УДК 537.226.4

ОБ ЭКСИТОННОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ СПОНТАННОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Х. В. Неркарарян

Рассматривается возможность образования в кристаллах спонтанной электрической поляризации в результате перераспределения электронной плотности. Показано, что это может быть реализовано, когда в энергетическом спектре кристалла дно экситонной зоны находится ниже энергии состояния, в котором нет возбужденных ячеек. Обсуждаются условия возникновения такой ситуации, исследуя поведение сильно связанных экситонов в квазиодномерном кристалле, который можно представить в виде параллельных друг к другу упорядоченно расположенных атомных цепей.

В настоящей работе обсуждается возможность возникновения сегнетоэлектрической фазы в диэлектриках, неустойчивых относительно образования сильно связанных (френкелевских) экситонов. Последнее может быть реализовано при весьма специфических условиях, когда в энергетическом спектре кристалла дно экситонной зоны находится ниже энергии состояния, в котором нет возбужденных ячеек. Особенность рассматриваемой ситуации заключается в том, что в ней возникновение спонтанной электрической поляризации обусловлено исключительно перераспределением электронной плотности, при этом ионы, образующие кристаллическую решетку, не принимают непосредственное участие. Ранее вопросы аналогичного характера обсуждались в [1], где, однако, механизм, приводящий к образованию сегнетоэлектрической фазы, был иным.

Мы будем рассматривать возможность возникновения экситонной неустойчивости, исследуя поведение сильно связанных экситонов в квазиодномерном кристалле, который можно представить в виде параллельных друг другу упорядоченно расположенных атомных (или молекулярных) цепей. Некоторые основные особенности такого кристалла можно определить, ограничиваясь исследованием изолированной атомной цепи. Рассмотрим вначале изолированную цепь, состоящую из N периодически расположенных одинаковых двухуровневых атомов. Гамильтониан этой системы, в котором учтено взаимодействие лишь между соседними атомами, имеет следующий вид

$$\hat{H}_\alpha = \sum_{n=1}^{N} \{EP^+_{\alpha n}P_{\alpha n} - J\,(P^+_{\alpha n}P_{\alpha n+1} + P^+_{\alpha n+1}P_{\alpha n}) - R\,(P^+_{\alpha n}P^+_{\alpha n+1} + P_{\alpha n}P_{\alpha n+1}) + \\ + TP^+_{\alpha n}P_{\alpha n}P^+_{\alpha n+1}P_{\alpha n+1}\}. \quad (1)$$

Операторы $P_{\alpha n}$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$P_{\alpha n}P^+_{\alpha n} + P^+_{\alpha n}P_{\alpha n} = 1, \quad (P_{\alpha n})^2 = (P^+_{\alpha n})^2 = 0, \quad (2)$$
$$[P_{\alpha n},\ P_{\alpha' n'}] = [P^+_{\alpha n},\ P^+_{\alpha' n'}] = [P^+_{\alpha n},\ P_{\alpha' n'}] = 0,$$

если $n \neq n'$ или $\alpha \neq \alpha'$.

В гамильтониане (1) энергия отсчитывается от состояния, где нет возбужденных атомов, $P^+_{\alpha n}$ ($P_{\alpha n}$) — оператор рождения (уничтожения) невырожденного возбужденного состояния в n-м узле α-й цепи, E — энергия, необходимая для возбуждения атома, J — матричный элемент переноса воз-

буждения от атома к атому (рассматривается случай $J > 0$) в отличие от молекулярных кристаллов, здесь из-за обменных эффектов матричные элементы R и J не равны друг другу, T определяет межэкситонное взаимодействие, что в данном случае обусловлено перекрытием волновых функций возбужденных электронных состояний соседних атомов. Роль членов, описывающих взаимодействие между неближайшими атомами цепи, а также между атомами различных цепей, будет рассматриваться в дальнейшем.

