

Баллистический и сдвиговый токи в теории фотогальванического эффекта

Б.И. Стурман

Фотогальванический эффект (ФГЭ) в средах без центра симметрии — генерация токов в отсутствие полей и градиентов — широко исследовался в конце XX в. Результаты суммированы в обзорах и книгах. Недавнее новое повышение интереса к ФГЭ привело к появлению потока ошибочных теоретических и экспериментальных публикаций, в центре которых находится понятие сдвигового тока. Многочисленные работы в высокорейтинговых журналах игнорируют основы физической кинетики и предыдущие исследования ФГЭ. В частности, упущены доминирующие (или существенные) вклады в ток, обусловленные асимметрией распределения по скоростям электронов и дырок. В используемом базисном соотношении для сдвигового тока пренебрегается процессами релаксации и рекомбинации фотовозбуждённых электронов и дырок, что приводит к ненулевым токам в термическом равновесии. Цель этой заметки — указать и кратко аргументировать основные положения теории ФГЭ, объяснить сделанные ошибки, дать ссылки на детали и способствовать прогрессу в исследованиях эффекта.

Ключевые слова: среды без центра симметрии, фотогальванический эффект, поляризационные свойства, баллистические токи, сдвиговые токи, кинетические процессы, асимметрия фотовозбуждения

PACS numbers: 03.65. – w, 72.10.Bg, 72.10. – d, 72.40. + w, 73.50.Gr

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.06.038578>

Содержание

1. Введение (441).
 2. Баллистический и сдвиговый токи (442).
 3. Альтернативная теория фотогальванического эффекта (443).
 4. Приложения к кристаллам GaAs (443).
 5. Влияние магнитного поля (444).
 6. Заключение (444).
- Список литературы (445).

1. Введение

Фотогальванический эффект (ФГЭ), т.е. пространственно однородная генерация электрических токов светом в нецентросимметричных материалах, интенсивно исследовался в 1970–1980-х годах. Было опубликовано несколько сотен экспериментальных и теоретических работ и рассмотрено несколько десятков материалов с пиро- и пьезоэлектрической симметрией. Итоги исследований, представленные в книгах [1, 2], охватывают основные аспекты ФГЭ: общее определение эффекта, его механизмы для оптических переходов различных типов, приложения к конкретным материалам, влияние магнитного поля, сравнение результатов теории и эксперимента, а также возникавшие заблуждения. Дальнейшие приложения к полупроводниковым структурам суммированы в книге [3].

Недавнее новое повышение интереса к ФГЭ связано с несколькими факторами: это и появление новых оптических материалов, и значительно возросшие вычислительные возможности, и перспективы использования эффекта в солнечных батареях. К сожалению, прогрессу исследований ФГЭ препятствуют серьёзные упущения в основах теории ФГЭ и интерпретации экспериментальных данных. Эти упущения, тесно связанные с понятием и свойствами сдвигового тока, присущи многочисленным недавним публикациям [4–13], в частности обзору [10]. Наша цель — объяснить, что и почему некорректно в этих последних исследованиях, как исправить упущения и тем самым способствовать прогрессу дальнейших исследований ФГЭ.

ФГЭ определяется тензорным выражением для плотности постоянного электрического тока $\mathbf{j}$:

$$\mathbf{j}_i = (\beta_{im}^L e_n e_m^* + \beta_{in}^C \kappa_n) I. \quad (1)$$

Здесь I — интенсивность света, $\mathbf{e}$ — единичный вектор его поляризации, $\kappa = i(\mathbf{e} \times \mathbf{e}^*)$, $\beta_{im}^L = \beta_{im}^L$ и β_{in}^C — два фотогальванических тензора, обладающих симметрией пьезотензора и тензора гирации. Это определение основано лишь на свойствах пространственной симметрии. Первый вклад в $\mathbf{j}$, отличный от нуля для линейной поляризации света ($\mathbf{e} = \mathbf{e}^*$), отвечает "линейному" ФГЭ. Второй вклад, обращаясь в нуль при линейной поляризации, является максимальным для циркулярной поляризации ($|\kappa| = 1$) и отвечает "циркулярному" ФГЭ. С использованием (1) многочисленные экспериментальные данные по зависимости $\mathbf{j}(I, \mathbf{e})$ были идентифицированы как проявление ФГЭ. Ненулевые компоненты тензоров $\hat{\beta}^L$ и $\hat{\beta}^C$ измерены в нескольких десятках материалов, в том числе в сегнетоэлектриках BaTiO_3 и LiNbO_3 и кубических пьезоэлектриках GaAs и GaP.

