

**ИНДУЦИРОВАННЫЕ СВЕТОМ  
ДИССИПАТИВНЫЕ СВЕРХРЕШЕТКИ  
ПЛОТНОСТИ ЭКСИТОНОВ И ВЕКТОРА ПОЛЯРИЗАЦИИ  
В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ПРИМЕСЯМИ**

*С. В. Извеков, В. И. Сугаков*

Изучена возможность образования периодического пространственного распределения плотности экситонов и вектора поляризации в молекулярном кристалле с ловушками для экситонов при стационарной однородной внешней накачке. Конкретные расчеты проводились для кристалла  $\alpha$ -бензофенона. Показано, что при определенных критических значениях накачки и температуры кристалла происходит нарушение устойчивости однородного распределения плотности экситонов и в кристалле возникает периодическое распределение плотности и вектора поляризации. Вычислены пороговые значения накачек, температуры образования, период сверхрешеток и распределения вектора поляризации.

Возникновение сверхрешеток обусловлено наличием взаимодействия между квазичастицами и конечностью времени их жизни. Предположим, что взаимодействие между частицами таково, что при данной температуре в равновесном случае они должны создать новую фазу. Однако конечное время жизни квазичастиц не позволит создать новой фазы, так как вновь созданные светом квазичастицы не запоминают фазу ушедших вследствие излучения или аннигиляции. В этом случае, как показано в [1], в системе создается некоторое неоднородное (в идеальной системе — периодическое) распределение плотности квазичастиц (экситонов), которое при определенных параметрах является устойчивым.

В данной работе в отличие от [1] рассмотрена система с дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием между частицами; рассмотрена примесная система, позволяющая уменьшить критические значения накачки; проведены расчеты для конкретного кристалла. Оказалось, что в рассматриваемой системе образование сверхрешетки плотности сопровождается периодическим распределением поляризации.

### 1. М о д е л ь с и с т е м ы

Изучается следующая модель.

1) Рассмотрены молекулярные кристаллы, содержащие молекулы без центра инверсии. В этом случае в возбужденном состоянии меняется дипольный момент молекулы и между экситонами имеет место дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие. Отталкивание экситонов учтено тем обстоятельством, что два возбуждения не могут находиться на одном узле.

2) Для образования сверхрешетки нужно создать систему с высокой концентрацией экситонов. Для снижения эффектов аннигиляции, уменьшающей концентрацию экситонов, рассмотрены кристаллы с ловушками, создаваемые

изотопическими примесями. В этом случае аннигиляция между экситонами на ловушках (при низкой концентрации последних) отсутствует, в то же время диполь-дипольное взаимодействие имеет место.

3) С этой же целью (создание систем с высокой плотностью) будем изучать долгоживущие возбуждения — триплетные экситоны в кристаллах, имеющих высокий квантовый выход на триплетных экситонах.

4) Узость экситонных зон для триплетных экситонов позволяет описать их движение в рамках прыжковой модели.