В обсуждаемом нами случае атомы расположены на таком расстоянии, что заметно перекрываются лишь волновые функции возбужденных электронных состояний соседних атомов цепи, а перекрытием волновых функций возбужденного и невозбужденного, как и двух невозбужденных состояний, можно пренебречь. Из-за указанного перекрытия энергия, необходимая для образования состояния с двумя возбужденными соседями, может значительно превосходить энергию, необходимую для создания двух изолированных возбуждений. В кристаллах такого типа имеет место сильное отталкивание между экситонами на близких расстояниях. Следовательно, экситонные состояния должны быть пространственно скоррелированы, т. е. энергия двух отдаленных возбужденных атомов не может в процессе переноса сконцентрироваться в соседних атомах. Предположение об эффективном перекрытии волновых функций возбужденных электронных состояний соседних атомов сводится к условию

$$T \gg E,\ J,\ R. \tag{3}$$

Возможность реализации условия (3) связана с тем обстоятельством, что с уменьшением межатомного расстояния резкое возрастание матричного элемента T может наступить раньше остальных.

В энергетическом спектре мы будем исследовать экситонную зону. В условиях (3) из-за нарушения баланса энергии исключается возможность резонансного переноса возбуждения в атом, сосед которого возбужден. Следовательно, в экситонной зоне отсутствуют состояния с возбужденными соседями. Введем оператор

$$\hat{F}_\alpha = \prod_n (1 - P^+_{\alpha n} P_{\alpha n} P^+_{\alpha n+1} P_{\alpha n+1}). \tag{4}$$

Нетрудно убедиться, что собственное значение этого оператора равно единице лишь в том случае, если в цепи нет возбужденных соседних атомов, в противном случае оно обращается в нуль. Пусть $|\Psi_\alpha\rangle$ — волновая функция системы пространственно-скоррелированных экситонов в изолированной цепи. В такой системе нет возбужденных соседних атомов, следовательно

$$F_\alpha |\Psi_\alpha\rangle = |\Psi_\alpha\rangle. \tag{5}$$

В этом случае члены гамильтониана (1), содержащие операторные произведения $P^+_{\alpha n} P^+_{\alpha n+1}$ и $P_{\alpha n} P_{\alpha n+1}$, можно опустить, поскольку они описывают процессы с участием возбужденных соседних атомов. Тогда гамильтониан, определяющий состояние системы скоррелированных экситонов, можно представить в следующем виде

$$\hat{H}^{(ex)}_\alpha = \sum_{n=1}^{N} \{E P^+_{\alpha n} P_{\alpha n} - J (P^+_{\alpha n} P_{\alpha n+1} + P^+_{\alpha n+1} P_{\alpha n})\}. \tag{6}$$

Разумеется, что физическим смыслом обладают лишь те собственные функции оператора $\hat{H}^{(ex)}_\alpha$, которые удовлетворяют дополнительному условию (5).

Гамильтониан (6) полностью идентичен гамильтониану, полученному в приближении Гайтлера—Лондона [2]. Однако в отличие от приближения Гайтлера—Лондона ($E \gg J$) здесь матричные элементы E и J могут от-

носиться друг к другу произвольным образом. В частности, гамильтониан (6) применим даже в случае

$$2J > E. \tag{7}$$

Тогда в энергетическом спектре дно экситонной зоны находится ниже состояния, в котором нет возбужденных атомов. Следовательно, при выполнении условия (7), состояние, в котором нет возбужденных атомов, не является устойчивым. В этом случае состояния с определенным числом экситонов энергетически более выгодны. Заметим, что реализация такой ситуации возможна лишь при выполнении условия (3).

Полученный результат можно интерпретировать следующим образом. В рассматриваемом нами случае ван-дер-ваальсовская сила взаимодействия между невозбужденными соседними атомами цепи очень мала. Как известно [3], величина ван-дер-ваальсовского потенциала обратно пропорциональна энергии, которая необходима для возбуждения взаимодействующих атомов. В условиях применимости (3) эта энергия чрезвычайно велика, что приводит к значительному ослаблению взаимодействия между невозбужденными атомами. Ситуация существенно меняется в случае, когда один из взаимодействующих атомов возбужден. Тогда из-за резонансного переноса энергии возбуждения атомы достаточно сильно притягиваются друг к другу.

