

УДК 537.226.33

ЭКСИТОНЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ТИПА ПОРЯДОК—БЕСПОРЯДОК

Х. В. Неркарарян

Обсуждается возможность образования сильно связанного экситона в сегнетоэлектриках типа порядок—беспорядок. Показано, что с помощью внешнего электростатического поля можно варьировать положением и шириной экситонной зоны. Кроме того, в экситонной области спектра указанных сегнетоэлектриков без использования оптических резонаторов и электронных устройств можно наблюдать явление оптической бистабильности при низких интенсивностях падающего излучения.

Как известно, в сегнетоэлектриках типа порядок—беспорядок у ионов, определяющих поляризацию кристалла, имеется несколько обычно два, симметричных положения равновесия в ячейке. Такая ситуация часто встречается в кристаллах с водородными связями, где протон движется в потенциале с двумя минимумами (рис. 1). В этих условиях основное (симметричное) и первое возбужденное (антисимметричное) состояния протона составляют расщепленный дублет и в энергетическом спектре расположены достаточно близко друг к другу. Что же касается остальных возбужденных состояний, то они, как правило, значительно отдалены от дублета [1]. В процессе образования спонтанной электрической поляризации эти возбужденные состояния практически не участвуют, и поэтому в работах, где исследуются особенности сегнетоэлектрического фазового перехода, ими пренебрегают. Однако переход в одно из указанных возбужденных состояний может привести к образованию в кристалле сильно связанного (френкелевского) экситона.

Возможности экспериментального обнаружения и исследования этого возбуждения не ограничиваются традиционными методами, так как в сегнетоэлектриках типа порядок—беспорядок экситон приобретает ряд новых особенностей. Оказывается, что с помощью внешнего электростатического поля можно достаточно эффективно изменять положение и ширину экситонной зоны. Кроме того, в экситонной области спектра указанных сегнетоэлектриков (без использования оптических резонаторов и электронных устройств) можно наблюдать явление оптической бистабильности при очень низких интенсивностях падающего излучения. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что наряду с полупроводниками [2-4] исследуемые сегнетоэлектрики могут выступать в качестве весьма перспективных материалов для создания оптических элементов памяти и переключений.

В рассматриваемой модели каждая элементарная ячейка представляется в виде трехуровневой системы, где, кроме расщепленного дублета, имеется еще одно возбужденное состояние. Пусть E_1 , E_2 , E_3 являются собственными значениями энергии этих состояний (рис. 1). Причем между состояниями 1 и 2, а также 1 и 3 разрешен дипольный переход, а между состояниями 2 и 3 нет. Гамильтониан задачи можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (1)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{n}} (E_1 a_{\mathbf{n}1}^+ a_{\mathbf{n}1} + E_2 a_{\mathbf{n}2}^+ a_{\mathbf{n}2}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}' \mathcal{J}_{\mathbf{nm}} (a_{\mathbf{n}2}^+ a_{\mathbf{n}1} + a_{\mathbf{n}1}^+ a_{\mathbf{n}2}) (a_{\mathbf{m}2}^+ a_{\mathbf{m}1} + a_{\mathbf{m}1}^+ a_{\mathbf{m}2}), \quad (2)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{\mathbf{n}} E_3 a_{\mathbf{n}3}^+ a_{\mathbf{n}3} - \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}' M_{\mathbf{nm}} a_{\mathbf{n}3}^+ a_{\mathbf{n}1} a_{\mathbf{m}1}^+ a_{\mathbf{m}3}. \quad (3)$$

Здесь $a_{\mathbf{n}i}^+$ и $a_{\mathbf{n}i}$ ($i=1; 2; 3$) являются операторами рождения и уничтожения протона в i -м состоянии \mathbf{n} -го узла; $\mathcal{J}_{\mathbf{nm}}$ и $M_{\mathbf{nm}}$ — матричные элементы взаимодействия между ячейками; в (2) и (3) штрих у знака суммы означает, что $\mathbf{n} \neq \mathbf{m}$.

В сегнетоэлектриках с водородными связями, как правило,

$$E_3 - E_2 \gg \Omega, \quad I_0, \quad L(\mathbf{q}), \quad (4)$$

где

$$\Omega = E_2 - E_1, \quad I_0 = \sum_{\mathbf{m}}' \mathcal{J}_{\mathbf{nm}}, \quad L(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{m}}' M_{\mathbf{nm}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{n}-\mathbf{m})}. \quad (5)$$

Это обстоятельство было использовано при записи гамильтониана, где \hat{H}_1 представлен в виде, соответствующем приближению Гайтлера—Лондона [5].

