

УДК 535.311.33

АВТОКОЛЕБАНИЯ В СИСТЕМЕ ЭКСИТОНОВ

И. Ю. Голиней, В. И. Сугаков

Исследуется возможность возникновения автоколебаний температуры и плотности экситонов в облучаемых светом молекулярных кристаллах. Рассмотрены две модели, в рамках которых возможно возникновение периодических колебательных процессов. В случае активационного закона диффузии экситонов повышение температуры образца приводит к увеличению вероятности аннигиляции экситонов с передачей энергии кристаллической решетке и дальнейшему росту температуры. В случае кристаллов с ловушками для экситонов положительная обратная связь обусловлена высвобождением связанных экситонов, что приводит к увеличению вероятности аннигиляции и росту температуры. Область существования автоколебаний исследована в зависимости от температуры окружающей среды, интенсивности накачки, времени жизни экситонов и других параметров.

Среди процессов самоорганизации в неравновесных системах, интенсивно исследуемых в последнее время в физике, химии, биологии [1-3], значительное место занимает изучение автоколебаний температуры и плотности взаимодействующих частиц, возникающих вследствие сильной зависимости кинетических параметров системы от температуры. Такие процессы изучались в химических реакторах [4], в полупроводниках [5-7], в плазме [8]. Было бы полезным изучить появление автоколебаний в системе экситонов. Экситоны хорошо проявляются в оптических спектрах, и поэтому наблюдение автоколебаний в системе экситонов дало бы мощный метод изучения процессов самоорганизации в неравновесных системах, а также способ определения кинетических характеристик системы. К настоящему времени рассматривались лишь модели пространственного расщепления экситонов вследствие образования горячих областей и ухода экситонов из разогретой области [9] или вследствие динамического взаимодействия между экситонами [10]. В настоящей работе предложены две модели, в которых могут реализоваться временные диссипативные структуры, причем в одной из моделей параметры можно менять, внедряя различные примеси. Поскольку в молекулярные кристаллы внедрять различные примеси несложно, мы считаем, что таким способом можно добиться условий для возникновения автоколебаний.

Известно, что возбуждаемые светом экситоны исчезают либо высвечивая квант электромагнитного излучения, либо в процессе безрадиационного распада или вследствие аннигиляции. Будем предполагать, что при малой плотности экситонов квантовый выход излучения близок к единице. Тогда процессами безрадиационного распада экситонов можно пренебречь и главным механизмом передачи энергии от экситонов к решетке является аннигиляция. В работе предложены две конкретные системы, в которых при таком механизме взаимосвязи могут возникать автоколебания.

1. Кристаллы с активационным законом диффузии экситонов

Если диффузия экситонов имеет активационный характер, то вероятность аннигиляции экситонов возрастает с повышением температуры и в системе существует положительная обратная связь, которая может

привести к установлению автоколебательного процесса. Флуктационное повышение температуры приводит к ускорению процессов аннигиляции и передаче энергии решетке, что в свою очередь ведет к повышению температуры. Затем плотность экситонов падает, убывает скорость аннигиляции, уменьшается температура и процесс повторяется.

Рассмотрим кристалл в виде тонкой пластинки, охлаждаемой термостатом с температурой T_i , в котором под влиянием внешнего облучения в единице объема в единицу времени создается K экситонов. Если выполняется условие $L \ll \kappa/\nu$, где L — толщина пластинки, κ — коэффициент теплопроводности кристалла, ν — величина, характеризующая теплообмен с термостатом (величина ν входит в граничное условие Ньютона $\kappa(\partial T/\partial x) = \nu(T - T_i)$), то тепловое равновесие в кристалле устанавливается много быстрее, чем равновесие кристалла с термостатом, и можно

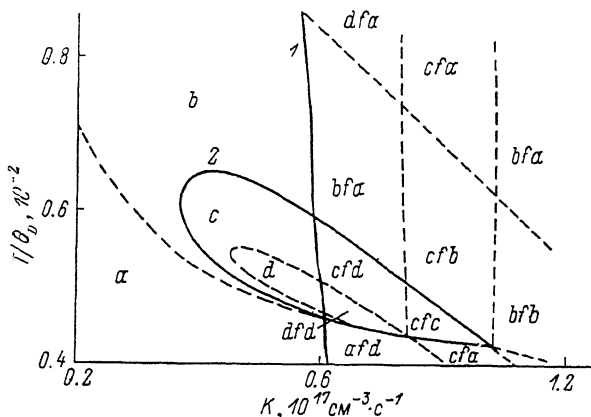


Рис. 1. Область существования предельного цикла для системы с активационным коэффициентом диффузии экситонов в зависимости от K и T_i .

