

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

537[312.5:226.33]

**АНОМАЛЬНЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ****В. М. Фридкин, Б. Н. Попов****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	657
2. Фотовольтаический ток в режиме короткозамкнутых электродов	658
3. АФН-эффект в сегнетоэлектриках	663
4. О природе аномального фотовольтаического эффекта в сегнетоэлектриках	666
а) Возбуждение и рекомбинация на асимметричных примесных центрах (666).	
б) Асимметрия функции распределения неравновесных электронов (668).	
в) Фотоиндуцированные флуктуации (669).	
5. Заключение	670
Цитированная литература	670

ВВЕДЕНИЕ

Исследование фотоэлектрических свойств сегнетоэлектриков привело в последние годы к обнаружению аномального фотовольтаического эффекта в сегнетоэлектриках (АФ-эффект). АФ-эффект заключается в том, что при равномерном освещении однородного короткозамкнутого сегнетоэлектрика в области собственного или примесного поглощения во внешней цепи протекает стационарный ток, и кристалл становится, таким образом, источником фото-э. д. с. Если освещение сегнетоэлектрика производится в режиме разомкнутых электродов, то на них генерируется аномально большое фотонапряжение $V = 10^3 - 10^6$ в, т. е. фотонапряжение, на несколько порядков, превышающее ширину запрещенной зоны E_g . Аномальный фотовольтаический ток и аномально большие фотонапряжения наблюдаются только в направлении спонтанной поляризации P_0 кристалла и исчезают в параэлектрической области; величина фотонапряжения пропорциональна длине кристалла в направлении P_0 .

Из сказанного ясно, что благодаря своему объемному характеру АФ-эффект в однородных сегнетоэлектриках принципиально отличается от таких известных явлений в полупроводниках, как, например, фото-э. д. с. Дембера ¹, или эффект аномально больших фотонапряжений в АФН-пленках ². Последние связаны или с неоднородностью освещения, или с неоднородностью самого кристалла ($p - n$ -переход). Например, аномально большие фотонапряжения в АФН-пленках обусловлены сложением элементарных э. д. с. Дембера или элементарных э. д. с., развивающихся на $p - n$ -переходах текстуры ².

При равномерном освещении короткозамкнутого однородного сегнетоэлектрика через него протекает стационарный ток, который в ³ был назван фотовольтаическим. Фотовольтаический ток J течет в направлении спонтанной поляризации P_0 и прямо пропорционален интенсивности света I . В ⁴ было показано, что именно фотовольтаический ток приводит к аномально большим фотонапряжениям в сегнетоэлектрике. Действительно, в режиме измерения фотонапряжения (электроды кристалла разомкнуты) через сегнетоэлектрик в направлении P_0 протекает переходный фототок ⁴

$$J^* = J + (\sigma_t + \sigma_{\phi}) \tilde{E}, \quad (1)$$

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1978.

где \tilde{E} — макроскопическое электрическое поле, образующееся вследствие заряжения емкости кристалла фотовольтаическим током J , σ_T и σ_Φ — соответственно темновая и фотопроводимости. Фотонапряжение V , которое возникает в кристалле в этом направлении за время максвелловской релаксации ($J^* = 0$), равно

$$V = \tilde{E}l = \frac{J}{\sigma_T + \sigma_\Phi} l, \quad (2)$$

где l — расстояние между электродами. Согласно (2) V прямо пропорционально расстоянию между электродами и не ограничено шириной запрещенной зоны.

Ниже под аномальным фотовольтаическим эффектом в сегнетоэлектриках (АФ-эффект) мы будем понимать как стационарный фотовольтаический ток в режиме короткозамкнутых электродов, так и фотонапряжение $V \gg E_g$ (АФН-эффект) в режиме разомкнутых электродов. Здесь же отметим, что АФН-эффект в сегнетоэлектриках в принципе может быть связан не с фотовольтаическим током, а с переходными фототоками, имеющими другую природу^{5, 6}. В частности, переходные фототоки в сегнетоэлектрике могут наблюдаться из-за влияния неравновесных носителей (или фотовозбужденных примесных центр.) на спонтанную поляризацию P_0 . Возникающее при этом поле $E \approx 4\pi\Delta P_0/\epsilon$ (и соответственно фотонапряжение $V = \tilde{E}l$) может быть причиной ряда эффектов, например, фоторефрактивного эффекта, как было показано в⁵. Фоторефрактивным эффектом (ФР-эффект) называют изменение оптического двуупреломления сегнетоэлектрика при его освещении. Таким образом, как ФР-эффект, так и АФН-эффект в принципе могут быть связаны с изменением спонтанной поляризации при освещении и сопровождаться переходным током экранирования. Этот механизм и переходные фототоки экранирования в действительности наблюдаются в сегнетоэлектриках⁶. Однако, забегая вперед, скажем, что по крайней мере для большинства исследованных до сих пор сегнетоэлектриков АФН-эффект был обусловлен именно стационарным фотовольтаическим током. Поэтому для исследованных сегнетоэлектриков анализ механизма АФ-эффекта и, в частности, АФН-эффекта сводится к изучению природы фотовольтаического тока.

Между тем, несмотря на большой экспериментальный материал, накопившийся к настоящему времени, природа фотовольтаического тока в сегнетоэлектриках остается во многом невыясненной и соответственно теория АФ-эффекта только начинает развиваться. Поэтому в настоящем обзоре авторы ограничились систематизацией экспериментальных работ и их сопоставлением с предложенными возможными механизмами, полагая, что это будет способствовать развитию теории эффекта.

2. ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ТОК В РЕЖИМЕ КОРТКОЗАМКНУТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Фотовольтаическим током был назван в³ стационарный ток, наблюдавшийся при равномерном освещении пирозлектрика $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ и сегнетоэлектрического

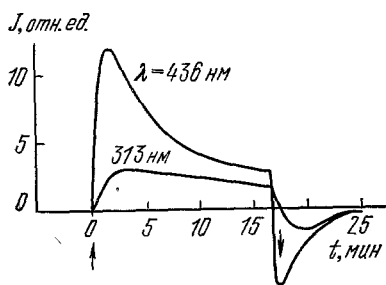


Рис. 1. Кинетика фототока в LiNbO_3 в режиме измерения фотовольтаического тока⁸.

при $T = 300^\circ\text{K}$ не превышает нескольких минут ($\sigma \approx 10^{-14} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\epsilon \approx 30$), то стационарный фотовольтаический ток, наблюдавшийся в⁸ в течение десятков минут, не мог быть фототоком экранирования, как это предполагалось в¹⁷. Аналогичные результаты были получены в^{7, 8} для кристалла SBN, для которого при $T = 300^\circ\text{K}$ максвелловское время не превышает нескольких секунд. Кинетика переходного максимума при включении света (см. рис. 1) определяется максвелловской

твердого раствора $\text{Ba}_{x-1}\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) в режиме короткозамкнутых электродов. В^{7, 8} было высказано предположение о связи между фотовольтаическим эффектом и ФР-эффектом в LiNbO_3 , хотя эта связь была доказана позже⁹⁻¹². Параллельное исследование стационарного фотовольтаического тока и АФН-эффекта было выполнено в ниобате лития в¹³, где на основе (1) и (2) показано, что АФН-эффект обусловлен именно стационарным фотовольтаическим током, для объяснения которого в¹³ был предложен новый механизм переноса носителей в сегнетоэлектрике. В дальнейшем АФ-эффект (в том числе фотовольтаический¹ ток) был исследован в серии работ^{4, 10, 11, 4-16}.

На рис. 1 приведены результаты исследования⁸ кинетики фотовольтаического тока в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ при включении и выключении света. Так как максвелловское время в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$

релаксацией фотовольтаического тока, связанной с образованием объемных зарядов в кристалле. Поэтому при последовательном включении и выключении света переходный максимум уменьшается. Это позволяет использовать изменение переходного максимума для оценки поля объемных зарядов \tilde{E} . Разумеется, на переходный максимум может накладываться еще и пироток. На рис. 2 приведено спектральное распределение стационарного фотовольтаического тока в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ (кривая 1), полученное в ³ и позже подтвержденное в ⁴ (кривая 2). На спектральном распределении фотовольтаического тока мы остановимся ниже. Здесь же только отметим, что для $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ это распределение обнаруживает максимум вблизи $\lambda = 400 \text{ нм}$, отвечающий полосе Fe^{2+} , не выраженный или слабо выраженный в спектре фотопроводимости (кривая 3). Уже в ⁷, ⁸ отмечалась корреляция между спектрами фотовольтаического тока и ФР-эффекта.

