УДК 538.535.327

ФЛУКТУАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ОБЪЕМНОГО ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Б. И. Стурман

Предполагается, что в макроскопически однородной среде имеются пространственные флуктуации различных физических параметров — потенциала, концентрации дефектов, подвижности. Получены явные выражения для постоянного фототока через функции корреляции флуктуаций. Проанализированы условия возникновения и величина фотогальванического эффекта. Обсуждается роль флуктуационных механизмов при интерпретации эксперимента.

1. Фотогальванический эффект (ФГЭ) в кристаллах без центра симметрии был предметом широких экспериментальных и теоретических исследований на протяжении последних 15 лет [1-3]. Он заключается в генерации постоянного тока в однородной среде под действием однородного освещения. Определением ФГЭ служит феноменологическое соотношение для плотности тока [1]

$$j_i = \beta_{inl} e_n e_l^* J, \tag{1}$$

где e — вектор поляризации света, J — его интенсивность. Тензор β_{inl} называется фотогальваническим; число его независимых компонент определяется классом симметрии материала.

В пространственно-однородной среде традиционные механизмы фотоэлектрических явлений, основанные на представлениях о дрейфе и диффузии электронов и дырок [4, 5], не могут приводить к ФГЭ. Возникновение постоянного тока в этом случае связывалось с асимметрией микропроцессов (фотовозбуждения, рекомбинации, рассеяния), а описание ФГЭ осуществлялось с помощью кинетических уравнений. Такая микроскопическая теория в целом адекватна феноменологическому соотношению (1), она способна объяснить величины и поляризационные свойства фототоков и напряжений [1]. Реальные материалы могут содержать макроскопические, хотя и мелкомасштабные неоднородности, т. е. могут быть пространственно-однородными только в среднем. В этом случае, вообще говоря, нельзя исключить механизмов ФГЭ, связанных с дрейфом и диффузией электронов и дырок. Эти процессы задаются стандартными соотношениями для токов,

$$\mathbf{j}_n = e(\mu_n n E + D_n \nabla n), \quad \mathbf{j}_p = e(\mu_p p E - D_p \nabla p), \tag{2}$$

n, p — концентрации электронов и дырок, $\mu_{n,p}$ — их подвижности, $D_{n,p} = \mu_{n,p} T/e$ — коэффициенты диффузии. Фотогальванический ток $\mathbf{j}$ надо рассматривать как среднее по пространству значение суммы

$$\mathbf{j} = \bar{\mathbf{j}}_n + \bar{\mathbf{j}}_p \tag{3}$$

при равном нулю среднем поле $\bar{\mathbf{E}} = 0$. Размер области усреднения должен превышать характерный масштаб пространственной неоднородности.

Существенно, что в (2), (3) поляризация света может входить только через коэффициент поглощения α. Иными словами, направление $\mathbf{j}$ не может зависеть от $\mathbf{e}$. Поэтому для ФГЭ, обусловленного мелкомасштабными неоднородностями, общее феноменологическое выражение (1) вырождается в формулу

$$\mathbf{j} = \beta J \mathbf{c}, \tag{4}$$

где $\mathbf{c}$ — единичный полярный вектор, характеризующий свойства среды. В пироэлектриках полярное направление задается спонтанной поляризацией, $\mathbf{c}=\mathbf{P}_s/P_s$; в непироэлектрических материалах, где тензор $\beta_{inl} \neq 0$, коэффициент $\beta = 0$.

Дрейфо-диффузионные механизмы объемного ФГЭ фактически рассматривались и ранее. В работе [6] на примере периодической одномерной цепочки, состоящей из полупроводниковых пироэлектрических слоев, разделенных непироэлектрическими прокладками с отличной шириной запрещенной зоны E_g, была показана возможность суммирования фотонапряжений от отдельных элементов. Эта модель позволила качественно объяснить возникновение в слоистых кристаллах ZnS фотонапряжений $U_{\mathrm{Ph}} \gg E_g$ [7]. В [8] исследовалась гипотетическая модель сегнетоэлектрика в виде цепочки n—p—n переходов. Было показано, что благодаря нелинейности диэлектрической проницаемости возможны неполная компенсация напряжения на n—p и p—n элементах структуры и сквозной ток.

В настоящей работе предлагается более общий и во многом более простой подход к описанию ФГЭ, связанного с микронеоднородностями. Предполагается, что в среде имеются небольшие пространственные флуктуации различных физических параметров — электростатического потенциала, подвижности, концентрации примесей. С помощью итераций найдены явные выражения для $\mathbf{j}$ через функции корреляций флуктуаций. Эти выражения явно показывают условия возникновения эффекта, его величину и зависимость от соотношений параметров. Даны примеры образования необходимых корреляций. Обсуждаются проявления рассмотренных механизмов в эксперименте. Основной упор делается на диэлектрики.

