

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Институт физики

ГУЛБИС АРНИС ВИТОЛДОВИЧ

На правах рукописи

ТЕОРИЯ НЕКОТОРЫХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

ВИБРОННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

01.04.07 - физика твердого тела

Д и с с е р т а ц и я

на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физ.-мат.наук,

профессор

Н.Н.Кристофель

Саласпилс 1982

| | Стр. |
|--|------|
| 1. В В Е Д Е Н И Е | 5 |
| 2. ВОПРОСЫ ТЕОРИИ НЕКОТОРЫХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ. ОСНОВЫ ВИБРОННОЙ ТЕОРИИ | 13 |
| 2.1. Оптические свойства сегнетоэлектриков в рамках модели точечных поляризуемых ионов | 13 |
| 2.2. Оптические свойства сегнетоэлектриков в модели, основывающейся на одноосци- лляторной формуле Зелмейера | 16 |
| 2.3. Вопросы теории собственного аномального фотовольтаического эффекта в сегнето - электриках | 17 |
| 2.4. Гамильтониан вибронного сегнетоэлектрика и простая модель | 20 |
| 2.5. Роль дисперсии активных электронных зон | 25 |
| 2.6. Вырожденность активных электронных зон | 27 |
| 2.7. Теория $BaTiO_3$ | 29 |
| 2.8. Влияние освещения на точку Кюри | 34 |
| 2.9. Влияние примесных носителей на свойства узкощельных сегнетоэлектриков-полупро - водников | 36 |
| 2.10. Некоторые другие вопросы вибронной теории | 38 |

| | |
|---|----|
| 3. СПОНТАННОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ, МЕЖЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА И НЕЛИНЕЙНАЯ КВАДРАТИЧНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ КЛАССА ПЕРОВСКИТОВ | 41 |
| 3.1. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость в тетрагональной фазе широкощельного сегнетоэлектрика | 41 |
| 3.2. Спонтанное двулучепреломление в тетрагональной фазе $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ | 45 |
| 3.3. Коэффициент межзонного поглощения света в тетрагональной фазе широкощельного вибронного сегнетоэлектрика | 51 |
| 3.4. Нелинейная квадратичная восприимчивость в тетрагональной фазе широкощельного вибронного сегнетоэлектрика | 56 |
| 4. СОБСТВЕННЫЙ АНОМАЛЬНЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ШИРОКОЩЕЛЬНОМ ВИБРОННОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ | 65 |
| 4.1. Общая формула для аномального фото - вольтаического тока | 65 |
| 4.2. Фотовольтаический ток в простой модели широкощельного вибронного сегнетоэлектрика | 75 |
| 4.3. Фотовольтаический ток в усовершенствованной модели | 81 |
| 4.4. Фотовольтаический ток, обусловленный прямым возбуждением светом фононного параметра порядка | 86 |
| 4.5. Переходный фотовольтаический ток в начальной стадии светового облучения | |

| | |
|---|-----|
| вибронного сегнетоэлектрика | 89 |
| 4.6. Обсуждение некоторых вопросов, связанных с собственным аномальным фотовольтаическим эффектом | 91 |
| 5. ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТОЧКИ КЮРИ И СПОНТАННОГО ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ | 101 |
| 5.1. Влияние освещения на температуру Кюри примесных сегнетоэлектриков- полупроводников с двухканальным вибронным механизмом фазового перехода | 101 |
| 5.2. Индуцированные светом изменения двулу- чепреломления в широкощельном вибронном сегнетоэлектрике | 115 |
| 5.3. Пространственное распределение фоторефрак- ции при лазерном облучении $LiNbO_3:Fe$ | 118 |
| 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 128 |
| 7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 131 |

1. ВВЕДЕНИЕ

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 относительно новых явлений - фоторефракции и аномального фото - вольтаического (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 до определенного уровня. Значения различных оптических постоянных, фигурирующих в этой теории, для конкретного сегнетоэлектрика должны быть определены из эксперимента. Часто, однако, применение или реализация того или иного оптического эффекта сталкиваются с трудностью подбора материала с необходимыми оптическими параметрами. Помочь в решении этой проблемы призвана микроскопическая теория оптических свойств сегнетоэлектриков.

До начала работы над диссертацией в микроскопических расчетах оптических характеристик сегнетоэлектриков использовались в основном два подхода. В одном из них, основывающемся на модели точечных поляризуемых ионов (см. § 2.1), расчеты оптических свойств проводятся с использованием концепции поляризуемостей ионов. Соответственно, в теории не фигурируют характеристики электронной зонной структуры кристаллов. Полу-

ченные в рамках этого подхода результаты нельзя признать удовлетворительными. Например, спонтанное двулучепреломление сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$ фактически рассчитывается только с точностью до знака эффекта.

В другом подходе, основой которого является дисперсионная формула Зелмейера для показателя преломления (см. § 2.2), параметры ведущего осциллятора связываются (хотя и в грубом приближении) с электронной зонной структурой сегнетоэлектрика. Однако, для дальнейшего расчета оптических постоянных используются соотношения феноменологической теории. Таким образом этот подход является микроскопическим только условно. Фактически в нем объединяются элементы микроскопической и феноменологической теории. Этот подход имеет также другие недостатки. Наличие сегнетофазы у кристалла постулируется. Спонтанная поляризация должна быть определена из других теорий или из эксперимента. В рамках этого подхода (также как и первого) не удается объяснить своеобразное температурное поведение спонтанного двулучепреломления в $PbTiO_3$.

Таким образом приходится констатировать, что последовательная микроскопическая теория оптических свойств сегнетоэлектриков фактически не создана.

Относительно недавно коллективами, возглавляемыми В.М. Фридкиным и А.Глассом, был открыт аномальный фотовольтаический эффект (АФЭ) в сегнетоэлектриках [1,2]. Появились теоретические работы различных авторов [3-7], направленные на его объяснение. В своем большинстве эти работы опирались на уравнение Больцмана (см. обзор [8]) и рассматривали специфические процессы рассеяния, обеспечивающие необходимую асимметрию функции распределения носителей. Такой подход, довольно естес-

твенный для примесных систем, в применении к собственному АФЭ лишает его общности. В теории не фигурировали также основные свойства электронной зонной структуры сегнетоэлектриков. На основании развитых представлений, учитывающих в выражении для плотности тока лишь диагональные по номеру зоны проводимости матричные элементы оператора тока, был сделан вывод, что на блоховских состояниях электронов ток собственного АФЭ получить нельзя [3,6]. Однако в блоховском базисе отличны от нуля также межзонные матричные элементы оператора тока и возникает вопрос, не является ли их учет существенным для собственного АФЭ. Нельзя ли объяснить собственный АФЭ в сегнетоэлектриках более просто в рамках общей теории нелинейных свойств кристаллов как результат интерференционного процесса амплитуд различных каналов перехода без привлечения представлений об асимметричном рассеянии носителей на кулоновско связанных электрон-дырочных парах и фононах.

Ясно, что последовательная микроскопическая теория оптических свойств сегнетоэлектриков должна быть непосредственной составной частью теории сегнетоэлектричества в целом. Последняя должна объяснить, как сам факт возникновения сегнетоэлектрического фазового перехода, так и комплекс сопутствующих свойств (в том числе и оптических).

К началу работы над темой наиболее плодотворной в объяснении с микроскопических позиций сегнетоэлектрических фазовых переходов типа смещения в диэлектриках и полупроводниках показала себя вибронная теория [9-11]. Согласно ей, причина возникновения сегнетоэлектричества заключается в межзонном электрон-фононном (вибронном) взаимодействии. В результате этого взаимодействия энергии валентной зоны и зоны проводи -

мости кристалла перенормируются и становятся зависящими от спонтанного искажения решетки (спонтанной поляризации). Таким образом, в вибронной теории электронная подсистема кристалла впервые естественно связывается с сегнетоактивной частью фононной подсистемы и эта теория может служить базисом для построения последовательной микроскопической теории оптических свойств сегнетоэлектриков. В рамках вибронной теории ранее получили объяснение фотоиндуцированный сдвиг точки Кюри [12,13] и температурная зависимость запрещенной щели в $BaTiO_3$ [14]. На примере узкощельных сегнетоэлектриков-полупроводников с вибронно смешиваемыми невырожденными зонами было также показано, что фазовый переход индуцирует аномалии в коэффициенте межзонного поглощения света (КМПС) [15]. В остальном оптические свойства сегнетоэлектриков в рамках вибронной теории остались неисследованными.

Ц е л ь ю настоящей диссертационной работы является изучение и объяснение оптических свойств сегнетоэлектриков на основе вибронной теории. Причем мы ограничились некоторыми оптическими эффектами, обусловленными световым воздействием без приложения к кристаллу внешних полей.

Конкретно были поставлены следующие основные задачи.

1. Расчет в рамках вибронной теории спонтанного двулучепреломления, межзонного поглощения света, квадратичной оптической восприимчивости удвоения частоты 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:

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 широкощельных сегнетоэлектриках.

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

По структуре диссертационная работа состоит из введения, четырех глав основного текста, заключения и списка литературы. Вторая глава является обзорной. В ней проведен критический анализ теоретических работ, в которых спонтанное двулучепреломление и собственный аномальный фотовольтаический эффект рассматриваются с микроскопических позиций. Показаны недостатки указанных работ. Приведены также необходимые сведения из вибронной теории, показывающие ее эффективность в объяснении сегнетоэлектрических фазовых переходов типа смещения в диэлектриках и полупроводниках. Третья, четвертая и пятая главы диссертации основываются на оригинальных результатах автора.

В третьей главе с позиций вибронной теории развивается теория спонтанного двулучепреломления, межзонного поглощения света и квадратичной оптической восприимчивости удвоения частоты в тетрагональной фазе сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$. Показано, что в рамках простой модели вибронного сегнетоэлектрика объясняются основные закономерности, наблюдаемые в спонтанном двулучепреломлении и межзонном поглоще-

нии света (в том числе и аномальное температурное поведение спонтанного двулучепреломления в $PbTiO_3$), и получается наблюдаемый порядок квадратичной восприимчивости в $BaTiO_3$.

В четвертой главе разработана оригинальная микроскопическая теория собственного аномального фотовольтаического эффекта и она применена к тетрагональной фазе $BaTiO_3$. Получена общая формула, выражающая фотовольтаический ток через характеристики электронной подсистемы кристалла. На основе этой формулы проведен расчет фотовольтаического тока для двух моделей электронного энергетического спектра виброна сегнетоэлектрика. Показано, что в фотовольтаический ток вклад может давать также другой механизм, основывающийся на прямом возбуждении светом фононного параметра порядка (сдвига подрешеток). Дано объяснение возникновению переходного (по времени) фотовольтаического тока, возникающего в начальной стадии светового облучения сегнетоэлектрика. Показано, что расчет тока собственного АФЭ в модели двух невырожденных вибронно смешиваемых электронных зон эквивалентен его расчету в модели двух невырожденных блоховских зон. Обсуждается возможность наблюдения фотовольтаического тока в области номинальной прозрачности кристалла, помещенного в магнитное поле.

В пятой главе изучается влияние неравновесных носителей, созданных светом подходящей частоты, на точку Кюри примесных узкощельных сегнетоэлектриков-полупроводников с двухканальным вибронным механизмом фазового перехода и на спонтанное двулучепреломление в $BaTiO_3$. Проведен также феноменологический расчет пространственного распределения изменений двулучепреломления в $LiNbO_3$, индуцированных лазерным светом с гауссовым распределением интенсивности. Показано, что

генерация неравновесных носителей в рассматриваемого типа примесных сегнетоэлектриках-полупроводниках приводит к понижению точки Кюри, однако абсолютные значения эффекта невелики. Показано также, что в сегнетоэлектриках типа $BaTiO_3$ наблюдаемые изменения двулучепреломления получаются при разумной концентрации генерированных светом носителей.

В заключении подытожены главные результаты работы.

На основе полученных результатов выдвигаются следующие положения, которые отражают основное содержание диссертационной работы и вносятся на защиту.

1. Теория основных оптических свойств (двулучепреломление, дихроизм края фундаментального поглощения, квадратичная оптическая восприимчивость удвоения частоты) 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 двулучепреломления в беспримесных широкощельных вибронных сегнетоэлектриках и результаты ее применения к $BaTiO_3$, и результаты расчета временной зависимости и пространственного распределения изменений двулучепреломления в $LiNbO_3:Fe$, индуцированных ла-

зерным светом с гауссовым распределением интенсивности.

По теме диссертации опубликовано 15 работ, цитируемых в списке литературы под номерами [77,78,79,90,93,94,97,98,99,100,101,103,112,114,120].

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.

2. ВОПРОСЫ ТЕОРИИ НЕКОТОРЫХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ. ОСНОВЫ ВИБРОННОЙ ТЕОРИИ

К настоящему времени мы имеем довольно хорошо развитую феноменологическую теорию оптических свойств сегнетоэлектриков (см., например, [1, 16-19]). Она является ценным средством для обработки экспериментальных результатов. Успехи микроскопической теории оптических свойств сегнетоэлектриков гораздо скромнее. Это объясняется тем, что долгое время не существовало последовательной микроскопической теории сегнетоэлектричества, затрагивающей в должной мере электронную подсистему кристалла. Положение коренным образом изменилось с появлением вибронной теории [9-11]. Согласно ей, причиной возникновения сегнетоэлектрических фазовых переходов типа сдвига в диэлектриках и полупроводниках является межзонное электрон-фононное (вибронное) взаимодействие. В результате этого взаимодействия энергии электронных зон кристалла перенормируются и становятся зависящими от спонтанного искажения решетки (спонтанной поляризации). Таким образом вибронная теория может служить базисом для создания последовательной микроскопической теории оптических свойств сегнетоэлектриков.

В этой главе мы подробнее остановимся на упомянутых вопросах микроскопической теории. Рассмотрение феноменологической теории выходит за рамки настоящей диссертационной работы.

2.1. Оптические свойства сегнетоэлектриков в рамках модели точечных поляризуемых ионов

Первые микроскопические расчеты оптических характеристик сегнетоэлектриков проводились в рамках модели точечных поляризуемых ионов [20-32]. Она основывается на предположении, что

кристаллическая решетка сегнетоэлектрика построена из точечных зарядов, равных заряду ионов. Под действием внешних электрических полей каждый ион решетки приобретает дипольный момент, величина которого определяется поляризуемостью иона и величиной внутреннего локального электрического поля, действующего на ион. Линейного приближения по полю достаточно для рассмотрения спонтанного двулучепреломления Δn . В случае расчета коэффициентов электрооптического эффекта или нелинейных восприимчивостей необходимо учитывать также нелинейные поляризуемости ионов, т.е., определяемый ими вклад в дипольный момент ионов.

Мы не ставим перед собой цели изложить расчетную схему каждого оптического эффекта в отдельности, а хотим лишь показать недостатки модели точечных поляризуемых ионов. В случае спонтанного двулучепреломления локальное поле, действующее на конкретный ион в решетке, является суммой нескольких членов — электрического поля световой волны, поляризации среды и электрического поля, созданного дипольными моментами других ионов. Последнее поле зависит от расположения ионов в решетке и будет отличаться для различных поляризаций света. Исключая из рассмотрения локальное электрическое поле (подробнее см., например, [20]), удастся выразить поляризацию среды через электрическое поле световой волны, т.е., найти соответствующую восприимчивость (показатель преломления) кристалла.

Для проведения расчетов по данной методике необходимо точно знать координаты ионов в решетке. Эти данные берутся из эксперимента. Для нахождения температурной зависимости спонтанного двулучепреломления сегнетоэлектрика надо знать температурную зависимость изменений координат ионов в решетке.

ке. Проблемой расчетов является также выбор поляризуемостей ионов. Обычно используются изотропные поляризуемости ионов, что на наш взгляд является серьезным недостатком рассматриваемой методики.¹⁾ Вообще говоря, поляризуемости ионов в решетке являются тензорными величинами, зависящими также от частоты действующего электрического поля. Указанные обстоятельства в расчетах обычно игнорируются.

Учитывая вышеизложенные соображения, неудивительно, что результаты расчета спонтанного двулучепреломления в $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ [1-5] являются плохими уже при комнатной температуре. Например, согласно проведенному в [20] расчету Δn в $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, названные кристаллы должны быть оптически положительными, что противоречит опыту. В уточненных расчетах [23,24], проведенных позднее, получается правильный знак двулучепреломления. Тем не менее численные значения Δn весьма далеки от экспериментальных. Естественно, что при данной точности расчетов не ставился вопрос об объяснении температурной зависимости спонтанного двулучепреломления в $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$. В то же время известно, что в $PbTiO_3$ Δn проходит через максимум с понижением температуры. Подобная температурная зависимость спонтанного двулучепреломления не объясняется феноменологической теорией и является непонятной.

Впоследствии модель поляризуемых точечных ионов была усовершенствована. В усовершенствованном варианте теории принимаются во внимание также сегнетоактивные оптические колеба-

¹⁾ В [22] решается обратная задача, определяется анизотропия поляризуемости ионов кислорода из экспериментальных данных по спонтанному двулучепреломлению в $BaTiO_3$.

ния ионов^{I)} и были проведены расчеты коэффициентов линейного и квадратичного электрооптических эффектов и нелинейных восприимчивостей сегнетоэлектриков [25-32]. Учет мягкой моды не устраняет недостатки модели, перечисленные при рассмотрении спонтанного двулучепреломления, однако в теории появляются температурные зависимости, обусловленные температурной зависимостью мягкой моды.

2.2. Оптические свойства сегнетоэлектриков в модели, основывающейся на одноосцилляторной формуле Зелмейера

Рассматриваемый в этом параграфе подход к расчету оптических свойств сегнетоэлектриков можно назвать микроскопическим только условно. Фактически в нем объединяются элементы микроскопической и феноменологической теории. Он основывается на аппроксимации дисперсионной зависимости показателя преломления сегнетоэлектрика одноосцилляторной формулой Зелмейера [33,34] (см. также [35]). Параметры этого осциллятора связываются с электронной зонной структурой сегнетоэлектриков посредством усредненного по зоне Бриллюэна тензора поляризационного потенциала. Названный тензор впервые введен в работе [36] и им определяется сдвиг энергии зон, возникающий при появлении поляризации в кристалле (индуцированной внешним электрическим полем или спонтанной). Через компоненты усредненного по зоне Бриллюэна поляризационного потенциала удастся выразить параметры различных линейных и нелинейных оптических эффектов. При этом используются соотношения феноменологической теории. В

I) Мягкая мода.

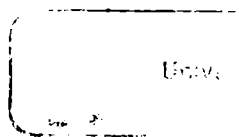
[37] сделано обобщение этого подхода на случай двух осцилляторов.

Ясно, что рассмотренный подход к расчету оптических характеристик сегнетоэлектриков является непоследовательным и обладает рядом недостатков. Фактически он основывается на более или менее удачном выборе интерполяционной формулы для дисперсионной зависимости показателя преломления. Наличие сегнетофазы у кристалла постулируется. Величина спонтанной поляризации должна быть определена из эксперимента или из других теорий. Отметим также, что авторы работ [33,34] сразу оговаривают непригодность полученных ими формул к сегнетоэлектрикам, содержащим свинец. Таким образом, в рамках рассмотренной модели расчета оптических свойств сегнетоэлектриков не объясняется аномальное температурное поведение спонтанного двулучепреломления в $PbTiO_3$

2.3. Вопросы теории собственного аномального фотовольтаического эффекта в сегнетоэлектриках

К открытию аномального фотовольтаического эффекта¹⁾ [1] (АФЭ) привело исследование фотоэлектрических свойств сегнетоэлектриков. Он заключается в протекании стационарного тока в цепи короткозамкнутого однородного сегнетоэлектрика при его равномерном освещении без приложения к кристаллу внешнего электрического поля. Если электроды разомкнуты, на них генерируется аномально большое фотонапряжение $\sim 10^3 - 10^5$ В, превышающее намного ширину запрещенной зоны кристалла. Этим АФЭ отличается от других известных фотовольтаических эффектов, при

¹⁾ Употребляется также термин "аномальный фотогальванический эффект".



которых возникающее фотонапряжение не превосходит ширину запрещенной зоны. В сегнетоэлектриках аномальный фотовольтаический ток и аномально большие фотонапряжения наблюдались пока только в направлении спонтанной поляризации кристалла [1, 38]. Кроме того экспериментально установлено, что плотность тока АФЭ \vec{j} пропорциональна интенсивности падающего света I [2]

$$\vec{j} = \vec{p} K \kappa I, \quad (2.1)$$

где \vec{p} - единичный вектор в направлении спонтанной поляризации кристалла, K - константа АФЭ, которую можно назвать функцией Фридкина-Гласса, κ - коэффициент поглощения света. Экспериментальные аспекты АФЭ отображены в обзоре [38] и книге [1].

Ясно, что необходимым условием АФЭ является отсутствие центра инверсии у кристалла [8]. В очень многих случаях он прямо или косвенно связан с наличием в кристалле примесей. Однако несомненно, что АФЭ может быть собственным - иметь место при частоте возбуждающего света в области межзонных переходов [39,1]. В механизмах АФЭ еще нет должной ясности. Впервые на возможность АФЭ в полупроводниках без центра симметрии, по-видимому, указывалось в [40] (см. также [41,42]). К АФЭ может привести также механизм, рассмотренный в [43]. Рассмотрение АФЭ в полупроводниках, однако, не входит в нашу задачу. Мы здесь хотим сосредоточить внимание на теории собственного АФЭ в сегнетоэлектриках. В качестве возможных механизмов собственного АФЭ в сегнетоэлектриках указывалось асимметричное рассеяние носителей на примесях [3], на связанных электрон-дырочных парах [8], на фононах [5] (см. также [6,7]). Не отрицая, что упомянутые механизмы могут давать вклад в

собственный АФЭ, мы хотим, однако, указать на некоторые недостатки работ [3-5,8]^{I)}. Во-первых, в работах [3-5,8] специфика сегнетоэлектрика учитывается только через отсутствие центра симметрии у кристалла, а такая важная характеристика сегнетоэлектрика, как спонтанная поляризация, явно в теорию не входит. Во-вторых, расчет фотовольтаического тока основывается на формуле

$$\vec{j} = - \frac{e}{\hbar} \int \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} f_{\vec{k}} d^3k, \quad (2.2)$$

где $(-e)$ - заряд электрона, \hbar - постоянная Планка, $\varepsilon_{\vec{k}}$, $f_{\vec{k}}$ - соответственно энергия и функция распределения электронов в зоне проводимости. Интегрирование в формуле (2.2) ведется по первой зоне Бриллюэна. Величина $V_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}}$ есть просто скорость электрона в зоне проводимости (см., например, [48]) и является нечетной функцией \vec{k} , т.е. $V_{-\vec{k}} = -V_{\vec{k}}$. В равновесном состоянии $f_{-\vec{k}} = f_{\vec{k}}$ и ток (2.2) обращается в ноль. Авторы работ [3-5,8] в схеме с использованием уравнения Больцмана рассчитывают асимметричную добавку к равновесной функции распределения, появляющуюся в результате светового воздействия. Однако они приходят к неверному заключению, что на блоховских состояниях электронов ток собственного АФЭ получить нельзя [3], см. также [6].

Из записи (2.2) видно, что в выражении для тока АФЭ учитываются только диагональные матричные элементы оператора тока (по номеру зон). Однако в блоховском базисе отличны от нуля также межзонные матричные элементы оператора тока. Поэтому к расчету тока собственного АФЭ следует подходить более остo-

I) Работы [44-47] будут рассмотрены в третьей главе.

рожно. Анализ недостатков подхода, основанного на формуле (2.2), дан в работе [46], см. также [49]. Действительно, в квантовой механике ток определяется выражением (см., например, [50])

$$\vec{j} = \text{Sp} (\hat{\rho} \hat{j}), \quad (2.3)$$

где $\hat{\rho}$ - статистический оператор системы (в нашем случае в присутствии светового возмущения), \hat{j} - оператор тока ($\hat{j} = -\frac{e}{m\Omega} \vec{p}$, $\vec{p} = -i\hbar \nabla$, m - масса электрона, Ω - объем системы). Раскрывая (2.3), имеем

$$\vec{j} = \sum_n \hat{\rho}_{nn} \hat{j}_{nn} + \sum_{\substack{l, n \\ n \neq l}} \hat{\rho}_{nl} \hat{j}_{ln} \quad (2.4)$$

В блоховском базисе под индексом n следует понимать совокупность (\vec{k}, n) , где \vec{k} - волновой вектор, n - номер зоны. Видно, что недиагональные матричные элементы оператора тока отличны от нуля и их надо учитывать в выражении для тока. Это обстоятельство не учтено в формуле (2.2).

2.4. Гамильтониан вибронного сегнетоэлектрика и простая модель

2.4.1. Возникновение спонтанного двулучепреломления свидетельствует о важной роли электронной подсистемы в сегнетоэлектрическом фазовом переходе. В то же время в области фазового перехода anomalно велика статическая диэлектрическая проницаемость, т.е. в фазовом переходе активно участвует фоновая подсистема. Следовательно, существенную роль в сегнетоэлектрическом фазовом переходе должно играть электрон-фононное взаимодействие. В сегнетоэлектриках типа смещения к воз-

никновению спонтанной поляризации приводит сдвиг подрешеток ионов различного знака как целых друг относительно друга. Другими словами происходит искажение высокосимметричной конфигурации решетки по предельным поперечным оптическим колебаниям. Аналогичная ситуация известна в теории молекул. Согласно теореме Яна-Теллера высокосимметричная геометрическая конфигурация расположения атомов нелинейной молекулы в вырожденном электронном состоянии может оказаться неустойчивой относительно определенных колебаний молекулы. В эффекте Яна-Теллера при наличии центра инверсии у молекулы активны колебания четной симметрии. Предельные поперечные оптические колебания имеют нечетную симметрию. Но известен также т.н. псевдоэффект Яна-Теллера, при котором к потере устойчивости и понижению симметрии молекулы приводит электронно-колебательное взаимодействие двух близких электронных уровней противоположной четности. В псевдоэффекте Яна-Теллера активны колебания нечетной симметрии. Поэтому было естественно искать причину сегнетоэлектричества в зонном аналоге псевдоэффекта Яна-Теллера, т.е. в электрон-фононном взаимодействии двух близких электронных зон противоположной четности с предельными поперечными оптическими колебаниями нечетной симметрии. Исследование этого вопроса привело к созданию вибронной теории сегнетоэлектричества (см. обзоры [9-11]).

Гамильтониан сегнетоэлектрика типа смещения в вибронной теории имеет вид [10]

$$\mathcal{H} = \sum_{\delta, \vec{k}} \varepsilon_{\delta \vec{k}} a_{\delta \vec{k}}^+ a_{\delta \vec{k}} + \sum_{\vec{q}, j} \left(\frac{1}{2} M_j^{-1} P_{\vec{q}j} P_{-\vec{q}j} + M_j \omega_{\vec{q}j}^2 Y_{\vec{q}j} Y_{-\vec{q}j} \right) +$$

$$\begin{aligned}
 & + N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\delta, \delta'} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{\vec{q}, j} V_{\delta\delta'}^j(\vec{k}, \vec{k}') a_{\delta\vec{k}}^+ a_{\delta'\vec{k}'} y_{\vec{q}, j} \delta(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{q}) + \\
 & + \sum_{j_1 \dots j_4} \sum_{\vec{q}_1 \dots \vec{q}_4} B \begin{pmatrix} \vec{q}_1 & \vec{q}_4 \\ j_1 & j_4 \end{pmatrix} y_{\vec{q}_1, j_1} y_{\vec{q}_2, j_2} y_{\vec{q}_3, j_3} y_{\vec{q}_4, j_4} \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

В (2.5) $y_{\vec{q}, j}$ и $p_{\vec{q}, j}$ - соответственно нормальные координаты и сопряженные им импульсы колебаний с исходными частотами $\omega_{\vec{q}, j}$, индекс j различает колебательные ветви; M_j - соответствующий массовый фактор. Ферми операторы $a_{\delta\vec{k}}^+$, $a_{\delta\vec{k}}$ описывают рождение и уничтожение электронов в состояниях $\epsilon_{\delta\vec{k}}$; $V_{\delta\delta'}^j(\vec{k}, \vec{k}')$ - константы электрон-фононного взаимодействия, N - число элементарных ячеек; B является коэффициентом эффективного фононного ангармонизма четвертого порядка. В (2.5) $\delta, \delta' = 1, 2$, однако вследствие того, что учитывается межзонное электрон-фононное взаимодействие $\delta' \neq \delta$.

2.4.2. Рассмотрим сперва предельно простую модель [10]. Она, конечно, переупрощена, но весьма иллюстративна. Предположим, что мы имеем две невырожденные электронные зоны противоположной четности без дисперсии ($\epsilon_{2\vec{k}} - \epsilon_{1\vec{k}} = \Delta$), нижняя из которых при $T = 0$ полностью заполнена электронами, а верхняя пустая. Они смешиваются предельным поперечным оптическим колебанием y ($V_{12} = V$). Пренебрежем временно также фононным ангармонизмом по соображениям, которые будут видны из дальнейшего изложения, и положим в (2.5) $B = 0$. Из (2.5) тогда следует перенормированный межзонным электрон-фононным (вибронным) взаимодействием электронный спектр кристалла

$$\bar{\epsilon}_{1,2} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \pm \frac{1}{2} \left(\Delta^2 + \frac{4V^2 y^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

и активная в фазовом переходе часть свободной энергии кристалла с учетом (2.6) записывается соответственно как

$$F(T, y) = \frac{N\Delta}{2} - Nk_B T \ln \left\{ 2 \left[1 + \operatorname{ch} \frac{(\Delta^2 + 4V^2 y^2 / N)^{1/2}}{k_B T} \right] + \frac{1}{2} M \omega^2 y^2 \right\}, \quad (2.7)$$

где k_B - постоянная Больцмана.

Видно, что межзонное вибронное взаимодействие вносит в систему существенный анигармонизм. Если допустимо разложение квадратного корня в (2.7) в ряд по степеням y^2 , свободная энергия принимает вид девонширского разложения, но с коэффициентами, определенными через микропараметры кристалла.

Низкосимметричное искажение решетки появляется, если уравнение

$$\frac{\partial F}{\partial y} \Big|_{y_0} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \Big|_{y_0} > 0 \quad (2.8)$$

имеет нетривиальное решение при $T > 0$.

Из (2.8) и (2.7) следует

$$\frac{y_0^2(T)}{N} = \frac{V^2}{M^2 \omega^4} \left[f_1(y_0) - f_2(y_0) \right]^2 - \frac{\Delta^2}{4V^2}, \quad (2.9)$$

где появляются числа заполнения зон

$$f_{1,2}(y_0) = \left\{ \exp \left[\mp \frac{1}{2k_B T} \left(\Delta^2 + \frac{4V^2 y_0^2}{N} \right)^{1/2} \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (2.10)$$

Из (2.9) с учетом (2.10) легко усмотреть, что при $T \rightarrow 0$

$$\frac{y_0^2}{N} = \frac{V^2}{M^2 \omega^4} - \frac{\Delta^2}{4V^2}, \quad (2.11)$$

а при $T \rightarrow \infty$, $y_0^2/N \rightarrow -\Delta^2/4V^2$. Поскольку y_0^2 не может стать отрицательным, в системе происходит фазовый переход при температуре T_c , которая определяется уравнением

$$K_B T_c = \frac{\Delta}{4} \left[\text{Ar} \text{ct} h \tau \right]^{-1}, \quad (2.12)$$

если

$$\tau = \frac{2V^2}{M\omega^2\Delta} > 1 \quad (2.13)$$

Качественно низкосимметричное искажение решетки от конечного значения при $T = 0$ уменьшается с повышением температуры, достигая нуля при $T = T_c$. Для $T > T_c$ минимум свободной энергии обеспечивается тривиальным решением уравнения (2.8) $y_0 = 0$. Из условия (2.13) следует, что появлению низкосимметричной фазы способствует увеличение вибронного взаимодействия, малость затравочной электронной щели и затравочной частоты активного колебания. Физически механизм фазового перехода следующий. Вибронное взаимодействие понижает энергию валентной зоны и повышает энергию зоны проводимости. Если понижение электронной энергии при сдвиге подрешеток ионов больше колебательной энергии, отвечающей данному сдвигу, кристаллу выгоднее находиться в низкосимметричном состоянии. С повышением температуры вследствие теплового переброса электронов в зону проводимости при $T = T_c$ произойдет компенсация указанных энергетических вкладов и кристалл совершит переход в высокосимметричную фазу. Ясно, что с увеличением затравочной щели Δ все более активную роль должен играть собственный фононный ангармонизм, обеспечивая необходимые температурные зависимости. В диэлектриках тепловой переброс электронов в зону проводимости вообще отсутствует.

