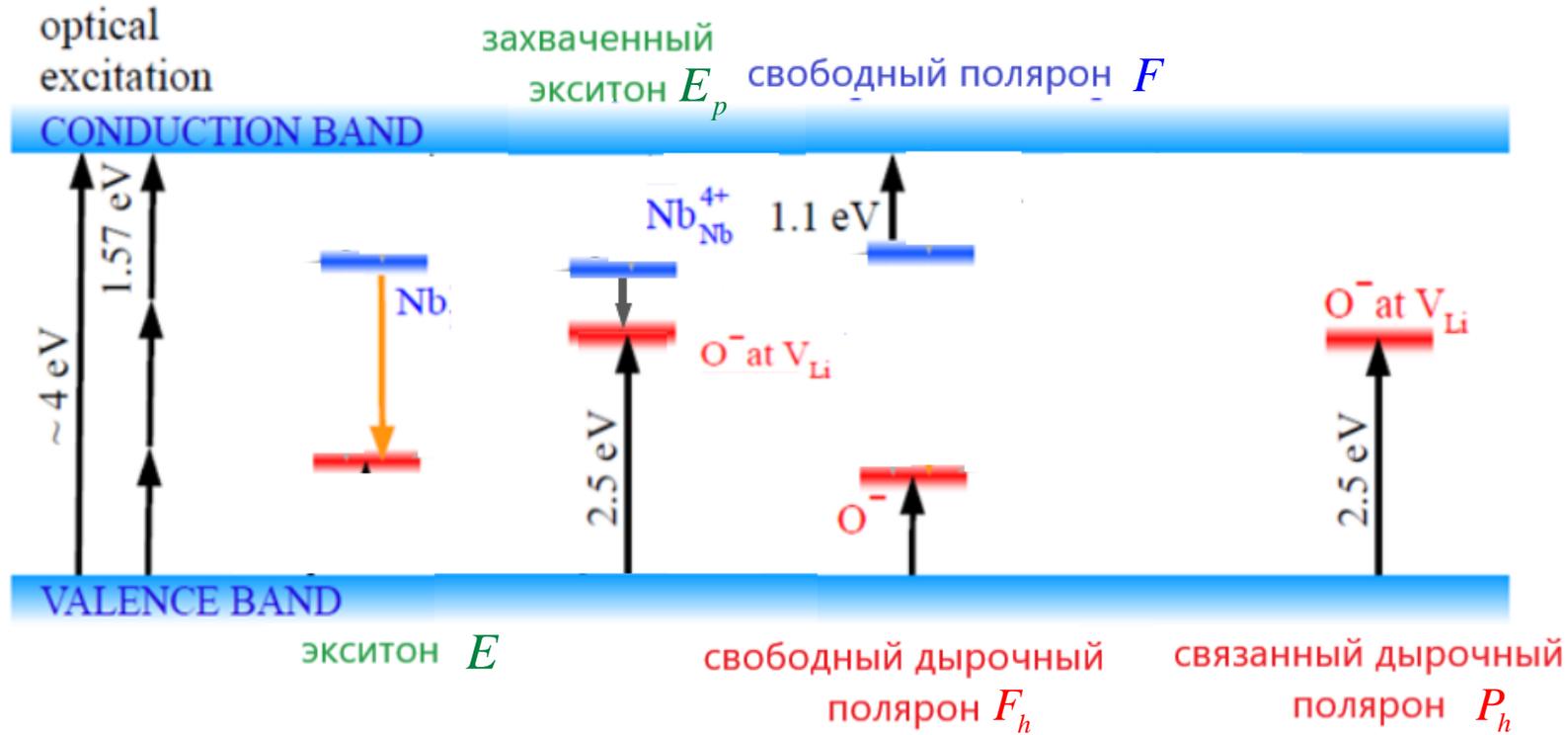
Вопиловский Алексей, ИХКГ
СО РАН, лаб. ТХ
Научный руководитель –
Федоренко С. Г.

План

1. Зонная структура ниобата лития, легированного магнием
2. Актуальная картина экспериментальных данных по люминесценции и поглощению, их механизмы
3. Методы расчёта кинетики
4. Анализ результатов аппроксимации
5. Заключение

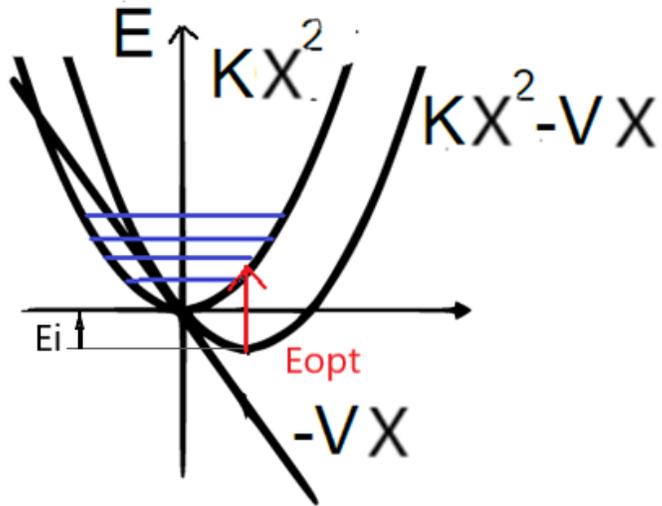
Зонная структура ниобата лития, легированного магнием

LiNbO₃ :Mg 6.5 mol%



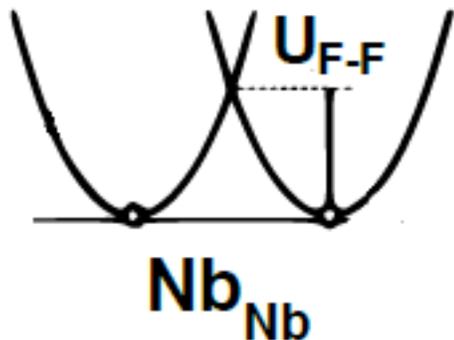
Полярны в кристалле $LiNbO_3$

Модель термически индуцированных прыжков Маркуса-Холстейна



$$U = kx^2 - Vx$$

$$U_{\min} = -\frac{V^2}{4k} = -E_i$$



$$w_{fi}(T, r) = w_{fi}(T) \exp\left(-\frac{2r}{L_{fi}}\right)$$

$$w_{fi}(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{kT \lambda_{fi}} \right)^{1/2} \frac{I_{fi}^2}{\hbar} \exp\left(-\frac{U_{fi}}{kT}\right)$$