Таким образом, если все атомы цепи находятся в основном состоянии, то между ними практически нет никакого взаимодействия. Если же часть атомов цепи находится в возбужденном состоянии, то из-за резонансного переноса энергии возбуждения атомы притягиваются друг к другу. Последнее обстоятельство приводит к снижению энергии системы. Это снижение энергии может скомпенсировать те энергетические затраты, которые необходимы для возбуждения части атомов цепи (условие (7)). Тогда состояние с определенным числом экситонов будет энергетически более выгодным.

С увеличением концентрации экситонов становится существенной роль корреляционного эффекта, возникновение которого связано с условием (5). Дело в том, что область, занимаемая каждым экситоном, ограничивается соседними экситонами. При больших концентрациях, экситоны сжимаются в малых областях пространства, а это приводит к возрастанию энергии. Следовательно, существует некая оптимальная концентрация экситонов, при которой энергия системы минимальна. В точке минимума энергетические затраты, необходимые для изменения концентрации экситонов, незначительны (в этой точке производная энергии системы по числу экситонов равна нулю). Тогда сколь угодно слабое электростатическое поле может поляризовать систему, резонансно связывая состояния с различным числом экситонов, т. е. состояния, между которыми разрешен дипольный переход.

Для исследования поляризационных особенностей рассмотрим поведение системы в однородном электростатическом поле. Полный гамильтониан системы имеет следующий вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{V} - \hat{U}, \tag{8}$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\alpha} \hat{H}_{\alpha}^{(\mathrm{ex})}, \tag{9}$$

$$\hat{V} = \sum_{\alpha, n} \mathbf{d}_{01} \mathcal{E} (P_{\alpha n}^{+} + P_{\alpha n}), \tag{10}$$

$$\hat{U} = \sum_{\alpha, \alpha', n, n'}' M_{\alpha\alpha', nn'} (P_{\alpha n}^{+} + P_{\alpha n}) (P_{\alpha' n'}^{+} + P_{\alpha' n'}). \tag{11}$$

Здесь $\hat{V}$ — оператор взаимодействия системы с однородным электростатическим полем, $\mathbf{d}_{01}$ — матричный элемент дипольного перехода из основного в возбужденное состояние атома, $\mathcal{E}$ — напряженность внешнего электростатического поля (полагаем, что векторы $\mathbf{d}_{01}$ и $\mathcal{E}$ направлены по

осям цепей). Оператор U описывает взаимодействие между неближайшими атомами цепи, а также между атомами различных цепей (штрих у знака суммы означает, что если $\alpha=\alpha'$, то $n'\neq n$, $n\pm 1$). Матричные элементы $M_{\alpha\alpha',nn'}$ определяют энергию диполь-дипольного взаимодействия, причем условие квазиоднородности кристалла выполняется, если

$$\sum_{\alpha',n'}{}' M_{\alpha\alpha',nn'} \ll E. \tag{12}$$

В рамках приближения молекулярного поля (11) можно заменить выражением

$$\sum_{\alpha,n} \gamma \mathbf{d}_{01}\mathbf{p}\,(P^+_{\alpha n}+P_{\alpha n}) = \sum_{\alpha,\alpha',n,n'}{}' M_{\alpha\alpha',nn'} \langle (P^+_{\alpha' n'}+P_{\alpha' n'})\rangle (P^+_{\alpha n}+P_{\alpha n}), \tag{13}$$

где γ — константа, зависящая от формы и структуры кристалла; $\mathbf{p}$ — индуцированный полем дипольный момент отдельного атома.

Тогда гамильтониан системы можно представить в следующем виде

$$\hat{H}=\sum_{\alpha}\left\{\hat{H}^{(\mathrm{ex})}_{\alpha}-\sum_{n}\lambda\,(P^+_{\alpha n}+P_{\alpha n})\right\}, \qquad \lambda=\mathbf{d}_{01}(\mathscr{E}+\gamma\mathbf{p}). \tag{14}$$

Таким образом, мы фактически рассматриваем задачу изолированной цепи, где вместо напряженности внешнего электростатического поля выступает действующее на каждый атом системы локальное поле: $\mathscr{E}_{\mathrm{loc}}=\mathscr{E}+\gamma\mathbf{p}$.