a — устойчивый узел, e — устойчивый фокус, c — неустойчивый фокус, d — неустойчивый узел, f — седло. Параметры системы: $\tau = 10^{-8}$ с, $\gamma_0 = 0.25 \cdot 10^{-7}$ см²/с, $\epsilon/\theta_D = 100$, $\epsilon_a/\theta_D = 0.05$, $\beta = 0.14 \times 10^{22}$ см⁻³ · с⁻¹, $\alpha \theta_D^2 = 0.234 \cdot 10^{24}$ см⁻³.

считать, что как температура, так и плотность экситонов в пластинке распределены однородно. В этом случае система описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$dn/dt = -n/\tau + K - \gamma n^2, \quad (1)$$

$$c_V(dT/dt) = \epsilon \gamma n^2 + \beta(T_i - T), \quad (2)$$

где n — плотность экситонов, T — температура, τ — время жизни экситона относительно высвечивания, $c_V = \alpha T^3$ — теплоемкость кристалла при низких температурах, $\gamma = \gamma_0 e^{-\epsilon_d/T}$ — вероятность аннигиляции экситонов, ϵ — энергия высвобождаемая при аннигиляции. $\beta = 2\nu/L$.

В зависимости от накачки K и температуры термостата T_i система имеет одну или три стационарные точки ($dn/dt = dT/dt = 0$). Линеаризуя систему уравнений (1)–(2) в окрестности каждой из стационарных точек и определяя инкременты нарастания для малых отклонений системы от стационарной точки, проводили анализ стационарных точек на устойчивость. Результаты анализа в зависимости от интенсивности накачки K и температуры термостата T_i приведены на рис. 1. Слева от кривой 1 система имеет одну стационарную точку, справа — три. Кривая 2 определяет область параметров, для которых все стационарные точки неустойчивы. В этом случае в системе либо существует предельный цикл, либо фазовые траектории уходят на бесконечность. Покажем, что последнее невозможно. Действительно, при $n=0$ $dn/dt = k > 0$, а при $n \rightarrow \infty$ $dn/dt < 0$ для любой температуры T . С другой стороны, $dT/dt > 0$ при $T = 0$

и $dT/dt < 0$ при $T \rightarrow \infty$ для любого n . Тогда, согласно теореме Пуанкаре—Бендиксона, в системе возникают автоколебания.

Анализ численных расчетов показал, что колебательный режим реализуется при больших коэффициентах теплопередачи β , малых значениях теплоемкости кристалла c_V и больших временах жизни экситонов относительно высвечивания. Так, автоколебания могут реализоваться в случае триплетных экситонов, для которых $\tau \sim 1 \div 10^{-4}$ с.

Автоколебания в данной системе возникают при накачках порядка $10^{17} - 10^{18}$ см $^{-3}$ ·с $^{-1}$ и температурах порядка 10^{-2} Θ_D , где Θ_D — температура Дебая. Амплитуда колебаний температуры и плотности составляют до 30 %. Как показывают расчеты, сдвиг фазы между колебаниями плотности экситонов и температуры близок к 180° , т. е. температура и плотность колеблются в противофазе. Область существования предельного цикла расширяется и сдвигается в область более высоких температур и уровней накачки при увеличении коэффициента теплообмена β и энергии активации диффузии ϵ_a .

2. Кристаллы с ловушками для экситонов

Применимость приведенной выше системы жестко ограничена требованием активационного характера движения экситонов. Рассмотрим кристаллы с ловушками для экситонов. Такие ловушки могут возникать вследствие наличия примесного уровня, близкого к экситонной зоне, или вследствие возмущения примесью молекул кристалла. Глубину уровней локальных экситонов в широких пределах можно менять, меняя тип внедряемой примеси [11].

В кристалле с ловушками для экситонов положительная обратная связь может реализоваться следующим образом. В процессе облучения устанавливается определенное квазиравновесное распределение экситонов на ловушках и свободных экситонов. При увеличении температуры данное равновесие нарушается, происходит выброс экситонов с ловушек в зону, увеличивается вероятность аннигиляции, что ведет к дальнейшему повышению температуры.