В последующих работах ⁴, ¹⁰, ¹¹, ¹⁵, ¹⁶ эффект исследовался путем снятия вольт-амперных характеристик фототока в широком диапазоне интенсивностей света. На

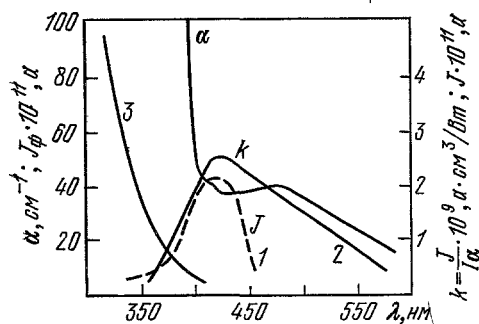


Рис. 2. Спектральное распределение поглощения α , фотопроводимости J_ϕ (3) и фотовольтаического тока J_ϕ в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ (1, 2).

Кривая 1 — по данным ³, кривая 2 — по данным ⁴.

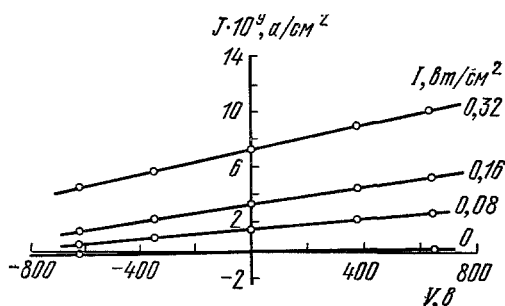


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ при $T = 300^\circ \text{K}$, $\lambda \approx 473 \text{ нм}$ и различных интенсивностях освещения ⁴.

рис. 3 приведены вольт-амперные характеристики фототока в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ ⁴. Согласно (1) и (2) фотовольтаический ток J измеряется здесь отрезками, отсекаемыми на оси ординат, а фотонапряжение V или поле \tilde{E} , соответствующее АФН-эффекту, — отрезками, отсекаемыми на оси абсцисс. Из рис. 3 видно, что для интенсивностей света I порядка $1 - 10^{-1} \text{ ат/см}^2$ фотовольтаический ток изменяется в пределах $10^{-8} - 10^{-9} \text{ а см}^{-2}$, что индуцирует в кристалле длиной $l \approx 1 \text{ см}$ фотонапряжение в пределах $10^3 - 10^4 \text{ вольт}$. Таким образом, согласно ⁴ люкс-амперная характеристика фотовольтаического тока в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ линейна и хорошо аппроксимируется выражением вида

$$J [\text{а см}^{-2}] \approx 10^{-8} I [\text{ат см}^{-2}]. \quad (3)$$

В диапазоне интенсивностей света I , приведенном на рис. 3, фотонапряжение V линейно растет с I . Это, в согласии с (2), соответствует низкой фотопроводимости $\sigma_\phi < \sigma_t$ в ниобате лития. В $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}$ время жизни фотоносителей намного больше, соответственно для $I \approx 1 \text{ ат см}^{-2}$ $\sigma_\phi \gg \sigma_t$, и в согласии с (2) в зависимости $V = V(I)$ имеет место насыщение. Это иллюстрируется рис. 4 ¹⁰. Отметим, что фотонапряжения, измеряемые путем снятия вольт-амперных характеристик, соответствуют АФН-эффекту в режиме разомкнутых электродов.

В ¹⁴⁻¹⁶ было показано, что люкс-амперные и температурные характеристики фотовольтаического тока J резко отличаются от соответствующих характеристик фототока J_ϕ .

На рис. 5 представлены люкс-амперные характеристики J и J_ϕ для кристаллов SBN ($\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$) в тетрагональной фазе $4mm$, SbNbO_4 и BaTiO_3 при комнатной температуре. Для всех трех кристаллов люкс-амперные характеристики J линейны во всем интервале интенсивностей света I , в то время как фототок J_ϕ имеет сублинейную люкс-амперную характеристику $J_\phi \sim \sqrt{I}$ (SbNbO_4 , BaTiO_3) или сверхлинейный участок (SBN). Гласом была получена эмпирическая люкс-амперная характеристика фотовольтаического тока в LiNbO_3 ¹³

$$J = k\alpha I, \quad (4)$$

где α — коэффициент поглощения света, I — интенсивность возбуждающего света, k — константа Гласса. При освещении $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ в полосе Fe^{2+} при $T = 300^\circ\text{K}$ $k \approx (2-3) \cdot 10^{-9} \text{ а.см/вт}$ и не зависит от концентрации железа.

На рис. 6, 7 представлены температурные зависимости фотовольтаического тока J , фотопроводимости $\sigma_{\text{ф}}$ и μ соответственно для BaTiO_3 и LiNbO_3 . В то время как $\sigma_{\text{ф}}$ экспоненциально падает с понижением температуры, J с понижением температуры растет по степенному закону. Так, для титаната бария (см. рис. 6) температурная зависимость $J = J(T)$ оказалась близкой к $\sim T^{-3,5} (T - T_1)^{1/2}$, где T_1 — температура Кюри, что соответствует температурной зависимости подвижности μ ⁶. Аналогичный результат получен для SbN , LiNbO_3 и SbSI , где температурная зависимость $J = J(T)$ хорошо аппроксимируется степенной зависимостью $\sim T^{-3}$ и, следовательно, согласно^{6, 18} близка к температурной

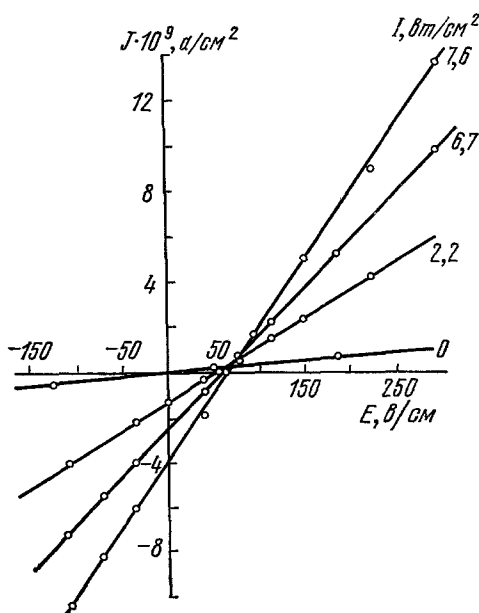


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}$ при $T = 300^\circ\text{K}$, $\lambda \approx 488 \text{ нм}$ и различных интенсивностях освещения¹⁰.

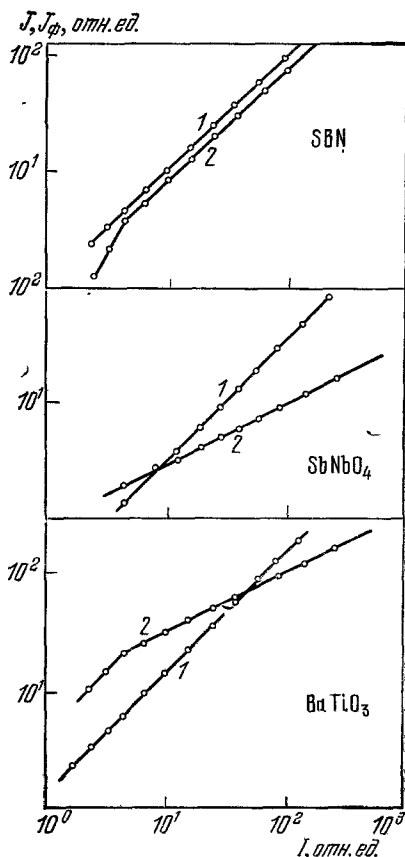


Рис. 5. Люкс-амперные характеристики $J(I)$ и $J_{\text{ф}}(I)$ для SbN , SbNbO_4 и BaTiO_3 ¹⁴.

зависимости μ . Для LiNbO_3 на рис. 7 приведены экспериментальные значения подвижности μ , заимствованные из¹⁹, которые хорошо укладываются в полученную в¹⁶ температурную зависимость фотовольтаического тока J (фотопроводимость в LiNbO_3 мала и в¹⁶ не измерялась). Таким образом, данные¹⁴⁻¹⁶ указывают, во-первых, на то, что фотовольтаический ток и фотопроводимость изменяются с температурой в противоположных направлениях и, во-вторых, что слабая (по сравнению с $\sigma_{\text{ф}} = \sigma_{\text{ф}}(T)$) температурная зависимость $J = J(T)$, возможно, связана с температурной зависимостью подвижности.