$$E_{opt} = 2E_i$$

$$U_{FF} = E_i/2$$

$$U_{FF} = E_{opt}/4$$

L_{fi} - эффективный радиус тунnelирования

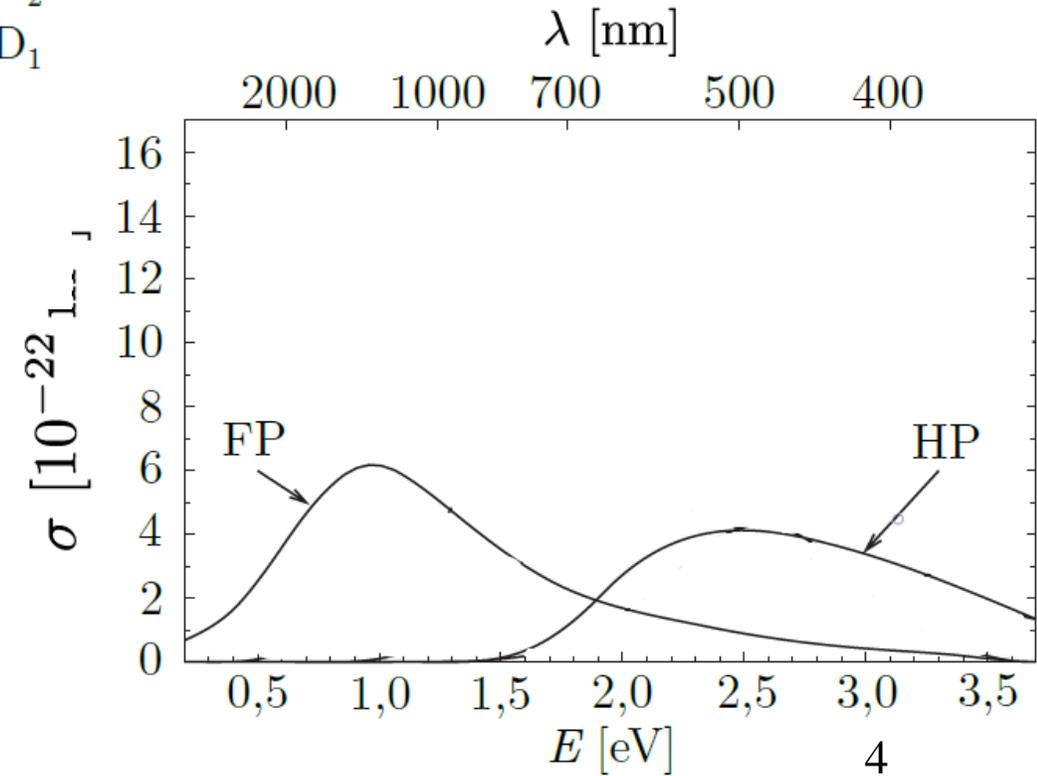
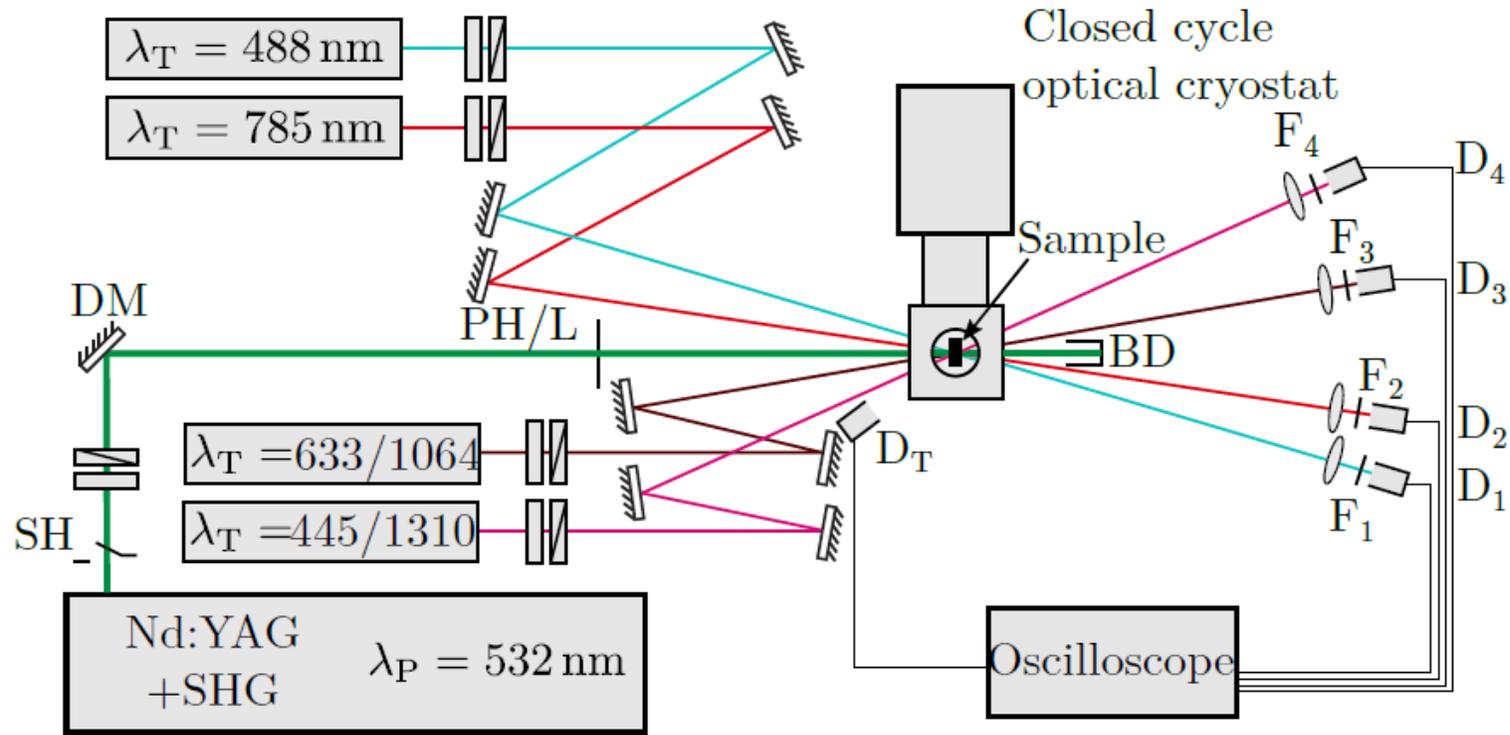
I_{fi} - амплитуда резонансного интеграла между начальным и конечным состоянием

