

Академия наук Латвийской ССР

Институт физики

На правах рукописи

Гулбис Арнис Витолдович

ТЕОРИЯ НЕКОТОРЫХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВИБРОННЫХ
СЕМНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Специальность 01.04.07 - Физика твердого тела

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Саласпилс - 1982

Работа выполнена в Институте физики АН Латвийской ССР

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор

Н.Н.Кристофель

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук

В.Л.Винецкий

Доктор физико-математических наук

Н.М.Плакида

Ведущая организация:

Институт кристаллографии АН СССР

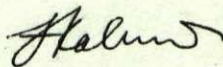
Защита состоится 21 мая 1982 года в 9.30 часов на заседании специализированного совета Д 010.01.01 при Институте физики АН Латвийской ССР (конференцзал института).

Замечания и отзывы по данной работе просим направлять по адресу: 229021, Латвийская ССР, Рижский район, Саласпилс-1, Институт физики, Специализированный совет Д 010.01.01.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики АН Латвийской ССР.

Автореферат разослан 20 апреля 1982 года.

Ученый секретарь
специализированного совета



Д.Х.Калинин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Многие применения сегнетоэлектриков основываются на использовании их оптических свойств. В настоящее время потенциальные возможности, связанные с практическим использованием оптических свойств сегнетоэлектриков, реализованы далеко не полностью и недостаточно раскрыты. Этим объясняется широкое исследование уже давно известных электро- и акустооптических эффектов, различных нелинейных оптических эффектов и также и также относительно новых явлений - фоторефракции и аномального фото - вольтатического (гальванического) эффекта.

Целенаправленное использование и исследование оптических свойств сегнетоэлектриков требуют развития соответствующей теории. Феноменологическая теория, довольно успешно описывающая различные оптические свойства сегнетоэлектриков, углубляет наше понимание только до определенного уровня. Значения различных оптических постоянных, фигурирующих в этой теории, для конкретного сегнетоэлектрика должны быть определены из эксперимента. Их вычисление является задачей микроскопической теории. Имевшиеся к началу работы над диссертацией подходы к расчету оптических характеристик сегнетоэлектриков с феноменологических позиций были малоуспешными, а полученные результаты противоречивыми. Базисом для построения последовательной микроскопической теории оптических свойств сегнетоэлектриков могла служить вибронная теория, связывающая причину фазовых переходов типа смещения в диэлектриках и полупроводниках с межзонным электрон-фононным взаимодействием. В результате этого взаимодействия энергии электронных зон кристалла перенормируются и становятся зависящими от спонтанного искажения решетки (спонтанной поляризации). Таким образом, в вибронной теории электронная подсистема впервые естественно связывается с сегнетоактивной частью фононной подсистемы кристалла.

Цель работы заключается в изучении и объяснении некоторых оптических свойств сегнетоэлектриков на основе вибронной теории.

Научная новизна работы. Впервые в рамках вибронной теории проведены расчеты спонтанного двулучепреломления, межзонного поглощения света, нелинейной квадратичной оптической восприимчивости удвоения частоты в тетрагональной фазе широкощельных сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$. Полученные теоретические результаты

применены для объяснения соответствующих оптических свойств $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ в тетрагональной фазе.

Разработана оригинальная микроскопическая теория собственного аномального фотовольтаического эффекта (АФЭ). Она применена для объяснения характерных свойств собственного АФЭ в $BaTiO_3$.

Теоретически изучено влияние освещения на точку Кюри примесных сегнетоэлектриков-полупроводников с нерассматривавшимся ранее двухканальным вибронным (межзонным и примесно-зонным) механизмом фазового перехода.

С позиций вибронной теории проведены оценки индуцированных светом изменений двулучепреломления в $BaTiO_3$. Проведен также феноменологический расчет временной зависимости и пространственного распределения изменений двулучепреломления в $LiNbO_3:Fe$, индуцированных лазерным светом с гауссовым распределением интенсивности.

Практическая ценность. Предложенные оригинальные механизмы физических явлений и теоретические схемы расчета оптических свойств вибронных сегнетоэлектриков могут быть использованы для анализа и интерпретации экспериментальных данных, сознательного поиска материалов с заданными свойствами на основании микроскопических характеристик кристаллов в широком классе практически важных веществ.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Теория основных оптических свойств (двулучепреломление, дихроизм края фундаментального поглощения, квадратичная оптическая восприимчивость) широкощельных сегнетоэлектриков и результаты ее применения к тетрагональной фазе $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$.

2. Теория собственного аномального фотовольтаического эффекта в вибронных сегнетоэлектриках (без примесей), как нелинейного процесса второго порядка по взаимодействию свет-вещество с интерференцией амплитуд различных каналов реальных и виртуальных квантовых переходов, и результаты ее применения к тетрагональной фазе $BaTiO_3$.

