

541.008

ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СРЕДАХ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ

В. И. Белиничер, Б. И. Стурман

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| 1. Введение | 415 |
| 2. Элементарные модели ФГЭ | 419 |
| 3. Феноменологическое рассмотрение ФГЭ | 421 |
| 4. Асимметрия элементарных электронных процессов | 422 |
| а) Асимметрия рассеяния (422). б) Асимметрия фотовозбуждения и рекомбинации. Переходы примесь — зона (423). | |
| 5. Основы кинетической теории ФГЭ | 426 |
| а) Общие соотношения (426). б) Рассеяние на примесях (428). в) Ионизация и рекомбинация (430). | |
| 6. ФГЭ при межзонных переходах | 431 |
| а) Циркулярный фототок (431). б) Кулоновское взаимодействие электрона и дырки (432). в) Электрон-фононное взаимодействие (434). г) Роль анизотропии и непараболичности (436). | |
| 7. Внутризонные переходы | 437 |
| 8. Спinoвые эффекты | 438 |
| а) Поляризация электронов светом (438). б) Влияние магнитного поля на ФГЭ (440). | |
| 9. Особенности ФГЭ при больших интенсивностях света | 441 |
| 10. ФГЭ в газах | 443 |
| 11. Сравнение различных механизмов фототока | 444 |
| 12. Макроскопические проявления ФГЭ | 446 |
| а) Пространственно-осциллирующий фототок (446). | |
| б) Аномальные фотонапряжения (447). в) Фотоиндуцированное изменение показателя преломления. Запись голограмм (448). г) Влияние ФГЭ на фазовые переходы в сегнетоэлектриках (449). д) К.п.д. кристалла как источника тока (450). | |
| 13. Сравнение с экспериментом | 451 |
| 14. Заключение | 455 |
| Цитированная литература | 456 |

1. ВВЕДЕНИЕ

Электрический ток в среде обычно вызывается либо приложенными полями (электрическим и магнитным), либо пространственной неоднородностью (градиент температуры, освещенности)^{1, 2}.

В последние годы стало ясно, что в термодинамически неравновесных условиях возможны токи иной природы, обусловленные отсутствием у среды центра симметрии. Важнейшим из этого класса эффектов является фотогальванический эффект (ФГЭ) — возникновение постоянного электрического тока в однородных кристаллах под действием однородного освещения.

ФГЭ во многих своих проявлениях наблюдался в течение 1969—1974 гг. рядом авторов *). Так, в экспериментах ⁵⁻⁷, выполненных на кристаллах сегнетоэлектриков LiNbO_3 , BaTiO_3 , наблюдались постоянные фототоки, $j_{\text{ф}} \sim 10^{-10}$ А/см², и фотонапряжения, существенно превосходящие ширину запрещенной зоны. Эти явления связывались с релаксацией внутренних полей в кристаллах. В работах ^{8,9} при исследовании эффекта увлечения электронов светом в пьезоэлектрике Те был обнаружен дополнительный вклад в ток. Этот ток обнаруживал сильную зависимость от поляризации света и был интерпретирован как эффект оптического выпрямления (изменение светом поляризации кристалла ^{10, 11}). Приведенные объяснения могли, таким образом, относиться только к переходному току; они находились в противоречии с наблюдениями.

Аналогичные ⁵⁻⁷ результаты были получены в 1974 г. А. М. Глассом с сотрудниками для сегнетоэлектриков LiNbO_3 , BaTiO_3 , LiTaO_3 ^{12, 13}. Кроме того, в этих работах было показано, что постоянные фототоки (измерения проводились в течение 20 часов) линейно зависят от интенсивности света и вызывают в изолированных кристаллах LiNbO_3 аномально большие фотонапряжения, $U \sim 10^3 - 10^5$ В/см. Напряженность электростатического поля в кристалле удовлетворяла при этом соотношению $j_{\text{ф}} + \sigma E = 0$ (σ — проводимость кристалла), выражающему равенство нулю в стационарных условиях полного тока.

Рассмотренные экспериментальные данные находились в серьезном противоречии с представлениями о механизмах возникновения токов и э. д. с. в кристаллах. Влияние переходных процессов, обусловленных нагревом кристаллов светом или релаксацией каких-либо внутренних полей, исключалось большим временем наблюдений токов. Аномально большие величины фотонапряжений, зависимость их знака от частоты и поляризации света ¹⁴ исключали из рассмотрения эффекты Дембера ¹, увлечение электронов фотонами ¹⁵, микронеоднородности кристаллов ¹⁶, другие известные фотовольтаические явления ². Авторы ^{12, 13} впервые связали постоянные фотоиндуцированные токи с наличием у сегнетоэлектрика собственного выделенного направления — полярной оси. Они предположили, что свет может вызывать направленный поток электронов вдоль полярной оси кристалла. Эта идея, а также необычный характер наблюдавшихся закономерностей стимулировали развитие теоретических и экспериментальных исследований **).

Необходимо отметить, что на возможность фотогальванического эффекта в полупроводниках без центра симметрии было указано еще в 1969 г. в работах ^{17, 18}. Исследуя нелинейно-оптические явления, их авторы отметили, что ток j ($\omega_1 - \omega_2$) на разностной частоте двух волн \vec{E} (ω_1) и \vec{E} (ω_2) формально не исчезает в пределе $\omega_1 - \omega_2 \rightarrow 0$ и, таким образом, возможен постоянный ток, не описываемый в терминах проводимости и фотопроводимости. Однако развитая в ^{17, 18} теория оставалась справедливой лишь при $|\omega_1 - \omega_2| \gg \Gamma$, где Γ — характерная частота электронных соударений ¹⁹. Как было показано позднее (см. гл. 7), рассмотренные в ^{17, 18} механизмы при учете столкновений не приводят к постоянному току.

Начало теории ФГЭ было положено в работах ^{20, 21}. Прежде всего теория должна была разрешить два принципиальных вопроса. Исходя

*) Не исключено, что ФГЭ наблюдался и значительно раньше, например, в экспериментах ^{3, 4}. Однако систематические исследования фотозлектрических свойств кристаллов, результаты которых позволяют с уверенностью говорить о наблюдении эффекта, начались лишь с развитием лазерной техники.

**) В оригинальных работах ^{12, 13} для нового явления использовалось название «высоковольтный объемный фотовольтаический эффект». В отечественной литературе это название используется наряду с термином ФГЭ.

из первых принципов, следовало установить причину существования постоянных потоков частиц в отсутствии макроскопических сил. Во-вторых, необходимо было понять, почему ФГЭ не может вызываться «черным излучением», т. е. тепловыми фотонами, распределенными по закону Планка. Существование однородных токов в термодинамическом равновесии означало бы существование вечного двигателя 2-го рода. Решение указанных проблем показало, что ФГЭ существенно отличается от известных кинетических и нелинейно-оптических явлений. Он представляет собой яркое макроскопическое проявление асимметрии элементарных электронных процессов — их неинвариантности к пространственной инверсии. На этом месте, ввиду его важности для последующего изложения, целесообразно остановиться более подробно.

Наиболее простой пример асимметрии электронных процессов дает процесс упругого рассеяния частицы на потенциале, не обладающем центральной симметрией. Свойства рассеивающих центров, как известно^{22,23}, характеризуются вероятностью $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ перехода частицы из состояния с импульсом \mathbf{k}' в состояние \mathbf{k} . Такой подход применим как для квантового, так и для классического описания рассеяния, а также при рассмотрении неупругого рассеяния. При упругом рассеянии вероятность $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ удовлетворяет соотношению симметрии:

$$W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = W_{-\mathbf{k}', -\mathbf{k}}, \tag{1.1}$$

которое вытекает из инвариантности уравнений движения к обращению времени (T -инвариантности) и называется теоремой взаимности²². Так же

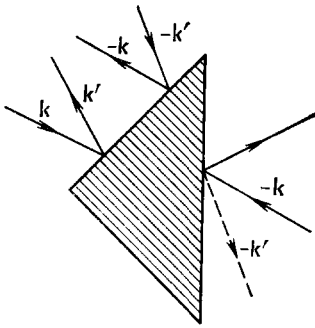


Рис. 1. Асимметрия упругого рассеяния на клине. Выполнение теоремы взаимности

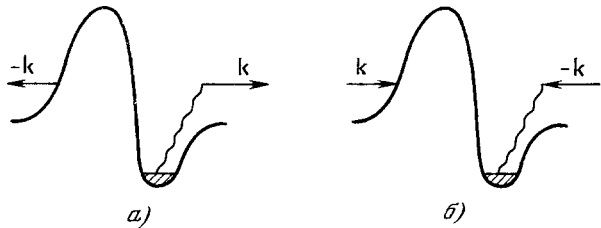


Рис. 2. Асимметрия фотовозбуждения из нецентральной потенциальной ямы (а) и рекомбинации (б).

хорошо известно, что для нецентральных потенциалов вероятность $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ не инвариантна к замене $\mathbf{k}, \mathbf{k}' \rightarrow -\mathbf{k}, -\mathbf{k}'$, т. е. обладает асимметрией

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \neq W_{-\mathbf{k}, -\mathbf{k}'}. \tag{1.2}$$

Асимметрия рассеяния (1.2) и соотношение (1.1) наглядно демонстрируются на примере упругого рассеяния частицы на клинообразном потенциале (рис. 1).

Понятие асимметрии распространяется и на другие элементарные процессы, в частности, на процессы возбуждения и рекомбинации электронов. Если $w_{\mathbf{k}}^n, w_{\mathbf{k}}^p$ есть соответственно вероятности перехода электрона с примеси в зону проводимости и рекомбинации на примесь, то асимметрия этих процессов означает:

$$w_{\mathbf{k}}^{n, p} \neq w_{-\mathbf{k}}^{n, p}. \tag{1.3}$$

В то же время в силу T -инвариантности (теоремы взаимности)

$$w_k^{\text{н}} = w_{-k}^{\text{р}}. \quad (1.4)$$

Соотношения (1.3) и (1.4) иллюстрируются рис. 2, изображающем процессы фотоионизации частицы из нецентральной потенциальной ямы и рекомбинации.

Асимметрия элементарных процессов существенным образом сказывается на кинетике электронов в средах без центра симметрии. Как видно уже из рис. 1, потоки частиц с противоположными импульсами после рассеяния перестают взаимно компенсироваться. В этих условиях, как будет показано в гл. 5, термодинамическое равновесие можно рассматривать как исключительную ситуацию, когда достигается полное уничтожение вкладов в ток от различных групп процессов и различных областей в k -пространстве. Характер такой компенсации определяется конкретными механизмами асимметрии электронных процессов. Выделенная роль термодинамического равновесия приводит к тому, что в средах без центра симметрии практически любая неравновесность нарушает тонкий механизм компенсации, т. е. вызывает ток.

Следует отметить, что в отсутствии асимметрии рассеяния и при условии T -инвариантности выполняется равенство

$$W_{kk^*} = W_{k^*k}, \quad (1.5)$$

называемое часто принципом детального равновесия^{23,24}. Этот принцип не вытекает из каких-либо общих соотношений симметрии и нарушается при невыполнении хотя бы одного из указанных выше условий. В частности, нарушение детального равновесия может вызываться и магнитным полем. Отсутствие детального равновесия при столкновении нецентросимметричных молекул отмечалось еще Больдманом²⁵ (разъяснению этого обстоятельства в квантовой области посвящена работа²⁶). Позднее было показано, что отсутствие детального равновесия существенно сказывается на кинетическом описании газа²⁷; так функция распределения частиц с необходимостью становится зависящей не только от скоростей, но и от моментов импульса. Отсутствие равенства (1.5) необходимо также для возникновения аномального эффекта Холла^{27,28}. Полезно отметить, что нарушение детального равновесия проявляется лишь начиная со второго борновского приближения²², между тем как в подавляющем числе работ по кинетике ограничиваются первым порядком теории возмущений. С этим, по-видимому, связано то недоразумение, что в значительной части литературы, посвященной вопросам кинетики (например, в²⁹⁻³¹), соотношение (1.5) считается универсальным.

Замечательно, что факт существования ФГЭ, его связь с отсутствием детального равновесия (асимметрией элементарных процессов), неравновесность среды, нетривиальный характер обращения тока в нуль в условиях термодинамического равновесия — все эти общие закономерности можно понять из простых моделей. Эти модели будут рассмотрены в гл. 2.

Как будет показано в дальнейшем, ФГЭ возможен во всех без исключения средах, не обладающих симметрией к пространственной инверсии. Помимо кристаллов без центра симметрии, к ним относятся также изотропные среды — жидкости и газы, содержащие правые или левые молекулы, т. е. обладающие естественной оптической активностью. Источником неравновесности может служить не только свет, но и звук, встречные или изотропные потоки частиц и пр. *Потоки частиц, зарядов, тепла и других физических величин являются неотъемлемой чертой неравновесных состояний сред без центра симметрии.* В немалой степени это утверждение относится и к нестационарным явлениям, не поддерживаемым внешними

источниками; любой процесс релаксации к термодинамическому равновесию в средах, имеющих полярные направления, также должен сопровождаться током.

Интересно отметить, что фактически уже более 20 лет известен эффект, по своей природе родственной фотогальваническому. В 1956 г. Ли и Янг в своей знаменитой работе ³² предположили, что в слабых взаимодействиях не сохраняется четность, т. е. что наше пространство, являясь изотропным, в то же время не обладает центром симметрии. Как показали Ли и Янг, электроны, образующиеся при β -распаде нейтрона, $n \rightarrow p + e + \nu$, в присутствии магнитного поля H должны обладать асимметрией распределения, т. е. в направлении ηH , где η — псевдоскаляр, должен возникать ток, характеризующий нецентросимметричность нашего пространства. Именно этот эффект и наблюдался в экспериментах Ву на ядрах Co^{60} при $T \approx 10^{-2} K$ ³³.

В предлагаемом обзоре мы хотим познакомить читателя с общими свойствами нового эффекта, основными его механизмами, а также указать связи ФГЭ с другими физическими явлениями. Главное внимание мы уделяем кристаллическим средам. Дается анализ экспериментов по ФГЭ и их сопоставление с теоретическими представлениями.

2. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ МОДЕЛИ ФГЭ

а) Модель клиньев

Рассмотрим газ невзаимодействующих частиц, испытывающих рассеяние на случайно расположенных и одинаково ориентированных клиньях (рис. 3). Такая среда, очевидно, не обладает центром симметрии. В отсутствие внешних воздействий в результате соударений устанавливается изотропное распределение частиц по скоростям, поскольку при упругом рассеянии на любом выпуклом теле сферически симметричное распределение частиц остается сферически-симметричным. При этом компенсируют друг друга не потоки частиц, лежащие навстречу, а прямой и обращенный по времени потоки.

Пусть источником неравновесности является переменное поле $e\vec{E} \cos \omega t$. Его действие приводит к поддержанию анизотропии распределения частиц,

т. е. к увеличению доли частиц, движущихся вдоль и против \vec{E} . Как видно из рис. 3, а, рассеяние частиц, движущихся вертикально, приводит к их общему потоку, направленному налево. Если направление поля изменить на горизонтальное (см. рис. 3, б), то поток изменит знак, т. е. будет направлен направо. Мы установили, таким образом, связь потоков с неравновесностью среды без центра симметрии.

В рамках данной модели можно оценить и величину тока. На первом этапе необходимо определить долю частиц, движущихся анизотропно

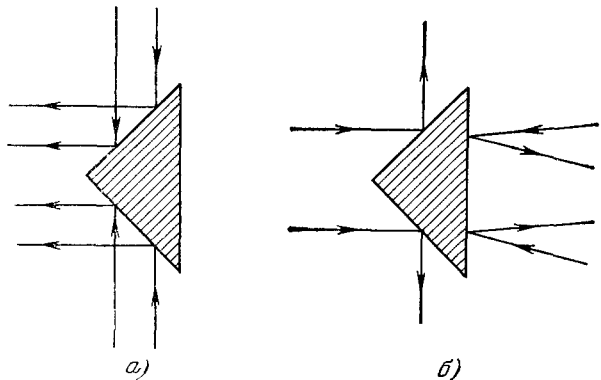


Рис. 3. Возникновение тока при рассеянии на клине: а) поле раскачивает частицы вертикально, ток направлен налево; б) поле направлено горизонтально, ток течет направо

под действием высокочастотного поля. Как нетрудно понять,

$$\frac{\delta n_a}{n_0} \sim \left(\frac{v_E}{v_T} \right)^2 \ll 1,$$

где n_0 — полная концентрация, $v_T = \sqrt{T/m}$ — тепловая, $v_E = e\tilde{E}/m\omega$ — осцилляторная скорости частиц. Хотя приведенная оценка не совсем наглядна, она не связана со свойствами рассеяния. Асимметрия рассеяния проявляется, когда анизотропно летящие частицы сталкиваются с клиньями. Величина тока должна, очевидно, быть пропорциональной частоте таких соударений Γ и времени Γ_n^{-1} , в течение которого частицы, создающие ток, не потеряют направленный импульс. Это время может определяться не только соударениями с клиньями, но и с другими (не обязательно асимметричными) рассеивателями. Таким образом, имеем для тока

$$j_\Phi \sim en_0 v_T \left(\frac{v_E}{v_T} \right)^2 \frac{\Gamma}{\Gamma_n} \xi. \quad (2.1)$$

Величина $\xi \ll 1$ определяется геометрией клина и характеризует степень его асимметрии.

б) Модель асимметричных ям

Асимметрия потенциальной ямы, моделирующей примесь (рис. 4), приводит к тому, что находящаяся в ней частица под действием света вылетает в основном вправо. В данной модели существуют три независимых вклада в полный ток. Рассмотрим их более подробно.

После каждого акта поглощения светового кванта появляется частица со скоростью v_0 , определяемой условиями возбуждения, например, частотой света ω . Если κ есть коэффициент поглощения света, а J — его интен-

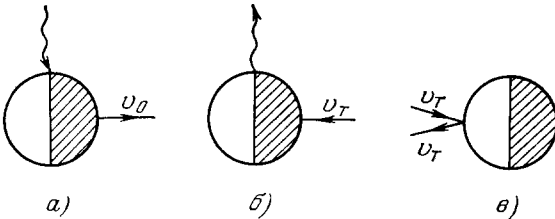


Рис. 4. Возникновение тока в процессах ионизации, рекомбинации и рассеяния, для нецентральной потенциальной ямы.

Заштрихована поглощающая часть центра.

сивность, то число частиц, вылетевших в единицу времени, составляет $\kappa J/\hbar\omega$. Принимая во внимание, что вылетевшие вправо частицы участвуют в создании тока лишь время Γ_n^{-1} (время изотропизации за счет столкновений), имеем для вклада в ток, обусловленного возбуждением: $j_b \approx ev_0 \kappa J/\hbar\omega \Gamma_n$.

Второй вклад в ток связан с рекомбинацией. В силу инвариантности к обращению времени рекомбинировать могут только частицы, подлетающие к яме справа (см. рис. 4, б). Ясно, что уничтожение частиц, летящих справа налево, приводит к потоку в обратном направлении. Таким образом, токи, обусловленные рекомбинацией и возбуждением, направлены одинаково и не могут скомпенсировать друг друга в равновесии с черным излучением. Это обстоятельство является, конечно, прямым следствием (1.3), (1.4). Для оценки величины тока j_p необходимо учесть, что в стационарных условиях скорости возбуждения и рекомбинации частиц одинаковы ($\kappa J/\hbar\omega$), а релаксация образующейся после рекомбинации асимметрии скоростей частиц происходит вновь за время изотропизации Γ_n^{-1} . Примем также во внимание, что в рекомбинации участвуют в основном частицы, успевшие термализоваться за счет взаимодействия с термостатом, т. е. имеющие характерную скорость v_T . Учитывая сказанное, получим $j_p \approx (v_T/v_0) j_b$.