$\lambda_{fi} = E_i + E_f$ - энергия реорганизации Маркуса

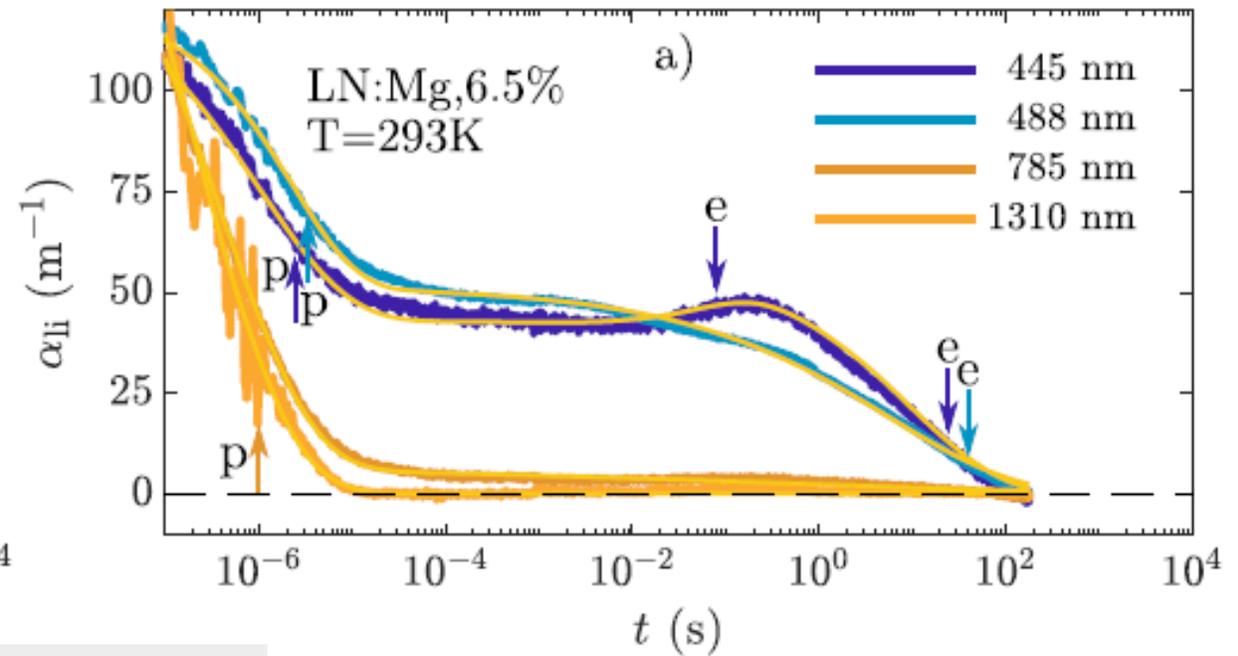
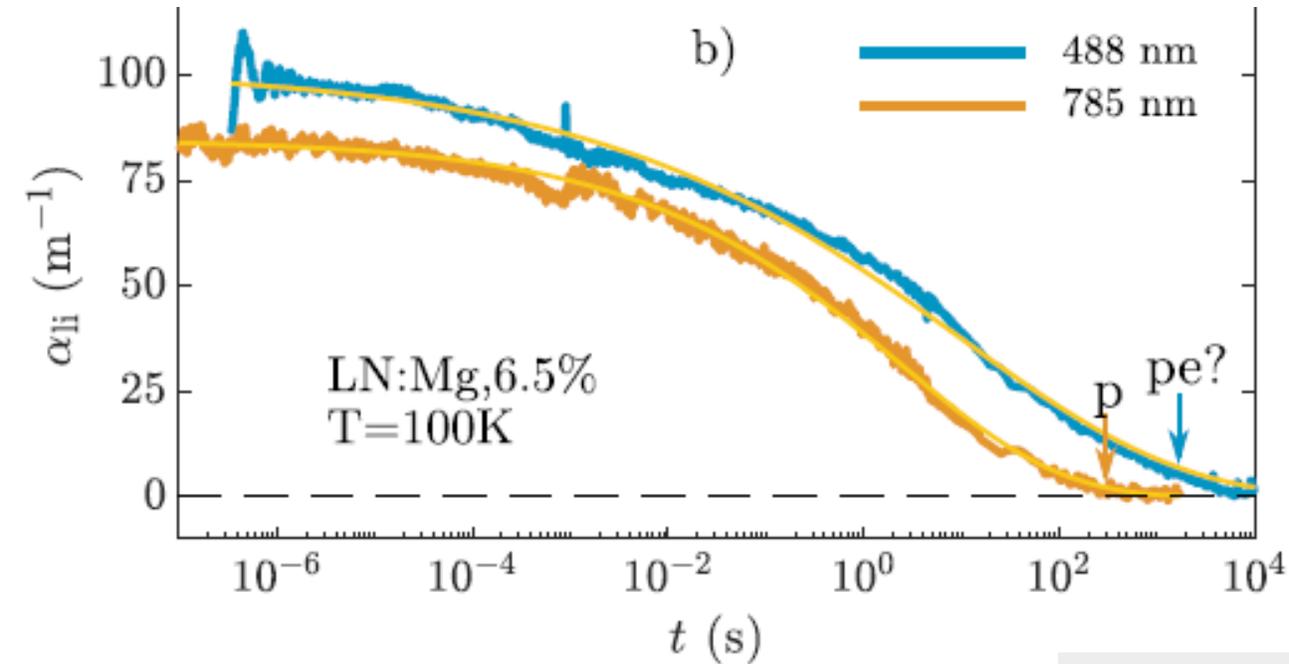
$U_{fi} = \frac{E_i^2}{(E_i + E_f)}$ - энергия прыжкового барьера

E_i - энергия упругой деформации решётки

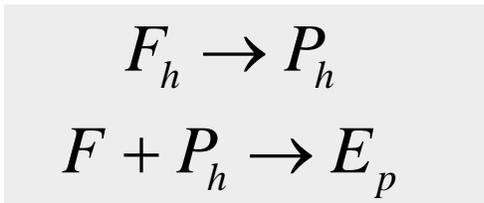
Фотоиндуцированное поглощение (ТА)



Фотоиндуцированное поглощение (ТА)