3. Теория фотоиндуцированного сдвига точки Кюри в примесных узкощельных сегнетоэлектриках-полупроводниках с рассмотренным впервые двухканальным вибронным механизмом фазового перехода.

4. Теория индуцированных светом изменений дупреломления в беспримесных широкощельных вибронных сегнетоэлектриках и резуль-

таты ее применения к $BaTiO_3$, и результаты расчета временной зависимости и пространственного распределения изменений двулучепреломления в $LiNbO_3:Fe$, индуцированных лазерным светом с гауссовым распределением интенсивности.

Вклад автора. Расчеты проведены и основные выводы сформулированы автором.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе; 3 тезиса докладов.

Апробация. Материалы диссертационной работы докладывались на IX Всесоюзном совещании по сегнетоэлектричеству (Ростов-на-Дону, 1979), на IV Европейской конференции по сегнетоэлектричеству (Порторож, Югославия, 1979), на IV Семинаре по полупроводникам-сегнетоэлектрикам (Ростов-на-Дону, 1981), на ежегодных научных конференциях Латвийского государственного университета им.П.Стучки, на семинарах в Институте физики АН Эстонской ССР и Институте физики АН Латвийской ССР.

Объем и структура. Диссертация состоит из введения, четырех глав основного текста, заключения и содержит 145 страниц машинописного текста, в том числе, 17 рисунков, одну таблицу и список литературы из 121 наименования.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

К началу работы над диссертацией для кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков со структурой перовскита фактически не была создана последовательная микроскопическая теория спонтанного двулучепреломления Δn , объясняющая температурное поведение и дисперсию эффекта. Имевшиеся попытки расчета Δn с нефеноменологических позиций оказались малоуспешными, а полученные результаты противоречивыми.

Относительно недавно коллективами, возглавляемыми В.М.Фридкиным и А.Глассом, был открыт аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках, заключающийся в протекании стационарного тока в цепи короткозамкнутого образца при его однородном освещении¹⁾

1) Если электроды разомкнуты, возникает аномально большое фотонапряжение, превышающее намного ширину запрещенной зоны кристалла.

(без приложения к кристаллу внешнего электрического поля). Появились теоретические работы различных авторов направленные на его объяснение. Эти работы опирались на уравнение Больцмана¹⁾ и рассматривали специфические процессы рассеяния, обеспечивающие необходимую асимметрию функции распределения носителей. Такой подход, довольно естественный для примесных систем, в применении к собственному АФЭ лишает его общности и соответственно в теории не фигурировали основные свойства зонной структуры электронного энергетического спектра сегнетоэлектриков. Таким образом, механизм собственного АФЭ в сегнетоэлектриках нельзя было считать установленным окончательно.

До нашей работы [6] появилась статья В.П.Зенченко²⁾, в которой на примере узкощельных вибронных сегнетоэлектриков-полупроводников с невырожденными зонами было показано, что фазовый переход индуцирует аномалии в межзонном поглощении света. В рамках вибронной теории получили объяснение также фотоиндуцированный сдвиг точки Кюри и температурная зависимость запрещенной щели в $BaTiO_3$. В остальном оптические свойства сегнетоэлектриков на основании вибронной теории оставались неисследованными.

Исходя из вышезложенного и запросов плановых работ лаборатории, в настоящей работе были поставлены следующие основные задачи:

1. Расчет в рамках вибронной теории спонтанного двулучепреломления, межзонного поглощения света, квадратичной оптической восприимчивости в широкощельных сегнетоэлектриках (типа $BaTiO_3$).

2. Выяснение возможностей установления механизма собственного аномального фотовольтаического эффекта в вибронных сегнетоэлектриках, исходя из позиций общей теории нелинейных свойств кристаллов.

3. Теоретическое изучение влияния созданных светом неравновесных носителей:

1) См. обзор Белиничер В.И., Стурман Б.И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии. - УФН, 1980, т.130, в.3, с. 415-458.

2) Зенченко В.П. Особенности междузонного поглощения света в вибронных сегнетоэлектриках. - ФТТ, 1977, т.19, в.11, с.3345-3348.

а) на точку Кюри примесных сегнетоэлектриков-полупроводников с нерассматривавшимся ранее двухканальным вибронным (межзонным и примесно-зонным) механизмом фазового перехода,

б) на спонтанное двулучепреломление в беспримесных широко-щельных сегнетоэлектриках.

4. Расчет пространственного распределения изменений двулучепреломления в $LiNbO_3:Fe$, индуцированных лазерным светом с гауссовым распределением интенсивности.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Вторая глава является обзорной. В ней кратко обсуждаются основные теоретические подходы, касающиеся оптических свойств сегнетоэлектриков, рассматриваемых в данной работе, и излагаются основы вибронной теории.

