

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 28. KOIDE
FÜSIKA * MATEMAATIKA. 1979, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 28
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1979, № 3

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1979.3.13>

Н. КРИСТОФЕЛЬ, А. ГУЛБИС

УДК 537.226 : 535.21

ВОЗМОЖНОСТЬ СОБСТВЕННОГО АНОМАЛЬНОГО ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ВИБРОННОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ *

*N. KRISTOFFEL, A. GULBIS. ANOMAALSE LISANDITEST SÖLTUMATU FOTOVOLTAEFEKTI
VOIMALIKKUS VIBROONSENJETTELEKTRIKUS*

*N. KRISTOFFEL, A. GULBIS. THE POSSIBILITY OF THE BULK PHOTOVOLTAIC EFFECT IN A
VIBRONIC FERROELECTRIC*

(Представлена В. Хижняковым)

В последнее время пристальное внимание к себе привлек аномальный фотовольтаический эффект (АФЭ) в сегнетоэлектриках [1]. Он заключается в протекании стационарного тока в цепи короткозамкнутого сегнетоэлектрика при его освещении. Если электроды разомкнуты, возникает аномально большое фотонапряжение. Ясно, что необходимым условием эффекта является отсутствие центра инверсии у кристалла (сегнетофаза). В очень многих случаях он прямо или косвенно связан с наличием в кристалле примесей. Однако несомненно [1], что АФЭ может быть собственным — при частоте возбуждающего света в области межзонных переходов. В механизмах АФЭ еще нет должной ясности. Даже для собственного АФЭ в качестве основного механизма рассматривалась асимметрия рассеяния носителей на примесях [2]. К истинно собственному АФЭ может привести асимметричное рассеяние на фононах [3], а также механизм, рассмотренный в [4].

В объяснении с микроскопических позиций различных свойств сегнетоэлектриков и вскрытии механизма самого явления за последние годы наиболее эффективной показала себя вибронная теория (см., напр., [5, 6]). Центральную роль в ней играет межзонное электрон-фононное взаимодействие, приводящее, в частности, к существенной перенормировке энергий активных электронных зон (вырожденных). В связи с последним вибронный сегнетоэлектрик** обладает естественным микроскопическим механизмом истинно собственного АФЭ. Констатация этого обстоятельства является предметом настоящего краткого сообщения.

* Доложено на семинаре по теории твердого тела ИФ АН ЭССР 26 февраля 1979 г.

** Или система с аналогичным изменением электронных зон под действием низкосимметричного искажения решетки.

Для стационарного фотовольтаического тока в направлении α на закороченном кристалле можно использовать формулу

$$j_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{CI_0}{N\omega^2} \sum_{\xi=\pm\hbar\omega} \sum_{l,m,n} (f_n - f_l) \frac{\langle n | p_\beta | l \rangle}{E_n - E_l + \xi - i\eta} \times \quad (1)$$

$$\times \left[\frac{\langle l | p_\beta | m \rangle \langle m | p_\alpha | n \rangle}{E_n - E_m - 2i\eta} - \frac{\langle l | p_\alpha | m \rangle \langle m | p_\beta | n \rangle}{E_m - E_l - 2i\eta} \right] e^{2\eta t},$$

основанную на вычислении тензора проводимости во втором порядке по взаимодействию со светом. В (1) ω — частота возбуждающего света интенсивности I_0 с линейной поляризацией β ; f — фермиевские числа заполнения активных электронных состояний; p — оператор импульса электрона; N — число элементарных ячеек; C — постоянная. Величина η представляет собой параметр адиабатического включения взаимодействия, определяемое которым время должно быть больше времен релаксации электронов, предполагаемых одинаковыми для всех активных состояний.

Рассмотрим простейшую модель широкощельного вибронного сегнетоэлектрика с прямой щелью между зонами симметрии A_{1g} и F_{1u} кубической фазы в центре зоны Бриллюэна. В результате размягчения активных предельных оптических колебаний F_{1u} в связи с возникновением спонтанного искажения решетки y_0 по оси z в монокристаллическом образце симметрия понижается до C_{4v} и энергии перенормированных электронных зон равны [7]:

$$E(A_1) = \Delta_{\vec{k}} - A_{\vec{k}}, \quad (2)$$

$$E(E) = \Delta_{\vec{k}},$$

$$E(A'_1) = A_{\vec{k}} = \frac{\Delta_{\vec{k}}}{2} + \frac{1}{2} (\Delta_{\vec{k}}^2 + 4V^2 y_0^2)^{1/2}.$$