$$N(t) = \exp\left(-\left(t/\tau_{kol}(T)\right)^{\beta(T)}\right)$$



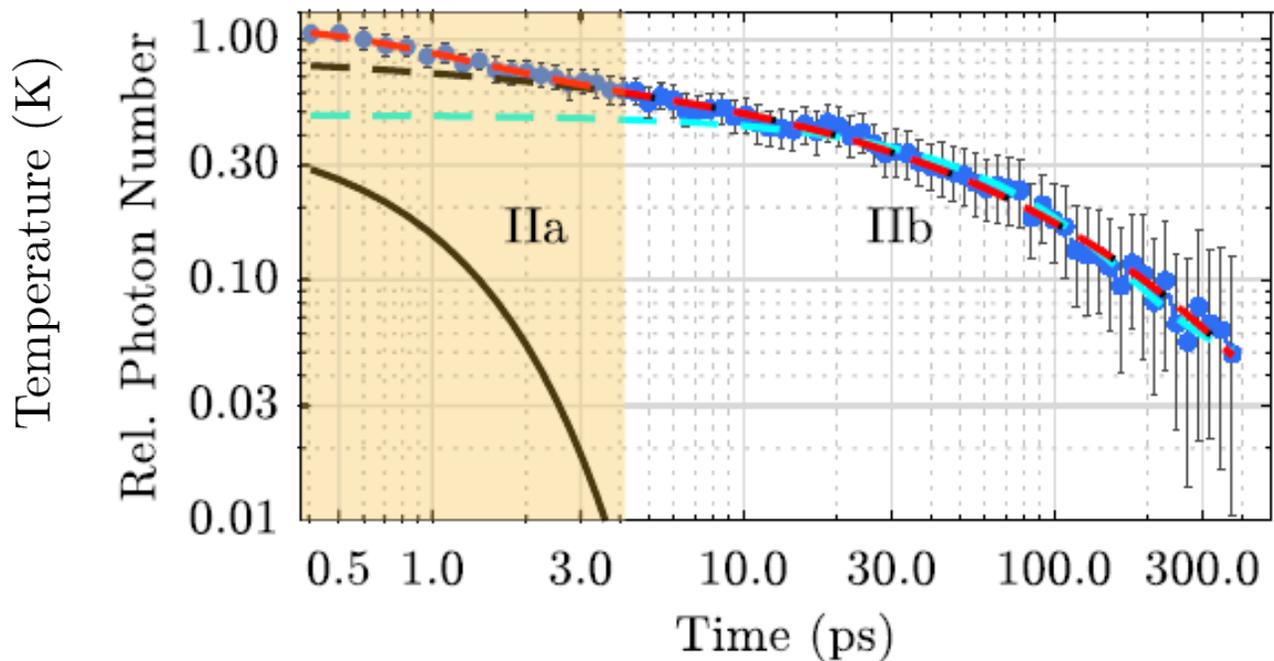
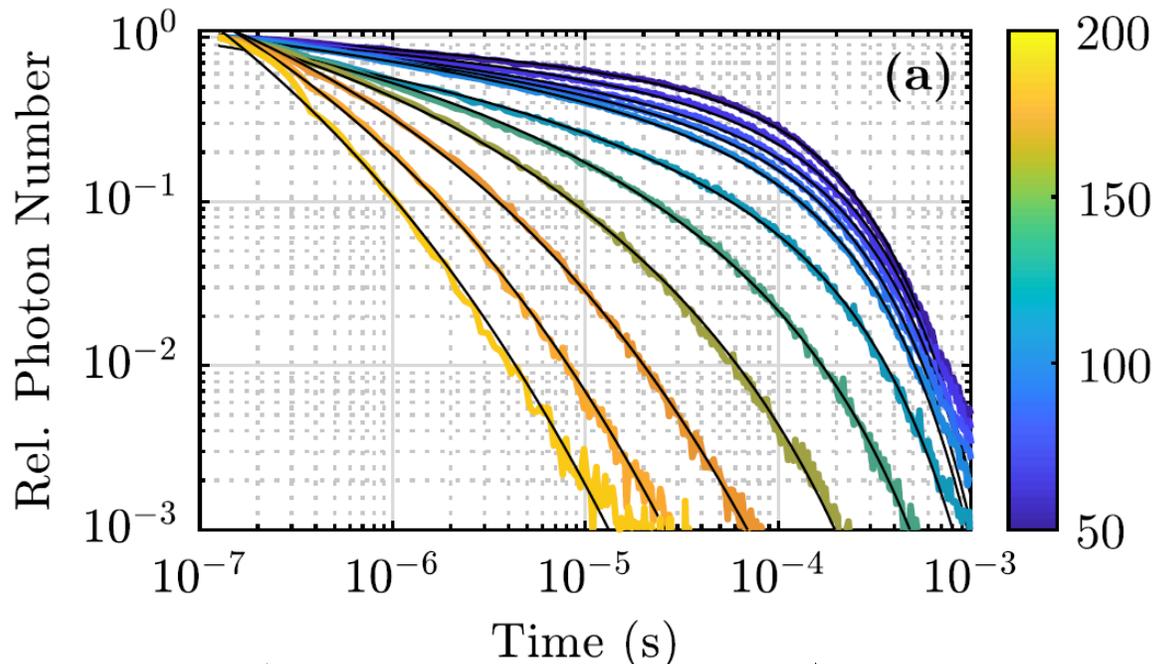
$$[F]_0 = [P_h]_0 \approx 1.9 * 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$\frac{d[F]}{dt} = \frac{d[P_h]}{dt} = -k_{FP}(t)[F][P_h]$$

$$\frac{d[F]}{dt} = -k_{FP}(t)[F]^2$$

$$N(t) = \frac{[F](t)}{[F](t=0)} = 1 / \left(1 + [F]_0 \int_0^t k_{FP}(t') dt' \right)$$

Фотоиндуцированная люминесценция на 2.6 эВ (PL)



$$N(t) = \exp\left(-t/\tau_r - \left(t/\tau_{kol}(T)\right)^{\beta(T)}\right) \quad T = V_{Li} \quad c = [V_{Li}]_0 \approx 3 * 1.9 * 10^{20} \text{ cm}^{-3} \gg [E] \approx 1.9 * 10^{18}$$

$$\tau_r \approx 220 \text{ нс}$$



$$\frac{d[E]}{dt} = -k_{ET}(t)c[E] - [E]/\tau_r$$

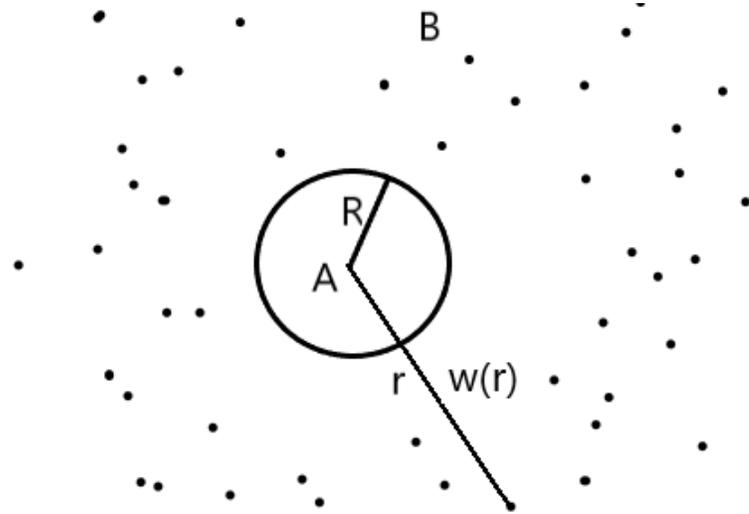
$$I_{lum} \sim [E]$$

$$N(t) = \frac{[E](t)}{[E](t=0)} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_r} - c \int_0^t k_{ET}(t') dt'\right)$$

Расчёт константы скорости туннельного переноса частицы в рамках дифференциальной теории встреч