Частоту мягкой моды в рассматриваемой модели можно найти из разложения $F(y)$ в ряд по степеням y^2 около $y_0 = 0$. Она дается формулой

$$\Omega_{в.с.}^2 = \omega^2 + \frac{2V^2}{M\Delta} [f_2(0) - f_1(0)] \quad (2.14)$$

Поскольку $f_2(0) \leq f_1(0)$ $\Omega_{в.с.}$ уменьшается с понижением температуры. Частоту мягкой моды в низкосимметричной фазе можно найти из разложения $F(y)$ в ряд по степеням y^2 около $y = y_0 \neq 0$, определяемым (2.9) (см. [5I]). Около T_c выполняется закон двойки $\Omega_{н.с.} / \Omega_{в.с.} = 2$.

Спонтанная поляризация пропорциональна спонтанному искажению решетки и может быть записана как

$$P_c(T) = \frac{\bar{e}}{v} \frac{y_0(T)}{\sqrt{N}}, \quad (2.15)$$

где \bar{e} - эффективный заряд ионов, v - объем элементарной ячейки кристалла.

Рассмотренная модель, несмотря на свою переупрощенность, по-видимому, в основных чертах отражает положение вещей в узкощельных сегнетоэлектриках-полупроводниках. Отметим еще, что ниже T_c согласно (2.6) вибронное взаимодействие приводит также к появлению дополнительной температурной зависимости эффективной электронной щели.

2.5. Роль дисперсии активных электронных зон

В простой модели предыдущего параграфа не учитывалась дисперсия активных электронных зон. Последняя, однако, может внести свои коррективы в картину фазового перехода. Поэтому рассмотрим подробнее влияние дисперсии активных электронных

зон на фазовый переход в узкощельных сегнетоэлектриках-полупроводниках, следуя [52]. Предположим, что законы дисперсии активных электронных зон имеют квазисвободный вид

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1(\vec{k}) &= -\frac{\hbar^2}{2m_h} K^2, \\ \mathcal{E}_2(\vec{k}) &= \Delta + \frac{\hbar^2}{2m_e} K^2, \end{aligned} \quad (2.16)$$

где m_e, m_h - эффективные массы соответственно электронов и дырок. Перенормированный вибранным взаимодействием электронный спектр кристалла по-прежнему дается формулой (2.6), только вместо Δ следует положить величину $\Delta_{\vec{k}} = \mathcal{E}_2(\vec{k}) - \mathcal{E}_1(\vec{k})$. В выражении для свободной энергии теперь в отличие от (2.7) приходится выполнять суммирование по \vec{k}

$$\begin{aligned} F(T, y) &= -k_B T \sum_{\vec{k}} \ln \left\{ 2 \left[1 + \right. \right. \\ &\left. \left. + ch \frac{\hat{\Delta}_{\vec{k}}(y)}{k_B T} \right] \right\} + \frac{1}{2} M \omega^2 y^2, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где $\hat{\Delta}_{\vec{k}}(y) = (\Delta_{\vec{k}}^2/4 + V^2 y^2/N)^{1/2}$. Общая схема нахождения низкосимметричного искажения решетки, частоты мягкой моды и точки Кюри не отличается от рассмотренной в 2.4.2. Соответствующие формулы приведены в [52]. Мы здесь отметим лишь следующее. В случае квазидвумерного затравочного электронного спектра (\vec{k} является двумерным вектором в (2.16)) необходимый критерий для возникновения фазового перехода, аналогичный (2.13), имеет вид

$$\tilde{c}_2 = \frac{2V^2}{M\omega^2 E_0} > \ln \left(\frac{E_0 + \Delta}{\Delta} \right)^{-1}, \quad (2.18)$$

где E_0 - суммарная ширина разрешенных затравочных электронных

зон. В случае изотропного трехмерного электронного энергетического спектра (\vec{k} - трехмерный вектор в (2.16)) этот критерий следующий

$$\tilde{\tau}_3 = \frac{6V^2}{M\omega^2 E_0} \left(1 - \sqrt{\frac{\Delta}{E_0}} \arctg \sqrt{\frac{E_0}{\Delta}} \right) > 1 \quad (2.19)$$

Из (2.18) и (2.19) видно, что в результате учета дисперсии активных электронных зон необходимое условие для индуцирования фазового перехода зависит также от суммарной ширины разрешенных зон. Вообще могут быть случаи ($\Delta = 0$), когда энергетическая щель в низкосимметричной фазе определяется самой шириной разрешенных электронных зон. Из (2.19) также следует, что в случае изотропного трехмерного электронного энергетического спектра межзонное электрон-фононное взаимодействие должно быть достаточно сильным. Вычисление константы межзонного вибронного взаимодействия V для конкретного кристалла является сложной проблемой. Необходимые теоретические оценки сделаны в [53], где получено значение $V \sim 1 \text{ эВ} \cdot \text{А}^{-1}$. Это значение совпадает с оцененным полуэмпирическим путем значением V для BaTiO_3 в [14] и показывает, что выполнение условий типа (2.13) вполне реально.

2.6. Вырожденность активных электронных зон

До сих пор рассматривались невырожденные активные электронные зоны. Основным следствием вырожденности активных электронных зон является принципиальная возможность прохождения системой нескольких низкосимметричных фаз [54]. Например, согласно [55] основное состояние комплекса $[\text{TiO}_6]^{8-}$ в BaTiO_3 имеет симметрию A_{1g} , а ближайшее возбужденное состояние сим-

метрии F_{1u} отделено от него щелью Δ при $\vec{k} = 0$. Зоны генетически связанные с упомянутыми состояниями могут смешиваться предельными оптическими колебаниями симметрии F_{1u} (вырожденными). Секулярный детерминант, определяющий перенормированный электронный спектр (в котором сделаны необходимые усреднения по \vec{k}) имеет вид

$$\begin{vmatrix} -\bar{\epsilon} & Vy_1 & Vy_2 & Vy_3 \\ Vy_1 & \Delta - \bar{\epsilon} & 0 & 0 \\ Vy_2 & 0 & \Delta - \bar{\epsilon} & 0 \\ Vy_3 & 0 & 0 & \Delta - \bar{\epsilon} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.20)$$

и для спектра получается

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_{1,2} &= \frac{\Delta}{2} \mp \left(\frac{\Delta^2}{4} + \frac{V^2}{N} \sum_{\beta=1}^3 y_{\beta}^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \\ \bar{\epsilon}_{3,4} &= \Delta. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Изучение стационарных точек свободной энергии, записанной без учета фононного ангармонизма (подробнее см. [54]), показывает, что они могут быть следующих типов:

$$\begin{aligned} y_{\beta 0}^2 &= 0 && \text{(парафаза),} \\ 6 \text{ конфигураций типа} & y_{10}^2 = y_0^2, y_{20} = y_{30} = 0 \\ 12 \text{ конфигураций типа} & y_{10}^2 = y_{20}^2 = y_0^2, y_{30} = 0 \\ 8 \text{ конфигураций типа} & y_{10}^2 = y_{20}^2 = y_{30}^2 = y_0^2 \end{aligned}$$

Последние три типа отвечают соответственно тетрагональным, орторомбическим и тригональным искажениям. Более подробный анализ показывает, что истинный минимум свободной энергии соответствует последнему типу. Первые два типа искажений обеспечивают минимум свободной энергии лишь при учете ангармоничности активной колебательной моды. Поэтому последовательность

низкосимметричных фаз (или реализация определенной из них) зависит от конкретного характера задачи.

2.7. Теория $BaTiO_3$

Титанат бария является диэлектриком с запрещенной зоной $\Delta \sim 3$ эВ. В нем отсутствует тепловой переброс электронов из валентной зоны в зону проводимости и в теории должен учитываться фоновый ангармонизм колебаний. Учет последнего благоприятствует появлению тетрагональной фазы (в ущерб тригональной, см. 2.6) и обеспечивает необходимые температурные зависимости. Следует также иметь в виду, что мягкая оптическая мода в $BaTiO_3$ пересекается с акустическими фоновыми ветвями и следует также учесть их ангармоническое "смешивание". Роль вибронного взаимодействия заключается в том, что оно обеспечивает отрицательность квадрата частоты активной поперечной оптической моды (без учета фононного ангармонизма). Действительно, согласно [56], свободная энергия $BaTiO_3$ при учете лишь вибронного взаимодействия имеет вид

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \vec{q}} M \omega_{\alpha \vec{q}}^2 y_{\alpha \vec{q}}^2 - N \left(\frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \sum_{\alpha, \vec{q}} \frac{V^2(\vec{q})}{N} y_{\alpha \vec{q}}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

где α нумерует вырожденные компоненты активной поперечной оптической ветви, $\bar{\Delta}$ - эффективная энергетическая щель.

Высокосимметричная фаза характеризуется равновесными значениями $y_{\alpha \vec{q}} = 0$. Перенормированные вибронным взаимодействием частоты активной оптической ветви колебаний в высокосимметричной фазе определяются коэффициентом при члене $\sim y_{\alpha \vec{q}}^2$, в разложении (2.22) около $y_{\alpha \vec{q}} = 0$

$$M \bar{\omega}_{\vec{q}}^2 = M \omega_{\vec{q}}^2 [1 - \tau(\vec{q})] \quad (2.23)$$

где индекс α для высокосимметричной фазы несущественен)

$$\tau(\vec{q}) = \frac{2 V^2(\vec{q})}{M \omega_{\vec{q}}^2 \Delta} \quad (2.24)$$

Как мы видели (см. 2.13) условие $\hat{\tau} > 1$ является необходимым условием наличия фазового перехода. Из (2.23) видно, что при $\tau(\vec{q}) > 1$ возникает неустойчивость решетки по активному колебанию.

Рассмотрим теперь взаимодействие активных оптических колебаний, приписывая им затравочную частоту $\bar{\omega}_{\vec{q}}$, согласно (2.23), с акустическими [56]. Гамильтониан соответствующей системы колебаний имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, j} (M_j^{-1} P_{\vec{q}j} P_{-\vec{q}j} + M_j \omega_{\vec{q}j}^2 Y_{\vec{q}j} Y_{-\vec{q}j}) + \sum_{\substack{\vec{q}_1 \dots \vec{q}_4 \\ j_1 \dots j_4}} B \left(\begin{matrix} \vec{q}_1 & \dots & \vec{q}_4 \\ j_1 & & j_4 \end{matrix} \right) Y_{\vec{q}_1 j_1} Y_{\vec{q}_2 j_2} Y_{\vec{q}_3 j_3} Y_{\vec{q}_4 j_4} \quad (2.25)$$

В (2.25) $j = 1$ относится к оптическим ($\omega_{\vec{q}1} = \bar{\omega}_{\vec{q}}$), $j = 2$ - к акустическим колебаниям.

Для соответствующих фононных частот в методике двухвременных температурных функций Грина при простейших возможных интерполяционных расщеплениях в высших функциях Грина получается ($k_B T > \hbar \omega_{\vec{q}j}$)

$$\Omega_{в.с.}^2(\vec{q}) = \frac{1}{2} \left[\bar{\omega}_{\vec{q}}^2 + \omega_{\vec{q}2}^2 + k_B T (A_1(\vec{q}) + A_2(\vec{q})) \right]^{\pm} \pm \left\{ \frac{1}{4} \left[\omega_{\vec{q}2}^2 - \bar{\omega}_{\vec{q}}^2 + k_B T [A_2(\vec{q}) - A_1(\vec{q})] \right]^2 + [k_B T A_3(\vec{q})]^2 \right\}^{1/2}, \quad (2.26)$$

где

$$A_1(\vec{q}) = 12 \sum_{\vec{q}'} \left[\frac{1}{M_1^2 \omega_{\vec{q}'}^2} B \begin{pmatrix} \vec{q} & \vec{q} & \vec{q}' & \vec{q}' \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{M_1 M_2 \omega_{\vec{q}'_2}^2} B \begin{pmatrix} \vec{q} & \vec{q} & \vec{q}' & \vec{q}' \\ 1 & 1 & 2 & 2 \end{pmatrix} \right],$$

$$A_2(\vec{q}) = 12 \sum_{\vec{q}'} \left[\frac{1}{M_2^2 \omega_{\vec{q}'_2}^2} B \begin{pmatrix} \vec{q} & \vec{q} & \vec{q}' & \vec{q}' \\ 2 & 2 & 2 & 2 \end{pmatrix} + \frac{1}{M_1 M_2 \omega_{\vec{q}'}^2} B \begin{pmatrix} \vec{q} & \vec{q} & \vec{q}' & \vec{q}' \\ 2 & 2 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right], \quad (2.27)$$

$$A_3(\vec{q}) = \frac{12}{\sqrt{M_1 M_2}} \sum_{\vec{q}'} \left[\frac{1}{M_1 \omega_{\vec{q}'}^2} B \begin{pmatrix} \vec{q} & \vec{q} & \vec{q}' & \vec{q}' \\ 2 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{M_2 \omega_{\vec{q}'_2}^2} B \begin{pmatrix} \vec{q} & \vec{q} & \vec{q}' & \vec{q}' \\ 2 & 1 & 2 & 2 \end{pmatrix} \right].$$

Согласно (2.26) имеются две сложные колебательные ветви, как в смысле электрон-фононной природы, так и смешивания оптических и акустических колебаний. К сегнетоэлектрическому фазовому переходу приводит неустойчивость по предельному колебанию с $\vec{q} = 0$. При этом $A_2(0) = A_3(0) = 0$, так как $B(0) = 0$ для акустической ветви. Тогда для точки Кюри-Вейса из условия $\Omega_{в.с.}(0, T_c) = 0$ следует ($A(0) = M_1 A_1(0)$)

$$K_B T_c = \frac{M_1 \omega_{01}^2}{A(0)} [\tilde{\tau}(0) - 1]. \quad (2.28)$$

Для частоты предельного активного колебания (верхняя ветвь в (2.26)) из (2.27) с учетом (2.28) получается

$$M \Omega_{в.с.}^2(0, T) = A(0) K_B (T - T_c) = 2 \alpha(T) \quad (2.29)$$

Активную в фазовом переходе часть свободной энергии кристалла можно записать в виде

$$F = \sum_{\mu} \alpha y_{\mu}^2 + \frac{1}{2N} \sum_{\mu} \beta y_{\mu}^4 + \frac{1}{6N^2} \sum_{\mu} \gamma y_{\mu}^6 +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2N} \sum'_{\mu, \nu} \delta y_{\mu}^2 y_{\nu}^2 + \frac{1}{2N^2} \sum'_{\mu, \nu} C y_{\mu}^2 y_{\nu}^2 + \\
 & + \frac{C_{123}}{N} y_1^2 y_2^2 y_3^2
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

Коэффициенты β , γ , δ , C , C_{123} описывают собственный фононный ангармонизм активной моды. Небольшие в данном случае высшие члены от вибронного ангармонизма считаются включенными в β и γ .

Для температуры фазового перехода первого рода из кубической фазы в тетрагональную из (2.30) следует

$$K_B T_0 = \frac{M \omega_{01}^2}{A(0)} \left[\tau(0) - 1 + \frac{3\beta^2}{4M\omega_{01}^2 \gamma} \right] \tag{2.31}$$

Для низкосимметричного искажения решетки в тетрагональной фазе получается (аналогично для $\mu = 2, 3$)

$$\begin{aligned}
 \frac{y_{10}^2}{N} &= \left[-\beta + \left(\frac{\beta^2}{4} + A(0) \gamma K_B (T_0 - T) \right)^{1/2} \right] \gamma^{-1}, \\
 y_{20} &= y_{30} = 0
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

Из (2.32) следует величина скачка спонтанного искажения решетки в точке перехода

$$\frac{y_{10}^2(T_0)}{N} = -\frac{2}{\beta} A(0) K_B (T_0 - T_c). \tag{2.33}$$

Частота мягкой моды в тетрагональной фазе расщеплена:

$$\begin{aligned}
 M \Omega_{н.с.1}^2 &= -4 \left[A(0) K_B (T - T_c) + \frac{\beta}{N} y_{10}^2(T) \right], \\
 M \Omega_{н.с.2,3}^2 &= A(0) K_B (T - T_c) + \frac{2\delta}{N} y_{10}^2(T) + \frac{2C}{N^2} y_{10}^4(T)
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

"Аномальные" части диэлектрической проницаемости (вклад от мягкой моды) соответственно даются формулами [10]

$$\epsilon_{в.с.} = \frac{4\pi \bar{\epsilon}^2}{\nu} \frac{1}{M \Omega_{в.с.}^2}, \quad (2.35)$$

$$\epsilon_{н.с.і} = \frac{4\pi \bar{\epsilon}^2}{\nu} \frac{1}{M \Omega_{н.с.і}^2}$$

Для запрещенной щели $BaTiO_3$ в парафазе с учетом (2.21) получается [14]

$$E_g(T > T_0) = \Delta - DK_B T + \sum_{\vec{q}} \frac{V^2(\vec{q}) K_B T}{N(\Delta - DK_B T) M \Omega_{в.с.}^2(\vec{q}, T)}. \quad (2.36)$$

Здесь коэффициент D описывает зависимость затравочной электронной щели от температуры, обусловленную внутрizonными процессами рассеяния. Третий член в (2.36) обусловлен наличием мягкой колебательной моды и приводит к отклонению $E_g(T)$ от линейной выше T_0 .

В тетрагональной фазе запретная щель для света, поляризованного в направлении спонтанной поляризации кристалла (c -ось) дается формулой

$$E_g''(T < T_0) = \Delta - DK_B T + \frac{V^2(0) y_{10}^2(T)}{N(\Delta - DK_B T)} + \sum_{\vec{q}} \frac{V^2(\vec{q}) K_B T}{N(\Delta - DK_B T) M \Omega_{н.с.1}(\vec{q}, T)}. \quad (2.37)$$

Здесь третий член описывает влияние спонтанной поляризации кристалла на запретную щель. В направлении a -оси кристалла запретная щель также испытывает скачок, однако гораздо меньший. Вообще в направлении a -оси мягкая мода взаимодействует с продольными акустическими колебаниями, что также отзывается на зависимость $E_g^{\perp}(T)$.

Параметры теории для $BaTiO_3$ удалось определить полуэмпи-

рически [56] и они приведены в таблице.

Таблица

Параметры вибронной теории для $BaTiO_3$

| | |
|--|--|
| $\Delta = 3.4 \text{ эВ}$ | $\bar{\epsilon} = 2,4 e $ |
| $M\omega_{01}^2 = 0.97 \text{ эВ} \cdot \text{А}^{-2}$ | $A(0) = 1,2 \text{ А}^{-2}$ |
| $\omega_{01} = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ | $\beta = -0,02 \text{ эВ} \cdot \text{А}^{-4}$ |
| $V(0) = 1,2 \text{ эВ} \cdot \text{А}^{-1}$ | $\gamma = 0,4 \text{ эВ} \cdot \text{А}^{-6}$ |
| $\tau(0) = 1,04$ | $\delta = -0,1 \text{ эВ} \cdot \text{А}^{-4}$ |
| | $C = 0,15 \text{ эВ} \cdot \text{А}^{-6}$ |

В таблице обращает на себя внимание малость затравочной частоты предельного оптического колебания. Однако ее малость как раз способствует выполнению необходимого критерия для возникновения фазового перехода $\tau > 1$ при обычной для диэлектриков величине константы электрон-фононного взаимодействия.

С определенными параметрами теории для $BaTiO_3$ были рассчитаны температурное поведение спонтанной поляризации в тетрагональной фазе [56], температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости [56] и запрещенной щели [14] соответственно в кубической и тетрагональной фазах. Сравнение полученных теоретических кривых с экспериментальными позволяет говорить о хорошем совпадении теории с экспериментом.

2.8. Влияние освещения на точку Кюри

В рамках вибронной теории получает объяснение фотоиндуцированный сдвиг точки Кюри в сегнетоэлектриках [12, 13, 57-59].

2.8.1. Рассмотрим сперва случай широкощельных сегнето -

электриков типа $BaTiO_3$. При этом мы будем следовать работе [13].

Свет, создавая неравновесные носители в зонах, и изменяет свободную энергию решетки F , отвечающую активной в фазовом переходе (мягкой) колебательной ветви. Для случая, когда свет создает ΔN_δ носителей в соответствующих зонах, вместо формулы (2.22) теперь следует писать

$$F(y) = \left[\sum_{\delta} \Delta N_{\delta}(T) - N \right] \left[\frac{\bar{\Delta}^2}{4} + \sum_{\alpha, \vec{q}} \frac{V^2(\vec{q})}{N} y_{\alpha \vec{q}}^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \vec{q}} M \omega_{\alpha \vec{q}}^2 y_{\alpha \vec{q}}^2 \quad (2.37)$$

Из квадратичного члена разложения (2.37) в ряд около $y_{\alpha \vec{q}} = 0$ (высокосимметричная фаза) находятся перенормированные межзонным вибронным взаимодействием частоты активной фононной ветви (ср. с (2.23))

$$\tilde{\omega}_{\vec{q}}^2 = \omega_{\vec{q}}^2 \left[1 - \left(1 - \frac{1}{N} \sum_{\delta} \Delta N_{\delta}(T) \right) \tilde{\tau}(\vec{q}) \right]. \quad (2.38)$$

Точка Кюри T_c' в присутствии неравновесных носителей, созданных светом, находится в точности так же, как это делалось в предыдущем параграфе 2.7. Только вместо $\bar{\omega}_{\vec{q}}^2$, определяемым (2.23), следует подставлять $\tilde{\omega}_{\vec{q}}^2$. В результате для фотоиндуцированного сдвига точки Кюри получается

$$\Delta T_c = T_c' - T_c = - \frac{M \omega_{01}^2 \tilde{\tau}(0)}{A(0) k_B N} \sum_{\delta} \Delta N_{\delta}(T_c') \quad (2.39)$$

Поскольку $\sum_{\delta} \Delta N_{\delta}(T_c') > 0$ (при освещении кристалла возникают носители в зонах), то $\Delta T_c < 0$, и освещение понижает точку Кюри, что согласуется с опытом [1]. Наблюдаемый в $BaTiO_3$ фо-

тоиндуцированный сдвиг точки Кюри $2,6^\circ$ на основе формулы (2.39) получается при разумной концентрации неравновесных носителей $x \sim 3 \cdot 10^{-5}$.

2.8.2. Обратимся теперь к узкощельным сегнетоэлектрикам-полупроводникам. Пусть в простой модели параграфа 2.4 световое возмущение вызывает переход $N \Delta f$ электронов из нижней зоны в верхнюю. Тогда простой расчет для фотоиндуцированного сдвига точки Кюри дает [12]

$$\Delta T_c = T_c' - T_c = \frac{\Delta}{4k_B} \left[\left(\operatorname{Arctg} \frac{\tau}{1+2\tau\Delta f} \right)^{-1} - \left(\operatorname{Arctg} \tau \right)^{-1} \right]. \quad (2.40)$$

Проведенный в [12] анализ формулы (2.40) показывает, что при освещении ($\Delta f > 0$) точка Кюри понижается. При $\Delta f \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ ΔT_c может составлять от 0,1 до 1 К.

В работе [57] показано, что в узкощельных сегнетоэлектриках-полупроводниках под воздействием электромагнитной волны большой интенсивности помимо понижения точки Кюри фазовый переход второго рода может стать фазовым переходом первого рода.

2.9. Влияние примесных носителей на свойства узкощельных сегнетоэлектриков-полупроводников

Хорошо известно, что внедрение примесей оказывает существенное влияние на свойства сегнетоэлектриков. В предельных случаях образуются сегнетоэлектрические твердые растворы. Не исключена также возможность, что в определенных условиях само явление сегнетоэлектричества индуцируется внедрением примесей в кристалл.

2.9.1. Предположим, что в сегнетоэлектрике-полупроводнике концентрация примесей не слишком велика, так что затравочную частоту ω активной колебательной ветви при $\vec{q} = 0$ и кон-

станту межзонного вибронного взаимодействия V можно принять неизменными. Пусть в запрещенной щели Δ (дисперсия зон не учитывается) N_0 примесей образуют локальный уровень, отстающий от потолка валентной зоны на δ . Случаи акцепторов и доноров симметричны. В данном случае активная в фазовом переходе часть свободной энергии кристалла имеет вид [60]

$$F(T, y) = \mu \sum_{\delta=1}^3 n_{\delta} - k_B T N \sum_{\delta=1}^2 \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \bar{\epsilon}_{\delta}(y)}{k_B T}} \right) - k_B T N_0 \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \delta}{k_B T}} \right) + \frac{1}{2} M \omega^2 y^2 \quad (2.41)$$

Здесь $\bar{\epsilon}_{1,2}(y)$ дается формулой (2.6). Как и в беспримесном случае фазовый переход наступает при выполнении необходимого условия (2.13) $\tilde{\tau} > 1$, а низкосимметричное искажение решетки и частота мягкой моды в парафазе даются соответственно формулами (2.9) и (2.14). Однако условие для определения химического потенциала и теперь другое ($\sigma = 3$ отвечает примесному уровню)

$$\sum_{\sigma} n_{\sigma} = \begin{cases} N & \text{для акцепторов} \\ N + N_0 & \text{для доноров} \end{cases} \quad (2.42)$$

Таким образом, введение примеси в кристалл приводит к изменению химического потенциала системы, что в свою очередь вызывает сдвиг температуры Кюри, изменяет ход температурных зависимостей $y_0(T)$ и $\Omega_{в.с.}(T)$ и т.д. Соответствующие рисунки приведены в [60]. Учет дисперсии активных электронных зон качественно не меняет результаты [61].

2.9.2. В [61] показано, что вибронное смешивание узкой примесной донорной зоны с одной из основных зон кристалла также может привести к возникновению сегнетоэлектрического иска-

жения кристалла. Не вдаваясь в подробности этой модели отметим лишь следующее: сегнетоэлектрическое искажение решетки возникает лишь при выполнении определенного условия

$$\tau(x) > 1, \quad \tau(x) = \frac{2V^2x}{M\omega^2\Delta}, \quad (2.43)$$

где Δ - затравочная щель между примесной и основной зонами, а x - концентрация доноров. Из (2.43) следует, что сегнетоэлектрическое искажение решетки возникает только начиная с определенной концентрации доноров. Кроме того, в этой модели наблюдается возрастание температуры Кюри с концентрацией доноров. Сама система при этом не обязательно должна быть твердым раствором, так как пороговые концентрации x , необходимые для возникновения фазового перехода, могут быть порядка $10^{-2} \div 10^{-3}$.

В рассмотренных в этом параграфе моделях примесных полупроводников сегнетоэлектрический фазовый переход обуславливается одним каналом вибронного взаимодействия, либо межзонным вибронным взаимодействием, либо вибронным взаимодействием примесных и зонных состояний. Представляется интересным также исследовать двухканальный случай, когда вибронным взаимодействием одновременно смешиваются как состояния основных зон кристалла, так и примесные состояния с зонными.

Влияние примесей на свойства широкощельных сегнетоэлектриков с позиций вибронной теории рассмотрено в [62], а случай сегнетоэлектрических твердых растворов изучен в [63], см. также [64].

2.10. Некоторые другие вопросы вибронной теории

2.10.1. Межзонное вибронное взаимодействие вызывает соответствующее электрон-дырочное спаривание. С помощью метода

функций Грина, исходя из гамильтониана (2.5), можно показать, что т.н. аномальные средние $\langle a_{\delta\vec{k}}^+ a_{\delta'\vec{k}} \rangle = \langle a_{\delta'\vec{k}}^+ a_{\delta\vec{k}} \rangle$ $\delta \neq \delta'$ отличны от нуля [65] и приближенно равны

$$\langle a_{2\vec{k}}^+ a_{1\vec{k}} \rangle = \bar{\tau} \sum_{\vec{q}} \frac{V(\vec{q}) (|y_{\vec{q},0}| + \langle y_{\vec{q}}^2 \rangle^{1/2})}{\bar{\epsilon}_2(\vec{k} + \vec{q}) - \bar{\epsilon}_1(\vec{k})} [f_1(\vec{k}) - f_2(\vec{k} + \vec{q})], \quad (2.44)$$

где $y_{\vec{q},0}$ равновесное значение нормальной координаты $y_{\vec{q}}$. В сегнетофазе $y_{0,0} \neq 0$ и $\langle a_{2\vec{k}}^+ a_{1\vec{k}} \rangle \neq 0$. В парафазе вблизи точки Кюри $\langle a_{2\vec{k}}^+ a_{1\vec{k}} \rangle$ также отлично от нуля, поскольку флуктуационный член $\sim \langle y_{\vec{q}}^2 \rangle^{1/2}$ отличен от нуля. Таким образом в сегнетофазе возникает дополнительная электронная поляризация кристалла

$$P_e = \pm \frac{2e}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \langle 2, \vec{k} | z | 1, \vec{k} \rangle \frac{V(0) y_{0,0}}{\bar{\epsilon}_2(\vec{k}) - \bar{\epsilon}_1(\vec{k})} [f_1(\vec{k}) - f_2(\vec{k})], \quad (2.45)$$

которая приводит к перенормировке эффективного заряда \bar{e} , отвечающего активному колебанию (см. (2.15)). В (2.45) $\langle 2, \vec{k} | z | 1, \vec{k} \rangle$ - матричный элемент координаты в направлении спонтанной поляризации.

2.10.2. В коротком обзоре мы, естественно, не можем остановиться на всех подробностях вибронной теории. Например, мы совсем не касались теории для кристаллов с промежуточной щелью в электронном энергетическом спектре, где одновременно нужно учитывать как тепловой переборс электронов в верхнюю зону, так и фоновый ангармонизм колебаний. Не рассматривалось также влияние внешних электрического и магнитного полей на сегнетоэлектрические свойства. Все перечисленные вопросы, а также и некоторые другие в действительности рассмотрены в теории. Что касается рассмотренных вопросов, то мы отметим следующее. В этой главе при расчете сегнетоэлектрических характеристик

кристаллов везде использовалось т.н. приближение среднего поля. При расчете электронного энергетического спектра учитывалось среднее значение нормальной координаты активного поперечного оптического колебания. В этом же приближении записывалась свободная энергия кристалла и определялась температура фазового перехода. Стабилизация высокосимметричной фазы сегнетоэлектриков-полупроводников в этом приближении осуществляется тепловым перебросом электронов в зону проводимости. В последние годы появился ряд работ [65-70], в которых учитывается влияние отклонений от приближения среднего поля на электронный энергетический спектр. Учет флуктуаций параметра порядка в свободной энергии кристалла несколько меняет картину фазового перехода, благоприятствует возникновению перехода первого рода и может привести также к существенному понижению точки Кюри. Вообще говоря, одновременно с учетом отклонений от приближения среднего поля на электронный энергетический спектр кристалла следует учесть также собственный фононный ангармонизм колебаний [65].

3. СПОНТАННОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ, МЕЖЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА И НЕЛИНЕЙНАЯ КВАДРАТИЧНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ КЛАССА ПЕРОВСКИТОВ

3.1. Высокочастотная диэлектрическая восприимчивость в тетрагональной фазе широкощельного сегнетоэлектрика

В сегнетоэлектрической фазе кристаллов параллельно со спонтанным искажением решетки возникает спонтанное двулучепреломление. В тетрагональной фазе перовскитов оно изучалось в ряде работ экспериментально [71-76]. Полученные результаты показывают, что наблюдается корреляция между двулучепреломлением и спонтанной поляризацией кристалла. Согласно вибронной теории при фазовом переходе наиболее сильные изменения претерпевают валентная зона и зона проводимости кристалла. Их энергии в тетрагональной фазе становятся зависящими от спонтанного искажения решетки. Есть все основания полагать, что для спонтанного двулучепреломления вклад названных зон является определяющим. Поскольку показатель преломления простым образом связан с диэлектрической проницаемостью кристалла на оптических частотах $\epsilon(\omega)$, нашей дальнейшей задачей является расчет вклада указанных активных зон в $\epsilon(\omega)$ [77,78] (см. также [79,101]).

Будем исходить из хорошо известной формулы для высокочастотной диэлектрической проницаемости [80]

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{-1} + \epsilon' = \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m^2 v} \frac{1}{N} \sum_{\delta' > \delta} \sum_{\vec{k}} \Xi_{\alpha\beta}(\delta, \delta'; \vec{k}) \times \frac{f_{\delta}(\vec{k}) - f_{\delta'}(\vec{k})}{E_{\delta\delta'}(\vec{k}) [E_{\delta\delta'}^2(\vec{k}) - \hbar^2 \omega^2]}, \quad (3.1)$$

$$E_{\delta\delta'}(\vec{k}) = E_{\delta'}(\vec{k}) - E_{\delta}(\vec{k}) \quad (3.2)$$

$$\Xi_{\alpha\beta}(\delta, \delta'; \vec{k}) = \langle \delta, \vec{k} | p_{\alpha} | \delta', \vec{k} \rangle^* \langle \delta', \vec{k} | p_{\beta} | \delta, \vec{k} \rangle. \quad (3.3)$$

Здесь ν и N - объем и число элементарных ячеек соответственно, p_{α} - компоненты оператора импульса электронов, $\hbar\omega$ - энергия кванта света, $f_{\delta}(\vec{k})$ - числа заполнения зон с энергиями $E_{\delta}(\vec{k})$ (δ, δ' - нумерует также вырожденные компоненты зон). Для спонтанного двулучепреломления определяющим является вклад от перенормированных вибронным взаимодействием валентной зоны и зоны проводимости, обозначенный через $\epsilon_{\alpha\beta}$ I). Последнюю в случае перовскитов ($\Delta \sim 3$ эВ) можно считать пустой во всем рассматриваемом температурном интервале, так что $f_{\delta}(\vec{k}) = 1$, $f_{\delta'}(\vec{k}) = 0$.

Воспользуемся простейшей моделью широкощельного вибронного сегнетоэлектрика типа $BaTiO_3$ [54]. Согласно ей (см. 2.6 и 2.7), в центре зоны Бриллюэна имеются электронные состояния симметрии A_{1g} для валентной зоны и F_{1u} для зоны проводимости. Фазовому переходу $O_h \rightarrow C_{4v}$ в связи с размягчением предельных оптических колебаний симметрии F_{1u} и возникновением спонтанного искажения решетки вдоль оси Z кристалла отвечает редукция $A_{1g} \rightarrow A_1$, $F_{1u} \rightarrow E + A_1'$. Энергии вибронно перенормированных зон в тетрагональной фазе равны

I) Через ϵ' обозначен вклад всех остальных механизмов в высокочастотную диэлектрическую проницаемость. Полагается, что они неактивны для двулучепреломления.

$$\begin{aligned}
 E(A_1, \vec{k}) &= \mathcal{F}_{\vec{k}} - A_{\vec{k}}, \\
 E(E, \vec{k}) &= \mathcal{F}_{\vec{k}}, \\
 E(A_1', \vec{k}) &= A_{\vec{k}} = \frac{\mathcal{F}_{\vec{k}}}{2} + \frac{1}{2} \left(\mathcal{F}_{\vec{k}}^2 + 4|V_{\vec{k}}|^2 \frac{y_0^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

где $\mathcal{F}_{\vec{k}} = \Delta_{\vec{k}} - Dk_B T$ является энергией перехода в кубической фазе. Введением константы D учитывается температурная зависимость затравочной запрещенной щели от внутрizonных процессов рассеяния [14] ($\Delta_{\vec{k}}$ - затравочная щель при $T = 0$). Согласно результатам [53] константа межзонного вибронного взаимодействия $V_{\vec{k}}$ подчиняется свойствам $\text{Re } V_{\vec{k}} = \text{Re } V_{-\vec{k}}$, $\text{Im } V_{\vec{k}} = -\text{Im } V_{-\vec{k}}$. Выбор модели оправдывается тем, что она в основных чертах хорошо "интерполирует" полученную в специальных расчетах [81-84] более сложную зонную структуру BaTiO_3 и достаточно успешно применена для объяснения температурной зависимости запрещенной щели последнего [14].

В тетрагональной фазе в Γ точке для света, поляризованного параллельно оси спонтанной поляризации (ось Z), разрешены дипольные переходы $A_1 \rightarrow A_1'$, а для перпендикулярной поляризации $A_1 \rightarrow E$. При этом $\overline{\square}_{ZZ} = \overline{\square}_{\parallel}$, $\overline{\square}_{XX} = \overline{\square}_{YY} = \overline{\square}_{\perp}$ и в (3.1) появляются энергии переходов E_{\parallel} и E_{\perp} между соответствующими подзонами.

Показатели преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей соответственно равны $n_o^2 = \epsilon_{\perp}$, $n_e^2 = \epsilon_{\parallel}$.

Для оценки матричных элементов (3.3) воспользуемся аппроксимацией обычного типа [80] (означающей фактически постоянство соответствующих сил осцилляторов)

$$\begin{aligned}
 \overline{\square}_{\parallel} &= \overline{\mathcal{F}}_{\parallel} E_{\parallel}(\vec{k}), \\
 \overline{\square}_{\perp} &= \overline{\mathcal{F}}_{\perp} E_{\perp}(\vec{k}), \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

где $\overline{\mathcal{F}}$ - подлежащая полуэмпирическому определению безразмерная постоянная. Примем квазисвободный закон дисперсии для затравочных электронных зон. Тогда неперенормированная энергия перехода (в парафазе) равна $\mathcal{F} + \gamma k^2$, где \mathcal{F} - затравочная щель, а $\gamma = \hbar^2/2\mu$, $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$. Учитывая характер аппроксимации (3.5), можно положить $\mu = m$ и считать полное влияние различий эффективных масс носителей от массы свободного электрона учтенным подходящим выбором значения $\overline{\mathcal{F}}$. Суммарная ширина неперенормированных разрешенных электронных зон равна $W_0 = \gamma K_0^2$, $K_0^3 = 6\pi^2 v^{-1}$. Переходя в (3.1) от суммирования по \vec{k} к интегрированию, имеем

$$\varepsilon_{\parallel, \perp}(\omega) - 1 = \frac{4e^2 \hbar^2 \overline{\mathcal{F}}}{\pi m} \int_0^{K_0} \frac{k^2 dk}{E_{\parallel, \perp}^2(\vec{k}) - \hbar^2 \omega^2} \quad (3.6)$$

Согласно (3.4)

$$E_{\perp}(\vec{k}) = \left\{ \mathcal{F} + \gamma k^2 + \left[(\mathcal{F} + \gamma k^2)^2 + 4V^2 y_0^2 / N \right]^{1/2} \right\} / 2, \quad (3.7)$$

$$E_{\parallel}(\vec{k}) = \left[(\mathcal{F} + \gamma k^2)^2 + 4V^2 y_0^2 / N \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

При записи (3.7) и (3.8) мы воспользовались обычным приближением $V\vec{k} = V$. Для $E_{\perp}(\vec{k})$ с хорошей точностью можно пользоваться выражением $(\mathcal{F} + \gamma k^2)^2 + 2V^2 y_0^2 / N$, поскольку в широкощельной системе $V y_0 / \mathcal{F} \sqrt{N} \ll 1$. В результате получаем

$$\varepsilon_{\parallel, \perp}(\omega) \begin{cases} \varepsilon_{\parallel, \perp}^{(1)}(\omega), & \text{если } \hbar^2 \omega^2 \geq \alpha_{\parallel, \perp} V^2 y_0^2 / N \\ \varepsilon_{\parallel, \perp}^{(2)}(\omega), & \text{если } \hbar^2 \omega^2 < \alpha_{\parallel, \perp} V^2 y_0^2 / N, \end{cases} \quad (3.9)$$

$$\alpha_{\parallel} = 4, \quad \alpha_{\perp} = 2,$$

где

$$\varepsilon^{(1)}(\omega) - 1 = \frac{G}{W_0} \frac{1}{f} \left(\sqrt{\frac{f+f}{W_0}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{W_0}{f+f}} - \sqrt{\frac{f-f}{W_0}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{W_0}{f-f}} \right), \quad (3.10)$$

$$\varepsilon^{(2)}(\omega) - 1 = \frac{G}{W_0} \frac{1}{4\pi \sqrt{W_0} \cos(\gamma/2)} \left\{ \ln \frac{W_0 - 2\pi \sqrt{W_0} \cos(\gamma/2) + \kappa^2}{W_0 + 2\pi \sqrt{W_0} \cos(\gamma/2) + \kappa^2} + \right. \\ \left. + 2 \operatorname{ctg}(\gamma/2) \left[\operatorname{arctg} \frac{\sqrt{W_0} - \kappa \cos(\gamma/2)}{\kappa \sin(\gamma/2)} + \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{W_0} + \kappa \cos(\gamma/2)}{\kappa \sin(\gamma/2)} \right] \right\}, \quad (3.11)$$

$$G = \frac{12\pi e^2 \hbar^2 \bar{F}}{m v}, \quad f = (\hbar^2 \omega^2 - \alpha_{\parallel, \perp} V^2 y_0^2 / N)^{1/2},$$

$$\kappa = (f^2 + \alpha_{\parallel, \perp} V^2 y_0^2 / N - \hbar^2 \omega^2)^{1/4}, \quad \cos \gamma = -f \kappa^{-2}$$

Анализ показывает, что обычно достаточно формулы (3.10). Условие $\hbar^2 \omega^2 < \alpha_{\parallel, \perp} V^2 y_0^2 / N$ может выполняться только в сегнетоэлектриках с большим спонтанным искажением решетки и большим скачком запрещенной зоны в точке фазового перехода первого рода, например, в $PbTiO_3$ при $\hbar \omega \sim 1$ эВ.

Спонтанное двулучепреломление $\Delta n = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) / 2\bar{n}$, где $2\bar{n} = n_e + n_o$, согласно (3.6)–(3.8), отвечает оптически отрицательному кристаллу (так как $E_{\parallel}^2 > E_{\perp}^2$) и его основная температурная зависимость определяется поведением низкосимметричного искажения решетки.

3.2. Спонтанное двулучепреломление в тетрагональной фазе $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$

3.2.1. Исходя из формулы (3.10) нами произведен расчет температурной зависимости и дисперсии спонтанного двулучепреломления в тетрагональной фазе $BaTiO_3$. Для этого кристалла параметры вибронной теории известны $\Delta = 3,4$ эВ, $V = 1,2$ эВ·А⁻¹, $D \approx 8$ [14]. При $\mu = m$ получается $W_0 = 3,7$ эВ. Температурная

зависимость $\Delta n = n_e - n_o = (\epsilon_{11} - \epsilon_{12})/2\bar{n}$ измерялась в [71] на длине волны $\lambda = 5450 \text{ \AA}$, а $\bar{n} = 2,4$ [76]. Константа $\bar{\mathcal{F}}$ определялась на основании значения $\Delta n = 0,040$ [71] в точке фазового перехода (393 К) и оказалась равной 0,464. Зависимость $y_o(T)$ легко рассчитывается по формуле (2.32), используя приведенные в таблице значения параметров (см. 2.7). Результаты расчета зависимости $\Delta n(T)$ и дисперсии Δn для $BaTiO_3$ приведены соответственно на рис. 3.1 и 3.2. Полученные теоретические кривые неплохо согласуются с экспериментальными [71, 72]. Учет дисперсии \bar{n} еще несколько улучшает согласие с опытом для частотной зависимости Δn .

3.2.2. Случай $PbTiO_3$ представляет особый интерес, так как в нем с понижением температуры спонтанное двулучепреломление проходит через максимум [74-76]. Спонтанная поляризация в то же время ведет себя вполне "нормально" - увеличивается с понижением температуры.

На основании зависимости "параллельной" запретной щели от температуры [85] можно найти $\Delta = 2,88 \text{ эВ}$, $D = 8$. Поскольку $\nu = 62 \text{ \AA}^{-3}$ [16] при μ , равным массе свободного электрона, $W_o = 3,7 \text{ эВ}$. Далее, в [85] найден скачок запретной щели $\Delta E_g = 0,12 \text{ эВ}$ в точке фазового перехода. С другой стороны, согласно (2.37) $\Delta E_g = (\mathcal{F}^2 + 4V^2\bar{y}_o^2/N)^{1/2} - \mathcal{F}$, где \bar{y}_o - скачок y_o в точке перехода, так что $4V^2\bar{y}_o^2/N = b P_o^2 = \Delta E_g^2 + 2\mathcal{F}\Delta E_g$, откуда находится b . На основании температурной зависимости спонтанной поляризации P_s [86] (P_o скачок ее), таким образом, удастся определить и зависимость $y_o^2(T)$, наконец $\bar{n} = 2,7$ [16]. Значение $\bar{\mathcal{F}} = 0,388$ было найдено из скачка $\Delta n = 0,012$ в точке фазового перехода на длине волны $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ [74]. Полученные теоретические результаты для $\Delta n(T)$ и дисперсии эффекта в $PbTiO_3$ приведены соответственно на рис. 3.3 и 3.4. С пониже-

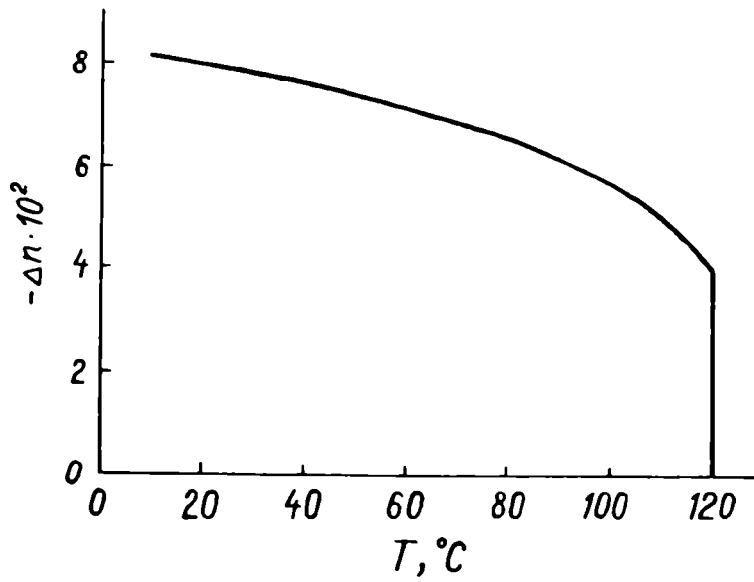


Рис.3.1. Температурная зависимость спонтанного двулучепреломления в тетрагональной фазе BaTiO_3 ($\lambda = 5450 \text{ \AA}$).

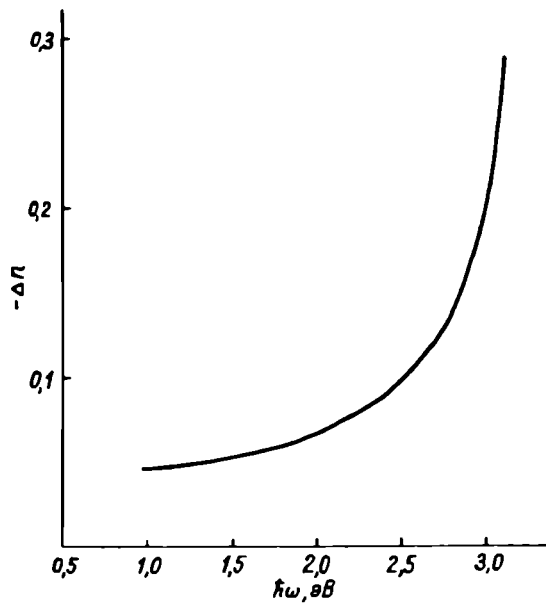


Рис.3.2. Дисперсия спонтанного двулучепре-
ломления $BaTiO_3$ при $T = 20^\circ C$.

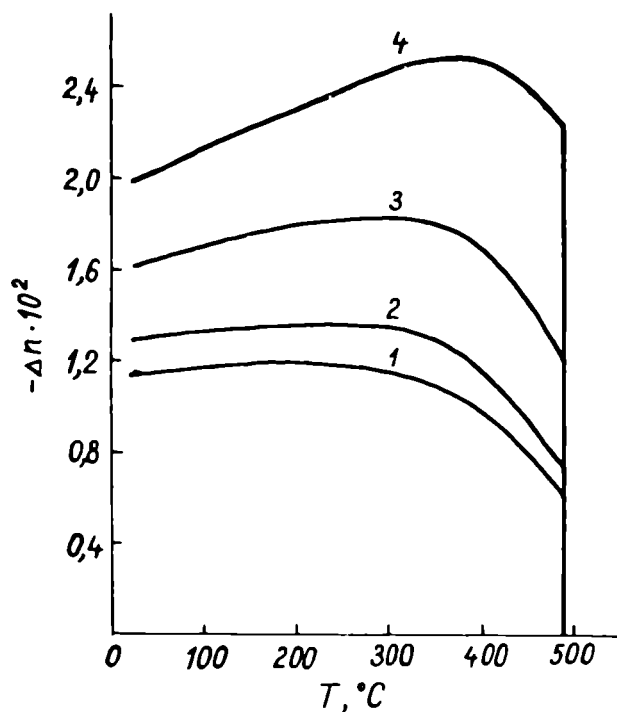


Рис. 3.3. Температурная зависимость спонтанного двулучепреломления в тетрагональной фазе $PbTiO_3$ для различных энергий квантов света.
1-1.6, 2-1.8, 3-2.1, 4-2.3 эВ.

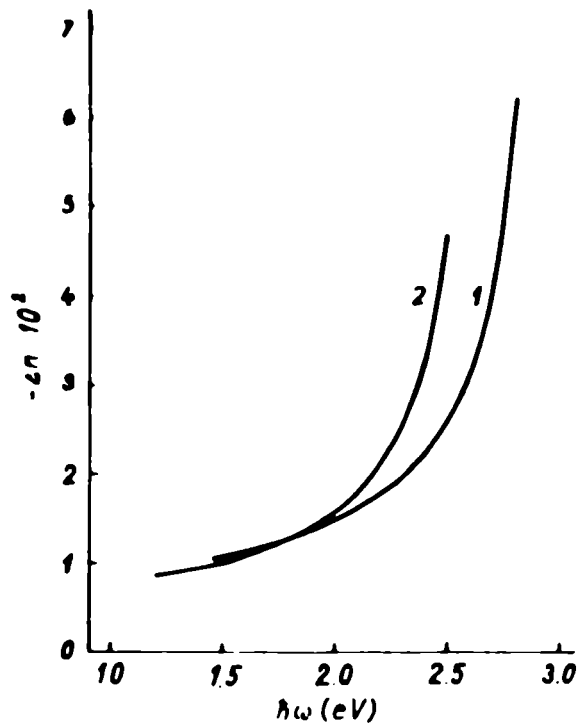


Рис.3.4. Дисперсия спонтанного двулучепре-
ломления $PbTiO_3$ для температур
1 - 20, 2 - 350°C.

нием температуры спонтанное двулучепреломление $PbTiO_3$ проходит, действительно, через максимум. Подобная зависимость более выражена для частот света, приближающихся к краю фундаментального поглощения (при сужении суммарной ширины активных зон ω_0 спад Δn после максимума идет более круто). Тем самым качественно получена экспериментально наблюдаемая интересная закономерность, но мы затрудняемся указать более глубокую причину ее, чем наличие большой спонтанной поляризации в $PbTiO_3$. Для детального количественного сравнения с экспериментом следует еще, видимо, учесть акустическую деформацию решетки при фазовом переходе. Экспериментальные данные по дисперсии Δn в $PbTiO_3$ нам не известны.

3.3. Коэффициент межзонного поглощения света в тетрагональной фазе широкощельного вибронного сегнетоэлектрика

В тетрагональной фазе перовскитов край фундаментального поглощения света сдвинут в коротковолновую сторону в сравнении с кубической фазой. Кроме того этот сдвиг зависит от направления линейной поляризации падающего света (см., например, [87]).

Рассчитаем коэффициент межзонного поглощения света в рамках простой модели вибронного сегнетоэлектрика, использованного нами в предыдущем параграфе [77, 78, 101].

Начнем с обычной формулы для коэффициента поглощения (см., например, [80]).

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{e^2}{2\pi c n m^2 \omega^2} \int_{1.3.5} d^3k \sum_{\alpha\beta} (v_{\alpha\beta}; \vec{k}) \delta [E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega] \quad (3.12)$$

где c - скорость света, n - показатель преломления. Запись (3.12) предполагает широкощельную систему, для которой зону

проводимости можно считать пустой во всем рассматриваемом температурном интервале.

Поскольку $\mathcal{X}(\omega)$ является чувствительным к деталям зонной структуры, мы учтем далее также дисперсию константы вибронного взаимодействия, полагая в формулах (3.7), (3.8) [15]

$$[\text{Re } V_{\vec{k}}]^2 = V_0^2 (1 - \beta \gamma k^2), \quad \text{Im } V_{\vec{k}} = 0. \quad (3.13)$$

Для широкощельных сегнетоэлектриков $\beta \leq 1.7 \text{ эВ}^{-1}$. Волновые функции $\Psi_{\vec{k}}$, входящие в \square , отвечают вибронно перенормированным электронным состояниям и зависят от низкосимметричного искажения решетки

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}}(A_1) &= U_{\vec{k}} \varphi_{v\vec{k}} + (1 - |U_{\vec{k}}|^2)^{1/2} \varphi_{c\vec{k}}^{\#} \\ \Psi_{\vec{k}}(A_1') &= -(1 - |U_{\vec{k}}|^2)^{1/2} \varphi_{v\vec{k}} + U_{\vec{k}} \varphi_{c\vec{k}}^{\#} \\ \Psi_{\vec{k}}(E) &= \varphi_{c\vec{k}}^{\perp 1}, \varphi_{c\vec{k}}^{\perp 2}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

где

$$U_{\vec{k}} = \frac{V_{\vec{k}} y_0}{V_N} \left[(\xi_{\vec{k}} - A_{\vec{k}})^2 + |V_{\vec{k}}|^2 y_0^2 / N \right]^{-1/2} \quad (3.15)$$

и $\varphi_{\vec{k}}$ - являются блоховскими функциями парафазы. В расчете ΔN (интегральная характеристика) это обстоятельство учитывалось только через $E_{N,\perp}(y)$. Здесь же мы поступим более аккуратно, учтя, что в связи с (3.14), (3.15) и правилами отбора в дипольном приближении (см.3.2)

$$\begin{aligned} |\langle \Psi_{c\vec{k}} | p_{\parallel} | \Psi_{v\vec{k}} \rangle|^2 &= |\langle \varphi_{c\vec{k}} | p_{\parallel} | \varphi_{v\vec{k}} \rangle|^2 + \\ + \frac{V_{\vec{k}}^2 y_0^2 / N}{(\xi + \gamma k^2)^2 + V_{\vec{k}}^2 y_0^2 / N} & \left(\langle \varphi_{v\vec{k}} | p_{\parallel} | \varphi_{v\vec{k}} \rangle - \langle \varphi_{c\vec{k}} | p_{\parallel} | \varphi_{c\vec{k}} \rangle \right)^2, \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$|\langle \Psi_{c\vec{k}} | p_{\perp} | \Psi_{v\vec{k}} \rangle|^2 = \frac{V_{\vec{k}}^2 y_0^2 / N}{2 \tilde{\Delta}_{\vec{k}}^2 - (\mathcal{F} + \gamma \kappa^2) \tilde{\Delta}_{\vec{k}}} |\langle \Psi_{c\vec{k}} | p_{\perp} | \Psi_{v\vec{k}} \rangle|^2 +$$

$$+ \left[1 - \frac{V_{\vec{k}}^2 y_0^2 / N}{2 \tilde{\Delta}_{\vec{k}}^2 - (\mathcal{F} + \gamma \kappa^2) \tilde{\Delta}_{\vec{k}}} \right] \langle \Psi_{c\vec{k}} | p_{\perp} | \Psi_{c\vec{k}} \rangle^2, \quad (3.17)$$

где $\tilde{\Delta}_{\vec{k}} = [(\mathcal{F} + \gamma \kappa^2)^2 / 4 + V_{\vec{k}}^2 y_0^2 / N]^{1/2}$.

Аппроксимацию

$$|\langle \Psi_{c\vec{k}} | p_{\parallel} | \Psi_{v\vec{k}} \rangle|^2 = \mathcal{F} m (\mathcal{F} + \gamma \kappa^2), \quad (3.18)$$

аналогичную (3.5), вводим лишь для матричных элементов в пара-
фазе.

В результате находим^{I)}

$$\mathcal{X}_{\parallel, \perp}(\omega) = \frac{6\pi^2 e^2 \hbar \mathcal{F}}{m c n v \omega_0^{3/2}} \Phi_{\parallel, \perp}(\hbar\omega, y_0^2), \quad (3.19)$$

$$\Phi_{\parallel}(\hbar\omega, y_0^2) = \frac{[g(\hbar\omega, y_0^2) + 2\beta V_0^2 y_0^2 / N - \mathcal{F}]^{1/2}}{g(\hbar\omega, y_0^2)} \times$$

$$\times [g(\hbar\omega, y_0^2) + 2\beta V_0^2 y_0^2 / N] \theta[\hbar\omega - (\mathcal{F}^2 + 4V_0^2 y_0^2 / N)^{1/2}], \quad (3.20)$$

$$g(\hbar\omega, y_0^2) = [\hbar^2 \omega^2 + 4V_0^2 y_0^2 N^{-1} (\beta^2 V_0^2 y_0^2 N^{-1} - \beta \mathcal{F} - 1)]^{1/2},$$

$$\Phi_{\perp}(\hbar\omega, y_0^2) = \left[\frac{\hbar\omega(\hbar\omega - \mathcal{F}) - V_0^2 y_0^2 / N}{\hbar\omega - \beta V_0^2 y_0^2 / N} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \frac{[\hbar^2 \omega^2 - V_0^2 y_0^2 N^{-1} (\beta \mathcal{F} + 1)]}{(\hbar\omega - \beta V_0^2 y_0^2 N^{-1})^2} \theta \left[\hbar\omega - \left(\frac{\mathcal{F}}{2} + \sqrt{\frac{\mathcal{F}^2}{4} + V_0^2 y_0^2 / N} \right) \right], \quad (3.21)$$

причем $\theta(x)$ - функция Хэвисайда.

I) При получении (3.20) и (3.21) учтено, что вклады, связанные с внутризонными матричными элементами, малы для широкощельных систем в отношении $V_0^2 y_0^2 / \hbar^2 \omega^2 N$.

Из (2.20) и (2.21) следует, что температурная зависимость КМПС определяется в основном температурной зависимостью низ - косимметричного искажения решетки. При $y_0 = 0$ (3.20) и (3.21) сводятся к хорошо известному выражению для КМПС в парафазе ($\mathcal{K} \sim \sqrt{\hbar\omega - \mathcal{F}}$) [80]. Вообще говоря, полученные формулы ограничены в применении по частоте сверху (так как $K \leq \pi/a$), но мы не имеем возможности привести здесь соответствующие громоздкие выражения.

Частотные зависимости функций $\Phi_{\perp, \parallel}$ с параметрами вибронной теории для $BaTiO_3$ при 20°C приведены на рис.3.5. Дихроизм коэффициента поглощения света наиболее сильно выражен около края фундаментального поглощения. При отсутствии дисперсии константы вибронного взаимодействия область уменьшающегося дихроизма простирается по частоте дальше. Поглощение начинается раньше для света, поляризованного перпендикулярно оси спонтанной поляризации кристалла, а при данной частоте $\mathcal{K}_{\perp} > \mathcal{K}_{\parallel}$. Эти закономерности отвечают наблюдаемым [87]. Отметим также, что учет дисперсии константы вибронного взаимодействия не приводит в данном случае к перемещению минимума запретной щели из Γ -точки, как было найдено в [15].

Если не учитывается дисперсия константы вибронного взаимодействия ($\beta = 0$) и удерживаются главные члены в разложении соответствующих выражений по $V^2 y_0^2 / \hbar\omega N$, из (3.19)-(3.21) следуют более простые формулы

$$\mathcal{K}_{\parallel}(\omega) = \frac{6\pi^2 e^2 \hbar \mathcal{F}}{m c n \omega_0^{3/2} v} \left(\hbar\omega - \Delta - \frac{2V^2 y_0^2}{N \hbar\omega} \right)^{1/2}, \quad (3.22)$$

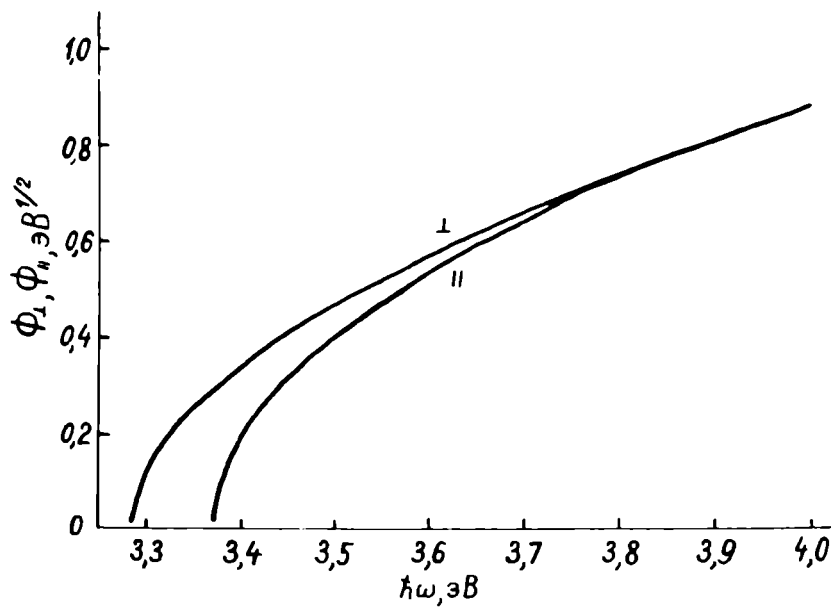


Рис.3.5. Дихроизм длинноволнового края
собственного поглощения BaTiO_3
при $T = 20^\circ\text{C}$, $\beta = 0.425 \text{ эВ}^{-1}$.

$$\chi_{\perp}(\omega) = \frac{6\pi^2 e^2 \hbar F}{m c n^2 W_0^{3/2}} \left(\hbar \omega - \Delta - \frac{V^2 y_0^2}{N \hbar \omega} \right)^{1/2} \quad (3.23)$$

Из приведенных формул (3.19) - (3.23) видно, что при заданной поляризации света сдвиг края межзонного поглощения существенно определяется расщепляющей вибронной перенормировкой валентной зоны и зоны проводимости кристалла.

3.4. Нелинейная квадратичная восприимчивость в тетрагональной фазе широкощельного вибронного сегнетоэлектрика

В тетрагональной фазе сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$ отлична от нуля нелинейная квадратичная оптическая восприимчивость удвоения частоты. Ее расчет представляет несомненный интерес. Проведем его в рамках уже рассмотренной простой модели вибронного сегнетоэлектрика (3.4) [90].

Начнем с вывода общей формулы, выражающей квадратичную восприимчивость удвоения частоты через характеристики электронной подсистемы кристалла. При этом по возможности постараемся воспользоваться матричными элементами импульса электрона, а не координаты, как обычно (см., например, [88,89]). Дело в том, что оператор координаты является "плохим" оператором в блоховском базисе и с ним не удобно работать.