В §§ 2.1 и 2.2 показано, что имеющиеся нефеноменологические подходы к расчету оптических характеристик сегнетоэлектриков являются непоследовательными и полученные на их основе результаты противоречивыми. Основной недостаток заключается в том, что в одних случаях расчеты не основываются на электронной зонной структуре сегнетоэлектриков, в других специфика последней учитывается в очень грубых приближениях.

В § 2.3 проведен критический анализ работ, в которых собственный АФД в сегнетоэлектриках рассматривается в схеме с использованием уравнения Больцмана (см. предыдущий раздел).

В §§ 2.4 - 2.10 излагаются основы вибронной теории. Показано, что причина фазовых переходов типа смещения в диэлектриках и полупроводниках заключается в межзонном электрон-фононном взаимодействии, приводящем к перенормировке энергий валентной зоны и зоны проводимости кристалла. Рассматривается теория узкощельных сегнетоэлектриков-полупроводников и $BaTiO_3$ (§§ 2.4 - 2.7). Обсуждается влияние освещения (§ 2.8) и примесей (§ 2.9) на сегнетоэлектрические свойства.

Третья, четвертая и пятая главы диссертации основываются на оригинальных результатах автора.

В третьей главе проведены расчеты спонтанного двулучепреломления (§§ 3.1 и 3.2), коэффициента межзонного поглощения света (КМПС) (§ 3.3) и нелинейной квадратичной оптической восприим-

чивости (§ 3.4) в тетрагональной фазе сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$. Используется модель, согласно которой в кубической фазе $BaTiO_3$ в центре зоны Бриллюэна имеются электронные состояния симметрии A_{1g} для валентной зоны и F_{1u} для зоны проводимости, смешиваемые предельными оптическими колебаниями симметрии F_{1u} . Фазовому переходу $O_h \rightarrow C_{4v}$ отвечает редукция $A_{1g} \rightarrow A_1$, $F_{1u} \rightarrow E + A_1'$ и энергии вибронно перенормированных зон равны

$$\begin{aligned} E_{\vec{k}}(A_1) &= \Delta_{\vec{k}} - A_{\vec{k}}, \\ E_{\vec{k}}(E) &= \Delta_{\vec{k}}, \\ E_{\vec{k}}(A_1') &= \frac{\Delta_{\vec{k}}}{2} + \frac{1}{2}(\Delta_{\vec{k}}^2 + 4V^2 y_0^2/N)^{1/2} = A_{\vec{k}}, \end{aligned} \quad (I)$$

где V - матричный элемент вибронного взаимодействия с активным колебанием y_0 , $\Delta_{\vec{k}}$ - затравочная запрещенная щель, N - число элементарных ячеек. В модели имеются следующие ненулевые матричные элементы переходов¹⁾ $a(\vec{k}) = \langle A_1, \vec{k} | p_x | A_1', \vec{k} \rangle$, $b(\vec{k}) = \langle A_1, \vec{k} | p_x | E, \vec{k} \rangle$, $c(\vec{k}) = \langle A_1', \vec{k} | p_x | E, \vec{k} \rangle$, где p_x - составляющая оператора импульса электрона в направлении спонтанного искажения решетки. Подстановка модели (I) в обычную формулу для высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ позволяет вычислить спонтанное двулучепреломление кристалла $\Delta n = (\epsilon_{11} - \epsilon_{12})/2\bar{n}$, где \bar{n} - средний показатель преломления. Из полученной формулы для Δn следует, что в согласии с опытом обсуждаемого типа кристаллы являются оптически отрицательными, так как энергия перехода $A_1 \rightarrow A_1'$ больше энергии перехода $A_1 \rightarrow E$. При подстановке параметров вибронной теории для $BaTiO_3$ в хорошем согласии с экспериментом объясняются температурная зависимость и дисперсия Δn в этом кристалле (см. рис. 1 и 2).

Особый интерес вызывает случай $PbTiO_3$, так как в нем с понижением температуры Δn проходит через максимум. Такое поведение Δn долго являлось непонятным. Необходимые параметры теории для $PbTiO_3$ удалось определить из экспериментальных температурных зависимостей запрещенной щели и спонтанной поляри-

1) Если правила отбора в Γ точке распространяются на всю зону Бриллюэна.

зации. Из рис.3 видно, что с понижением температуры Δn в $PbTiO_3$ действительно проходит через максимум. Подобная закономерность выражена лучше для частот света, приближающихся к краю фундаментального поглощения.

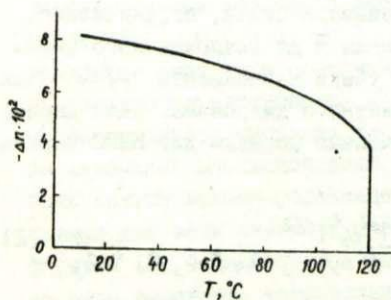


Рис.1. Температурная зависимость спонтанного двулучепреломления в тетрагональной фазе $BaTiO_3$ ($\lambda = 5450 \text{ \AA}$).