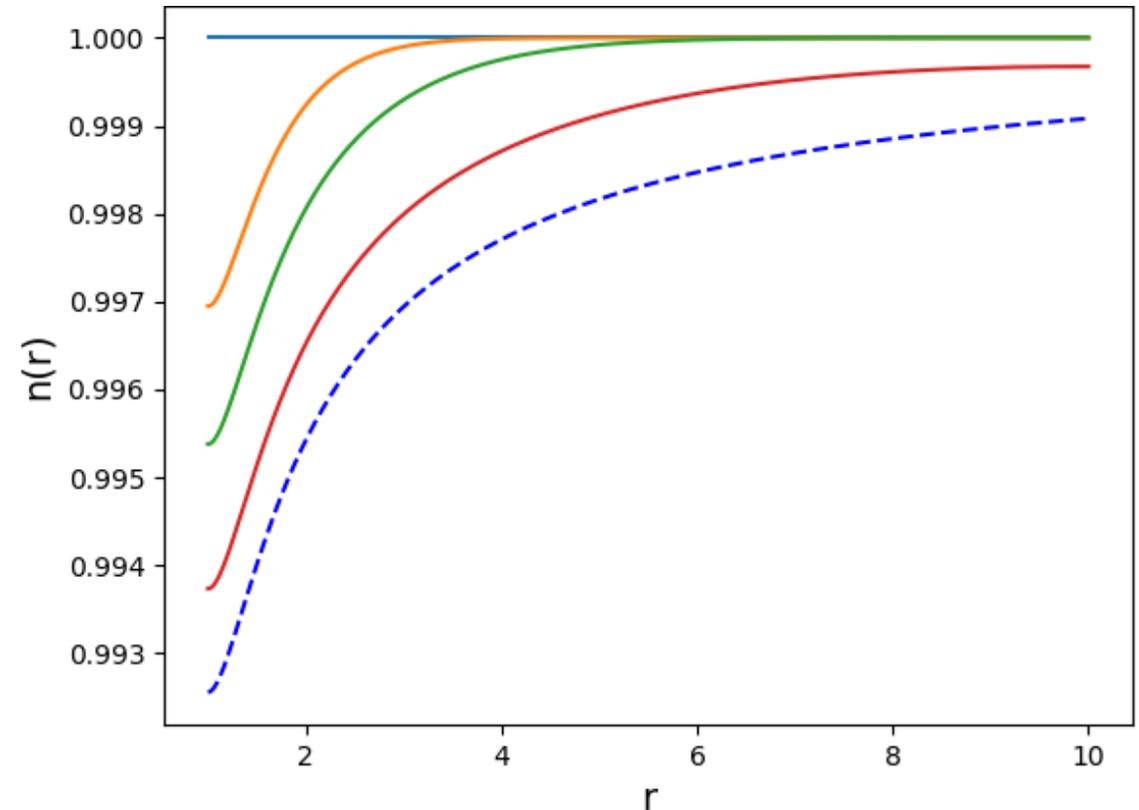


$$n(r, t) = \langle [B](r, t) \rangle_A / [B](r = \infty, t) \quad k(t) = \int_R^\infty n(r, t) w(r) d^3 r$$



$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n - w(r) n$$

$$n(0, r) = 1 \quad n(t, \infty) = 1 \quad \frac{\partial n(t, R)}{\partial r} = 0$$



Расчёт константы скорости туннельного переноса частицы

I. Квазистатическое приближение

Низкие температуры $D(T) \rightarrow 0$

Начальная стадия кинетики – статическое тушение,
заклучительная – пропорциональная $D(T)$ нестационарная стадия

$$\int_0^t k(t') dt' = \int_R^\infty (1 - \exp(-w(r)t)) d^3r + \frac{Dt^3}{6} \int_R^\infty \left(\frac{dw(r)}{dr} \right)^2 \exp(-w(r)t) d^3r$$

$$w(r) = w(T) \exp\left(-\frac{2r}{l}\right) \quad \tau = w_T t \quad x_0 = \frac{2R}{l} \quad \tau \gg 1:$$

$$\int_0^t k(t') dt' = \frac{\pi l^3}{6} \left((\ln \tau e^\gamma)^3 + 3(\ln \tau e^\gamma) \frac{\pi^2}{6} + 2\zeta(3) - x_0^3 \right) + \frac{\pi D l \tau}{3w_T} \left((\ln \tau e^{\gamma-1})^2 + \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) \right)$$

Расчёт константы скорости туннельного переноса частицы

II. Диффузионно-ускоренная кинетика

Квазистационарный режим реакции, выход на него происходит быстро при больших коэффициентах диффузии D

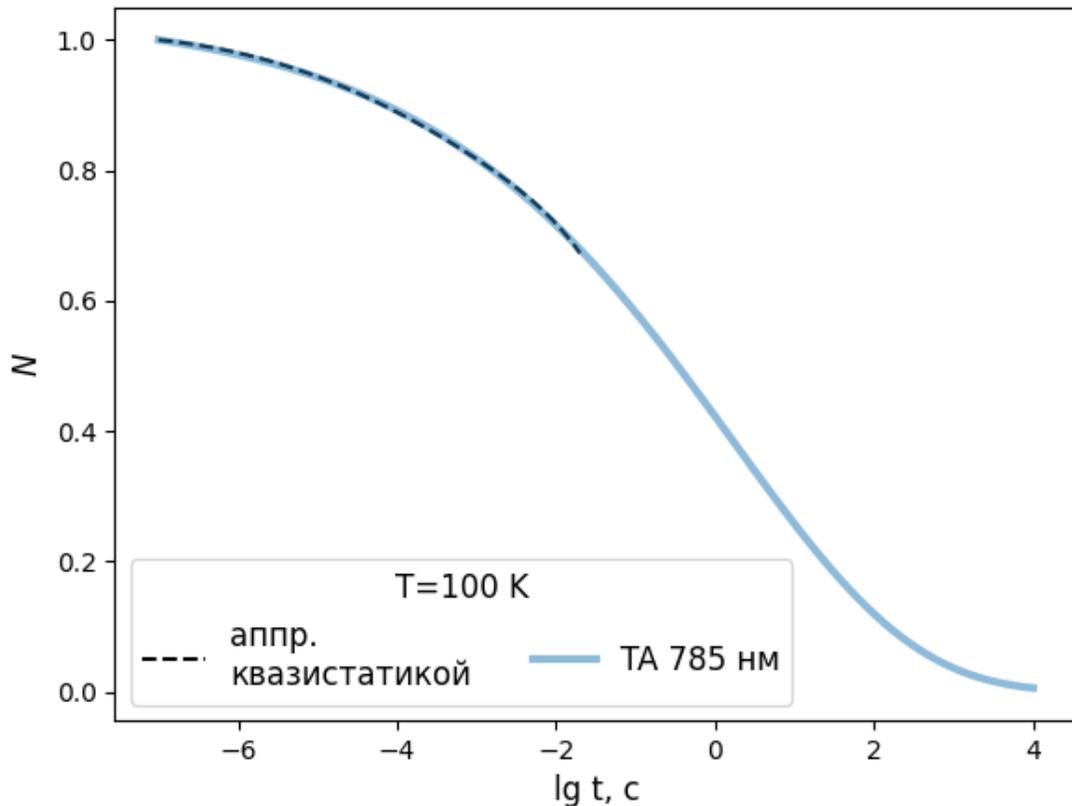
$$\int_0^t k(t') dt' = 4\pi DR_Q t + 8\sqrt{\pi Dt} R_Q^2$$

Эффективный радиус при экспоненциальной вероятности

$$w(r) = w(T) \exp\left(-\frac{2r}{l}\right)$$

$$R_Q = R + l \left(\gamma + \ln \frac{y_0}{2} \right) + l \frac{K_0(y_0) - y_0 \frac{R}{l} K_1(y_0)}{I_0(y_0) + \frac{R}{l} y_0 I_1(y_0)} \quad y_0 = l \sqrt{\frac{w_T}{D}} \exp\left(-\frac{R}{l}\right)$$

Результаты аппроксимации (ТА)