Б.И. Стурман. Институт автоматики и электрометрии СО РАН, просп. Академика Коптюга 1, 630090 Новосибирск, Российская Федерация
E-mail: sturman@iae.nsk.su

Статья поступила 9 мая 2019 г., после доработки 10 июня 2019 г.

Микроскопическая теория включает в себя общие соотношения, упрощённые модели и приложения к конкретным материалам. Большинство результатов получено в рамках парадигмы почти свободных зонных носителей заряда, подразумевающей, что величина волнового вектора электрона или дырки k превышает обратную длину свободного пробега ℓ . Асимметрия кристаллической решётки предполагается малой. Это означает, что параметр асимметрии ξ_0 , определённый как отношение характерного смещения ионов относительно центральных позиций к размеру элементарной ячейки a , также мал, $\xi_0 \ll 1$.

2. Баллистический и сдвиговый токи

Краеугольным камнем микроскопической теории ФГЭ является наличие двух физически различных вкладов в полный ток $\mathbf{j}$: баллистического и сдвигового, $\mathbf{j} = \mathbf{j}_b + \mathbf{j}_{sh}$. Баллистический ток определяется соотношением

$$\mathbf{j}_b = -e \sum_{s, \mathbf{k}} f_{s, \mathbf{k}} \mathbf{v}_{s, \mathbf{k}}, \quad (2)$$

где e — элементарный заряд, $\mathbf{v}_{s, \mathbf{k}} = \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{s, \mathbf{k}} / \hbar$ — скорость электрона, $f_{s, \mathbf{k}}$ — функция распределения по $\mathbf{k}$ в зоне s . Это классический вклад, обусловленный асимметрией распределения по скоростям электронов и дырок, $f_{s, \mathbf{k}} \neq f_{s, -\mathbf{k}}$. В отличие от $\mathbf{j}_b$, вклад $\mathbf{j}_{sh}$ обусловлен сдвигами электронов при свето-индуцированных переходах [1–3, 14]. Он выражается через недиагональные по s элементы электронной матрицы плотности.

В средах без центра симметрии любой электронный процесс, включая фотовозбуждение, рекомбинацию, упругое и неупругое рассеяние, асимметричен. Соответственно, кинетические уравнения для $f_{s, \mathbf{k}}$ не инвариантны к пространственной инверсии. В отсутствие термического равновесия каждый из указанных процессов вносит вклад в $\mathbf{j}_b$. Однако в термическом равновесии, когда выполняется условие детального баланса между переходами $s, \mathbf{k} \leftrightarrow s', \mathbf{k}'$, кинетические уравнения дают $\mathbf{k}$ -симметричные ферми-распределения для электронов и дырок и $\mathbf{j}_b = 0$. Принципы вычисления $\mathbf{j}_b$ известны для переходов основных типов: примесь–зона, зона–зона, внутризонные переходы [1, 2, 15–18]. Эти переходы иллюстрируются простыми моделями. Наличие баллистического вклада $\mathbf{j}_b$ неоспоримо как для линейного, так и для циркулярного ФГЭ.

Трудности расчётов $\mathbf{j}_b$ для переходов примесь–зона и зона–зона могут быть связаны с недостатком сведений не только о зонной структуре, но и о кинетических характеристиках: временах релаксации импульса и энергии, временах рекомбинации. Определение этих характеристик требует вовлечения в рассмотрение многочисленных электронных и фононных зон и различных каналов рассеяния на заряженных и нейтральных дефектах. Такая ситуация не специфична для ФГЭ — она присуща и другим свето-индуцированным транспортным явлениям, таким, например, как эффект увлечения. Тем не менее в некоторых случаях ток $\mathbf{j}_b$ может быть вычислен и сопоставлен с экспериментальными данными (см. ниже).

Если отвлечься от деталей, то величина $\mathbf{j}_b$ для переходов примесь–зона и зона–зона может быть оценена как

$$j_b = e g \xi_{ex} \ell_0, \quad (3)$$

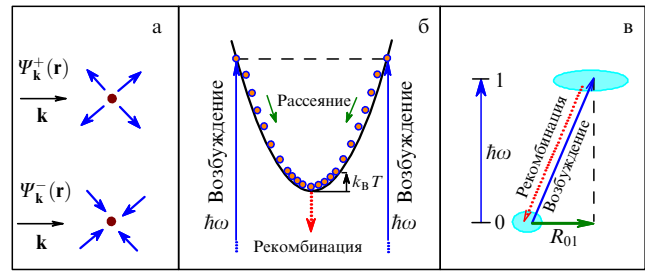


Рис. 1. (а) Функции $\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r})$ и $\Psi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r})$, включающие в себя расходящиеся и сходящиеся волны и отвечающие процессам рекомбинации и возбуждения. (б) Цикл процессов возбуждения, релаксации по импульсу и энергии посредством упругого и неупругого рассеяния, термализации и рекомбинации, типичный для переходов примесь–зона и зона–зона. (в) Полная компенсация вкладов в $\mathbf{j}_{sh}$, связанных с возбуждением и рекомбинацией, для переходов между локализованными состояниями 0 и 1.