В то время как фотовольтаический ток J слабо зависит от температуры, фотонапряжения V или соответствующее ему поле \tilde{E} должны согласно (2) экспоненциально расти с понижением температуры. В¹⁵ было показано, что для SbN и $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}$ $\tilde{E} = \tilde{E}(T)$ коррелирует с температурной зависимостью электропроводности при освещении $\sigma = \sigma(T)$ и фоторефрактивного эффекта $\Delta n = \Delta n(T)$. Это иллюстрирует рис. 8 для SbN . Для SbN все три температурные зависимости определяются энергией активации $u \approx 0,1 \text{ эв}$, для $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}$ $u \approx 0,06 \text{ эв}$.

На рис. 9 представлена температурная зависимость $\tilde{E} = \tilde{E}(T)$ для SbN в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода¹⁵. В области фазового перехода \tilde{E}

и J обнаруживают одинаковую температурную зависимость, обусловленную фазовым переходом в параэлектрическую область, где АФ-эффект отсутствует (с точностью до фото-э. д. с. Дембера).

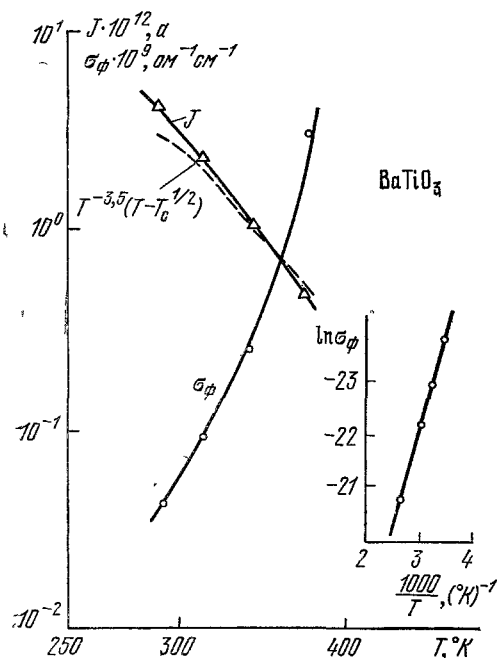


Рис. 6. Температурные зависимости J и σ_ϕ для BaTiO_3 ¹⁴.

Сравнительное исследование спектров фотовольтаического тока и фотопроводимости приводилось в ряде работ ^{3, 7, 10, 14, 20}. На рис. 10 представлены спектральное распределение фотовольтаического тока J , фототока J_ϕ и индуцируемого поля \tilde{E} в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в окисленном и восстановленном состояниях ²⁰. Как и в ³, в спектре J наблюдается максимум при $\lambda \approx 400$ нм, соответствующий переходу электронов с уровней Fe^{2+} в зону проводимости, не наблюдаемый в спектре J_ϕ .

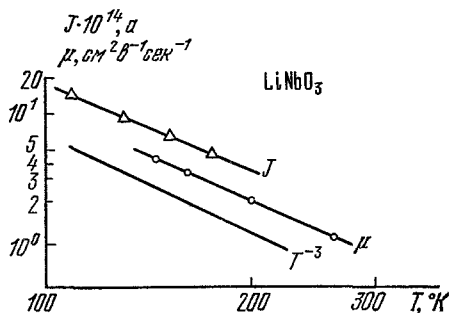


Рис. 7. Температурные зависимости J и μ для LiNbO_3 ¹⁴.

Исследование ЭПР-спектров ¹⁰ и эффекта Мёсбауэра ²¹ в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ указало на наличие комплекса Fe^{2+} — кислородная вакансия, ориентированного в направлении $[001]$, причем Fe^{2+} замещает Nb^{5+} . Расчет энергии этого центра в ²² привел к значению 3,2 эв, согласующемуся с приведенными на рис. 2, 9 и 10 спектрами J для $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$. Имеется много данных, указывающих на соответственно донорный и акцепторный характеры Fe^{2+} и Fe^{3+} ²³.

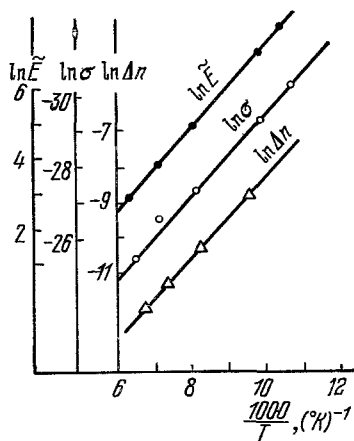


Рис. 8. Температурные зависимости $\ln \tilde{E}$, $\ln \sigma$ и $\ln \Delta n$ для SBN ¹⁵.

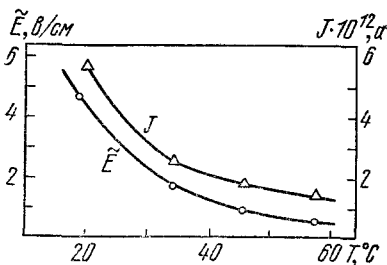


Рис. 9. Температурная зависимость \tilde{E} и J в области фазового перехода для SBN ¹⁵.

По данным ¹⁹⁻²⁰ (в отличие от ⁴), J растет за счет собственного поглощения ($\lambda \approx 320$ нм) в сторону коротких длин волн, хотя и более медленно, чем J_ϕ . В соответствии с (2) это приводит к тому, что в спектре поля \tilde{E} имеет место широкий максимум. Эти данные указывают на существенную роль переходов зона — зона и на то,

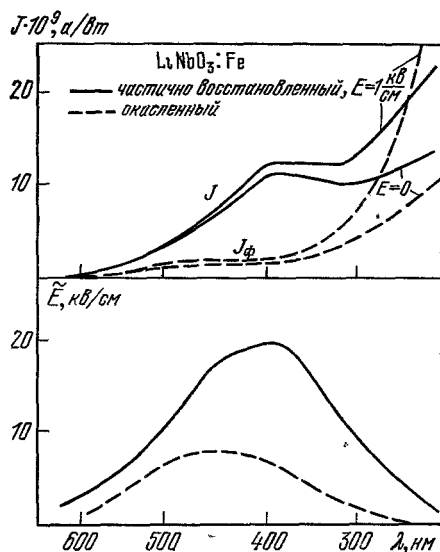


Рис. 10. Спектральное распределение фотовольтаического тока ($E = 0$), фототока в направлении $[001]$ во внешнем поле E и фотоиндуцированного поля \tilde{E} для $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}^{20}$.

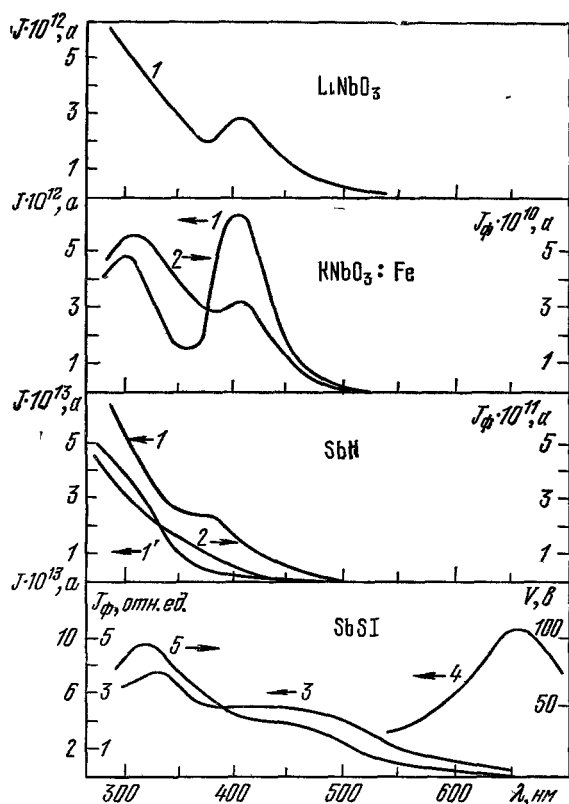


Рис. 11. Спектральное распределение фотовольтаического тока J и фототока J_ϕ в направлении $[001]$ в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$, $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}$ (0,1%), Sbn и SbSI .
 $1 - J$, $2 - J_\phi$ при $T = 300^\circ \text{K}$, $1' - J_\phi$ при $T = 103^\circ \text{K}$, $3, 5$ — соответственно J и V для SbSI при $T = 113^\circ \text{K}$, $4 - J_\phi$ при $T = 293^\circ \text{K}$ ¹⁴

что, следовательно, АФ-эффект в ниобате лития может быть как примесным, так и собственным. С этим выводом согласуются спектры J и J_{ϕ} , полученные в ¹⁵ для $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$, KNbO_3 , SbSI и SbSI (рис. 14). Например, в спектре J и J_{ϕ} для $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}$ проявляется как примесный максимум Fe^{2+} — кислородная вакансия при $\lambda \approx 400 \text{ нм}$ ¹⁰, так и собственный максимум. Сравнение спектров J и J_{ϕ} для сегнетоэлектрика SbSI обнаруживает существенную разницу в поведении этих спектров вблизи края собственного поглощения ($E_g \approx 2 \text{ эВ}$). В то время как спектр J_{ϕ} имеет резкий максимум, обусловленный уменьшением времени жизни τ из-за поверхностной рекомбинации⁶, фотовольтаический ток слабо растет в сторону коротких длин волн. Согласно (2) это приводит к резкому росту фотонапряжения в SbSI в области сильного поглощения.