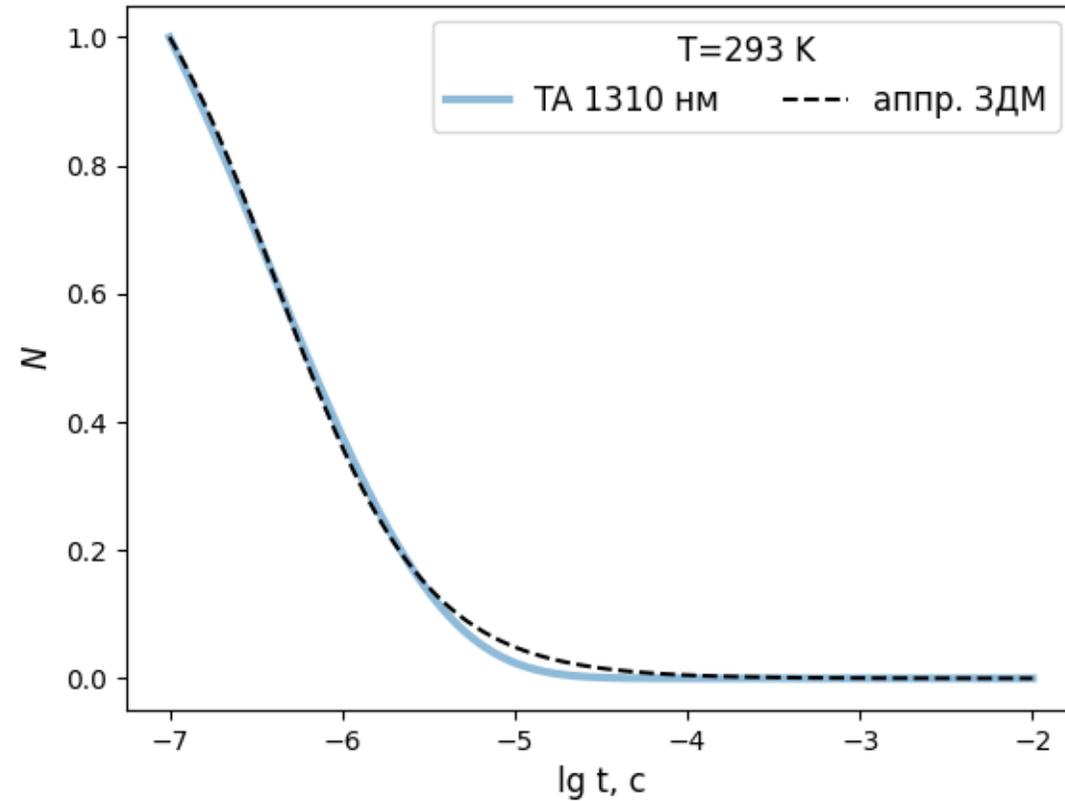


$$w_T = 5 \pm 0.5 * 10^8, c$$

$$l = 4.46 \pm 0.3, A$$

$$D = 1.88 \pm 0.09 * 10^{-13}, \text{cm}^2 c^{-1}$$

$$D_{MH} \approx 8 * 10^{-15}$$

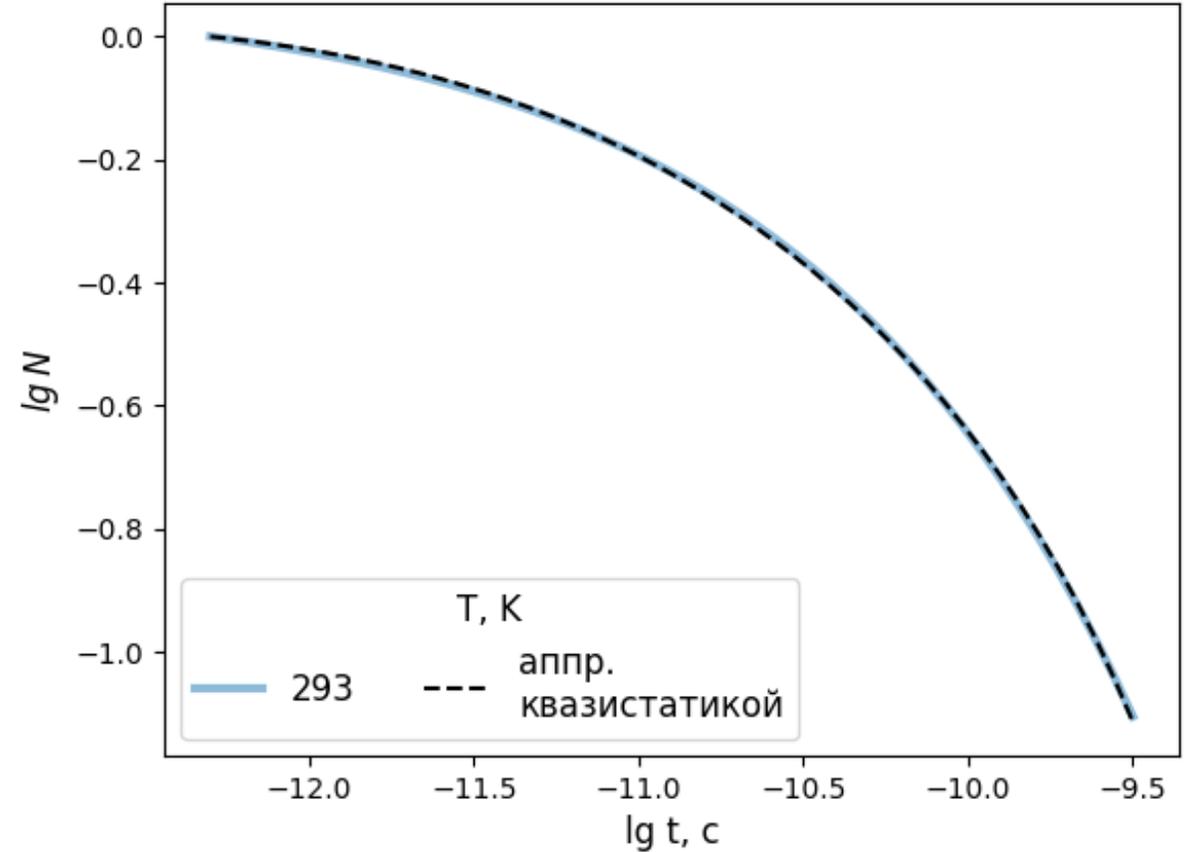
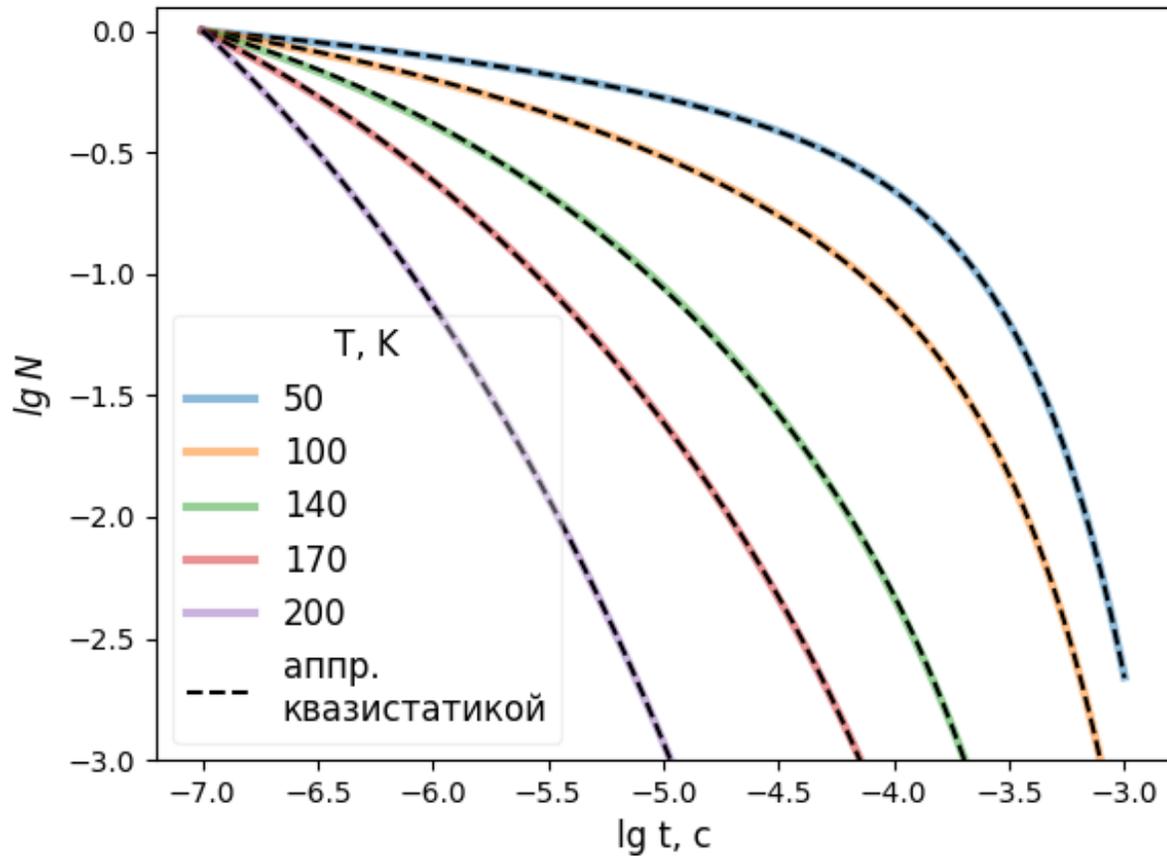


