

КИЕВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Т.Г.ШЕВЧЕНКО

На правах рукописи

ИЗВЕКОВ СЕРГЕЙ ВАЛЕРИЕВИЧ

УДК 535.343.2

ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМАХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИИ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Специальность 01.04.02 - теоретическая физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Киев-1992

Работа выполнена на кафедре теоретической физики Киевского университета им. Т.Г. Шевченко.

научный руководитель - доктор физико-математических наук,  
профессор Сутаков В.И.

официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
Писковой В.Н.

/Институт полупроводников АН  
Украины, г. Киев/

доктор физико-математических наук  
Авдеенко А.А.

/ФТИНТ АН Украины, г. Харьков/

Будущая организация - Институт теоретической физики  
АН Украины, г. Киев.

Защита диссертации состоится "17" ноября 1992 г.  
в 14<sup>30</sup> на заседании специализированного Совета Д 088.1822 в  
Киевском университете им. Т.Г. Шевченко по адресу 252022, Киев-22,  
проспект академика Глушкова, 8, физический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
университета.

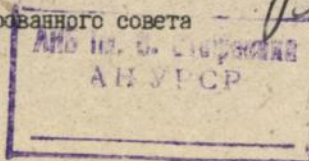
Автореферат разослан "17" октября 1992 г.

Ученый секретарь

специализированного совета

*Верлан*

Верлан Э.М.



ЛНБ України ім. В. Стефаніка  
00816234 (0)

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В настоящее время все большую актуальность приобретают исследования возможности возникновения упорядоченных или самоорганизующихся структур в открытых системах далеких от состояния равновесия и обменивающихся с окружающей средой веществом и энергией. Подобные явления изучались для физических, химических и биологических систем [1,2]. Как было установлено, поведение системы в условиях далеких от состояния равновесия качественно отличается от поведения этой системы в условиях равновесия либо близких к ним, при которых система описывается нелинейной равновесной термодинамикой. Это отличие состоит в том, что при переходе в существенно неравновесную область при изменении определенных условий, даже если эти изменения казалось бы ничем не выделены, в системе происходит нарушение устойчивости стационарного состояния соответствующего равновесным условиям и называемого "термодинамической ветвью", с образованием качественно новых структур, названных диссипативными структурами. Системы, обладающие такими свойствами принято называть активными средами.

Возникающие структуры отличаются довольно большим разнообразием: это могут быть незатухающие автоколебания параметров системы, стационарные и изменяющиеся во времени пространственные структуры и т.д. Несмотря на громадное разнообразие систем различной природы, где возможны процессы самоорганизации, динамика образования структур может быть изучена с помощью относительно небольшого числа "базовых" математических моделей. Изучение этих моделей чаще всего сводится к анализу соответствующих эволюционных нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений или уравнений диффузионного типа.

Системы квазичастиц в твердых телах могут представлять собой активные среды с разнообразными нелинейностями, которые могут приводить к широкому спектру неустойчивостей. Наиболее хорошо исследованы процессы пространственного и временного упорядочения в электронно-дырочной плазме неорганических полупроводников. В меньшей степени это относится к полупроводниковым экситонным системам. Возможность образования диссипативных структур в электронно-дырочных и экситонных системах органических кристаллов практи-

чески исследована не была. Важность предсказания и наблюдения упорядочения в электронных подсистемах молекулярных кристаллов обусловлена несколькими причинами. С одной стороны это дало бы мощный инструмент для определения кинетических коэффициентов различных электронных процессов: вероятностей рекомбинации электронно-дырочных пар, аннигиляции экситонов и т.д. Особенно это относится к экситонным системам, поскольку экситоны хорошо проявляются в оптических спектрах. С другой стороны наблюдение процессов самоорганизации в молекулярных кристаллах могло бы стать шагом на пути к созданию искусственных активных сред с заданными свойствами возникающих в них структур: например к конструированию источников электрических колебаний, или аналоговых распределенных устройств для обработки информации, работа которых представляет собой процесс связанный с эволюцией и взаимодействием пространственных и волновых структур.

Практическая ценность работы. Результаты по исследованию автоколебательной модели экситон-примесной системы молекулярного кристалла позволяют объяснить свойства наблюдавшихся на эксперименте осцилляций фосфоресценции тонких образцов органических кристаллов при стационарном внешнем облучении. Так как экситоны хорошо проявляются в оптических спектрах, то исследованные модели упорядочения в экситонных системах могут послужить эффективным инструментом для изучения процессов самоорганизации, а также для определения кинетических параметров различных электронных процессов. Полученные результаты могут быть использованы также для разработки распределенных систем по аналоговой обработке информации.

Целью настоящей диссертационной работы является теоретическое и численное исследование явлений самоорганизации в системах частиц и квазичастиц в органических кристаллах на примерах различных моделей и объяснение на их основе экспериментов по наблюдению диссипативных структур.