Наконец, третий вклад в ток дает процесс рассеяния. Очевидно, что рассеиваться могут лишь частицы, летящие слева направо (см. рис. 4, *в*). Соответствующий вклад в ток противоположен по направлению вкладам от возбуждения и рекомбинации. Поскольку число актов рекомбинации и столкновений одинаково, а средняя скорость частиц есть v_T , то $j_{ст} = -2j_p$. Таким образом, полный ток

$$j_{\Phi} \approx e \frac{\kappa J}{\hbar \omega \Gamma_n} (v_0 - v_T) \xi. \quad (2.2)$$

Параметр ξ характеризует степень асимметрии потенциала и должен определяться из квантовомеханических расчетов. Если потенциальный барьер на рис. 4 велик — $\xi \approx 1$, если же потенциальная яма почти симметрична — $\xi \ll 1$.

Знак тока зависит от соотношения между v_0 и v_T . Если среда находится в равновесии с излучением, то возбуждение частиц тепловыми фотонами проходит со скоростью v_T и полный ток $j_{\Phi} = 0$.

3. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ФГЭ

Постоянная составляющая электрического тока в однородной среде может быть разложена по степеням электрического поля:

$$j_i = \sigma_{ij}^0 E_j + \beta_{inl}^0 E_l E_n + \sigma_{ilnm}^0 E_l E_n E_m + \gamma_{ilnm} E_l \tilde{E}_n \tilde{E}_m^* + \beta_{iln}(\omega) \tilde{E}_l \tilde{E}_n^*, \quad (3.1)$$

здесь E — постоянное электрическое поле, $\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}^*(-\omega)$ — напряженность поля с частотой ω . Первые три члена описывают статическую проводимость с учетом нелинейных поправок, четвертый — фотопроводимость. Последнее слагаемое описывает фотогальванический эффект — фототок в среде в отсутствие постоянного поля. Для частично поляризованного света комбинация $\tilde{E}_l(\omega) \tilde{E}_n^*(\omega)$ должна быть заменена на поляризационную матрицу плотности.

Вся информация о ФГЭ заключена в фотогальваническом тензоре $\beta_{iln}(\omega)$. Рассмотрим общие ограничения на его компоненты, вытекающие из трансформационных свойств фототока:

$$j_i^{\Phi} = \beta_{iln} \tilde{E}_l \tilde{E}_n^*. \quad (3.2)$$

При пространственной инверсии ток \mathbf{j}_{Φ} меняет знак, а величина $\tilde{E}_l \tilde{E}_n^*$ — не меняет. Поэтому тензор β_{iln} может быть отличен от нуля лишь в средах без центра симметрии¹⁸.

В силу действительности \mathbf{j}_{Φ} правая часть (3.2) не должна меняться при комплексном сопряжении. Поэтому

$$\beta_{iln} = \beta_{inl}^*. \quad (3.3)$$

Таким образом, действительная часть β_{inl} симметрична по последним индексам, а мнимая часть антисимметрична,

$$j_i^{\Phi} = \beta_{inl}^s \tilde{E}_n \tilde{E}_l^* + i \beta_{il}^{as} [\tilde{E} \tilde{E}^*]_l, \quad \beta_{iln}^s = \beta_{inl}^s. \quad (3.4)$$

Второе слагаемое в (3.4) отлично от нуля только для эллиптически поляризованного света. Поэтому связанные с ним фототоки мы будем называть циркулярными. Фототоки, описываемые тензором β_{inl}^s , мы назовем линейными.

При операции обращения времени \mathbf{j}_{Φ} меняет знак, а $\tilde{E}_n(\omega) \tilde{E}_l^*(\omega)$ переходит в $\tilde{E}_n^*(\omega) \tilde{E}_l(\omega)$. Следовательно, при этой операции тензор β_{inl}^s меняет знак, а β_{il}^{as} не меняет. Это обстоятельство имеет далеко идущие

следствия. Так, тензор β_{inl}^s должен быть равен нулю в отсутствии диссипации света, в то время как обращение в нуль β_{ii}^{as} из условия T -инвариантности не следует. Уже этот факт указывает на существенные отличия механизмов, приводящих к циркулярному и линейному фототоку.

В кристаллах тензор $\beta_{inl}^s = \beta_{iln}^s$ по своим трансформационным свойствам аналогичен пьезотензору, а β_{ii}^{as} — тензору гирации. Классы кристаллов, для которых β_{inl}^s , β_{ii}^{as} отличны от нуля, удобно разбить на четыре группы (рис. 5)³⁴: I — $C_1, C_2, C_s, C_{2v}, C_4, C_{4v}, C_3, C_{3v}, C_6, C_{6v}$. II — C_{3h}, D_{3h}, T_d . III — $D_2, D_4, D_{2d}, D_3, D_6, S_4, T$. IV — O^* . Данная классификация исчерпывает кристаллы без центра симметрии.

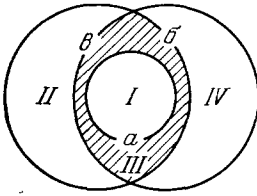


Рис. 5. Типы кристаллов, допускающие ФГЭ.

Области, ограниченные кривыми $a - b$, — соответственно сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, гиротропные кристаллы. Пересечения этих областей дает группы кристаллов I, II, III, IV.

Число независимых компонент β_{inl} определяется симметрией кристалла. В сегнетоэлектриках β_{inl}^s имеет по крайней мере три независимые компоненты, а β_{ii}^{as} — одну:

$$\beta_{inl}^s = \tilde{\alpha} c_i \delta_{nl} + \tilde{\beta} c_i c_n c_l + \tilde{\gamma} (c_l \delta_{in} + c_n \delta_{il}), \quad (3.5)$$

$$\beta_{ln}^{as} = \beta \varepsilon_{lnm} c_m,$$

где c_i — единичный полярный вектор, направленный вдоль спонтанной поляризации кристалла, а ε_{lnm} — единичный антисимметричный тензор. Представление (3.5) реализуется в сегнетоэлектрических кристаллах классов C_{4v}, C_{6v} . Кроме того, оно справедливо и для некристаллических сред, обладающих полярным направлением. Для тензора β_{nl}^{as} формула (3.5) остается справедливой и в сегнетоэлектриках класса C_{3v} .

Отметим, что лишь в сегнетоэлектрических кристаллах ток \mathbf{j}_f , усредненный по поляризации света, может быть отличен от нуля.

В кристаллах классов T и T_d β_{inl}^s имеет всего одну независимую компоненту, $\beta_{inl}^s = \gamma |\varepsilon_{inl}|$.

Циркулярный ФГЭ возможен и в полностью изотропных средах — жидкостях и газах, обладающих естественной оптической активностью. В газах и жидкостях (а также в кристаллах классов T и O)

$$\beta_{nl}^{as} = \eta \delta_{ln}, \quad (3.6)$$

где η — псевдоскаляр, характеризующий степень гиротропности среды.

4. АСИММЕТРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ

а) Асимметрия рассеяния

Как хорошо известно, одним из простейших видов рассеяния является упругое рассеяние электрона на статическом потенциале, образуемом, например, изолированной примесью. Вероятность $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ перехода электрона из состояния с импульсом \mathbf{k}' в состояние \mathbf{k} выражается через амплитуду рассеяния $f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ и отлична от нуля на изоэнергетической поверхности, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}'}$. В пренебрежении спином электрона

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}). \quad (4.1)$$

*) В дальнейшем несегнетоэлектрические пьезоэлектрики (кристаллы групп II и III) для краткости мы будем называть пьезоэлектриками.

Величина $|f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2$ однозначно связана с дифференциальным сечением рассеяния частицы в телесный угол вблизи \mathbf{k}^{22} . Амплитуда рассеяния, как и вероятность $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, удовлетворяет теореме взаимности $f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = f_{-\mathbf{k}', -\mathbf{k}}$. Вероятность рассеяния $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ всегда можно разделить на симметричную и антисимметричную относительно перестановки импульсов \mathbf{k}, \mathbf{k}' части:

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^s + W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{as}, \\ W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^s &= W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^s = W_{-\mathbf{k}, -\mathbf{k}'}, \quad W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{as} = -W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{as} = -W_{-\mathbf{k}, -\mathbf{k}'}^{as}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Для центральных потенциалов $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{as}$ строго равна нулю.

Для определения $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{as}$, по теории возмущения необходимо выйти за рамки первого борновского приближения и рассчитать амплитуду $f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ до второго порядка теории возмущений по потенциалу ²². Вклад в $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{as}$ возникает от произведения амплитуды в первом порядке теории возмущений на полюсной вклад в $f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, во втором порядке ²¹:

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{as} = \frac{1}{(2\pi)^4 \hbar} \text{Im} \int \mathbf{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathbf{V}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''} \mathbf{V}_{\mathbf{k}''\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}''}) d\mathbf{k}''; \quad (4.3)$$

здесь $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = V_{-\mathbf{k}', -\mathbf{k}}^*$ — матричный элемент потенциала примеси между блоховскими функциями. То обстоятельство, что формула (4.3) содержит произведение двух δ -функций по энергии, далеко не случайно. Используя теорему взаимности, можно показать, что каждый член ряда теории возмущений для $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{as}$ всегда содержит четное число δ -функций по энергии. Выражение, аналогичное (4.3), используется также в теории аномального эффекта Холла ^{27, 28}. Необходимость выхода за рамки первого порядка теории возмущений диктуется в этом случае инвариантностью $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ к пространственной инверсии и T -инвариантностью.

Рассмотрим конкретную модель в сегнетоэлектрике. Пусть рассеивающий центр обладает короткодействующим потенциалом с длиной рассеяния r_0 и асимметричным дипольным потенциалом,

$$V^{as}(\mathbf{r}) = e(\mathbf{d}\mathbf{r})/\epsilon_0 r^3, \quad (4.4)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость. Величина \mathbf{d} в (4.4) по порядку величины может считаться равной дипольному моменту элементарной ячейки. Вычисление $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{as}$ наиболее просто проводится при малых импульсах, $ka \ll 1$, где a — размер элементарной ячейки. Ответ имеет вид ²¹

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{as} = \frac{4ehr_0^3}{\epsilon_0 m k} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{k}')}{q^2} (\mathbf{d}\mathbf{q}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}), \quad \mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}'. \quad (4.5)$$

Наличие короткодействующего симметричного потенциала является существенной деталью модели примеси. В его отсутствие асимметрия возникла бы лишь в третьем порядке по дипольному потенциалу. Применительно к пьезоэлектрикам в качестве $V^{as}(\mathbf{r})$ естественно выбрать потенциал октауполя. Вероятность $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{as}$ вычисляется аналогично (4.5) и выражается через октаупольный момент примеси Q_{nlm} ³⁵.

Помимо упругих столкновений с примесями, возможным механизмом асимметрии является рассеяние электронов (дырок) на фононах, экситонах и прочих нарушениях периодичности решетки (см. также гл. 6).

б) Асимметрия фотовозбуждения и рекомбинации. Переходы примесь — зона

Пусть энергетический спектр кристалла характеризуется узким примесным уровнем, отделенным от края зоны проводимости щелью шириной Δ . Вероятности $W_{\mathbf{k}}^{n,p}$ возбуждения электрона с примеси в зону про-

водимости в состоянии с импульсом \mathbf{k} под действием световой волны с поляризацией \mathbf{e}_α и интенсивностью J , и излучательной рекомбинации на примесь имеют вид

$$W_{\mathbf{k}, \alpha}^{\text{н}} = n_\alpha w_{\mathbf{k}\alpha}^{\text{н}}, \quad W_{\mathbf{k}}^{\text{р}} = \langle w_{\mathbf{k}\alpha}^{\text{р}} \rangle. \quad (4.6)$$

Здесь n_α — число фотонов с поляризацией \mathbf{e}_α , связанное с интенсивностью света, $J_\alpha = n_\alpha \hbar \omega c$; усреднение в (4.6) производится по поляризациям и направлениям испускаемых фотонов. Во всех микроскопических расчетах мы пренебрегаем волновым вектором световой волны по сравнению с квазиимпульсом электрона. Дифференциальные вероятности $w_{\mathbf{k}}^{\text{н,р}}$ связаны между собой в силу инвариантности к обращению времени³⁶,

$$w_{\mathbf{k}, \mathbf{e}_\alpha}^{\text{н}} = w_{-\mathbf{k}, \mathbf{e}_\alpha^*}^{\text{р}} \quad (4.7)$$

(сравни с (1.4)). Они задаются стандартной формулой теории возмущений

$$w_{\mathbf{k}, \alpha}^{\text{н}} = \frac{\omega}{2\pi} |e_\alpha \mathbf{D}_{\mathbf{k}}|^2 \delta(\hbar\omega - \Delta - \varepsilon_{\mathbf{k}}); \quad (4.8)$$

$\mathbf{D}_{\mathbf{k}} = \langle \psi_{\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{D}} | \psi_0 \rangle$ — матричный элемент оператора дипольного момента между состояниями дискретного и непрерывного спектров. Точную волновую функцию связанного состояния ψ_0 , не теряя общности, можно считать действительной. Поэтому трансформационные свойства $w_{\mathbf{k}}^{\text{н,р}}$ определяются симметрией волновых функций непрерывного спектра.

Перейдем к определению асимметричных вероятностей перехода

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{k}} &= W_{\mathbf{k}}^{\text{с}} + W_{\mathbf{k}}^{\text{ас}}, \\ W_{\mathbf{k}}^{\text{с}} &= W_{-\mathbf{k}}^{\text{с}}, \quad W_{\mathbf{k}}^{\text{ас}} = -W_{-\mathbf{k}}^{\text{ас}}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Процедуры вычисления $W_{\mathbf{k}}^{\text{ас}}$ для циркулярной и линейной поляризации света оказываются существенно различными. В первом случае в качестве волновых функций непрерывного спектра достаточно использовать функции Блоха, а в качестве ψ_0 — точную волновую функцию связанного состояния. Матричный элемент дипольного момента между такими состояниями обладает свойством симметрии, $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^0 = \mathbf{D}_{-\mathbf{k}}^{0*}$; оно вытекает из соотношения $\psi_{\mathbf{k}} = \psi_{-\mathbf{k}}^*$ для блоховских функций, которое в свою очередь отражает инвариантность уравнения Шрёдингера к обращению времени. Состояния электрона в зоне проводимости и на примеси для простоты считались невырожденными. Обращаясь к (4.8), мы видим, что для комплексного вектора поляризации \mathbf{e} , т. е. для циркулярно поляризованного света, $w_{\mathbf{k}}^{\text{н}}$ имеет асимметричную часть³⁷. Для действительных \mathbf{e} $w_{\mathbf{k}}^{\text{н}}$ полностью симметричны.

При малых импульсах для $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^0$ справедливо разложение³⁸

$$D_i^0(\mathbf{k}) = f_i + ig_{ikl}k_l + h_{iln}k_lk_n + \dots; \quad (4.10)$$

f_i, g_{ikl}, h_{iln} — действительные величины. Для определенности можно считать, что переходы происходят между s- или p-состояниями примеси и s-зоной*). Если примесь находится в s-состоянии, то асимметрия кристалла учитывается в (4.10) четными по k слагаемыми, причем первый член разложения, $f_i = fc_i$, возможен только в сегнетоэлектрических кристаллах. Если же состояние электрона на примесном уровне есть p-состояние, то асимметрия характеризуется нечетными по k членами разложения.

*) Классификация состояний производится в пренебрежении асимметрией и анизотропией кристалла.

Для сегнетоэлектрических кристаллов имеем из (4.8), (4.10)³⁷:

$$W_k^{as} = i \frac{fg}{(2\pi)^3 \hbar} (\mathbf{k} [c[\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}^*]]) \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k_0}). \quad (4.11)$$

Мы пренебрегли анизотропией кристалла, положив $g_{il} = g\delta_{il}$. Импульс k_0 , с которым происходит фотовозбуждение электронов, определяется из очевидного условия $\epsilon_{k_0} = \hbar\omega - \Delta$. При смене направления вращения поляризации W_k^{as} меняет знак. Вероятность рекомбинации, содержащая усреднение по поляризациям испускаемых фотонов, как следует из (4.6), (4.11), есть величина симметричная.

В пьезоэлектриках W_k^{as} определяется тензором $h_{ij} = h_{nmi}\epsilon_{nmj}$, т. е. частью тензора h_{nlm} , антисимметричной по первым двум индексам³⁷. Как можно показать, h_{ij} обладает релятивистской малостью. При линейной поляризации света ($\mathbf{e} = \mathbf{e}^*$) вероятность W_k^{as} согласно (4.11) равна нулю. В этой ситуации необходимо учитывать искажение электронных волновых функций потенциалом примеси. С формальной точки зрения действие этого потенциала приводит к комплексности коэффициентов разложения (4.10) для D_k и к нарушению соотношения $D_k = D_{-k}^*$. Величина вероятности W_k^{as} зависит от конкретных свойств примеси. Существуют два независимых вклада в W_k^{as} . Первый обусловлен искажением волновых функций зонных электронов асимметричным потенциалом примеси^{20, 21}. Второй вклад возникает при одновременном учете действия симметричной части потенциала на волновые функции непрерывного спектра и нечетности матричного элемента, $D_k^0 \neq \pm D_{-k}^0$. Рассмотрим первый вклад более подробно. При учете потенциала примеси волновые функции зонных электронов становятся отличными от блоховских. Как известно, существуют два полных набора волновых функций непрерывного спектра $\psi_{\pm}^{\pm}(\mathbf{r})$, содержащих расходящиеся и сходящиеся волны. При расчете фотоионизации в качестве волновой функции конечного состояния должна браться функция $\psi_{\bar{k}}$ ²². Матричный элемент дипольного момента между волновой функцией электрона на примеси и $\psi_{\bar{k}}(\mathbf{r})$ удовлетворяет соотношению

$$D_k = D_k^0 + \int \frac{D_{k'} V_{k'k}}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} + i\delta} \frac{dk'}{(2\pi)^3}, \quad (4.12)$$

которое непосредственно вытекает из уравнения Шрёдингера. Аналогичное уравнение справедливо для амплитуды рассеяния²².

Представим D_k в виде суммы матричного элемента $D_k^s = \pm D_{-k}^s$, не учитывающего асимметрии кристалла, и поправки к нему D_k^{as} , связанной с $V^{as}(\mathbf{r})$. Как следует из (4.8), для существования W_k^{as} необходимо, чтобы величины D_k^s , D_k^{as} обладали различной четностью. Используя известное тождество $(x + i\delta)^{-1} = P/x - i\pi\delta(x)$, где P — символ главного значения, получим из (4.12)

$$D_k^{as} = -i\pi \int V_{k'k}^{as} D_{k'}^s \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}) \frac{dk'}{(2\pi)^3}. \quad (4.13)$$

Асимметрия фотовозбуждения обуславливается только полюсным вкладом в (4.12). Это обстоятельство не случайно и связано с тем, что вклады в D_k от полюса и главного значения интеграла преобразуются по разному при обращении времени. Матричный элемент D_k^s , вообще говоря, нельзя считать близким к D_k^0 , поскольку потенциал $V^s(\mathbf{r})$ обладает связанными состояниями и, таким образом, не является малым.

Как видно из (4.13), при малых импульсах возбуждения \mathbf{k} импульс \mathbf{k}' тоже мал. Это означает, что для сегнетоэлектриков в качестве $V^{as}(\mathbf{r})$

можно воспользоваться дипольным потенциалом. Симметричный потенциал мы вновь будем считать короткодействующим. Воспользовавшись (4.13) и считая примеси находящимися в p -состоянии, асимметричную часть вероятности фотовозбуждения можно представить в виде ²¹

$$W_k^{as} = 2 \frac{(dk)}{ea_B k} W_k^s, \quad (4.14)$$

где $a_B = \hbar^2 \epsilon_0 / me^2$ — боровский радиус.

Вероятность W_k^s во многих случаях можно легко выразить через сечение поглощения света.

В пьезоэлектриках W_k^{as} определяется октупольным моментом примеси ³⁹.