В сегнетоэлектрических ниобатах характер спектра J не зависит от поляризации света. Иная картина наблюдается в BaTiO_3 ^{24, 25}. На рис. 12 представлено спектральное распределение J при $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ для C -монокристаллического кристалла BaTiO_3 для $E \parallel C$ и $E \perp C$ (фотовольтаический ток измерялся в C -направлении)²⁵. Из рис. 12 видно, что фотовольтаический ток является собственным, и его максимум соответствует E_g для BaTiO_3 при $E \parallel C$ и $E \perp C$. Однако изменение поляризации света приводит к изменению знака J . Температурные измерения показали, что этот эффект проявляется заметнее при комнатных температурах, близких к переходу из тетрагональной фазы в ромбическую. Наоборот, изменение знака J почти не наблюдается при температурах вблизи перехода из тетрагональной фазы в кубическую. На фотопроводимость BaTiO_3 поляризация света не влияет.

Таким образом, параллельное исследование фотовольтаического тока и фотопроводимости для широкого класса сегнетоэлектриков указывает на их существенно различный механизм. Эксперимент указывает на то, что в то время как фотопроводимость, как обычно, определяется временем жизни и подвижностью неравновесных носителей, фотовольтаический ток от времени жизни не зависит. Для сегнетоэлектриков группы КДР это различие выражено особенно резко²⁶. Эти кристаллы обнаруживают в сегнетофазе значительный фотовольтаический ток (и соответственно аномальное фотонапряжение $V \approx 10^5 \text{ в}$ при $l \approx 1 \text{ см}$) при отсутствии заметной фотопроводимости. Наоборот, в парафазе, где АФ-эффект отсутствует, кристаллы КДР обнаруживают (при достаточно высокой температуре) слабую фотопроводимость.

АФ-эффект, по-видимому, является общим для всех пироэлектрических кристаллов. Однако согласно (2) аномально большие фотонапряжения наблюдаются лишь при достаточно низкой фотопроводимости. Когда фотопроводимость велика, обнаружить АФ-эффект возможно лишь путем измерения температурных и люкс-амперных характеристик фотовольтаического тока. Возможно, это объясняет, почему АФ-эффект ранее не наблюдался в таких пироэлектриках, как CdS или ZnS в гексагональной фазе. Что касается ранних наблюдений фотонапряжений в пленках и кристаллах ZnS , то, как было показано в ^{27, 28}, АФН-эффект в них был связан со слоистой структурой и сложением элементарных фото-э. д. с., возникающих на границе кубической и гексагональной фаз. По этой же причине мы не рассматриваем здесь АФН-эффект в сегнетоэлектрической керамике²⁹.

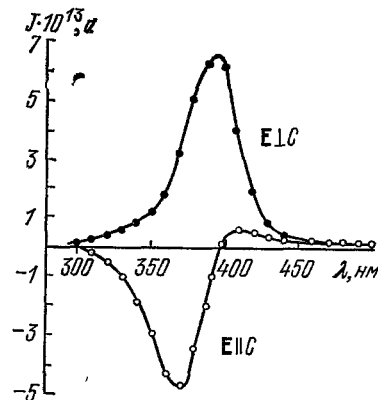


Рис. 12. Спектральное распределение фотовольтаического тока в BaTiO_3 для двух направлений поляризации света²⁵.

3. АФН-ЭФФЕКТ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Перейдем теперь к измерению фотонапряжений в сегнетоэлектрике в режиме разомкнутых электродов (АФН-эффект).

Первые фотонапряжения $V \gg E_g$ наблюдались при исследовании фотосегнетоэлектрических явлений в монокристаллах сегнетоэлектрического твердого раствора $\text{SbSI}_{0,35}\text{Br}_{0,65}$ ³⁰, а затем в монокристаллах BaTiO_3 ³¹.

Последовательность измерений в ^{30, 31} была следующей. Предварительно заполняемый монокристаллический кристалл освещался в сегнетоэлектрической фазе светом из области максимума фоточувствительности. При освещении наблюдался в направлении $[001]$ фототок короткого замыкания, на стационарный или переходный характер которого в ^{30, 31} не обращалось внимания. После прекращения освещения кристалл

путем нагревания переводился в парафазу через точку Кюри, которая регистрировалась по максимуму пирозлектрического тока. Оказалось, что освещение кристалла сдвигает точку Кюри в сторону более высоких температур, и что этот сдвиг ΔT_1 обусловлен внутренним полем \tilde{E} объемных зарядов. Поле \tilde{E} оценивалось с помощью методики, общепринятой для фотоэлектретов. Кристалл со сдвинутой точкой Кюри освещался повторно в парафазе. При этом наблюдался фототок деполяризации, путем интегрирования которого определялась плотность объемного заряда Q_f , откуда оценивалось внутреннее поле $\tilde{E} \approx 4\pi Q_f/\varepsilon$ и фотонапряжение $V = \tilde{E}l$. Повторное освещение кристалла в параэлектрической области деполяризовало кристалл и соответственно возвращало температуру Кюри к ее равновесному значению. В $\text{SbSI}_{0,35}\text{Br}_{0,65}$ заряду насыщения $Q_f = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$ и $\varepsilon = 2 \cdot 10^3$ отвечало поле $\tilde{E} \approx 10^4 \text{ в/см}$ или фотонапряжение $V \approx 3 \cdot 10^3 \text{ в}$. Найденные таким образом поле \tilde{E} и связанный с ним сдвиг точки Кюри ΔT_1 определяют коэффициент dT_1/dE , согласующийся с независимыми измерениями сдвига точки Кюри под действием внешнего поля. Это указывает на то, что в ³⁰ оценка полей \tilde{E} и фотонапряжений V была достоверной. Аналогичным образом для BaTiO_3 в ³¹ были определены $E \approx 4 \cdot 10^3 \text{ в/см}$ или фотонапряжение $V \approx 40 \text{ в} \gg E_g$, а также $dT_1/dE \approx +1,2 \cdot 10^{-3} \text{ град} \cdot \text{см/в}$, что близко к коэффициенту сдвига точки фазового перехода в BaTiO_3 под действием внешнего электрического поля $dT_1/dE \approx + (1-1,2) \cdot 10^{-3} \text{ град} \cdot \text{см/в}$, ⁶.

С ростом интенсивности света фотонапряжение и сдвиг температуры Кюри возрастают. С ростом поля предварительной поляризации фотонапряжение также растет, достигая насыщения при полях, соответствующих поляризации и пирозаряду насыщения. В обоих описанных случаях ^{30, 31} фотонапряжение и сдвиг температуры Кюри обнаруживали медленную темновую релаксацию, обусловленную локализацией неравновесных носителей в относительно глубоких ловушках.

В дальнейшем АФН-эффект был обнаружен в ниобате лития ¹³, в ряде других сегнетоэлектрических ниобатах ³²⁻³⁴, сегнетоэлектрике SbSI и подробнее исследован в титанате бария ²⁴,

Рис. 13. АФН-эффект в ниобате лития.
а) $V = V(t)$ для двух интенсивностей света $I (\text{вт/см}^2) = 0,15$ (1), $0,02$ (2), б) $V = V(t)$ для больших времен экспозиции и ³большей интенсивности, в) зависимость $V(\tau_1)$ от $L_{1,2}$

^{25, 35}. В этих работах обращалось специальное внимание на связь АФН-эффекта со стационарным фотовольтаическим током.