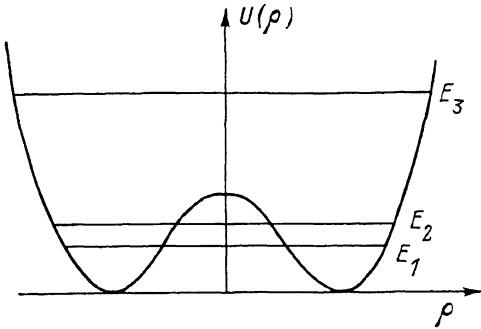


Рис. 1. Эффективный потенциал, действующий на протон в сегнетоэлектриках типа порядок—беспорядок.

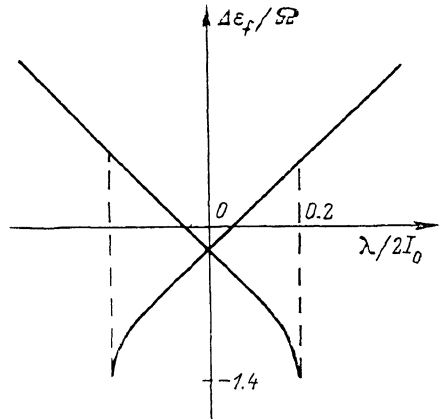


Рис. 2. Зависимость энергии, необходимой для образования экситона, от напряженности внешнего электростатического поля в случае $\Omega/2I_0=0.3$, $L(\mathbf{k})/\Omega=2$.

Для исследования возможности образования в кристалле сильно-связанного экситона необходимо определить вначале волновую функцию и энергию основного состояния системы (задача рассматривается вдали от точки фазового перехода в пределе низких температур). При этом в силу (4) высшими возбужденными уровнями можно пренебречь. Волновую функцию основного состояния системы ищем вариационным методом, представляя ее в виде

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{\mathbf{n}} y (1 + x a_{\mathbf{n}2}^+ a_{\mathbf{n}1}) |0\rangle, \quad (6)$$

где x , y — вариационные параметры; $|0\rangle$ — то состояние системы, в котором все протоны находятся в первом состоянии трехуровневой системы. Необходимо минимизировать функцию

$$W(x, y) = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \mu \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle, \quad (7)$$

здесь μ — неопределенный множитель Лагранжа. После несложных вычислений можно получить

$$x = \pm \sqrt{(2I_0 - \Omega)/(2I_0 + \Omega)}, \quad y = \sqrt{(2I_0 + \Omega)/4I_0}, \quad (8)$$

где $2I_0 > \Omega$. Два значения параметра x соответствуют состояниям с противоположными направлениями спонтанной поляризации. Значение дипольного момента \mathbf{p}_0 каждой ячейки определяется следующим выражением:

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{d}_{12} \langle \Psi_0 | a_{n2}^+ a_{n1} + a_{n1}^+ a_{n2} | \Psi_0 \rangle = 2\mathbf{d}_{12}x/(1+x^2), \quad (9)$$

где \mathbf{d}_{12} — матричный элемент дипольного перехода из первого состояния во второе.

Как уже было указано, переход протона в третье (возбужденное) состояние может привести к образованию в кристалле сильносвязанного экситона. В обсуждаемом случае волновую функцию экситона с импульсом \mathbf{k} следует представить в виде

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\mathbf{e}\mathbf{x})}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \frac{(a_{13}^+ a_{11} + x a_{13}^+ a_{12})}{(1+x^2)^{1/2}} |\Psi_0\rangle, \quad (10)$$

где N — количество ячеек в кристалле.

Определим энергию, необходимую для образования экситона

$$\Delta E(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(\mathbf{e}\mathbf{x})} | \hat{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\mathbf{e}\mathbf{x})} \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_3 - E_1 + I_0 - \frac{1}{2}\Omega - \frac{1}{4I_0}(2I_0 + \Omega)L(\mathbf{k}). \quad (11)$$

Неаналитичность функции $L(\mathbf{k})$ (см., например, [6]) и в данном случае приводит к расщеплению уровней продольных и поперечных длинноволновых экситонов. Следует также отметить, что в рамках обсуждаемой нами простейшей модели каждая элементарная ячейка содержит лишь одну водородную связь. Между тем в реальных сегнетоэлектриках число водородных связей, как правило, значительно больше. Указанное обстоятельство должно привести к давидовскому расщеплению энергетических полос.

Одна из наиболее характерных особенностей исследуемых экситонов заключается в том, что они очень чувствительны к воздействию внешнего электростатического поля. Оператор взаимодействия системы с полем можно представить в виде

$$\hat{V} = \sum_{\mathbf{n}} \lambda (a_{n2}^+ a_{n1} + a_{n1}^+ a_{n2}), \quad \lambda = \mathbf{d}_{12}\mathcal{E}, \quad (12)$$

где \mathcal{E} — напряженность внешнего электростатического поля. Здесь пренебрегается переходом в третье состояние, так как $|\lambda| \ll E_3 - E_2$.