Энергетический спектр системы в отсутствии светового воздействия будем считать известным и запишем невозмущенный гамильтониан в виде

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i T_i \alpha_i^+ \alpha_i, \quad T_i = \varepsilon_i - \mu, \quad (3.24)$$

где α_i^+ , α_i - операторы рождения и уничтожения электрона в состоянии с энергией ε_i , μ - химический потенциал. Гамильтониан системы в присутствии светового воздействия запишем в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}(t) \quad (3.25)$$

где $\mathcal{V}(t)$ - оператор взаимодействия системы со светом. При адиабатическом включении взаимодействия α - компонента электронной поляризации системы \mathcal{P}_α получает во втором порядке по возмущению приращение [50]¹⁾

$$\delta^{(2)} \langle \mathcal{P}_\alpha(t) \rangle = (-i)^2 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t_1} dt_1 dt_2 \langle [[\tilde{\mathcal{P}}_\alpha(t), \tilde{\mathcal{V}}(t_1)], \tilde{\mathcal{V}}(t_2)] \rangle \quad (3.26)$$

где $\tilde{\mathcal{P}}_\alpha(t)$ и $\tilde{\mathcal{V}}(t)$ - операторы \mathcal{P}_α и $\mathcal{V}(t)$ в гейзенберговском представлении на \mathcal{H}_0 . Усреднение на правой стороне формулы (3.26) происходит со статистическим оператором невозмущенной системы ($\langle \rangle = Sp(\rho_0)$),

$$\rho_0 = Q_0^{-1} \exp(-\mathcal{H}_0/k_B T), \quad Q_0 = Sp \exp(-\mathcal{H}_0/k_B T).$$

¹⁾ При выводе формулы для квадратичной восприимчивости мы используем систему единиц, в которой $\hbar = 1$.

Оператор α -компоненты электронной поляризации системы запишем в виде

$$\mathcal{P}_\alpha = - \frac{e}{\Omega} \sum_{i,k} \pi_{ik}^\alpha a_i^+ a_k, \quad (3.27)$$

где Ω - объем системы, π_{ik}^α - матричный элемент α компоненты координаты электрона.

Мы рассмотрим взаимодействие системы с плоской монохроматической световой волной частоты ω

$$\vec{E} = E_0 \vec{s} \sin(\omega t) = \vec{s} [E(\omega) e^{-i\omega t} + E^*(\omega) e^{i\omega t}], \quad (3.28)$$

где \vec{s} - единичный вектор в направлении линейной поляризации света, $E(\omega) = -E_0/2i$.

Соответственно в дипольном приближении [75]

$$\mathcal{V}(t) = \frac{eE_0}{m\omega} \cos(\omega t) e^{\eta t} \sum_{\beta} \sum_{\ell, m} s_\beta p_{\ell m}^\beta a_\ell^+ a_m, \quad (3.29)$$

где $p_{\ell m}^\beta$ - матричный элемент β компоненты оператора импульса электрона, а $\eta > 0$ - малый параметр, обеспечивающий адиабатичность включения взаимодействия. Его следует устремить к нулю в конечных формулах.

В случае (3.24)

$$\begin{aligned} \tilde{a}_i(t) &= a_i e^{-iT_i t}, \\ \tilde{a}_i^+(t) &= a_i^+ e^{iT_i t} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Для фигурирующего в (3.26) среднего значения двойного коммутатора, учитывая (3.27), (3.29) и (3.30), получаем

$$\begin{aligned}
 \langle [[\tilde{\mathcal{P}}_{\alpha}(t), \tilde{\mathcal{V}}(t_1)], \tilde{\mathcal{V}}(t_2)] \rangle &= - \frac{e^3 E_0^2}{m^2 \omega^2 \Omega} \cos(\omega t) \cos(\omega t_2) e^{i\eta(t_1+t_2)} \times \\
 &\times \sum_{\beta, \gamma} \sum_{i, k, l} \kappa_{ik}^{\alpha} e^{i(T_i - T_k)t} \times \\
 &\times \left[\rho_{k\ell}^{\beta} \rho_{\ell i}^{\gamma} e^{i(T_k - T_{\ell})t_1 + i(T_{\ell} - T_i)t_2} (f_i - f_{\ell}) - \right. \\
 &\left. - \rho_{\ell i}^{\beta} \rho_{k\ell}^{\gamma} e^{i(T_{\ell} - T_i)t_1 + i(T_k - T_{\ell})t_2} (f_{\ell} - f_k) \right], \quad (3.31)
 \end{aligned}$$

где f_i - числа заполнения состояний с энергией ε_i . Подставляя (3.31) в (3.26), выполняя интегрирование по t_2 и t_1 , получаем нелинейную поляризацию системы в виде двух членов. Один из них, ответственный за т.н. оптическое детектирование, мы здесь приводить не будем. Другой на удвоенной частоте дается формулой

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}_{\alpha}(2\omega) &= - \frac{e^3 E_0^2}{4m^2 \omega^2 \Omega} e^{2\eta t} \sum_{\mathcal{F}=\pm\omega} \sum_{\beta, \gamma} \sum_{i, k, \ell} \left(e^{i2\mathcal{F}t} \times \right. \\
 &\times \frac{\kappa_{ik}^{\alpha}}{\varepsilon_k - \varepsilon_i + 2\mathcal{F} - 2i\eta} \frac{(f_i - f_{\ell}) \rho_{k\ell}^{\beta} \rho_{\ell i}^{\gamma}}{\varepsilon_{\ell} - \varepsilon_i + \mathcal{F} - i\eta} + \text{к. с.} \left. \right) \quad (3.32)
 \end{aligned}$$

Согласно [19] квадратичная восприимчивость удвоения частоты определяется из представления $\mathcal{P}_{\alpha}(2\omega)$ в форме $\mathcal{P}_{\alpha}(2\omega) = P_{\alpha}(2\omega) + P_{\alpha}^*(2\omega)$, где

$$P_{\alpha}(2\omega) = \sum_{\beta, \gamma} E_{\beta}(\omega) E_{\gamma}(\omega) \chi_{\alpha\beta\gamma}(2\omega, \omega, \omega) e^{-i2\omega t}$$

Учитывая, что $E_0^2/4 = -E(\omega)E(\omega)$, из (3.32) находим

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}(2\omega, \omega, \omega) = \frac{e^3}{m^2 \omega^2 \Omega} e^{2\eta t} \sum_{i, k, \ell} \frac{\rho_{ik}^{\alpha}}{\epsilon_k - \epsilon_i - 2\omega - 2i\eta} \times$$

$$\times \left[\frac{(f_i - f_\ell) \rho_{k\ell}^{\beta} \rho_{\ell i}^{\delta}}{\epsilon_\ell - \epsilon_i - \omega - i\eta} + \frac{(f_k - f_\ell) \rho_{\ell i}^{\beta} \rho_{k\ell}^{\delta}}{\epsilon_k - \epsilon_\ell - \omega - i\eta} \right] \quad (3.33)$$

Обратимся теперь к простой модели вибронного сегнетоэлектрика, энергии зон которого даются формулами (3.4). В ней при распространении правил отбора в Γ точке на всю зону Бриллюэна имеются следующие ненулевые матричные элементы дипольных переходов

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

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

$$c(\vec{k}) = \langle A_1', \vec{k}' | p_{\perp} | E, \vec{k} \rangle \delta_{\vec{k}', \vec{k}} \quad (3.34)$$

Для спонтанного двулучепреломления и межзонного поглощения света $c(\vec{k})$ не надо было учитывать, так как разница чисел заполнения, связывающих состояния $|A_1', \vec{k}\rangle$ и $|E, \vec{k}\rangle$, равнялась нулю. Теперь же учет $c(\vec{k})$ становится принципиально важным. Подстановка (3.4) и (3.34) в (3.33) с учетом $f(A_1) \approx 1$, $f(E, A_1') \approx 0$ показывает, что в данной модели отличны от нуля компоненты $\chi_{zxz} = \chi_{zyy}$, $\chi_{xzx} = \chi_{xzz} = \chi_{yuz} = \chi_{yzy}$ квадратичной восприимчивости. Вообще говоря, в тетрагональной фазе должна быть отличной от нуля также компонента χ_{zzz} [19]. В данной модели она оказывается равной нулю вследствие того, что для параллельной поляризации света имеется только один канал перехода. Если модель допол-

нить, например, еще одной валентной зоной¹⁾ симметрии A_1 в Γ точке зоны Бриллюэна, как в § 4.3, компонента χ_{zzz} уже будет отличной от нуля.

Нашей дальнейшей задачей является расчет наибольшей компоненты χ_{zxz} [19]. Она получается, если в (3.33) подставлять $i=A_1$, $k=A_1$, $l=E$ и $i=A_1'$, $k=A_1$, $l=E$. В результате для области прозрачности ($2\hbar\omega < E_{A_1', A_1}(\vec{k})$) получаем²⁾

$$\chi_{zxz}(2\omega, \omega, \omega) = - \frac{i e^3 \hbar}{m^3 \omega^2 \Omega} \times \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{\alpha^*(\vec{k}) b(\vec{k}) c^*(\vec{k})}{[E_{A_1', A_1}(\vec{k}) + 2\hbar\omega][E_{E, A_1}(\vec{k}) + \hbar\omega]} - \frac{\alpha(\vec{k}) b^*(\vec{k}) c(\vec{k})}{[E_{A_1', A_1}(\vec{k}) - 2\hbar\omega][E_{E, A_1}(\vec{k}) - \hbar\omega]} \right\} \frac{1}{E_{A_1', A_1}(\vec{k})} \quad (3.35)$$

При получении (3.35) использовалось известное соотношение ($m \neq n$)

$$\langle m | p_\alpha | n \rangle = - \frac{i\hbar}{m} \frac{\langle m | p_\alpha | n \rangle}{E_m - E_n} \quad (3.36)$$

и введены обозначения $E_{A_1', A_1}(\vec{k}) = E_{\vec{k}}(A_1') - E_{\vec{k}}(A_1)$, $E_{E, A_1}(\vec{k}) = E_{\vec{k}}(E) - E_{\vec{k}}(A_1)$. Теперь учтем, что матричные элементы (3.34) определены на вибронных функциях (3.14). Подстановка (3.14) в (3.34) дает несколько матричных элемен-

1) Учитывая сложную структуру валентной зоны, имеющуюся на самом деле в $BaTiO_3$ [83].

2) Используются единицы, в которых \hbar имеет обычную размерность.

тов на блоховских функциях парафазы. Для последних мы воспользуемся правилами отбора в Γ точке¹⁾.

Принимая квазисвободный закон дисперсии для затравочных электронных зон (см. 3.1), привлекая аппроксимации

$$\begin{aligned} |\langle F_{1u}, \vec{k} | p_{u, \perp} | A_{1g}, \vec{k} \rangle|^2 &= \mathcal{F} m [E_{\vec{k}}(F_{1u}) - E_{\vec{k}}(A_{1g})], \\ \langle F_{1u}, \vec{k} | p_{u, \perp} | A_{1g}, \vec{k} \rangle &= i \mathcal{F}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}} [E_{\vec{k}}(F_{1u}) - E_{\vec{k}}(A_{1g})]^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

переходя от суммирования по \vec{k} в (3.35) к интегрированию, получаем²⁾

$$\begin{aligned} \chi_{zxx}(2\omega, \omega, \omega) &= - \frac{\mathcal{F}^{\frac{3}{2}} e^3 \hbar}{\pi^2 m^{3/2} \omega^2} \frac{Vy_0}{\sqrt{N}} \int_0^{k_0} dk \frac{k^2 \Delta_k^{3/2}}{\Delta_k^2 + 4V^2 y_0^2 / N} \times \\ &\times \left[\frac{1}{(\sqrt{\Delta_k^2 + 4V^2 y_0^2 / N} + 2\hbar\omega)(\Delta_k + \sqrt{\Delta_k^2 + 4V^2 y_0^2 / N} + \hbar\omega)} + \right. \\ &\left. + \frac{1}{(\sqrt{\Delta_k^2 + 4V^2 y_0^2 / N} - 2\hbar\omega)(\Delta_k + \sqrt{\Delta_k^2 + 4V^2 y_0^2 / N} - \hbar\omega)} \right], \end{aligned} \quad (3.38)$$

где $\Delta_k = \Delta + \gamma k^2$

После выполнения интегрирования в (3.38) получаем приближенно

$$\chi_{zxx}(2\omega, \omega, \omega) = - \frac{3\mathcal{F}^{3/2} e^3}{m^{3/2} v \omega^3 W_0^{3/2}} \frac{Vy_0}{\sqrt{N}} \left[I(2\hbar\omega) - I(\hbar\omega) - \frac{\Delta}{4\hbar\omega} U(\Delta, \omega, Vy_0) \right] \quad (3.39)$$

1) Это эквивалентно неучету матричных элементов, которые сводятся к скоростям в отдельных зонах. Их вклад в (3.34) мал для широкощельной системы в отношении $Vy_0 / \sqrt{N} \Delta$

2) Дисперсия константы вибронного взаимодействия и зависимость затравочной запрещенной щели от температуры не учитываются.

где

$$I(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta+x}{x} \right)^{\frac{1}{2}} \ln \left| \frac{\sqrt{xW_0} + \sqrt{(\Delta+W_0)(\Delta+x)}}{\sqrt{xW_0} - \sqrt{(\Delta+W_0)(\Delta+x)}} \right| -$$

$$- \sqrt{\frac{\Delta-x + \frac{V^2 y_0^2}{\hbar \omega N}}{x}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{xW_0}{(\Delta+W_0)(\Delta-x + \frac{V^2 y_0^2}{\hbar \omega N})}}, \quad (3.40)$$

$$U(\Delta, W_0, Vy_0) = \left(\frac{Vy_0}{\Delta \sqrt{N}} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \left\{ \ln \left| \frac{2W_0 Vy_0 / \sqrt{N} - 2[\Delta W_0 (\Delta+W_0) Vy_0 / \sqrt{N}]^{1/2} + \Delta(\Delta+W_0)}{2W_0 Vy_0 / \sqrt{N} + 2[\Delta W_0 (\Delta+W_0) Vy_0 / \sqrt{N}]^{1/2} + \Delta(\Delta+W_0)} \right| + \right.$$

$$+ 2 \left(\operatorname{arctg} \frac{2(W_0 Vy_0 / \sqrt{N})^{1/2} - [\Delta(\Delta+W_0)]^{1/2}}{[\Delta(\Delta+W_0)]^{1/2}} + \right.$$

$$\left. \left. + \operatorname{arctg} \frac{2(W_0 Vy_0 / \sqrt{N})^{1/2} + [\Delta(\Delta+W_0)]^{1/2}}{[\Delta(\Delta+W_0)]^{1/2}} \right) \right\} \quad (3.41)$$

При подстановке параметров теории для $BaTiO_3$ в (3.39)-(3.41), получается наблюдаемый порядок квадратичной восприимчивости $-10^{-7} - 10^{-8}$ ед. CGSE. Экспериментальное значение $\chi_{zx}(2\omega, \omega, \omega) = 37 \cdot 10^{-8}$ ед. CGSE в $BaTiO_3$ на длине волны $\lambda = 1.06$ мкм [19] получается, если фигурирующая в (3.39) безразмерная постоянная \mathcal{F} равна 0.326. Учитывая характер аппроксимации (3.27) это значение \mathcal{F} представляется вполне разумным. Температурная зависимость $\chi_{zx}(2\omega, \omega, \omega)$, согласно формулам (3.39)-(3.41), определяется поведением $y_0(T)$. Дисперсионная зависимость $\chi_{zx}(2\omega, \omega, \omega)$ (см. рис. 3.6) получается типа наблюдаемой в кислородно октаэдрических сегнетоэлектриках [91, 92].

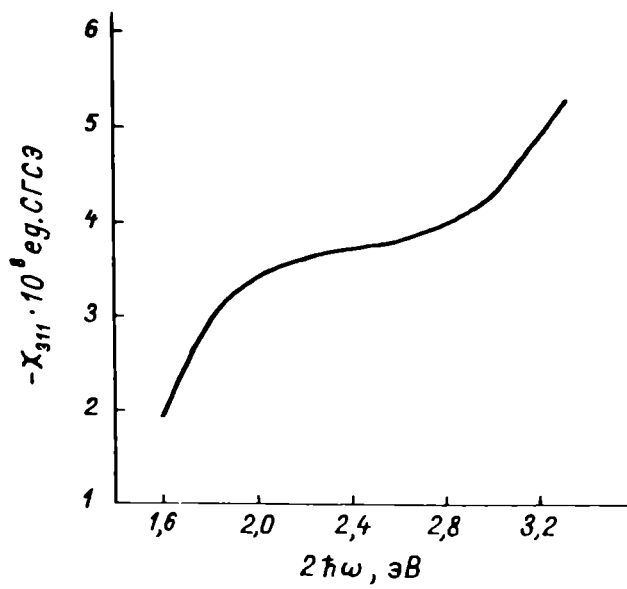


Рис.3.6. Дисперсия квадратичной оптической восприимчивости в тетрагональной фазе $BaTiO_3$ при $20^\circ C$.

4. СОБСТВЕННЫЙ АНОМАЛЬНЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ШИРОКОЩЕЛЬНОМ ВИБРОННОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ

4.1. Общая формула для аномального фотовольтаического тока

Для последовательного анализа механизма АФЭ в сегнето - электриках необходима формула, выражающая фотовольтаический ток через основные характеристики электронной подсистемы кристалла [93]. Последняя, согласно вибронной теории, содержит также существенный фононный вклад от межзонного вибронного взаимодействия. Поскольку экспериментально установлено, что фотовольтаический ток прямо пропорционален интенсивности падающего света I (см.2.3), т.е. амплитуде светового поля E_0^2 , возникновение этого тока является эффектом второго порядка по взаимодействию системы со светом. Для получения упомянутой общей формулы мы воспользуемся обычной методикой расчета отклика системы на внешнее возмущение [50]. Энергетический спектр системы в отсутствие светового воздействия будем считать известным .

Пусть на систему с гамильтонианом \mathcal{H}_0 действует зависящее от времени внешнее возмущение (световое) $\mathcal{V}(t)$, так что

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}(t) \quad (4.1)$$

При адиабатическом включении взаимодействия α - компонента плотности тока $j_\alpha(t)$ получит во втором порядке по возмущению приращение^{I)} [50]

I) При выводе общей формулы для фотовольтаического тока используется система единиц, в которой $\hbar = 1$.

$$\delta^{(2)} \langle j_\alpha \rangle = (-i)^2 \int_{-\infty}^{t_1} \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 dt_2 \langle [[\tilde{j}_\alpha(t), \tilde{\mathcal{V}}(t_1)], \tilde{\mathcal{V}}(t_2)] \rangle, \quad (4.2)$$

где $\tilde{j}_\alpha(t)$ и $\tilde{\mathcal{V}}(t)$ - операторы $j_\alpha(t)$ и $\mathcal{V}(t)$ в гейзенберговском представлении на \mathcal{H}_0 . Усреднение на левой стороне формулы (4.2) производится со статистическим оператором возмущенной системы, а на правой стороне - с невозмущенным статистическим оператором (см. 3.4).

Запишем гамильтониан невозмущенной системы в виде

$$\mathcal{H}_0 = \sum_n T_n a_n^\dagger a_n, \quad T_n = E_n - \mu, \quad (4.3)$$

где a_n^\dagger , a_n - операторы рождения и уничтожения электрона в состоянии с энергией E_n , μ - химический потенциал.

Оператор α -компоненты плотности тока имеет вид [80]

$$j_\alpha = - \frac{e}{m \Omega} \sum_{\ell, k} \langle \ell | p_\alpha | k \rangle a_\ell^\dagger a_k, \quad (4.4)$$

где p , m , $-e$ - соответственно оператор импульса, масса и заряд электрона; Ω - объем системы.

При записи (4.4) опущен член более высокого порядка малости, пропорциональный квадрату векторного потенциала.

Мы рассмотрим взаимодействие системы с плоской монохроматической световой волной

$$\vec{E} = E_0 \vec{s} \sin(\omega t), \quad (4.5)$$

где \vec{s} - единичный вектор в направлении линейной поляризации

света.

Соответственно в дипольном приближении [60]

$$\mathcal{V}(t) = \frac{e E_0}{m \omega} \cos(\omega t) e^{\eta t} \sum_{\delta} \sum_{m, q} \langle m | S_{\delta} p_{\delta} | q \rangle a_m^{\dagger} a_q \quad (4.6)$$

Здесь $\eta > 0$ - малый параметр, обеспечивающий адиабатичность включения взаимодействия. Его следует устремить к нулю в конечных формулах. Эта процедура предполагает наличие в системе достаточно быстрых процессов релаксации. После этого уширение электронных состояний, вызванное релаксацией, можно считать исчезающе малым по сравнению с их энергиями.

В случае (4.3)

$$\begin{aligned} \tilde{a}_n(t) &= a_n e^{-i T_n t} \\ \tilde{a}_n^{\dagger}(t) &= a_n^{\dagger} e^{i T_n t} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Для фигурирующего в (4.2) среднего значения двойного коммутатора, учитывая (4.4), (4.6) и (4.7), получаем

$$\langle [[\hat{j}_{\alpha}(t), \tilde{\mathcal{V}}(t_1)], \tilde{\mathcal{V}}(t_2)] \rangle = - \frac{e^3 E_0^2}{m^3 \omega^2 \Omega} \cos(\omega t_1) \cos(\omega t_2) e^{\eta(t_1+t_2)} \times$$

$$\times \sum_{\beta, \gamma} \sum_{m, q} \sum_{n, r} \left\{ e^{i[(T_e - T_k)t + (T_m - T_q)t_1 + (T_n - T_r)t_2]} \right\} \times$$

$$\times \langle e | p_{\alpha} | k \rangle \langle m | S_{\beta} p_{\beta} | q \rangle \langle n | S_{\gamma} p_{\gamma} | r \rangle \times$$

$$\times \left(\langle a_e^{\dagger} a_k a_m^{\dagger} a_q a_n^{\dagger} a_r \rangle - \langle a_m^{\dagger} a_q a_e^{\dagger} a_k a_n^{\dagger} a_r \rangle - \right.$$

$$- \left\langle a_n^+ a_l a_e^+ a_k a_m^+ a_q \right\rangle + \left\langle a_n^+ a_l a_m^+ a_q a_e^+ a_k \right\rangle \right\} \quad (4.8)$$

Появляющиеся в (4.8) средние от произведений операторов рождения и уничтожения электронов легко рассчитываются с помощью теоремы Вика. Например,

$$\begin{aligned} \langle a_e^+ a_k a_m^+ a_q a_n^+ a_l \rangle = & \delta_{k,e} \delta_{q,m} \delta_{l,n} f_e f_m f_n + \\ & + \delta_{k,e} \delta_{l,m} \delta_{q,n} f_e (1-f_n) f_m + \delta_{q,e} \delta_{k,m} \delta_{l,n} f_e (1-f_m) f_n - \\ & - \delta_{q,e} \delta_{k,n} \delta_{l,e} f_e (1-f_n) f_m + \delta_{l,e} \delta_{k,m} \delta_{q,n} f_e (1-f_m) (1-f_n) + \\ & + \delta_{l,e} \delta_{k,n} \delta_{q,m} f_e (1-f_n) f_m \end{aligned} \quad (4.9)$$

В (4.9) $f_{e,m,n}$ - фермиевские числа заполнения

$$f_{e,m,n} = \left[\exp(T_{e,m,n}/k_B T) + 1 \right]^{-1} \quad (4.10)$$

Подставляя соответствующие выражения типа (4.9) в (4.8), можно убедиться, что вклад от членов, содержащих двойные и тройные произведения чисел заполнения, тождественно равен нулю. Интегрируя получающееся выражение по t_2 и t_1 , выполняя замену индексов $l \rightleftharpoons m$ во вкладе от второго и четвертого членов в (4.8), приходим к итоговой формуле:

$$\delta^{(2)} \langle j_\alpha(t) \rangle = \delta_1^{(2)} \langle j_\alpha(t) \rangle + \delta_2^{(2)} \langle j_\alpha(t) \rangle,$$

где

$$\delta_1^{(2)} \langle j_\alpha(t) \rangle = - \frac{e^3 E_0^2}{4m^3 \omega^2 \Omega} e^{2\eta t} \sum_{\xi=\pm\omega} \sum_{\beta, \gamma} \sum_{\ell, m, n} (f_n - f_e) \times$$

$$\times \frac{\langle n | S_\beta P_\beta | \ell \rangle}{E_n - E_\ell + \xi - i\eta} \left(\frac{\langle \ell | S_\beta P_\beta | m \rangle \langle m | P_\alpha | n \rangle}{E_n - E_m - 2i\eta} - \right.$$

$$\left. - \frac{\langle \ell | P_\alpha | m \rangle \langle m | S_\beta P_\beta | n \rangle}{E_m - E_\ell - 2i\eta} \right), \quad (4.II)$$

$$\delta_2^{(2)} \langle j_\alpha(t) \rangle = - \frac{e^3 E_0^2}{4m^3 \omega^2 \Omega} e^{2\eta t} \sum_{\xi=\pm\omega} \sum_{\beta, \gamma} \sum_{\ell, m, n} e^{2i\xi t} (f_n - f_e) \times$$

$$\times \frac{\langle n | S_\beta P_\beta | \ell \rangle}{E_n - E_\ell + \xi - i\eta} \left(\frac{\langle \ell | S_\beta P_\beta | m \rangle \langle m | P_\alpha | n \rangle}{E_n - E_m + 2\xi - 2i\eta} - \right.$$

$$\left. - \frac{\langle \ell | P_\alpha | m \rangle \langle m | S_\beta P_\beta | n \rangle}{E_m - E_\ell + 2\xi - 2i\eta} \right) \quad (4.I2)$$

Из (4.II) видно, что $\delta_1^{(2)} \langle j_\alpha(t) \rangle$ представляет собой стационарный, неосциллирующий во времени ток, который можно отождествлять со стационарным фотовольтаическим током на короткозамкнутом образце, если он отличен от нуля. В связи с исследованием АФЭ формула, практически совпадающая с (4.II), независимо от нас получена также Краутом и фон Бальцем [44]. В [44] на его основе рассчитывается фотовольтаический ток в примесном $BaTiO_3$, индуцированный каналом примесно-зонных переходов. Используется предельно простая модель полярной примеси - электрон локализованный в асимметричной потенциальной яме.

Формулу (4.II) можно также записать в виде

$$j_\alpha = I \sum_{\beta, \gamma} P_{\alpha/\beta\gamma} S_\beta S_\gamma. \quad (4.I3)$$

Тензор $P_{\alpha\beta\gamma}$ в [44] назван фотовольтаическим тензором. Как тензор третьего ранга он отличен от нуля в нецентросимметрических кристаллах.

В случае беспримесного кристалла, фигурирующие в (4.II) одноэлектронные состояния являются блоховскими состояниями

$|n, \vec{k}\rangle$. Для последних оператор импульса электрона диагонален по \vec{k}

$$\langle n, \vec{k}' | \vec{p} | m, \vec{k} \rangle = \delta_{\vec{k}', \vec{k}} \langle n, \vec{k} | \vec{p} | m, \vec{k} \rangle \quad (4.I4)$$

В условиях, при которых для блоховских амплитуд $u_{n, -\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n, \vec{k}}^*(\vec{r})$, справедливы также свойства

$$E_n(-\vec{k}) = E_n(\vec{k}), \quad (4.I5)$$

$$\langle n, \vec{k} | \vec{p} | m, \vec{k} \rangle = \langle m, \vec{k} | \vec{p} | n, \vec{k} \rangle^*, \quad (4.I6)$$

$$\langle n, -\vec{k} | \vec{p} | m, -\vec{k} \rangle = - \langle n, \vec{k} | \vec{p} | m, \vec{k} \rangle^* \quad (4.I7)$$

Из (3.I5) в частности следует

$$\operatorname{Re} \langle n, -\vec{k} | \vec{p} | m, -\vec{k} \rangle = - \operatorname{Re} \langle n, \vec{k} | \vec{p} | m, \vec{k} \rangle, \quad (4.I8)$$

$$\operatorname{Im} \langle n, -\vec{k} | \vec{p} | m, \vec{k} \rangle = \operatorname{Im} \langle n, \vec{k} | \vec{p} | m, \vec{k} \rangle$$

Перепишем (4.II) в блоховском базисе, ограничиваясь случаем, когда свет поляризован вдоль одной из главных осей кристалла^{I)}

I) Используются обычные единицы для \hbar .

$$J_{\alpha\beta} = -\frac{2\pi e^3 I}{c m^3 \omega^2 \Omega} \sum_{\mathcal{F}=\pm\hbar\omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{\ell, m, n} (f_n - f_\ell) \frac{\langle n, \vec{k} | P_\beta | \ell, \vec{k} \rangle}{E_n - E_\ell + \mathcal{F} - i\eta} \times$$

$$\times \left[\frac{\langle \ell, \vec{k} | P_\beta | m, \vec{k} \rangle \langle m, \vec{k} | P_\alpha | n, \vec{k} \rangle}{E_n - E_m - 2i\eta} - \frac{\langle \ell, \vec{k} | P_\alpha | m, \vec{k} \rangle \langle m, \vec{k} | P_\beta | n, \vec{k} \rangle}{E_m - E_\ell - 2i\eta} \right] e^{2\eta t}, \quad (4.19)$$

где $E_n \equiv E_n(\vec{k})$, $f_n \equiv f_n(\vec{k})$ и суммирование по \vec{k} ограничивается первой зоной Бриллюэна. При записи (4.19) учтено, что в случае плоской электромагнитной волны $I = c E_0^2 / 8\pi$, где c - скорость света. Индекс α указывает направление тока, а β - линейную поляризацию света. Сделав в (4.19) преобразование $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$, учтя при этом свойства (4.15) и (4.17), выполняя в получающемся выражении замену индексов $n \leftrightarrow \ell$ и, наконец, принимая во внимание (4.16), получаем [94]

$$J_{\alpha\beta} = \frac{2\pi e^3 I}{c m^3 \omega^2 \Omega} \sum_{\mathcal{F}=\pm\hbar\omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{\ell, m, n} (f_n - f_\ell) \frac{\langle n, \vec{k} | P_\beta | \ell, \vec{k} \rangle}{E_n - E_\ell - \mathcal{F} + i\eta} \times$$

$$\times \left[\frac{\langle \ell, \vec{k} | P_\beta | m, \vec{k} \rangle \langle m, \vec{k} | P_\alpha | n, \vec{k} \rangle}{E_n - E_m + 2i\eta} - \frac{\langle \ell, \vec{k} | P_\alpha | m, \vec{k} \rangle \langle m, \vec{k} | P_\beta | n, \vec{k} \rangle}{E_m - E_\ell + 2i\eta} \right] e^{2\eta t} \quad (4.20)$$

Сравнивая формулы (4.19) и (4.20), мы видим, что они почти совпадают. Различия состоит в том, что в (4.20) знак поменялся на обратный и появились комплексно сопряженные резонансные знаменатели. Поскольку по \mathcal{F} в (4.19) и (4.20) идет суммирование с $\pm\hbar\omega$, изменение знака перед ним в (4.20) не является существенным. Если положить в (4.19) просто $\eta = 0$ (оставляя спектр по \vec{k} квазидискретным), что равносильно исключению диссипативных процессов, этот ток обращается в ноль. К пределу $\eta \rightarrow 0$ в (4.19) следует переходить лишь после предварительного предельного перехода $\Omega \rightarrow \infty$ при $\Omega/N = const$.

Такой последовательностью предельных переходов учитываются диссипативные процессы и обеспечивается возможность необратимого макроскопического процесса [95,49]. Это обстоятельство отмечается также фон Бальцем и Краутом [46]. Выполнение отмеченных предельных переходов в неправильной последовательности привело автора работы [96] к неверному заключению, что постоянный ток второго порядка по взаимодействию свет-вещество равен нулю.

Нетрудно убедиться, что, раскрывая квадратные скобки в формуле (4.19), второй член является комплексно сопряженным с первым. Для этого следует только произвести замену индексов $n \rightleftharpoons \ell$ и воспользоваться свойством (4.16). Из сказанного следует, что ток, определяемый выражением (4.19), является вещественным.