Научная новизна. В настоящей работе впервые:

предложены и проанализированы модели развития временных диссипативных структур в системах экситонов и электронно-дырочных пар в примесных органических кристаллах при стационарном внешнем оптическом облучении. Проанализировано влияние процессов диффузии экситонов и теплопроводности кристалла при нестационарном и неоднородном внешнем облучении кристалла на процессы самоорганизации

экситонов;

с помощью предложенной модели автоколебательной и бистабильной среды в экситонно-примесной системе объяснены результаты по наблюдению осцилляций и гистерезиса фосфоресценции кристалла при внешнем облучении;

исследована возможность возникновения стационарных диссипативных структур в системе экситонов молекулярного кристалла, состоящего из молекул без центра инверсии. В возбужденном состоянии такие молекулы приобретают дополнительный дипольный момент, в результате чего экситоны взаимодействуют посредством дальнегодействующего диполь-дипольного взаимодействия. Проведенные расчеты для кристалла  $\alpha$ -бензофенона показали, что это взаимодействие приводит к образованию сверхрешетки экситонной плотности, которая сопровождается периодическим распределением дипольного момента в кристалле.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Механизм автоколебательных процессов и бистабильности в системе экситонов примесного органического кристалла и кристалла с активационным характером диффузии при внешнем оптическом облучении.
2. Модель автоколебательной среды в системе электронно-дырочных пар в примесном органическом полупроводнике с двумя типами ловушек при стационарном и однородном внешнем облучении.
3. Образование стационарных диссипативных структур в системе возбуждений молекул молекулярного кристалла состоящего из молекул без центра инверсии.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации докладывались на XIV и XV Всесоюзных (пекаровских) совещаниях по теории п/п. (Донецк, 1989 год и Львов, 1992 год), на Всесоюзном совещании по молекулярной люминесценции (Караганда, октябрь 1989 года), на 6 Международной конференции по электронным свойствам органических кристаллов (Европ-6) (Капри, май 1992 года).

По теме диссертации опубликовано 9 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, приложения, заключения, списка литературы (122 наименования), имеет общий объем 125 страниц машинописного текста, включающих 33 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обоснована - актуальность темы исследования, дан краткий обзор работ по процессам самоорганизации в твердых телах: в частности достаточно подробно рассмотрена экспериментальная работа [3] по наблюдению колебаний и гистерезиса фосфоресценции тонких образцов молекулярных кристаллов при стационарном облучении, теоретическому объяснению которых посвящена первая глава; сформулирована цель работы, приведены основные положения выносимые на защиту.

В первой главе диссертации предложена и проанализирована модель, в рамках которой возможно возникновение периодических колебательных процессов в системе экситонов в тонких образцах примесного молекулярного кристалла при стационарном и одноволновом внешнем облучении.

В начале главы обосновываются и приведены эволюционные кинетические уравнения описывающие динамику изменения плотностей захваченных и свободных экситонов и температуры в тонком образце примесного молекулярного кристалла:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k - \gamma_f n n - \gamma_c n n^- - \gamma_t (n_0 - n^-) n + \gamma_t N \exp(-\frac{E_t}{T}) n^- - \frac{n}{\tau_f};$$

$$\frac{\partial n^-}{\partial t} = -\gamma_c n n^- + \gamma_t (n_0 - n^-) n - \gamma_t N \exp(-\frac{E_t}{T}) n^- - \frac{n^-}{\tau_c};$$

$$\alpha T^3 \frac{\partial T}{\partial t} = E_f \gamma_f n n + E_c \gamma_c n^- n - \beta(T - T_1); \quad (1)$$

где  $k$  - интенсивность генерации экситонов;  $n$ ,  $n^-$  - соответственно плотности свободных и захваченных экситонов;  $T$  - температура кристалла;  $\tau_f$  и  $\tau_c$  - времена жизни относительно высвечивания соответственно свободных и связанных экситонов;  $\gamma_f$  и  $E_f$  - вероятность аннигиляции и энергия, которая при этом передается кристаллической решетке;  $\gamma_c$  и  $E_c$  - аналогичные величины для аннигиляции свободного и связанного экситонов;  $n_0$  - концентрация примесей;  $\gamma_t$  - вероятность захвата экситона на ловушку;  $\epsilon_t$  - глубина ловушки;  $T_1$  - температура термостата;  $\alpha T^3$  - теплоемкость кристалла при низких температурах;  $\beta$  - величина, характеризующая теплообмен

кристалла с термостатом;  $N$  - число молекул в единице объема кристалла.

Для изучения поведения системы в зависимости от параметров были численно найдены и исследованы на устойчивость стационарные точки системы уравнений (1). Параметры при которых проводились расчеты характерны для трилетных экситонов в молекулярных кристаллах. Результаты анализа приведены на рис.1. В области 1 единственная стационарная точка системы (1) устойчива, и автоколебания в этом случае не реализуются. При переходе из области параметров 1 в область 2 в системе происходит бифуркация Хопфа. Как показано, эта бифуркация происходит с рождением в фазовом пространстве системы устойчивого предельного цикла на который выходят с ростом времени все фазовые траектории системы, т.е. при любых начальных условиях в системе возникают автоколебания. Численно найдены временные зависимости плотностей свободных и связанных экситонов и температуры системы в автоколебательном режиме при различных параметрах. В области параметров 3 система имеет три стационарных состояния, два из которых неустойчивы. В этом случае в системе также могут возникнуть автоколебания, однако поведение системы зависит от начальных условий (от предыстории облучения кристалла). В области 4 в системе реализуется бистабильность.