где $g = \alpha I / (\hbar \omega)$ — темп генерации, α — коэффициент поглощения света, $\hbar \omega$ — энергия светового кванта, $\ell_0 = v_0 \tau_0$ — длина свободного пробега фотовозбуждённых горячих электронов (дырок), τ_0 — время релаксации их импульса, ξ_{ex} — параметр асимметрии возбуждения. Последний — единственный параметр в (3), специфичный для ФГЭ. Согласно модельным расчётам значение ξ_{ex} лежит между $\sim 10^{-1}$ и 10^{-3} .

Во избежание недоразумений необходимо прокомментировать свойства электронных волновых функций $\Psi_{s, \mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Можно было бы предположить, что они являются блоховскими функциями $\Psi_{s, \mathbf{k}}^B(\mathbf{r})$, подчиняющимися условию микрообратимости $\Psi_{s, \mathbf{k}}^B = \Psi_{s, -\mathbf{k}}^{B*}$. При таком выборе скорости фотовозбуждения и рекомбинации электронов симметричны по $\mathbf{k}$ для линейной поляризации света и, соответственно, $\mathbf{j}_b^L = 0$. Однако отождествление $\Psi_{s, \mathbf{k}}$ с $\Psi_{s, \mathbf{k}}^B$ в общем случае некорректно. Для переходов примесь–зона важно влияние потенциала примеси. Тогда функции $\Psi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r})$ и $\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r})$, включающие в себя сходящуюся (–) и расходящуюся (+) волны (рис. 1а), должны использоваться при расчётах вероятностей возбуждения и рекомбинации [19]. Ни одна из функций $\Psi_{\mathbf{k}}^\pm$ не удовлетворяет сама по себе условию микрообратимости. Вместо последнего выполняется условие микрообратимости в виде $\Psi_{-\mathbf{k}}^{+*} = \Psi_{\mathbf{k}}^-$, которое связывает между собой дифференциальные вероятности возбуждения и рекомбинации: $w_{\mathbf{k}}^{ex}(\mathbf{e}) = w_{-\mathbf{k}}^{rec}(\mathbf{e}^*)$ [1, 2]. Аналогичная ситуация имеет место для переходов VB $\rightarrow$ CB между валентной зоной (valence band, VB) и зоной проводимости (conduction band, CB). Кулоновское взаимодействие фотовозбуждённых электронов и дырок (часто сильное) приводит не только к образованию локализованных экситонных состояний, но и к значительным искажениям волновых функций непрерывного спектра, таким что $\Psi_{s, \mathbf{k}} \neq \Psi_{s, -\mathbf{k}}^*$ [1, 2, 18]. Параметр асимметрии фотовозбуждения при этом может быть оценён как $\xi_{ex} \approx \xi_0$. Для переходов между электронными (или дырочными) зонами кулоновское взаимодействие отсутствует и электрон-фононное взаимодействие играет роль возмущающего потенциала [1, 2, 16, 17]. Параметр асимметрии возбуждения может быть при этом оценён как $\xi_{ex} \approx \xi_0 a / \ell_0 \ll \xi_0$, а произведение $\xi_{ex} \ell_0$, входящее в (3), не зависит от длины пробега ℓ_0 .

Термины *сдвиговый* ФГЭ и $\mathbf{j}_{sh}$ были введены в 1982 г. после прорыва в понимании физики недиагональных по s

вкладов в $\mathbf{j}$ [14]. Стало понятно, что электронный переход из блоховского состояния $|n\rangle = |s, \mathbf{k}\rangle$ в состояние $|n'\rangle = |s', \mathbf{k}'\rangle$ сопровождается сдвигом $\mathbf{R}_{n'n}$ внутри элементарной ячейки кристалла:

$$\mathbf{R}_{n'n} = -\mathbf{R}_{nn'} = -(\mathbf{V}_{\mathbf{k}} + \mathbf{V}_{\mathbf{k}'}) \Phi_{n'n} + \mathbf{\Omega}_n - \mathbf{\Omega}_{n'}, \quad (4)$$