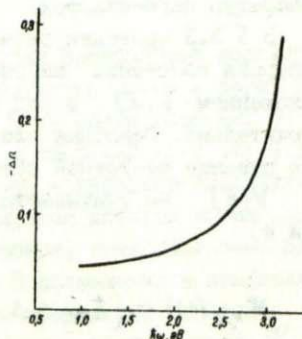


Рис.2. Дисперсия спонтанного двулучепреломления в тетрагональной фазе $BaTiO_3$ при $T=20^\circ C$.

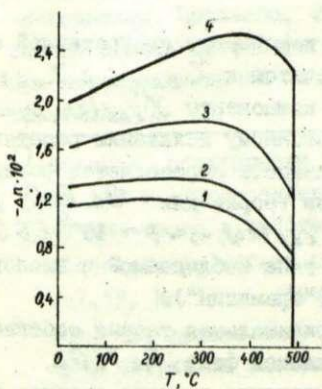


Рис.3. Температурная зависимость спонтанного двулучепреломления в тетрагональной фазе $PbTiO_3$ для различных энергий квантов света 1 - 1,6; 2 - 1,8; 3 - 2,1; 4 - 2,3 эВ.

Таким образом, качественно получена экспериментально наблюдаемая интересная закономерность. Причина, на наш взгляд, заключается просто в наличии большой спонтанной поляризации у $PbTiO_3$. Предсказана также дисперсия спонтанного двулучепреломления в $PbTiO_3$. Интересно, что кривые частотной зависимости Δn для различных температур пересекаются.

В § 3.3 проведен расчет КМПС. При этом учитывается также дисперсия константы вибронного взаимодействия, ограничиваясь разложением $V(\vec{k})$ в ряд по степеням \vec{k} до квадратичного члена включительно. Основным следствием учета зависимости $V(\vec{k})$ является сужение частотной области заметного дихроизма. Если дисперсия $V(\vec{k})$ не учитывается, полученные формулы для КМПС упрощаются и

$$\chi_{\parallel, \perp}(\omega) \sim \left(\hbar\omega - \Delta - \frac{\alpha_{\parallel} V_0^2}{\hbar\omega N} \right)^{1/2}, \quad \alpha_{\parallel} = 2, \alpha_{\perp} = 1, \quad (2)$$

где ω - частота света. Из (2) следует, что возникающий дихроизм и сдвиг края фундаментального поглощения объясняются расщепляющей вибронной перенормировкой энергий валентной зоны и зоны проводимости кристалла и существенно зависит от спонтанного искажения решетки. В согласии с опытом поглощение раньше начинается для света перпендикулярной поляризации, а при данной частоте

$$\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$$

В модели (I) отличны от нуля те компоненты квадратичной оптической восприимчивости, которые сводятся к χ_{zxx} и χ_{xxz} . Из полученной формулы для наибольшей компоненты $\chi_{zxx}(\omega, \omega, \omega)$ следует, что она пропорциональна спонтанному искажению решетки (V_0/\sqrt{N}) и ее температурная зависимость определяется поведением $Y_0(T)$. Подстановка параметров теории для $BaTiO_3$ дает согласующийся с опытом порядок $\chi_{zxx}(\omega, \omega, \omega) \sim 10^{-7} CGSE$. Дисперсия $\chi_{zxx}(\omega, \omega, \omega)$ получается типа наблюдаемой в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках ("трамплин").

В четвертой главе разработана оригинальная теория собственного АФД, и она применена к тетрагональной фазе $BaTiO_3$. В § 4.1 на основе теории нелинейного отклика второго порядка по взаимодействию свет-вещество получена формула

$$j_{\alpha}(\omega) = -\frac{e^3 E_0 \hbar}{4m^3 \omega^3 \mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\beta, \gamma} \sum_{l, m, n} (f_n - f_l) \frac{\langle n | S_{\beta} P_{\gamma} | l \rangle}{E_n - E_l + \mathcal{E} - i\eta} \times$$

$$\times \left(\frac{\langle l | S_{\alpha} P_{\beta} | m \rangle \langle m | P_{\alpha} | n \rangle}{E_n - E_m - 2i\eta} - \frac{\langle l | P_{\alpha} | m \rangle \langle m | S_{\alpha} P_{\beta} | n \rangle}{E_m - E_l - 2i\eta} \right), \quad (3)$$