Данная система описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$dn/dt = K - n/\tau - \gamma n^2 - \gamma_a n n_1 - \gamma_3 n (n_{10} - n_1) + \gamma_3 n_1 e^{-\epsilon_1 l^T/v_0}, \quad (3)$$

$$dn_1/dt = -n_1/\tau_1 - \gamma_a n n_1 + \gamma_3 n (n_{10} - n_1) - \gamma_3 n_1 e^{-\epsilon_2 l^T/v_0}, \quad (4)$$

$$\alpha T^3 (dT/dt) = \epsilon_1 \gamma n^2 + 2\epsilon_2 \gamma_a n n_1 + \beta (T_i^* - T), \quad (5)$$

где n , n_1 — плотности свободных экситонов и экситонов на ловушках; τ , τ_1 — времена жизни экситонов относительно высвечивания соответственно свободных и связанных; γ , γ_a — вероятности аннигиляции двух свободных экситонов и свободного и связанного экситона соответственно; n_{10} — плотность ловушек в кристалле; γ_3 — вероятность захвата экситона на ловушку; v_0 — объем элементарной ячейки кристалла; ϵ_1 , ϵ_2 — энергии, выделяемые при аннигиляции двух свободных экситонов и свободного и связанного экситона соответственно; смысл обозначений T , α , β такой же, как и в предыдущей задаче; T_i^* — температура термостата с учетом поправки на разогрев системы при облучении вследствие других процессов.

Для изучения поведения системы в зависимости от параметров необходимо найти стационарные точки системы уравнений (3)—(5) и исследовать их на устойчивость. Параметры, при которых проводились численные расчеты, даны в подписях к рисункам. Эти параметры характерны для триплетных экситонов в молекулярных кристаллах (например, $\gamma \sim 5 \times 10^{-13}$ см 3 ·с $^{-1}$, $\alpha \sim 10^{-5}$ Дж/К 4 ·см 3). Анализ системы уравнений (3)—(5) показывает, что для нее в зависимости от параметров n_{10} , T_i^* , K и др. существует одна или три стационарные точки. Результаты анализа приведены на рис. 2. Три стационарные точки существуют в области 2. Рас-

четыре показывают, что в этой области хотя бы одна из стационарных точек является устойчивой и автоколебания не возникают. Автоколебания должны возникать в области 1, где стационарная точка является либо неустойчивым фокусом, либо неустойчивым узлом. Характерной особенностью данной системы является то, область существования неустойчивой особой точки (а следовательно, область существования автоколебаний) сильно увеличивается при увеличении времени жизни экситона на ловушке τ_1 .

На рис. 3 приведено численное решение системы уравнений (3)–(5). Автоколебания имеют явно несинусоидальный характер. В начальный период облучения создаваемые внешней накачкой экситоны быстро захватываются на ловушки. При этом количество свободных экситонов остается малым и почти постоянным. Температура кристалла растет очень

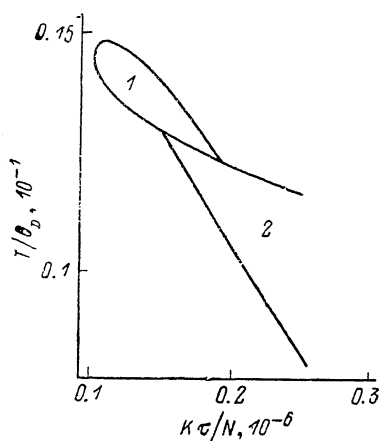


Рис. 2. Область существования предельного цикла в системе с ловушками для экситонов в зависимости от T_i^* пК.

Параметры системы: $\tau = 2 \cdot 10^{-9}$ с, $\tau_1/\tau = 5$, $\gamma N \tau = 2\gamma_a N \tau = \gamma_3 N \tau = 10^7$, $\epsilon_1/\Theta_D = 0.2$, $\epsilon_1/\Theta_D = \epsilon_2/\Theta_D = 100$, $n_{10}/N = 0.3 \cdot 10^{-3}$, $\beta_1/N = 0.14 \cdot 10^{-2}$, $\alpha \Theta_D^4 = 300$. N — число молекул в единице объема кристалла.