где $\Phi_{n'n}$ — фаза матричного элемента перехода, а $\mathbf{\Omega}_n$ — диагональная часть оператора координаты [20]. Существование, что сдвиги чётны по $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ и отличны от нуля лишь в отсутствие центральной симметрии. Сдвиговый ток с учётом формулы (2) выражается через $\mathbf{R}_{n'n}$ следующим образом [1–3, 14]:

$$\mathbf{j}_{\text{sh}} = e \sum_{n, n'} W_{n'n} \mathbf{R}_{n'n}, \quad (5)$$

где $W_{n'n}(f_n, f_{n'})$ — вероятность перехода из n в n' в единицу времени. В термическом равновесии $\mathbf{j}_{\text{sh}} = 0$. Поскольку сдвиг $\mathbf{R}_{n'n}$ уже учитывает асимметрию материала, ток $\mathbf{j}_{\text{sh}}$ может вычисляться на симметричных функциях распределения, $f_{s, \mathbf{k}} = f_{s, -\mathbf{k}}$. Малые различия между $\Psi_{s, \mathbf{k}}^B$ и $\Psi_{s, \mathbf{k}}$ несущественны для $\mathbf{j}_{\text{sh}}$.

Применение (4), (5) к переходам зона–зона даёт явное выражение для $\mathbf{j}_{\text{sh}}$ [1, 2, 14], которое состоит из частично взаимно компенсирующихся вкладов $\mathbf{j}_{\text{sh}}^{\text{ex}}$ и $\mathbf{j}_{\text{sh}}^{\text{rec}}$, отвечающих соответственно возбуждению и рекомбинации. Вклад $\mathbf{j}_{\text{sh}}^{\text{ex}}$ не включает в себя времён релаксации, однако вклад $\mathbf{j}_{\text{sh}}^{\text{rec}}$ включает в себя такие кинетические характеристики. Смысл здесь прост: фотовозбуждённые (горячие) электроны и дырки испытывают энергетическую релаксацию и рекомбинируют, являясь полностью или частично термализованными (рис. 1б). Поскольку темпы возбуждения и рекомбинации в стационарном режиме одинаковы, значение $\mathbf{j}_{\text{sh}}$ зависит от соотношения сдвигов для горячих и термализованных носителей. В отсутствие релаксации, как в случае рис. 1в, имеет место полная компенсация вкладов и $\mathbf{j}_{\text{sh}} = 0$. Модельные вычисления показывают, что вклад $\mathbf{j}_{\text{sh}}^{\text{rec}}$ в $\mathbf{j}_{\text{sh}}$ может быть доминирующим в сегнетоэлектриках [1, 2, 21]. Величину сдвигового тока можно оценить как

$$j_{\text{sh}} = eg\bar{R}, \quad (6)$$

где $\bar{R} \approx \xi_0 a$ — эффективный сдвиг.

Условие преобладания баллистического тока над сдвиговым $\xi_{\text{ex}} \ell_0 \gg \bar{R}$ хорошо выполняется для переходов $VB \rightarrow CB$, когда сильное кулоновское взаимодействие электрон-дырочных пар обеспечивает параметр асимметрии $\xi_{\text{ex}} \approx \xi_0$. При переходах между электронными (или дырочными) зонами $\xi_{\text{ex}} \approx a/\ell_0$ и $j_b \approx j_{\text{sh}}$. Более аккуратные вычисления подтверждают эту простую оценку (см. также раздел 4).

3. Альтернативная теория фотогальванического эффекта

Вычислительные работы [4, 5, 10] положили начало популярной альтернативной теории линейного ФГЭ, которая противоречит [1–3]. Альтернативная теория отвечает сдвиговым токам при переходах зона–зона. Эта теория рассматривает ФГЭ как динамическое нелинейно-оптическое явление, свободное от влияния кинетических характеристик. Баллистический вклад в ток, связанный с асимметрией распределения по скоростям, в ней отсутствует. Исходное соотношение для $\mathbf{j}_{\text{sh}}^L$ не отличается от выражения, приведённого в [1, 2, 14] для

вклада $\mathbf{j}_{\text{sh}}^{\text{ex}}$, однако рассматривается как общее. Поскольку учтённый вклад в $\mathbf{j}_{\text{sh}}^L$ включает в себя только зонные (но не кинетические) характеристики, он может быть вычислен исходя из первых принципов в рамках формализма теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT). Подобные расчёты выполнены для ряда сегнетоэлектриков [4–9, 13]. Положительной чертой этих расчётов являются широкие частотные диапазоны, не ограниченные краями зон и недоступные для расчётов $\mathbf{j}_b$.