Учитывая вышесказанное, с помощью известного правила

$$\sum_{\vec{k} \in 1.3.Б.} \longrightarrow \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{1.3.Б.} d^3k \quad (4.21)$$

(4.19) можно переписать в виде

$$j_{\alpha\beta} = -\frac{e^3 I \ell^{2\eta t}}{2\pi^2 c m^3 \omega^2} \operatorname{Re} \sum_{\mathcal{J}=\pm\hbar\omega} \sum_{\ell, m, n} \int_{1.3.Б.} d^3k (f_n - f_\ell) \times$$

$$\times \frac{\langle n, \vec{k} | p_\beta | \ell, \vec{k} \rangle}{E_n - E_\ell + \mathcal{J} - i\eta} \frac{\langle \ell, \vec{k} | p_\beta | m, \vec{k} \rangle \langle m, \vec{k} | p_\alpha | n, \vec{k} \rangle}{E_n - E_m - 2i\eta} \quad (4.22)$$

Интегрирование в (4.22) ведется по первой зоне Бриллюэна. Из приведенной формулы также следует, что $n \neq \ell$. В противоположном случае (4.22) обращается в ноль из-за разницы чисел заполнения $f_n - f_\ell$

Для сингулярного члена, появляющегося в (4.22) при $m=n$,

имеем выражение

$$\begin{aligned}
 & - \frac{e^3 I e^{2\eta t}}{2\pi^2 c m^3 \omega^2} \operatorname{Re} \sum_{\mathcal{F}=\pm\hbar\omega} \sum_{\ell, n \text{ 1.3.5.}} \int d^3k (f_n - f_\ell) \times \\
 & \times \frac{|\langle n, \vec{k} | p_\beta | \ell, \vec{k} \rangle|^2}{E_n - E_\ell + \mathcal{F} - i\eta} \cdot \frac{\langle n, \vec{k} | p_\alpha | n, \vec{k} \rangle}{-2i\eta}
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Он обращается в ноль потому, что матричный элемент $\langle n, \vec{k} | p_\alpha | n, \vec{k} \rangle$ является вещественным и меняет знак при замене \vec{k} на $-\vec{k}$ (см. (4.18)). Остальные члены в (4.23) являются четными функциями \vec{k} . Таким образом в (4.22) $n \neq \ell, m$

Далее мы воспользуемся известным соотношением [50], согласно которому

$$\frac{1}{E_n - E_\ell + \mathcal{F} - i\eta} = \frac{P}{E_n - E_\ell + \mathcal{F}} + i\pi \delta(E_n - E_\ell + \mathcal{F}), \tag{4.24}$$

$$\frac{1}{E_n - E_m - 2i\eta} = \frac{P}{E_n - E_m} + i\pi \delta(E_n - E_m) \tag{4.25}$$

P в (4.24) и (4.25) означает символ главного значения. Фигурирующая в (4.25) дельта функция обращается в ноль, поскольку, как мы выяснили $m \neq n$. Принимая во внимание (4.24) и (4.25), фотовольтаический ток (4.22) можно переписать в виде суммы двух членов. Первый из них дается выражением

$$\begin{aligned}
 j_{\alpha\beta} &= \frac{e^3 I}{2\pi c m^3 \omega^2} \sum_{\mathcal{F}=\pm\hbar\omega} \sum_{\substack{\ell, m, n \\ n \neq \ell, m}} \int d^3k \delta(E_n - E_\ell + \mathcal{F}) \times \\
 & \times \frac{f_n - f_\ell}{E_n - E_m} \mathcal{I}_m \left(\langle n, \vec{k} | p_\beta | \ell, \vec{k} \rangle \langle \ell, \vec{k} | p_\beta | m, \vec{k} \rangle \langle m, \vec{k} | p_\alpha | n, \vec{k} \rangle \right),
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

а второй -

$$j'_{\alpha\beta} = -\frac{e^3 I}{2\pi^2 (m^3 \omega^2)} \sum_{\substack{\mathcal{F}=\pm k\omega \\ n \neq l, m}} \sum_{\substack{\ell, m, n \\ \text{1.3.Б.}}} \int d^3k \frac{f_n - f_\ell}{E_n - E_\ell + \mathcal{F}} \times \\ \times \frac{\text{Re}(\langle n, \vec{k} | p_\beta | \ell, \vec{k} \rangle \langle \ell, \vec{k} | p_\beta | m, \vec{k} \rangle \langle m, \vec{k} | p_\alpha | n, \vec{k} \rangle)}{E_n - E_m} \quad (4.27)$$

Используя свойства (4.18), легко убедиться, что

$\text{Im}(\langle n, \vec{k} | p_\beta | \ell, \vec{k} \rangle \langle \ell, \vec{k} | p_\beta | m, \vec{k} \rangle \langle m, \vec{k} | p_\alpha | n, \vec{k} \rangle)$ является четной функцией \vec{k} , а $\text{Re}(\langle n, \vec{k} | p_\beta | \ell, \vec{k} \rangle \langle \ell, \vec{k} | p_\beta | m, \vec{k} \rangle \times \langle m, \vec{k} | p_\alpha | n, \vec{k} \rangle)$ наоборот - нечетной. В результате ток $j_{\alpha\beta}$, определяемый выражением (4,26), отличен от нуля, поскольку под знаком интеграла стоит четная функция \vec{k} , а ток $j'_{\alpha\beta}$ равен нулю, так как интегрируется нечетная функция \vec{k} .

При наличии центральной симметрии у кристалла, фигурирующие в (4.26) состояния ℓ и n должны быть одинаковой четности, чтобы связаться с m , но тогда дипольный переход между ними запрещен и ток $j_{\alpha\beta}$ обращается в ноль.

В случае двух невырожденных зон суммирование по m в (4.26) сводится к единственному члену с $m = \ell$ и

$$j_{\alpha\beta} = \frac{e^3 I}{2\pi (m^3 \omega^2)} \sum_{\mathcal{F}=\pm k\omega} \sum_{\ell, n \text{ 1.3.Б.}} \int d^3k \delta(E_n - E_\ell + \mathcal{F}) \times \\ \times \frac{f_n - f_\ell}{E_n - E_\ell} \langle \ell, \vec{k} | p_\beta | \ell, \vec{k} \rangle \text{Im}(\langle n, \vec{k} | p_\beta | \ell, \vec{k} \rangle \langle \ell, \vec{k} | p_\alpha | n, \vec{k} \rangle) \quad (4.28)$$

Если $\beta = \alpha$, ток (4.28) обращается в ноль вследствие того, что $\text{Im} |\langle n, \vec{k} | p_\alpha | \ell, \vec{k} \rangle|^2 = 0$. Таким образом в модели одноосного сегнетоэлектрика с двумя невырожденными блоховскими зонами при параллельной поляризации света фотовольтаический

ток равен нулю^{I)}.

В случае, когда $\beta \neq \alpha$, нам не известны общие соображения, согласно которым ток (4.28) должен обращаться в ноль. Однако этот ток будет слабым, так как он определяется произведением матричных элементов импульса электрона с взаимно исключающими правилами отбора в симметричных точках и линиях зоны Бриллюэна.

На первый взгляд кажется, что если ток в направлении α индуцируется светом поляризации β ($\beta \neq \alpha$), имеет место и обратный процесс. Ток в направлении β вызывается светом поляризации α . Однако, если α указывает направление полярной оси, ток в направлении β будет вырожден по углу вокруг этой оси и окажется равным нулю.

4.2. Фотовольтаический ток в простой модели широкощельного вибронного сегнетоэлектрика

В этом параграфе мы покажем, что широкощельный вибронный сегнетоэлектрик с вырожденными электронными зонами обладает естественным микроскопическим механизмом истинно собственного АФЭ [78, 97-100].

Рассмотрим простейшую модель широкощельного вибронного сегнетоэлектрика с прямой щелью между зонами симметрии A_{1g} и F_{1u} кубической фазы в центре зоны Бриллюэна, успешно примененную нами в предыдущей главе для объяснения свойств спонтанного двулучепреломления кристаллов $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$. В результате размягчения активных предельных оптических колеба-

I) Результаты работы [47] мы обсудим позднее в параграфе 4.6.

ний F_{1u} в связи с возникновением спонтанного искажения решетки u_0/\sqrt{N} по оси Z в монокристаллическом образце симметрия понижается до C_{4v} и энергии перенормированных электронных зон даются формулами (3.4). Соответственно, волновые функции тетрагональной фазы выражаются через волновые функции кубической фазы посредством соотношений (3.14). В задаче при распространении волн отбора в Γ точке на всю зону Бриллюэна имеются три ненулевых матричных элемента переходов в дипольном приближении: $a(\vec{k})$, $b(\vec{k})$ и $c(\vec{k})$ (см. (3.34)).

Для АФЭ решающее значение имеет то обстоятельство, что $c(\vec{k}) \neq 0$ между расщепленными компонентами зоны проводимости. Полагая для широкощельной системы $f(A_1) \approx 1$, $f(A_1', E) \approx 0$, подставляя (3.4) и (3.34) в (4.19), переходя сначала к термодинамическому пределу $\Omega \rightarrow \infty$, устремляя после этого $\eta \rightarrow 0$, получаем

$$\begin{aligned} j_{\parallel, \perp} &= 0, \\ j_{\parallel, \perp}(\omega) &= j_{\parallel, \perp}^a(\omega) + j_{\parallel, \perp}^\pi(\omega), \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$j_{\parallel, \perp}^a(\omega) = \frac{e^3 I}{\pi c m^3 \omega^2} \int_{1.3.Б.} d^3 k \frac{\text{Im}[c^*(\vec{k}) a^*(\vec{k}) b(\vec{k})]}{2 A \vec{k} - \Delta \vec{k}} \delta(A \vec{k} - \hbar \omega), \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} j_{\parallel, \perp}^\pi(\omega) &= \frac{e^3 I}{\pi^2 c m^3 \omega^2} \int_{1.3.Б.} d^3 k \frac{\text{Re}[c^*(\vec{k}) a^*(\vec{k}) b(\vec{k})]}{2 A \vec{k} - \Delta \vec{k}} \times \\ &\times \left[\frac{P}{\hbar \omega + A \vec{k}} - \frac{P}{\hbar \omega - A \vec{k}} \right]. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Формулы (4.30) и (4.31) получаются также при подстановке (3.4) и (3.34) соответственно в (4.26) и (4.27).

В согласии с экспериментом [38] ток течет вдоль направления спонтанной поляризации кристалла. Ток j^a , даваемый формулой (4.30), спектрально ограничивается областью вибронно перенормированного межзонного поглощения. Его можно назвать "абсорбционным". В то же время на ток j^x такое ограничение не накладывается (см. (4.31)) и его можно назвать "рефрактивным". В парафазе эффект исчезает, потому, что $c(\vec{k}) = 0$, причем $a(\vec{k}) = b(\vec{k})$, $A\vec{k} = \Delta\vec{k} = \hbar\omega$. Механизм, лежащий в основе появления тока (4.19) (следовательно (4.30) и (4.31)) 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 $j_{\parallel,\parallel}(\omega) = 0$. При строгом подходе распространение правил отбора в Γ точке на другие \vec{k} не допустимо. При отходе от точки экстремума (Γ) для света параллельной поляризации появляется более одного канала перехода. В результате ток $j_{\parallel,\parallel}$ уже будет отличным от нуля. Однако он будет гораздо слабее $j_{\parallel,\perp}$, так как определяется произведением матричных элементов импульса электрона с взаимно исключаящими правилами отбора в симметричных точках и линиях зоны Бриллюэна, и начнется при больших частотах света в сравнении с $j_{\parallel,\perp}$. Экспериментально в $BaTiO_3$ ток $j_{\parallel,\parallel}$ не только отличен от нуля, но и сравним по величине с $j_{\parallel,\perp}$ [39] и в связи с (4.19) следует учесть сложную структуру его электронного энергетического

спектра, действительно имеющегося в $BaTiO_3$ [83] (например, дополнительную отщепленную A_1 компоненту валентной зоны). Другой альтернативой может служить введение канала примесно-зонных переходов, как в [44]. Теперь мы должны принять во внимание, что матричные элементы (3.34), фигурирующие в (4.30) и (4.31) определяются вибранными функциями (3.14). При подстановке (3.14) в (3.34), появляются несколько матричных элементов импульса электрона на блоховских функциях парафазы. Для них мы воспользуемся правилами отбора в центре зоны Бриллюэна, как в параграфе 3.4. Тогда матричные элементы импульса, которые сводятся к скоростям, в отдельных зонах, исчезают. В результате получаем

$$j_{\parallel, \perp}^a(\omega) = \frac{e^3 I}{\pi^2 c m^3 \omega^2} \int_{1.3.б.} d^3 k \frac{|p_{cv}(\vec{k})|^2 \delta(A\vec{k} - \hbar\omega)}{2A\vec{k} - \Delta\vec{k}} (1 - |U_{\vec{k}}|^2)^{1/2} \times \\ \times [\operatorname{Re} U_{\vec{k}} \operatorname{Im} p_{cv}(\vec{k}) + \operatorname{Im} U_{\vec{k}} \operatorname{Re} p_{cv}(\vec{k})], \quad (4.32)$$

$$j_{\parallel, \perp}^r(\omega) = - \frac{2e^3 I}{\pi^2 c m^3 \omega^2} \int_{1.3.б.} d^3 k \frac{|p_{cv}(\vec{k})|^2 (1 - |U_{\vec{k}}|^2)^{1/2}}{2A\vec{k} - \Delta\vec{k}} \times \\ \times \left[\frac{p}{\hbar\omega + A\vec{k}} - \frac{p}{\hbar\omega - A\vec{k}} \right] \quad (4.33)$$

Принимая во внимание свойства матричных элементов импульса электрона (4.18) с учетом $\operatorname{Re} V_{-\vec{k}} = \operatorname{Re} V_{\vec{k}}$, $\operatorname{Im} V_{-\vec{k}} = -\operatorname{Im} V_{\vec{k}}$ [53], видно, что в (4.32) интегрируется четная функция \vec{k} и поэтому $j_{\parallel, \perp}^a(\omega) \neq 0$. В то же время в (4.33) интегрируется нечетная функция \vec{k} и $j_{\parallel, \perp}^r(\omega) = 0$. Теперь мы рассчитаем $j_{\parallel, \perp}^a(\omega)$ в обычном приближении $V_{\vec{k}} = V$,

$\sum_{\vec{k}} U_{\vec{k}} = 0$, принимая квазисвободный закон дисперсии для затравочных электронных зон (см. 3.1) и привлекая аппроксимации¹⁾

$$|P_{cv}(\vec{k})|^2 = \mathcal{F}_m [E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})] , \quad (4.34)$$

$$P_{cv}(\vec{k}) = i \mathcal{F}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}} [E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]^{\frac{1}{2}} .$$

Удерживая главные члены, приближенно получаем

$$j_{\parallel, \perp}^{\cdot a}(\omega) = I \frac{V y_0}{\sqrt{N}} \frac{6\pi^2 e^3 \hbar}{c v(\hbar\omega)^{5/2}} \left(\frac{\mathcal{F}}{m w_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\hbar\omega - \Delta - \frac{V^2 y_0^2}{\hbar\omega N} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.35)$$

Представляя (4.35) в виде $j_{\parallel, \perp}^{\cdot a}(\omega) = I K_{\perp}(\omega) \mathcal{X}_{\perp}(\omega)$, где $\mathcal{X}_{\perp}(\omega)$ дается формулой (3.23), находим функцию Фридкина-Гласса

$$K_{\perp}(\omega) = n e \hbar \left(\frac{\mathcal{F}}{m} \right)^{\frac{1}{2}} (\hbar\omega)^{-\frac{5}{2}} \frac{V y_0}{\sqrt{N}} \quad (4.36)$$

Видно, что она является убывающей функцией частоты. Очевидно, что при $T > T_c$ $K_{\perp}(\omega)$ исчезает, так как $y_0(T > T_c) = 0$. Увеличение спонтанного искажения решетки приводит к возрастанию

$K_{\perp}(\omega)$. Оценка с параметрами типичного широкощельного сегнетоэлектрика ($BaTiO_3$) на основе (4.36) при $\mathcal{F} \approx 1$ дает $K_{\perp} \sim 10^{-9}$ А·см·Вт⁻¹ в согласии с наблюдаемым на эксперименте значением [38]. Частотная зависимость $j_{\parallel, \perp}^{\cdot a}$, рассчитанная с параметрами типичными для $BaTiO_3$, приведена на рис.4.1. По крайней мере в своей начальной области быстрого

1) Вообще говоря, знак во второй формуле в (4.34) не определен и должен выбираться из сравнения теории с экспериментом.

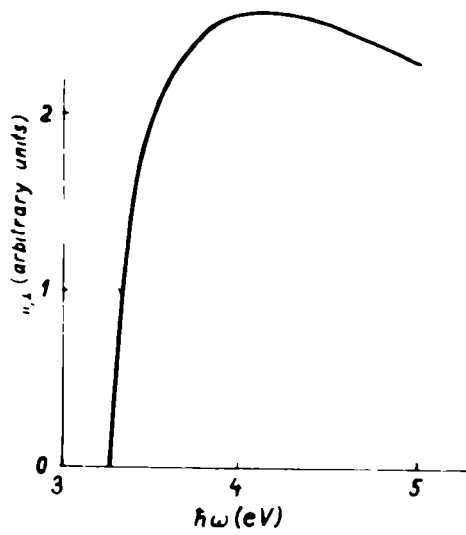


Рис.4.1. Теоретическая частотная зависимость фотовольтаического тока $j_{||,1}^a$ в широкощельном вибронном сегнетоэлектрике, рассчитанная с параметрами BaTiO_3 при $T = 20^\circ\text{C}$, $V^2 y_0^2 / N = 0.27 \text{ эВ}^2$, $\Delta = 3.2 \text{ эВ}$.

нарастания теоретическая кривая напоминает экспериментально наблюдаемую [39]. Дальнейший спад $J_{||,1}^a$ идет более медленно, чем экспериментально. Причиной этого может быть грубость модели для больших \vec{k} , неучет дисперсии константы вибронного взаимодействия и также неучет других электронных зон ($BaTiO_3$ имеет сложную структуру валентной зоны и зоны проводимости). Несмотря на это, возможность собственного АФЭ в широкощельном вибронном сегнетоэлектрике можно считать продемонстрированной.

4.3. Фотовольтаический ток в усовершенствованной модели

В этом параграфе мы покажем, что при учете сложной структуры валентной зоны (дополнением модели предыдущего параграфа еще одной вибронно неактивной валентной зоной симметрии A_1 в Γ точке зоны Бриллюэна) фотовольтаический ток возникает как при перпендикулярной, так и при параллельной поляризации света относительно полярной оси кристалла. Причем ток $j_{||,||}$ сравним по величине с $j_{||,1}$ [90,94].

Пусть в кубической фазе диэлектрика в Γ точке имеются зона проводимости $E(F_{1u}) = \Delta + \hbar^2 k^2 / 2m_e$ и две валентные зоны $E(A_{1g}) = -\hbar^2 k^2 / 2m_h$, $E(A_{1g}'') = -\varepsilon - \hbar^2 k^2 / 2m_h$. Вибронное взаимодействие зон A_{1g} и F_{1u} с полярными предельными фононами приводит к возможности тетрагонального сегнетоэлектрического искажения y_0 / \sqrt{N} . Соответственно ниже точки Кюри имеем зоны перенормированных носителей

$$E(A_1, A_1') = \frac{1}{2} \left\{ \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) \mp \left[(\Delta + \hbar^2 k^2)^2 + 4V^2 y_0^2 / N \right]^{1/2} \right\}, \quad (4.37)$$

а энергии зон $E(E) = E(F_{1c})$ и $E(A_1') = E(A_{1g}'')$ остаются неизменными. Отсчет энергий ведется от потолка верхней валентной зоны в парафазе. В сравнении с моделью предыдущего параграфа здесь добавлена вибронная неактивная нижняя валентная зона. Эффективные массы носителей обеих валентных зон ради простоты считаем одинаковыми. В данной модели при распространении правил отбора в Γ точке на всю зону Бриллюэна мы имеем шесть каналов переходов с амплитудами, зависящими от \vec{k}

$$\begin{aligned} a &= \langle A_1'' | p_{\parallel} | A_1 \rangle, & d &= \langle A_1'' | p_{\perp} | E \rangle \\ b &= \langle A_1'' | p_{\parallel} | A_1' \rangle, & e &= \langle A_1 | p_{\perp} | E \rangle \\ c &= \langle A_1 | p_{\parallel} | A_1' \rangle, & g &= \langle E | p_{\perp} | A_1' \rangle \end{aligned} \quad (4.38)$$

Подставляя в (4.19) модель (4.37) и (4.38), причем можно считать $f(A_1'', A_1) \approx 1$, $f(E, A_1') \approx 0$, переходя сначала к термодинамическому пределу $\Omega \rightarrow \infty$ при $\Omega/N = \text{const}$, устремляя потом $\eta \rightarrow 0$, получаем стационарные фотовольтаические токи

$$\begin{aligned} j_{\parallel, \parallel}^a(\omega) &= \frac{e^3 I}{2\pi c m^3 \omega^2} \int_{1.3.5.} d^3 k \operatorname{Im} [a^*(\vec{k}) b(\vec{k}) c^*(\vec{k})] \times \\ &\times \left\{ \left[\frac{1}{E_{\vec{k}}(A_1') - E_{\vec{k}}(A_1'')} + \frac{1}{E_{\vec{k}}(A_1) - E_{\vec{k}}(A_1')} \right] \delta [E_{\vec{k}}(A_1') - E_{\vec{k}}(A_1) - \hbar\omega] + \right. \\ &+ \left. \left[\frac{1}{E_{\vec{k}}(A_1) - E_{\vec{k}}(A_1'')} - \frac{1}{E_{\vec{k}}(A_1') - E_{\vec{k}}(A_1)} \right] \delta [E_{\vec{k}}(A_1') - E_{\vec{k}}(A_1'') - \hbar\omega] \right\}, \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned}
 j_{\parallel, \perp}^{\alpha}(\omega) = & \frac{e^3 I}{2\pi c m^3 \omega^2} \int_{1.3.5.} d^3 k \left\{ \left[\frac{\Im [a^*(\vec{k}) d(\vec{k}) e^*(\vec{k})]}{E_{\vec{k}}(A_1) - E_{\vec{k}}(A_1'')} + \frac{\Im [c^*(\vec{k}) g(\vec{k}) \ell(\vec{k})]}{E_{\vec{k}}(A_1') - E_{\vec{k}}(A_1)} \right] \times \right. \\
 & \times \delta [E_{\vec{k}}(E) - E_{\vec{k}}(A_1) - \hbar \omega] + \left[\frac{\Im [a^*(\vec{k}) d(\vec{k}) e^*(\vec{k})]}{E_{\vec{k}}(A_1) - E_{\vec{k}}(A_1'')} + \right. \\
 & \left. \left. + \frac{\Im [b^*(\vec{k}) d(\vec{k}) g(\vec{k})]}{E_{\vec{k}}(A_1') - E_{\vec{k}}(A_1'')} \delta [E_{\vec{k}}(E) - E_{\vec{k}}(A_1'') - \hbar \omega] \right] \right. \quad (4.40)
 \end{aligned}$$

Они возникают благодаря нелинейному процессу интерференции амплитуд нескольких каналов квантовых переходов. Волновые функции зон, претерпевших вибронную перенормировку, становятся зависящими от низкосимметричного искажения решетки. Соответственно учтем, что

$$\begin{aligned}
 |A_1\rangle &= U |A_{1g}\rangle + \sqrt{1-U^2} |F_{1u}\rangle, \\
 |A_1'\rangle &= -\sqrt{1-U^2} |A_{1g}\rangle + U |F_{1u}\rangle,
 \end{aligned} \quad (4.41)$$

где

$$U_{\vec{k}} = \frac{V y_0}{\sqrt{N}} \left\{ [E_{\vec{k}}(A_1) - E_{\vec{k}}(A_{1g})]^2 + \frac{V^2 y_0^2}{N} \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.42)$$

Выражая матричные элементы импульса электрона, фигурирующие в (4.39), (4.40) с помощью (4.41), (4.42) через соответствующие матричные элементы парафазы, распространяя при этом правила отбора в Γ точке парафазы на все \vec{k} , привлекая аппроксимации $|\langle F_{1u} | p_{\parallel} | A_{1g} \rangle|^2 = \mathcal{F}_m (\Delta + \varepsilon + \rho k^2)$, $\langle F_{1u} | p_{\parallel} | A_{1g} \rangle = i [\mathcal{F}_m (\Delta + \rho k^2)]^{1/2}$ и т.д. для матричных элементов оператора импульса электрона на блоховских функциях парафазы, после выполнения интегрирования по \vec{k} , получаем приближенно

$$j_{\parallel, \parallel}^a(\omega) = I \frac{e^3 \hbar^2}{c} \left(\frac{F}{m\gamma} \right)^{3/2} \frac{1}{(\hbar\omega)^{3/2}} \frac{Vy_0}{\sqrt{N}} \times$$

$$\times \left[\frac{\hbar\omega + 2\varepsilon}{\hbar\omega\varepsilon - V^2 y_0^2 / N} \sqrt{\hbar\omega - \Delta - \frac{2V^2 y_0^2}{\hbar\omega N}} + \sqrt{\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega - \varepsilon}} \times \right.$$

$$\left. \times \frac{\hbar\omega - 2\varepsilon}{\varepsilon(\hbar\omega - \varepsilon) - V^2 y_0^2 / N} \sqrt{\hbar\omega - \Delta - \varepsilon - \frac{V^2 y_0^2}{(\hbar\omega - \varepsilon)N}} \right], \quad (4.43)$$

$$j_{\parallel, \perp}^a(\omega) = I \frac{e^3 \hbar^2}{c} \left(\frac{F}{m\gamma} \right)^{3/2} \frac{1}{(\hbar\omega)^{3/2}} \frac{Vy_0}{\sqrt{N}} \left[\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega\varepsilon - V^2 y_0^2 / N} \times \right.$$

$$\left. \times \sqrt{\hbar\omega - \Delta - \frac{V^2 y_0^2}{\hbar\omega N}} + \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}} \cdot \frac{\hbar\omega - \varepsilon}{\varepsilon(\hbar\omega - \varepsilon) - V^2 y_0^2 / N} \sqrt{\hbar\omega - \Delta - \varepsilon} \right] \quad (4.44)$$

Эти токи идут параллельно оси спонтанной поляризации и исчезают в парафазе. Их главная температурная зависимость определяется через поведение спонтанного искажения решетки

$y_0(T)/\sqrt{N}$, возрастая с ним. Спектральное поведение $j_{\parallel, \parallel}^a(\omega)$ для различных ε показано на рис.4.2 при значениях параметров $V^2 y_0^2 / N = 0.27 \text{ эВ}^2$, $\Delta = 3.2 \text{ эВ}$, что характерно для BaTiO_3 при $T = 20^\circ\text{C}$ (см. 2.7). Как видно, энергетическое расстояние между валентными зонами в парафазе сильно влияет на форму частотной зависимости тока $j_{\parallel, \parallel}^a(\omega)$. Сходное поведение имеет также $j_{\parallel, \perp}^a(\omega)$. В своих начальных участках^{I)} приведенные на рис.4.2 кривые напоминают наблюдаемые [39]. Главное отличие от результатов предыдущего параграфа заключается в том, что $j_{\parallel, \parallel}^a(\omega) \neq 0$, так как теперь

^{I)} ^НИспользованные приближения становятся все хуже с ростом \vec{k} .

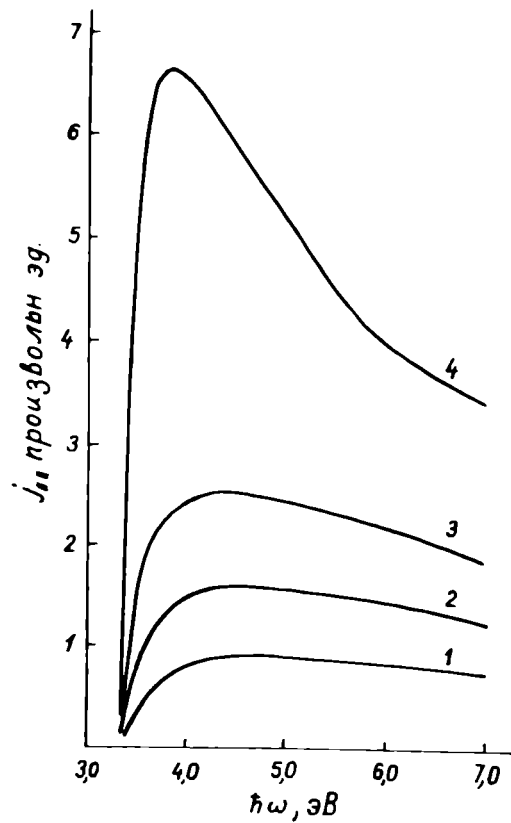


Рис.4.2. Спектральное поведение фотовольтаического тока в широкощельном вибронном сегнето - электрике для света, поляризованного параллельно оси спонтанной поляризации, рассчитанное с параметрами $BaTiO_3$ при различных расстояниях ϵ между вибронно активной и неактивной валентными зонами: 1 - 0,3; 2 - 0,2; 3 - 0,15; 4 - 0,1 эВ.

имеется более одного канала перехода для параллельной поляризации света. Конечно, использованная модель энергетической зонной структуры лишь интерполирует имеющуюся на самом деле в $BaTiO_3$

Коэффициенты межзонного поглощения в рассматриваемой модели, вычисленные аналогично, как это делалось в параграфе 3.3, имеют вид

$$\alpha_{II}(\omega) = \frac{F \hbar \ell^2}{c n m \rho^{3/2}} \left[\left(\hbar \omega - \Delta - \frac{2V^2 y_0^2}{\hbar \omega N} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\hbar \omega - \Delta - \varepsilon - \frac{V^2 y_0^2}{(\hbar \omega - \varepsilon) N} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.45)$$

$$\alpha_I(\omega) = \frac{F \hbar \ell^2}{c n m \rho^{3/2}} \left[\left(\hbar \omega - \Delta - \frac{V^2 y_0^2}{\hbar \omega N} \right)^{\frac{1}{2}} + (\hbar \omega - \Delta - \varepsilon)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.46)$$

и из сравнения с (4.43) и (4.44) видно, что в представлении

$j_{II,\beta} = I K_\beta(\omega) \alpha_\beta(\omega)$ функции Фридкина-Гласса K_β спадают с увеличением частоты света.

4.4. Фотовольтаический ток, обусловленный прямым возбуждением светом фононного параметра порядка

Рассмотренный до сих пор механизм возникновения фотовольтаического тока основывается на интерференции амплитуд нескольких каналов переходов для света. Кроме вибронно активных зон¹⁾, для которых выполняется закон сохранения энергии при световом воздействии, в нем участвуют также виртуальные зоны²⁾,

1) Зоны нумеруемые индексами n и ℓ в (4.26).

2) Зоны нумеруемые индексом m в (4.26).

не требующие выполнения закона сохранения энергии. Необходимые каналы переходов возникают, как между вибронно расщепленными активными зонами, так и между последними и виртуальными зонами.

Физически, однако, ясно, что должен существовать также дополнительный механизм, заключающийся в прямом возбуждении фононного параметра порядка (сдвига подрешеток) светом при одновременном рассеянии между (невырожденными) вибронными зонами [79,90,94]. Этот механизм аналогично как в [102] возникает вследствие того, что вещественная часть тензора проводимости первого порядка $\text{Re } \delta_{\parallel,\parallel}^{(1)} = \frac{c\kappa}{4\pi} \alpha_{\parallel}$ зависит от сдвига подрешеток ионов различного знака (см. формулы (3.22) и (4.45)). Благодаря этому появляется дополнительный постоянный вклад в ток второго порядка по взаимодействию света с веществом:

$$i_{\parallel,\parallel} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \text{Re } \delta_{\parallel,\parallel}^{(1)}}{\partial (y/\sqrt{N})} \frac{\partial (y/\sqrt{N})}{\partial E_{\parallel}} \right]_{y_0} E_0^2, \quad (4.47)$$

Уравнение движения для y/\sqrt{N} имеет вид

$$M [\omega_{A_1}^2(T) - \omega^2] y/\sqrt{N} = e^* E_{\parallel}, \quad (4.48)$$

где $\omega_{A_1}^2(T)$ отвечает A_1 - компоненте мягкой моды в сегнето - фазе (см. 2.34), M - приведенная масса ионов ячейки и e^* - эффективный динамический заряд, отвечающий мягкой моде.