В ^{32, 33} производилось исследование кинетики АФН-эффекта для монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ (точечная группа $3 \cdot m$), $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}$ ($2 \cdot m$) и ортониобата сурьмы SbNbO_4 ($2 \cdot m$).

Освещение кристаллов производилось аргоновым лазером на длине волны 488 нм в области плотностей энергии до 500 мвт/см^2 . Фотонапряжение измерялось в направлении спонтанной поляризации $[001]$, для чего электроды соединялись со входной емкостью электростатического вольтметра. Отдельные наблюдения показали, что фото-э. д. с. в перпендикулярном направлении $V < E_g$. Параллельно с измерением фото-э. д. с. в ниобате лития производилось наблюдение ФР-эффекта. Для исследованного в ^{32, 33} кристалла ниобата калия ФР-эффект был измерен в ³⁶. Кристаллы SbNbO_4 были оптически неоднородны, что не позволило в ³⁴ провести для них параллельное измерение ФР-эффекта.

На рис. 13 представлены экспериментальные результаты для монокристалла ниобата лития с примесью железа. Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ обнаруживают в направлении $[001]$ фотонапряжения $V \approx 10^3 \text{ в}$ и более (рис. 13, б) при освещении световым зондом в форме точки или параллельной электродам полосы с $L_1 \approx 1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. Световой зонд фокусировался на грань (100). На рис. 13, а показана кинетика роста V в начальной стадии освещения для двух интенсивностей света (кривые 1 и 2). При выключении света в произвольный момент времени t фотонапряжение падает на величину, соответствующую пирозаряду, после чего значение V медленно релаксирует

в темноте. Кривые 1 и 2 на рис. 13, а показывают зависимость $V = V(t)$ за вычетом пиросигнала. Кривые рис. 13, а обнаруживают два характерных участка: начальный быстрый и последующий медленный линейный рост. Сравнение этой кинетики $V = V(t)$ с кинетикой оптического искажения в том же кристалле $\Delta n = \Delta n(t)$ (ФР-эффект) показывает их совпадение на начальном быстром участке. В области медленного линейного роста $V = V(t)$ оптическое искажение сохраняет насыщенное значение $\Delta n = \text{const}$. На начальном быстром участке $V(t)$ насыщается за время релаксации τ_1 . С увеличением интенсивности света τ_1 уменьшается. Абсолютные значения τ_1 близки к временам релаксации Δn , полученным для $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ методом компенсации¹⁷. Значения $V(\tau_1)$ обнаруживают линейную зависимость от ширины светового зонда L_1 (см. рис. 13, в), а также зависят от интенсивности света I .

Кристаллы SbNbO_4 освещались световым зондом в направлении спонтанной поляризации [001]. В этом же направлении измерялось фотонапряжение V . Результаты измерений представлена на рис. 14 а — в. При включении света фотонапряжение V растет за время τ_1 до стационарного значения $V(\tau_1)$, зависящего от интенсивности света I (рис. 14, а). После выключения света $V(\tau_1)$ медленно релаксирует. Пироэффект незначителен и не влияет на измерение V . Рис. 14, б передает зависимость $V(\tau_1)$ от \sqrt{I} , близкую в области малых I к закону I , а из рис. 14, в видно, что время τ_1 обратно пропорционально I .

В кристаллах $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}$ фотонапряжение в направлении [001] в несколько раз превышает ширину запрещенной зоны. Кинетика АФН- и ФР-эффектов в ниобате калия характеризуется общей постоянной времени. В^{24, 25} были измерены фотонапряжения в кристаллах BaTiO_3 , которые оказались порядка ~ 10 вольт, что согласуется с цитированной выше более ранней работой³¹. В титанате бария АФН-эффект зависит от доменной структуры и максимален в монокристаллах³⁵.

В согласии с (2) величина АФН-эффекта для всех исследованных сегнетоэлектриков обратно пропорциональна фотопроводимости, а его кинетика определяется максвелловской постоянной. Для большинства исследованных до сих пор сегнетоэлектриков между ФР- и АФН-эффектами прослеживается простая связь. А именно, изменение двупреломления при освещении оказывается следствием линейного электрооптического эффекта за счет поля \vec{E} , возникающего при АФН-эффекте. Это видно, например, из таблицы, где изменение двупреломления Δn вычислено из линейного электрооптического уравнения для указанных выше точечных групп симметрии

$$\Delta n = \frac{1}{2} (n_1^2 r_{31} - n_3^2 r_{33}) \vec{E}; \quad (5)$$

здесь n_1 и n_3 — показатели преломления, r_{13} , r_{33} — электрооптические коэффициенты, $E = V/n$ — поле, индуцируемое при АФН-эффекте. Как видно из табл. 1, экспериментальные значения Δn для LiNbO_3 и KNbO_3 согласуются с вычисленными.

Во всех перечисленных выше случаях АФН-эффект был связан со стационарным фотовольтаическим током, который измерялся для тех же кристаллов в независимых экспериментах (см. гл. 2). Как уже указывалось во введении, в сегнетоэлектриках могут наблюдаться anomalously большие фотонапряжения, связанные с другими механизмами (например, с изменением спонтанной поляризации при освещении) и соответственно не со стационарным, а с переходным фототоком экранирования. Вопрос об относительном вкладе других механизмов в АФН-эффект в сегнетоэлектриках выходит за рамки настоящего обзора.

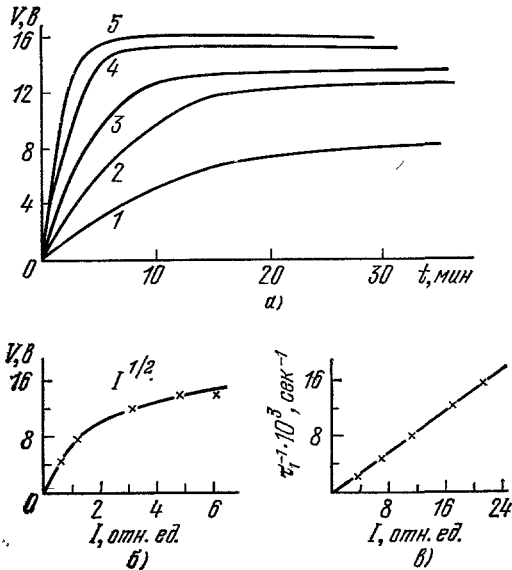


Рис. 14. АФН-эффект в ортоинибате сурьмы.

а) Кинетика АФН-эффекта при разных интенсивностях света: I ($\text{см}/\text{см}^2$) = 0,02 (1); 0,06 (2), 0,12 (3), 0,2 (4) и 0,4 (5); зависимость $V(\tau_1)$ от I (б) и τ_1 от I (в).

ФР-эффект Δn и поле \tilde{E} при АФН-эффекте

Соединение	n_1	n_2	$r_{12}, \text{м/с}$	$r_{23}, \text{м/с}$	ε
LiNbO_3	$2,29$ 37	$2,22$ 37	$8,6 \cdot 10^{-12}$ 37	$30,8 \cdot 10^{-12}$ 37	30 37
KNbO_3	$2,28$ 38	$2,17$ 38	$28 \cdot 10^{-12}$ 38	$64 \cdot 10^{-12}$ 38	100 39
SbNbO_4	—	—	$< 2 \cdot 10^{-12}$	$< 2 \cdot 10^{-12}$	240 40

Соединение	$l, \text{см}$	$V (\tau_1), \text{в}$	$\tilde{E}, \text{в/см}$	$\Delta n_{\text{выч}}$	$\Delta n_{\text{эксп}}$
LiNbO_3	$3 \cdot 10^{-2}$	830	$28 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	10^{-3} 17
KNbO_3	$5 \cdot 10^{-2}$	10	200	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$ 36
SbNbO_4	$2 \cdot 10^{-2}$	20	10^3	$< 1 \cdot 10^{-6}$	—

4. О ПРИРОДЕ АНОМАЛЬНОГО ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Выше уже указывалось, что природа АФ-эффекта связана с механизмом фотовольтаического тока в сегнетоэлектриках. Если не считать ряда предложенных качественных моделей, серьезные исследования в этом направлении только начинаются ^{41, 42}. Ниже мы остановимся на некоторых из моделей, главным образом, в связи с изложенными выше данными эксперимента.

а) Возбуждение и рекомбинация на асимметричных примесных центрах

В работах ^{4, 13} была предложена модель АФ-эффекта, основанная на электронных переходах в зону из примесного центра, имеющего асимметричное распределение потенциала.