Далее найдены зависимости максимальных и минимальных значений интенсивности накачки экситонов и температуры термостата в области автоколебаний от различных параметров системы:  $\tau_c/\tau_f$ ,  $\rho$ ,  $\epsilon_c$ . С увеличением  $\tau_c/\tau_f$  область автоколебаний существенно расширяется. При уменьшении отношения времен жизни область автоколебаний соответственно уменьшается и при  $\tau_c/\tau_f \approx 1$  обычно исчезает или очень мала. С увеличением  $\rho$  максимальная и минимальная накачки росли практически по линейному закону (максимальная накачка несколько быстрее) в широком диапазоне  $\rho$  ( $10^5 - 10^{10}$  эрг см<sup>-3</sup> К<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>). При больших величинах  $\rho$  ( $\rho > 10^7$  эрг см<sup>-3</sup> К<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>) область бистабильности исчезает. Максимальная же температура термостата, при которой автоколебания еще существуют, с увеличением  $\rho$  практически остается неизменной. Автоколебания реализуются при глубинах ловушек  $\approx 10-20$  см<sup>-1</sup>; при этом автоколебания лучше наблюдать при более глубоких ловушках, так как колебательный режим реализуется в этом случае при более высоких температурах термостата (при  $\epsilon_c \approx$

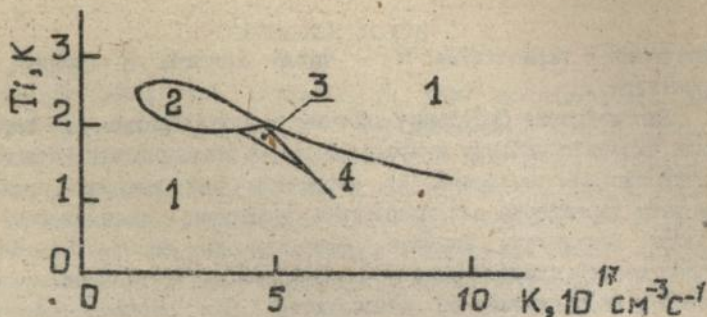


Рисунок 1 Результаты численного расчета области существования автоколебаний в зависимости от интенсивности накачки  $K$  и температуры термостата  $T_1$ . Параметры системы:  $\tau_f = 2 \times 10^{-3} \text{ с}$ ,  $\tau_c / \tau_f = 5$ ,  $\gamma_f = \gamma_c = \gamma_t = 1.25 \times 10^{-12} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_f = E_c = 22486 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha = 114 \text{ эрг/К}^4 \text{ см}^3$ ,  $\epsilon_t = 21 \text{ см}^{-1}$ ,  $\beta = 7.73 \times 10^5 \text{ эрг см}^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

$\approx 30 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_{1 \text{ макс}} \approx 3 \text{ К}$  в случае параметров системы указанных в подписи к рис.1).

Найдена зависимость частоты автоколебаний от глубины ловушки при управляющих параметрах попадающих на границу области автоколебаний. Например при глубине  $\approx 30 \text{ см}^{-1}$  частота автоколебаний составляет  $\approx 10 \tau_f$ . С уменьшением глубины частота автоколебаний заметно повышается.

Показано, что наличие бистабильности в системе приводит к гистерезису фосфоресценции кристалла при изменении интенсивности облучения (или температуры термостата). Ширина петли гистерезиса при этом не зависит от диапазона изменения накачки.

Далее показано, что предложенная автоколебательная модель удовлетворительно объясняет результаты экспериментов по наблюдаемым колебаниям и гистерезису фосфоресценции при облучении тонких образцов дейтеробензофенона с примесью бензофенона: в достаточно хорошем согласии находятся форма теоретической и экспериментальной временных зависимостей фосфоресценции; близки расчетные и наблюдаемые значения частот колебаний ( $\nu_{\text{теор.}} = 10-20 \text{ Пц}$ ,  $\nu_{\text{эксп.}} = 4-8 \text{ Пц}$ ), (точное сопоставление частот в настоящее время провести затруднительно ввиду отсутствия надежных данных о ряде параметров, в частности о параметре  $\beta$ ); рост частоты колебаний с

увеличением накачки; пороговый характер возникновения колебаний. Однако имеют заметные отличия характера наблюдаемого на эксперименте гистерезиса от ожидаемого в модели: вместо петли бистабильного, характеризующейся при каждом значении интенсивности накачки не более чем двумя устойчивыми состояниями, наблюдается гистерезис ферромагнитного типа с шириной петли тем меньшей, чем меньше диапазон изменения накачки.