Волновую функцию основного состояния системы ищем вариационным методом, представляя ее в виде

$$\left.\begin{aligned} &|\Psi\rangle=\prod_{\alpha}|\Psi_{\alpha}\rangle,\\ &|\Psi_{\alpha}\rangle=\prod_{n} y\,(1+xP^+_{\alpha n}\hat{G}_{\alpha n})\,|O_{\alpha}\rangle, \quad \hat{G}_{\alpha n}=P_{\alpha n-1}P^+_{\alpha n-1}P_{\alpha n+1}P^+_{\alpha n+1}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

где x и y — вариационные параметры, $|O_{\alpha}\rangle$ — то состояние цепи, в котором нет возбужденных атомов. Оператор $\hat{G}_{\alpha n}$ исключает возможность существования в цепи возбужденных соседних атомов. Действительно, исходя из соотношений (2) нетрудно убедиться, что собственное значение оператора $\hat{G}_{\alpha n}$ равно единице лишь в том случае, если атомы $n-1$ и $n+1$ α-й цепи не возбуждены, в остальных случаях его собственное значение обращается в нуль. Следовательно, в (15) n-й атом может находиться в возбужденном состоянии только тогда, когда атомы $n-1$ и $n+1$ не возбуждены. Таким образом, волновая функция $|\Psi_{\alpha}\rangle$ выбрана в таком виде, что условие (5) автоматически выполняется. Кроме того, при выборе волновой функции (15) было учтено то обстоятельство, что в данной задаче речь идет о периодически расположенных одинаковых атомах, роль каждого из которых ничем не выделена.

Необходимо минимизировать функцию

$$W=\left\langle \Psi_{\alpha}\left| H^{(\mathrm{ex})}_{\alpha}-\sum_{n}\lambda\,(P^+_{\alpha n}+P_{\alpha n})\right|\Psi_{\alpha}\right\rangle \tag{16}$$

при дополнительном условии $\langle\Psi_{\alpha}|\Psi_{\alpha}\rangle=1$. Для этого заметим, что функции типа $\langle\Psi_{\alpha}|\hat{A}_{\alpha}|\Psi_{\alpha}\rangle$, где $\hat{A}_{\alpha}$ — произвольный оператор, можно представить с помощью диагональных определителей [4].

Поскольку процедура определения значений вариационных параметров x и y для подобных случаев достаточно подробно изложена в [4], то здесь мы не будем на ней останавливаться и приведем лишь окончательные результаты. Оказывается, что значения вариационных параметров можно определить из следующей системы уравнений

$$\lambda = \frac{x\left\{(E-2J)\left[\frac{1}{4}(1+3x^2)+\frac{1}{2}(1+x^2)\sqrt{\frac{1}{4}+x^2}+2Jx^2\left(\frac{1}{4}+\frac{3}{2}\sqrt{\frac{1}{4}+x^2}\right)\right]\right\}}{\frac{1}{4}+\left(\frac{1}{2}-x^2\right)\sqrt{\frac{1}{4}+x^2}-2x^4}, \quad (17)$$

$$y = \left[\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{1}{4}+x^2}\right]^{-1/2}. \quad (18)$$

Из вида волновой функции (15) следует, что если значение параметра x не равно нулю, то каждый атом системы обладает дипольным моментом. Это связано с тем обстоятельством, что в (15) состояние каждого атома представлено в виде суперпозиции двух состояний, между которыми разрешен дипольный переход. В рассматриваемом случае перераспределение электронной плотности происходит из-за интерференционного эффекта, при этом как основное, так и возбужденное состояния сами по

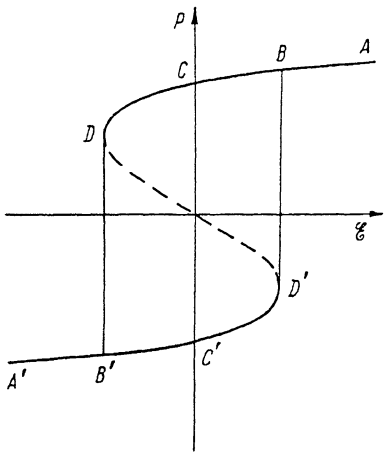

Рис. 1. Качественный характер зависимости поляризованности отдельного атома системы от напряженности внешнего электрического поля.