Рассмотрим, наконец, второго вклада в W_k^{as} , обусловленного существованием в разложении (4.10) для D_k^0 членов различной четности. Этот вклад рассматривался в работах ^{40,41}, где изучалась фотоионизация мелкой нейтральной примеси. Предполагалось, что при учете асимметричного потенциала волновая функция связанного состояния не обладает определенной четностью; $\psi_0(\mathbf{r})$ выбиралась в виде суперпозиции водородоподобных s - и p -волновых функций. Состояния электронов в непрерывном спектре описывались точными кулоновскими волновыми функциями, что позволило рассчитать W_k^{as} .

Возможным источником асимметрии в кристаллах при переходах примесь — зона (как правило, второстепенным) может служить рассеяние на фононах.

5. ОСНОВЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФГЭ

а) Общие соотношения

Асимметричные вероятности переходов составляют основу кинетического описания ФГЭ. Электрический ток стандартным образом выражается через функцию распределения электронов f_k ,

$$\mathbf{j} = \frac{e}{\hbar} \int \frac{\partial \epsilon_k}{\partial \mathbf{k}} f_k d\mathbf{k}. \quad (5.1)$$

В силу инвариантности относительно обращения времени и в пренебрежении спином частиц $\epsilon_k = \epsilon_{-k}$. Поэтому для нахождения тока необходимо определить асимметричную часть функции распределения, $f_k^{as} = -f_{-k}^{as}$.

Кинетическое уравнение для f_k мы запишем в виде *)

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} = St(f_k), \quad St(f_k) = I_k^n - I + I_k^p + I_k^\Phi, \quad (5.2)$$

где $I_k^{n,p}(f_k)$ — скорости возбуждения и рекомбинации, а $I_k^{\Phi}(f_k)$ — интегралы столкновений с примесями и фононами. Последние мы будем считать термодинамически равновесными.

Пусть полный интеграл столкновений можно разбить на симметричную и асимметричную части,

$$\begin{aligned} St(f_k) &= I_k^s(f_k) + I_k^{as}(f_k), \\ I_k^s(f_k^s) &= I_{-k}^s(f_k^s), \quad I_k^{as}(f_k^s) = -I_{-k}^{as}(f_k^s), \quad f_k^s = f_{-k}^s. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Стационарное решение (5.2) в этом случае не может быть чисто симметричным; оно должно содержать асимметричную часть, т. е. в соответствии с (5.1) возникает постоянный ток. Мы увидим ниже, что процедуру раз-

*) Уравнение (5.2) приведено для переходов примесь — зона.

биения на симметричный и асимметричный интегралы столкновений можно провести для каждого из рассмотренных ранее элементарных процессов. Следовательно, каждый из этих процессов является источником фототока. Подчеркнем, что речь идет о неравновесной ситуации; на термодинамически равновесных функциях распределения электронов и фотонов асимметричный интеграл столкновений I_k^{as} и ток j_ϕ всегда должны обращаться в нуль. В дальнейшем мы ограничимся первым приближением по параметру асимметрии. В силу этого имеем из (5.2), (5.3):

$$I_k^s(f_k^{as}) + I_k^{as}(f_k^s) = 0; \quad I_k^s(f_k^s) = 0. \quad (5.4)$$

Для дальнейшего продвижения необходимо конкретизировать структуру I_k^s . Этот интеграл столкновений, вообще говоря, содержит четыре характерных времени: γ^{-1} — время рекомбинации электронов на примеси, Γ_n^{-1} — обратная частота столкновений с примесями, Γ_n^{-1} , Γ_ϵ^{-1} — время релаксации по импульсу и энергии. Мы будем, как правило, предполагать, что $\Gamma_n \gg \Gamma_\epsilon$, $\Gamma_n \gg \gamma$. Такая иерархия времен является наиболее типичной¹. Таким образом, мы считаем, что электроны, выброшенные светом в зону проводимости, вначале «размазываются» по изоэнергетической поверхности из-за столкновений с примесями и фононами. Затем, вследствие малой неупругости электрон-фононного рассеяния, происходит медленная релаксация по энергии к квазифермиевской функции распределения f_k^l . И лишь после этого электроны рекомбинируют на примеси. С учетом сказанного мы можем взять I_k^s в виде

$$I_k^s = I_k - \gamma_k f_k - \Gamma_n (f_k - \bar{f}_k) + I_k^T(f_k); \quad (5.5)$$

здесь $I_k \equiv (I_k^n)^s$, $I_k^T(f_k)$ описывает термализацию, $I_k^T(f_k^l) = 0$ (структура этого члена в дальнейшем не существенна); черта означает усреднение по изоэнергетической поверхности. Как следует из (5.4), (5.5),

$$f_k^{as} = \Gamma_n^{-1} I_k^{as}(f_k^s). \quad (5.6)$$

Симметричная часть f_k^s должна определяться из (5.4), (5.5). В общем случае она имеет вид $f_k^s = f_k^l + \delta f_k^s$. Функцию f_k^l для диэлектриков можно считать бальцмановской, нормированной на полную концентрацию электронов в зоне проводимости n_0 . Последняя определяется из условия $\gamma n_0 = \int I_k dk$.

Использование формул (5.4), (5.6) позволяет легко рассчитать ФГЭ в рамках конкретной модели для I_k^{as} .

Следует особо остановиться на смысле величины Γ_n , входящей в основную формулу (5.6). Частота изотропизации $\Gamma_n(\mathbf{k})$ по своему смыслу есть обратное время релаксации направления импульса \mathbf{k} для неравновесных электронов, которые в основном и обуславливают фототоки. Поэтому применимость полученных в дальнейшем результатов, вообще говоря, не ограничивается областью $\Gamma_n < T$, за пределами которой описание квазиравновесных электронов (с энергиями $\epsilon_k \sim T$) с помощью кинетического уравнения неприменимо⁴². Область применимости кинетического описания ФГЭ более широка, $\Gamma_n(\mathbf{k}_0) < \epsilon_{k_0}$. В частности, эта область может включать в себя и кристаллы с полярной проводимостью⁴³. В этом случае под ϵ_k должна пониматься перенормированная энергия электрона, поскольку в силу адиабатического принципа оптический переход происходит при неподвижных ионах, и до первого изотропизирующего столкновения электрон не успевает одеться в фононную шубу. Из сказанного выше следует также, что оценки Γ_n по величине подвижности тепло-

вых электронов могут приводить к неправильному результату. Как правило, изотропизация обуславливается столкновениями с фононами. Соответствующие выражения для $\Gamma_{\text{и}}(\mathbf{k})$ можно найти в ^{44,45}.

б) Рассеяние на примесях

Этому процессу отвечает обычный интеграл столкновений

$$I_{\mathbf{k}}^{\text{и}} = \int (W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} - W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k}'. \quad (5.7)$$

Полная вероятность перехода $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ есть вероятность элементарного процесса (4.1), умноженная на концентрацию центров рассеяния N (использование для обеих вероятностей одного обозначения не должно привести к недоразумению). Рассеивающие центры мы считаем расположенными случайно, но ориентированными одинаково. Именно в этом проявляется отсутствие у среды центра симметрии.

Интеграл столкновений (5.7) сохраняет полное число частиц, $\int I_{\mathbf{k}}^{\text{и}} d\mathbf{k} = 0$. Учитывая (4.2), разобьем его на симметричную и асимметричную части:

$$I_{\mathbf{k}}^{\text{s}} = \int W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{s}} (f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k}', \quad I_{\mathbf{k}}^{\text{ас}} = \int W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{ас}} (f_{\mathbf{k}} + f_{\mathbf{k}'}) d\mathbf{k}'. \quad (5.8)$$

Из (5.8) видно, что $I_{\mathbf{k}}^{\text{ас}}$ действительно обладает свойством (5.3). Структура интегралов $I_{\mathbf{k}}^{\text{s}}$ и $I_{\mathbf{k}}^{\text{ас}}$ существенно различна. Особенности кинетики в отсутствие детального равновесия видны уже из того факта, что баланс приходов и уходов реализуется не по схеме $\mathbf{k} \rightleftharpoons \mathbf{k}'$, а посредством циклов $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}'' \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{k}$.

Весьма интересен вопрос о виде $I_{\mathbf{k}}^{\text{и}}$ в пределе малоуглового рассеяния, $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| \ll \mathbf{k}$, т. е. в случае, когда интегральное уравнение (5.2) заменяется более простым дифференциальным уравнением Фоккера — Планка (УФП). УФП для упругого рассеяния представляет уравнение непрерывности в пространстве импульсов:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{P}_{\mathbf{k}}; \quad (5.9)$$

$\mathbf{P}_{\mathbf{k}}(f_{\mathbf{k}})$ — поток частиц в этом пространстве. Обычно УФП рассматривается в отсутствие асимметрии (в предположении справедливости принципа детального равновесия). Поток $\mathbf{P}_{\mathbf{k}}$ в этом случае определяется первыми производными по импульсу от $f_{\mathbf{k}}$, а (5.9) описывает диффузию в \mathbf{k} -пространстве. Оказывается, что в отсутствие детального равновесия УФП существенно модифицируется ⁴⁶. Асимметрия рассеяния приводит к появлению вторых производных по импульсу в выражении для потока частиц $\mathbf{P}_{\mathbf{k}}$, т. е. к повышению порядка уравнения Фоккера — Планка. Дополнительные слагаемые описывают дрейф возмущений $f_{\mathbf{k}}$ в \mathbf{k} -пространстве. Четность слагаемых в правой части (5.9) становится различной (подробнее см. ⁴⁶).

Рассмотрим теперь вопрос об обращении $I_{\mathbf{k}}^{\text{и}}$ в нуль в термодинамическом равновесии. Поскольку $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \propto \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'})$, обращение в нуль $I_{\mathbf{k}}^{\text{s}}$ на любой функции энергии очевидно. Обращение в нуль $I_{\mathbf{k}}^{\text{ас}}$ ($f(\epsilon_{\mathbf{k}})$) не столь очевидно; оно происходит лишь при выполнении дополнительного условия

$$\int W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{ас}} d\mathbf{k}' = 0. \quad (5.10)$$

Покажем, что оно всегда выполняется. Для этого учтем, что для упругого рассеяния справедлива оптическая теорема

$$\int W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} d\mathbf{k}' = 4\pi \operatorname{Im} f_{\mathbf{k}\mathbf{k}},$$

где $f_{\mathbf{k}\mathbf{k}}$ — амплитуда рассеяния вперед. По теореме взаимности $f_{\mathbf{k}\mathbf{k}} = f_{-\mathbf{k}, -\mathbf{k}}$, поэтому

$$\int W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} d\mathbf{k}' = \int W_{\mathbf{k}', -\mathbf{k}} d\mathbf{k}'.$$

Отсюда немедленно вытекает соотношение (5.10). Таким образом, $I_{\mathbf{k}}^{\text{ас}} = 0$ на любой функции энергии ^{21,47 *}). В частности, легко проверить, что для $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, задаваемой (4.5), соотношение (5.10) действительно выполняется. Если же за счет внешних источников мы создали добавку $\delta f_{\mathbf{k}}$, не являющуюся функцией $\epsilon_{\mathbf{k}}$, то эта добавка обязана иметь асимметричную часть, т. е. возникает ток. Вычислим ток в модели примеси, рассмотренной в п. а) гл. 4. Как следует из (5.6), отличный от нуля результат возникает лишь во втором порядке по $\Gamma_{\text{и}}^{-1}$, поскольку в первом приближении для $f_{\mathbf{k}}^{\text{с}}$ функция $f^0(\epsilon_{\mathbf{k}})$ обращает $I_{\mathbf{k}}^{\text{ас}}$ в нуль. Отличие $f_{\mathbf{k}}^{\text{с}}$ от функции энергии возникает при учете анизотропии возбуждения и рекомбинации. Для поправки $\delta f_{\mathbf{k}}^{\text{с}}$ к больцмановскому распределению имеем из (5.5)

$$\delta f_{\mathbf{k}}^{\text{с}} = \Gamma_{\text{и}}^{-1} (I_{\mathbf{k}} - \gamma_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^0). \dagger$$

Пусть для простоты возбуждение электронов происходит с симметричных s-центров. В этом случае в разложении (4.10) существен второй член, и возбуждение электронов в зону проводимости происходит со скоростью

$$I_{\mathbf{k}} = \frac{3\kappa J}{4\pi k^2 \hbar \omega} \frac{|\mathbf{k}\mathbf{e}|^2}{k^2} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0). \quad (5.11)$$

Анизотропия возбуждения, таким образом, связана с поляризацией света. Рекомбинационный член $\gamma_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}$, содержащий в себе усреднение по поляризациям и импульсам испускаемых фотонов, изотропен и не дает вклада в $f_{\mathbf{k}}^{\text{ас}}$. Воспользовавшись (5.11), для сегнетоэлектриков нетрудно получить ²¹

$$\mathbf{j}_{\Phi} = \frac{4\pi e J}{15 \hbar \Gamma_{\text{и}}} k_0 a \frac{edNa}{\epsilon_0 \hbar \omega} \frac{\hbar k_0 \kappa}{m \Gamma_{\text{и}}} (\mathbf{e} - 3\mathbf{e}(\mathbf{e}\mathbf{e})). \quad (5.12)$$

Направление тока существенно зависит от поляризации света; в случаях $\mathbf{e} \perp \mathbf{e}$ и $\mathbf{e} \parallel \mathbf{e}$ токи отличаются знаками. При усреднении по направлению распространения и поляризации света \mathbf{j}_{Φ} обращается в нуль. В пьезоэлектриках ток выражается через октупольный момент рассеивающего центра ³⁹. Анизотропия возбуждения (рекомбинации) может быть связана не только с поляризацией света, но и с анизотропией кристалла. В этом случае ток, усредненный по поляризации света, для сегнетоэлектриков в нуль не обращается.

Механизмы ФГЭ, основанные на асимметрии рассеяния, являются, по-видимому, наиболее простыми. Однако для переходов примесь — зона, зона — зона, как правило, они приводят к значениям фототоков, меньшим, чем получаемые в моделях, основанных на асимметрии процессов ионизации и рекомбинации. К этим моделям мы и переходим.

* В работе ⁴⁸ показано, что для выполнения условия (5.10) достаточно унитарности S-матрицы.

в) Ионизация и рекомбинация

Рассмотрим переход примесь — зона. В этом случае для $(I_k^{n,p})^{as}$ имеем

$$I_k^{n, as} = N_0 W_k^{n, as}, \quad I_k^{p, as} = (N - N_0) f_k W_k^{p, as}, \quad (5.13)$$

где N_0 — число электронов на примесях, а N — полное число примесей. Воспользовавшись формулой (5.6), легко увидеть, что f_k^{as} отлична от нуля в первом порядке по параметру Γ_n^{-1} . Однако, прежде чем перейти к вычислению тока в рамках конкретных моделей примеси, необходимо сделать одно замечание. Как следует из (4.7), (5.13), и как мы уже видели из элементарной модели в гл. 2, $(I_k^{n,p})^{as}$ не обращаются в нуль в термодинамическом равновесии и дают вклады одного знака в интеграл столкновений $St(f_k)$. В кинетическом уравнении имеются дополнительные члены того же порядка, что и $(I_k^{n,p})^{as}$, обусловленные процессами рассеяния. Для того чтобы установить этот дополнительный вклад, вновь воспользуемся оптической теоремой. С учетом канала асимметричной рекомбинации:

$$\int W_{k'k} dk' + W_k^p = 4\pi \text{Im} f_{kk}. \quad (5.14)$$

Воспользовавшись теоремой взаимности, $f_{hk} = f_{-h, -k}$, мы видим, что в присутствии асимметричных поглощающих центров $W_{kk'}^{as}$, вместо (5.10), удовлетворяет условию *):

$$\int W_{k'k}^{as} dk' + W_k^{p, as} = 0. \quad (5.15)$$

Из (5.15) немедленно вытекает:

$$I_k^{n, as} = \int (f_k + f_{k'}) W_{kk'}^{as} dk' = 2I_k^{p, as}, \quad f_k = f(\epsilon_k). \quad (5.16)$$

Нетрудно убедиться, что полный асимметричный интеграл столкновений $(I_k^n - I_k^p + I_k^n)^{as}$ обращается в нуль в термодинамическом равновесии ²¹. Если же распределение фотонов неравновесно по частотам, компенсация трех вкладов нарушается и возникает ток. В отличие от механизма рассеяния, он не равен нулю уже в первом приближении по параметру Γ_n^{-1} . Учитывая (5.6), (5.16), имеем

$$f_k^{as} = \Gamma_n^{-1} [I_k^n(f_k^0) + I_k^p(f_k^0)]^{as}. \quad (5.17)$$

Таким образом, влияние столкновений на процессы ионизации и рекомбинации сводится к смене знака $I_k^{p, as}$. Задав конкретную модель $(W_k^{n,p})^{as}$, нетрудно рассчитать ток. Рассмотрим вначале его циркулярную составляющую. Воспользовавшись соотношением (5.6), получим для сегнетоэлектриков ³⁷:

$$\mathbf{j}_\phi = \frac{eJ}{\hbar\Gamma_n} \frac{\hbar\kappa f}{m\omega g} i [\mathbf{e}\mathbf{e}^*], \quad k_0 \gg \frac{f}{g}. \quad (5.18)$$

Этот ток отвечает последнему слагаемому в феноменологическом выражении (3.4). Вклад в ток дает только процесс ионизации. При усреднении по поляризациям \mathbf{j}_ϕ обращается в нуль.

В пьезоэлектриках циркулярный ток определяется тензором h_{il} (см. п. б) гл. 4). В гиротропных кристаллах циркулярный ток обуславливается в значительной степени спиновыми эффектами (гл. 8).

*) Если рассеивающий потенциал не имеет связанного состояния, то $W_k^{p, as} = 0$; тогда от формулы (5.15) мы возвращаемся к (5.10).

Для вычисления линейного фототока в кристаллах необходимо учитывать искажения блоховских функций потенциалом примеси. Для дипольных примесей, воспользовавшись (4.14), (5.1), (5.17), получим ²¹

$$j_{\Phi} = \frac{2eJ}{3\hbar\Gamma_{\text{н}}} \frac{e dk_0 \kappa}{\hbar\omega} \left(1 - \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_T}{k_0}} \right) c, \quad \kappa \propto |c e|^2. \quad (5.19)$$

Ток содержит два вклада противоположных знаков, обусловленных ионизацией и рекомбинацией. При малых значениях k_0 (малая частота света) преобладает рекомбинация, в которой участвуют в основном электроны, термализованные за счет взаимодействия с фононным термостатом, т. е. обладающие в среднем тепловым импульсом k_T . При больших частотах света, $k_0 \gg k_T$, доминирует ионизация и ток меняет знак. Укажем, что поляризационные свойства фототока существенно зависят от состояния примеси. В принципе возможна любая зависимость от поляризации света, согласующаяся с феноменологией ФГЭ.

В пьезоэлектриках линейный ток выражается через октупольный момент примеси ³⁹. В этом случае существует лишь вклад в ток, обусловленный фотовозбуждением; при усреднении по поляризации падающего света j_{Φ} обращается в нуль в соответствии с феноменологией ФГЭ (гл. 3).

Отметим, что в работах ^{49,50} была предложена так называемая флуктуационная модель ФГЭ для переходов примесь — зона в сегнетоэлектрике. Она состоит в том, что при ионизации примеси ее дипольный момент может меняться и электрон движется в поле создавшейся флуктуации поляризации. При рекомбинации (возможно, на другую примесь) соответствующая флуктуация исчезает. К сожалению, какие-либо расчеты и конкретные аргументы в пользу возможности реализации такой модели, а также ее непротиворечивости, второму началу термодинамики, отсутствуют. Возможно, возникновение флуктуации может дать поправки к рассмотренному выше механизму асимметричной фотоионизации и рекомбинации. Известна также попытка объяснения ФГЭ франк-кондоновской релаксацией ионной подсистемы при ионизации и рекомбинации ⁵¹. Как было указано в работе ⁵², такая модель приводит к нулевому постоянному току.

6. ФГЭ ПРИ МЕЖЗОННЫХ ПЕРЕХОДАХ

Собственное поглощение света в кристаллах приводит обычно к рождению электрон-дырочных пар или к переходам электронов (дырок) между двумя зонами. Образование электрон-дырочных пар описывается двухчастичной функцией $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$. Она имеет смысл вероятности рождения электрона с импульсом \mathbf{k} и дырки с импульсом \mathbf{k}' .