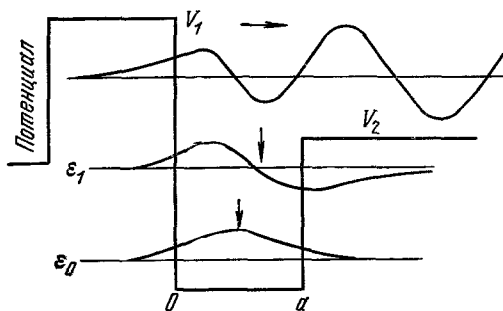


Рис. 15. Асимметричный потенциал примесного центра в сегнетоэлектрике и соответствующие ему энергии и волновые функции ⁴.

Следуя ⁴, рассмотрим потенциал центра в форме асимметричного прямоугольного барьера (рис. 15). Возбуждение электрона между состояниями ε_0 и ε_1 (для $E < V_2$) приводит только к сдвигу локализованного электрона, как это показано стрелками на рис. 15. Это в свою очередь может привести к изменению спонтанной поляризации ⁵. Если возбужденный электрон имеет энергию $V_2 < E < V_1$, он переходит в свободное состояние с волновым вектором $+k_1$ (направление волнового вектора параллельно спонтанной поляризации). Электрон с волновым вектором $-k_1$ только частично просачивается через потенциальный барьер. Таким образом, вероятность p_+ движения электрона

Следуя ⁴, рассмотрим потенциал центра в форме асимметричного прямоугольного барьера (рис. 15). Возбуждение электрона между состояниями ε_0 и ε_1 (для $E < V_2$) приводит только к сдвигу локализованного электрона, как это показано стрелками на рис. 15. Это в свою очередь может привести к изменению спонтанной поляризации ⁵. Если возбужденный электрон имеет энергию $V_2 < E < V_1$, он переходит в свободное состояние с волновым вектором $+k_1$ (направление волнового вектора параллельно спонтанной поляризации). Электрон с волновым вектором $-k_1$ только частично просачивается через потенциальный барьер. Таким образом, вероятность p_+ движения электрона

в направлении $+\mathbf{k}_1$ отличается от вероятности p_- его движения в направлении $-\mathbf{k}_1$ тем больше, чем больше спонтанная поляризация.

Так как асимметрия потенциала примесного центра определяется направлением спонтанной поляризации и одинакова для всех центров, то для интенсивности возбуждающего света I с частотой ω плотность фотовольтаического тока J_1 , связанная с асимметричным выбросом электрона, равна

$$J_1 = \frac{e\alpha I}{\hbar\omega} (p_+ l_+ - p_- l_-), \quad (6)$$

где l_{\pm} — свободный пробег электрона в направлении $\pm\mathbf{k}_1$, α — коэффициент поглощения света. Нетрудно связать J_1 со спонтанной поляризацией P_0 . Связав вероятности p_+ и p_- с туннельным просачиванием через прямоугольные барьеры высотой V_1 и V_2 и полагая $V_2 \ll V_1 \sim P_0^2$, имеем

$$J_1 = \frac{e\alpha I}{\hbar\omega} \langle l \rangle P_0, \quad (7)$$

где $\langle l \rangle$ — средний сдвиг электрона.

Из тока (6) следует вычесть ток, связанный с рекомбинацией фотовозбужденных носителей. Действительно, после рассеяния фотовозбужденного носителя его направленный импульс $\mathbf{k}_1 = 0$ и он до рекомбинации не дает вклада в фотовольтаический ток. Обозначая вероятность рекомбинации в направлении $+\mathbf{k}_1$ и $-\mathbf{k}_1$ соответственно через p'_+ и p'_- , получаем из (6) соответствующий ток рекомбинации, заменив p_+ и p_- на p'_+ и p'_- . Окончательно в ⁴ было получено следующее выражение для фотовольтаического тока: J :

$$J = J_1 - J_2 = k\alpha I, \quad (8)$$

где константа Гласса

$$k = \frac{e}{\hbar\omega} (l_+ p_+ - l_- p_- + l'_+ p'_+ - l'_- p'_-) \quad (9)$$

зависит только от природы примесного центра, свободного пробега электрона и энергии фотона.

По данным ⁴ вольт-амперным характеристикам $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ на рис. 3 отвечают $k = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ а} \cdot \text{см} \cdot \text{вт}^{-1}$ и $\sigma_T + \sigma_\Phi = 1,3 \cdot 10^{-14} + 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С этими значениями хорошо согласуются фотонапряжения, вычисленные для $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ по (2). По этим же данным константа Гласса k для $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ не зависит от концентрации донорных центров Fe^{2+} и от соотношения между концентрациями Fe^{2+} и Fe^{3+} . В то же время это соотношение сильно влияет на электропроводимость и фотопроводимость кристалла и соответственно на АФН-эффект. При восстановлении $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ в атмосфере азота и увеличении концентрации Fe^{2+} за счет концентрации Fe^{3+} значения σ_T и σ_Φ растут и соответственно значения V и E падают.

Подставляя в (6) $l_{\pm} = (\tau_0 v)_{\pm}$, где $\tau_0 = m\mu/e$ — время релаксации, v — скорость электрона, m — эффективная масса, имеем

$$J_1 = \frac{e\alpha I}{\hbar\omega} \Delta(p l) = \frac{\alpha m I}{\hbar\omega} \Delta(p v \mu). \quad (10)$$

При тех же условиях фотопроводимость σ_Φ имеет вид

$$\sigma_\Phi = \frac{e\alpha I}{\hbar\omega} \tau \mu, \quad (11)$$

где τ — время жизни электрона в зоне. Таким образом, фотовольтаический ток, связанный с асимметричным выбросом электрона, не зависит от времени жизни τ , которое в свою очередь является функцией температуры и интенсивности света. Это объясняет отмечавшееся выше различие в характеристиках J и J_Φ . В то время как люкс-амперная характеристика фотовольтаического тока (10) линейна, форма люкс-амперной характеристики фототока (11) определяется временем жизни $\tau = \tau(I)$, т. е. механизмом рекомбинации ¹. Этот же механизм определяет температурную зависимость фототока. Согласно (10) слабая температурная зависимость фотовольтаического тока должна определяться подвижностью μ , т. е. рассеянием.

Экспериментальным значениям k в сегнетоэлектрических ниобатах отвечает средний сдвиг электрона $\langle l \rangle \approx 1 \text{ \AA}^4,^{10}$. Поэтому следует оговорить, что в условиях столь малых сдвигов вопрос о применимости зонной модели и приближения эффективной массы остается открытым. Поэтому в модели Гласса величину $\langle l \rangle$ следует скорее связать со средним сдвигом в прыжковом механизме (полярон малого радиуса ⁴³). Здесь уместно сделать следующее замечание. При выводе (8), (9) предполагалось

в неясной форме, что квантовый выход электронов $\gamma = 1$. Руппель с сотрудниками⁴⁴ измерили квантовый выход электронов в зону проводимости из Fe^{2+} -центров в LiNbO_3 и показали, что $\gamma \leq 4 \cdot 10^{-3}$. Согласно (8), (9) это приводит к среднему сдвигу $\langle l \rangle \gg 40 \text{ \AA}$, что значительно больше средней длины прыжка и, следовательно, противоречит модели Гласса. Для объяснения природы фотовольтаического тока авторы⁴⁴ привлекают модель фотоиндуцированных флуктуаций, на которой мы остановимся ниже.