На эксперименте размеры освещенной области кристалла конечны, поэтому заметное влияние на динамику временного упорядочения могут оказать процессы диффузии экситонов и теплопроводности кристалла. Влияние этих процессов изучалось на примере модели экситонной системы с активационным характером диффузии (а следовательно и аннигиляции экситонов). Предполагалось, что накачка экситонов происходит в круге радиуса  $R$  (образец кристалла представлял собой тонкую пленку). Изучение динамики такой системы проводилось с помощью уравнений:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k - \gamma(T)n^2 - \frac{n}{\tau} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} D(T) \rho \frac{\partial}{\partial \rho} n,$$

$$\alpha T^3 \frac{\partial T}{\partial t} = E \gamma(T)n^2 - \beta(T - T_1) + \kappa \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} T. \quad (2)$$

где  $D(T) = D_0 \exp(-\epsilon_a/T)$  - коэффициент диффузии;  $\gamma(T) = \gamma_0 \exp(-\epsilon_a/T)$  - вероятность аннигиляции;  $\epsilon_a$  - энергия активации;  $\kappa$  - коэффициент теплопроводности кристалла;  $\rho$  - расстояние от центра освещенной области. Смысл остальных параметров такой же как и в системе (1). Без учета пространственных производных разбиение плоскости параметров  $k$  и  $T_1$  в зависимости от типа устойчивости стационарных состояний качественно аналогично случаю системы (1).

Путем численного интегрирования системы (2) найдены профили распределения плотности экситонов и температуры вдоль радиуса освещенной области кристалла в автоколебательном режиме в различные моменты времени. При уменьшении радиуса освещенной области частота автоколебаний слегка уменьшалась (с 0.1497 до 0.1407).

При величинах радиуса освещенной области  $R \leq l_t$  ( $l_t = \sqrt{\kappa/\beta}$  - характерная длина теплопроводности) автоколебания исчезали.

Показано, что при изменении интенсивности облучения система обладает гистерезисом фосфоресценции, который обусловлен неста-

ционарностью системы, а также процессами диффузии и теплопроводности. Ширина петли гистерезиса при этом зависит от скорости изменения накачки (при одинаковом времени изменения накачки от диапазона ее изменения). Наличие такого гистерезиса видимо является причиной зависимости ширины экспериментальной петли гистерезиса от интервала изменения накачки.

Во второй главе предложена и численно исследована автоколебательная термоконцентрационная модель электронно-дырочной системы органического полупроводника с примесями. Активационно-температурная зависимость вероятности освобождения носителей в этой модели приводит к появлению автоколебаний электронно-дырочной плотности и температуры. В отличие от ранее рассмотренных автоколебательных моделей ЭДП неорганических полупроводников в предложенной модели предполагается наличие двух типов ловушек могущих захватывать либо электроны либо дырки. Присутствие двух типов ловушек улучшает условия для возникновения автоколебания так как при этом возможно получить более высокие концентрации связанного заряда, и тем самым усилить обратную положительную связь по температуре в системе.

В начале главы приведено обоснование кинетических уравнений, описывающих динамику электронно-дырочной системы в тонких образцах органических полупроводников. Эти уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{d n_e}{d t} = k - \gamma_e^n n_h n_e^- - \gamma_{et} n_e n_e^- + \frac{n_t^+}{\tau_{te}} - \gamma_{th} n_e n_t^+ + \alpha^e k n_{te}^+;$$

$$\frac{d n_h}{d t} = k - \gamma_e^n n_h n_e^- - \gamma_{ht} n_h n_h^- + \frac{n_t^+}{\tau_{th}} - \gamma_{te} n_h n_t^+ + \alpha^h k n_{th}^+;$$

$$\frac{d n_{te}^+}{d t} = \gamma_{et} n_e n_e^- - \frac{n_{te}^+}{\tau_{te}} - \gamma_{th} n_h n_{te}^+ - \alpha^e k n_{te}^+;$$

$$\frac{d n_{th}^+}{d t} = \gamma_{ht} n_h n_h^- - \frac{n_{th}^+}{\tau_{th}} - \gamma_{te} n_e n_{th}^+ - \alpha^h k n_{th}^+;$$

$$\begin{aligned}
 c_p \frac{dT}{dt} = & \xi \vartheta_{eh} K + \phi \vartheta_{eh} \gamma n_e n_h + (\vartheta_{eh} - \vartheta_{t_e}) \gamma_{ht_e} n_h n_{t_e}^+ + \\
 & + \vartheta_{t_e} \left( \gamma_{et_e} n_e n_e^- - \frac{n_{t_e}^+}{\tau_{t_e}} \right) + \xi_t \vartheta_{t_e} \alpha^{ek} n_{t_e}^+ + (\vartheta_{eh} - \vartheta_{t_h}) \gamma_{et_h} n_e n_{t_h}^+ + \\
 & + \vartheta_{t_h} \left( \gamma_{ht_h} n_h n_h^- - \frac{n_{t_h}^+}{\tau_{t_h}} \right) + \xi_t \vartheta_{t_h} \alpha^{hk} n_{t_h}^+ - \rho (T - T_1); \quad (3)
 \end{aligned}$$