В кристаллах без центра симметрии $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ обладает асимметрией, $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \neq W_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'}$. Асимметрия $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ означает, что вероятность рождения электрона и дырки с импульсами \mathbf{k} , \mathbf{k}' отлична от вероятности появления пары с противоположными импульсами. Поэтому при фотовозбуждении возникает перенос заряда.

В этой главе мы будем приводить формулы для электронного вклада в ток. Вклад дырок имеет тот же знак и, как правило, тот же порядок величины.

а) Ц и р к у л я р н ы й ф о т о т о к

При вычислении циркулярного фототока можно пренебречь влиянием электрон-дырочного, электрон-фононного, электрон-примесного взаимодействий. В этом случае переходы являются вертикальными, т. е. проис-

ходит с сохранением импульса, $W_{kk'} = W_k \delta(k + k')$. График Фейнмана для амплитуды такого процесса приведен на рис. 6, а. Вероятность W_k определяется формулой (4.8), если под $D_k = D_k^0$ понимать матричный элемент оператора дипольного момента между блоховскими волновыми функциями $\psi_k^{c,v}$. Матричный элемент D_k^0 по-прежнему обладает свойством

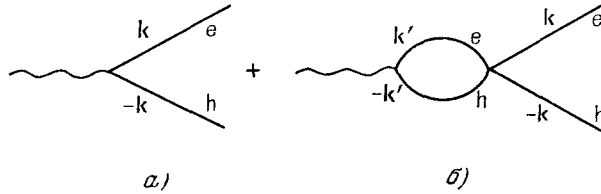


Рис. 6. Рождение пары электрон — дырка: без учета (а) и с учетом (б) кулоновского взаимодействия.

Волнистые линии обозначают фотоны.

$D_k^0 = D_{-k}^{0*}$, вытекающим из условия T -инвариантности. При переходах между s -зонами для него справедливо разложение (4.10) с действительными межзонными константами f , g , h . Эти константы являются уже характеристиками кристалла, а не примеси, как было в гл. 4, 5. Полученные ранее формулы (4.11), (5.18) для вероятности W_k^{as} и циркулярного тока полностью переносятся на рассматриваемый нами случай. Рекомбинационные процессы не дают вклада в j_{ϕ} . Линейный ток в рассматриваемом приближении равен нулю.

б) Кулоновское взаимодействие электрона и дырки

Линейный фототок при межзонном переходе возникает, если учесть отличие волновых функций электронов и дырок от блоховских функций. Такое отличие получается, если учесть кулоновское электрон-дырочное взаимодействие⁵³. Тем самым имеется прямая аналогия с механизмами

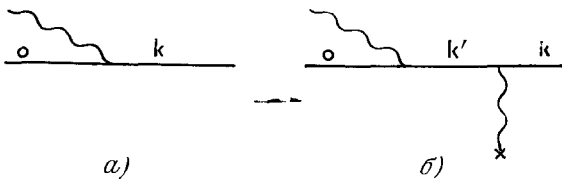


Рис. 7. Переход примесь — зона без учета влияния потенциала примеси на свободные электроны (а) и с учетом такого влияния (б).

ФГЭ в области примесного поглощения (гл. 4, 5), где возмущающее действие на электрон оказывал потенциал примеси. Процесс рождения электрона и дырки с учетом их кулоновского взаимодействия изображен на рис. 6, б. Импульс в этом процессе также сохраняется. Асимметричная часть W_k пропорциональна произведению амплитуд, изображенных на рис. 6, т. е. величине электрон-дырочного взаимодействия. Для сравнения на рис. 7 приведены фейнмановские графики для перехода примесь — зона. В отсутствии искажений (см. рис. 7, а) мы имеем лишь циркулярный ток; при линейной поляризации⁵⁴ света W_k^{as} пропорциональна произведению амплитуд процессов, изображенных на рис. 7.

Асимметричные интегралы столкновений, описывающие фотовозбуждение и излучательную рекомбинацию электрон-дырочных пар, могут

быть записаны по аналогии с (5.13):

$$I_k^{u, as} = n_\alpha W_k^{as}, \quad I_k^{p, as} = \langle W_k^{as} \rangle f_k^e f_{-k}^h, \quad (6.1)$$

$$W_k^{as} = \int \tilde{W}_{kk'}^{as} dk', \quad \tilde{W}_{kk'}^{as} = -\tilde{W}_{-k, -k'}^{as}$$

В сегнетоэлектрических кристаллах, кроме процессов возбуждения и рекомбинации, оказывается необходимым (как и в случае переходов примесь — зона) учесть процессы рассеяния. Их роль сводится вновь к изменению знака перед $(I_k^p)^{as}$. Соответственно асимметричная поправка к функции распределения описывается формулой (5.17). В случае пьезоэлектриков, как и ранее в гл. 5, асимметрией обладает лишь процесс фото-возбуждения.

Выражение для $\tilde{W}_{kk'}^{as}$ в первом порядке теории возмущений по величине электрон-дырочного взаимодействия имеет вид

$$\tilde{W}_{kk'}^{as} = \text{Im} [(D_k^{*0} e_\alpha^*) (D_k^0 e_\alpha)] \frac{e^2 \omega}{2\pi^2 \epsilon_{ij}^0 q_i q_j} \times \\ \times \delta(\epsilon_k^e + \epsilon_k^h - \epsilon) \delta(\epsilon_{k'}^e + \epsilon_{k'}^h - \epsilon) \quad (6.2)$$

где $\epsilon_{ji}^0(\mathbf{q}) = \epsilon_{ij}^0(-\mathbf{q})$ — статическая диэлектрическая проницаемость; $\epsilon \equiv \hbar\omega - E_g$; E_g — ширина запрещенной зоны, $\epsilon_k^{e,h}$ — энергии электрона и дырки, отсчитанные от краев соответствующих зон. Асимметрия W_k в рассматриваемом механизме связана исключительно с асимметрией матричного элемента D_k^0 , так же как и во втором из механизмов линейного тока в области примесного поглощения (гл. 4).

Для многих пьезоэлектриков величины D_k^0 , ϵ_{ij}^0 , $\epsilon_k^{e,h}$ известны из экспериментов или поддаются расчету⁵⁴. Полагая $\epsilon_{ij}^0 = \epsilon_0 \delta_{ij}$, считая законы дисперсии изотропными и квадратичными и используя разложение (4.10), нетрудно получить простое выражение для ФГ тензора β_{ilm}^s . Для пьезоэлектриков оно имеет вид

$$\beta_{ilm}^s = -\frac{ce}{5\pi\hbar\Gamma_H} \frac{\kappa e^2}{\epsilon_0 \hbar \omega} \frac{\mu}{m_e} \frac{k_0 \hbar n l i}{g}; \quad (6.3)$$

μ — приведенная масса электрона и дырки.

Выражение (6.2) справедливо при условии малости кулоновского взаимодействия,

$$\frac{a}{a_B} \ll k_0 a \ll 1, \quad (6.4)$$

т. е. для кристаллов с достаточно большой диэлектрической проницаемостью и малой эффективной массой. Сюда, в частности, относятся хорошо изученные кристаллы группы $A^{III}B^V$. В конкретных расчетах необходимо учесть, что дырочные зоны в этих кристаллах вырождены при $k = 0$ и не являются сферическими.

В области малых k применимость теории возмущений нарушается *) (экситонный эффект). Существует, однако, простая модель, в рамках которой расчеты могут быть проведены при любой силе кулоновского взаимодействия⁵³. Эта модель невырожденных сферических зон. Вероятность перехода определяется формулой (4.8) с $\epsilon_k = k^2 \hbar^2 / 2\mu$ и

$$D_k = e \int \psi_k^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r}; \quad (6.5)$$

*) Аналогичная ситуация возникает при расчете вероятности ионизации нейтрального примесного центра.

$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — кулоновские волновые функции непрерывного спектра для частицы с массой μ и зарядом $e\epsilon_0^{-1/2}$. Выражение (6.5) можно переписать, воспользовавшись полнотой системы блоховских функций,

$$D_{\mathbf{k}} = \int D_{\mathbf{k}'}^0 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}') \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \quad (6.6)$$

При малых \mathbf{k} , воспользовавшись разложением (4.10) для $D_{\mathbf{k}}^0$ и перейдя в формуле (6.6) к координатному представлению, получим

$$D_{\mathbf{k}}^i = \left(f_i + g \frac{\partial}{\partial x_i} - h_{in} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_n} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}=0} \quad (6.7)$$

Предельный переход в (6.7) осуществляется в следующем порядке: сначала производится усреднение по углам, а затем $|\mathbf{r}| \rightarrow 0$. С помощью (6.7) легко получить явные выражения для линейного и циркулярного токов как в сегнетоэлектриках, так и в пьезоэлектриках. Укажем, что в рассмотренной модели линейный ток возникает лишь за счет комплексности функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и ее производных при $\mathbf{r} = 0$.

Выражение (6.7) можно использовать также при вычислении $W_{\mathbf{k}}^{\text{as}}$ в случае ионизации электрона глубокой нейтральной примеси. Область его применимости — $k_0 a \ll 1$. При ионизации мелкой нейтральной примеси область применимости сужается, $k_0 a_B \ll 1$.

в) Электрон-фононное взаимодействие

Электрон-фононное взаимодействие также приводит к искажению блоховских волновых функций и, следовательно, является причиной линейного фототока. Такой «фононный» механизм ФГЭ конкурирует с рассмотренным выше «кулоновским механизмом». Процессы фотовозбуждения изображены графиками Фейнмана на рис. 8.

Графики рис. 8, а, б описывают процессы реального испускания фононов электроном и дыркой (непрямые межзонные переходы), график

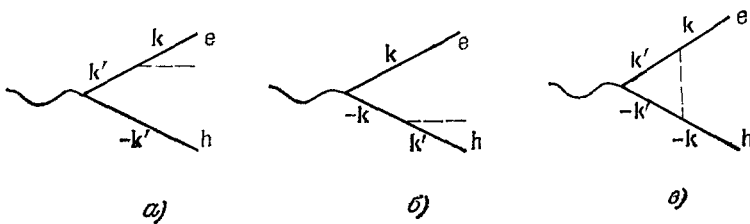


Рис. 8. Непрямые межзонные переходы с испусканием фонона электроном (а) и дыркой (б), перенормировка вершины электрон-фононного взаимодействия (в).

Штриховые линии — фононы.

рис. 8, в изображает процесс без реального испускания фононов (перенормировку вершины электрон-фотонного взаимодействия).

Имеются два подобных вклада в $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{as}}$ и соответственно два вклада в линейный ток. Первый возникает от произведения амплитуд вероятности, изображаемых рис. 6, а и 8, в. Этот вклад диагонален по импульсам \mathbf{k} и \mathbf{k}' . Второй вклад дает произведение амплитуд на рис. 8, а, б. Он недиагонален по \mathbf{k} и \mathbf{k}' , поскольку импульс электрона (дырки) при испускании реальных фононов не сохраняется.

Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия выбирается стандартным образом.

Для оптических фононов матричный элемент гамильтониана может быть записан в виде

$$H_q^{e, h} = \left(\frac{4\pi i e Q_{ij} q_j}{\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} q_{\alpha} q_{\beta} a^3} + D^{e, h} c_i \right) u_q^i, \quad (6.8)$$

где u_q^i — амплитуды фонона, Q — эффективный заряд оптической моды, D — константа деформационного потенциала.

Методы расчета токов, обязанных электрон-фононному и электрон-дырочному взаимодействиям вполне аналогичны. В рассматриваемом нами случае ток пропорционален произведению констант электрон-фононного и дырочно-фононного взаимодействий.

Как видно из (6.8), электрон-фононное взаимодействие само по себе асимметрично, $H_q \neq H_{-q}$. Этим оно отличается от полностью симметричного кулоновского взаимодействия. Поэтому имеются два независимых вклада в ток, связанных с асимметрией, D_k^0 и $H_q^{e, h}$. Электронный вклад в ФГ тензор имеет вид ⁵⁵

$$\beta_{ijn}^s \approx \frac{ec}{\hbar\Gamma_n} \left(\frac{T}{\hbar\omega} \right) \left(\frac{e^2}{a\hbar\Omega\epsilon_{\infty}} \right)^2 \frac{\mu}{M} \frac{Q^2}{e^2} \frac{\kappa}{ag} [h_{ijn} e_i e_n + t g a (c_i - 3e_i (ce))], \quad (6.9)$$

$$t = (D^e - D^h) \epsilon_{\infty} a^2 \frac{1}{8\pi e Q};$$

здесь Ω — частота оптического фонона, M — масса элементарной ячейки. Второй вклад в β_{ijn}^s , характеризующий асимметрию электрон-фононного взаимодействия, может быть отличен от нуля не только в сегнетоэлектриках, но и в пьезоэлектриках (например, для дырок в соединениях $A^{III}B^V$).

При рассмотрении взаимодействия с акустическими фононами следует учитывать как деформационный, так и пьезоэлектрический потенциалы. Величину β_{ijn}^s можно оценить, заменив величину $4\pi e Q / \epsilon_{\infty} k_0^2 a^3$ константой деформационного потенциала D_{ak} . Конкретная тензорная структура, естественно, изменится.

Влияние электрон-фононного взаимодействия, вообще говоря, не сводится только к асимметрии ионизационно-рекомбинационных процессов. Как показано в ⁵⁵, асимметричным является и рассеяние на фононах. Подобная асимметрия возникает, однако, в более высоком порядке теории возмущений по величине электрон-фононного взаимодействия; по своему смыслу она аналогична асимметрии электрон-примесного рассеяния (гл. 4). Отметим, что для возникновения фототока благодаря асимметрии электрон-фононного рассеяния не требуется анизотропии неравновесной добавки к функции распределения. В силу неупругости электрон-фононного рассеяния ток в сегнетоэлектриках возникает, если неравновесная поправка к функции распределения является функцией энергии.

В заключение этого раздела сделаем два общих замечания, относящихся к методике расчета ФГЭ. Учет всех вкладов в ток, существующих в некотором порядке теории возмущений, важен не только с точки зрения количественных расчетов. В отсутствие детального равновесия пренебрежение хотя бы одним из процессов, изображенных на рис. 8, неизбежно приводит к существованию тока в термодинамическом равновесии, т. е. к внутренней противоречивости теории. Общий рецепт выделения групп процессов, дающих нулевой ток в условиях термодинамического равновесия (справедливый в любом порядке теории возмущений) приведен в работе ⁵⁵.

Как можно показать, используя инвариантность относительно обращения времени, вклады в I_k^{as} , приводящие к β_{ijl}^s , должны содержать четное число (не менее двух), а вклады в I_k^{as} , приводящие к β_{ij}^a — нечетное число полюсных слагаемых. Соответственно тензор β_{ijl}^s должен включать в себя нечетное число диссипативных констант (типа Γ_n , γ), а тензор β_{ij}^a — четное число. Доказательство этого правила следует из того, что диссипативные константы (при расчете их по теории возмущений) содержат нечетное число полюсных вкладов, поскольку инвариантность относительно обращения времени в кинетике нарушается определенным правилом обхода полюсов энергетических знаменателей.

г) Роль анизотропии и непараболичности

Выше мы пренебрегали анизотропией и непараболичностью закона дисперсии электронов. В ряде случаев их учет может быть существенным. Рассмотрим, например, не прямые оптические переходы в кристалле с зонной структурой, изображенной на рис. 9. На основании рассмотренных моделей можно было бы предположить, что в этой ситуации ФГЭ особенно велик, поскольку бесфононный процесс запрещен по энергии. Однако, вообще говоря, это не так. В данной ситуации вклад в β_{iln}^s , обусловленный испусканием фононов в процессе фотоионизации, равен нулю. Действительно, в силу соображений, связанных с инвариантностью относительно обращения времени, вклад в β_{iln}^s возникает только от полюсных слагаемых, т. е. тензор β_{iln}^s пропорционален произведению двух δ -функций от энергии. В пренебрежении энергий фонона такие произведения имеют вид

$$\delta(\hbar\omega - \epsilon_k^e - \epsilon_{k'}^h) \delta(\epsilon_k^e - \epsilon_{k'}^e)$$

или

$$\delta(\hbar\omega - \epsilon_k^h - \epsilon_k^e) \delta(\epsilon_k^h - \epsilon_{k'}^h).$$

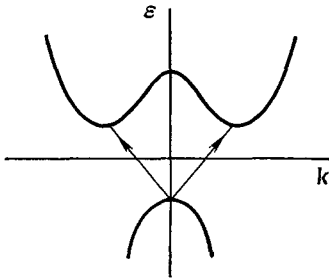


Рис. 9. Схема не прямой зонной структуры.

Бесфононный процесс запрещен по энергии.

Из рис. 9 нетрудно видеть, что вблизи края поглощения произведение δ -функций равно нулю, так как их аргументы не обращаются в нуль одновременно. Однако анизотропия не должна сильно сказываться на порядке величины ФГЭ в том случае, когда бесфононный процесс разрешен по энергии. Действительно, перенормировка матричного элемента дипольного момента содержит произведение δ -функций вида $\delta(\hbar\omega - \epsilon_k^e - \epsilon_k^h) \times \delta(\hbar\omega - \epsilon_k^e - \epsilon_k^h)$, которые не обращаются в нуль даже в случае значительной анизотропии.

В работе ⁵⁶ был рассмотрен практически важный случай оптических переходов между двумя подзонами сложной зоны. Такая ситуация во многих случаях удобна как для расчетов ФГЭ, так и для экспериментов. Для пьезоэлектрика n-GaP произведены расчеты процесса фотовозбуждения электронов из минимума зоны проводимости X_2^1 (расположенного на оси $\langle 100 \rangle$) в вышерасположенную зону X_3^c . При учете асимметрии кристалла вырождение этих зон снимается; величина расщепления составляет 0,3 эВ. Зонная структура GaP существенно непараболическая, однако все параметры кристалла хорошо известны. Учет взаимодействия с оптическими фононами при фотовозбуждении (п. в, гл. 6) позволил получить количественное согласие между результатами расчетов и экспериментальными данными ⁵⁷.

7. ВНУТРИЗОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Рассмотренные в предыдущих разделах механизмы ФГЭ были связаны с резонансными переходами примесь — зона и зона — зона. ФГЭ возможен и в том случае, когда энергии фотона недостаточно для таких переходов и можно говорить лишь о внутризонных движениях носителей заряда. Важная особенность рассматриваемой ситуации состоит в необходимости корректного учета недиагональных по номерам зон вкладов в фототок *). Физический смысл недиагональных вкладов состоит в перенормировке закона дисперсии электрона светом за счет перепутывания различных зон. Как отмечалось в ¹⁷, перенормированная энергия электрона $\tilde{\epsilon}_k$ обладает асимметрией, $\tilde{\epsilon}_k \neq \tilde{\epsilon}_{-k}$. Однако одной асимметрии закона дисперсии недостаточно для возникновения ФГЭ. В работе ⁵⁸ показано, что недиагональные вклады в ток всегда сокращаются с частью диагональных вкладов. Происходит компенсация вкладов в ток от асимметрии групповой скорости $\nabla_k \tilde{\epsilon}_k$ и асимметрии функции распределения, поскольку

$$\int \nabla_k \tilde{\epsilon}_k f(\tilde{\epsilon}_k) dk \equiv 0. \tag{7.1}$$

Таким образом, фототок без учета электрон-фононного, электрон-примесного или других взаимодействий строго равен нулю. Иными словами, ФГЭ связан с реальным поглощением света, а без учета диссипативных процессов он невозможен. Отметим, что недооценка описанной выше компенсации привела авторов ^{5,17,59,60} к ошибочному выводу о возможности ФГЭ в отсутствии соударений. Отсутствие тока в пренебрежении соударениями естественно согласуется и с простыми представлениями о невозможности поддержания упорядоченного состояния системы в полном отсутствии диссипативных процессов.