$$k = 1.29 \pm 0.02 * 10^{-12}, \text{cm}^3 c^{-1}$$

$$D_{MH} \approx 5 * 10^{-6}, \text{cm}^2 c^{-1}$$

$$R_Q \approx 2 A$$

Результаты аппроксимации (PL)



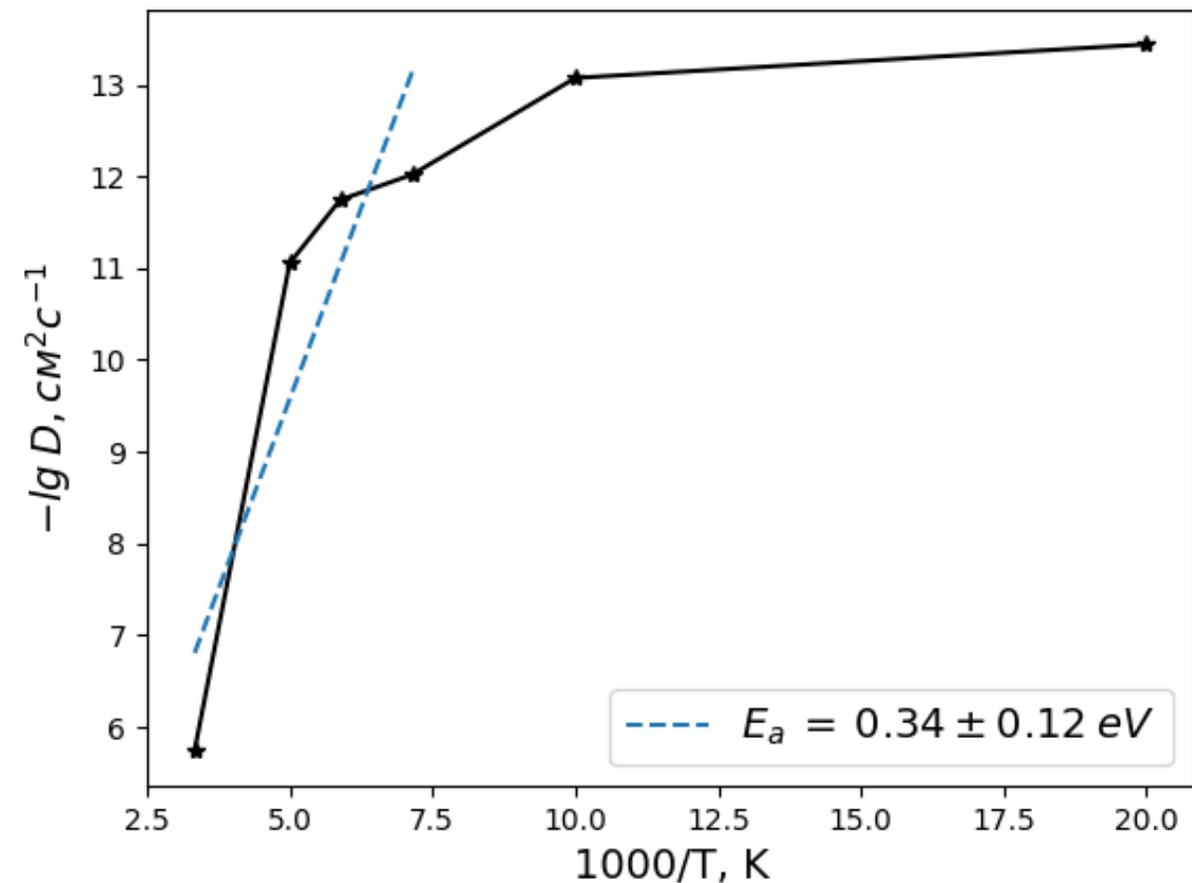
$$N(t) = \exp \left(-\frac{t}{\tau_r} - \frac{\pi c l^3}{6} \left((\ln \tau e^\gamma)^3 + 3(\ln \tau e^\gamma) \frac{\pi^2}{6} + 2\zeta(3) - x_0^3 \right) - \frac{\pi c D l}{3w_T} \tau \left((\ln \tau e^{\gamma-1})^2 + \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) \right) \right)$$