В простой модели вибронного сегнетоэлектрика, рассмотренного в параграфе 4.2, принимая во внимание (3.22) и не учитывая $\omega_{A_1}^2(T)$ в сравнении с оптической частотой, получаем

$$L_{\parallel,\parallel} = I \frac{12\pi^2 \hbar^2 e^2 \epsilon^*}{mMc v W_0^{3/2}} \frac{1}{(\hbar\omega)^3} \frac{V y_0}{\sqrt{N}} \frac{1}{\left(\hbar\omega - \Delta - \frac{2V^2 y_0^2}{\hbar\omega N}\right)^{1/2}} \quad (4.49)$$

Записывая ток, определяемый формулой (4.49), в форме $i_{\parallel,\parallel}(\omega) = I \tilde{K}_{\parallel}(\omega) \alpha_{\parallel}(\omega)$, находим функцию Фридкина-Гласса:

$$\tilde{K}_{\parallel}(\omega) = \frac{2n \hbar^2 e^2 \epsilon^*}{M} \frac{1}{(\hbar\omega)^3} \frac{V^2 y_0}{\sqrt{N}} \left(\hbar\omega - \Delta - \frac{2V^2 y_0^2}{\hbar\omega N}\right)^{-1} \quad (4.50)$$

В отличие от j^a (см. формулы (4.35)) ток $i_{\parallel,\parallel}$ содержит в знаменателе ионную массу M и в области частот не слишком близких к порогу поглощения $i_{\parallel,\parallel} / j_{\parallel,\perp} \sim 10^{-3}$ или меньше. У самого края поглощения в сделанных приближениях $i_{\parallel,\parallel}$ имеет корневую особенность. Это означает, что в непосредственной близости края фундаментального поглощения $j_{\parallel,\perp}$ и $i_{\parallel,\parallel}$ сравнимы по величине и для света параллельной поляризации у самого края поглощения должен наблюдаться пик в спектральном поведении фотовольтаического тока. Экспериментально в $BaTiO_3$ такой пик, по-видимому, наблюдается [1,39].

В модели предыдущего параграфа 4.3 (со сложной структурой валентной зоны) рассматриваемый механизм, учитывая (4.45), дает

$$L_{\parallel,\parallel}(\omega) = I \frac{F e^2 \epsilon^2}{cm M f^{3/2}} \frac{1}{\omega^2} \frac{V^2 y_0}{\sqrt{N}} \left[2 \left(\hbar\omega - \Delta - \frac{2V^2 y_0^2}{\hbar\omega N}\right)^{-\frac{1}{2}} + \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega - \epsilon} \left(\hbar\omega - \Delta - \epsilon - \frac{V^2 y_0^2}{(\hbar\omega - \epsilon)N}\right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (4.51)$$

Этот ток также значительно слабее $J_{\parallel,\parallel}^a$ и $J_{\parallel,\perp}^a$, даваемых формулами (4.43) и (4.44), ввиду наличия ионной массы M в знаменателе, но имеет корневые расходимости на перенормированном крае поглощения и, соответственно, приводит к появлению перекрывающихся пиков в спектральном поведении фотовольтаического тока при параллельной поляризации света.

4.5. Переходный фотовольтаический ток в начальной стадии светового облучения вибронного сегнетоэлектрика

В начальной стадии после включения действия света наблюдается также переходный фотовольтаический ток [I]. Покажем, что в рамках вибронной теории этот ток получает естественное объяснение [94, 103]. Будем исходить из простой модели вибронного сегнетоэлектрика, рассмотренной в параграфе 4.2. Нетрудно убедиться, что энергетический спектр этой модели в тетрагональной фазе (см. (3.4)) определяется гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}} \mathcal{H}_{\vec{k}},$$

$$\mathcal{H}_{\vec{k}} = \varepsilon_{1\vec{k}} a_{1\vec{k}}^+ a_{1\vec{k}} + \varepsilon_{2\vec{k}} (a_{2\vec{k}}^+ a_{2\vec{k}} + a_{3\vec{k}}^+ a_{3\vec{k}} + a_{4\vec{k}}^+ a_{4\vec{k}}) + \frac{V y_0}{\sqrt{N}} (a_{1\vec{k}}^+ a_{4\vec{k}} + a_{4\vec{k}}^+ a_{1\vec{k}}) \quad (4.52)$$

Действительно, применение метода Боголюбова диагонализации квадратичных форм по Ферми операторам [50] или метода двухвременных температурных функций Грина [50] дает как раз перенормированные энергии (3.4), если положить $V_{\vec{k}} = V$ и

$$f_{\vec{k}} = \Delta_{\vec{k}} = \epsilon_{2\vec{k}} - \epsilon_{1\vec{k}}$$

Появление отличного от нуля электронного параметра по -
рядка (см.2.10.1)

$$\langle a_{1\vec{k}}^+ a_{4\vec{k}} \rangle = \langle a_{4\vec{k}}^+ a_{1\vec{k}} \rangle = \frac{V y_0}{\sqrt{N}} \frac{[f_{\vec{k}}(A_1) - f_{\vec{k}}(A_1')]}{[E_{\vec{k}}(A_1') - E_{\vec{k}}(A_1)]} \quad (4.53)$$

приводит к возникновению в тетрагональной фазе дополнитель -
ной электронной поляризации

$$P_z = - \frac{2e}{\Omega} \frac{\hbar}{m} \sum_{\vec{k}} \frac{\text{Im} \langle F_{1u, \vec{k}} | P_z | A_{1g, \vec{k}} \rangle}{\Delta + i\gamma k^2} \times \quad (4.54)$$

$$\times \frac{V y_0}{\sqrt{N}} \frac{f_{\vec{k}}(A_1) - f_{\vec{k}}(A_1')}{E_{\vec{k}}(A_1') - E_{\vec{k}}(A_1)} .$$

Под влиянием поглощаемого света фигурирующая в (4.54)
разность чисел заполнения $\Delta f = f_{\vec{k}}(A_1) - f_{\vec{k}}(A_1')$ претерпева -
ет временные изменения до установления нового стационарного
состояния в присутствии возмущения. Этому соответствует появ -
ление переходного тока $j_z = \dot{P}_z$. Учитывая генерацию носи -
телей со скоростью w , а также феноменологически их релак -
сацию с константой Γ , имеем

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial t} = w - \Gamma \Delta f = w e^{-\Gamma t}, \quad (4.55)$$

где [104]

$$w = - \frac{8\pi^2 e^2 I}{\hbar c m^2 \omega^2} \left| \langle A_1', \vec{k} | p_z | A_1, \vec{k} \rangle \right|^2 \delta [E_{\vec{k}}(A_1') - E_{\vec{k}}(A_1) - \hbar \omega]. \quad (4.56)$$

Выражая, как это неоднократно делалось (см., например, параг -
раф 3.3), фигурирующий в (4.56) матричный элемент перехода с

помощью (3.14) через соответствующие матричные элементы импульса электрона в парафазе, распространяя правила отбора парафазы в Γ точке на всю зону Бриллюэна и привлекая аппроксимации (3.37), после несложного интегрирования по \vec{k} окончательно получаем

$$j_z = I \frac{e^3 \hbar^2}{c} \left(\frac{F}{m\gamma} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{(\hbar\omega)^{5/2}} \frac{V y_0}{VN} \sqrt{\hbar\omega - \Delta - \frac{2V^2 y_0^2}{\hbar\omega N}} e^{-\Gamma t} \quad (4.57)$$

Формула (4.57) напоминает выражение для стационарного фотовольтаического тока под действием света перпендикулярной поляризации, имеющегося в данной модели (см. формулу (4.35)), отличаясь от него порогом поглощения и множителем $e^{-\Gamma t}$. Максимум переходного характера в фотовольтаическом токе, действительно, наблюдается экспериментально [1], причем его кинетика считается определяемой максвелловской релаксацией [1]. В данной модели вследствие правил отбора фотовольтаический ток переходного типа наблюдается лишь при параллельной поляризации света относительно оси спонтанного искажения решетки. С появлением этого тока связаны рассмотренные в следующей главе изменения спонтанного двулучепреломления кристалла.

4.6. Обсуждение некоторых вопросов, связанных с собственным аномальным фотовольтаическим эффектом

4.6.1. Согласно формуле (4.26) при получении тока собственного АФЭ надо учитывать множество виртуальных зон, нумеруемых индексом m . Набор зон n и l в известной мере ограничивается частотой падающего света и числами заполнения

f_n и f_e . Проведенные в параграфах 4.2 и 4.3 расчеты показали, что наблюдаемый порядок и основные закономерности фотовольтаического тока в сегнетоэлектриках получаются уже при учете небольшого числа виртуальных зон. Это и понятно, так как основной вклад в ток АФЭ идет от тех виртуальных зон, которые энергетически расположены очень близко к активным зонам (соответствующая энергетическая разность стоит в знаменателе формулы (4.26)). Тем не менее строгий подход требует учета всех виртуальных зон кристалла, т.е. проведения суммирования по m в формуле (4.26). Этим вопросом мы сейчас и займемся.

С помощью соотношения [48] I)

$$\frac{\hbar}{m} \frac{p_{mn}^{\alpha}(\vec{k})}{E_n - E_m} = \langle u_m | \frac{\partial}{\partial k_{\alpha}} | u_n \rangle, \quad (4.58)$$

где $u_{m,n}$ - блоховские амплитуды, формула (4.26) приводится к виду

$$j_{\alpha\beta} = -\frac{e^3 I}{2\pi c m^2 \hbar \omega^2} \sum_{\mathcal{F}=\pm\hbar\omega} \sum_{\xi, n \text{ 1.3.Б.}} \int d^3k \delta(E_n - E_e + \mathcal{F}) \times$$

$$\times (f_n - f_e) \sum_m \text{Im} \left[p_{ne}^{\beta}(\vec{k}) p_{em}^{\beta}(\vec{k}) \langle u_m | \frac{\partial}{\partial k_{\alpha}} | u_n \rangle \right]. \quad (4.59)$$

В формуле (4.59) $m \neq n$. Мы, однако, поступим формально, прибавим к (4.59) член с $m = n$ и отнимем его. Это позволяет нам воспользоваться правилом матричного умножения.

I) Зависимость энергий E_n и функций u_n от \vec{k} подразумевается.

Имеем

$$\sum_m \text{Im} (p_{n\ell}^\beta p_{\ell m}^\beta \langle u_m | \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_n \rangle) = \text{Im} (p_{n\ell}^\beta \langle u_\ell | p_\beta \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_n \rangle) + \quad (4.60)$$

$$+ \frac{\hbar^2 k_\beta}{m(E_n - E_\ell)} \text{Im} (p_{n\ell}^\beta p_{\ell n}^\alpha) - |p_{n\ell}^\beta|^2 \text{Im} \langle u_n | \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_n \rangle.$$

При записи (4.60) мы учли, что $p_{\ell m}^\beta(\vec{k}) = \langle u_\ell | p_\beta | u_m \rangle$, если $m \neq \ell$, $p_{\ell\ell}^\beta(\vec{k}) = \hbar k_\beta + \langle u_\ell | p_\beta | u_\ell \rangle$, и воспользовались соотношением (4.58). Теперь перепишем (4.59) в виде полусуммы двух членов. Первый из них получается при подстановке (4.60) в (4.59), второй получается из первого путем замен $n \rightleftharpoons \ell$, $\mathcal{F} \rightarrow -\mathcal{F}$

Имеем

$$j_{\alpha\beta} = - \frac{e^3 I}{4\pi c m^2 \hbar \omega^2} \sum_{\mathcal{F}=\pm\hbar\omega} \sum_{\ell, n \text{ 1.3.5.}} \int d^3 k \delta(E_n - E_\ell + \mathcal{F}) (j_n - j_\ell)^*$$

$$\left[\text{Im} (p_{n\ell}^\beta \langle u_\ell | p_\beta \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_n \rangle - p_{\ell n}^\beta \langle u_n | p_\beta \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_\ell \rangle) + \quad (4.61)$$

$$+ \frac{\hbar^2}{m} \frac{k_\beta}{E_n - E_\ell} \text{Im} (p_{n\ell}^\beta p_{\ell n}^\alpha + p_{\ell n}^\beta p_{n\ell}^\alpha) +$$

$$+ |p_{n\ell}^\beta|^2 \text{Im} (\langle u_\ell | \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_\ell \rangle - \langle u_n | \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_n \rangle)$$

Второй член в квадратных скобках на правой стороне (4.61) обращается в ноль. Действительно, $\text{Im} (p_{n\ell}^\beta p_{\ell n}^\alpha + p_{\ell n}^\beta p_{n\ell}^\alpha) = \text{Im} [2 \text{Re} (p_{n\ell}^\beta p_{\ell n}^\alpha)] = 0$. Первый член в квадратных скобках на правой стороне (4.61) можно упростить. Для него после несложных преобразований получаем

$$\begin{aligned} & \text{Im} (P_{n\ell}^\beta \langle u_\ell | p_\beta \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_n \rangle - P_{\ell n}^\beta \langle u_n | p_\beta \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_\ell \rangle) = \\ & = \hbar \text{Re} p_{n\ell}^\beta \left(-\text{Re} \int u_\ell \nabla_\beta \frac{\partial u_n^*}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau} + \text{Re} \int u_n^* \nabla_\beta \frac{\partial u_\ell}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau} \right) + \\ & + \hbar \text{Im} p_{n\ell}^\beta \left(-\text{Im} \int u_\ell \nabla_\beta \frac{\partial u_n^*}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau} + \text{Im} \int u_n^* \nabla_\beta \frac{\partial u_\ell}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau} \right) \end{aligned} \quad (4.62)$$

Интегрирование в (4.62) ведется по элементарной ячейке. Учтено также, что $\text{Re} \int u_\ell^* \nabla_\beta \frac{\partial u_n}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau} = \text{Re} \int u_\ell \nabla_\beta \frac{\partial u_n^*}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau}$,

$$\text{Im} \int u_\ell^* \nabla_\beta \frac{\partial u_n}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau} = -\text{Im} \int u_\ell \nabla_\beta \frac{\partial u_n^*}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau}$$

Нетрудно также убедиться в справедливости формулы

$$\frac{\partial P_{n\ell}^\beta}{\partial k_\alpha} = i\hbar \int u_\ell \nabla_\beta \frac{\partial u_n^*}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau} - i\hbar \int u_n^* \nabla_\beta \frac{\partial u_\ell}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau} \quad (4.63)$$

При записи (4.63) учтено, что $-i\hbar \nabla_\beta$ является самосопряженным оператором. Следовательно, $-i\hbar \int \frac{\partial u_n^*}{\partial k_\alpha} \nabla_\beta u_\ell d\tilde{\tau} = i\hbar \int u_\ell \nabla_\beta \frac{\partial u_n^*}{\partial k_\alpha} d\tilde{\tau}$. Сравнивая формулы (4.62) и (4.63), нетрудно заметить, что в круглых скобках первого члена на правой стороне формулы (4.62) стоит $-\text{Im} \frac{\partial P_{n\ell}^\beta}{\partial k_\alpha}$, а в круглых скобках второго члена $\text{Re} \frac{\partial P_{n\ell}^\beta}{\partial k_\alpha}$.

С учетом сказанного для стационарного тока собственного АФЭ получаем окончательную формулу

$$\begin{aligned} j_{\alpha\beta} = & \frac{e^3 I}{4\pi c m^2 \hbar \omega^2} \sum_{\mathcal{J}=\pm k\omega} \sum_{\ell, n \text{ л.с.б.}} \int d^3k \delta(E_n - E_\ell + \mathcal{J})(f_n - f_\ell) \times \\ & \times \left[\text{Im} \left(P_{\ell n}^\beta \frac{\partial P_{n\ell}^\beta}{\partial k_\alpha} \right) + |P_{n\ell}^\beta|^2 \text{Im} \left(\langle u_\ell | \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_\ell \rangle - \langle u_n | \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_n \rangle \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.64)$$

Суммирование по m в формуле (4.26) выполнено также фон Бальцем и Краутом [45, 46]. Полученная ими формула

$$\vec{j} = I \frac{e^3}{4\pi m^2 c \hbar \omega^2} \sum_{\ell, n} \int_{\text{1.3.Б.}} d^3k (f_n - f_\ell) \delta(E_n - E_\ell - \hbar\omega) \times \text{Im} \left[\langle n, \vec{k} | \vec{e} \vec{p} | \ell, \vec{k} \rangle \langle \ell, \vec{k} | (\vec{e} \vec{p}) \vec{R}_{n, \vec{k}} + \vec{R}_{\ell, \vec{k}}^* (\vec{e} \vec{p}) | n, \vec{k} \rangle \right], \quad (4.65)$$

где

$$\vec{R}_{\rho, \vec{k}} = \frac{\nabla_{\vec{k}} \mu_{\rho, \vec{k}}(\vec{r})}{\mu_{\rho, \vec{k}}(\vec{r})} - \int_{\text{эл. я.}} \mu_{\rho, \vec{k}}^*(\vec{r}') \nabla_{\vec{k}} \mu_{\rho, \vec{k}}(\vec{r}') d^3r', \quad (4.66)$$

формально отличается от нашей (4.64), но можно показать (это сделано Кристофелем и фон Бальцем), что они совпадают.

В формулах (4.64) и (4.65) входят матричные элементы типа $\langle u_\ell | \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_\ell \rangle$, которые тесно связаны с представлением оператора координаты в блоховском базисе (см., например, [105]). В отличие от оператора координаты, который "чувствителен" к выбору фазы блоховской функции, в формулах (4.64) и (4.65) эта трудность не возникает. Из их вида следует, что они являются инвариантными по отношению к выбору фазы блоховских функций. При выводе формул (4.64) и (4.65) предполагается дифференцируемость функций $u_{n, \vec{k}}$ по \vec{k} . Это еще раз подчеркивает, что в (4.19) сперва нужно сделать термодинамический предельный переход $\Omega \rightarrow \infty$, и только после этого устремлять $\eta \rightarrow 0$. Такой последовательностью предельных переходов обеспечивается необратимость макроскопического процесса [95, 49] - возникновения стационарного фотовольтаического тока.

4.6.2. В работе [47] в модели двух невырожденных вибронных зон получен ток собственного АФЭ, как при перпендикулярной, так и при параллельной поляризации света относительно оптической оси кристалла. Может создаться впечатление, что появление этого тока при параллельной поляризации света в рамках модели работы [47] является каким-то специфическим следствием вибронного взаимодействия. Покажем, что это не так и что рассмотренная в [47] модель сводится к уже рассмотренному в параграфе 4.1 случаю двух невырожденных блоховских зон. Следовательно, в модели двух невырожденных вибронных зон фотовольтаический ток при параллельной поляризации света должен равняться нулю.

Рассмотрение этого вопроса начнем с записи невозмущенного светом гамильтониана вибронного сегнетоэлектрика работы [47]

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}} \left[\epsilon_{1\vec{k}} a_{1\vec{k}}^+ a_{1\vec{k}} + \epsilon_{2\vec{k}} a_{2\vec{k}}^+ a_{2\vec{k}} + V \frac{y}{\sqrt{N}} (a_{1\vec{k}}^+ a_{2\vec{k}} + a_{2\vec{k}}^+ a_{1\vec{k}}) \right]. \quad (4.67)$$

В (4.67) индекс 1 относится к валентной зоне, а индекс 2 - к зоне проводимости.

Оператор взаимодействия системы со светом, аналогично (3.29), запишем в виде

$$\mathcal{V}(t) = \frac{e E_0}{m \omega} \cos(\omega t) e^{i t} \sum_{\delta} S_{\delta} \sum_{\vec{k}} \left[p_{11}^{\delta}(\vec{k}) a_{1\vec{k}}^+ a_{1\vec{k}} + p_{12}^{\delta}(\vec{k}) a_{1\vec{k}}^+ a_{2\vec{k}} + p_{21}^{\delta}(\vec{k}) a_{2\vec{k}}^+ a_{1\vec{k}} + p_{22}^{\delta}(\vec{k}) a_{2\vec{k}}^+ a_{2\vec{k}} \right]. \quad (4.68)$$

Он содержит в себе все члены гамильтониана взаимодействия со светом работы [47]. Гамильтониан (4.67) диагонализуется - ся линейным преобразованием Боголюбова

$$\begin{aligned} a_{1\vec{k}} &= u_{11}(\vec{k}) b_{1\vec{k}} + u_{12}(\vec{k}) b_{2\vec{k}} , \\ a_{2\vec{k}} &= u_{21}(\vec{k}) b_{1\vec{k}} + u_{22}(\vec{k}) b_{2\vec{k}} , \end{aligned} \quad (4.69)$$

где $b_{1\vec{k}}$, $b_{2\vec{k}}$ - новые операторы уничтожения электронных возбуждений. Для появляющихся в (4.69) $u_{ij}(\vec{k})$ простой расчет дает^{I)}

$$\begin{aligned} u_{11}(\vec{k}) &= u_{22}(\vec{k}) = \left(\frac{E_{2\vec{k}} - \varepsilon_{1\vec{k}}}{E_{2\vec{k}} - E_{1\vec{k}}} \right)^{1/2} , \\ u_{12}(\vec{k}) &= -u_{21}(\vec{k}) = \left(\frac{\varepsilon_{1\vec{k}} - E_{1\vec{k}}}{E_{2\vec{k}} - E_{1\vec{k}}} \right)^{1/2} , \end{aligned} \quad (4.70)$$

где

$$E_{1\vec{k}, 2\vec{k}} = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_{1\vec{k}} + \varepsilon_{2\vec{k}} \mp \left[(\varepsilon_{2\vec{k}} - \varepsilon_{1\vec{k}})^2 + 4V^2 \frac{y^2}{N} \right]^{1/2} \right\} .$$

В справедливости формул (4.70) можно убедиться путем непосредственной подстановкой (4.69) в исходный гамильтониан (4.67).

В новых операторах рождения и уничтожения b^+ , b исходный гамильтониан (4.67) принимает диагональный вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}} \left(E_{1\vec{k}} b_{1\vec{k}}^+ b_{1\vec{k}} + E_{2\vec{k}} b_{2\vec{k}}^+ b_{2\vec{k}} \right) \quad (4.71)$$

I) В [47] матрица преобразования $u_{ij}(\vec{k})$ найдена не совсем точно.

Оператор взаимодействия системы со светом сохраняет исходный вид (4.68)

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(t) = \frac{e E_0}{m \omega} \cos(\omega t) e^{i t} \sum_{\delta} S_{\delta} \sum_{\vec{k}} \left[\pi_{11}^{\delta}(\vec{k}) b_{1\vec{k}}^{+} b_{1\vec{k}} + \right. \\ \left. + \pi_{12}^{\delta}(\vec{k}) b_{1\vec{k}}^{+} b_{2\vec{k}} + \pi_{21}^{\delta}(\vec{k}) b_{2\vec{k}}^{+} b_{1\vec{k}} + \pi_{22}^{\delta}(\vec{k}) b_{2\vec{k}}^{+} b_{2\vec{k}} \right], \end{aligned} \quad (4.72)$$

только вместо матричных элементов $\rho_{ij}^{\delta}(\vec{k})$ появляются другие $\pi_{ij}^{\delta}(\vec{k})$, которые выражаются через $\rho_{ij}^{\delta}(\vec{k})$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \pi_{11}^{\delta}(\vec{k}) &= (E_{2\vec{k}} - E_{1\vec{k}})^{-1} \cdot \left[(E_{2\vec{k}} - \varepsilon_{1\vec{k}}) \rho_{11}^{\delta}(\vec{k}) + \right. \\ &+ (\varepsilon_{1\vec{k}} - E_{1\vec{k}}) \rho_{22}^{\delta}(\vec{k}) - 2V \frac{y}{V N} \operatorname{Re} \rho_{21}^{\delta}(\vec{k}) \left. \right], \\ \pi_{12}^{\delta}(\vec{k}) &= (E_{2\vec{k}} - E_{1\vec{k}})^{-1} \cdot \left[V \frac{y}{V N} (\rho_{11}^{\delta}(\vec{k}) - \rho_{22}^{\delta}(\vec{k})) + \right. \\ &+ (\varepsilon_{2\vec{k}} - \varepsilon_{1\vec{k}}) \operatorname{Re} \rho_{12}^{\delta}(\vec{k}) + i \operatorname{Im} \rho_{12}^{\delta}(\vec{k}) \left. \right], \\ \pi_{21}^{\delta}(\vec{k}) &= (E_{2\vec{k}} - E_{1\vec{k}})^{-1} \cdot \left[V \frac{y}{V N} (\rho_{11}^{\delta}(\vec{k}) - \rho_{22}^{\delta}(\vec{k})) + \right. \\ &+ (\varepsilon_{2\vec{k}} - \varepsilon_{1\vec{k}}) \operatorname{Re} \rho_{21}^{\delta}(\vec{k}) + i \operatorname{Im} \rho_{21}^{\delta}(\vec{k}) \left. \right], \\ \pi_{22}^{\delta}(\vec{k}) &= (E_{2\vec{k}} - E_{1\vec{k}})^{-1} \cdot \left[(\varepsilon_{1\vec{k}} - E_{1\vec{k}}) \rho_{11}^{\delta}(\vec{k}) + \right. \\ &+ (E_{2\vec{k}} - \varepsilon_{1\vec{k}}) \rho_{22}^{\delta}(\vec{k}) + 2V \frac{y}{V N} \operatorname{Re} \rho_{21}^{\delta}(\vec{k}) \left. \right]. \end{aligned} \quad (4.73)$$

Из (4.73) видно, что при $U = 0$ матричные элементы $\pi_{ij}(\vec{k})$ переходят в $\rho_{ij}(\vec{k})$. Нетрудно также убедиться, что для матричных элементов $\pi_{ij}(\vec{k})$ сохраняются свойства (4.16) и (4.17). Фактически $\pi_{ij}(\vec{k})$ представляют собой матричные элементы оператора импульса электрона на перенормированных вибронным взаимодействием волновых функциях двух невырожденных зон. Этим обстоятельством мы воспользовались в параграфах 4.2 и 4.3, когда рассчитали ток собственного АФЭ на основе формулы (4.19).

Таким образом исходная задача расчета фотовольтаического тока вибронного сегнетоэлектрика, энергетический спектр которого определяется гамильтонианом (4.67), путем несложных преобразований приводится к уже исследованному в параграфе 4.1 случаю двух невырожденных блоховских зон. Следовательно, ток собственного АФЭ в модели вибронного сегнетоэлектрика этого параграфа при параллельной поляризации света должен равняться нулю (см. формулу (4.28) и выводы после нее).

4.6.3. Как мы видели, рефрактивный ток j^r , определяемый формулой (4.33), в обычных условиях равен нулю. Это является следствием свойства $\mathcal{U}_{n,-\vec{k}} = \mathcal{U}_{n,\vec{k}}^*$ для блоховских амплитуд. Несмотря на это возможность рефрактивного тока вызывает большой интерес, особенно в области номинальной прозрачности кристалла, где $j_{n,\perp}^a = 0$. Он, возможно, мог бы иметь место для кристалла, помещенного во внешнее постоянное магнитное поле [97]. Аналогично тому, как $j_{n,\perp}^a \sim \mathcal{K}_\perp$, можно $j_{n,\perp}^r$ представить в виде $I K_\perp^r (n_\perp^2 - 1)$. Оценки показывают, что в полях 10^4 Гс, $K^r \sim 10^{-9}$ А·Вт⁻¹, т.е. в таких условиях j^r по величине должно быть сравнимо с j^a при $\mathcal{K}_\perp \sim 1$ см⁻¹.

В связи с вопросом о возможности рефрактивного АФЭ возникают сложности с наглядными интерпретациями его природы и выполнимости закона сохранения энергии - закороченный сегнетоэлектрик, помещенный в магнитное поле, облучается светом в области прозрачности и при этом идет ток, выделяющий джоулево тепло (ср. с [106]). Можно предполагать, что энергия будет при этом черпаться, как обычно, из внешнего поля, так как наличие j^{π} должно вызвать (добавочное) поглощение в области номинальной прозрачности кристалла, определяемое коэффициентом $\Delta \alpha^{\pi} = 2 E_0 K_{\perp}^{\pi}(\omega) [n_{\perp}^2(\omega) - 1] n_{\perp}^{-1}(\omega)$, где E_0 - амплитуда электрического поля падающей волны. Можно указать на сходное в какой-то мере явление в нелинейной оптике. Для рефрактивного тока это обратный эффект Фарадея - возникновение намагниченности в непоглощающем кристалле при облучении циркулярно поляризованным светом [107].

5. ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТОЧКИ КЮРИ И СПОНТАННОГО ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ

5.1. Влияние освещения на температуру Кюри примесных сегнетоэлектриков-полупроводников с двухканальным вибронным механизмом фазового перехода

Ряд узкощельных полупроводников (системы типа $GeTe$, $PbTe$ и др.) являются сегнетоэлектриками или потенциальными сегнетоэлектриками. Дополнительные носители примесного происхождения, превращая, в частности, потенциальные сегнетоэлектрики в истинные, оказывают существенное влияние на сегнетоэлектрические свойства указанных систем. Например, в [108-110] установлена существенная зависимость точки Кюри систем $(Ge, Sn)Te$ и $(Pb, Sn)Te$ от соотношения составляющих.

Очевидно, что свет подходящей частоты, создавая неравновесные носители, аналогично примесям окажет влияние на сегнетоэлектрические свойства указанного типа узкощельных систем, в частности, приведет к сдвигу точки Кюри. Влияние примесей на точку Кюри узкощельных сегнетоэлектриков-полупроводников с позиций вибронной теории рассмотрено в работах [60, 61, III] (см. § 2.9). В [60] сегнетоэлектричество индуцируется каналом вибронного взаимодействия валентной зоны и зоны проводимости. Влияние примесных носителей на сегнетоэлектрические свойства проявляется через изменение химического потенциала системы. В [III] фазовый переход индуцируется каналом вибронного взаимодействия примесной зоны с одной из основных зон кристалла. Фазовый переход возникает начиная с

определенной концентрации примесных носителей.

Влияние освещения на точку Кюри узкощельных сегнето - электриков-полупроводников изучено только в беспримесных кристаллах [12,57,58] (см. § 2.8).

Представляется интересным изучить влияние освещения на точку Кюри узкощельных полупроводников также в случае, когда неравновесные носители генерируются из примесных уровней. Вопрос целесообразно рассмотреть в модели сегнетоэлектрика - полупроводника с двухканальным вибронным механизмом фазового перехода, при котором предельные оптические колебания одно - временно смешивают как основные зоны кристалла, так и примесные состояния с зонными¹⁾. Во-первых, двухканальный случай вполне может реализоваться на практике, во-вторых, при сильном вибронном взаимодействии примесных и зонных состояний генерация неравновесных носителей с примесных уровней может привести к более заметному сдвигу точки Кюри по сравнению со случаем, когда это взаимодействие отсутствует.

Для конкретности мы рассмотрим случай донорной примесной зоны²⁾ [112]. Предположим, что активное в фазовом переходе предельное оптическое колебание одновременно смешивает как валентную зону с зоной проводимости, так донорную примесную зону с зоной проводимости. Гамильтониан исследуемой

¹⁾ В [113] показано, что световое воздействие, возмущающее примесные электронно-колебательные состояния в перовскитах, возникающие в результате псевдоэффекта Яна-Теллера, оказывает существенное влияние на их фотосегнетоэлектрические свойства.