2. Как хорошо известно [5], необходимым условием существования ФГЭ, обусловленного неоднородностями, является наличие двух типов носителей — электронов и дырок. В стационарных условиях концентрации n и p подчиняются балансным уравнениям

$$\frac{1}{e}\operatorname{div}\mathbf{j}_n = -\frac{1}{e}\operatorname{div}\mathbf{j}_p = g - R, \tag{5}$$

в которых g — скорость фотогенерации, R — темп рекомбинации. Для определенности мы будем говорить о собственном поглощении и считать $g = \alpha J/\hbar\omega$ пространственно-постоянной величиной. Рекомбинацию применительно к диэлектрикам естественно связать с примесными центрами. Мы ограничимся одним типом центров с концентрацией N. Тогда стандартное выражение для скорости рекомбинации имеет вид [9, 10]

$$R = N\frac{\alpha_n\alpha_p(np - n_0p_0)}{[\alpha_n(n+n_1) + \alpha_p(p+p_1)]}, \tag{6}$$

где n_0, p_0 — термодинамически равновесные концентрации; $\alpha_{n,p}$ — коэффициенты захвата; n_1, p_1 — характеристики центра, описывающие тепловое возбуждение. Последние выражаются через n_0, p_0 и равновесную степень заполнения центров f_0: $n_1 = f_0^{-1}(1-f_0)\,n_0$, $p_1 = f_0(1-f_0)^{-1}\,p_0$.

Будем считать, что

$$N = \bar{N}(1+C), \quad \mu_{n,p} = \bar{\mu}_{n,p}(1+\varkappa_{n,p}), \tag{7}$$

безразмерные параметры $C(\mathbf{r})$, $\varkappa_{n,p}(\mathbf{r})$ описывают отклонения от средних по пространству значений $\bar{N}$, $\bar{\mu}_{n,p}$. Концентрации электронов и дырок будем искать в виде

$$n = \bar{n} + \delta n, \quad p = \bar{p} + \delta p, \tag{8}$$

где $\bar{n}$, $\bar{p}$ есть средние по пространству значения в присутствии освещения. Считая, что для диэлектрика $\bar{n}$, $\bar{p} \ll N$, из (5), (6) нетрудно прийти к линейной системе уравнений для возмущений δn и δp

$$\bar{\mu}_n \Delta\left(\frac{T}{e}\,\delta n - \bar{n}\varphi\right) = -\gamma_n \delta n - \gamma_p \delta p - gC,$$

$$\bar{\mu}_p \Delta\left(\frac{T}{e}\,\delta p + \bar{p}\varphi\right) = -\gamma_n \delta n - \gamma_p \delta p - gC. \quad (9)$$

Здесь $\varphi(\mathbf{r})$ — электростатический флуктуирующий потенциал, Δ — оператор Лапласа,

$$\bar{n} = n_0 + \frac{g}{\alpha_n \bar{N}(1-f_0)}, \quad \bar{p} = p_0 + \frac{g}{\alpha_p \bar{N} f_0}. \quad (10)$$

Релаксационные параметры $\gamma_{n,\,p}$ задаются выражениями

$$\gamma_n = S^{-1}\alpha_n \bar{N}(1-f_0)^2(\alpha_p p_1 \bar{N} + g), \quad \gamma_p = S^{-1}\alpha_p \bar{N} f_0^2(\alpha_n n_1 \bar{N} + g), \quad (11)$$
$$S = \alpha_n n_1 f_0 \bar{N} + \alpha_p p_1 (1-f_0)\bar{N} + g.$$

Как видно из (9), малость возмущений δn, δp по сравнению с $\bar{n}$, $\bar{p}$ требует малости флуктуаций потенциала $e\varphi \ll T$. Для пренебрежения экранировкой потенциала свободными носителями необходима малость характерного размера флуктуаций a по сравнению с дебаевскими радиусами $r_n^D = (\varepsilon T/4\pi\bar{n}e^2)^{1/2}$ и $r_p^D = (\varepsilon T/4\pi\bar{p}e^2)^{1/2}$, где ε — диэлектрическая проницаемость. В диэлектриках это условие может выполняться в широком диапазоне интенсивности света. Экранировка потенциала, очевидно, уменьшает ФГЭ.