Примечательно, что основой для альтернативной теории послужили более ранние работы [22, 23]. Модель, использованная в этих работах, включает в себя только взаимодействие блоховских электронов с классическим электромагнитным полем. Электрон-фононное и электрон-дырочное взаимодействия, приводящие к баллистическому току $\mathbf{j}_b$, а также процессы релаксации и рекомбинации, приводящие к $\mathbf{j}_{\text{sh}}^{\text{rec}}$, находятся за пределами этой чрезмерно упрощённой модели. Авторы [23] и вычислительных работ [4–9, 13] формально ссылаются на [2], но не обращают внимания ни на конкретные результаты по $\mathbf{j}_b$ и $\mathbf{j}_{\text{sh}}$, ни на общую аргументацию. По сути, модельное выражение для $\mathbf{j}_{\text{sh}}^L$, взятое из [22, 23], рассматривается как общее для линейного ФГЭ, т.е. включающее в себя все существенные вклады. Ссылаясь на [4, 5, 22, 23], авторы многочисленных экспериментальных работ [24–30] ошибочно заявляют о наблюдении и утилизации сдвиговых токов.

Удивительно, что никакого внимания не обращается ни на многочисленные свидетельства (качественные, количественные, экспериментальные) наличия баллистического вклада в ток (см. также раздел 4), ни на патологию моделей, игнорирующих реально существующие процессы электронной релаксации и рекомбинации. Игнорирование последних неизбежно приводит к выводу о наличии стационарного сдвигового тока в кристаллах пироэлектрической симметрии в условиях термического равновесия вследствие возбуждения электронов тепловыми фотонами, т.е. к вечному двигателю второго рода. Такая же ситуация имеет место при резонансном возбуждении ансамбля двухуровневых систем, как иллюстрируется на рис. 1в.

4. Приложения к кристаллам GaAs

В 1980-х годах теория ФГЭ была применена к ряду пьезоэлектрических полупроводниковых кристаллов с хорошо известной зонной структурой и контролируемые кинетическими свойствами (GaAs, GaP, Te). Результаты вычислений, проведённых вблизи краёв поглощения, показали хорошее согласие с экспериментальными данными [1, 2], свидетельствуя о том, что баллистический ток $\mathbf{j}_b$ либо существенно превосходит сдвиговый ток $\mathbf{j}_{\text{sh}}$, либо сравним с ним. Это относится как к линейному, так и к циркулярному ФГЭ.

Продemonстрируем некоторые результаты, полученные для GaAs. Этот кубический кристалл обладает только линейным ФГЭ, который характеризуется компонентой фотогальванического тензора $\beta = \beta_{123}^L$. Зонная структура кристалла для $ka \ll 1$ представлена на рис. 2а. Имеется единственная зона проводимости и сложная валентная зона, состоящая из подзон лёгких и тяжёлых дырок (h_l и h_h) и отщеплённой подзоны h_A . Ширина запрещённой зоны E_g и спин-орбитальное расщепление Δ составляют соответственно $\approx 1,53$ и $0,34$ эВ. Зонная

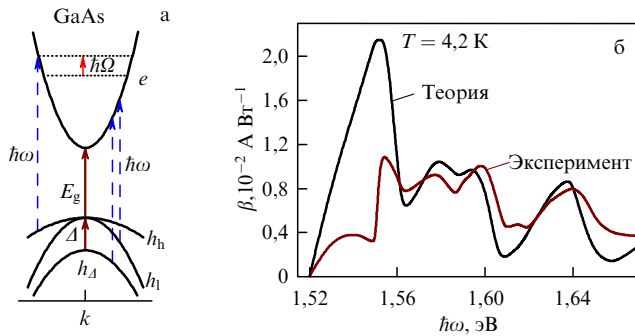


Рис. 2. (В цвете онлайн.) (а) Зонная структура GaAs и основные каналы фотовозбуждения (синие стрелки). Энергия оптического фонона существенно меньше, чем $\hbar\omega$. (б) Спектральная зависимость элемента фотогальванического тензора $\beta = \beta_{12}^L$, теория и эксперимент [2, 34].

структура описывается гамильтонианом Кейна, который представляет собой матрицу 8×8 [31]. Вычисления $\mathbf{j}_b(\omega)$ для переходов $CB \rightarrow VB$ были проведены в [32–34] вблизи края фундаментального поглощения, $E_g < \hbar\omega < E_g + \Delta$, при температурах жидкого гелия. Кулоновское взаимодействие электронов и дырок было определено как доминирующий механизм асимметрии фотовозбуждения. Сложность расчётов была связана не только с одновременным возбуждением трёх зон, но и с наличием различных механизмов релаксации по импульсу и энергии. Сильнейший из них — рассеяние на оптических фононах (частота Ω на рис. 2а). Этот механизм действует в случае достаточно больших отстроек $\hbar\omega - E_g$ и даёт только частичную релаксацию за один акт рассеяния. Поэтому более слабые кинетические процессы — рассеяние на акустических фононах и остаточных точечных дефектах (нейтральных и заряженных) — также актуальны. Как результат, зависимость $\beta(\hbar\omega)$ приобретает характерную зубчатую структуру (рис. 2б). Такая структура — верный признак баллистической природы ФГЭ. Было найдено также, что $j_{sh}/j_b < 0,1$.