где  $K$  - интенсивность генерации электронно-дырочный пар;  $n_e$ ,  $n_{t_e}^+$  - соответственно плотности свободных и захваченных электронов;  $n_h$ ,  $n_{t_h}^+$  - плотности свободных и захваченных дырок;  $T$  - температура кристалла;  $\gamma$  - вероятность рекомбинации свободных носителей;  $\gamma_{et_e}$ ,  $\gamma_{ht_e}$  - соответственно вероятности захвата электрона и дырки;  $\gamma_{et_h}$ ,  $\gamma_{ht_h}$  - соответственно вероятности рекомбинации свободного электрона с захваченной дыркой и свободной дырки с захваченным электроном;  $1/\tau_{t_e} = \gamma_{et_e} N \exp(-\vartheta_{t_e}/T)$ ,  $1/\tau_{t_h} = \gamma_{ht_h} N \exp(-\vartheta_{t_h}/T)$  - соответственно вероятности выброса захваченных электронов и дырок в зону проводимости вследствие термической активности (здесь  $N$  - число молекул в  $\text{см}^3$  кристалла);  $\alpha^{ek}$ ,  $\alpha^{hk}$  - соответственно вероятности выброса захваченного электрона и дырки в зону проводимости вследствие внешней генерации свободных носителей с интенсивностью  $K$ ;  $n_e^- = (n_e^0 - n_{t_e}^+)$ ,  $n_h^- = (n_h^0 - n_{t_h}^+)$  - соответственно концентрации вакантных ловушек для электронов и дырок;  $n_e^0$ ,  $n_h^0$  - концентрации ловушек для электронов и дырок;  $c_p$  - теплоемкость кристалла имеющая вид  $c_p = \alpha T^3$  при  $T < T_D$ , где  $T_D$  - температура Дебая рассматриваемого кристалла;  $\beta = 2U/L$ ;  $\xi_t \vartheta_{t_e}$ ,  $\xi_t \vartheta_{t_h}$  - энергия передаваемая кристаллу при освобождении соответственно электронов и дырок вследствие облучения кристалла.

Для исследования поведения системы в зависимости от параметров были найдены и проанализированы на устойчивость стационарные точки системы (3). Результаты анализа в зависимости от параме-

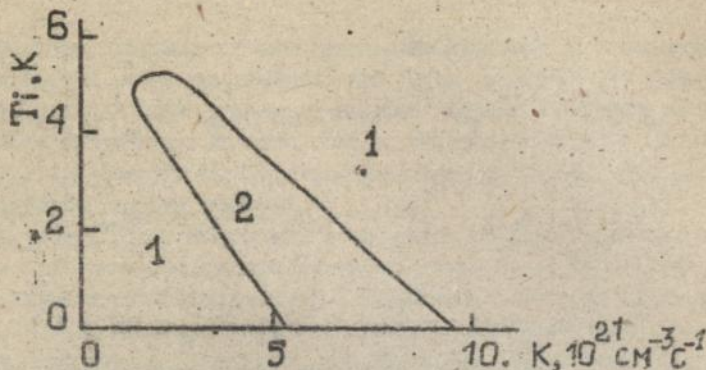


Рисунок 2 Область существования предельного цикла для системы (3). Параметры системы:  $\gamma = \gamma_{ht_e} = \gamma_{et_h} = 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $\gamma_{et_e} = 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $\gamma_{ht_h} = 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $\beta = 10^{10} \text{ ерг см}^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $\alpha = 114 \text{ ерг см}^{-3} \text{ К}^{-4}$ ,  $\vartheta_{sh} = 3.6 \text{ еВ.}$ ,  $\vartheta_{t_e} = 9.7 \times 10^{-3} \text{ еВ.}$ ,  $\vartheta_{t_h} = 1.29 \times 10^{-2} \text{ еВ.}$ ,  $\alpha_e = \alpha_h = 0.003$ ,  $n_e^0 = n_h^0 = 8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $\xi = 0.2$ ,  $\xi_t = 1.0$ .

тров  $k$  и  $t_1$  приведены на рис.2 (параметры системы характерны для антрацена). При переходе из области параметров 1, в которой система имеет устойчивый узел, в область 2 в системе происходит бифуркация Хопфа, которая, как это показано, идет с рождением устойчивого предельного цикла.

Исследованы зависимости средней ширины по накачке области автоколебаний и максимальной температуры термостата при которой автоколебания еще существуют от различных параметров системы: глубин ловушек, концентрации примесей, интенсивности теплообмена кристалла и термостата, вероятностей захвата на ловушки.

Из приведенных в диссертации зависимостей в частности видно, что автоколебания реализуются: при гелиевых температурах и ниже, и при интенсивностях генерации электронно-дырочных пар порядка  $10^{21} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; для кристаллов с мелкими ловушками  $\sim 10^{-2} - 10^{-3} \text{ эВ.}$  и с большим сечением захвата (например для антрацена необходимо создавать ловушки с сечением захвата порядка  $10^{-11} \text{ см}^2$  и выше); при минимальных относительных концентрациях примесей порядка  $10^{-4}$ .