Система (9) легко решается с помощью Фурье-преобразования. Далее с помощью соотношения

$$\mathbf{j} = e\bar{\mu}_n \bar{n}\left(\overline{\varkappa_n \mathbf{E}} + \overline{\frac{\delta n}{\bar{n}}\,\mathbf{E}} + \frac{T}{e}\,\overline{\varkappa_n \nabla \frac{\delta n}{\bar{n}}}\right) + e\bar{\mu}_p \bar{p}\left(\overline{\varkappa_p \mathbf{E}} + \overline{\frac{\delta p}{\bar{p}}\,\mathbf{E}} - \frac{T}{e}\,\overline{\varkappa_p \nabla \frac{\delta p}{\bar{p}}}\right), \quad (12)$$

следующего из (2), (7), находится ток. Конечное выражение для $\mathbf{j}$ состоит из трех вкладов, отвечающих корреляциям между N и $\mathbf{E}$, N и μ, $\mathbf{E}$ и μ. Записанное через Фурье-компоненты флуктуирующих величин, оно имеет вид

$$\mathbf{j} = egL_D^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{i\mathbf{k}}{(k^2 L_D^2 + 1)}\left[\frac{2e}{T}\,C_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}^* + \frac{ez}{T}\,(\varkappa_n - \varkappa_p)_{\mathbf{k}}\,\varphi_{\mathbf{k}}^* - (\varkappa_n - \varkappa_p)_{\mathbf{k}}\,C_{\mathbf{k}}^*\right], \quad (13)$$

где $L_D^{-2} = L_n^{-2} + L_p^{-2} = \gamma_n D_n^{-1} + \gamma_p D_p^{-1}$ — эффективная длина диффузии, а $z(g)$ — безразмерный параметр.

$$z = [\alpha_p p_1 (1-f_0)\bar{N} - \alpha_n n_1 f_0 \bar{N} + g(1-2f_0)]/[\alpha_p p_1(1-f_0)\bar{N} + \alpha_n n_1 f_0 \bar{N} + g], \quad (14)$$

принимающий постоянное значение в области больших и малых интенсивностей света. Малые интенсивности, очевидно, отвечают малым концентрациям фотовозбужденных носителей по сравнению с n_0 и p_0.

Из (13) видно, что максимальное значение тока достигается при $L_D \gg a$, где a — характерный размер флуктуаций. В этом пределе j не зависит от длин диффузии. При малой эффективной длине диффузии ток приобретает малость $(L_D/a)^2$. Отметим, что значение L_D определяется минимальной из длин $L_{n,\,p}$. В пренебрежении вкладом одной из компонент из-за малости μ или γ^{-1} ток обращается в нуль. Вклады в ток, связанные с флуктуациями подвижностей, отличны от нуля только при различной относительной величине флуктуаций.

Формула (13) может быть записана в виде среднего в реальном пространстве. Ограничимся для простоты случаем $L_D \ll a$, когда связь $\mathbf{j}$ с корреляциями флуктуаций видна особенно явно

$$\mathbf{j} = egL_D^2 \left[\frac{2e}{T} \overline{C\mathbf{E}} + \frac{ez}{T} \overline{(\varkappa_n - \varkappa_p)\mathbf{E}} + \overline{(\varkappa_n - \varkappa_p)\nabla C} \right]. \tag{15}$$

При переходе к случаю $L_D \gg a$ в пространственном усреднении участвует также экспонента вида $\exp(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| L_D^{-1})$.

Как видно из (15), для существования ФГЭ необходимо выполнение вполне определенных условий корреляции между полярными и скалярными величинами. Именно в этом должно проявляться отсутствие у среды центра симметрии. Вполне очевидно, что наличие других типов полярных корреляций также даст вклад в ток.

Важной величиной, характеризующей ФГЭ, является фотоиндуцированное поле

$$\mathbf{E}_0 = -\mathbf{j}/e\,(\bar{\mu}_n \bar{n} + \bar{\mu}_p \bar{p}), \tag{16}$$

отвечающее равенству нулю полного тока — фотогальванического плюс омического [1]. Такое поле наводится при освещении изолированного кристалла. Наводимое фотонапряжение при этом пропорционально размеру образца. В случае малой темновой проводимости (n_0, $p_0 \ll \bar{n}$, $\bar{p}$) поле E_0 не зависит от интенсивности света и является характеристикой материала.

Произведем оценки j и насыщенного поля E_0. Будем считать, что реализуется наиболее благоприятная для ФГЭ ситуация, когда степень заполнения уровней $f_0 \simeq 1 - f_0 \simeq 1/2$, и, кроме размера a, можно говорить о типичных величинах флуктуаций φ_0, C_0, $\varkappa_0$. Из (13), (15), (16) имеем

$$j \simeq \frac{egaL_D^2}{(L_D^2 + a^2)} \left[\frac{e\varphi_0}{T} (C_0 \xi_{NE} + \varkappa_0 \xi'_{\mu E}) + C_0 \varkappa_0 \xi_{\mu N} \right], \tag{17}$$