Для определения основного состояния системы теперь уже необходимо минимизировать функцию $\langle \Psi_0 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi_0 \rangle$. Вид волновой функции $|\Psi_0\rangle$ определяется по формуле (6), а значения вариационных параметров в этом случае можно найти из следующей системы уравнений:

$$\lambda = \frac{\Omega x}{1-x^2} - \frac{2I_0 x}{1+x^2}, \quad (13)$$

$$y = [1+x^2]^{-1/2}. \quad (14)$$

Формулы (13) и (9) определяют параметрическую связь между напряженностью внешнего электростатического поля и дипольным моментом (поляризованностью) отдельной ячейки кристалла. Как и следовало ожидать, указанная зависимость характеризуется S-образной кривой.

В присутствии внешнего электростатического поля, значение энергии, необходимой для образования экситона, определяется выражением

$$\Delta E_f(k) = E_3 - E_1 + \Delta\epsilon_f, \quad (15)$$

где

$$\Delta\epsilon_f = \frac{\Omega x^2}{1-x^2} - \frac{L(\mathbf{k})}{1+x^2}. \quad (16)$$

Формулы (16) и (13) определяют параметрическую связь между напряженностью внешнего электростатического поля и энергией, необходимой для образования экситонов. Указанная зависимость представлена на рис. 2. Примечательно, что значение энергии, необходимой для образования экситона, не только неоднозначно зависит от напряженности внешнего поля, но и меняется скачком.

Обсудим теперь случай, когда на кристалл падает электромагнитная волна, частота которой близка к резонансной частоте перехода в экситонное состояние. Оператор взаимодействия системы с волной можно представить в виде

$$\hat{W} = - \sum_{\mathbf{n}} \eta [a_{\mathbf{n}3}^+ a_{\mathbf{n}1} e^{-i(\omega t - \mathbf{q}\mathbf{n})} + a_{\mathbf{n}1}^+ a_{\mathbf{n}3} e^{i(\omega t - \mathbf{q}\mathbf{n})}], \quad \eta = \frac{1}{2} d_{13} \mathcal{E}_0. \quad (17)$$

Здесь \mathcal{E}_0 — амплитуда напряженности электрического поля волны; ω , \mathbf{q} — ее частота и волновой вектор. Связь между ω и \mathbf{q} определяется дисперсионным соотношением экситонных поляритонов (см., например, [7]).

После унитарного преобразования

$$U(t) = \exp \left\{ -i\omega t \sum_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}3}^+ a_{\mathbf{n}3} \right\} \quad (18)$$

и обозначения $b_{\mathbf{n}}^+ = a_{\mathbf{n}}^+$, $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{n})$ операторы \hat{H}_1 и \hat{W} приобретают следующий вид:

$$H_1' = \sum_{\mathbf{n}} (E_3 - \hbar\omega) b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}} - \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}' M_{\mathbf{nm}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} b_{\mathbf{n}}^+ a_{\mathbf{n}1} a_{\mathbf{m}1}^+ b_{\mathbf{m}}, \quad (19)$$

$$\hat{W}' = - \sum_{\mathbf{n}} \eta [b_{\mathbf{n}}^+ a_{\mathbf{n}1} + a_{\mathbf{n}1}^+ b_{\mathbf{n}}]. \quad (20)$$

Исключив, таким образом, из гамильтониана время, задачу можно решать вариационным методом, представляя волновую функцию в виде

$$|\Psi\rangle = \prod_{\mathbf{n}} (u + v a_{\mathbf{n}2}^+ a_{\mathbf{n}1} + w b_{\mathbf{n}}^+ a_{\mathbf{n}1}) |0\rangle. \quad (21)$$

В точке минимума значения вариационных параметров можно найти из следующей системы уравнений:

$$4I_0 u^4 - (\Omega + 2I_0) u^2 - (E_3 - E_2 - \hbar\omega) w^2 = 0, \quad (22)$$

$$w = \frac{\eta u}{E_3 - E_2 + [2I_0 - L(\mathbf{q})] u^2 - \hbar\omega}, \quad u^2 + v^2 + w^2 = 1. \quad (23), (24)$$

При воздействии резонансным излучением часть ячеек, потеряв свой статический дипольный момент, возбуждается. А поскольку при этом меняется энергия взаимодействия между ячейками, то должна измениться также резонансная частота перехода в возбужденное состояние. Таким образом, рассматриваемая система обладает типичными чертами ангармонического осциллятора и, следовательно, при определенном значении интенсивности падающего излучения может находиться в двух различных устойчивых состояниях.