б) Асимметрия функции распределения неравновесных электронов

Рассмотренный в модели^{4, 13} фотовольтаический ток является существенно примесным, так как возникает из-за асимметрии потенциала примесного центра. В то же время эксперимент указывает на существование собственного фотовольтаического тока, по порядку величины близкого к примесному. Эта трудность была частично снята в работах^{41, 42}, где было показано, что не только асимметрия примесных центров, ответственных за генерацию и рекомбинацию неравновесных носителей, но и асимметрия рассеяния на примесях и фононах приводит к фотовольтаическому току в сегнетоэлектрике. В свою очередь асимметрия элементарных электронных процессов в сегнетоэлектрике связана с асимметричной формой потенциала примесных центров и их одинаковой ориентацией в решетке по отношению к направлению спонтанной поляризации. Следуя^{41, 42}, это можно показать следующим образом. Изменение концентрации и распределения неравновесных электронов в зоне проводимости описывается кинетическим уравнением для функции распределения $f_{\mathbf{k}}$:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} = I_{\mathbf{k}}^e - I_{\mathbf{k}}^r + I_{\mathbf{k}}^i + I_{\mathbf{k}}^{\text{ph}}, \quad (12)$$

где $I_{\mathbf{k}}^e$ и $I_{\mathbf{k}}^r$ — соответственно скорость возбуждения и рекомбинации электронов, а $I_{\mathbf{k}}^i$ и $I_{\mathbf{k}}^{\text{ph}}$ — число столкновений электрона за единицу времени с примесями и фононами. Если функция распределения симметрична и удовлетворяет условию $f_{\mathbf{k}} = f_{-\mathbf{k}}$, то тока в кристалле нет. Если в правой части кинетического уравнения (12) содержится асимметричный член, удовлетворяющий условию $I_{\mathbf{k}}^{\text{as}} = -I_{-\mathbf{k}}^{\text{as}}$, то стационарное решение уравнения также содержит асимметричный член, т. е. асимметричную часть функции распределения $f_{\mathbf{k}}^{\text{as}} = -f_{-\mathbf{k}}^{\text{as}}$. Наличие асимметричной функции распределения приводит к стационарному току:

$$J = \frac{e}{\hbar} \int \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{\text{as}} d\mathbf{k}. \quad (13)$$

В работах^{41, 42} было показано, что не только возбуждение и рекомбинация, но и рассеяние на дипольном центре с асимметричным потенциалом является асимметричным и, следовательно, приводит к появлению асимметричной части в функции распределения, т. е. к стационарному току. Существование, что всюду выше речь шла о неравновесной функции распределения. В⁴² было строго показано, что для равновесных электронов $f_{\mathbf{k}}^{\text{as}} = 0$ и, следовательно, равновесный (темновой) ток равен нулю. Это соответствует тому, что в равновесном случае в (8) ток, связанный с возбуждением электронов из асимметричных центров, точно компенсируется током, обусловленным рекомбинацией электронов. Теория, развитая в^{41, 42}, приводит, таким образом, как к примесному, так и к собственному фотовольтаическому току. Однако в последнем случае (переходы зона — зона) фотовольтаический ток оказывается пропорциональным квадрату времени релаксации $J \sim \tau_2^2$. Таким образом, согласно^{41, 42} фотовольтаический ток при собственном поглощении должен быть на несколько порядков ниже, чем для примесного эффекта, что, как указывалось выше, противоречит эксперименту.

Несмотря на то, что экспериментальные данные^{15, 20, 26, 45} указывают на наличие собственного фотовольтаического тока, равного по порядку величины примесному, они нуждаются в дальнейшем уточнении. Например, обращает на себя внимание увеличение фотопроводимости и фотовольтаического тока в ультрафиолетовой области спектра, соответствующее сильному поверхностному поглощению (см. рис. 11). Этот эффект проявляется во всех исследованных кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках и его происхождение пока неясно.

Результаты^{41, 42} обобщены в^{46, 50} на случай непирозлектрических кристаллов без центра симметрии. Разлагая ток J по степеням внешнего поля

$$J = \sigma_{ik} E_k + \alpha_{ijk} E_j E_k, \quad (14)$$

можно показать, что компоненты тензора третьего ранга α_{ijk} , вообще говоря, отличны от нуля для кристаллов, принадлежащих к одной из 21 ацентрических групп точечной симметрии. Если внешнее поле является статическим, то (14) представляет собой квадратичную поправку к закону Ома. Если под E_k понимать компоненту поля световой волны, то согласно (14) равномерное освещение однородного пьезоэлектрического кристалла (не обязательно пьезоэлектрика) приводит к появлению фотовольтаического тока J (в ⁴² и ⁴⁶ ток J назван фотогальваническим). Как и в ^{41, 42}, микромеханизм фотовольтаического тока связан с асимметрией возбуждения и рекомбинации неравновесных носителей на примесных центрах. При этом фотовольтаический ток течет в направлении, в котором компонента тензора эффективного октупольного момента примесного центра \tilde{Q}_{ijk} отлична от нуля,

$$\tilde{Q}_{ijk} = -\frac{1}{e^2} \left[d_i d_j d_k + \frac{e}{6} (D_{ij} d_k + D_{ik} d_j + D_{kj} d_i) + \frac{e^2}{10} Q_{ijk} \right], \quad (15)$$

где d_i , D_{ij} и Q_{ijk} — соответственно дипольный, квадрупольный и октупольный момент примесного центра. АФ-эффект в непьезоэлектрических кристаллах экспериментально обнаружен в ⁵¹.

в) Фотоиндуцированные флуктуации

В заключение остановимся на модели фотоиндуцированной флуктуации ^{24, 25, 47}. Для этого обратимся к рис. 15. Пусть поглощение света приводит к переходу электрона в примесном центре из основного состояния в возбужденное. Соответствующее этому изменению дипольного момента центра на величину $\Delta\mu_0$ ⁵ приводит к образованию вблизи центра локализованной области объемом V_0 , где спонтанная поляризация изменена на величину $\Delta P_0 = \Delta\mu_0/V_0$ и существует поле $\tilde{E} \approx 4\pi\Delta P_0/\epsilon$ (фотоиндуцированная флуктуация). Если знак ΔP_0 (этот знак одинаков для всех примесных центров по соображениям симметрии) соответствует сдвигу энергии края зоны по направлению к уровню возбуждения, то возбужденный электрон оказывается в зоне, где совершает сдвиг под действием поля \tilde{E} в пределах флуктуации. Другим возможным механизмом проводимости является поляронный механизм, когда фотовозбуждение одновременно индуцирует как флуктуацию, так и переход возбужденного электрона в поляронную зону ⁴³.

Независимо от механизма проводимости выражение для стационарного фотовольтаического тока J имеет вид

$$J = \frac{\Delta P_0}{\epsilon} e\mu N_{st}^*, \quad (16)$$

а кинетика образования флуктуаций описывается уравнением

$$\frac{dN^*}{dt} = \frac{SI}{\hbar\omega} (M - N^*) - \frac{N^*}{\tau_e}, \quad (17)$$

где N^* — концентрация фотоиндуцированных флуктуаций, N_{st}^* — ее стационарное значение, μ — подвижность носителя, M — концентрация примесных центров, τ_e — время жизни флуктуации, равное времени жизни электрона в возбужденном состоянии, I — интенсивность света, S — сечение взаимодействия примесного центра с фотоном. Стационарная концентрация флуктуаций дается выражением

$$N_{st}^* = \frac{SI/\hbar\omega}{(SI/\hbar\omega) + (1/\tau_e)} M. \quad (18)$$

Подстановка N_{st}^* в (16) дает выражение для фотовольтаического тока. Легко видеть, что для $\frac{1}{\tau_e} \approx 10^4 - 10^6 \text{ сек}^{-1}$ ⁴⁸, $S \approx 10^{-15} \text{ см}^2$ и $I \lesssim 1 \text{ вт/см}^2$ фотовольтаический ток линейно зависит от I :

$$J \approx \frac{\Delta\mu_0}{V_0\epsilon} e\mu \frac{SI}{\hbar\omega} \tau_e M. \quad (19)$$

Подставим в (19) значение констант для $\text{LiNbO}_3 : \text{Cu}^{3+}$ ($\Delta\mu_0 \approx 10^{-27} \text{ кул} \cdot \text{см}$, $M \approx 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\tau_e \approx 10^{-8} \text{ сек}$ ⁴⁸, $S \approx 10^{-15} \text{ см}^2$, $\epsilon \approx 30$, $\hbar\omega \approx 5 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$). Тогда (19) приводится к виду

$$J [\text{а/см}^2] \approx \frac{\mu}{V_0} I [\text{вт/см}^2]. \quad (20)$$

Сравним (20) с экспериментальной люкс-амперной характеристикой фотовольтаического тока для $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ (3). Для этого следует подставить в (20) значение подвижности для LiNbO_3 , в отношении которой в литературе имеются противоречивые данные. Так, подставляя $\mu \approx 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ⁴⁴, мы получаем совпадение (20) с (3) для $V_0 \approx 10^{-24} \text{ см}^3$, что соответствует среднему радиусу флуктуации $\langle l \rangle \approx 1 \text{ Å}$. Таким образом, в этом случае $\langle l \rangle$ близко к среднему сдвигу электрона в модели асимметричного центра и флуктуационная модель не дает ничего нового. Если использовать $\mu \approx 0,8 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ¹⁹, то совпадение (20) с (3) имеет место при $V_0 \approx 10^{-21} \text{ см}^3$ или $\langle l \rangle \approx 10 \text{ Å}$. И, наконец, если, следуя⁴⁹, полагать $\mu \approx 15 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, то $V_0 \approx 10^{-20} \text{ см}^3$ и $\langle l \rangle \approx 10-100 \text{ Å}$, что соответствует предположению о размерах фотоиндуцированных флуктуаций в BaTiO_3 ^{24, 25, 44}. Существенно, что в этом случае фотовольтаический ток обусловлен движением носителя под действием отличного от нуля макроскопического поля, что отличает флуктуационную модель от модели асимметричного примесного центра. Возможно, что разброс в значениях μ для LiNbO_3 связан с различной концентрацией примесных центров и других дефектов и с разными условиями восстановления кристаллов в атмосфере водорода. Существенно также, что при сравнении [19] с (3) использовались параметры, соответствующие возбуждению в LiNbO_3 ионов Cu^{3+} , а подвижность — для $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя работы по АФ-эффекту (в основном экспериментального характера), перечислим ряд основных результатов, бесспорность которых не вызывает сомнений.