Итак, в рамках рассматриваемой модели система описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^c(\mathbf{n}_\alpha)}{\partial t} = & K_c + \sum_{\mathbf{m}_\beta} W_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{cc} f^c(\mathbf{m}_\beta) - \sum_{\mathbf{m}_\beta} W_{\mathbf{m}_\beta, \mathbf{n}_\alpha}^{cc} f^c(\mathbf{n}_\alpha) + \sum_{\mathbf{m}_\beta} (1 - n_c) W_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{c3} f^3(\mathbf{m}_\beta) - \\ & - \sum_{\mathbf{m}_\beta} (n_c - f^3(\mathbf{m}_\beta)) W_{\mathbf{m}_\beta, \mathbf{n}_\alpha}^{3c} f^c(\mathbf{n}_\alpha) - \sum_{\mathbf{m}_\beta} \gamma_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{cc} f^c(\mathbf{n}_\alpha) f^c(\mathbf{m}_\beta) - \\ & - \sum_{\mathbf{m}_\beta} \gamma_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{c3} f^c(\mathbf{n}_\alpha) f^3(\mathbf{m}_\beta) - \frac{f^c(\mathbf{n}_\alpha)}{\tau}, \\ \frac{\partial f^3(\mathbf{n}_\alpha)}{\partial t} = & K_3 + (n_c - f^3(\mathbf{n}_\alpha)) \sum_{\mathbf{m}_\beta} W_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{3c} f^c(\mathbf{m}_\beta) - (1 - n_c) \sum_{\mathbf{m}_\beta} W_{\mathbf{m}_\beta, \mathbf{n}_\alpha}^{c3} f^3(\mathbf{n}_\alpha) - \\ & - \sum_{\mathbf{m}_\beta} \gamma_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{3c} f^3(\mathbf{n}_\alpha) f^c(\mathbf{m}_\beta) - \frac{f^3(\mathbf{n}_\alpha)}{\tau}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $f^c(\mathbf{n}_\alpha)$ ,  $f^3(\mathbf{n}_\alpha)$  — соответственно плотности свободных и захваченных экситонов на узле  $\mathbf{n}_\alpha$  ( $n$  — радиус-вектор ячейки,  $\alpha$  — номер молекулы в ячейке);  $W_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{cc}$ ,  $W_{\mathbf{m}_\beta, \mathbf{n}_\alpha}^{cc}$ ,  $W_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{c3}$ ,  $W_{\mathbf{m}_\beta, \mathbf{n}_\alpha}^{3c}$  — соответственно вероятности: перехода свободного экситона с узла  $\mathbf{m}_\beta$  на  $\mathbf{n}_\alpha$ , освобождения захваченного на  $\mathbf{m}_\beta$ -узле экситона и его переход на  $\mathbf{n}_\alpha$ -узел, захват свободного экситона с  $\mathbf{m}_\beta$ -узла на  $\mathbf{n}_\alpha$ -узел;  $\gamma_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{cc}$ ,  $\gamma_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{c3}$  — вероятности аннигиляции соответственно свободного со свободным и свободного с захваченным экситонами, находящимися на  $\mathbf{n}_\alpha$ - и  $\mathbf{m}_\beta$ -узлах;  $n_c$  — относительная концентрация примесей;  $K_c = (1 - n_c) K$ ,  $K_3 = n_c K$  — соответственно вероятности создания свободного и захваченного экситонов на узле (здесь  $K$  — вероятность создания экситона на узле);  $\tau$  — время жизни экситона. Предполагается, что прыжки экситонов происходят на соседние узлы, поэтому суммирование в уравнениях (1) осуществляется лишь по узлам, соседним с  $\mathbf{n}_\alpha$ -узлом.

Уравнения (1) справедливы при условии  $\gamma_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{c3}$  и  $W_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{c3} \ll W_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{cc}$ . Если это условие не выполняется, то следует учитывать корреляционные эффекты при аннигиляции экситонов и их захвате на ловушки и вводить двухчастичную функцию распределения. Однако если размеры неоднородности намного превышают радиус корреляции, уравнения можно привести к виду (1), заменив коэффициенты  $W_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{c3}$  на эффективные значения, зависящие не только от значений вероятности аннигиляции на ближайших узлах, но и от вероятности прыжков (коэффициента диффузии).

Обсуждаемое в начале статьи взаимодействие между экситонами входит в выражения для вероятности прыжков электронного возбуждения  $W_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{cc}$ . Равновесие в фононной системе устанавливается намного быстрее, чем в экситонной. Поэтому вследствие принципа детального равновесия

$$\frac{W_{\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{m}_\beta}^{cc}}{W_{\mathbf{m}_\beta, \mathbf{n}_\alpha}^{cc}} = \exp\left(-\frac{(\epsilon_{\mathbf{n}_\alpha} - \epsilon_{\mathbf{m}_\beta})}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\epsilon_{\mathbf{n}_\alpha}$  — энергия взаимодействия возбужденного состояния, находящегося в узле  $\mathbf{n}_\alpha$  со всеми остальными возбуждениями. Аналогичные соотношения, но

с показателем в экспоненте  $-\varepsilon_i/kT$  ( $\varepsilon_i$  — глубина ловушки) имеют место для связи вероятностей захвата экситона на ловушку и освобождения с ловушки ( $W_{n_\alpha, m_\beta}^{c3}$ ,  $W_{n_\alpha, m_\beta}^{3c}$ ). В диполь-дипольном приближении в модели с изотопической примесью можно положить

$$\varepsilon_{n_\alpha} = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{m_\beta} W_{n_\alpha, m_\beta}^{dd} (f^c(m_\beta) + f^s(m_\beta)), \quad (3)$$

где

$$W_{n_\alpha, m_\beta}^{dd} = \left( \frac{\Delta P_\alpha \Delta P_\beta}{|n_\alpha - m_\beta|^3} \right) - \frac{3(\Delta P_\alpha (n_\alpha - m_\beta) (\Delta P_\beta (n_\alpha - m_\beta)))}{|n_\alpha - m_\beta|^5}, \quad (4)$$

$\Delta P_\alpha$  — дополнительный дипольный момент молекулы с номером  $\alpha$ , возникающий при переходе в возбужденное состояние;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость кристалла.

Таким образом, взаимодействие между экситонами приводит к изменению вероятности прыжков возбуждений между молекулами.