Эксперименты, которые включали в себя и холловские измерения, проводились на эпитаксиальных плёнках GaAs при $T = 4,2$ К [34]. Основные особенности экспериментального спектра, показанного на рис. 2б, хорошо согласуются с теоретическими. Максимальных значений подвижность, определённая из холловских измерений, и длина свободного пробега электронов достигали при $\hbar\omega \simeq 1,56$ эВ; их значения $\approx 5 \times 10^5$ см² (В с)⁻¹ и 8 мкм соответственно. При этом параметр асимметрии фотовозбуждения составлял $\xi_{ex}^{max} \approx 2 \times 10^{-3}$.

Существенно, что экспериментально-теоретические исследования двух родственных явлений: эффекта увлечения и поверхностного ФГЭ — также были проведены в GaAs при температурах жидкого гелия для переходов $CB \rightarrow VB$ [35–37]. Получено хорошее согласие между нетривиальными предсказанными и измеренными спектральными зависимостями токов. Большой объём результатов даёт, таким образом, надёжные свидетельства баллистического характера целого ряда фотогальванических явлений.

Соотношение между j_b и j_{sh} резко изменяется для фотоиндуцированных переходов между дырочными подзонами h_l и h_h , когда сильный кулоновский механизм баллистического тока отсутствует. В частности, для $\hbar\omega = 117$ мэВ теоретически и экспериментально пока-

зано, что в температурном диапазоне (130–570) К имеет место сильная компенсация вкладов j_b и j_{sh} [1, 2, 38, 39]. Полный ток $\mathbf{j} = \mathbf{j}_b + \mathbf{j}_{sh}$ является относительно малым и меняет знак.

5. Влияние магнитного поля

Исследование влияния магнитного поля на $\mathbf{j}$ проливает дополнительный свет на природу сдвиговых токов, а также на взаимосвязь между j_b и j_{sh} . Поскольку электронные сдвиги при переходах происходят мгновенно, можно предположить, что влияние магнитного поля $\mathbf{H}$ на j_{sh} пренебрежимо мало по сравнению с влиянием $\mathbf{H}$ на j_b . Последнее может рассматриваться (при малых H) как генерация холловского тока $\delta \mathbf{j}_b \approx \pm(\mu_0/c)(\mathbf{H} \times \mathbf{j}_b)$, где μ_0 — подвижность доминирующих фотовозбуждённых носителей, c — скорость света, знак плюс соответствует электронам, а знак минус — дыркам. Эффект здесь заключается просто в действии силы Лоренца в течение свободного пробега. Прилагая большие поля ($\mu_0 H/c \gg 1$), приводящие к подавлению поперечного к $\mathbf{H}$ баллистического тока, можно надеяться экспериментально разделить j_b и j_{sh} .

Однако предположение о слабом влиянии магнитного поля на j_{sh} не вполне корректно. Дело в том, что магнитное поле нарушает инвариантность микропроцессов к обращению времени, так что для блоховских электронов $\Psi_k^B \neq \Psi_{-k}^{B*}$. Это приводит к возникновению магнито-индуцированной асимметрии возбуждения ($w_k^{ex} \neq w_{-k}^{ex}$) даже в отсутствие кулоновского и электрон-фононного взаимодействий. Соответственно, вступает в игру дополнительный баллистический вклад $\delta \mathbf{j}_b^M$. Примечательно, что этот вклад выражается через сдвиговый ток [1, 2, 40]: $\delta \mathbf{j}_b^M = \pm(C\mu_0/c)(\mathbf{H} \times \mathbf{j}_{sh})$, где C — модельно-зависимый безразмерный коэффициент, величина которого может быть умеренно меньше или больше единицы. Это соотношение показывает, что при наличии магнитного поля баллистический и сдвиговый токи взаимосвязаны. Для больших полей вклад $\delta \mathbf{j}_b^M$ компенсирует поперечную компоненту сдвигового тока, так что полный поперечный ток исчезает. Таким образом, общее феноменологическое разделение j_b и j_{sh} в холловских экспериментах оказывается невозможным.