выражающая ток АФЭ через характеристики электронной подсистемы кристалла¹⁾. В (3) $m, -e$ — соответственно масса и заряд электрона, E_0 — амплитуда световой волны, \mathcal{V} — объем системы, f — числа заполнения электронных состояний с энергией E , P_{α} — компонента оператора импульса электрона, η — параметр адиабатического выключения взаимодействия, определяемое которым время должно быть больше времен релаксации электронов, предполагаемых одинаковыми для всех активных состояний. В применении к кристаллам в формуле (3) важен порядок выполнения предельных переходов. Сперва надо выполнить термодинамический предельный переход $\mathcal{V} \rightarrow \infty$ при $\mathcal{V}/N = \text{const}$ и только после этого устремить $\eta \rightarrow 0$, так как только такой последовательностью предельных переходов обеспечивается необратимость макроскопического процесса и учитываются диссипативные процессы. Проведен анализ формулы (3) в случае, когда свет поляризован вдоль одной из главных осей кристалла и фигурирующие в (3) электронные состояния являются блоховскими состояниями. Показано, что в модели двух невырожденных блоховских зон на основании (3) фотовольтаический ток отличен от нуля только при перпендикулярной поляризации света относительно полярной оси кристалла²⁾.

1) Формула, практически совпадающая с (3), в связи с исследованием АФЭ в сегнетоэлектриках почти одновременно и независимо получена также в работе Kraut W., von Baltz R. Anomalous bulk photovoltaic effect in ferroelectrics. — Phys. Rev. B, 1979, vol. 19, No. 3, pp. 1548-1554.

2) Этот ток должен быть слабым, так как определяется произведением матричных элементов импульса электрона с взаимно исключающими правилами отбора в симметричных точках и линиях зоны Бриллюэна.

На основании формулы (3) в модели (I) для тока собственного АЭЭ получается (§ 4.2)

$$j_{n,\perp}(\omega) = I_0 \frac{V y_0}{VN} \frac{6\pi^2 c^3 \hbar^3}{c v (\hbar\omega)^{5/2}} \left(\frac{\mathcal{F}}{m\omega_0}\right)^{3/2} \left(\hbar\omega - \Delta - \frac{V^2 y_0^2}{\hbar\omega N}\right)^{1/2}, \quad (4)$$

$$j_{n,\beta} = 0,$$

где I_0 , c - соответственно интенсивность и скорость света, v - объем элементарной ячейки, ω_0 - суммарная ширина затравочных разрешенных зон, \mathcal{F} - безразмерная постоянная. В согласии с опытом ток $j_{n,\perp}(\omega)$ течет в направлении спонтанной поляризации кристалла. Его температурная зависимость определяется поведением

$y_0(T)$. Из представления фотовольтаического тока (4) в виде $j_{n,\perp}(\omega) = I_0 K_{\perp}(\omega) \mathcal{X}_{\perp}(\omega)$ следует, что функция Фридкина-Гласса $K_{\perp}(\omega)$ является убывающей функцией частоты. Оценка с параметрами теории для $BaTiO_3$ при $\mathcal{F} \approx 1$ дает $K_{\perp} \sim 10^{-9}$ А см Вт⁻¹ в согласии с наблюдаемым на эксперименте значением. Механизм, лежащий в основе появления тока $j_{n,\perp}(\omega)$ можно квалифицировать как нелинейный процесс второго порядка по взаимодействию свет-вещество с интерференцией амплитуд различных каналов реальных и виртуальных квантовых переходов. Вследствие распространения правил отбора в Γ точке на всю зону Бриллюэна для параллельной поляризации света в данной модели такие каналы отсутствуют (в достаточном количестве) и $j_{n,n}(\omega) = 0$. При более строгом подходе распространение правил отбора в Γ точке на другие \vec{k} недопустимо и при отходе от точки экстремума для света параллельной поляризации появляется более одного канала перехода. В результате в модели (I) $j_{n,n}$ уже будет отличным от нуля, однако он будет гораздо слабее $j_{n,\perp}$ и начнется при больших частотах света в сравнении с $j_{n,\perp}$. Экспериментально, однако, в $BaTiO_3$ $j_{n,n}$ сравнимо по величине с $j_{n,\perp}$ и в связи с (3) следует учесть сложную структуру валентной зоны, имеющуюся на самом деле в $BaTiO_3$. В § 4.3 модель (I) дополнена еще одной нижележащей вибронно неактивной валентной зоной симметрии A_1 в Γ точке зоны Бриллюэна. Показано, что в усложненной модели в связи с (3) отличны от нуля как $j_{n,\perp}(\omega)$, так и $j_{n,n}(\omega)$, и они сравнимы по величине. Фотовольтаические токи $j_{n,\perp}$ и $j_{n,n}$ также, как и (4), пропорциональны спонтанному искажению решетки. С уменьшением энергетического расстояния между валентными зонами в их частотной

зависимости появляется пик резонансного характера, и теоретические кривые по форме более напоминают экспериментальные.¹⁾ В § 4.4 показано, что кроме рассмотренного "интерференционного" механизма существует еще другой, также дающий вклад в постоянный ток второго порядка. Этот механизм возникает вследствие того, что тензор проводимости первого порядка $Re \delta_{n,n}^{(1)} = \frac{c_n}{4\pi} \alpha_n$ зависит от сдвига подрешеток ионов различного знака (см. формулу (2)).