Фототок на свободных носителях, обусловленный асимметричным рассеянием на примесях и фононах, рассмотрен в ⁵⁸. Механизм возникновения ФГЭ соответствует элементарной модели клиньев, гл. 2.1. Электроны совершают упорядоченные колебательные движения в поле волны и время от времени рассеиваются на примесях или фононах. В принципе могут быть существенны как диагональные, так и недиагональные по номерам зон матричные элементы потенциала примеси или гамильтониана электрон-фононного взаимодействия. Если частота света много меньше межзонных расстояний, вклад недиагональных элементов мал.

При рассмотрении внутризонных процессов можно выделить три характерные области частот: $\omega \ll \Gamma$; $\hbar\Gamma \ll \hbar\omega \ll T$; $T \ll \hbar\omega$. При малых частотах ток перестает зависеть от ω и фактически совпадает с квадратичной поправкой к закону Ома (второй член в феноменологическом соотношении (3.1)), которая рассматривалась в ⁴⁷.

В промежуточной области частот, $\hbar\Gamma \ll \hbar\omega \ll T$, электромагнитное поле $E(t) = \tilde{E}e^{-i\omega t} + \text{к. с.}$ можно рассматривать классически, т. е. учитывать его дрейфовым членом $eE(t) \partial f_k / \partial k$ в кинетическом уравнении (5.2). В первом порядке по $E(t)$ появляется высокочастотная поправка к функции распределения. Во втором порядке величина f_k становится анизотропной, т. е. появляется поправка

$$\delta f_k^s = \frac{2e^2}{m^2 T^2 \omega^2} |k \tilde{E}|^2 f_k^0. \tag{7.2}$$

*) При расчете ФГЭ с помощью формулы Кубо для нелинейного отклика происходит сокращение главных членов, а конечный результат может быть получен аккуратным раскрытием возникающих неопределенностей типа 0/0. Подобные трудности встречаются также в теории различных диссипативных эффектов (см., например, ⁴², с. 222).

Точно так же как и в п. б) гл. 5, анизотропная добавка после учета асимметрии интеграла столкновений приводит к появлению тока. В модели дипольных примесей

$$\mathbf{j} = \frac{4\pi e J}{\hbar \Gamma_{\text{и}}} k_{\text{т}} a \frac{e d N a}{\epsilon_0 T} \frac{\hbar k_{\text{т}} \kappa}{m \Gamma_{\text{и}}} (c - 3e (ce)). \quad (7.3)$$

Коэффициент поглощения $\kappa = 8\pi n_0 e^2 \Gamma_{\text{и}} / m c \omega^2$ в данной модели не содержит дополнительных (по сравнению с (4.5)) параметров кристалла.

Отметим, что формула (7.3) получена в предположении $d\Gamma_{\text{и}}/d\epsilon = 0$. В противном случае появляется дополнительный вклад в ток, связанный с другим порядком итерации при решении кинетического уравнения.

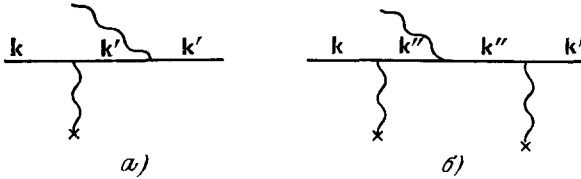


Рис. 10. Типичные диаграммы Фейнмана для внутризонного электрон-примесного рассеяния.

В области частот $\omega \gg T$ взаимодействие со светом носит квантовый характер. Необходимо рассматривать процессы квантового поглощения и испускания электронами фотонов с одновременным рассеянием на примесях или фононах. Типичные графики Фейнмана для таких процессов, применительно к рассеянию на примесях, приведены на рис. 10. Вклад в ток возникает от произведения амплитуд процессов, изображаемых графиками на рис. 10. Соответствующие расчеты можно найти в⁵⁸. Укажем лишь характерные температурные зависимости тензоров β^s , β^{as} . При рассеянии электронов на октаэдрических примесях в пьезоэлектриках $\beta^s \propto T^{-1/2} n_0(T)$, $\beta^{as} = 0$, где $n_0(T)$ концентрация свободных носителей. При рассеянии на оптических фононах $\beta^s \propto T^{5/2} n_0(T)$; $\beta^{as} \propto T^3 n_0(T)$ (предполагается, что $T \gg \hbar \Omega_D$, где Ω_D — дебаевская частота). Величина фототока, нормированного на коэффициент поглощения, при внутризонных переходах имеет тот же порядок, что и для переходов зона — зона и примесь — зона.

8. СПИНОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

а) Поляризация электронов светом

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что оператор электрического тока электрона начинает зависеть от спина. Если электроны поляризованы, то возникает дополнительный вклад в фототок. В ряде случаев этот вклад, несмотря на релятивистскую малость, является главным. Поляризация электронов возникает в полупроводниках при межзонных оптических переходах, вызванных эллиптически поляризованным светом⁶¹. При этом в кристалле появляется циркулярный фототок, так как величина спиновой поляризации электронов пропорциональна степени циркулярной поляризации света.

Рассмотрим простейшую модель, приводящую к эффекту⁶². Пусть зона проводимости и валентная зона являются *s*- и *p*-зонами. Зонная структура в окрестности экстремальной точки изображена на рис. 11. Гамильтониан электрона в валентной зоне и гамильтониан в зоне проводимости, учитывающий внутризонное спин-орбитальное взаимодействие,

при малых k имеют вид

$$\begin{aligned}
 H_v &= -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} + \frac{1}{3} \Delta_0 (1 - 2\sigma L), \\
 H_c &= \epsilon_0 + \gamma_{ij} k_i s_j + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c};
 \end{aligned}
 \tag{8.1}$$

здесь L — матрицы орбитального момента, σ — матрицы Паули, Δ_0 — величина спин-орбитального расщепления валентной зоны. Тензор γ_{ij} по своим трансформационным свойствам аналогичен тензору гирации, поэтому в кристаллах, допускающих циркулярный ФГЭ, $\gamma_{ij} \neq 0$. Фототок выражается через спиновую матрицу плотности. Его электронная часть имеет вид (дырочный вклад выглядит аналогично)

$$\begin{aligned}
 j_\Phi &= \text{Sp} \left(\int \nabla_k H_c(k) \delta \rho_k dk \right), \\
 \delta \rho_k^{\alpha\beta} &= (4\pi^2 \Gamma_H)^{-1} \sum_v \delta \left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} + \hbar\omega - E_g^v \right) \langle \alpha | D \tilde{E}^* | v \rangle \langle v | D \tilde{E} | \beta \rangle,
 \end{aligned}
 \tag{8.2}$$

где v — квантовые числа, относящиеся к валентной зоне, $D = D^0(k=0)$. Спиновая поляризация и ток максимальны, когда суммарная энергия $\hbar^2 k^2 / 2\mu$ много меньше спин-орбитального расщепления Δ_0 . В этом пределе

$$\beta_{ij}^a = \frac{8ec}{3\pi\hbar\Gamma_H} \frac{\kappa}{\hbar\omega} \gamma_{ij}, \quad \kappa = \frac{16 |D|^2 k_0 m \omega}{3c\hbar^2}
 \tag{8.3}$$

Ранее в п. б) гл. 4 отмечалось, что в пьезоэлектриках механизм циркулярного тока, не связанный со спином, имеет релятивистскую малость v^2/c^2 . Он оказывается подавленным по сравнению со спиновым механизмом (по параметру $k_0 a \ll 1$). Рассмотренный выше механизм возникновения циркулярного тока интересен также тем, что он реализуется в кристаллах класса O , где нет пьезотензора, а есть только тензор гирации.

Механизм ФГЭ в теллуре, предложенный в ⁶³, также связан с поляризацией электронов светом. Зонная структура теллура в окрестности экстремума подобна изображенной на рис. 11. Однако точка экстремума расположена на границе зоны Бриллюэна (выше мы неявно предполагали, что экстремум расположен в центре зоны), так что имеется несколько эквивалентных экстремумов. Метод расчета аналогичен рассмотренному выше, но явно учтена анизотропия кристалла и различие в массах легких и тяжелых дырок, известные из эксперимента.

В работах ⁶³, ⁶⁴ рассматривался также ФГЭ в теллуре на свободных носителях. Был рассчитан процесс поглощения света электроном в зоне проводимости, состоящий из двух ступеней: поглощение электроном фотона с виртуальным переходом в валентную зону и испускание (поглощение) фонона с переходом обратно. Эти процессы изображены графиками на рис. 8; при этом учитывались недиагональные по номеру зон вершинные функции для оптических фононов. В этом механизме ФГЭ асимметрия закона дисперсии при учете спина является определяющим фактором,

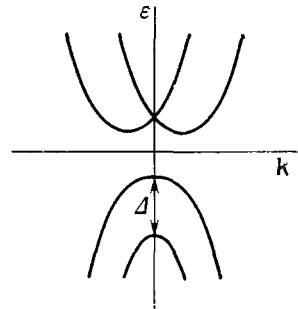


Рис. 11. Зонная структура в области экстремума зоны Бриллюэна с учетом спин-орбитального расщепления.

приводящим к фототоку. Электронный вклад в ФГ тензор имеет вид ⁶⁴

$$\beta_{zz}^a = \frac{ce}{4\pi\hbar\Gamma_H} \sqrt{\frac{\omega}{T}} \frac{\kappa}{E_g} \gamma_{zz}, \quad \kappa = \frac{e^2}{\hbar c} \frac{8mc}{\hbar\omega} \frac{n_0}{\rho_0 E_g} \sum_{\nu=1,2} |D_\nu|^2 \frac{T}{\hbar\Omega_\nu^2}, \quad (8.4)$$

где ρ_0 — плотность кристалла, D_ν — межзонные константы деформационного потенциала для оптических фононов, Ω_ν — фононные частоты. Согласие между теорией и экспериментом ⁶⁴ достигается для комнатной температуры при $|D_1| = |D_2| = 9$ эВ/Å. Дырочный вклад в ФГЭ доминирует при температурах, меньших 230 К и рассчитывается аналогично рассмотренному выше электронному вкладу.

б) Влияние магнитного поля на ФГЭ

При наложении на кристалл слабого магнитного поля к фототоку возникает добавка

$$\delta j_i = \gamma_{ilm} \tilde{E}_l \tilde{E}_m^* H. \quad (8.5)$$

Существуют два различных вклада в δj . Наиболее прозрачный смысл имеет вклад в фототок, обязанный силе Лоренца, действующей на поток электронов, возникающий за счет обычного ФГЭ. Эта поправка аналогична холловскому току и имеет по сравнению с обычным фототоком малость ω_c/Γ_H , $\omega_c = eH/mc$. Если фототок направлен вдоль полярной оси e , то «холловский» ток течет вдоль вектора $[eH]$.

При фотоионизации электронов с парамагнитных примесей электроны попадают в зону проводимости поляризованными; поляризация спина электрона пропорциональна магнитному полю, $\bar{s} \propto \hbar\omega_c/T$. Эта поляризация приводит ко второму вкладу в фототок, который может быть рассчитан так же, как и спиновый вклад, вызванный светом ⁶⁵. Этот дополнительный вклад отличается от обычного фототока j_ϕ наличием дополнительного фактора $(Ze^2/\hbar c)^2 (ak_0)^{-1} \omega_c/T$. Можно сделать вывод, что при высоких температурах влияние магнитного поля определяется «холловским» вкладом, а при низких — важны спиновые эффекты. При низких температурах δj растет как T^{-1} .

В квантуемом магнитном поле при фиксированной частоте света фототок должен испытывать обычные осцилляции по переменной $1/H$, связанные с прохождением уровня Ландау через резонансную энергию.

Особый интерес в теории ФГЭ представляют механизмы фототока в магнетиках без центра симметрии и, в частности, в сегнетомагнетиках. Закон дисперсии в таких кристаллах без учета спина содержит нечетные по импульсу члены,

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 + \tilde{\gamma}_{ij} M_i k_j + \frac{1}{2} m_{ij}^{-1} k_i k_j + \delta_{ijn} k_i k_j k_n M_n; \quad (8.6)$$

M — намагниченность кристалла. Выражение (8.6) вполне аналогично (8.1), только спин электрона заменяется на намагниченность. Микроскопическая природа таких членов связана с взаимодействием «спин — чужая орбита».

Очевидно, что любая неравновесность в кристалле с асимметричным законом дисперсии типа (8.6) должна приводить к току. Для оптических переходов между s -зонами и $D_k^0 = igk$

$$\beta_{ilm}^s = \frac{ec}{4\pi\hbar\Gamma_H} \frac{\kappa\gamma_{ij}M_j}{\hbar\omega} \delta_{ln}. \quad (8.7)$$

При вычислении β_{ji}^s нет необходимости учитывать искажения волновой функции электрона, так как намагниченность \mathbf{M} меняет знак при обращении времени.

9. ОСОБЕННОСТИ ФГЭ ПРИ БОЛЬШИХ ИНТЕНСИВНОСТЯХ СВЕТА

До сих пор мы рассматривали ФГЭ при малых интенсивностях света. Условие малости J состоит, как известно, в том, что характерная частота переходов $\lambda_k = \tilde{\mathbf{E}}\mathbf{D}_k \ll \tau_{\max}^{-1}$, где под τ_{\max} следует понимать наибольшее из времен релаксации в системе. Лишь в этом случае переходы под действием света можно рассчитывать по теории возмущений. ФГЭ в области больших интенсивностей света $\lambda_k \tau \gg 1$ *) представляет особый интерес. ФГ ток в поле циркулярно-поляризованной волны оказывается не зависящим от релаксационных параметров среды γ , Γ_i и пр., он остается постоянным при устремлении этих величин к нулю. В этом смысле можно говорить о реализации неравновесного и недиссипативного токового состояния кристалла.

В качестве иллюстрации рассмотрим следующую простую модель. Пусть переходы под действием света происходят между невырожденными валентной зоной и зоной проводимости. Энергию светового кванта $\hbar\omega$ будем считать близкой к ширине запрещенной зоны. Условие $\lambda_k \tau \gg 1$ означает, что за время между столкновениями с примесями, фононами и пр. электрон успевает совершить большое число межзонных переходов. Поэтому представляется естественным в первом приближении вообще пренебречь релаксационными процессами. В силу малости волнового вектора световой волны по сравнению с импульсом электрона переходы между зонами являются вертикальными, так что состояния электрона в зонах с импульсом \mathbf{k} (или состояния электрона и дырки с импульсами \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$) оказываются связанными попарно. Динамика электронов при этом полностью описывается формулами для двухуровневой системы. Однако факт существования тока ясен без вычислений. Величина λ_k , определяющая скорость переходов между верхним и нижним уровнями с импульсом \mathbf{k} , а также ширину резонанса, не является четной функцией импульса (см. гл. 4). Поэтому вклады в ток от состояний \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ не компенсируются. С другой стороны, переходы электрона между состоянием \mathbf{k} в валентной зоне и состоянием \mathbf{k} в зоне проводимости приводят к появлению тока, поскольку скорости электронов в зонах $\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}^{c,v}$ различны (для одинаковых законов дисперсии электрона и дырки они просто противоположны).

Полагая, что при $t = 0$ все электроны находятся в нижней зоне, используя известные формулы для двухуровневой системы ²² и производя суммирование по импульсам, нетрудно получить для постоянного тока ⁶⁶:

$$\mathbf{j}_\Phi = e \int \frac{|\lambda_{\mathbf{k}}|^2}{|\lambda_{\mathbf{k}}|^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (9.1)$$

Здесь $\xi_{\mathbf{k}} = (2\epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega - E_g)/2$ — расстройка от резонанса. Интеграл (9.1) определяется резонансной областью энергий, $\xi_{\mathbf{k}} \sim \lambda_{\mathbf{k}}$. Полагая закон дисперсии $\epsilon_{\mathbf{k}}$ квадратичным и используя при малых \mathbf{k} разложение (4.10), получим

$$\mathbf{j}_\Phi = \frac{e}{42\pi\hbar} k_0^3 \frac{g}{|c\tilde{\mathbf{E}}|} i [c[\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}^*]]. \quad (9.2)$$

Характерной особенностью (9.2) является корневая зависимость тока от интенсивности света. При изменении направления вращения поляризации

*) Такие интенсивности легко достигаются в лазерных импульсах.

на обратное \mathbf{j}_Φ меняет знак, в согласии с инвариантностью уравнений движения относительно обращения времени. Аналогичным образом можно построить динамическую модель ФГЭ для переходов примесь — зона.

Следует сказать, что рассмотренное выше динамическое описание ФГЭ не вполне последовательно. Оно полностью игнорирует медленные процессы релаксации, приводящие, вообще говоря, к выносу электронов из резонансной области энергии. Последовательная теория эффекта должна основываться на строгом учете медленных процессов «размещения» в k -пространстве. Техника учета релаксационных процессов при больших интенсивностях света была развита в работах ^{67,68}. Она основывается на введении новых квазичастиц, являющихся суперпозицией электронов и дырок в поле световой волны. Тем самым резонансное взаимодействие со светом учитывается точно. Энергия квазичастиц

$$\tilde{\epsilon}_k = \sqrt{|\lambda_k|^2 + \xi_k^2},$$

в отличие от ϵ_k , не является четной функцией импульса. Функции распределения новых частиц подчиняются обычным кинетическим уравнениям. Присутствие света отражается лишь на виде коэффициентов этих уравнений и энергии $\tilde{\epsilon}_k$. Указанная техника позволяет получать последовательное разложение характеристик кристалла по малому параметру, $(\lambda\tau)^{-1}$.

Следуя ^{67,68}, можно получить явные выражения для фототока с учетом электрон-фононного взаимодействия и излучательной рекомбинации. Вид тока и его величина оказываются зависящими от соотношения между константами релаксации. Если наиболее быстрым релаксационным процессом является излучательная рекомбинация, $\Gamma_n/\gamma \ll 1$, то выражение для тока тождественно совпадает с (9.1), следующим из динамической модели. Этот результат является прямым следствием вертикальности переходов при излучательной рекомбинации, т. е. отсутствием переноса по энергии. В более типичной ситуации, $\Gamma_n/\gamma \gg 1$, выражение для тока принимает вид ⁶⁶

$$\mathbf{j}_\Phi = \frac{e}{2} \sum_k \tilde{\epsilon}_k^{-1} \operatorname{th} \frac{\tilde{\epsilon}_k}{2T} \nabla_k |\lambda_k|^2. \quad (9.3)$$

Как и (9.1), оно не содержит констант, характеризующих релаксацию. Распределение электронов и дырок, отвечающее рассматриваемой ситуации, имеет вид ступеньки с граничным импульсом k_0 , который определяется из условия резонанса, $\xi_{k_0} = 0$ ⁶⁷. Это означает, что электроны выносятся из резонансной области и заполняют дно зоны проводимости. Ток (9.3) по сравнению с (9.1) уменьшается в $\lambda_{k_0}/\epsilon_{k_0}$; предполагается, что $\epsilon_{k_0} \gg T$. Интересно, что случаю $\Gamma_n/\gamma \gg 1$ отвечают фермиевские функции распределения фиктивных квазичастиц $(\exp \tilde{\epsilon}_k/T + 1)^{-1}$. Вычисление тока производится в этом смысле на равновесных функциях распределения.

Подчеркнем отличие приведенных в этом разделе соотношений от рассмотренных ранее механизмов ФГЭ. Фототоки (9.2), (9.3) не исчезают при стремлении к нулю параметров γ , Γ_n , κ , характеризующих диссипативные процессы. Проводимость кристалла σ в таком пределе, вообще говоря, стремится к бесконечности.

В случае линейной поляризации света токи (9.1) — (9.3) обращаются в нуль. Для описания ФГЭ в этой ситуации необходимо учитывать асимметрию релаксационных процессов. ФГЭ при этом имеет диссипативный характер.