Применение холловского метода для определения подвижности и знака фотовозбуждённых носителей оправдано в случаях, когда $j_b \gg j_{sh}$, включая переходы $Vb \rightarrow CB$ и примесь-зона. Большие значения подвижности горячих электронов, $\mu_0 \gtrsim 10^2$ см² (В с)⁻¹, полученные в таких экспериментах [1, 2, 34, 41–43], подтверждают вывод о малости сдвигового тока и свидетельствуют в пользу баллистической природы ФГЭ.

6. Заключение

В рамках физики ФГЭ нет никаких оснований отождествлять измеряемые фотоиндуцированные токи со сдвиговыми токами. Баллистический и сдвиговый вклады в полный ток (j_b и j_{sh}) обладают одинаковыми свойствами симметрии; они не могут быть разделены в поляризационных и холловских экспериментах. Многочисленные теоретические и экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что баллистический вклад в ток, обусловленный асимметрией распределения по скоростям электронов и дырок, является если не доминирую-

щим, то существенным. Этот вклад упущен в альтернативной теории. Для его расчёта необходимо учесть известные вклады в гамильтониан взаимодействия, отвечающие электрон-дырочному и электрон-фононному взаимодействиям. Рекомбинационный вклад в сдвиговой ток j_{sh}^{rec} , который отличен от нуля в кристаллах пьезоэлектрической симметрии, также упущен в альтернативной теории. Это ведёт к вечному двигателю второго рода.

Оба упущенных вклада в ток, j_b и j_{sh}^{rec} , определяются характеристиками реально происходящих кинетических процессов: временами релаксации фотовозбуждённых носителей по импульсу и энергии, временами рекомбинации и т.п. Поэтому необходимо рассматривать ФГЭ как кинетическое явление, кардинально отличное от динамических нелинейно-оптических эффектов, контролируемых зонной структурой материала. Несомненно, наличие сдвигового вклада j_{sh} , определяемого лишь зонными свойствами, привлекательно для его расчётов из первых принципов. Расчёты j_b представляют гораздо больший вызов. Однако, ввиду того что баллистические токи могут значительно превышать сдвиговые, эта проблема важна для приложений.

Имеются большие перспективы для комбинированных экспериментально-теоретических исследований баллистического и сдвигового токов, в первую очередь в асимметричных полупроводниках с известной зонной структурой и контролируемыми кинетическими свойствами, таких как GaAs и Te. Для ряда схем, включая холловские, имеются развитые методы и предсказания для эксперимента. Можно ожидать, что различие между j_b и j_{sh} особенно выражено при низких температурах.