Поэтому появляется постоянный вклад в ток второго порядка по взаимодействию света с веществом $i_{n,n} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial Re \delta_{n,n}^{(1)}}{\partial (y/\sqrt{N})} \cdot \frac{\partial (y/\sqrt{N})}{\partial E_n} \right]_{y_0} E_0^2$. Производную $\partial (y/\sqrt{N}) / \partial E_n$ можно найти из уравнения движения для y : $M[\omega_{A_1}^2(T) - \omega^2] y/\sqrt{N} = e^* E_n$, где $\omega_{A_1}^2(T)$ отвечает A_1 компоненте мягкой моды в сегнетофазе, M - приведенная масса ионов ячейки, $e^* > 0$ - эффективный динамический заряд, отвечающий мягкой моде. Проведенный на основе данного механизма расчет в моделях §§ 4.2 и 4.3 показывает, что ток $i_{n,n}$ гораздо слабее $j_{n,z}$ и $j_{n,x}$, так как содержит ионную массу M в знаменателе. Но на самом краю поглощения в сделанных приближениях имеется корневая расходимость в спектральном поведении $i_{n,n}$. Видимо этим механизмом обуславливается появление дополнительного пика в частотной зависимости фотовольтаического тока $BaTiO_3$ у самого края поглощения при параллельной поляризации света.

В § 4.5 показано, что в рамках вибронной теории естественно объясняется возникновение переходного фотовольтаического тока в начальные моменты после включения действия света. Согласно вибронной теории в тетрагональной фазе возникает дополнительная электронная поляризация P_z , связанная с появлением отличного от нуля электронного параметра порядка, и пропорциональная разности чисел заполнения активных зон $\Delta f = f_z(A_1) - f_z(A_1')$. В процессе установления новых чисел заполнения, отвечающих стационарному режиму под действием света, разность Δf изменяется во времени и этому соответствует переходный ток $j_z = \dot{P}_z$. Полученная в модели (I) формула для j_z под действием света параллельной поляризации почти совпадает с (4), отличаясь от нее порогом поглощения и множителем $e^{-\Gamma t}$, где Γ - введенная феноменологически релаксационная константа.

1) См. Koch W.T.H., Munser R., Ruppel W., Würfel P. Anomalous photovoltage in $BaTiO_3$. - Ferroelectrics, 1976, vol. 13, pp. 305-307.

В § 4.6 показано, что для блоховских состояний в формуле (3) формально можно выполнить суммирование по m . После этого фотовольтаический ток выражается через матричные элементы типа

$\frac{\partial P_{\ell n}}{\partial K_{\kappa}} (\ell \neq n)$ и $\langle u_n | \frac{\partial}{\partial K_{\kappa}} | u_n \rangle$ I). Последний связан с представлением оператора координаты, являющегося "чувствительным" к выбору фазы блоховских функций. Полученная нами после суммирования в (3) по m формула является инвариантной по отношению к выбору фаз блоховских функций.

Проведена также одновременная диагонализация гамильтониана вибронного сегнетоэлектрика с вибронно-смешиваемыми невырожденными затравочными зонами и оператора его взаимодействия со светом. Показано, что расчет фотовольтаического тока в этой модели эквивалентен расчету тока собственного АФЭ в модели двух невырожденных блоховских зон на основании (3) и, соответственно, при параллельной поляризации света $j_{n,n} = 0$.

Обсуждается также возможность наблюдения стационарного фотовольтаического тока в области номинальной прозрачности кристалла, помещенного в магнитное поле.

В пятой главе рассматривается влияние освещения на точку Кюри примесных сегнетоэлектриков-полупроводников и на спонтанное двулучепреломление широкощельных сегнетоэлектриков.

В § 5.1 изучается влияние освещения на точку Кюри примесных сегнетоэлектриков-полупроводников с двухканальным вибронным механизмом фазового перехода. Гамильтониан рассматриваемой системы имеет вид (в отсутствии светового воздействия)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2,$$

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\alpha=1}^{N_d} \{ \epsilon_1 a_{\alpha 1}^+ a_{\alpha 1} + \epsilon_2 a_{\alpha 2}^+ a_{\alpha 2} + \epsilon_3 a_{\alpha 3}^+ a_{\alpha 3} + [V_1 (a_{\alpha 1}^+ a_{\alpha 3} + a_{\alpha 3}^+ a_{\alpha 1}) + V_2 (a_{\alpha 2}^+ a_{\alpha 3} + a_{\alpha 3}^+ a_{\alpha 2})] y / \sqrt{N_0} \} \quad (5)$$