В состоянии, описываемом волновой функцией (21), дипольный момент каждой элементарной ячейки состоит из двух частей: спонтанной статической и индуцированной высокочастотной. Индуцированная полем электромагнитной волны высокочастотная часть дипольного момента ячейки определяется соотношением

$$\chi = d_{13} u w \cos(\omega t - \mathbf{q}\mathbf{n}), \quad (25)$$

где d_{13} — матричный элемент дипольного перехода из первого состояния в третье. Заметим, что поляризация системы определяется соотношением $\mathbf{P} = N_0 \chi$, где N_0 — количество ячеек в единице объема.

Будем рассматривать случай, когда

$$\frac{2I_0 + \Omega}{4I_0} - u^2 \ll 1, \quad |\varepsilon| \ll \frac{1}{4I_0} (2I_0 - L) (2I_0 + \Omega), \quad (26)$$

$$\varepsilon = E_3 - E_2 + \frac{1}{4I_0} (2I_0 - L) (2I_0 + \Omega) - \hbar\omega.$$

В результате из (22) и (23) для безразмерной величины высокочастотной части дипольного момента $\xi = uv$ получим следующее уравнение:

$$\xi^2 \left\{ \left[\varepsilon - \frac{(2I_0 - L)^2}{2I_0 + \Omega} \xi^2 \right]^2 + \gamma^2 \right\} = \frac{(2I_0 + \Omega)^2}{(4I_0)^2} \eta^2. \quad (27)$$

Здесь на основе сходства с ангармоническим осциллятором был введен релаксационный параметр γ . Анализ уравнений типа (27) проведен в [8]. В условиях, когда $\varepsilon^2 > 3\gamma^2$, зависимость ξ^2 от η^2 имеет S-образную форму, если при этом η^2 — величина порядка

$$\eta_0^2 = 4I_0^3 \varepsilon^3 / (2I_0 - L)^2 (2I_0 + \Omega). \quad (28)$$

Энергия взаимодействия между ячейками в сегнетоэлектриках достаточно велика ($2I_0 \gg \gamma, \varepsilon$), следовательно, явление оптической бистабильности можно наблюдать при низких интенсивностях падающего излучения. В частности, когда $L = \Omega = 0.5I_0$, $2I_0 = 1.4 \cdot 10^{-14}$ эрг (100 К), $\varepsilon/\hbar = 3 \cdot 10^8$ с⁻¹, $|d_{12}| = 1$ Дебай, для характерной величины интенсивности, при которой можно наблюдать оптическую бистабильность, получим 10 мВт/см. Поскольку исследуемое явление имеет дисперсионную природу, то следует ожидать, что времена переключения очень малы.

Многие сегнетоэлектрики типа порядок—беспорядок являются несобственными, т. е. возникновение у них спонтанной поляризации есть результат взаимодействия критических ионов (в данном случае протонов) с некритическими. Гамильтониан рассматриваемой модели это обстоятельство не учитывает. Тем не менее, поскольку взаимодействие между критическими и некритическими ионами обычно описывается достаточно простым образом, поляризация несобственного сегнетоэлектрика связана с параметрами обсуждаемой задачи несложными степенными соотношениями [9]. Следовательно, полученные здесь результаты после надлежащей модификации могут быть применены и к несобственным сегнетоэлектрикам.

В заключение отметим, что при экспериментальном исследовании инфракрасного спектра ряда сегнетоэлектриков типа порядок—беспорядок авторами работ [10, 11] были обнаружены возбужденные уровни протона. Однако лишь дополнительные исследования позволят судить об экситонной природе указанных возбуждений.

Список литературы

- [1] Вакс В. Г., Зиненко В. И. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. № 2. С. 650—664.
- [2] Рывкин Б. С. // ФТП. 1985. Т. 19. № 1. С. 3—48.
- [3] Optical Bistability III / Ed. Gibbs H. M., Mondel P., Peyghambarian N., Smith S. D. N. Y., 1996. 272 p.
- [4] Henneberger F. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 137. N 2. P. 371—432.
- [5] Агранович В. М. Теория экситонов. М., 1968. 382 с.
- [6] Давыдов А. С. Теория твердого тела. М., 1976. 640 с.
- [7] Ивченко Е. Л. Экситоны / Под ред. Рашбы Э. И., Стрджа М. Д. М., 1985. 616 с.
- [8] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М., 1973. 288 с.
- [9] Смоленский Г. А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л., 1985. 396 с.
- [10] Лазарев А. Н. // Изв. АН СССР. сер. физ. 1957. Т. 21. № 3. С. 322—328.
- [11] Blinc R., Hadzi D. // Mol. Phys. 1958. V. 1. N 1. P. 391—405.

Ереванский государственный университет
НПО «Лазерная техника»
Ереван

Поступило в Редакцию
19 сентября 1988 г.
В окончательной редакции
2 февраля 1989 г.