Исследована зависимость частоты автоколебаний при значениях накачки и температуры термостата, попадающих на границу области автоколебаний, от глубин ловушек и от параметра  $\beta$ . При глубинах  $\approx 0.01-0.015$  эв. (при этих значениях автоколебания можно наблюдать при гелиевых температурах) частота автоколебаний  $\approx 100$  кГц, а при глубинах  $\approx 3 \times 10^{-3}$  эв. (при этом максимальная температура наблюдения автоколебаний порядка градуса Кельвина) частота достигает  $10$  мГц. С ростом  $\beta$  частота возрастает практически линейно. При экспериментально достижимых  $\beta \approx 10^8 - 10^9$  эрг  $\text{см}^{-3} \text{K}^{-1} \text{с}^{-1}$  (очень тонкие пленки), при гелиевых температурах, частота составляет порядка  $10-100$  кГц.

В третьей главе диссертации изучена возможность образования при стационарном и однородном оптическом облучении сверхрешеток плотности в экситонной системе молекулярного кристалла, молекулы которого в возбужденном состоянии приобретают дополнительный дипольный момент. Между экситонами в таком кристалле действует дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие. Как и в случае системы экситонов взаимодействующих посредством ван-дер-ваальсовских сил [41], наличие диполь-дипольного взаимодействия может привести к образованию периодического распределения плотности экситонов, которое представляет собой пример диссипативной структуры.

Изучалась следующая модель:

- 1) Рассмотрены кристаллы содержащие молекулы без центра инверсии. В этом случае в возбужденном состоянии меняется дипольный момент и между экситонами действует дальнедействующее диполь - дипольное взаимодействие. Отталкивание экситонов учтено тем обстоятельством, что два возбуждения не могут находиться на одном узле.
- 2) Для образования сверхрешетки необходимо создать систему с высокой концентрацией экситонов. Для снижения эффектов аннигиляции, уменьшающей концентрацию экситонов, рассмотрены кристаллы с ловушками, создаваемыми 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 системы с высокой плотностью,

изучены долгоживущие возбуждения - трилетные экситоны в кристаллах, имеющих высокий квантовый выход на трилетных экситонах.

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

В Приложении А приведено обоснование кинетических уравнений в случае рассмотренной модели. Эти уравнения имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^f(n_\alpha)}{\partial t} &= -k_f + \sum_{m_\beta} W_{n_\alpha, m_\beta}^{ff} f^f(m_\beta) - \sum_{m_\beta} W_{m_\beta, n_\alpha}^{ff} f^f(n_\alpha) + \sum_{m_\beta} (1-n_c) W_{n_\alpha, m_\beta}^{fc} \times \\ & f^c(m_\beta) - \sum_{m_\beta} (n_c - f^c(m_\beta)) W_{m_\beta, n_\alpha}^{cf} f^f(n_\alpha) - \sum_{m_\beta} \gamma_{n_\alpha, m_\beta}^{ff} f^f(n_\alpha) f^f(m_\beta) - \\ & \sum_{m_\beta} \gamma_{n_\alpha, m_\beta}^{fc} f^f(n_\alpha) f^c(m_\beta) - \frac{f^f(n_\alpha)}{\tau}, \\ \frac{\partial f^c(n_\alpha)}{\partial t} &= k_c + (n_c - f^c(n_\alpha)) \sum_{m_\beta} W_{n_\alpha, m_\beta}^{cf} f^f(m_\beta) - (1-n_c) \sum_{m_\beta} W_{m_\beta, n_\alpha}^{fc} \times \\ & f^c(n_\alpha) - \sum_{m_\beta} \gamma_{n_\alpha, m_\beta}^{fc} f^c(n_\alpha) f^f(m_\beta) - \frac{f^c(n_\alpha)}{\tau}; \end{aligned} \quad (3)$$

здесь  $f^f(n_\alpha)$ ,  $f^c(n_\alpha)$  - плотности свободных и захваченных экситонов на узле  $n_\alpha$ ;  $W_{n_\alpha, m_\beta}^{ff}$  - вероятность перехода свободного экситона с узла  $m_\beta$  на узел  $n_\alpha$ ;  $W_{n_\alpha, m_\beta}^{cf}$  - вероятность захвата экситона с узла  $m_\beta$  на узел  $n_\alpha$  примесной молекулой;  $W_{n_\alpha, m_\beta}^{fc}$  - вероятность захваченного на узле  $m_\beta$  экситона освободиться на узел  $n_\alpha$ ;  $\gamma_{n_\alpha, m_\beta}^{ff}$  - вероятность аннигиляции двух свободных экситонов находящихся на узлах  $n_\alpha$  и  $m_\beta$ ;  $\gamma_{n_\alpha, m_\beta}^{fc}$  - аналогичная величина для свободного и захваченного экситонов;  $k_f = (1-n_c)k$ ,  $k_c = n_c k$  - соответственно вероятности создания свободного и захваченного экситонов ( $k$  - вероятность создания экситона на любом узле);  $\tau$  - время жизни экситона;