$$w(r) = w_T \exp \left(-\frac{2r}{l} \right)$$

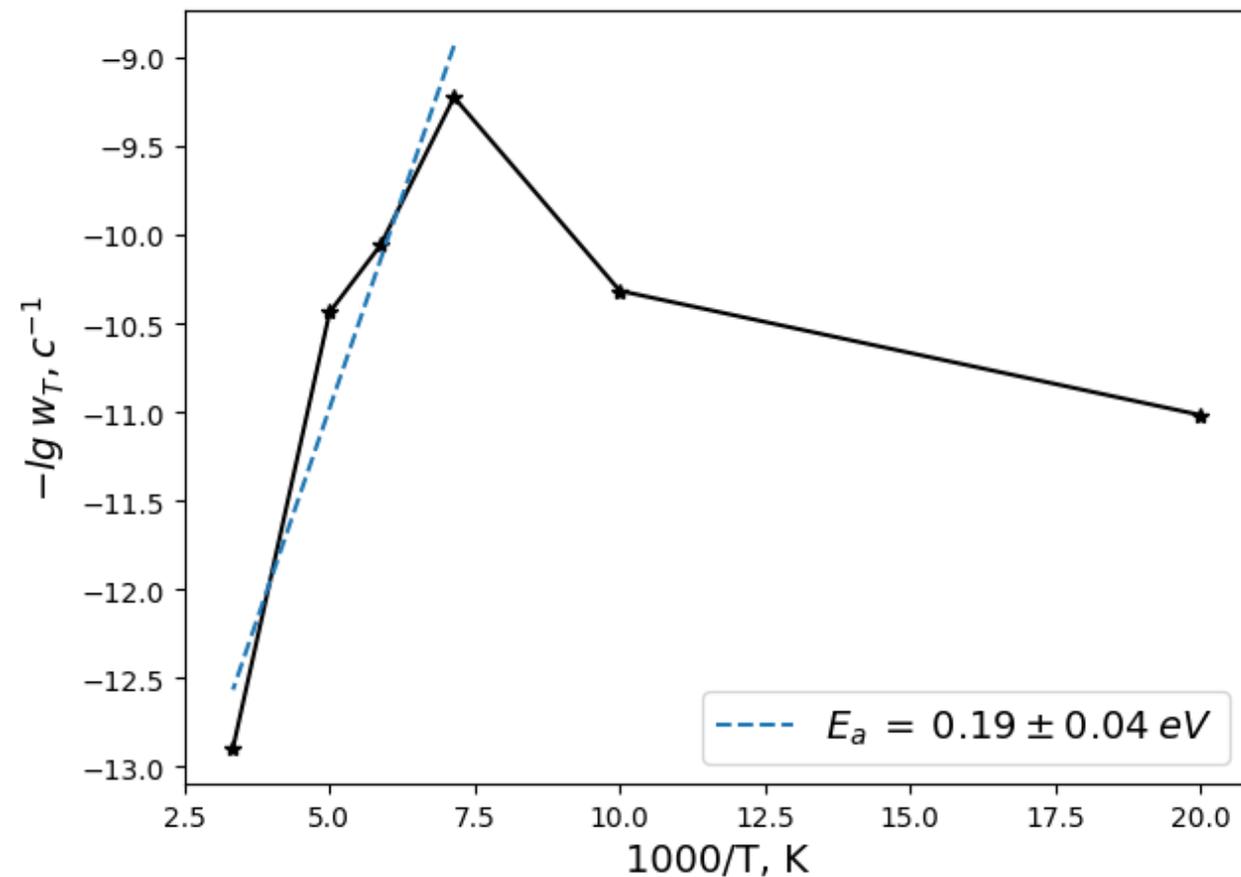
w_T, l, D

Результаты аппроксимации (PL)

Температурная зависимость коэффициента диффузии свободных экситонов

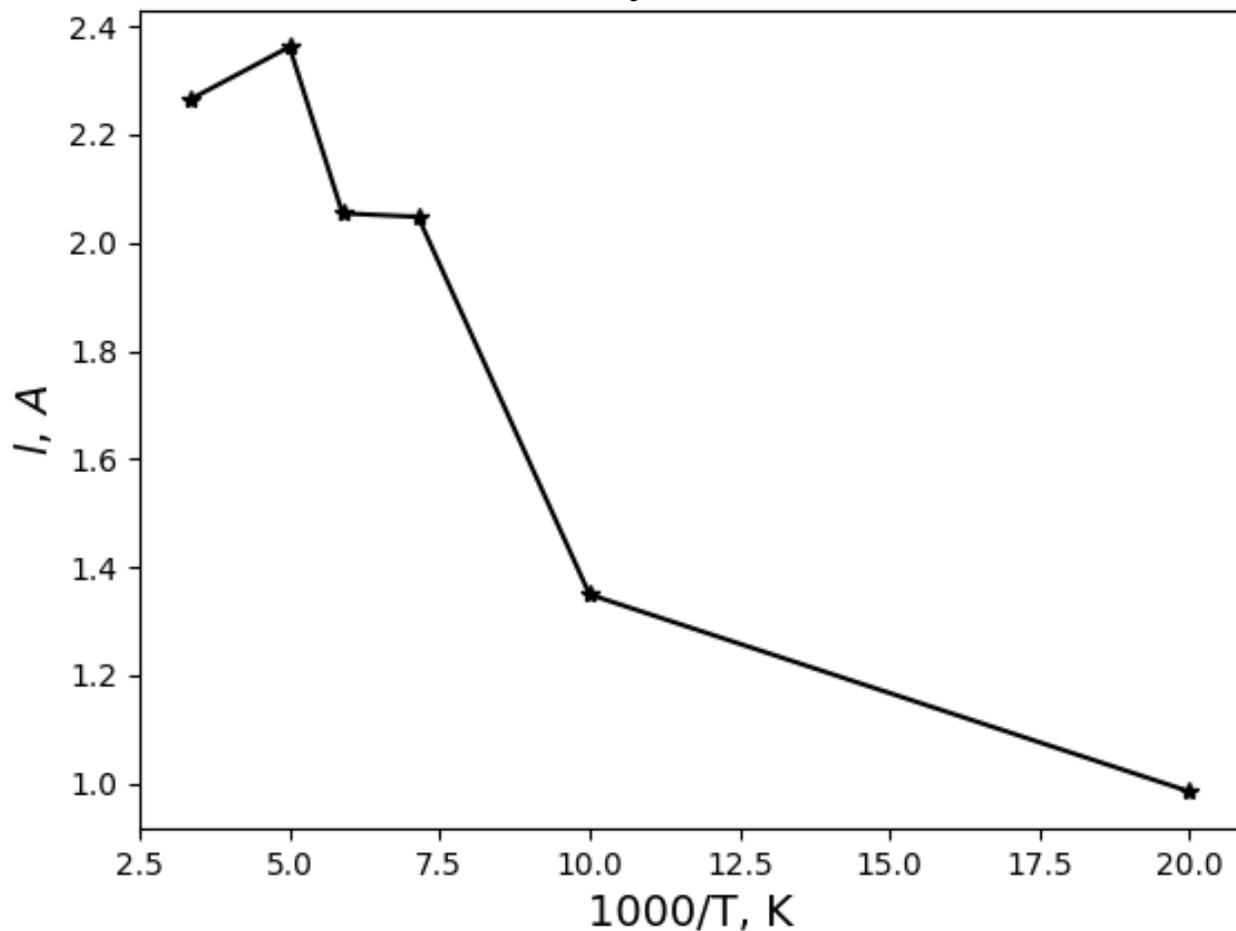


Температурная зависимость предэкспонента обменной вероятности тушения свободных экситонов на ловушках



Результаты аппроксимации (PL)

Температурная зависимость эффективного радиуса туннелирования обменной вероятности тушения свободных экситонов на ловушках



$$w(r) = w_T \exp\left(-\frac{2r}{l}\right)$$

На относительно высоких температурах эффективный радиус туннелирования примерно постоянен:

$$l = 2.18 \pm 0.16, \text{ Å}$$

Заключение

Предварительные выводы

1. Механизмы реакций корректны
2. При повышении температуры прослеживается изменение кинетики от статической к диффузионно-ускоренной
3. Определение микроскопических параметров путём поэтапной аппроксимации кинетических данных возможно с достаточной точностью

Дальнейшие исследования

1. Обработка реальных экспериментальных данных
2. PL при низких температурах
3. Полное решение парной задачи для аппроксимации на всем временном диапазоне
4. Определение полного набора микроскопических параметров TA и PL

Литература

1. Данные по ТА: Messerschmidt S. et al. The role of self-trapped excitons in polaronic recombination processes in lithium niobate //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2018. – Т. 31. – №. 6. – С. 065701.
2. Данные по PL: Krampf A., Messerschmidt S., Imlau M. Superposed picosecond luminescence kinetics in lithium niobate revealed by means of broadband fs-fluorescence upconversion spectroscopy //Scientific Reports. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 11397.
3. КМ расчёты экситонов и дырочных поляронов: Schmidt F. et al. A Density-Functional Theory Study of Hole and Defect-Bound Exciton Polarons in Lithium Niobate //Crystals. – 2022. – Т. 12. – №. 11. – С. 1586.

Спасибо за внимание!