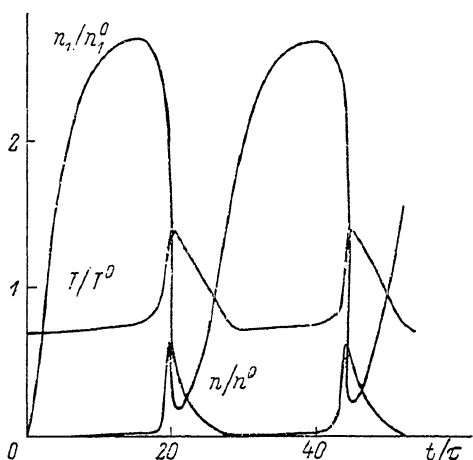


Рис. 3. Временная зависимость концентрации свободных экситонов, экситонов на ловушках и температуры.

$K\tau/N = 0.165 \cdot 10^{-6}$, $T_i^*/\Theta_D = 0.133 \cdot 10^{-1}$, $n^0/N = 0.275 \cdot 10^{-6}$, $n_{10}^0/N = 0.273 \cdot 10^{-6}$, $T^0/\Theta_D = 0.192 \cdot 10^{-1}$. Остальные параметры те же, что и на рис. 2.

медленно. Через некоторое время концентрация связанных экситонов достигает насыщения (число захваченных экситонов и число переходов с излучением кванта света уравниваются), число же свободных экситонов и температура продолжают медленно расти. В определенный момент рост температуры приводит к интенсивному освобождению экситонов с ловушек. Это приводит к росту скорости аннигиляции и быстрому росту температуры. В результате аннигиляции количество экситонов в кристалле уменьшается и кристалл охлаждается. В дальнейшем облучение снова приводит к заселению ловушек и росту температуры.

Как уже указывалось, область существования автоколебаний реализуется в системах с большим временем жизни экситонов. Поэтому вести их наблюдение желательно на триплетных экситонах. Поскольку светом возбуждаются обычно синглетные состояния, следует использовать кристаллы с большой вероятностью передачи энергии к триплетным состояниям [12]. Чтобы возбуждение образца было однородным по толщине, следует выбрать образец толщиной порядка глубины проникновения света в области возбуждения (единицы для десятки микрон). Область существования автоколебаний при типичных параметрах молекулярных кристаллов, как следует из рис. 1–3, в зависимости от параметров расположена по температуре в области нескольких градусов Кельвина, по глу-

бине ловушки — нескольких десятков обратных сантиметров, по концентрации примеси — от 10^{-3} % до нескольких процентов.

В качестве примера кристаллов, которые удовлетворяют полученным требованиям наблюдения автоколебаний (высокий квантовый выход по триплетным экситонам, $\tau \sim 10^{-3}$, сильная нелинейная зависимость интенсивности излучения от интенсивности накачки, наличие ловушек с глубиной порядка $20-50 \text{ см}^{-1}$, $\gamma \sim 4 \div 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), можно привести 4,4-дихлорбензофенон [12], бензофенон [13]. Экспериментальное исследование автоколебаний позволило бы получить полезную количественную информацию о параметрах системы (вероятности аннигиляции, сечения захвата экситонов примесью и др.).

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
- [2] Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 480 с.
- [3] Полак Л. С., Михайлов А. С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 286 с.
- [4] Вольтер В. В., Сальников И. Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1972. 223 с.
- [5] Лубашевский И. Ю., Мизерина Н. Ю. // ФТП. 1984. Т. 18. № 2. С. 238—243.
- [6] Кернер Б. С., Осипов В. В. // ФТП. 1979. Т. 13. № 4. С. 721—734.
- [7] Балкарей Ю. И., Сандомирский В. Б. // ФТП. 1979. Т. 13. № 5. С. 1006—1008.
- [8] Кернер Б. С., Осипов В. В. // Микроэлектроника. 1983. Т. 12. № 6. С. 512—529.
- [9] Осипов В. В. // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 23. № 10. С. 559—561.
- [10] Сугаков В. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 8. С. 2441—2446.
- [11] Остапенко Н. И., Сугаков В. И., Шпак М. Т. Спектроскопия дефектов в молекулярных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1988. 182 с.
- [12] Avdeenko A. A., Dobrovolskaya T. L., Kultchitskii V. A., Naboikin Yu. V. // Phys. St. Sol. (b). 1980. V. 99. N 3. P. 409—415.
- [13] Делюков А. А., Климушева Г. В., Турчин А. В. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 5. С. 255—257.

Институт ядерных исследований АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
24 мая 1988 г.
В окончательной редакции
31 октября 1988 г.