Здесь V — матричный элемент межзонного вибронного взаимодействия, а $\Delta_{\vec{k}}$ — затравочная щель. Температурная зависимость y_0 и другие характеристики модели приведены в [5,7]. В задаче имеются следующие ненулевые матричные элементы переходов:

$$a(\vec{k}) = \langle A_1 \vec{k}' | p_{\parallel} | A'_1 \vec{k} \rangle,$$

$$b(\vec{k}) = \langle A_1 \vec{k}' | p_{\perp} | E \vec{k} \rangle, \quad (3)$$

$$c(\vec{k}) = \langle A'_1 \vec{k}' | p_{\perp} | E \vec{k} \rangle.$$

Для АФЭ решающее значение имеет то обстоятельство, что $c(\vec{k}) \neq 0$ между расщепленными компонентами зоны проводимости. Полагая для широкощельной системы $f(A_1) \approx 1$, $f(A'_1, E) \approx 0$, подставляя (2) и (3) в (1), в пределе $\eta \rightarrow 0$ *** получаем $(2A_{\vec{k}} - \Delta_{\vec{k}}) \neq 0$

*** Этот предельный переход неявно предполагает наличие достаточно быстрых процессов релаксации, обусловленные которыми уширение электронных состояний может быть, однако, пренебрежимо мало в сравнении с их энергиями.

$$j_{\parallel, \perp}(\omega) = \frac{2\pi c I_0}{N\omega^2} \sum_{\vec{k}} \frac{\text{Im}[c^*(\vec{k}) a^*(\vec{k}) b(\vec{k})]}{2A_{\vec{k}} - \Delta_{\vec{k}}} \delta(\hbar\omega - A_{\vec{k}}), \quad (4)$$

$$j_{\perp, \beta} = 0.$$

Ненулевая четная часть суммы по \vec{k} в (4) дает отличный от нуля фотовольтаический ток в направлении спонтанной поляризации. В перпендикулярном ей направлению ток равен нулю. То обстоятельство, что $j \neq 0$ только для перпендикулярной поляризации света, связано сугубо с простейшим выбором модели электронных зон. В случае сложной (вырожденной) валентной зоны для $\beta = \parallel$ возникают дополнительные каналы переходов и $j_{\parallel, \parallel} \neq 0$. Собственный АФЭ является квантовомеханическим нелинейным интерференционным явлением, имеющим место благодаря одновременному действию нескольких каналов переходов с участием виртуальных состояний.

В условиях, когда $\text{Re}[c^*(\vec{k}) a^*(\vec{k}) b(\vec{k})] \neq 0$, возникает дополнительный вклад (P — символ главного значения)

$$j'_{\parallel, \perp}(\omega) = \frac{2c I_0}{N\omega^2} \sum_{\vec{k}} \frac{\text{Re}[c^*(\vec{k}) a^*(\vec{k}) b(\vec{k})]}{2A_{\vec{k}} - \Delta_{\vec{k}}} \left[\frac{P}{\hbar\omega + A_{\vec{k}}} - \frac{P}{\hbar\omega - A_{\vec{k}}} \right] \quad (5)$$

в фотовольтаический ток, спектрально не ограниченный областью процессов межзонного поглощения (ср. с [8]). Его можно было бы назвать рефрактивным, а ток (4) — абсорбционным.

Экспериментальные данные по АФЭ обычно представляются в виде $j_{\parallel, \beta}(\omega) = I_0 K_{\beta}(\omega) \kappa_{\beta}(\omega)$, где $\kappa_{\beta}(\omega)$ — коэффициент поглощения кристалла, а $K(\omega)$ — т. н. константа Гласса [1].

Из (4) видно, что такое представление имеет определенный смысл.

При единичной силе осциллятора перехода, связанного с $c(\vec{k})$, оценка порядка K для широкощельного вибронного сегнетоэлектрика на основании (4) дает $10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot \text{ВТ}^{-1}$ в согласии с экспериментом [1]. Существенная температурная зависимость (4) определяется $y_0(T)$. В парафазе АФЭ исчезает, поскольку $c = 0$, при этом $a = b$, $A_{\vec{k}} = \Delta_{\vec{k}} = \hbar\omega$.