Надежно установлено существование стационарного фотовольтаического тока при равномерном освещении однородного сегнетоэлектрика в отсутствие внешнего поля. Показано, что аномальные фотонапряжения в сегнетоэлектриках, на несколько порядков превышающие ширину запрещенной зоны, связаны с зарядением кристалла под действием фотовольтаического тока. Механизмы фотовольтаического тока и фототока в сегнетоэлектрике отличаются принципиально, причем для объяснения фотовольтаического тока необходимо привлечь новый механизм переноса носителей, учитывающий особенности возбуждения, рекомбинации и рассеяния в пироэлектрическом кристалле.

Один из таких механизмов, учитывающий асимметрию функции распределения неравновесных носителей, связанную с асимметрией примесных центров, дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Вопрос о том, в какой мере этот механизм описывает собственный, а не примесный фотовольтаический ток, остается открытым. Впрочем, и экспериментальное исследование собственного фотовольтаического тока не позволило еще надежно отделить его от примесного и должно быть продолжено (в частности, в режиме двухфотонного поглощения). Почти не исследовано поведение фотовольтаического тока в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Между тем в таких кристаллах, как КДР, где в парафазе кристалл не имеет центра симметрии, путем измерения фотовольтаического тока по обе стороны от точки Кюри можно было бы оценить этот эффект в непиэлектрической фазе без центра симметрии. АФ-эффект в пьезоэлектриках еще только предстоит исследовать.

Несомненно, что исследование АФ-эффекта, имеющего самостоятельный интерес, дает серьезный вклад в физику сегнетоэлектричества. Более того, по мере развития теории АФ-эффекта этот вклад должен возрастать.

Авторы благодарят А. П. Леванюка за полезную дискуссию и ряд ценных замечаний по рукописи.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбкин С. М., Фотоэлектрические явления в полупроводниках. — М.: Физматгиз, 1963.
2. Адирович Э. И. — В кн. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и оптоэлектроника. — Ташкент: Фан, 1972.
3. Fridkin V. M., Grekov A. A., Ionov P. V., Rodin A. I., Savchenko E. A., Verkhovskaya K. A. — *Ferroelectrics*, 1974, v. 8, p. 433.
4. Glass A. M., Von der Linde D., Auston D. H., Negran T. J. — *J. Electron. Mater.*, 1975, v. 4, p. 915.
5. Леванюк А. П., Осипов В. В. — *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1977, т. 41, с. 752.
6. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. — М.: Физматгиз, 1976.
7. Ионов П. В., Верховская К. А., Ивлева Л. И., Кузьминов Ю. С., Фридкин В. М. — Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1973, т. 10, с. 24.
8. Ионов П. В. — ФТТ, 1973, т. 15, с. 2827.

9. Glass A. M., Von der Linde D.—Ferroelectrics, 1976, v. 10, p. 163.
10. Günter P., Micheron F.—In: Third Symposium on Semiconducting Ferroelectrics. Rostov-on-Don. 28—30, May 1976; Ferroelectrics, 1977, v. 18, p. 27.
11. Micheron F.—Цитир. в ¹⁰ тр.; Ferroelectrics, 1977, v. 18, p. 153.
12. Баркан И. Б., Маренников С. И., Пестряков Е. В., Энтин М. В.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 748.
13. Glass A. M., Von der Linde D., Negran T. J.—Appl. Lett., 1974, v. 25, p. 233.
14. Fridkin V. M., Роров В. N.—Цитир. в ¹⁰ тр.; Ferroelectrics, 1977, v. 18, p. 168.
15. Фридкин В. М., Попов Б. Н., Ионов П. В.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 771.
16. Попов Б. Н., Фридкин В. М.—ФТТ, 1977, т. 20, с. 710.
17. Chen F. S.—J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 3389.
18. Ои К., Такеда И., Охара Ю.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 804.
19. Ohmori Y., Jamaguchi M., Joshino K., Inushi Y.—Japan. J. Appl. Phys., 1976, 15, p. 2263.
20. Krätzig E., Kurz H.—Ferroelectrics, 1976, v. 13, p. 295.
21. Keune W., Date S. K., Gonser U., Binzel H.—Ibid., p. 443.
22. Dischler B., Räuber A.—Sol. State Comm., 1975, v. 17, p. 953.
23. Тсуя Х.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 740.
24. Koch W. T. H. Thesis.—University of Karlsruhe, June 1975.
25. Koch W. T. H., Munser R., Ruppel W., Würfel P.—Ferroelectrics, 1976, v. 13, p. 305.
26. Fridkin V. M., Роров В. N., Verkhovskaya K. A.—Appl. Phys., 1978, v. 16, p. 313.
27. Merz W. J.—Helv. Phys. Acta, 1958, v. 31, p. 625.
28. Ellis S. G., Herman F., Loebner E. E., Merz W., Struck C. W., White G.—Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 1860.
29. Brody P. S.—Sol. State Comm., 1973, v. 12, p. 673.
30. Греков А. А., Малицкая М. А., Спицына В. Д., Фридкин В. М.—Кристаллография, 1970, т. 15, с. 500.
31. Волк Т. Р., Греков А. А., Косоногов Н. А., Фридкин В. М.—ФТТ, 1972, т. 14, с. 3216.
32. Fridkin V. M., Роров В. N., Verkhovskaya K. A.—Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1977, v. 39, p. 139.
33. Фридкин В. М., Верховская К. А., Попов Б. Н.—ФТП, 1977, т. 11, с. 135.
34. Верховская К. А., Лобачев А. Н., Попов Б. Н., Пополитов В. И., Пескин В. Ф., Фридкин В. М.—Письма ЖЭТФ, 1976, т. 23, с. 522.
35. Chanussot G., Fridkin V. M., Godefroy G., Jannot B.—Appl. Phys. Lett., 1977, т. 31, с. 3.
36. Günter P., Flückiger U.—Ferroelectrics, 1976, v. 13, p. 297.
37. Каминов И. Р., Turner E. H.—Proc. IEEE, 1966, v. S4, p. 1374.
38. Günter O.—Optics Comm., 1974, v. 11, p. 285.
39. Wiesendanger E.—Ferroelectrics, 1974, v. 6, p. 263.
40. Иванова Л. А., Пополитов В. И., Стефанович С. Ю., Лобачев А. Н., Веневцев Ю. Н.—Кристаллография, 1974, т. 19, с. 573.
41. Белиничер В. И., Малиновский В. К., Стурман Б. И.—ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 692.
42. Белиничер В. И., Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Стурман Б. И.—Автометрия, 1976, т. 4, с. 2.
43. Бурсиан Э. В., Нелинейный кристалл. Титанат бария.—М.: Физматгиз, 1974.
44. Jösch W., Munser R., Ruppel W., Würfel P.—In: 4th Intern. Meeting on Ferroelectricity. Leningrad. 1977; Ferroelectrics (in press).
45. Chanussot G., Glass A. M.—Ferroelectrics, 1977, v. 17, p. 381.
46. Baskin E. M., Bloch M. D., Entin M. V., Magarill L. I.—Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 83, p. K97.
47. Fridkin V. M.—Appl. Phys., 1977, v. 13, p. 357.
48. Glass A. M., Auston D. H.—Ferroelectrics, 1974, v. 7, p. 187.
49. Alphonse G. A., Alig R. C., Staebler D. L., Phillips W.—RCA Rev., 1975, v. 36, p. 213.
50. Белиничер В. И.—ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 641.
51. Аснин В. М., Бакун А. А., Данишевский А. М., Ивченко Е. Л., Пикус Г. Е., Рогачёв А. А.—Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 80.