10. ФГЭ В ГАЗАХ

Существование ФГЭ в газах (а также жидкостях) должно быть связано с наличием в них свободных носителей заряда. Простейший механизм эффекта может быть связан с фотоионизацией молекул. Для описания ФГЭ необходимо, очевидно, определить $\langle W_k \rangle^{as}$, т. е. асимметричную часть вероятности фотовозбуждения электрона, усредненную по всевозможным ориентациям отдельной молекулы. Отличный от нуля результат может быть получен для гиротропных (т. е. правых или левых) молекул. Такие молекулы должны состоять минимум из четырех атомов, не лежащих в одной плоскости. Для расчета $\langle W_k^{as} \rangle$ использованные в гл. 4 приближения оказываются недостаточными. Наиболее простой подход при этом состоит в следующем. Рассмотрим разложение при малых k матричного элемента D_k между точными волновыми функциями начального и конечного состояний (ср. с (4.10)),

$$D_i(k) = \tilde{f}c_i + i\tilde{g}_{ij}k_j + \dots, \quad \tilde{f} = \tilde{f}^*, \quad (10.1)$$

Тензор \tilde{g}_{il} и вектор c_i жестко связаны с ориентацией молекулы. Асимметричная часть вероятности ионизации (4.8) не исчезает при усреднении по углам,

$$\langle W_k^{as} \rangle = \frac{i}{4\pi^2} \tilde{f}\eta(k[\tilde{E}\tilde{E}^*]) \delta(\hbar\omega - \Delta - \epsilon_k), \quad (10.2)$$

так как тензор \tilde{g}_{il} у гиротропных молекул обладает антисимметричной частью, $\text{Im} \langle c_i g_{jl} \rangle = \eta \epsilon_{ijl}$, где η — псевдоскаляр. Фактически полученный результат отвечает интерференции первого и второго порядков теории возмущений для D_k по асимметричному потенциалу молекулы. Для нахождения тока можно непосредственно воспользоваться формулами (5.1), (5.6):

$$j_\phi = \frac{eJ}{2\hbar\Gamma_n} \frac{\hbar\kappa}{m\omega} \frac{\eta\tilde{f}}{g^2} [ee^*], \quad \tilde{g}^2 = \frac{1}{3} g_{ij}^2. \quad (10.3)$$

Частота изотропизации Γ_n в газах может быть значительно меньшей, чем в твердых телах.

К настоящему времени ФГЭ ни в жидкостях, ни в газах не исследовался. Поэтому целесообразно привести хотя бы грубую оценку величины тока. Если принять, что безразмерный параметр η/g , характеризующий степень асимметрии молекул, имеет порядок 10^{-3} , скорость фотовозбужденных электронов $\hbar k_0/m \sim 10^7$ см/с, $\Gamma_n \sim 10^{10}$ с⁻¹, $\kappa \sim 1$ см⁻¹, то для фототока получим

$$j_\phi \text{ (A/cm}^2\text{)} \sim 10^{-7} J \text{ (Вт/см}^2\text{)}.$$

Интересно отметить, что в литературе описан эффект, по своей сути родственной ФГЭ в газах и жидкостях^{69,70}. Речь идет о механизме разделения правых и левых молекул, находящихся в жидкости, переменным вращающимся полем. Потоки правых и левых спиральных молекул оказываются направленными противоположно и пропорциональными векторному произведению $[ee^*]$. Механизм разделения существенно отличается от механизмов ФГЭ и состоит в следующем. Если молекулы обладают дипольным моментом, то они будут вращаться во внешнем поле, следя за вектором его поляризации. Далее, из-за «эффекта пропеллера» вращательное движение спиральных молекул в жидкости переходит в поступательное движение. При этом направления поступательных движений для право- и левовинтовых молекул, естественно, противоположны.

11. СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ ФОТОТОКА

В обзоре было рассмотрено значительное количество механизмов ФГЭ. Полезно провести их ориентировочное сравнение, а также оценить величину конкурирующих эффектов: эффектов Дембера и светового давления, существующих в однородных кристаллах. Для оценок величину фототока удобно нормировать на интенсивность света и коэффициент поглощения κ :

$$j_{\text{ф}} = G\kappa J. \quad (11.1)$$

В табл. I мы приводим результаты оценок константы Гласса G для различных оптических переходов и различных типов симметрии кристалла. Разумеется, эти оценки не могут вместить в себя всего многообразия возможных физических ситуаций; они служат главным образом для грубой ориентации читателя в величине различных механизмов эффекта.

Выбор значений параметров, связанных с асимметрией кристаллов, необходимо обсудить более подробно. Параметром асимметрии для сегнетоэлектриков служит $\xi_{\text{с}} = d/ea$, где d — дипольный момент элементарной ячейки. Для пьезоэлектриков $\xi_{\text{п}} = Q/ea^3$, где Q — октупольный момент ячейки. Степень гиротропии кристалла характеризует величина $\xi_{\text{г}} = g\lambda a^{-1}$ ³⁴, где g — вектор гирации, а λ — длина волны света. Для сегнетоэлектриков $\xi_{\text{с}} \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ ⁷¹, для пьезоэлектриков $\xi_{\text{п}} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ ^{35,72}, т. е. на порядок меньше; для гиротропных кристаллов $\xi_{\text{г}} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ ³⁴. Мы будем считать, что параметры f , h_{in} , h_{il} , γ_{il} (см. гл. 4) имеют порядок величины, задаваемый атомным масштабом и соответствующим параметром асимметрии. Таким образом, $f \approx d \approx \xi_{\text{с}} ea$ — характерный дипольный момент; $h_{in} \approx Q_{in} \approx \xi_{\text{п}} ea^3$ — октупольный момент. Константы h_{il} и γ_{il} имеют релятивистскую малость: $h_{il} \approx \xi_{\text{п}} \times (Ze^2/\hbar c)^2 ea^3$; $\gamma_{il} \approx \xi_{\text{с}} c (e^2/\hbar c)^3 Z^2 \approx 10^6$ см/с — порядка скорости поляризованных электронов на границе зоны, $Z = 25$. Характерный импульс ионизованного электрона мы выбрали из условия максимальности коэффициента

$$G : k_0 \approx f/g.$$

Основной вывод, следующий из таблицы, заключается в том, что коэффициент G значительно сильнее зависит от типа симметрии кристалла, чем от механизма поглощения света (типа оптического перехода). Иными словами, величина фототока критически зависит от коэффициента поглощения κ , а не от константы Гласса G , которая является в значительной степени универсальной для данного типа кристаллов.

Обсудим температурную и частотную зависимости параметров, определяющих ФГЭ. Сильной температурной зависимостью обладают частоты соударений $\Gamma_{\text{и}}$ и параметр асимметрии $\xi_{\text{с}}$. В области низких температур $\Gamma_{\text{и}} \approx \Gamma_0 + (T/\theta)^5 \theta$ в области высоких $\Gamma_{\text{и}} \propto T$. Параметр асимметрии обладает существенной температурной зависимостью вблизи точки фазового перехода $\xi_{\text{с}} \approx \sqrt{T - T_{\text{с}}}$, поскольку $\xi_{\text{с}}$ по своему смыслу пропорционален параметру порядка. В окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода необходимо учитывать температурную зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 \approx (T - T_{\text{с}})^{-1}$. При высоких температурах могут быть существенны эффекты экранирования, связанные с увеличением концентрации свободных носителей.

Вблизи края поглощения константа Гласса G , как видно из конкретных выражений для ФГЭ, пропорциональна степени параметра $k_0 = \hbar^{-1} \sqrt{2m(\hbar\omega - E_{\text{г}})}$.

Таблица I

| Тип тока | Циркулярный | Линейный | Линейный | Циркулярный | Линейный |
|--------------|--|--|--|---|---|
| Тип перехода | Примесь — зона | Примесь — зона, пьезоэлектрическая примесь | Примесь — зона, заряженная примесь | Зона — зона | Зона — зона, кулоновское взаимодействие |
| I | $\frac{k\hbar}{m\omega}$, 5 · 10 ⁻⁸ | $\frac{k\hbar}{m\omega}$, 5 · 10 ⁻⁸ | $\frac{edk}{\epsilon_0\hbar\omega}$, 10 ⁻⁹ | $\frac{k\hbar}{m\omega}$, 5 · 10 ⁻⁸ | $\frac{\hbar}{a_B m\omega}$, 10 ⁻⁸ |
| II | $\frac{k^3 h_{ij} \hbar}{m\omega f}$, 5 · 10 ⁻¹² | $\frac{k^3 h_{ij} \hbar}{m\omega f}$, 5 · 10 ⁻¹¹ | $\frac{eQk^3}{\epsilon_0\hbar\omega}$, 10 ⁻¹² | $\frac{k^3 h_{ij} \hbar}{m\omega f}$, 5 · 10 ⁻¹² | $\frac{k^2 h_{ij} \hbar}{m\omega f a_B}$, 10 ⁻¹⁰ |
| III | То же | То же | То же | То же | То же |
| IV | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Тип тока | Линейный | Линейный | Циркулярный | Линейный | Циркулярный |
| Тип перехода | Зона — зона, акустические фононы | Зона — зона, оптические фононы | Спиновый механизм | Внутризонный, рассеяние на примеси | Внутризонный, рассеяние на фононах |
| I | $\frac{\sigma}{\hbar\omega} \frac{T}{Mc_s^2} \frac{m\sigma a^2}{k\hbar^2}$, 10 ⁻⁸ | $\frac{4\pi\alpha}{\omega} \sqrt{\frac{2\Omega\hbar}{m} \frac{k_T^2}{k^2}}$, 5 · 10 ⁻⁸ | $\frac{\gamma_{ij}}{\omega}$, 5 · 10 ⁻⁹ | $\frac{edk}{\epsilon_0\hbar\omega}$, 10 ⁻⁸ | $\sqrt{\frac{\hbar\omega}{T} \frac{\hbar\gamma_{ij}}{E_g}}$, 5 · 10 ⁻⁸ |
| II | $\frac{4\pi ed}{\epsilon_\infty\hbar\omega} \frac{T}{Mc_s^2} \times$ $\times \frac{m\sigma}{k\hbar^2}$, 10 ⁻¹⁰ | $\frac{4\pi\alpha}{\omega} \times$ $\times \sqrt{\frac{8\pi\hbar d^2 k^2}{\epsilon_\infty m M \Omega a^3}} \times$ $\times \frac{k_T^2}{k^2}$, 5 · 10 ⁻¹⁰ | $\frac{\gamma_{ij}}{\omega}$, 5 · 10 ⁻⁹ | $\frac{eQk^3}{\epsilon_\infty\hbar\omega}$, 10 ⁻¹¹ | $\sqrt{\frac{\hbar\omega}{T} \frac{\hbar\gamma_{ij}}{E_g}}$, 5 · 10 ⁻⁸ |
| III | То же | То же | То же | То же | 0 |
| IV | 0 | 0 | $\frac{\gamma_{ij}}{\omega}$, 5 · 10 ⁻⁹ | 0 | $\sqrt{\frac{\hbar\omega}{T} \frac{\hbar\gamma_{ij}}{E_g}}$, 5 · 10 ⁻⁸ |

В строке I — сегнетоэлектрики, II — гиротропные пьезоэлектрики, III — негиротропные пьезоэлектрики, IV — кристаллы класса O. В верхнем ряду каждой строки приведена буквенная оценка величины $G\hbar\Gamma_{ij}/e$, под ней численная оценка величины G (А·см/Вт). Численные значения параметров, входящих в таблицу, следующие: $\Gamma_{ij} = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ — частота изотропизации, $m = 10^{-27}$ г — масса электрона, $\omega = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ — частота света; $\epsilon_0 = 10$ — статическая диэлектрическая проницаемость, $\epsilon_\infty = 2$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см — постоянная решетки, $T = 300$ К, $\Omega = 10^{14} \text{ с}^{-1}$ — частота оптического фонона, $c_s = 5 \cdot 10^3$ см/с — скорость звука, $M = 10^{-22}$ г — масса элементарной ячейки кристалла; $\sigma = 5 \cdot 10^{-12}$ эрг — деформационный потенциал; $\alpha \approx 1$ — параметр электрон-фононной связи; $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — концентрация примесей, $E_g \approx \hbar\omega$ — ширина запрещенной зоны.

Оценим величину эффектов, конкурирующих с ФГЭ. Ток, обусловленный увлечением электронов фотонами, легко оценить, приняв во внимание, что в одном акте поглощения электрон получает импульс $2\pi\hbar/\lambda$;

поэтому¹⁵

$$j_{увл} \approx \frac{eJ}{\hbar\Gamma_n} \frac{\kappa k_0 \hbar}{m\omega} \frac{2\pi}{\lambda k_0}. \quad (11.2)$$

Ток за счет эффекта Дембера отличен от нуля при межзонных переходах и обуславливается диффузией фотоэлектронов и дырок, неоднородно возбуждаемых светом вследствие его поглощения. Величина тока сильно зависит от соотношения между длиной поглощения, дебаевским радиусом и диффузионной длиной. В наиболее типичном случае биполярной диффузии, когда концентрация фотоэлектронов много больше темновой^{1,2},

$$j_D^* \approx \frac{eJ}{\hbar\omega} \kappa \sqrt{\frac{D}{\gamma}}, \quad D \approx \frac{\kappa^2 \hbar^2}{m^2 \Gamma_n}. \quad (11.3)$$

Коэффициенты диффузии для электронов и дырок предполагаются величинами одного порядка.

Сравнивая (11.2), (11.3) с оценкой для ФГ тока (2.2), видим, что мерой малости конкурирующих эффектов служат параметры $\xi \lambda k_0 / 2\pi$ и $\xi (k_0 / k_T) \sqrt{\gamma / \Gamma_n}$. Поскольку $2\pi / \lambda k_0$ имеет порядок величины постоянной тонкой структуры, то обычно фототок не должен быть меньше $j_{увл}$. При межзонных переходах, как правило, $j_D > j_\phi$. Отметим, что ФГЭ может быть выделен на фоне других эффектов благодаря его зависимости от ориентации кристалла и поляризации света.

12. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПОЯВЛЕНИЯ ФГЭ

В данной главе рассматривается ряд вторичных эффектов, непосредственно обусловленных ФГЭ. Эти эффекты важны в основном для высокоомных сегнетоэлектриков, характеризующихся большими величинами электростатических полей, вызванных ФГЭ (до 10^4 — 10^5 В/см).

а) П р о с т р а н с т в е н н о - о с ц и л л и р у ю щ и й т о к

Большинство кристаллов без центра симметрии обладают значительным двулучепреломлением. При падении на такой кристалл поляризованного света в нем распространяются две электромагнитные волны с различными волновыми векторами и поляризациями⁷³. Полная поляризация света при этом осциллирует в пространстве с периодом, определяемым разностью скоростей собственных мод,

$$\tilde{E}(\mathbf{r}) \propto \exp[i(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \cdot \mathbf{r}], \quad c_{q_{1,2}} = n_{1,2} \omega. \quad (12.1)$$

Вместе с поляризацией, согласно феноменологическому соотношению (3.2), промодулирован в пространстве и фототок. Глубина модуляции тока зависит от условий освещения и структуры ФГ тензора β_{iji} .

Линейный фототок, вообще говоря, имеет и пространственно-осциллирующую, и постоянную составляющие. Осциллирующая часть отсутствует, если условия освещения таковы, что в кристалле распространяется лишь одна из собственных мод. Циркулярный ток в анизотропных кристаллах, как правило, постоянной составляющей не имеет³⁷. Исключение составляет случай, когда циркулярно-поляризованная волна распространяется вдоль оптической оси одноосного кристалла, причем эта ось является винтовой³⁴ *). Ток в этом случае направлен вдоль винтовой оси. Такая ситуация реализуется в кристаллах классов D_2 , D_3 , D_4 , D_6 , C_3 , C_4 , C_6 .

*) Отличие от нуля постоянной составляющей циркулярного тока может возникнуть также при учете пространственной дисперсии.

В кристаллах классов T , O , а также в изотропных средах без центра симметрии собственным модам отвечает круговая поляризация света. Циркулярный ток в этом случае может быть постоянным в пространстве при любом направлении распространения света.

б) Аномальные фотонапряжения

Разделение зарядов за счет ФГЭ может приводить к появлению значительных электростатических полей и фотонапряжений. В отличие от известных ранее фотовольтаических явлений^{1,2}, фотонапряжения, вызываемые ФГЭ, не ограничены шириной запрещенной зоны, т. е. значениями порядка нескольких вольт. Такие фотонапряжения $U > E_g$ называют аномальными⁷⁴. Вопрос о максимально возможных величинах электростатических полей и напряжений является одним из центральных для высокоомных сегнетоэлектриков.

Рассмотрим стандартную схему измерения фототоков и фотонапряжений (рис. 12). Очевидно, что пространственно-осциллирующая часть тока не дает вклада в напряжение. В стационарных условиях при $R_H \gg R_{кр}$ можно считать, что фототок j_ϕ компенсируется током омическим, так что запирающее поле E_0 и фотонапряжение U_0 равны:

$$E_0 = -\hat{\sigma}^{-1}j_\phi, \quad V_0 = E_0 l_{кр}. \quad (12.2)$$

При малых интенсивностях света, когда $\sigma_T \gg \sigma_\phi$, $U_0 \propto J$. При больших интенсивностях зависимость $E_0(J)$ определяется фотопроводимостью. В простейшем случае $\sigma_\phi \propto J$, фотонапряжение испытывает насыщение. В общем же случае зависимость $U(J)$ может быть более сложной.

Переходя к вопросу об оценке запирающего поля E_0 , сразу отметим, что эта величина может определяться не столько механизмами ФГЭ, сколько характером проводимости. Так, темновая проводимость σ_T может весьма критическим образом зависеть от температуры, стехиометрии состава, примесей, технологии изготовления кристаллов. Величина фотопроводимости определяется временем жизни носителей и их подвижностью. Подвижность фотоэлектронов, основная часть которых находится вблизи дна зоны проводимости со средней энергией $\epsilon_h \approx T$, также может определяться специфическими особенностями кристалла: модуляцией дна зон за счет неоднородности⁷⁵, поляронным эффектом⁴². Величина подвижности тепловых электронов может быть сильно (на несколько порядков) подавлена по сравнению с подвижностью неравновесных электронов, выбрасываемых светом с импульсом k_0 и определяющих величину ФГЭ. По этой причине сделать какие-либо общие заключения о величине E_0 невозможно. Можно, однако, из весьма простых соображений оценить предельно возможную величину запирающего поля. Для этого учтем, что сколь бы малыми ни были темновая проводимость, подвижность и время жизни тепловых электронов в зоне проводимости, всегда существует неравновесный вклад в фотопроводимость от электронов, выброшенных в зону с импульсом k_0 и не успевших термализоваться, одеться в фононную шубу и пр. Число таких электронов не может быть меньшим $\kappa J / \hbar \omega \Gamma_H$, и соответственно величина проводимости

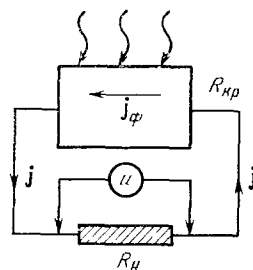


Рис. 12. Схема электрических измерений. При измерении фотонапряжений $R_H \gg R_{кр}$; при измерении фототоков $R_H \ll R_{кр}$. Мощность, выделяемая на нагрузке, максимальна при $R_{кр} = R_H$.

$$\sigma \gtrsim \frac{\kappa J}{\hbar \omega \Gamma_H} \frac{e^2}{\Gamma_H m}. \quad (12.3)$$

Используя оценку для фототока (2.2) и полагая $k_0 a \approx 1$, получим

$$E_0^{\max} \approx \xi \frac{\hbar \Gamma_n}{ea}. \quad (12.4)$$

Полагая $\xi = 10^{-1}$, $\Gamma_n = 10^{13}$ сек $^{-1}$, $a = 3 \text{ \AA}$, получим $E_0^{\max} \approx 10^5$ в/см. Напряженности такого порядка наблюдались в экспериментах ^{5,6,12,13,76}.