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{\alpha=N_d+1}^N [\epsilon_1 a_{\alpha 1}^+ a_{\alpha 1} + \epsilon_3 a_{\alpha 3}^+ a_{\alpha 3} + V_1 (a_{\alpha 1}^+ a_{\alpha 3} + a_{\alpha 3}^+ a_{\alpha 1}) y / \sqrt{N_0}],$$

где $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ - энергии затравочных валентной и донорной зон

I)

$u_n(\vec{R})$ - блоховские амплитуды

и зоны проводимости¹⁾; a^+ : a - операторы рождения и уничтожения электронов в них; y - нормальная координата предельного оптического колебания; V_1, V_2 - константы вибронного взаимодействия, ответственные за вибронное смешивание соответственно валентной зоны и зоны проводимости и донорной зоны с зоной проводимости, N_0 - число элементарных ячеек ($N = 2N_0$), N_d - число донорных состояний. В приближении среднего поля найдена свободная энергия системы. Из нее определены низкосимметричное искажение решетки и частота мягкой моды соответственно в пара и сегнетофазах. Исследована зависимость названных сегнетоэлектрических характеристик и также точки Кюри от концентрации примеси и нахождения примесного уровня в запрещенной зоне.

Рассмотрено влияние освещения на точку Кюри. Например, в случае, когда свет создает неравновесные носители из примесных уровней, точка Кюри определяется уравнением ($\Delta_1 = \varepsilon_3 - \varepsilon_1, \Delta_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$)

$$\frac{4V_1^2}{M\omega^2\Delta_1} \left\{ f_1 - f_3 + \chi \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 (f_2 - f_3) - \chi \left[1 + \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 (1 + \chi) \right] \delta f_2 \right\} = 1, \quad (6)$$

где M, ω - соответственно приведенная масса и затравочная частота, отвечающие активному колебанию; χ - концентрация примесей;

δf_2 - изменение равновесной функции распределения f_2 . Из проведенных числовых расчетов следует, что при генерации неравновесных носителей, как из валентной зоны, так и из примесных уровней, точка Кюри понижается. Для понижения точки Кюри на 0,5-ИК при разумных значениях параметров теории должно быть $\delta f_1 \sim 10^{-3}$, $\delta f_2 \sim 10^{-2}$. В сравнении с примесями ($\chi \approx 0,0, 1$) при световом воздействии изменения точки Кюри невелики.

В § 5.2 проведены оценки изменений спонтанного двулучепреломления $\delta \Delta n$, индуцированных генерацией неравновесных носителей (светом) в широкощельных вибронных сегнетоэлектриках типа $BaTiO_3$. Показано, что световое воздействие приводит к эффективному ослаблению вибронного взаимодействия и соответственно к уменьшению спонтанной поляризации в облученных областях кристалла. Это в свою очередь через внутренний электрооптический эффект изменяет спонтанное двулучепреломление кристалла. Проведенные

1) Рассматривается случай узких зон, когда дисперсией можно пренебречь.

оценки показывают, что наблюдаемые на эксперименте в $BaTiO_3$ значения $\delta \Delta n \sim 5 \cdot 10^{-4}$ получаются при разумной концентрации неравновесных носителей $x \sim 10^{-5}$. Рассмотренный механизм связан с возникновением переходных токов экранирования. Если в кристалле наблюдается АФЭ, он даст соответствующий дополнительный электрооптический вклад в $\delta \Delta n$.

В § 5.3 проведен расчет изменений двулучепреломления при локальном освещении $LiNbO_3:Fe$ лазерным светом с гауссовым распределением интенсивности. Показано, что вследствие АФЭ, кроме компоненты внутреннего электрического поля в направлении оси с кристалла отлична от нуля также компонента поля в перпендикулярном направлении, что весьма важно для понимания процесса голографической записи. Полученные теоретические кривые по нарастанию $\delta \Delta n$ во времени и пространственному распределению Δn хорошо согласуются с экспериментальными.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе показана эффективность вибронной теории в объяснении оптических свойств сегнетоэлектриков с переходом типа смещения. Ниже приводятся основные выводы и результаты.

1. Проведен аналитический расчет основных оптических свойств (спонтанного двулучепреломления, дихроизма края фундаментального поглощения, квадратичной оптической восприимчивости удвоения частоты) широкощельных вибронных сегнетоэлектриков в тетрагональной фазе. Объяснены эксперименты по температурной зависимости двулучепреломления в $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, дисперсии двулучепреломления и дихроизму края фундаментального поглощения в $BaTiO_3$. Предсказана дисперсия двулучепреломления в $PbTiO_3$ и квадратичной оптической восприимчивости в $BaTiO_3$.

2. Разработана оригинальная микроскопическая теория собственного аномального фотовольтаического эффекта, основанного на нелинейном процессе второго порядка по воздействию свет-вещество с интерференцией амплитуд различных каналов реальных и виртуальных квантовых переходов. Теория успешно применена для объяснения характерных свойств собственного АФЭ в тетрагональной фазе $BaTiO_3$.