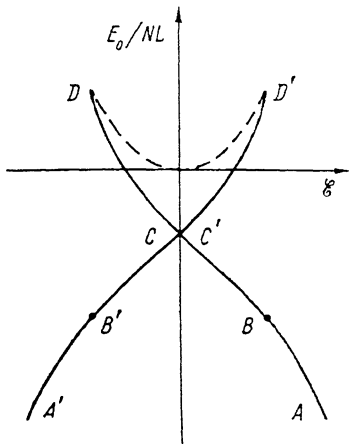

Рис. 2. Качественный характер зависимости энергии основного состояния системы от напряженности внешнего электрического поля.

себе не обладают дипольным моментом. Значение дипольного момента $\mathbf{p}$ каждого атома определяется следующим выражением

$$\mathbf{p} = \mathbf{d}_{01}\langle\Psi_\alpha|P^+_{\alpha n}+P_{\alpha n}|\Psi_\alpha\rangle = \frac{\mathbf{d}_{01}X}{\sqrt{\frac{1}{4}+x^2}\left(\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{1}{4}+x^2}\right)}. \quad (19)$$

Формулы (17) и (19) определяют параметрическую связь между напряженностью внешнего электростатического поля и дипольным моментом (поляризованностью) отдельного атома системы. Схематически зависимость $\mathbf{p}$ от $\mathscr{E}$ в области $2J > E > J$ представлена на рис. 1. Наиболее существенной особенностью исследуемой системы является то, что она может быть поляризована даже в отсутствие внешнего электростатического поля (точки C и C'). Кроме того, в точках D и D' происходит скачкообразное изменение поляризованности.

Для анализа возникшей ситуации целесообразно определить также значение энергии основного состояния системы

$$E_0 = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \frac{-x^2NL}{2\sqrt{\frac{1}{4}+x^2}\left(\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{1}{4}+x^2}\right)} \times$$

$$\times\left[(2J-E)+\frac{2\lambda}{x}+2J\,\frac{\frac{1}{2}-\sqrt{\frac{1}{4}+x^2}}{\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{1}{4}+x^2}}\right], \quad (20)$$

где L — число цепей в кристалле. Схематическая зависимость E_0/NL от $\mathcal{E}$, определяемая по формулам (17), (19) и (20), представлена на рис. 2. Нетрудно убедиться, что ветви ABC и $A'B'C'$ описывают абсолютно устойчивые состояния системы, на ветвях CD и $C'D'$ состояния метастабильны. Что же касается ветви DD', то она соответствует области неустойчивых состояний, поскольку на этой ветви энергия системы максимальна.

Кривые на рис. 1 и 2 имеют очевидное сходство с кривыми, определяющими зависимость поляризации и свободной энергии системы от напряженности внешнего поля в рамках феноменологической теории Ландау—Гинзбурга—Девоншира [5].

Автор благодарен Е. Л. Ивченко, Б. И. Шкловскому и А. Л. Эфросу за обсуждение результатов работы.

Литература

[1] *Елесин В. Ф., Копаев Ю. В.* Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, № 2, с. 78—81.
[2] *Агранович В. М.* Теория экситонов. М.: Наука, 1968. 296 с.
[3] *Бараш Ю. С., Гинзбург В. Л.* УФН, 1984, т. 143, № 3, с. 345—380.
[4] *Неркарарян Х. В.* ЖЭТФ, 1985, т. 89, № 5 (11), с. 1558—1562.
[5] *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Наука, 1981. 736 с.

НИИ физики конденсированных сред ЕГУ
Ереван

Поступило в Редакцию
26 июня 1986 г.