## 2. Р а с ч е т ы и о б с у ж д е н и е

При однородном распределении экситонов  $\varepsilon_{n_\alpha} = 0$ , и тогда однородное решение системы (4) ( $f_{n_\alpha}^{c(3)} = f_0^{c(3)} = \text{const}$ ) является самосогласованным. Однако, как мы покажем, такое однородное распределение при некоторых параметрах может стать неустойчивым. Для исследования на устойчивость стационарного состояния положим

$$f_{n_\alpha}^{c(3)} = f_0^{c(3)} + \delta f_{n_\alpha}^{c(3)} \exp(\lambda(\mathbf{k})t - i\mathbf{k}n_\alpha), \quad (5)$$

линеаризируем систему (4) по величинам  $\delta f_{n_\alpha}^{c(3)}$  и определим значение накачки  $K$  (или температуры  $T$ ), при котором  $\text{Re } \lambda(\mathbf{k})$  при некотором  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_c$  меняет знак. Эта точка определяет порог неустойчивости системы, а  $\mathbf{k}_c$  — волновой вектор образующейся структуры.

Конкретные расчеты выполнены для кристалла  $\alpha$ -дейтеробензофенона с примесью бензофенона. Кристалл  $\alpha$ -дейтеробензофенона состоит из четырех молекул в элементарной ячейке. В невозбужденном состоянии дипольный момент элементарной ячейки равен нулю. В возбужденном состоянии дипольный момент молекулы изменяется на  $|\Delta P| = 1.25 D$ . Параметры решетки, ориентация и величина диполей взяты из работ [2, 3]. Квантовый выход излучения на триплетных экситонах близок к единице. Изотопическая примесь создает в кристалле ловушку с глубиной  $34 \text{ см}^{-1}$ .

Ввиду громоздкости уравнения для  $\delta f_{n_\alpha}^{c(3)}$  и детали вычислений  $\lambda(\mathbf{k})$  опускаем. Возникающие дипольные суммы типа

$$\sum_{m_\beta} W_{n_\alpha, m_\beta}^{dd} \exp(i\mathbf{k}(n_\alpha - m_\beta))$$

вычислены методом Эвальда. Результаты расчетов  $\lambda(\mathbf{k})$  с указанием параметров приведены на рис. 1.

Обнаружено, что при значениях управляющих параметров больше критического  $\text{Re } \lambda > 0$ . Это свидетельствует о неустойчивости системы по отношению к возникновению пространственной периодической (диссипативной) структуры. Минимальные значения критических параметров реализуются при  $\mathbf{k}_c$ , направленном вдоль наименьшей стороны элементарной ячейки ( $c$ ). Появление неустойчивости ( $\text{Re } \lambda > 0$ ) показано на рис. 1. Критические значения температуры и накачки зависят от параметров системы. Например, при указанных параметрах на рис. 1 период равен  $10 c = 78 \text{ \AA}$ , относительные концентрации эксито-

нов  $f_0^a = 4.3 \cdot 10^{-5}$ ,  $f_0^b = 0.038$ . Период сверхрешетки зависит от соотношения вероятностей прыжков между эквивалентными и неэквивалентными узлами. Если разница между вероятностями уменьшается, то период образовавшейся структуры растет.

Отметим, что в указанном кристалле при возбуждении триплетных экситонов возможно возникновение автоколебаний плотности и температуры, наблюдавшихся в [4]. Изучаемая в данной работе сверхрешетка реализуется при параметрах (большие  $K$ , низкие  $T$ ), при которых, согласно расчетам [4], автоколебаний не возникает.

Вектор поляризации определяется формулой

$$\delta \mathbf{P}_n = \frac{1}{v_0} \sum_{\alpha} \Delta \mathbf{P}_{\alpha} (\delta f_{\alpha}^c + \delta f_{\alpha}^a) \exp(i \mathbf{k} n \mathbf{a}_n), \quad (6)$$

где  $v_0$  — объем элементарной ячейки. Из проведенных расчетов следует, что дипольные моменты элементарных ячеек в возбужденном коллективном состоянии оказались нескомпенсированными и в кристалле возникает периодически меняющийся дипольный момент  $\delta \mathbf{P}_n$  с периодом изменения, равным периоду сверхрешетки. В общем случае направление вектора поляризации зависит от периода обра-