в) Ф о т о и н д у ц и р о в а н н о е и з м е н е н и е п о к а з а т е л я п р е л о м л е н и я. З а п и с ь г о л о г р а м м

При освещении небольшой области кристалла в ее окрестности за счет ФГЭ возникает электростатическое поле. Поскольку кристаллы без центра симметрии обладают линейным электрооптическим эффектом, это поле вызывает локальное изменение показателя преломления. В литературе эффект изменения показателя преломления под действием света получил название фоторефракции ^{52,77}. Во многих сегнетоэлектриках: LiNbO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ и др., эти изменения могут быть весьма значительными, $\Delta n \approx 10^{-4} - 10^{-3}$. В настоящее время прямая связь ФГЭ и фоторефракции установлена для многих кристаллов ^{74,77}.

Если темновая проводимость кристалла мала, $\sigma_T \ll \sigma_\Phi$, то за время порядка максвелловского, $\tau_M = \epsilon_0/4\pi\sigma$, внутри освещенной области устанавливается запирающее поле $E_0 = -\sigma^{-1}j_\Phi$. Вне освещенной области $E(\mathbf{r})$ ведет себя как поле вокруг проводника той же формы, находящегося в однородном внешнем поле $-E_0$. Таким образом, фоторефракция может быть описана введением некоего эффективного поля, действующего внутри кристалла. Интересно, что существование такого внутреннего поля для объяснения фоторефракции было постулировано Ченом ⁵ еще в 1969 г., т. е. до открытия ФГЭ.

В силу малости темновой проводимости изменение показателя преломления после выключения света может сохраняться в течение длительного времени (месяцы и годы) ^{52,77}. Такая оптическая память играет важную роль в практических приложениях. Следует также отметить, что в случае $\sigma_T \approx \sigma$ распределение $\Delta n(\mathbf{r})$ отнюдь нельзя описать с помощью эффективного поля. Наличие ФГЭ в такой ситуации приводит, в частности, к возникновению в окрестности освещенной области постоянно циркулирующих токов.

Выше мы не интересовались мелкой пространственной структурой электростатического поля и Δn , обусловленной наличием пространственно-осциллирующей (с периодом порядка длины волны света) части фототока. Прежде всего укажем, что пространственно-осциллирующая часть поля, даже при малой проводимости неосвещенной части кристалла, не обязана в стационарных условиях определяться из условия равенства нулю полного тока (фотогальванического + омического). Это следует уже из того, что $j_\Phi(\mathbf{r})$ имеет, вообще говоря, не только потенциальную, но и вихревую составляющую ($\text{rot } j_\Phi \neq 0$). Поэтому невозможно скомпенсировать $j_\Phi(\mathbf{r})$ никаким электростатическим полем. Это обстоятельство может приводить к образованию внутри освещенной области вытянутых токовых доменов с поперечным размером порядка длины световой волны.

Пространственно-осциллирующая часть тока, малосущественная при записи «световых пятен», может играть заметную роль при голографической записи, а также при изучении нелинейного взаимодействия световых волн. Рассмотрим конкретный пример. В кристаллах классов C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} (к ним относятся сегнетоэлектрики LiNbO_3 , BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ и др., характеризующиеся аномальными фотонапряжениями ⁷⁴) циркулярный ток не имеет постоянной составляющей и поэтому не может быть обнару-

жен прямыми измерениями. Согласно результатам гл. 3, этот вклад определяется всего одной независимой константой β ,

$$\delta j_{\Phi} = i\beta [c [\tilde{E}\tilde{E}^*]]. \quad (12.5)$$

Пусть на кристалл падают две волны одной частоты с ортогональными поляризациями (рис. 13), переходящие соответственно в обыкновенную и необыкновенную волны. Разделение зарядов, обусловленное частью тока (12.5), перпендикулярной к полосам интерференционной картины двух волн, будет приводить к формированию пространственной решетки диэлектрической проницаемости, $\delta\hat{\epsilon} \propto \exp[i(q_1 - q_2) r]$. На этой голографической решетке может дифрагировать считывающая волна, обладающая волновым вектором и поляризацией одной из записывающих волн. Относительная интенсивность продифрагировавшей на решетке волны называется дифракционной эффективностью и является важнейшей характеристикой голограммы. Измерение дифракционной эффективности служит чувствительным методом изучения природы оптической записи. Важно, что в условиях рис. 13 известные ранее механизмы формирования голографических решеток (диффузионный и полевой⁷⁸⁻⁸⁰) отсутствуют и циркулярный ФГЭ является единственным возможным механизмом записи. Определенные в работе⁸¹ величины дифракционных эффективностей дают возможность непосредственного оптического измерения циркулярной составляющей фототока в электрооптических кристаллах. Если принять, что циркулярный ток имеет тот же порядок величины, что и линейный, то, помимо записи голограмм, ФГЭ должен приводить к эффективному нелинейному взаимодействию волн. Длины такого взаимодействия при интенсивностях 1 Вт/см² для кристаллов типа LiNbO₃ могут составлять 10⁻¹—1 см. Своеобразие упомянутых нелинейных эффектов состоит в том, что усиление или ослабление волн в стационарных условиях определяется не соотношением интенсивностей, а знаком фотогальванической константы β ⁸¹. Тем самым асимметрия кристалла проявляется на уровне нелинейно-оптических эффектов (см. также^{80, 82}).

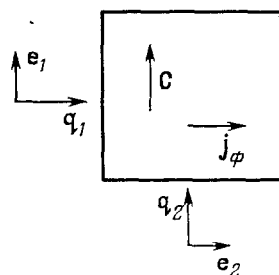


Рис. 13. Схема оптической записи голографических решеток за счет циркулярного ФГЭ.

г) Влияние ФГЭ на фазовые переходы в сегнетоэлектриках

Пусть сегнетоэлектрик характеризуется единственным полярным вектором — спонтанной поляризацией P . Считая для простоты поляризацию света в кристалле линейной, запишем выражение для фототока вблизи точки фазового перехода в виде

$$j_{\Phi} = [\tilde{\alpha}P + \tilde{\beta}e(Pe)] J + O(P^3). \quad (12.6)$$

Мы видим, что в изолированных кристаллах небольшая группа неравновесных электронов, дающих вклад в ФГЭ, вызывает образование запирающего поля $E_0 = -\sigma^{-1} j_{\Phi}$, которое представляет ряд по нечетным степеням поляризации P . Это поле приводит к дополнительному вкладу в свободную энергию сегнетоэлектрика δF , $d\delta F = E dP$, имеющую вид разложения по степеням P ⁸³

$$\delta F = -\frac{J}{2\sigma} (\tilde{\alpha} + \tilde{\beta} \cos^2 \theta) P^2 + O(P^4). \quad (12.7)$$

Перенормировка коэффициентов разложения F , задаваемая (12.7), полностью определяет влияние ФГЭ на фазовый переход *). Так, например, в соответствии с обычной теорией сегнетоэлектрических переходов ^{73, 84}, (12.7) приводят к сдвигу точки Кюри

$$\delta T_c = -\frac{C\delta F}{P^2} \approx \frac{CE_0}{2\pi P}; \quad (12.8)$$

C — константа Кюри — Вейса. Согласно (12.2) при достаточно больших интенсивностях света величина δT_c испытывает насыщение.

Оценки показывают ⁸³, что температурные сдвиги могут быть весьма значительными и достигать в насыщении величин порядка десятка градусов. Знак смещения определяется направлением \mathbf{j}_ϕ . Как правило, в экспериментах $\mathbf{j}_\phi \uparrow P$. В этих условиях освещение понижает температуру фазового перехода.

Интересно отметить, что фотоиндуцированный переход кристалла из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую можно рассматривать как нарушение симметрии кристалла под действием света. Механизм такого перехода состоит, очевидно, в усилении флуктуаций за счет поля, вызванного ФГЭ. Не исключено, что данный механизм играет роль в обнаруженном недавно ⁸⁶ эффекте роста фотоиндуцированных флуктуаций вблизи точки фазового перехода.

д) К. п. д. кристалла как источника тока

Независимо от конкретных микроскопических механизмов, ФГЭ должен удовлетворять общим требованиям, вытекающим из закона сохранения энергии. Ясно, что освещение кристалла может приводить лишь к его нагреву и поэтому должно выполняться условие $\tilde{Q} + \mathbf{jE} \geq 0$, где \tilde{Q} — скорость поглощения световой энергии. Электростатическое поле \mathbf{E} , образующееся за счет ФГЭ, и полный ток $\mathbf{j} = \mathbf{j}_\phi + \sigma\mathbf{E}$ направлены противоположно. Поле \mathbf{E} зависит от граничных условий и может меняться от нуля (режим короткого замыкания) до $\mathbf{E}_0 = -\sigma^{-1}\mathbf{j}_\phi$ (изолированный кристалл). Минимум \mathbf{jE} достигается при $\mathbf{E} = -\mathbf{j}_\phi/2\sigma$. Считая, что поглощение света не зависит существенно от электростатического поля, получаем $\tilde{Q} > 4j_\phi\sigma^{-1}$ ⁸⁶. При малых интенсивностях света, когда можно считать $\tilde{Q}'_1 = \kappa J$, $j_\phi = G\kappa J$,

$$\sigma \geq 4Gj_\phi. \quad (12.9)$$

Таким образом, уже из феноменологических соотношений вытекает ограничение снизу на величину проводимости и константу фотопроводимости. Условие (12.9) можно также переписать в виде $\eta \equiv 4GE_0 \leq 1$. Величина η , как легко показать из расчета электрической цепи (см. рис. 12), представляет собой максимально возможный для данного кристалла к. п. д. преобразования световой энергии в энергию, выделяющуюся на нагрузке. Интересно оценить эту величину для рассмотренных моделей ФГЭ. Если принять для E_0 максимально возможное значение (12.4), то

$$\eta \approx \xi^2 \frac{\omega - \Delta}{\omega} \ll 1. \quad (12.10)$$

Положив параметр асимметрии $\xi = 0,1$, $\omega - \Delta \approx \omega$, получим $\eta \approx 10^{-2}$. В экспериментах ^{12, 13} коэффициент преобразования был близок к этой величине, $\eta \approx 10^{-3}$.

*) Подчеркнем, что влияние ФГЭ на фазовый переход не сводится к действию внешнего поля. Внешнее поле, как известно ⁸⁶, описывается членом PE в разложении свободной энергии, оно размывает сегнетоэлектрический переход.

Интересно отметить, что можно построить простую модель, допускающую 100%-ное преобразование энергии. Пусть в кристалле имеет место соотношение между константами релаксации $\Gamma_n \gg \gamma \gg \Gamma_e$, которое означает, что за время жизни фотовозбужденный электрон успевает потерять направленный импульс, но не успевает термализоваться. Фототок при этом не обращается в нуль, поскольку дифференциальные вероятности ионизации и рекомбинации различны. Вводя в кинетическое уравнение (5.2) дрейфовый член $eE \partial f_k / \partial k$, учитывающий действие электростатического поля, умножая обе части на ϵ_k и интегрируя, получим

$$\tilde{Q} = \int \epsilon_k (I_k - \gamma_k f_k) dk = -jE. \quad (12.11)$$

В отсутствие поля E (которое возникает лишь при существовании нагрузки) поглощения световой энергии вообще не происходит. Этот результат имеет простой смысл. Сдвиг частоты фотона при спонтанном излучении в отсутствие термализующих столкновений обуславливается изменением скорости электронов в электростатическом поле.

Ситуация, подобная рассмотренной, может реализовываться при больших интенсивностях света. Как отмечалось в гл. 9, при $\lambda t \gg 1$ циркулярный ток вообще не зависит от релаксационных констант. С другой стороны, при стремлении этих констант к нулю поглощение света исчезает (эффект насыщения^{67, 68}). Можно показать⁶⁶, что в определенной области параметров необходимое поглощение света также возникает под действием электростатического поля.

13. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

К настоящему времени опубликовано несколько десятков экспериментальных работ по ФГЭ. Рассмотрим, в какой степени экспериментальные данные согласуются с представлениями теории. Прежде всего следует сказать, что факт существования ФГЭ сейчас можно считать твердо установленным для всех типов кристаллов без центра симметрии; сегнетоэлектриков, пьезоэлектриков, гиротропных кристаллов. Характер работ, относящихся к разным типам кристаллов, имеет определенную специфику. Большая часть выполненных работ относится к сегнетоэлектрическим кристаллам, в которых ФГЭ проявляется особенно сильно*). Однако сегнетоэлектрики изучены значительно хуже многих пьезоэлектриков — полупроводников. Как правило, для них отсутствует экспериментально обоснованная зонная теория, зачастую неизвестны механизмы подвижности носителей заряда, плохо контролируются дефекты структуры. Поэтому сравнение теории с экспериментом в сегнетоэлектриках неизбежно носит качественный характер.

Основными экспериментальными результатами, позволяющими установить существование ФГЭ в сегнетоэлектриках, являются: длительный характер измерений токов, аномально большие величины фотонапряжений, а также линейная зависимость j_{ϕ} от интенсивности света. Типичная временная зависимость фототока, взятая из работы⁵, демонстрируется на рис. 14. Начальный участок кривой объясняется обычно пироэффектом, постоянная часть тока отвечает ФГЭ. Время наблюдения постоянного тока составляло в экспериментах^{12, 13} более 20 часов. Перенос заряда за это время столь велик, что возможность интерпретации токов как переходных, связанных с релаксацией полей в кристаллах, полностью исключается.

*) Обзор экспериментов по ФГЭ в сегнетоэлектриках, отражающий работы вплоть до конца 1977 г. можно найти в⁷⁴.

Существование аномально больших фотонапряжений, т. е. напряжений, значительно превосходящих ширину запрещенной зоны, установлено в целом ряде высокоомных сегнетоэлектриков: LiNbO_3 ,^{12, 13, 87, 88}, BaTiO_3 ,^{14, 76, 89}, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$,⁹⁰, SbSJ ,⁹¹, KNbO_3 ,^{88, 92} и др. Во многих случаях экспериментально показано, что аномальные фотонапряжения обусловлены ФГЭ и отвечают соотношению (12.2)⁷⁴. На рис. 15 приведены вольт-амперные характеристики для KNbO_3 , заимствованные из работы⁹². Видна как линейная зависимость j_ϕ от интенсивности света, типичная для экспериментов в сегнетоэлектриках, так и независимость от интенсивности запирающего поля E_0 ($\sigma_\phi > \sigma_T$). В обзоре⁷⁴ также указывается, что наблюдаемый в некоторых сегнетоэлектриках сдвиг светом точки фазово-

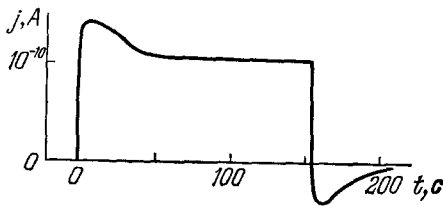


Рис. 14. Зависимость фототока от времени освещения в LiNbO_3 .

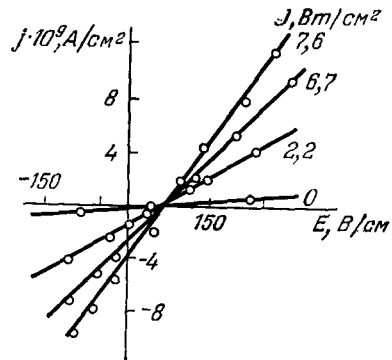


Рис. 15. Вольт-амперные характеристики KNbO_3 .

го перехода вызван ФГЭ; таким образом, он отвечает механизму, рассмотренному в гл. 12. Во многих случаях удается установить прямую связь между эффектом фотоиндуцированного изменения показателя преломления (п. в) гл. 12) и ФГЭ⁷⁴. Наблюдения ФГЭ в сегнетоэлектриках проводились как в области примесного поглощения, так и при межзонных переходах^{14, 91, 93}.

Имеется еще целый ряд экспериментальных данных, подтверждающих основные теоретические представления. Наблюдаемые величины токов согласуются с оценками, проведенными в гл. 11.

Более того, анализ экспериментов^{12-14, 90, 94-97}, выполненных на различных сегнетоэлектриках: SbSJ , LiNbO_3 , KNbO_3 и др., в областях примесного и собственного поглощения, для различных концентраций и состава примесей показал, что при значительном (на 5—6 порядков) разбросе величин фотонапряжений, проводимости, коэффициента поглощения константа Гласса G меняется в сравнительно узких пределах, от $4 \cdot 10^{-10}$ А·см/Вт до $2 \cdot 10^{-8}$ А·см/Вт. Значения константы G практически не зависят от технологии изготовления кристалла и его предыстории. Для иллюстрации приведем таблицу из работы⁹⁷. Отмеченные выше закономерности убедительно согласуются с результатами § 11.

Теория указывает на возможность зависимости знака фототока и фотонапряжения от частоты и поляризации света. Такая зависимость наблюдалась в экспериментах^{14, 89}, выполненных на кристаллах BaTiO_3 (рис. 16).

В работах^{91, 98} исследовалась температурная зависимость фототоков и фотопроводимости. Показано, что $j_\phi(T)$ и $\sigma_\phi(T)$ меняются противоположно друг другу (рис. 17); при этом фототок с уменьшением T растет примерно по такому же закону, что и подвижность. Эти факты указывают на существенное различие природы фотопроводимости и ФГЭ.

В работе ⁹⁹ сообщается о наблюдении постоянных токов в сегнетоэлектрике $SbSJ$ под действием рентгеновского (с энергией 8—10 кэв) и α -излучений. Обнаружена зависимость знака тока от температуры кристалла. В работе ¹⁰⁰ говорится о наблюдении ФГЭ в сегнетокерамике.

Несмотря на большое количество экспериментальных работ и фактов, подтверждающих представления теории, завершенность экспериментальных исследований ФГЭ в сегнетоэлектриках отсутствует даже на уровне феноменологии. Действительно, исходя из симметрии кристалла, можно

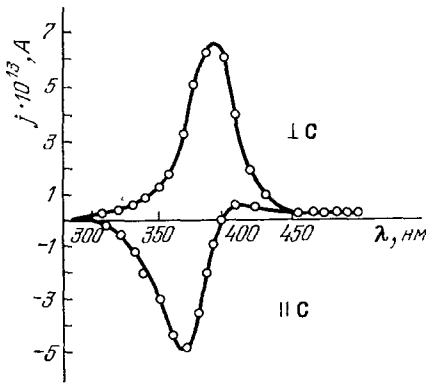


Рис. 16. Спектральные и поляризационные свойства ФГЭ.

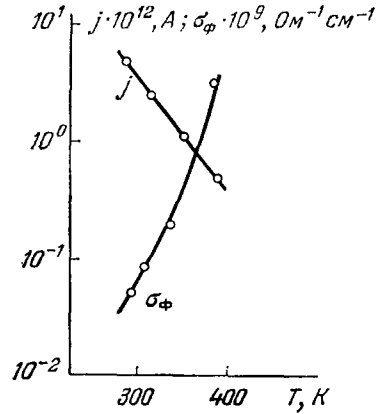


Рис. 17. Температурные зависимости j_{ϕ} и σ_{ϕ} в $BaTiO_3$.