Взаимодействие между экситонами приводит к изменению вероятностей перехода экситонов с узла на узел и вероятностей их захвата и освобождения ловушками ( $W_{n_\alpha, m_\beta}^{cc}$ ,  $W_{n_\alpha, m_\beta}^{fc}$ ,  $W_{m_\beta, n_\alpha}^{cf}$ ). Влияния взаимодействия учтено следующим образом. Равновесие в

фононной системе устанавливается намного быстрее, чем в экситонной. Поэтому вследствие принципа детального равновесия:

$$W_{n_{\alpha}^m, m_{\beta}^n}^{ff} / W_{m_{\beta}^n, n_{\alpha}^m}^{ff} = \text{EXP}(-(\epsilon_{n_{\alpha}} - \epsilon_{m_{\beta}}) / k_B T)$$

где  $\epsilon_{n_{\alpha}}$  - энергия взаимодействия возбужденного состояния находящегося в узле  $n_{\alpha}$  со всеми остальными возбуждениями;  $k_B$  - постоянная Больцмана. Аналогичные соотношения но с показателем в экспоненте  $-(\epsilon_t + \epsilon_{n_{\alpha}} - \epsilon_{m_{\beta}}) / k_B T$  ( $\epsilon_t$  - глубина ловушки) можно написать для связи вероятностей захвата экситона на ловушку и освобождения с ловушки ( $W_{n_{\alpha}^m, m_{\beta}^n}^{fc}$ ,  $W_{m_{\beta}^n, n_{\alpha}^m}^{cf}$ ). В диполь-дипольном приближении в модели с изотопической примесью:

$$\epsilon_{n_{\alpha}} = \frac{1}{\epsilon} \sum_m W_{n_{\alpha}^m, m_{\beta}^n}^{dd} (f^f(m_{\beta}) + f^c(m_{\beta}));$$

$$\text{где } W_{n_{\alpha}^m, m_{\beta}^n}^{dd} = \frac{\Delta p_{\alpha} \Delta p_{\beta}}{|n_{\alpha}^{-m_{\beta}}|^3} - \frac{3(\Delta p_{\alpha} (n_{\alpha}^{-m_{\beta}})) (\Delta p_{\beta} (n_{\alpha}^{-m_{\beta}}))}{|n_{\alpha}^{-m_{\beta}}|^5}$$

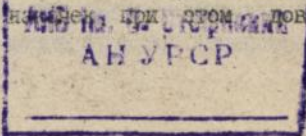
$\Delta p_{\alpha}$  - дополнительный дипольный момент молекулы с номером  $\alpha$ , возникающий при переходе в возбужденное состояние;  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость кристалла.

Стационарное и однородное решение системы (3) исследовалось на устойчивость относительно флуктуаций экситонной плотности с выделяемым волновым вектором. Конкретные численные расчеты проводились для кристалла  $\alpha$ -бензофенона. Возникающие при линеаризации правых частей системы (3) относительно малых флуктуаций экситонной плотности дипольные суммы вида:

$$\sum_n W_{n_{\alpha}^m, m_{\beta}^n}^{dd} \text{EXP}(ik(m_{\alpha}^{-n_{\beta}}));$$

вычислялись методом Эвальда.

Обнаружено, что при некоторых критических значениях интенсивности накачки и температуры кристалла в рассматриваемой системе происходит бифуркация Тьюринга. Волновой вектор образующейся структуры направлен вдоль наименьшей стороны элементарной ячейки ( $c$ ). Дипольный момент элементарных ячеек при этом оказывается нескомпенсированным и в кристалле возникает периодически меняющийся дипольный момент с периодом изменения, равным периоду сверхрешетки. Критические значения



высокой ( $\sim 10^{24} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ). Температура образования решетки  $\sim 3 \text{ К}$ .

Характеристики сверхрешеток были просчитаны для различных величин вероятностей перехода экситонов между узлами и вероятностей захвата на примеси. Обнаружено, что период сверхрешетки зависит от соотношения вероятностей прыжков между эквивалентными и неэквивалентными узлами. Если разница между вероятностями уменьшается то, период образовавшейся структуры растет. В общем случае направление вектора поляризации зависит от периода образовавшейся структуры. При любых параметрах вектор поляризации перпендикулярен волновому вектору сверхрешетки.

В приложении А дано обоснование уравнений динамики экситонной системы в рамках прыжковой модели, использованных в Гл.3 (система 3). Показано, что эти уравнения справедливы при достаточно низких плотностях экситонов и при условии, что вероятности аннигиляции экситонов намного ниже вероятности перехода экситонов между узлами кристаллической решетки.

В приложении Б приведена в явном виде система уравнений возникающих при линеаризации системы (3) относительно малых флуктуаций экситонной плотности.