Список литературы

1. Стурман Б И, Фридкин В М *Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления* (М.: Наука, 1992)
2. Sturman B I, Fridkin V M *The Photovoltaic and Photorefractive Effects in Noncentrosymmetric Materials* (Philadelphia, PA: Gordon and Breach Sci. Publ., 1992)
3. Ivchenko E L *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures* (Harrow: Alpha Science, 2005) Ch. 8
4. Young S M, Rappe A M *Phys. Rev. Lett.* **109** 116601 (2012)
5. Young S M, Zheng F, Rappe A M *Phys. Rev. Lett.* **109** 236601 (2012)
6. Daranciang D et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 087601 (2012)
7. Brehm J A et al. *J. Chem. Phys.* **141** 204704 (2014)
8. Wang F, Rappe A M *Phys. Rev. B* **91** 165124 (2015)
9. Zheng F et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 31 (2015)
10. Tan L Z et al. *npj Comput. Mater.* **2** 16026 (2016)
11. Ishizuka H, Nagaosa N *New J. Phys.* **19** 033015 (2017)
12. Ogawa N et al. *Phys. Rev. B* **96** 241203(R) (2017)
13. Liu S, Zheng F, Rappe A M *J. Phys. Chem. C* **121** 6500 (2017)
14. Белиничер В И, Ивченко Е Л, Стурман Б И *ЖЭТФ* **83** 649 (1982); Belinicher V I, Ivchenko E L, Sturman B I *Sov. Phys. JETP* **56** 359 (1982)
15. Белиничер В И, Стурман Б И *УФН* **130** 415 (1980); Belinicher V I, Sturman B I *Sov. Phys. Usp.* **23** 199 (1980)
16. Белиничер В И, Стурман Б И *ФТТ* **20** 821 (1978); Belinicher V I, Sturman B I *Sov. Phys. Solid State* **20** 476 (1978)
17. Андрианов А В и др. *ЖЭТФ* **81** 2080 (1981); Andrianov A V et al. *Sov. Phys. JETP* **54** 1105 (1981)
18. Шелест В И, Энтин М В *ФТП* **13** 2312 (1979); Shelest V I, Entin M V *Sov. Phys. Semicond.* **13** 1353 (1979)
19. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика: нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1989) §136; Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory* (Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991) §136
20. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 2* (М.: Наука, 1978) Гл. 6; Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Pt. 2* (Oxford: Pergamon Press, 1980) Ch. 6
21. Belinicher V I, Sturman B I *Ferroelectrics* **83** 29 (1988)
22. von Baltz R, Kraut W *Phys. Rev. B* **23** 5590 (1981)
23. Sipe J E, Shkrebtii A I *Phys. Rev. B* **61** 5337 (2000)
24. Côté D, Laman N, van Driel H M *Appl. Phys. Lett.* **80** 905 (2002)
25. Bieler M et al. *Phys. Rev. B* **76** 161304(R) (2007)
26. Loata G C et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **25** 1261 (2008)
27. Racu A M et al. *Opt. Lett.* **34** 2784 (2009)
28. Kohli K K et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **28** 470 (2011)
29. Somma C et al. *Phys. Rev. Lett.* **112** 146602 (2014)
30. Bieler M, Pierz K, Siegner U *J. Appl. Phys.* **100** 083710 (2006)
31. Бир Г Л, Пикус Г Е *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М.: Наука, 1972); Пер. на англ. яз.: Bir G L, Pikus G E *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors* (New York: Wiley, 1974)
32. Belinicher V I, Novikov V N *Phys. Status Solidi B* **107** 61 (1981)
33. Al'perovich V L et al. *Ferroelectrics* **45** 139 (1982)
34. Альперович В Л и др. *ФТТ* **30** 3111 (1988); Al'perovich V L et al. *Sov. Phys. Solid State* **30** 1788 (1988)
35. Альперович В Л и др. *Письма в ЖЭТФ* **33** 573 (1981); Al'perovich V L et al. *JETP Lett.* **33** 557 (1981)
36. Альперович В Л и др. *ФТТ* **24** 866 (1982); Al'perovich V L et al. *Sov. Phys. Solid State* **24** 488 (1982)
37. Альперович В Л и др. *Письма в ЖЭТФ* **31** 581 (1980); Al'perovich V L et al. *JETP Lett.* **31** 546 (1980)
38. Ивченко Е Л, Пикус Г Е, Расулов Р Я *ФТТ* **26** 3362 (1984); Ivchenko E L, Pikus G E, Rasulov R Ya *Sov. Phys. Solid State* **26** 2020 (1984)
39. Лянда-Геллер Ю Б, Расулов Р Я *ФТТ* **27** 945 (1985); Lyanda-Geller Yu B, Rasulov R Ya *Sov. Phys. Solid State* **27** 577 (1985)
40. Ивченко Е Л и др. *ФТП* **18** 93 (1984); Ivchenko E L et al. *Sov. Phys. Semicond.* **18** 55 (1984)
41. Фридкин В М, Лазарев В Г, Шленский А Л *Письма в ЖЭТФ* **41** 153 (1985); Fridkin V M, Lazarev V G, Shlenskii A L *JETP Lett.* **41** 188 (1985)
42. Fridkin V M *IEEE Trans.* **60** 1551 (2013)
43. Gu Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **118** 096601 (2017)

Ballistic and shift currents in the bulk photovoltaic effect theory

B.I. Sturman. *Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. Akademika Koptuyga 1, 630090 Novosibirsk, Russian Federation. E-mail: sturman@iae.nsk.su*

The bulk photovoltaic effect (BPVE)—the generation of electric currents by light in noncentrosymmetric materials in the absence of electric fields and gradients—was intensively investigated at the end of the last century. The outcomes, including all main aspects of this phenomenon, were summarized in reviews and books. A new upsurge of interest in the BPVE has occurred recently, resulting in a flood of misleading theoretical and experimental publications centered around the so-called shift current. Numerous top-rated recent publications ignore the basic principles of charge-transport phenomena and the previous results of joint experimental-theoretical studies. Specifically, dominating (or substantial) contributions to currents caused by asymmetry of the momentum distributions of electrons and holes are missed. The wide-spread basis relation for the shift current ignores the kinetic processes of relaxation and recombination of photo-excited electrons and leads to non-vanishing shift currents in thermal equilibrium. The goals of this methodical note is to specify and argue the benchmarks of the BPVE theory and return studies to the right track in the interest of developing photovoltaic devices.

Keywords: media without central symmetry, bulk photovoltaic effect, polarization properties, ballistic currents, shift currents, kinetic processes, photoexcitation asymmetry

PACS numbers: **03.65. -w**, **72.10.Bg**, **72.10. -d**, **72.40. +w**, **73.50.Gr**

Bibliography — 43 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (4) 441–445 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.06.038578>

Received 9 May 2019, revised 10 June 2019

Physics – Uspekhi **63** (4) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.06.038578>