установить ненулевые компоненты фотогальванического тензора β_{ijl} , подобно тому как это делается для электрооптического и пьезотензоров. Кристаллическая симметрия допускает существование компонент фото-токов не только в направлении c , но и в направлении, перпендикулярном

Таблица II

Фотоэлектрические свойства $LiNbO_3$, легированного железом

| Концентрация, вес. % | Длительность отжига, мин | $\kappa, \text{см}^{-1}$ | $\sigma_T \cdot 10^{15}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\sigma_{\phi} \cdot 10^{14}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $E_0 \cdot 10^3, \text{В} \cdot \text{см}^{-1}$ | $G \cdot 10^9, \text{А} \cdot \text{см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|---|--|---|---|
| — | — | 0,12 | 1,5 | 1 | 4,5 | 2,7 |
| — | 5 | 0,34 | 20 | 16 | 0,66 | 2,7 |
| — | 20 | 0,95 | 220 | 180 | 0,12 | 2,6 |
| — | 120 | 1,6 | 1000 | 600 | 0,08 | 2,6 |
| 0,005 | — | 0,6 | 1,5 | 2,8 | 8,6 | 2,6 |
| 0,005 | 120 | 10,9 | 8 | 29 | 4,7 | 0,9 |
| 0,02 | — | 1,2 | 1,3 | 3,6 | 9,0 | 2,6 |
| 0,03 | — | 2,0 | 2,0 | 4,5 | 11,0 | 2,5 |
| 0,05 | — | 4,4 | 3,0 | 5,5 | 20,0 | 2,5 |

спонтанной поляризации. Направленных исследований указанных компонент токов, по-видимому, еще не проводилось. Циркулярный ток в сегнетоэлектрических кристаллах (см. п. в) гл. 12) также еще предстоит обнаружить. Перейдем к анализу экспериментов в пьезоэлектрических и гиротропных кристаллах ^{8, 9, 57, 64, 101-104}. Указанные работы выполнены на четырех кристаллах $Te, GaP, GaAs, B_{12}SiO_{20}$. Эти полупроводниковые

кристаллы (за исключением силиката висмута) можно считать чистыми по сравнению с сегнетоэлектриками; их свойства хорошо изучены. Поэтому сравнение теории с экспериментом здесь может быть более детальным.

Основным способом идентификации ФГЭ является измерение зависимости фотонапряжений от поляризации света (как указывалось в гл. 3, существование такой зависимости обязательно для несегнетоэлектрических кристаллов). На рис. 18 изображена зависимость U_{ϕ} от угла θ между вектором линейной поляризации волны и осью кристалла 1 для пьезоэлектрика Te^{102} . Свет распространялся вдоль тригональной оси кристалла 2. Напряжения измерялись между гранями кристалла, перпендикулярными к осям 1 и 2,

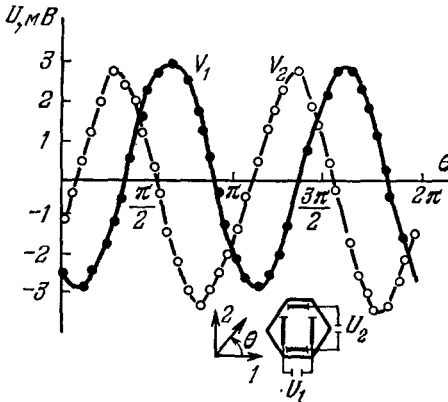


Рис. 18. Поляризационные свойства ФГЭ в кристаллах Te .

Из рис. 18 видно, что ФГЭ уверенно идентифицируется и приблизительно в пять раз превосходит эффект увлечения. Аналогичным образом ФГЭ был обнаружен в GaAs^{101} и GaP^{57} . Отметим, что время максвелловской релаксации в рассмотренных экспериментах значительно меньше длительности светового импульса, поэтому определенно можно говорить о наблюдении ФГЭ, а не переходного тока, связанного, например, с эффектом оптического детектирования.

В настоящее время ФГЭ в пьезоэлектриках обнаружен как для переходов между подзонами сложной зоны, так и при внутрizonных переходах. Большинство экспериментов здесь проводилось с CO_2 -лазером, $\lambda = 10600 \text{ \AA}$. Однако в экспериментах⁵⁷ снята зависимость фотонапряжения от длины волны света (рис. 19). Пик кривой находится вблизи края поглощения для переходов между зонами X_1^c и X_3^c . Ширина пика по энергии порядка температуры кристалла. Правое крыло кривой объясняется спектральной зависимостью плотности состояний на краю поглощения. Левое крыло связано с убыванием (по закону Больцмана) числа электронов, удовлетворяющих условию резонанса со световой волной. Теоретическая точка, взятая из работы⁵⁶, изображена на графике крестом. Таким образом, удается дать последовательную количественную интерпретацию экспериментов⁵⁷.

Одним из наиболее ярких экспериментальных результатов по ФГЭ является обнаружение в кристаллах Te (обладающего гиротропией) цир-

$$U_1 = -\chi^* \cos 2\theta + \tau^* \sin 2\theta,$$

$$U_2 = \chi^* \sin 2\theta + \tau^* \cos 2\theta.$$

Величина χ^* характеризует ФГЭ, τ^* — эффект увлечения (светового да-

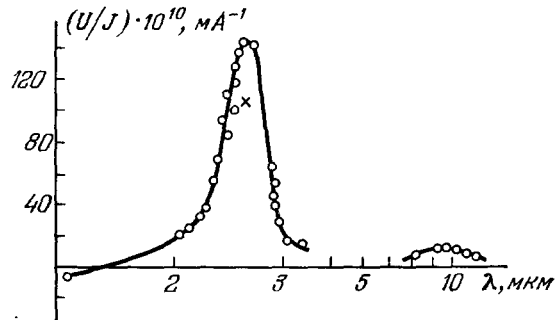


Рис. 19. Спектральные свойства ФГЭ в GaP при переходах между точками X_1^c и X_3^c зоны Брлюэна.

Точки справа отвечают эффекту на свободных носителях в зоне X_1^c .

кулярного фототока и фотонапряжений, пропорциональных степени циркулярной поляризации света ^{64, 103} (рис. 20). Эти эксперименты являются прямым подтверждением предсказаний теории. Обнаруженный в Те циркулярный фототок является током на свободных электронах и дырках. Приведенные ^{64, 103} расчеты объясняют величину эффекта при разумных

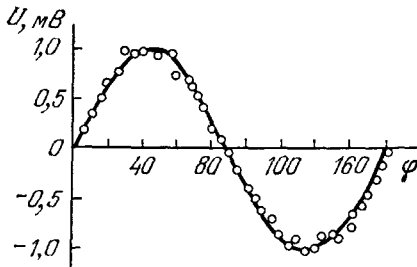


Рис. 20. Фото-э.д.с., возникающая при освещении теллура, в зависимости от угла φ .

$P_\varphi = \sin 2\varphi$ — степень циркулярной поляризации. Сплошная линия: $U = U_0 \sin 2\varphi$, $U_0 = 1$ мВ.

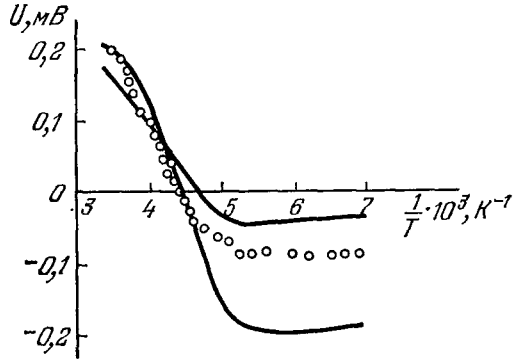


Рис. 21. Температурные свойства циркулярного ФГЭ в Те.

Кружки — данные эксперимента, сплошные кривые — результат расчетов для двух возможных механизмов изотропизации импульса носителей заряда.

значениях констант кристалла, а также смену знака фототока в зависимости от температуры (рис. 21). Помимо Те, циркулярный ФГЭ был обнаружен недавно в кубическом кристалле силиката висмута $Bi_{12}SiO_{20}$ ¹⁰⁴.

Проведенный анализ позволяет говорить об убедительном качественном (а в ряде случаев и количественном) согласии теоретических и экспериментальных данных по ФГЭ.

14. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя сказанное, с большой долей уверенности можно говорить о завершении первого этапа изучения ФГЭ, когда установлено его место в кругу других эффектов, выявлены общие закономерности и важнейшие механизмы возникновения. С общезначимой точки зрения важнейшей особенностью ФГЭ является его прямая связь с отсутствием детального равновесия в средах без центра симметрии.

Для проведения количественных расчетов ФГЭ и детального сравнения с экспериментом необходимо учитывать специфические особенности кристаллов: кристаллическую симметрию, зонную структуру, вид электрон-фононного взаимодействия, структуру примесных центров, наличие многих каналов рекомбинации. Первый шаг в этом направлении сделан в работах ^{56, 84, 103}, где для кристаллов полупроводников Те, GaP была предпринята попытка количественного расчета ФГЭ и сравнения с экспериментом. Исследование ФГЭ в хорошо изученных полупроводниках, таких, как Те, GaAs, GaP, несомненно является наиболее перспективным для детализации представлений о его механизмах. С другой стороны, понимание механизмов ФГЭ позволит получить из экспериментальных данных дополнительную информацию о структурных особенностях кристаллов.

Необходимо также иметь в виду, что ФГЭ является лишь одним из представителей нового типа явлений переноса в средах без центра симметрии. Родственные ему эффекты: токи в неравновесных условиях, не

связанных с освещением, потоки других физических величин (кроме зарядов) еще только предстоит обнаружить. Возможным примером такого рода эффектов в кристаллах и аморфных материалах, характеризующихся выделенным направлением, могут служить токи, обусловленные медленной релаксацией исходной неравновесности ионной подсистемы, и не связанные с изменением поляризации (электретным эффектом).

В силу своей большой величины ФГЭ способен инициировать вторичные эффекты, такие как оптическая запись, воздействие света на фазовые переходы, нелинейное взаимодействие волн. В конкретных ситуациях может оказаться существенным влияние на ФГЭ электрического и магнитного полей, пространственной неоднородности и т. п.

Немалые перспективы имеются и для практических применений нового эффекта. Аномальные фотонапряжения в настоящее время уже используются для создания фотопереклюкателей и затворов¹⁶⁵. Заслуживает внимания вопрос о создании солнечных батарей на основе ФГЭ.

Исследования ФГЭ, несомненно, представляют значительный интерес как для физики твердого тела и ее приложений, так и для понимания особенностей кинетики сред без центра симметрии. В последующие годы эти исследования должны расширяться и углубляться.

Авторы благодарны А. П. Леванюку, В. С. Львову, В. К. Малиновскому за полезные обсуждения, Г. Е. Пикусу за ценные замечания.

Институт автоматки и электрометрии
СО АН СССР, Новосибирск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках.— М.: Физматгиз, 1963.
2. Тауц Я. Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках.— М.: ИЛ, 1962.
3. Brady J. J., Moore W. H.— *Phys. Rev.*, 1939, v. 55, p. 308.
4. Chynoweth A. G.— *Ibid.*, 1956, v. 102, p. 705.
5. Chen F. S.— *J. Appl. Phys.*, 1960, v. 40, p. 3389.
6. Волк Т. Р., Греков А. А., Косоногов Н. А., Фридкин В. М.— *ФТТ*, 1972, т. 14, с. 3216.
7. Fridkin V. M., Grekov A. A., Ionov P. V., Savchenko E. A., Rodin A. J., Verkhovskaya K. A.— *Ferroelectrics*, 1974, v. 8, p. 433.
8. Hermann K. H., Vogel R.— In: *Proc. of 11th Intern. Conference on Physics of Semiconductors.*— Warsaw, 1972.— P. 870.
9. Hammond C. R., Jenkins J. R., Stanley C. R.— *Opto-Electron.*, 1972, v. 4, p. 189.
10. Бломбергс Н. Нелинейная оптика.— М.: Мир, 1966.
11. Чернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика.— М.: Мир, 1976.
12. Glass A. M., Von der Linde D., Negran T. J.— *Appl. Phys. Lett.*, 1974, v. 25, p. 233.
13. Von der Linde D., Glass A. M., Auston D. H., Negran T. J.— *J. Electron. Mater.*, 1975, v. 4, p. 915.
14. Koch W. T. H., Munsger R., Ruppel W., Würfel P.— *Sol. State Comm.*, 1975, v. 17, p. 847.
15. Зеергер К. Физика полупроводников.— М.: Мир, 1977.
16. Адирович Э. И.— В кн. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и оптоэлектроника.— Ташкент: Фан, 1972.
17. Генкин В. Н., Меднис П. М.— *ЖЭТФ*, 1968, т. 54, с. 1137.
18. Меднис П. М.— *Письма ЖЭТФ*, 1968, т. 7, с. 355.
19. Файн В. М. Квантовая радиофизика.— М.: Сов. радио, 1972.
20. Белиничер В. И., Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Стурман Б. И.— *Автометрия*, 1976, № 4, с. 23.
21. Белиничер В. И., Малиновский В. К., Стурман Б. И.— *ЖЭТФ*, 1977, т. 73, с. 692.
22. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
23. Давыдов А. С. Квантовая механика.— М.: Наука, 1973.

24. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика.— М.: Наука, 1977.
25. Больцман Л. Лекции по теории газов.— М.: Гостехиздат, 1956.
26. Блохинцев Д. И.— ЖЭТФ, 1947, т. 17, с. 924.
27. Коган Ю., Максимов Л. А.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 530; ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 2059.
28. Гуревич Л. Э., Яссьевич И. Н.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 582.
29. Гуревич Л. Э. Основы физической кинетики.— М.: Гостехиздат, 1940.
30. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников.— М.: Наука, 1978.
31. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел.— М.: ИЛ, 1956.
32. Lee T. D., Yang C. N.— Phys. Rev., 1956, v. 104, p. 254.
33. Wu C. S., Ambler E., Hayward R., Harper D., Hudson R.— Ibid., 1957, v. 105, p. 1413; v. 106, p. 1361.
34. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики.— М.: Наука, 1975.
35. Baskin E. M., Block M. D., Entin M. V., Magarill L. I.— Phys. State. Sol. Ser. B, 1977, Bd. 83, S. K97.
36. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Релятивистская квантовая теория.— М.: Наука, 1968.
37. Белиничер В. И. Препринт ИАиЭ СО АН СССР № 75.— Новосибирск, 1977, Phys. Lett. Ser. A, 1978, v. 66, p. 213.
38. Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках.— М.: Наука, 1972.
39. Баскин Э. М., Магарилл Л. И., Энтин М. В.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 2432.
40. Белиничер В. И., Филонов А. Н.— Автометрия, 1978, т. 1, с. 46.
41. Von Baltz R.— Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1978, v. 89, p. 419.
42. Полярны: Сб. статей под ред. Ю. А. Фирсова.— М.: Наука, 1975.
43. Белиничер В. И., Малиновский В. К., Стурман Б. И. Препринт ИАиЭ СО АН СССР № 78.— Новосибирск, 1978.
44. Займан Дж. Принципы теории твердого тела.— М.: Мир, 1974.
45. Давыдов А. С. Теория твердого тела.— М.: Наука, 1976.
46. Белиничер В. И., Стурман Б. И.— ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 2431.
47. Блох М. Д., Магарилл Л. И., Энтин М. В.— ФТП, 1978, т. 12, с. 249.
48. Stückelberg E. C. G.— Helv. Phys. Acta, 1952, v. 25, p. 577.
49. Koch W. T. H.— Theis University of Karlsruhe, June 1975.
50. Fridkin V. M.— Appl. Phys., 1977, v. 13, p. 357.
51. Chanussot G., Glass A. M.— Phys. Lett., Ser. A, 1976, v. 59, p. 405.
52. Леванюк А. П., Осипов В. В.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 752.
53. Шелест В. И., Энтин М. В.— В кн. Тезисы докладов IX совещания по теории полупроводников.— Тбилиси, 1978.
54. Цидильковский И. М. Зонная структура полупроводников.— М.: Наука, 1978.
55. Белиничер В. И., Стурман Б. И.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 821.
56. Ивченко Е. Л., Пикус Г. Е.— ФТП, 1979, т. 13, с. 992.
57. Gibson A. F., Hatch C. B., Kimmitt M. F., Kothari S., Segafetines A.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 905.
58. Белиничер В. И.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 641.
59. Соколов Ф. Ф., Энтин М. В.— Препринт ИФП СО АН СССР № 33.— Новосибирск, 1978.
60. Kraut W., von Baltz R.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 1548.
61. Дьяконов М. И., Перель В. И., — ЖЭТФ, 1954, т. 60, с. 71.
62. Белиничер В. И.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 2955.
63. Ивченко Е. Л., Пикус Г. Е.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 640.
64. Аснин В. М., Бакун А. А., Данишевский А. М., Ивченко Е. Л., Пикус Г. Е., Рогачев А. А.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 80.
65. Белиничер В. И.— Автометрия, 1978, № 1, с. 39.
66. Стурман Б. И.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 673.
67. Гореславский С. П., Елесин В. Ф. Вопросы теории атомных столкновений.— М.: Атомиздат, 1970.
68. Галицкий В. М., Гореславский С. П., Елесин В. Ф.— ЖЭТФ, 000, т. 57, с. 207.
69. Баранова Н. Б., Богданов Ю. В., Зельдович Б. Я.— УФН, 1977, т. 123, с. 349.
70. Baranova N. B., Zel'dovich B. Ya.— Chem. Phys. Lett., 1978, v. 57, p. 435.

71. Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков.— М.: Наука, 1974.
72. Кэди У. Пьезоэлектричество и его практические применения.— М.: ИЛ, 1949.
73. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1957.
74. Фридкин В. М., Попов Б. Н.— УФН, 1978, т. 126, с. 657.
75. Бояч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников.— М.: Наука, 1977.
76. Греков А. А., Малицкая М. А., Спицина В. Д., Фридкин В. М.— Кристаллография, 1970, т. 15, с. 500.
77. Волк Т. Р., Шувалов Л. А.— В кн. Актуальные проблемы физики сегнетоэлектрических явлений — Калинин: Гос. ун-т, 1978.
78. Amodei J. J.— Appl. Phys. Lett., 1971, v. 18, p. 22.
79. Винецкий В. А., Кухтарев Н. В., Марков В. Б., Одурлов С. Г., Соскин М. С.— Изв. АН СССР, сер. физ., 1977, т. 41, с. 811.
80. Стурман Б. И.— ЖЭТФ, 1978, т. 48, с. 1010.
81. Стурман Б. И. Препринт ИАиЭ СО АН СССР № 101.— Новосибирск, 1979.
82. Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Стурман Б. И.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1599.
83. Стурман Б. И.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1524.
84. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики-полупроводники — М.: Наука, 1976.
85. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика — М.: Наука, 1976.
86. Лукьянчикова Н. Б., Шейнкман М. К., Литючий А. П.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 392.
87. Fridkin V. M., Rorov B. N., Verkhovskaya K. A.— Phys. Stat. Sol. Ser. A, 1977, v. 39, p. 139.
88. Фридкин В. М., Верховская К. А., Попов Б. Н.— ФТП, 1977, т. 11, с. 135.
89. Koch W. T. H., Münser R., Ruppel W., Würfel P.— Ferroelectrics, 1976, v. 13, p. 305.
90. Воронов В. В., Кузьминов Ю. С., Осипко В. В.— ФТТ, 1979.
91. Ионов П. В., Попов Б. Н., Фридкин В. М.— Изв. АН СССР. Сер. физ. 1977, т. 41, с. 771.
92. Günter P., Micheron F.— Ferroelectrics, 1977, v. 18, p. 27.
93. Акопов Д. Р., Греков А. А., Роднин А. И.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 2226.
94. Krätzig E., Kurz H.— J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, p. 131.
95. Kurz H., Krätzig E., Keune W., Ergelman H., Gosner U., Dischler E., Räuber A.— Appl. Phys., 1977, v. 12, p. 335.
96. Фридкин В. М., Попов Б. Н., Верховская К. А.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 1263.
97. Белабаев К. Г., Марков В. Б., Одурлов С. Г.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 2520.
98. Попов Б. Н., Фридкин В. М.— Ibid., с. 710.
99. Иванов П. Б., Шипатов Э. Т.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 1565.
100. Компанеец И. Н., Соболев А. Г.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 3681.
101. Doviak J. M., Kothari S.— In: Proc. of 12th Intern. Conference on Physics of Semiconductors — Stuttgart, 1974.—P. 1257.
102. Ribakovs G., Gundjian A. A.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 377; J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 4601.
103. Asnin V. M., Bakun A. A., Danishevski A. M., Ivchenko E. L., Pikus G. E., Rogachev A. A.— Sol. State. Comm., 1979, v. 30, p. 565.
104. Петров М. П., Грачев А. И.— Письма ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 18.
105. Вдовенков В. А., Евстихеев Н. Н., Осипов В. В., Дьяманов В. Н., Светаев К. П. Авторское свидетельство 534726.— Бюлл. избр. ..., 1976, № 41, с. 129.