В "Заключении" кратко перечислены основные результаты, полученные в работе:

- 1) Исследована модель экситонной системы молекулярного кристалла с примесями, описывающая возникновение автоколебаний плотности экситонов и температуры кристалла при однородной и стационарной внешней оптической генерации экситонов. Численно найдена область управляющих параметров (интенсивности внешнего облучения и температуры окружающей среды) при которых в кристалле реализуются автоколебания. Проанализированы зависимости области автоколебаний от различных параметров системы: глубин ловушек, времен жизни экситонов, интенсивности теплообмена кристалла с окружающей средой. Численно найдены временные зависимости плотностей экситонов и температуры кристалла при автоколебаниях в системе. Проанализирована зависимость частоты автоколебаний от глубин ловушек.
- 2) Показано, что в экситон-примесной системе реализуется бистабильность.
- 3) Проведено сравнение предсказаний предложенной модели с результатами экспериментального наблюдения автоколебаний и гистерезиса фосфоресценции при оптическом облучении тонких образцов молеку-

лярных кристаллов. Показано, что предложенная модель удовлетворительно описывает результаты эксперимента.

4) На примере модели с активационным характером диффузии экситонов проанализировано влияние процессов диффузии экситонов и теплопроводности кристалла на динамику автоколебаний при оптической генерации экситонов в области конечных размеров. Промоделирован гистерезис фосфоресценции кристалла при изменении накачки обусловленный неравновесностью системы, процессами диффузии и теплопроводности.

5) Предложена модель, описывающая возникновение автоколебаний электронно-дырочной плотности и температуры кристалла при однородном и стационарном внешнем облучении в молекулярном полупроводнике с двумя типами ловушек: для электронов и дырок. Численно найдена область значений интенсивности внешнего облучения и температуры окружающей среды при которых в кристалле реализуются автоколебания. Проанализированы зависимости области автоколебаний от различных параметров системы: ширины запрещенной зоны, глубины ловушек, интенсивности теплообмена кристалла с окружающей средой и т.д. Найдены частоты автоколебаний при различных параметрах системы.

6) Изучена возможность образования сверхрешетки плотности экситонов, обусловленной наличием дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия между экситонами, в молекулярном кристалле с молекулами без центра инверсии. Дано обоснование уравнений, описывающих эволюцию экситонной системы кристалле при внешнем облучении с учетом аннигиляции. Расчеты проведены для кристалле  $\alpha$ -бензофенона. Показано, что возникающая сверхрешетка обладает дипольным моментом. Определены пороговые значения накачки, температуры, период образовавшейся структуры а также направление вектора поляризации.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Soliney I.Yu., Izvekov S.V., Sugakov V.I. Auto-oscillations of temperature and exciton density in crystal with impurities // Phys. Letters A., 1989. V.137. N 4. P.188-190.
2. Голиней И.Ю., Извеков С.В., Сугаков В.И. Автоколебания плотности экситонов и температуры в стационарно облучаемых кристаллах с ловушками для экситонов // Тез. докл. XIV всесоюзного (пекеровского) совещания по теории п/п. Донецк, 1989. С.47.

3. Голиней И.Ю., Извеков С.В., Сугаков В.И. Автоколебания плотности экситонов и температуры в кристаллах с примесями// Тез. докл. Всесоюзного совещания по молекулярной люминесценции. Караганда, 1989 г.С.35.
4. Голиней И.Ю., Извеков С.В., Сугаков В.И. Автоколебания плотности экситонов и температуры в кристаллах с примесями// Изв. АН СССР. Серия физическая, 1990.Т.54. № 3. С.430-433.
6. Голиней И.Ю., Извеков С.В., Сугаков В.И. Термоконтрационная нестабильность и автоколебания в экситонной системе в кристалле при неоднородной накачке// Тез. докл. XV пекаровского совещания по теории п/п. Львов, 1992. С.37.
6. Извеков С.В., Сугаков В.И. Автоколебания электронно-дырочной плотности в примесных органических полупроводниках при оптической накачке// Препринт КИЯИ-92-1. Киев, 1992.
7. Извеков С.В., Сугаков В.И. Индуцированные светом диссипативные сверхрешетки плотности экситонов и вектора поляризации в молекулярных кристаллах с примесями// ФТТ, 1992. Т.34 № 1. С.103-107.
8. Izvekov S.V. and Sugakov V.I. Auto-oscillations of electron-hole density in molecular semiconductors with impurities at stationary optical pumping// Thes. of reports at the 6th International Conference on Electrical and Related Properties of Organic Solids (ERPOS-6) in Capri, May, 1992. P.96.
9. Izvekov S.V. and Sugakov V.I. Light-induced ferro-electric structures in exciton system in molecular crystals// Status Physic Solidy 9., 1992. V.173. № 2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. -Москва.: Мир, 1979. -512 с.
2. Хаген Г. Синергетика. -Москва.: Мир, 1980. -480 с.
3. Голиней И.Ю., Делюков А.А., Сугаков В.И. Автоколебания плотности экситонов и температуры в примесном молекулярном кристалле// Письма в ЖЭТФ, 1989. Т.49. № 4. С.207-210.
4. Сугаков В.И. О сверхрешетках экситонной плотности// ФТТ, 1986. Т.28. № 8. С.2441-2446.

at 25.50

1/2

3000.0088-100

464602

AB -25.792

*[Handwritten mark]*

*[Handwritten mark]*