²⁾ Случай с акцепторной примесной зоной, смешиваемой с валентной зоной, аналогичен.

системы можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (5.1)$$

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\alpha=1}^{Nd} \{ \varepsilon_1 a_{\alpha 1}^+ a_{\alpha 1} + \varepsilon_2 a_{\alpha 2}^+ a_{\alpha 2} + \varepsilon_3 a_{\alpha 3}^+ a_{\alpha 3} + \quad (5.2)$$

$$+ [V_1 (a_{\alpha 1}^+ a_{\alpha 3} + a_{\alpha 3}^+ a_{\alpha 1}) + V_2 (a_{\alpha 2}^+ a_{\alpha 3} + a_{\alpha 3}^+ a_{\alpha 2})] y / \sqrt{N_0} \},$$

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{\alpha=N_d+1}^N [\varepsilon_1 a_{\alpha 1}^+ a_{\alpha 1} + \varepsilon_3 a_{\alpha 3}^+ a_{\alpha 3} + V_1 (a_{\alpha 1}^+ a_{\alpha 3} + a_{\alpha 3}^+ a_{\alpha 1}) y / \sqrt{N_0}]. \quad (5.3)$$

Здесь $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ - затравочные (без учета вибронного взаимодействия) энергии^{I)} валентной и донорной зон и зоны проводимости; a^+, a - операторы рождения и уничтожения электронов в них; y - нормальная координата активного в фазовом переходе оптического колебания; V_1, V_2 - константы электрон-фононного (вибронного) взаимодействия, ответственные за смешивание соответственно валентной зоны с зоной проводимости и донорной зоны с зоной проводимости; N_0 - число элементарных ячеек в кристалле; N_d - число донорных состояний; N - число состояний в валентной зоне ($N = 2N_0$).

Из записи (5.1-5.3) следует, что каждое примесное состояние может "зацепиться" только за одно состояние в каждой из основных зон кристалла. В результате этого, как валентная зона, так и зона проводимости будут расщепляться.

Применяя метод Боголюбова диагонализации квадратичных форм по ферми-операторам (см., например, [50]), находим в

^{I)} Рассматривается случай узких зон.

приближении среднего поля перенормированный вибронным взаимодействием электронный спектр системы (\mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_2 диагонализуются независимо друг от друга). В случае \mathcal{H}_1 перенормированные энергии $\bar{\epsilon}_1, \bar{\epsilon}_2, \bar{\epsilon}_3$ определяются из кубического уравнения

$$E^3 - (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)E^2 + [\epsilon_1\epsilon_2 + \epsilon_1\epsilon_3 + \epsilon_2\epsilon_3 - (V_1^2 + V_2^2)y^2/N_0 + (\epsilon_1V_2^2 + \epsilon_2V_1^2)y^2/N_0 - \epsilon_1\epsilon_2\epsilon_3] = 0, \quad (5.4)$$

а в случае \mathcal{H}_2

$$\bar{\epsilon}_{4,5} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_3}{2} \mp \left[\frac{(\epsilon_3 - \epsilon_1)^2}{4} + \frac{V_1^2 y^2}{N_0} \right]^{1/2} \quad (5.5)$$

У $\bar{\epsilon}$ индексы 1,4 относятся к расщепленной валентной зоне; 3, 5 - к расщепленной зоне проводимости; 2 - к донорной зоне. Основываясь на перенормированном вибронным взаимодействием электронном спектре, аналогично (2.41), можно написать выражение для активной в фазовом переходе части свободной энергии системы. В рассматриваемом приближении среднего поля она имеет вид

$$F(T, y) = \sum_{\delta=1}^5 n_{\delta} \mu - N_d k_B T \ln \prod_{\delta=1}^3 \{1 + \exp[(\mu - \bar{\epsilon}_{\delta})/k_B T]\} - (N - N_d) k_B T \ln \prod_{\delta=4}^5 \{1 + \exp[(\mu - \bar{\epsilon}_{\delta})/k_B T]\} + \frac{1}{2} M \omega^2 y^2, \quad (5.6)$$

где для $\delta = 1, 2, 3$

$$n_{\delta} = N_d \{ \exp[(\bar{\epsilon}_{\delta} - \mu)/k_B T] + 1 \}^{-1} = N_d f_{\delta}, \quad (5.7)$$

а для $\delta = 4, 5$

$$n_{\delta} = (N - N_d) \left\{ \exp \left[(\bar{\epsilon}_{\delta} - \mu) / k_B T \right] + 1 \right\}^{-1} = (N - N_d) f_{\delta}$$

Здесь μ - химический потенциал системы; k_B - постоянная Больцмана; ω - затравочная частота активного колебания; M - приведенная масса, отвечающая активному колебанию; f_{δ} - числа заполнения зон. Считается, что при $T = 0$ валентная и донорная зоны полностью заполнены электронами.

Химический потенциал μ определяется из условия $\frac{\partial F}{\partial \mu} = 0$, которое, согласно (5.6) и (5.7), запишется в виде

$$x (f_1 + f_2 + f_3) + (1 - x) (f_4 + f_5) = 1 + x, \quad (5.8)$$

где $x = N_d / N$ - концентрация доноров.

Равновесные значения $y = y_0$ определяются из условия $\frac{\partial F}{\partial y} \Big|_{y_0} = 0$. Для этой цели необходимо знать производные $\frac{d\bar{\epsilon}_{\delta}}{dy}$. Чтобы найти их для $\delta = 1, 2, 3$, продифференцируем тождество (5.4) по y . При этом для краткости положим $\epsilon_1 = 0$, $\epsilon_2 = \Delta_2$, $\epsilon_3 = \Delta_1$.

Тогда получим ($\delta = 1, 2, 3$)

$$\frac{d\bar{\epsilon}_{\delta}}{dy} = \frac{1}{N_0} g_{\delta}(y) y, \quad (5.9)$$

где

$$g_{\delta}(y) = 2 \frac{(V_1^2 + V_2^2) \bar{\epsilon}_{\delta}(y) - V_1^2 \Delta_2}{3 \bar{\epsilon}_{\delta}^2(y) - 2 (\Delta_1 + \Delta_2) \bar{\epsilon}_{\delta}(y) - (V_1^2 + V_2^2) y^2 / N_0 + \Delta_1 \Delta_2}. \quad (5.10)$$

Для определения низкосимметричного искажения решетки из условия минимума свободной энергии, принимая во внимание (5.9), получим уравнение

$$\frac{y_0^2}{N_0} = \frac{4(1-x)^2 V_1^2 (f_4 - f_5)^2}{[2x(f_1 g_1 + f_2 g_2 + f_3 g_3) + M\omega^2]^2} - \frac{\Delta_1^2}{4V_1^2}, \quad (5.11)$$

которое следует решать совместно с уравнением (5.8), определяющим химический потенциал системы.

Точка Кюри определяется из уравнения (5.11) при $y_0 = 0$. В этом случае $f_4 = f_1$, $f_5 = f_3$

$$g_1(0) = -\frac{2V_1^2}{\Delta_1}, \quad g_2(0) = -\frac{2V_2^2}{\Delta_1 - \Delta_2}, \quad (5.12)$$

$$g_3(0) = 2 \frac{V_1^2(1 - \Delta_2/\Delta_1) + V_2^2}{\Delta_1 - \Delta_2}$$

и для точки Кюри получается уравнение

$$\frac{4V_1^2}{M\omega^2\Delta_1} \left[f_1 - f_3 + x \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 (f_2 - f_3) \right] = 1. \quad (5.13)$$

Уравнение (5.13) надо решать совместно с уравнением, определяющим химический потенциал (5.8) и принимающим при $y_0 = 0$ вид

$$f_1 + f_3 + x f_2 = 1 + x. \quad (5.14)$$

Частоту мягкой моды в высокосимметричной фазе $\Omega_{в.с.}$ можно найти из коэффициента при y^2 в разложении $F(T, y)$ в ряд степеням y в окрестности $y_0 = 0$. Из (5.6) с учетом (5.7) получаем

$$M\Omega_{в.с.}^2 = M\omega^2 + 4 \frac{V_1^2}{\Delta_1} (f_3 - f_1) + 4x \frac{V_2^2}{\Delta_1 - \Delta_2} (f_3 - f_2). \quad (5.15)$$

При вычислении $M \Omega_{в.с.}^2$ по (5.15) сначала, однако, из (5.14) необходимо определить химический потенциал μ . Видно, что уравнение (5.13), определяющее точку Кюри, следует также из (5.15) при $\Omega_{в.с.}^2 = 0$, т.е. в системе имеет место фазовый переход второго рода.

Выражение для частоты мягкой моды в низкосимметричной фазе $\Omega_{н.с.}$ ввиду его громоздкости мы здесь не будем приводить. $\Omega_{н.с.}$ можно найти из коэффициента при y^2 в разложении $F(T, y)$ в ряд по степеням y в окрестности $y_0(T) \neq 0$ ($y_0^2(T) > 0$), определяемым (5.11) и (5.8).

Из (5.15) следует, что высокосимметричная фаза неустойчива ($\Omega_{в.с.}^2 < 0$) при $T = 0$, если выполняется условие

$$\frac{4V_1^2}{M\omega^2\Delta_1} \left[1 + \chi \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 \right] > 1. \quad (5.16)$$

При $\chi = 0$, т.е. в беспримесном случае [51], или при $V_2 = 0$, т.е., в исследованном в [60] случае, из (5.16) следует уже известное необходимое условие для возникновения сегнетоэлектрического фазового перехода (2.13)

$$\tau > 1, \quad \tau = \frac{4V_1^2}{M\omega^2\Delta_1}. \quad (5.17)$$

Естественно, результаты настоящей работы совпадают с результатами [60] в предельном случае $V_2 \rightarrow 0$.

При $V_1 = 0$ из (5.16) следует также необходимое для возникновения фазового перехода условие работы [III]

$$\frac{4\chi V_2^2}{M\omega^2(\Delta_1 - \Delta_2)} > 1. \quad (5.18)$$

Аналогично [III] возможны и такие случаи, когда фазовый переход возникает, начиная с определенной концентрации примеси. Этим объясняется возможность превращения потенциального сегнетоэлектрика в истинный путем внедрения в него примесей.

Так как далее задача не допускает аналитического рассмотрения, она исследовалась численно на ЭВМ при определенных значениях параметров теории. Рис.5.1 иллюстрирует зависимость точки Кюри от местонахождения донорного уровня в запрещенной зоне при различных отношениях констант вибронного взаимодействия V_2 и V_1 . Аналогично [60] наблюдается понижение точки Кюри с приближением донорного уровня ко дну зоны проводимости. Однако с возрастанием вибронного взаимодействия между донорной зоной и зоной проводимости эта зависимость становится менее выраженной. Видно также, что с возрастанием V_2 при неизменном энергетическом расстоянии между донорной и валентной зонами точка Кюри повышается.

Зависимость точки Кюри от концентрации примеси показана на рис.5.2. При слабом вибронном взаимодействии между донорной зоной и зоной проводимости, аналогично [60], наблюдается понижение точки Кюри с возрастанием концентрации примеси. С увеличением V_2 понижение T_c с концентрацией примеси становится все слабее и, начиная с определенного V_2 , точка Кюри повышается. Это означает, что постепенно возрастает роль примесного канала. Приведенные на рис. 5.1 и 5.2 кривые соответствуют $\tau = 1.05$. Как и в [60], наличие примесных носителей довольно значительно сказывается на форме температурных зависимостей низкосимметричного искажения решетки и частоты мягкой моды, что показано соответственно на рис.5.3 и 5.4. Наиболее сильно форма упомянутых зависимостей искажена при

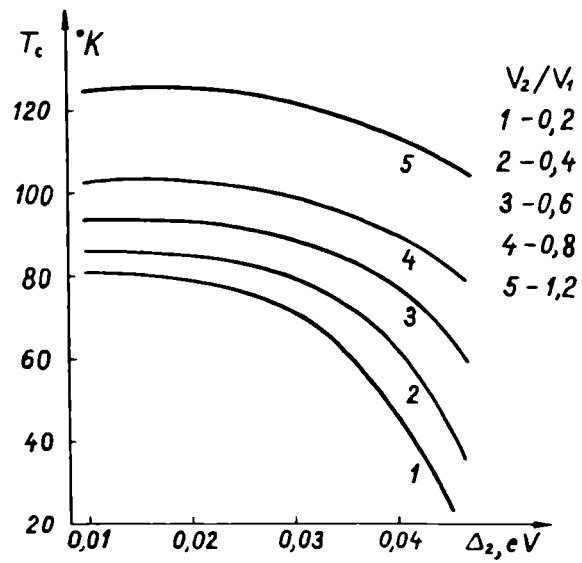


Рис.5.1. Зависимость точки Кюри от местонахождения примесного уровня в запрещенной зоне при $x = 0,1$; $\Delta_1 = 0.05$ эВ, $V_1 = 1$ эВ·А⁻¹; $M\omega^2 = 76$ эВ·А⁻².

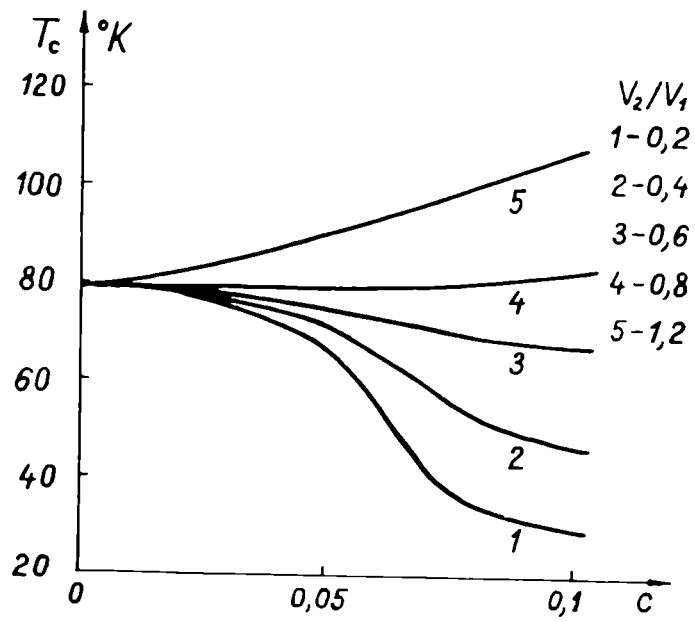


Рис.5.2. Зависимость точки Кюри от концентрации доноров при $\Delta_1 = 0.05$ эВ, $\Delta_2 = 0.04$ эВ, $V_1 = 1$ эВ·А ; $M\omega^2 = 76$ эВ·А⁻².

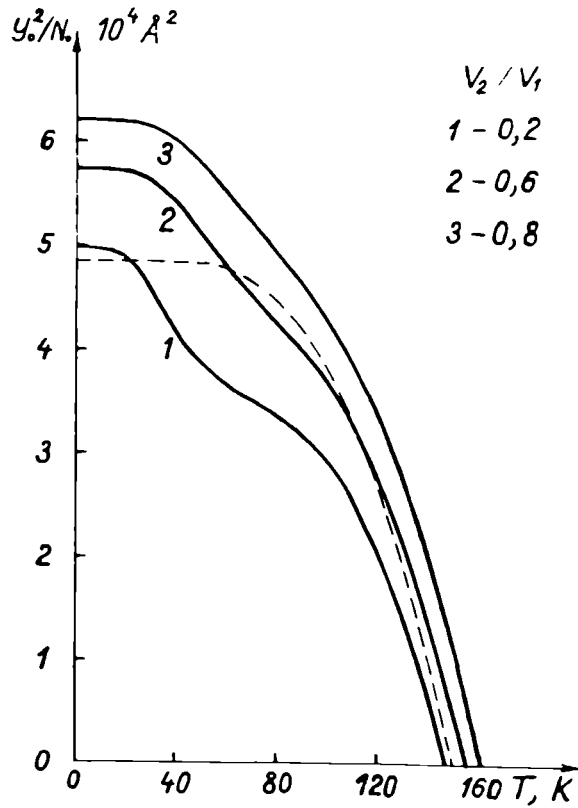


Рис.5.3. Зависимость квадрата низкосимметричного искажения решетки от температуры при $\Delta_1 = 0.05$ эВ; $V_1 = 1$ эВ·А⁻¹; $M\omega^2 = 60$ эВ·А⁻².
_____ $x = 0,1$; - - - - - беспримесный кристалл.

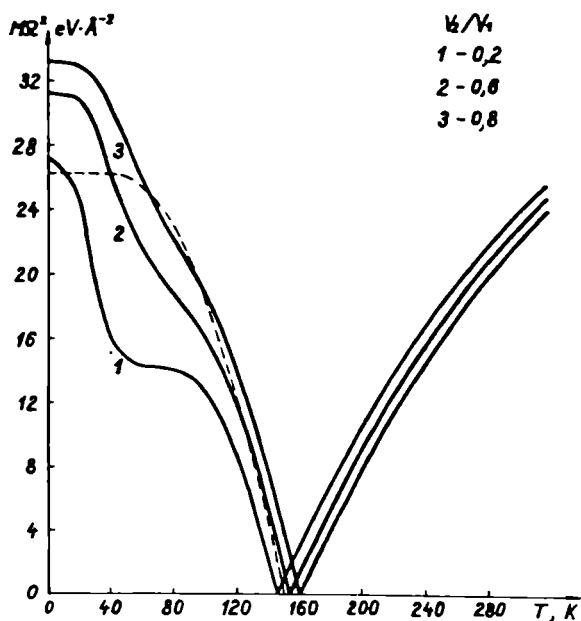


Рис.5.4. Зависимость квадрата частоты мягкой моды от температуры в сегнето и парафазах при $\Delta_1 = 0.05$ эВ; $\Delta_2 = 0.045$ эВ; $V_1 = 1$ эВ·Å⁻¹; $M\omega^2 = 60$ эВ·Å⁻². Обозначения кривых те же, что и на рис.5.3.

малых V_2 . Приведенные на рис. 5.3 и 5.4 кривые соответствуют $\hat{\tau} = 1.3$. Для $\hat{\tau}$ более близких к единице и малых V_2 помимо искажения формы температурной зависимости частоты мягкой моды в сегнетофазе появляется небольшое искажение и в парафазе. Начиная с T_c частота мягкой моды растет медленнее с температурой, потом рост становится более быстрым и, наконец, опять замедляется.

Отметим еще, что при $V_2 \neq 0$ как частота мягкой моды, так и низкосимметричное искажение решетки при $T = 0$ всегда больше соответствующих значений для беспримесного кристалла. Исходя из этого при не слишком больших концентрациях примеси¹⁾, в принципе, можно определить, смешиваются ли вибронно примесные состояния с зонными или нет.

Теперь исследуем влияние неравновесных носителей на точку Кюри, принимая во внимание, что они могут быть созданы как из валентной зоны, так и из примесной зоны.

Пусть $N_d \delta f_2$ электронов из донорной зоны забрасываются светом подходящей частоты в зону проводимости. Здесь

δf_2 обозначает изменение равновесной функции распределения f_2 . Очевидно, что $N_d \delta f_2 = N \delta f_3$, где δf_3 — изменение равновесной функции f_3 и поэтому $\delta f_3 = \chi \delta f_2$. Для определения точки Кюри теперь вместо (5.13) получается уравнение

1)

При больших концентрациях примеси кривые $y_0^2(T)$ и $M\Omega_{н.с.}^2(T)$ для чистого и примесного кристаллов могут раздвигаться при $T = 0$ из-за изменений параметров теории ω , M , V_1 , Δ_1 .

$$\frac{4 V_1^2}{M \omega^2 \Delta_1} \left\{ f_1 - f_3 + x \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 (f_2 - f_3) - \right. \\ \left. - x \left[1 + \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 (1+x) \right] \delta f_2 \right\} = 1. \quad (5.19)$$

Пусть $N \delta f_1$ электронов из валентной зоны забрасываются светом в зону проводимости. Тогда $\delta f_3 = \delta f_1$ и точка Кюри определяется уравнением

$$\frac{4 V_1^2}{M \omega^2 \Delta_1} \left\{ f_1 - f_3 + x \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 (f_2 - f_3) - \right. \\ \left. - \left[2 + x \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 \right] \delta f_1 \right\} = 1. \quad (5.20)$$

Уравнения (5.19) и (5.20) решались численно и результаты сравнивались с решением уравнения (5.13) при значениях параметров: $\Delta_1 = 0.05$ эВ; $V_1 = 1$ эВ·А⁻¹; $M \omega^2 = 76$ эВ·В⁻²; $x = 0.1$. Остальные параметры менялись в пределах $V_2 = 0,2 - 1,2 V_1$, $\Delta_2 = 0.010 - 0.045$ эВ. Расчеты показали, что в обоих случаях создания неравновесных носителей точка Кюри понижается. Для понижения точки Кюри на 0,5-1 К необходимо, чтобы было $\delta f_2 \sim 10^{-2}$, $\delta f_1 \sim 10^{-3}$, что, по-видимому, доступно эксперименту.

Естественно, что изменение чисел заполнения активных электронных зон под действием света, вызывает соответствующее изменение спонтанного искажения решетки^{I)} (спонтанной

I) Соответственно через внутренний электрооптический эффект приводит также к изменениям спонтанного двулучепреломления кристалла. Правда, в рассмотренной модели с невырожденными зонами двулучепреломление у кристалла отсутствует.

поляризации) в облученной области кристалла, так как y_0^2/N_0 , согласно (5,II), также зависит от разности отмеченных чисел заполнения.

Таким образом в примесных узкощельных сегнетоэлектриках-полупроводниках с двухканальным механизмом фазового перехода вибронное взаимодействие, смешивающее примесные состояния с зонными, приводит к возрастанию точки Кюри по сравнению со случаем, когда это взаимодействие отсутствует. О наличии вибронного взаимодействия, смешивающего примесные состояния с зонными, можно судить по раздвижению кривых температурной зависимости квадрата низкосимметричного искажения решетки и квадрата частоты мягкой моды для примесного и беспримесного кристаллов при равной нулю температуре и не слишком большой концентрации примеси. В зависимости от соотношения констант вибронного взаимодействия в обоих каналах может наблюдаться как понижение, так и повышение точки Кюри с концентрацией примеси. Генерация неравновесных носителей заряда в данной системе как из валентной, так и из примесной зоны приводит к понижению точки Кюри. Правда, абсолютные значения эффекта в данной узкощельной модели в сделанных приближениях невелики. I)

5.2. Индуцированные светом изменения двулучепреломления в широкощельном вибронном сегнетоэлектрике

Как мы видели в предыдущем параграфе облучение вибронного сегнетоэлектрика приводит к фотоиндуцированному сдвигу точки Кюри и фотоиндуцированным изменениям спонтанной поля -

I) В сравнении с изменениями, индуцированными примесями.

ризации в облученной области кристалла. В узкощельной системе, однако, эти изменения малы. Гораздо большего эффекта следует ожидать в системах с большой запрещенной зоной. Действительно, как показано в [13] (см. параграф 2.8), наблюдаемый в $BaTiO_3$ сдвиг точки Кюри, получается при разумной концентрации генерированных светом неравновесных носителей. При этом нет прямой необходимости в фотовозбуждении носителей из валентной зоны кристалла. Эффект могут обусловить также носители, возбужденные с примесных уровней. Однако созданные светом неравновесные носители не только сдвигают точку Кюри, но и изменяют также спонтанную поляризацию кристалла, что в свою очередь через внутренний электрооптический эффект приводит к изменениям двулучепреломления. Рассмотрим этот вопрос на примере $BaTiO_3$ [114].¹⁾

Фотоиндуцированные изменения спонтанного двулучепреломления (фоторефракцию) в тетрагональной фазе $BaTiO_3$ можно записать в виде [33]

$$\delta \Delta n = n^3 (M_{11} - M_{12}) P_s p_s, \quad (5.21)$$

где p_s - фотоиндуцированное изменение спонтанной поляризации P_s , n - показатель преломления, $M_{11} - M_{12}$ - разница соответствующих квадратичных электрооптических коэффициентов. Согласно результатам параграфов 2.7 и 2.8 спонтанная поляризация широкощельного вибронного сегнетоэлектрика в присутствии дополнительных носителей концентрации x может быть записана как

1) С позиций термодинамики проблема рассмотрена в [115].

$$P_s' = \frac{\bar{\epsilon}}{v \bar{V} \gamma} \left\{ -\beta + \left[\frac{\beta^2}{4} - A \gamma \kappa_B (T - T_0') \right]^{1/2} \right\}^{1/2}, \quad (5.22)$$

$$T_0' = T_0 - \frac{2 \bar{V}^2 x}{A \kappa_B \Delta} = T_0 - t_0, \quad (5.23)$$

где величины со штрихом относятся к случаю $x \neq 0$, $\bar{\epsilon}$ - эффективный ионный заряд, v - объем элементарной ячейки, $\bar{V} = V \sqrt{\frac{N}{N_0}}$ (V - константа активного межзонного вибронного взаимодействия), N - число валентных электронов, N_0 - число элементарных ячеек, Δ - эффективная щель между валентной зоной и зоной проводимости; константа A характеризует ангармоническое взаимодействие акустических колебаний с ведущим оптическим колебанием, а β и γ характеризуют четверной и шестерной собственные ангармонизмы последнего (см. § 2.7). Предполагая, что мы находимся не слишком близко к точке перехода первого рода T_0 в парафазу ($T < T_0$), так что

$|T - T_0| \gg t_0$, можно внутренний корень в (5.22) разложить в ряд, в связи с чем для небольшого уменьшения спонтанной поляризации под действием неравновесных носителей следует

$$\frac{P_s}{P_s'} = \frac{\bar{\epsilon}^4 \bar{V}^2}{2 v^4 \gamma \Delta} \cdot \frac{1}{P_s^2} \cdot \frac{x}{P_s^2 + \beta \bar{\epsilon}^2 / \gamma v^2}. \quad (5.24)$$

Подставляя сюда характерные для $BaTiO_3$ значения параметров (см. таблицу в параграфе 2.7) $\Delta = 3$ эВ, $\bar{V}^2 = 2,9$ эВ·Å⁻², $v = 64$ Å³, $\beta = -0,02$ эВ·Å⁻⁴, $\gamma = 0,4$ эВ·Å⁻⁶, при $P_s \approx 2 \cdot 10^{-5}$ Кл·см⁻² получаем оценку $P_s/P_s' \approx 175 x \cdot \Delta M$ в (4.21) обычно порядка $0,1$ м⁴ Кл⁻² [33], так что наблюдаемые $\delta \Delta n$

(порядка $10x$) $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ [116] получаются при $x = 10^{-5}$. Относительное уменьшение спонтанной поляризации при этом достигает нескольких процентов. Рассмотренный механизм связан с возникновением переходных токов экранирования (4.57). Если в кристалле наблюдается также аномальный фотовольтаический эффект, определяемое им внутреннее электрическое поле приведет к соответствующему дополнительному электрооптическому вкладу в фоторефракцию.

Оцененное стационарное значение изменений двулучепреломления δn относится к однородно освещенной области кристаллов. При освещении кристалла лазерным светом, имеющим обычно гауссовое распределение интенсивности в луче, возникает, вообще говоря, определенное пространственное распределение изменений двулучепреломления (см., например, [117, 118]). Этот вопрос мы рассмотрим в следующем параграфе на примере ниобата лития, легированного железом.

5.3. Пространственное распределение фоторефракции при лазерном облучении

На возможности получения индуцированного светом пространственного распределения изменений двулучепреломления основывается запись фазовых голограмм в кристаллах, имеющая важное прикладное значение [1]. В некоторых сегнетоэлектриках, например, в $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ [1] такая запись осуществляется без приложения к кристаллу внешнего постоянного электрического поля. Механизм явления в основных чертах следующий. Под влиянием света пространственно модулированной интенсивности в кристалле вследствие аномального фотовольтаического эффекта происходит ориентированный перенос носителей

в менее освещенные области, где они захватываются на ловушках. Порождаемое образовавшимся распределением заряда внутреннее электрическое поле препятствует дальнейшему протеканию АФЭ и через линейный электрооптический эффект изменяет двулучепреломление кристалла.

Процесс образования внутреннего электрического поля описывается системой дифференциальных уравнений [119]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \operatorname{div} \vec{j}, \quad (5.25)$$

$$\operatorname{div} \vec{E} = \rho / \epsilon_0 \epsilon$$

В (5.25) ρ - плотность заряда, \vec{j} - плотность тока, индуцированного светом, \vec{E} - интенсивность внутреннего электрического поля, ϵ_0 , ϵ - диэлектрические проницаемости соответственно вакуума и кристалла.

Ниже мы исследуем пространственное распределение внутреннего электрического поля (фоторефракции) в $LiNbO_3:Fe$ [120], порождаемое лазерным лучом с гауссовым распределением интенсивности¹⁾. Изучение этого вопроса имеет важное значение для понимания процесса голографической записи. Например, установлено, что синусоидально модулированной интенсивности света не всегда отвечают синусоидально модулированные изменения двулучепреломления [121].

Согласно выдвинутой в [2] гипотезе, которая впоследствии подтвердилась, в $LiNbO_3:Fe$ [1] перенос заряда под действием света обуславливается аномальным фотовольтаическим эффектом, в связи с чем фигурирующую в (5.25) плотность тока можно записать в виде

1) Аналогичная задача в параэлектрической фазе кристаллов KTN во внешнем электрическом поле рассмотрена в [119].

$$\vec{j} = \vec{p} K \alpha I - (\sigma_0 + \beta I) \vec{E}, \quad (5.26)$$

где K - функция Фридкина-Гласса, α - коэффициент поглощения, I - интенсивность света, \vec{p} - единичный вектор в направлении спонтанной поляризации, σ_0 - темновая проводимость, βI - фотопроводимость. Видно, что ток течет в направлении спонтанной поляризации кристалла, пока не компенсируется током фотопроводимости во внутреннем электрическом поле. Подставляя (5.26) в (5.25) и вводя скалярный потенциал $\vec{E} = -\text{grad}u$, вместо (5.25) получаем систему

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= K \alpha \frac{\partial I}{\partial x} - (\sigma_0 + \beta I) \rho / \epsilon_0 \epsilon + \beta \nabla I \nabla u, \\ \Delta u &= -\rho / \epsilon_0 \epsilon. \end{aligned} \quad (5.27)$$

В случае гауссового распределения интенсивность I дается выражением

$$I = (2 P_0 / \pi \lambda_0^2) \exp[-2(x^2 + y^2) / \lambda_0^2]. \quad (5.28)$$

В (5.28) P_0 - мощность лазера, λ_0 - радиус луча.

Координатная система расположена так, что ее начало совпадает с центром освещенной области, а ось x параллельна оси c кристалла.

Начальные и граничные условия в случае гауссового распределения интенсивности имеют вид

$$\begin{aligned} \rho(x, y) \Big|_{t=0} &= 0, & u(x, y) \Big|_{t=0} &= 0, \\ \rho \Big|_{r \rightarrow \infty} &= 0, & u \Big|_{r \rightarrow \infty} &= 0, \end{aligned} \quad (5.29)$$

где r - расстояние от начала координат до точки (x, y) .

Система уравнений (5.27) с условиями (5.29), принимая во внимание (5.28), решалась численно на ЭВМ методом сеток. Реше-

ние было найдено в квадратной области со стороной 1 мм ($\lambda_0 = 0.14$ мм), на границах которой ставились условия равенства нулю ρ и u . Для ϵ взято значение $\epsilon_{33} = 28.6$ [16]. Значения остальных параметров взяты из работы [2], где они определены для $LiNbO_3$, содержащего 0,2% Fe_2O_3 , на длине волны 5145 Å $K = 3.0 \cdot 10^{-9}$ А·см/Вт, $\alpha = 38$ см⁻¹, $\delta_0 = 1,5 \cdot 10^{-14}$ (Ом·см)⁻¹, $\beta I = 1,4 \cdot 10^{-12}$ (Ом·см)⁻¹ (I должно быть в Вт/см²).