Например, в предположении простых квадратичных \hbar законов дисперсии актуальных электронных зон и при аппроксимации $|\langle \Psi_c | p | \Psi_v \rangle|^2 = Fm[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k})]$ матричного элемента межзонного перехода в парафазе с учетом того, что в данной модели

$$\kappa_{\perp}(\omega) = \frac{Fe^2 \hbar}{mc n \gamma^{3/2}} \frac{\hbar^2 \omega^2 - V^2 y_0^2}{(\hbar\omega)^{5/2}} [\hbar\omega (\hbar\omega - \xi) - V^2 y_0^2]^{1/2}, \quad (6)$$

на основании (4) получается

$$K_{\perp}(\omega) = |e| n \frac{\hbar}{4} \left(\frac{F}{m} \right)^{1/2} V y_0 \frac{(h^2 \omega^2 - V^2 y_0^2)^{1/2}}{(\hbar\omega)^{3/2} (\hbar^2 \omega^2 + V^2 y_0^2)}. \quad (7)$$

Здесь $\gamma = (\hbar^2/2)(m_e^{-1} + m_n^{-1})$, n — показатель преломления кристалла, $\xi = \Delta - Bk_B T$, Δ — затравочная щель в точке Г, а B определяется внутрizonными процессами рассеяния. Частотная зависимость $j_{\parallel, \perp}(\omega)$, рассчитанная по (6) и (7) с параметрами вибронной теории для BaTiO_3 , представляет собой нарастание до максимума, начинающееся

от сдвинутого в коротковолновую сторону в сегнетофазе порога межзонного поглощения. Дальнейший спад $j(\omega)$ идет более медленно, чем экспериментально [1]. Это связано, видимо, с грубостью модели для больших значений \vec{k} и неучетом дисперсии константы вибронного взаимодействия V .

Рефрактивный эффект, предсказываемый формулой (5), пока, видимо, не пытались обнаружить. Он мог бы иметь место для кристалла, помещенного во внешнее постоянное магнитное поле ($\text{Re}[c^*(\vec{k})a^*(\vec{k}) \times \times b(\vec{k})] \neq 0$). Аналогично тому, как $j_{\parallel,\perp} \sim \kappa_{\perp}$, можно $j'_{\parallel,\perp}$ представить в виде $I_0 K'_{\perp} (n_{\perp}^2 - 1)$. Оценки показывают, что в полях порядка 10^4 Гс, $K' \sim 10^{-9}$ А·Вт⁻¹, т. е. в таких условиях j' по величине должно быть сравнимо с j при $\kappa_{\perp} \sim 1$ см⁻¹.

В связи с вопросом о возможности рефрактивного АФЭ возникают сложности с наглядными интерпретациями его природы и выполнимости закона сохранения энергии — законченный сегнетоэлектрик, помещенный в магнитное поле, облучается светом в области прозрачности и при этом идет ток, выделяющий джоулево тепло (ср. с [8]). Мы считаем, что энергия будет при этом черпаться, как обычно, из внешнего поля, так как наличие j' должно вызывать (добавочное) поглощение в области номинальной прозрачности кристалла, определяемое коэффициентом $\Delta\kappa' = 2E_0 K'_{\perp}(\omega) [n_{\perp}^2(\omega) - 1] n_{\perp}^{-1}(\omega)$, где E_0 — амплитуда электрического поля падающей волны.

Можно указать на сходные в какой-то мере явления в нелинейной оптике****. Для абсорбционного тока это т. н. оптическое детектирование (возникновение постоянной поляризации под действием лазерного облучения) [9], а для рефрактивного тока — обратный эффект Фарадея (возникновение намагниченности в непоглощающем кристалле при облучении циркулярно поляризованным светом) [10].

Таким образом, собственный АФЭ должен быть естественным свойством вибронного сегнетоэлектрика. Значительный интерес представляют дальнейшее обсуждение возможности и попытки обнаружения рефрактивного АФЭ в области номинальной прозрачности кристалла.

**** Авторы благодарны С. А. Ахманову за соответствующее обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридкин В. М., Попов Б. Н., Успехи физ. наук, **126**, вып. 4, 657—671 (1978).
2. Белиничер В. И., Малиновский В. К., Стурман Б. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **73**, вып. 2, 692—699 (1977).
3. Белиничер В. И., Стурман Б. И., Физ. твердого тела, **20**, вып. 3, 821—829 (1978).
4. Ивченко Е. Л., Пикус Г. Е., Письма в ЖЭТФ, **27**, вып. 11, 640—643 (1978).
5. Kristoffel, N., Kinsin, P., Ferroelectrics, **6**, 3—12 (1973).
6. Kinsin, P., Phys. status solidi (b), **86**, № 1, 57—66 (1978).
7. Консин П., Кристофель Н., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **18**, № 4, 438—444 (1969).
8. Соколов Ф. Ф., Энтин М. В., Препринт 33—78, ИФП АН СССР, Новосибирск, 1978.
9. Бломберген Н., Нелинейная оптика, М., «Мир», 1966.
10. Pershan, P. S., Van der Ziel, J. P., Malmström, C. D., Phys. Rev., **143**, № 2, 143—583 (1966).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Институт физики
Академии наук Латвийской ССР

Поступила в редакцию
21/V 1979