3. Теоретически изучено влияние освещения на точку Кюри примесных сегнетоэлектриков-полупроводников с двухканальным вибронным (межзонным и примесно-зонным) механизмом фазового перехода и

на спонтанное двулучепреломление беспримесного $BaTiO_3$ в тетрагональной фазе. Показано, что генерация неравновесных носителей, как из валентной зоны, так и из примесных уровней понижает точку Кюри рассматриваемого типа сегнетоэлектриков-полупроводников, однако, абсолютные значения эффекта невелики. Показано также, что наблюдаемые на опыте изменения двулучепреломления в $BaTiO_3$ получаются при разумной концентрации генерированных светом носителей.

4. Исходя из предположений, что фоторефракция является результатом внутреннего электрооптического эффекта и перенос заряда при ней обуславливается АФЭ, в хорошем согласии с опытом рассчитаны кинетика нарастания и пространственное распределение изменений двулучепреломления в $LiNbO_3:Fe$, индуцированных лазерным светом с гауссовым распределением интенсивности. Показано, что в этом случае отлична от нуля также составляющая внутреннего электрического поля, перпендикулярная полярной оси кристалла.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Гулбис А.В. Расчет фотопреломления в $LiNbO_3:Fe$. - Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.н., 1978, № 3, с.38-43.
2. Кристофель Н.Н., Гулбис А.В. Спонтанное двулучепреломление в широкощельном вибронном сегнетоэлектрике. - ФТТ, 1977, т.19, в.10, с.3071-3074.
3. Гулбис А.В. О двухканальном вибронном механизме сегнетоэлектрических фазовых переходов в узкощельных полупроводниках с примесями. - Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.н., 1978, № 5, с.36-43.
4. Гулбис А.В., Кристофель Н.Н. Оценка величины индуцированного светом показателя преломления вибронного сегнетоэлектрика. - Изв. АН Латв.ССР, 1979, № 2, с.119-121.
5. Кристофель Н., Гулбис А. Возможность собственного аномального фотовольтаического эффекта в вибронном сегнетоэлектрике. - Изв. АН ЭССР, физ.мат., 1979, т.28, № 3, с.268-271.
6. Кристофель Н.Н., Гулбис А.В. Спонтанное двулучепреломление и межзонное поглощение света в сегнетоэлектриках класса перовскитов. - Опт. и спектр., 1980, т.49, в.2, с.325-329.
7. Гулбис А.В. Общая формула для фотовольтаического тока. - Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.н., 1979, № 4, с.20-22.

8. Кристофель Н.Н., Гулбис А.В. Межзонное оптическое поглощение и спонтанное двулучепреломление широкощельного вибронного сегнетоэлектрика. - IX Всесоюзное совещание по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, сентябрь 1979, тез. докл., часть II, с. 182.
9. Кристофель Н.Н., Гулбис А.В. Собственный аномальный фотовольтаический эффект в вибронном сегнетоэлектрике. - IX Всесоюзное совещание по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, сентябрь 1979, тез. докл., часть II, с. 155.
10. Kristoffel N.N., Gulbis A.V. The bulk photovoltaic effect in a vibronic ferroelectric. - 4 th European Meeting on Ferroelectricity. Portoroz, Yugoslavia, Sept. 1979, Abstracts, p. 18.
11. Kristoffel N.N., Gulbis A.V. The bulk photovoltaic effect in a vibronic ferroelectric. - Ferroelectrics, 1980, vol. 29, pp. 5-6.
12. Kristoffel N., Gulbis A. Some optical properties of a vibronic ferroelectric and the anomalous bulk photovoltaic effect, - Z. Physik B, 1980, vol. 39, pp. 143-149.
13. Кристофель Н.Н., Гулбис А.В. К теории некоторых нелинейных оптических свойств широкощельных вибронных сегнетоэлектриков. - Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. н., 1982, № I, с. 50-54.
14. Гулбис А.В., Кристофель Н.Н. Переходный фотовольтаический ток в начальной стадии светового облучения вибронного сегнетоэлектрика. - Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. н., 1982, № I, с. 122-124.
15. Kristoffel N., Gulbis A. Photovoltaic current on vibronically renormalized electronic states of a large-gap ferroelectric without impurities. - Czech. J. Phys. B, 1982, vol. 32, pp. 76-80.

A. Gulbis

ГУЛБИС Арнис Витолдович
ТЕОРИЯ НЕКОТОРЫХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВИБРОННЫХ
СЕТЧЕТОВЭЛЕКТРИКОВ

А в т о р е ф е р а т

Подписано к печати 05.04.82 ЯТ 09072
Заказ № 089 Тираж 150 экз. 0,8 уч.изд.л.
Бесплатно
Ротапринт ИФ АН Латв.ССР Рижский р-н, Саласпилс