Максимальное значение изменений двулучепреломления Δn пропорционально максимальному значению x компоненты внутреннего электрического поля E_x . Кинетика нарастания $E_{x \max}$ зависит от интенсивности падающего света (рис.5.5) в согласии с опытом [117,118]. Распределения плотности заряда ρ и x компоненты поля E_x симметричны относительно плоскости, проходящей через ось x перпендикулярно плоскости xOy , что соответственно учтено при изображении $\rho(x,y)$ и $E_x(x,y)$ на рис. 5.6 и 5.7. Распределение y компоненты поля $E_y(x,y)$ (см.рис.5.8) показано во всей рассматриваемой области. Глубина "долин" и высота "гор" одинаковы по абсолютной величине, Интересно, что $E_y(x,y) = 0$ по осям x и y . Это обстоятельство облегчает расчет двулучепреломления вдоль указанных осей

$$\Delta n = 1,25 \cdot 10^{-10} E_x, \quad (5.30)$$

где E_x должно быть в В/м. Распределение компоненты поля E_x по оси y (см.рис.5.7) отвечает наблюдаемому на опыте [117]. В точках, где $E_y \neq 0$, формула (5.30) не пригодна и при расчете изменений двулучепреломления нужно принимать во внимание также y компоненту внутреннего поля. Таким образом

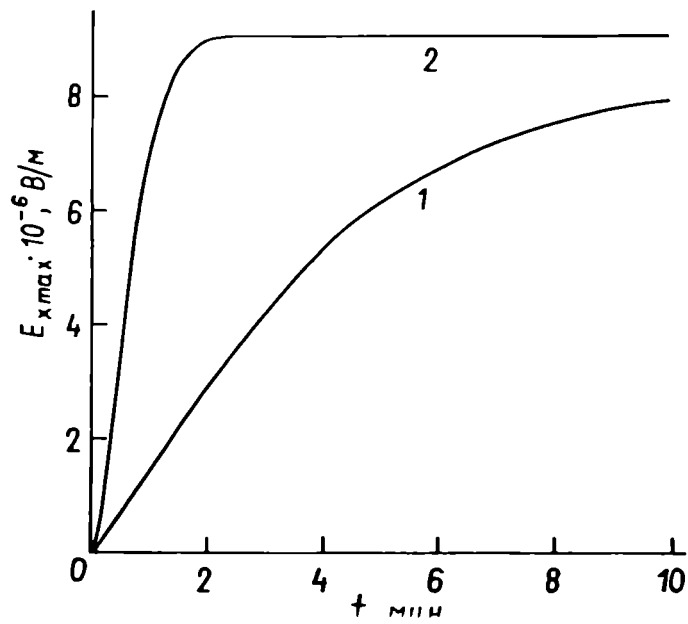


Рис.5.5. Зависимость максимального значения x компоненты внутреннего электрического поля $E_{x\max}$ от времени. Ось x \parallel оси c .
1 - $I = 25$ мВт/см², 2 - $I = 100$ мВт/см².

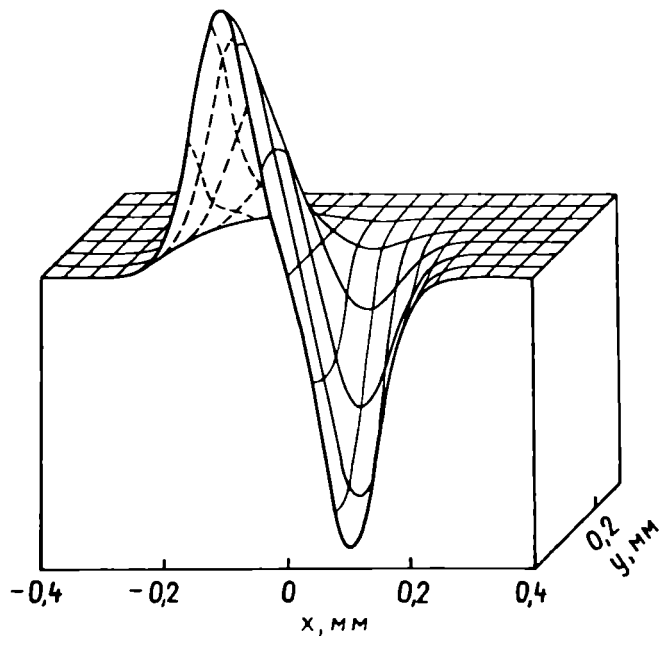


Рис.5.6. Пространственное распределение плотности заряда ρ , $I = 25 \text{ мВт/см}^2$, $t = 4 \text{ мин.}$, $\rho_{\text{max}} = 55,5 \text{ Кл/м}^3$.

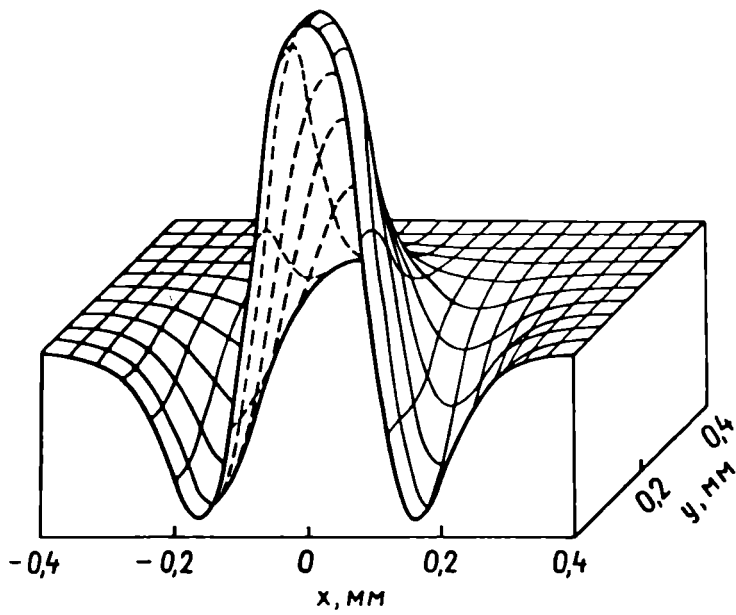


Рис.5.7. Пространственное распределение x компоненты внутреннего электрического поля E_x .
 $I = 25 \text{ мВт/см}^2$, $t = 4 \text{ мин.}$, $E_{x \text{ max}} = 5,25 \cdot 10^6 \text{ В/м.}$

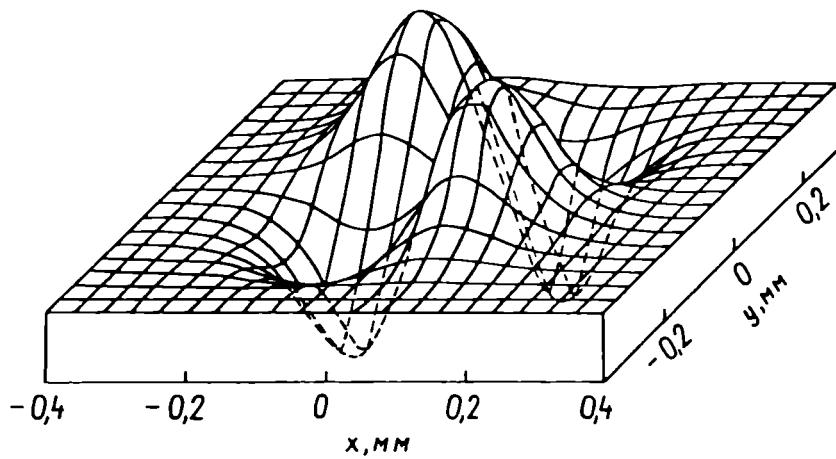


Рис.5.8. Пространственное распределение y компоненты внутреннего электрического поля E_y .
 $I = 25 \text{ мВт/см}^2$, $t = 4 \text{ мин.}$, $E_{y \max} = 2.54 \cdot 10^6 \text{ В/м.}$

фоторефракцию в случае гауссового распределения интенсивности падающего света нельзя рассматривать как одномерную проблему.

Из рис.5.9 видно, что распределение E_x по оси x расширяется с увеличением времени экспозиции (растет расстояние между координатами точек, в которых E_x пересекает ось x). Это согласуется с опытом [118]. Форма распределения E_x по оси x также неплохо согласуется с опытом [117,118], хотя минимумы E_x заходят несколько глубже, чем экспериментально. Это, видимо, объясняется наложением нулевых граничных условий для ρ и u не на бесконечности, а в конечном расстоянии от центра освещенной области.

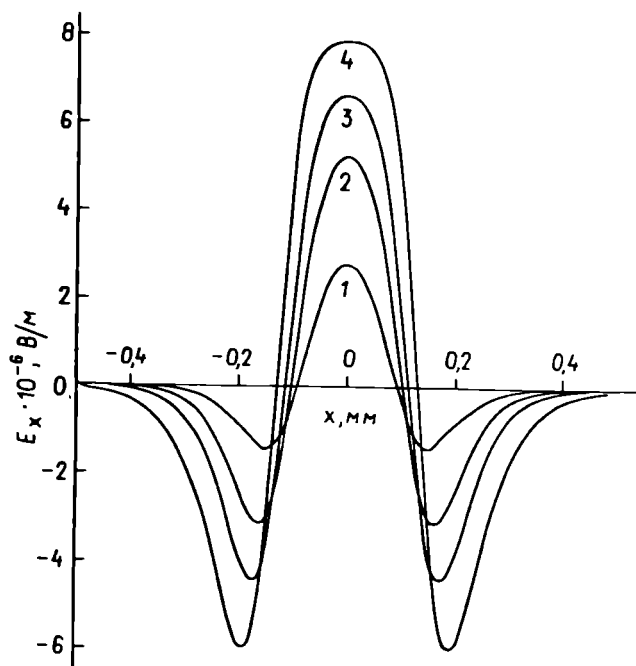


Рис.5.9. Распределение x компоненты внутреннего электрического поля E_x по оси x . $I = 25$ мВт/см², 1-2, 2-4, 3-6, 4-10 мин.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе показана эффективность вибронной теории в объяснении с микроскопических позиций оптических свойств сегнетоэлектриков с переходом типа смещения.

Основные результаты и выводы работы заключаются в следующем.

1. Проведен аналитический расчет основных оптических свойств (спонтанного двулучепреломления, дихроизма края фундаментального поглощения, квадратичной оптической восприимчивости удвоения частоты) широкоцельных 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 удвоения частоты 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 аномального фотовольтаического эффекта в тетрагональной фазе $BaTiO_3$.

3. Теоретически изучено влияние освещения на точку Кю-

ри 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.

Предложенные в данной работе оригинальные механизмы 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.

Использование плодотворной идеи о вибронной перенорми-

ровке электронных зон кристалла позволяет при обычном расчете оптических свойств автоматически выявить их специфику для сегнетоэлектриков. Уже при простейших модельных аппроксимациях относительно закона дисперсии активных электронных зон и вероятностей переходов получаются результаты, неплохо согласующиеся с экспериментом.

Таким образом, построение последовательной микроскопической теории оптических свойств сегнетоэлектриков следует считать только начатой и еще многое в этом направлении предстоит сделать в будущем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики. - М.:Наука, 1979.- 264 с.
2. Glass A.M., Von der Linde, D., Negran T.J. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO_3 . - Appl. Phys. Lett., 1974, vol. 25, No. 4, pp. 233-235.
3. Белиничер В.И., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Стурман Б.И. Фотоиндуцированные токи в сегнетоэлектриках. - Автометрия, 1976, № 4, с. 23-28.
4. Белиничер В.И., Малиновский В.К., Стурман Б.И. Фотогальванический эффект в кристаллах с полярной осью. - ЖЭТФ, 1977, т. 73, в. 2, с. 692-699.
5. Белиничер В.И., Стурман Б.И. Фононный механизм фотогальванического эффекта в пьезоэлектриках. - ФТТ, 1978, т. 20, в. 3, с. 821-829.
6. Neyszenau H. Electron transport in the bulk photovoltaic effect. - Phys. Rev. B, 1978, vol. 18, No. 4, pp. 1586-1592.
7. Chanussot G., Glass A.M. A bulk photovoltaic effect due to electron-phonon coupling in polar crystals. - Phys. Lett. A., 1976, vol. 59, No. 5, pp. 405-407.
8. Белиничер В.И., Стурман Б.И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии. - УФН, 1980, т. 130, в. 3, с. 415 - 458.
9. Kristoffel N., Kohn P. Electron-phonon interaction, microscopic mechanism and properties of ferroelectric phase transitions. - Ferroelectrics, 1973, vol. 6, pp. 3-12.

10. Кристофель Н.Н. Электрон-фононное взаимодействие и сегнетоэлектричество. - Тарту, 1977. - 46 с. (Препринт/Институт физики АН ЭССР Г-3).
11. Bersuker I.B., Vekhter B.G. The vibronic theory of ferroelectricity. - *Ferroelectrics*, 1978, vol.19, pp.137-150.
12. Консин П., Кристофель Н. Некоторые дальнейшие черты сегнетоэлектрических фазовых переходов в вибронной модели. - *Изв.АН ЭССР, физ.мат.*, 1971, т.20, № 1, с.37-47.
13. Консин П.И., Кристофель Н.Н. О зависимости точки Кюри широкощельного сегнетоэлектрика от неравновесной концентрации носителей. - *Кристаллография*, 1972, т.17, в. 4, с.712-715.
14. Консин П., Кристофель Н. Температурная зависимость запрещенной зоны в широкощельных сегнетоэлектриках. - *Изв. АН ЭССР, физ.мат.*, 1973, т.22, № 2, с.173-178.
15. Зенченко В.П. Особенности междузонного поглощения света в вибронных сегнетоэлектриках. - *ФТТ*, 1977, т.19, в.11, с.3345-3348.
16. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - Л.:Наука, 1971.
17. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. - М.:Атомиздат, 1971. - 328 с.
18. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. - М.:Наука, 1976. - 408 с.

19. Цернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика. - М.:Мир, 1976. - 261 с.
20. Kinase W., Kobayashi J., Yamada Y. Optial anisotropy of tetragonal barium titanate.- Phys.Rev., 1959, vol.116, No.2, pp.348-350.
21. Kinase W., Ichibashi Y., Hyakubu S. Birefringence of the BaTiO₃ and WO₃ crystals.- J.Phys.Soc.Japan, 1965, vol.20, No.8, pp.1438-1442.
22. Lawless W.N. Anisotropic oxygen polarizability in BaTiO₃. - Phys.Rev., 1965, vol.138, No.6A, pp.A1751-A1759.
23. Мейснер Л.Б., Сонин А.С. Оптическая анизотропия тетрагональных монокристаллов титанатов бария и свинца. - ФТТ, 1965, т.7, в.12, с.3657-3660.
24. Сонин А.С., Мейснер Л.Б. Спонтанный электрооптический эффект у монокристаллов титанатов бария и свинца в модели точечных диполей. - Изв.АН СССР, сер.физ., 1967, т.31, в.7, с.1122-1124.
25. Мейснер Л.Б. Электрооптический эффект в ионной модели монокристалла титаната бария. - ФТТ, 1968, т.10, в.3, с.938-940.
26. Мейснер Л.Б., Сонин А.С. Квадратичный электрооптический эффект в монокристаллах титаната стронция. - ФТТ, 1968, т.10, в.4, с.1252-1253.
27. Мейснер Л.Б., Рез И.С. К теории диэлектрических и оптических свойств сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. - Изв.АН СССР, сер.физ., 1969, т.33, № 2, с.222-226.

28. Кинсе В. Теоретическое описание электрооптического эффекта. - Изв.АН СССР, сер.физ., 1977, т.41, № 3, с.478-484.
29. Мейснер Л.Б., Рез И.С. К теории нелинейных оптических свойств кристаллов. - Изв.АН СССР, сер.физ., 1971, т.35, № 9, с.1802-1806.
30. Мейснер Л.Б. Нелинейные оптические свойства кристаллов $BaTiO_3$, $LiNbO_3$ и $LiIO_3$ в модели поляризуемых ионов. - ФТТ, 1972, т.14, в.8, с.2220-2224.
31. Мейснер Л.Б. К микроскопической теории квадратичной восприимчивости кристаллов на оптических частотах. - ЖЭТФ, 1975, т.69, в.6, с.2101-2109.
32. Стефанович С.Ю., Мейснер Л.Б. Нелинейная оптическая восприимчивость сегнетоэлектриков группы титаната бария. - Кристаллография, 1977, т.22, в.2, с.242-247.
33. DiDomenico M., Jr. , Wemple S.H. Oxygen-octahedra ferroelectrics. I. Theory of electrooptical and nonlinear optical effects. - J.Appl.Phys., 1969, vol.40, No.2, pp. 720-734.
34. Wemple S.H., DiDomenico M., Jr., Oxygen-octahedra ferroelectrics. II. Electro-optical and nonlinear optical device applications.- J.Appl.Phys., 1969, vol.40, No.2, pp.735-752.
35. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. - М.:Мир, 1981, с.551-555.

36. Zook J.D., Casselman T.N. Electro-optic effects in paraelectric perovskites.- *Phys.Rev.Lett.*, 1966, vol.17, No. 18, pp.960-962.
37. Uchida N. Two-oscillator description of optical properties of oxygen-octahedra ferroelectrics.- *J.Appl.Phys.*, 1973, vol.44, No.5. pp.2072-2080.
38. Фридкин В.М., Попов Б.М. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках. - *УФН*, 1978, т.126, в.4, с.657-671.
39. Koch W.T.H., Munser R., Ruppel W., Würfel P. Anomalous photovoltage in BaTiO_3 . - *Ferroelectrics*, 1976, vol.13, pp. 305-307.
40. Меднис П.М. О фототоке в полупроводниках без центра симметрии. - *Письма ЖЭТФ*, 1968, т.7, в.9, с.355-357.
41. Генкин В.Н., Меднис П.М. К теории нелинейных эффектов в кристаллах при учете частично заполненных зон. - *ЖЭТФ*, 1968, т.54, в.4, с.1137-1150.
42. Генкин В.Н., Меднис П.М. О нелинейной проводимости второго порядка для зонного электрона. - *ФТП*, 1968, т.10, в.1, с.32-38.
43. Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е. Фотогальванический эффект в полупроводниках со сложными зонами. - *ФТП*, 1969, т.13, в.5, с.992-994.
44. Kraut W., von Baltz R. Anomalous bulk photovoltaic effect in ferroelectrics. A quadratic response theory. - *Phys. Rev. B*, 1979, vol.19, No.3, pp.1548-1554.

45. Von Baltz R., Kraut W. Bulk photovoltaic effect in pure pyro - and piezoelectrics.- Phys.Lett., vol.79, No.4, pp.364-366. ¹⁹⁸⁰
46. Von Baltz R., Kraut W. Theory of the bulk photovoltaic effect in pure crystals.- Phys.Rev. B, 1981, vol.23, No.10, pp.5590-5596.
47. Bursian E.V., Girshberg Ya.G., Trunov N.N. Parametrs determining the bulk photovoltaic effect in crystals with various band structures.- J.Phys.Soc.Jpn., 1980, vol.49, suppl. B, pp.110-112.
48. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. - М.:Наука, 1972. - 584 с.
49. Kohn W., Luttinger J.M. Quantum theory of electrical transport phenomena.- Phys.Rev., 1957, vol.108, No.3, pp.590-611.
50. Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. - М.: Наука, 1975. - 527 с.
51. Kristoffel N., Konsin P. Displacive vibronic phase transitions in narrow-gap semiconductors.- Phys.Stat. Sol., 1968, vol.28, pp.731-739.
52. Konsin P. Ferroelectric phase-transitions in systems with broad electronic bands caused by interband electron-phonon interaction. - Phys.Stat.Sol. (b), 1976, vol.76, pp. 487-495.
53. Кристофель Н., Консин П. О матричном элементе межзонного электрон-фононного взаимодействия вибронной теории

сегнетоэлектриков. - Изв.АН ЭССР, физ.мат., 1976, т.25, № 1, с.23-28.

54. Консин П., Кристофель Н. Вибронные фазовые переходы кристаллов с учетом вырожденности участвующих зон и колебаний. - Изв.АН ЭССР, физ.мат., 1969, № 4, с.438-444.
55. Shukla G.G., Sinha K.P. Electron-phonon coupling in dielectrics.-*J.Phys.Chem.Solids*,1966, vol.27,pp.1837-1847.
56. Кристофель Н.Н., Консин П.И. Теория вибронных фазовых переходов в широкощельных сегнетоэлектриках. - ФТТ,1971, т.13, в.9, с.2513-2520.
57. Литвинов В.И., Валуев Е.А., Товстюк К.Д. Пороговая неустойчивость при структурном фазовом переходе в узкощелевых полупроводниках A_4B_6 в поле сильной электромагнитной волны. - ФТТ, 1980, т.22, в.2, с.370-373.
58. Литвинов В.И., Валуев К.А., Волков В.Л. Фазовая диаграмма узкощельного сегнетоэлектрика в поле сильной световой волны. - ФТТ, 1980, т.22, в.8, с.2514-2516.
59. Bokhan Yu., Buinov N.S., Michnevitch V.V. First-order phase transition stimulated by an external electro - magnetic field.- *Phys.Lett.*, 1981, vol.A81, No.1, pp. 59-60.
60. Ицкович М., Консин П., Кристофель Н. Влияние примесных носителей на сегнетоэлектрические свойства узкощельных полупроводников. - Изв.АН ЭССР, физ.мат., 1976, т.25, № 3, с.269-273.

61. Konsin P., Kristoffel N. Impurities and ferroelectric properties of semiconductors.- *Ferroelectrics*, 1977, vol. 18, pp. 121-126.
62. Кристофель Н.Н., Консин П.И. О влиянии примесей на точку Кюри широкощельного сегнетоэлектрика. - *ФТТ*, 1971, т.13, в.12, с.3513-3516.
63. Консин П.И. Концентрационные зависимости константы Кюри-Вейсса и точки Кюри-Вейсса сегнетоэлектрических растворов типа $(Ba, Sr)TiO_3$. - *ФТТ*, 1974, т.16, в.9, с. 2709-2712.
64. Аксенов В.Л., Бретер Х., Плакида Н.М. Динамика решетки сегнетоэлектриков с примесями. - *ФТТ*, 1978, т. 20, в.5, с.1469-1476.
65. Konsin P. Structural phase transitions of antiferroelectric and displacive modulated types caused by electron-phonon interaction.- *Phys.Stat.Sol. (b)*, 1978, vol.86, pp.57-66.
66. Маилян Г.Л., Петру З.К. Самосогласованный подход к теории сегнетоэлектриков полупроводников. - *ТМФ*, т.27, № 2, с.233-241.
67. Плакида Н.М., Маилян Г.Л. Флуктуационные эффекты в вибронной модели сегнетоэлектрика. - *ФТТ*, 1977, т.19, в.1, с.121-126.
68. Mailyan G.L., Plakida N.M. Fluctuations of order parameter and anharmonic interaction in the vibronic model of ferroelectrics. - *Phys.Stat.Sol. (b)*, vol.80, pp.- 543-547.

69. Гиршберг Я.Г., Тамарченко В.И. Неустойчивость и фазовый переход в системах с межзонным взаимодействием. - ФТТ, 1976, т.18, в.4, с.1066-1072.
70. Гиршберг Я.Г., Тамарченко В.И. Фазовый переход и параметр порядка в системах с межзонной связью. - ФТТ, 1976, т.18, в.11, с.3340-3347.
71. Meyerhofer D. Transition to the ferroelectric state in barium titanate.- Phys.Rev., 1958, vol.112, No.2, pp. 413-423.
72. Johnston A.R. Dispersion of electro-optic effect in $BaTiO_3$.- J.Appl.Phys., 1971, vol.42, No.9, pp.3501-3507.
73. Сонин А.С., Ломова Л.Г. Спонтанный электрооптический эффект в монокристаллах титаната бария. - Изв.АН СССР, сер.физ., 1967, т.31, № 7, с.1145-1147.
74. Shirane G., Pepinsky R., Frazer B.C. X - ray and neutron diffraction study of ferroelectric $PbTiO_3$.- Acta Cryst., 1959, vol.9, part 2, pp.95-204.
75. Singh S., Remeika J.P., Potapowicz J.R. Nonlinear optical properties of ferroelectric lead titanate.- Appl. Phys.Lett., 1972, vol.20, No.3, pp.135-137.
76. Фрицберг В.Я., Звиргэд Ю.А., Шебанов Л.А. Спонтанный электрооптический эффект в твердых растворах со структурой перовскита. - Изв.АН СССР, сер.физ., 1975, т.39, № 6, с.1296-1301.
77. 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.

78. 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.
79. Кристофелъ Н.Н., Гулбис А.В. Спонтанное двулучепреломление в широкощельном вибронном сегнетоэлектрике. - *ФТТ*, 1977, т.19, в.10, с.3071-3074.
80. Давидов А.С. Теория твердого тела. - М.:Наука, 1976. - 639 с.
81. Michel-Calendini F., Mesnard M.G. Structure de bande du titanate de baryum dans sa phase cubique.- *Phys.Stat. Sol. (b)*, 1981, vol.44, pp.K117-K122.
82. Michel-Calendini F.M., Castet L. Band structure, optical and transport properties of KTaO_3 , KNbO_3 and BaTiO_3 in the paraelectric phase.- *Ferroelectrics*, 1976, vol. 13, pp.367-370.
83. Michel-Calendini F.M., Mesnard G. Band structure and optical properties of tetragonal BaTiO_3 .- *J.Phys.C.*, 1973, vol.6, No.10, pp.1709-1722.
84. Pertosa S., Michel-Calendini F.M. X-ray photoelectron spectra theoretical band structures, and densities of states for BaTiO_3 and KNbO_3 .- *Phys.Rev. B*, 1978, vol.17, No.4, pp.2011-2020.
85. Якубовский М.А., Рабкин Л.М., Коневская Д.С., Фесенко Е.Г. Оптические свойства монокристаллического PbTiO_3 в области края собственного поглощения. - *Кристаллогра-*

фия, 1974, т.19, в.4, с.873-875.

86. Bergman J.G., Crone G.R., Turner E.M. The tetragonal deformation of TiO_6 octahedron in ferroelectric $PbTiO_3$. - J.Sol.State Chem., 1977, vol.21, pp.127-133.
87. Wemple S.H. Polarization fluctuations and the optical-absorption edge in $BaTiO_3$. - Phys.Rev., B., 1970, vol.2, No.7, pp.2679-2689.
88. Шен Р. Некоторые фундаментальные аспекты нелинейной оптики. - В кн.: Нелинейная спектроскопия/Под ред. Н. Бломбергена. - М.:Мир, 1979, с.213-249.
89. Бломберген Н. Нелинейная оптика. - М.:Мир, 1966. - 424 с.
90. 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, № 1, с.50-54.
91. Дорожкин Л.М., Кизель В.А., Шигорин В.Д., Шипуль Г.П. Дисперсия квадратичной оптической восприимчивости кристаллов ниобата лития и ниобата бария натрия. - Письма в ЖЭТФ, 1976, т.24, в.6, с.363-366.
92. Ангерт Н.В., Дорожкин Л.М., Кизель В.А., Шигорин В.Д., Шипуль Г.П. Дисперсия квадратичной оптической восприимчивости и кристаллическая структура танталата лития. - Квантовая электроника, 1978, т.5, в.3, с.655-656.
93. Гулбис А.В. Общая формула для фотовольтаического тока. - Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.н., 1979, № 4, с. 20-22.

94. 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.
95. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. - М.:Наука, 1971.
96. Белиничер В.И. О бездиссипативном фотогальваническом эффекте в гиротропных кристаллах. - ФТТ, 1981, т.23, в. 4, с.1229-1231.
97. Кристофель Н., Гулбис А. Возможность собственного аномального фотовольтаического эффекта в вибронном сегнетоэлектрике. - Изв.АН ЭССР, физ.мат., 1979, т.28, № 3, с.268-271.
98. Kristoffel N.N., Gulbis A.V. The bulk photovoltaic effect in a vibronic ferroelectric.- 4th European Meeting on Ferroelectricity. Portoroz, Yugoslavia, Sept. 1979, Abstracts, p.18.
99. Kristoffel N.N., Gulbis A.V. The bulk photovoltaic effect in a vibronic ferroelectric.- Ferroelectrics, vol. 29, pp.5-6.
100. 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.
101. Кристофель Н.Н., Гулбис А.В. Межзонное оптическое поглощение и спонтанное двулучепреломление широкощель -

- ного вибронного сегнетоэлектрика. - IX Всесоюзное совещание по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, сентябрь 1979, тез.докл., часть II, с.172.
- I02. Bell M.I. Electrooptic coefficients of cubic semiconductors.- XI Intern.Conf.Phys.Semicond., Warszawa, 1972, Proceedings, vol.2, pp.845-850.
- I03. Гулбис А.В., Кристофель Н.Н. Переходный фотовольтаический ток в начальной стадии облучения вибронного сегнетоэлектрика. - Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.н., 1982, № I, с.122-124.
- I04. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория - 2-е изд., перераб. и доп. - М.:Физ. Мат.Гиз., 1963. - 702 с.
- I05. Blount E.I. Formalism of band theory.- in Solid state physics, ed, by F.Seitz and D.Turnbull, vol.13.:New York and London, Academic press, 1962.
- I06. Соколов Ф.Ф., Энтин М.В. Фотогальванический эффект в области прозрачности. - Новосибирск, 1978. - 8с. (Препринт/Институт полупроводников Сибирского отд. АН СССР: 33-78).
- I07. Pershan P.S., Van der Ziel J.P., Malmström C.D. Theoretical discussion of the inverse faraday effect, Raman scattering, and related phenomena.- Phys.Rev., 1966, vol.143, No.2, pp.574-583.
- I08. Benyon A., Grassie A.D.C. Enhancement of superconductivity and softening of phonons in superconducting semiconductors.- J.Vac.Sci.Technol., 1973, vol.10, No.5, pp.678-680.

- I09. Kawamura H., Katayama S., Takano S., Hotta S. Dielectric constant and soft mode of $Pb_{1-x}SnTe$.- Solid State Commun., 1974, vol.14, pp.259-261.
- II0. Iizumi M., Hamaguchi Y., Komatsubara K.F., Kato Y. Phase transition in SnTe with low carrier concentration.- J.Phys.Soc.Jap., 1975, vol.38, No.2, pp.443-449.
- III. Консин П.И. О возможности сегнетоэлектрического фазового перехода, обусловленного примесными носителями.-Изв. АН ЭССР, физ.мат., 1977, т.26, № 4, с.411-415.
- II2. 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.
- II3. Chanussot G. Physical models for the photoferroelectric phenomena.- Ferroelectrics, 1978, vol.20, pp. 37-50.
- II4. Гулбис А.В., Кристофель Н.Н. Оценка величины индуцированного светом изменения показателя преломления вибронного сегнетоэлектрика. - Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.н., 1979, № 2, с.119-121.
- II5. Fridikin V.M., Guinzberg A.V., Kochev K.D., Verkhovskaya K.A., Volk T.R. To the thermodynamics of the effect of optical damage in ferroelectric crystals.- Ferroelectrics, 1976, vol.13, pp.301-303.
- II6. Townsend R.L., La Masshia J.T. Optically induced refractive index change in $BaTiO_3$.- J.Appl.Phys., 1970, vol.41, No.13, pp.5188-5192.

117. Chen F.S. Optically induced change of refractive indices in LiNbO_3 и LiTaO_3 . - J.Appl.Phys., 1969, vol.40, No.8, pp. 3389-3396.
118. Аугустов П.А., Готлиб В.И. Влияние электрического поля на фотопреломление в ниобате лития. - Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.н., 1976, № 3, с.114-117.
119. King S.R., Hartwick T.S., Chase A.B. Optical damage in KTN. - Appl.Phys.Lett., 1972, vol.21, No.7, pp.312-314.
120. Гулбис А.В. Расчет фотопреломления в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$. Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.н., 1978, № 3, с.38 - 43.
121. Щварц К.К., Озолс А.О., Аугустов П.А. Дифракционная эффективность тонких голограмм при наличии многократных внутренних отражений. - Опт. и спектр., 1978, т. 44, в.6, с.1171-1179.