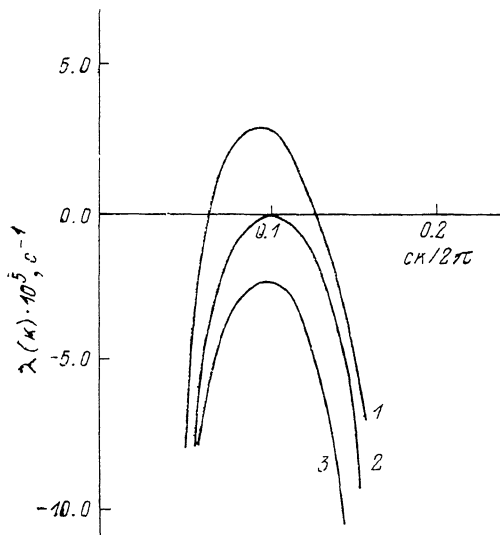


Рис. 1. Зависимость декремента затухания от волнового вектора  $k$ , показывающая появление неустойчивости однородного распределения плотности экситонов.

Расчеты выполнены при параметрах:  $\tau = 10^{-8}$  с,  $\varepsilon_f = 34$  см<sup>-1</sup>,  $K = 10^{24}$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>,  $n_c = 0.1$ ; вероятности прыжков и захвата при низких плотностях равны: между эквивалентными молекулами  $M_{\alpha\alpha}^{cc} = 1.6 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>,  $M_{\alpha\alpha}^{ca} = M_{\alpha\alpha}^{ac} = 10^8$  с<sup>-1</sup>, между неэквивалентными молекулами  $M_{\alpha\beta}^{cc} = 1.6 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>,  $M_{\alpha\beta}^{ca} = M_{\alpha\beta}^{ac} = 10^7$  с<sup>-1</sup>; вероятности аннигиляции  $\gamma_{\alpha\beta}^{cc} = \gamma_{\alpha\beta}^{ca} = 3 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>. Значения температуры  $T$  (К): 1 — 2.91, 2 — 2.92, 3 — 2.93.

завшейся структуры  $k_c$  стремится к нулю и вектор поляризации,  $\delta \mathbf{P}_n$  направлен вдоль стороны  $a$  элементарной ячейки. С увеличением разницы вероятностей перехода период образовавшейся структуры уменьшается, при этом фазовая диаграмма приобретает вид, изображенный на рис. 2 (параметры приведены на рис. 1). С уменьшением периода происходит увеличение сдвига фаз между векторами  $\delta f_1$  и  $\delta f_3$ ,  $\delta f_2$  и  $\delta f_4$  (здесь  $\delta f_{\alpha}^c = \delta f_{\alpha}^c + \delta f_{\alpha}^a$ ). Соответственно

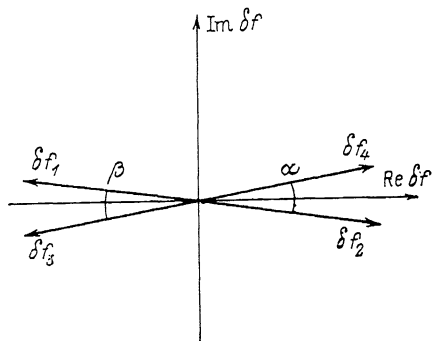


Рис. 2. Действительные и мнимые части векторов  $\delta f_{\alpha}$ , дающих распределение возбуждений по молекулам в элементарной ячейке бензофенона.

Расчеты выполнены при параметрах, указанных в подписи к рис. 1. Углы  $\alpha = 16^\circ$ ,  $\beta = 16^\circ$ .

завшейся структуры, который в свою очередь зависит от разницы вероятностей перехода между эквивалентными и неэквивалентными узлами решетки. При достаточно малом различии вероятностей перехода волновой вектор образова-

изменяется направление вектора поляризации (с уменьшением периода угол между  $\delta \mathbf{P}_n$  и  $a$  возрастает). При любых параметрах системы вектор  $\delta \mathbf{P}_n$  направлен перпендикулярно вектору  $\mathbf{k}_c$ . Для случая параметров, приведенных в подписи к рис. 1, направление вектора  $\delta \mathbf{P}_n$  задается следующими углами: с осью  $a$  —  $4^\circ$ , с осью  $b$  —  $86^\circ$ .

Таким образом, в кристалле при интенсивном облучении возникает при низких температурах периодическая структура, обладающая дипольным моментом. Структура существует только во время облучения.

#### Список литературы

- [1] Сугаков В. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 8. С. 2441—2446.
- [2] Вул Е. Б., Лобанова Г. М. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 411—415.
- [3] Barker J. W., Noe L. J. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 8. P. 3035—3041.
- [4] Голиней И. Ю., Делюков А. А., Сугаков В. И. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 4. С. 207—210.

Институт ядерных исследований  
АН Украины  
Киев

Поступило в Редакцию  
21 июня 1991 г.