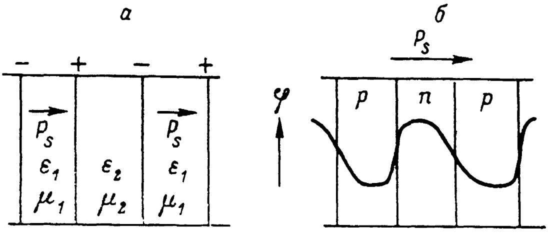
$$E_0 \simeq \frac{a}{(L_D^2 + a^2)} \left[\varphi_0 (C_0 \xi_{NE} + \varkappa_0 \xi_{\mu E}) + \varkappa_0 C_0 \frac{T}{e} \xi_{\mu N} \right].$$

Здесь ξ — параметр асимметрии, характеризующий относительную степень корреляции флуктуаций; при полной скоррелированности флуктуаций его величина максимальна $|\xi| = 1$, в отсутствие корреляций $\xi = 0$. Возможные величины ξ будут обсуждаться ниже. Из (17) видно, что поле максимально при $L_D \simeq a$. При этом фотонапряжение U_{Ph}, приходящееся на одну флуктуацию, составляет $e\varphi_0 \xi$ или $C_0 T \xi$. При нарушении оптимальных условий U_{Ph} довольно быстро убывает.

Полярность кристаллической структуры на уровне элементарной ячейки еще не гарантирует скоррелированности макроскопических флуктуаций. Без дополнительных предпосылок параметр асимметрии ξ может быть равен нулю. На рисунке приведены примеры ситуаций с $\xi \neq 0$. Пусть пироэлектрик состоит из одинаково ориентированных доменов (хвост к голове), имеющих спонтанную поляризацию $\mathbf{P}_s$ и отделенных друг от друга участками с измененными свойствами (см. рисунок, *а*). Такими участками могут быть, например, 90° домены или межфазные прослойки с измененными свойствами [6, 7, 11]. Даже за счет анизотропии подвижностей или диэлектрической проницаемости пространственные изменения $\mathbf{E}$ и μ оказываются скоррелированными. Здесь флуктуация потенциала $\varphi_0 \simeq \simeq 4\pi P_s a/\varepsilon$, а параметр асимметрии $\xi_{\mu E}$ может достигать значения порядка единицы. За счет различия концентраций дефектов в доменах и прослойках может быть значительным и ξ_{EN}. Корреляция μ и ∇N может возникать при ионном дебаевском экранировании флуктуаций потенциала в процессе роста кристаллов. Другой пример скоррелированных флуктуаций связан нелинейной зависимостью $\mathbf{P}_s(\mathbf{E})$ в сегнетоэлектрике [8]. Если представить, что сегнетоэлектрик состоит из последовательности $n-p-n$ переходов, то толщины $n-p$ и $p-n$ слоев будут несколько отличаться (см. рисунок, *б*). Это отвечает NE-корреляциям. Параметр ξ_{NE} может здесь достигать значений 10^{-1}—10^{-2}. Приведенные примеры, конечно, не исчерпывают имеющихся возможностей.

Следует заметить, что возможно искусственное создание слоистых структур с высокими ξ и E_0 для получения высоких фотонапряжений. Такие структуры могут быть получены как на основе сегнетослоев, так и с помощью искусственного профилирования концентраций дефектов в неполярных материалах.

3. Во многих сегнето и пироэлектриках ФГЭ проявляется в виде продольных ($\mathbf{j} \| \mathbf{P}_s$) токов и фотонапряжений, превышающих ширину запрещенной зоны [1, 2]. В таких сегнетоэлектриках, как $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, фотоиндуцированные поля достигают значений 10^4—10^5 В/см. Обсудим возможную роль в наблюдаемых явлениях рассмотренного дрейфово-диффузионного механизма ФГЭ и механизмов, связанных с асимметрией микропроцессов [1]. Микромеханизмы, способные учесть асимметрию среды уже на уровне элементарной ячейки, обладают рядом преимуществ. Эти преимущества связаны не только с возможностью объяснения богатых



поляризационных свойств фототоков, предсказываемых феноменологической теорией (см. соотношение (1)) и обнаруженных во многих экспериментах [1, 2, 12, 13], но и проявляются при интерпретации величины эффекта, его температурных и спектральных свойств. Что касается дрейфово-диффузионного механизма, то предельные оценки коэффициента Гласса $G=j/\alpha J$ и фотоиндуцированного поля E_0 могут быть записаны в виде

$$G^{\max} \simeq \frac{ea}{\hbar\omega}\xi, \quad E_0^{\max} \simeq \frac{\varphi_0\xi}{a}. \tag{18}$$

Произведение GE_0 дает, как известно [1], КПД преобразования световой энергии в электрическую. В эксперименте эта величина не превосходит 10^{-4}. Учитывая, что заведомо $e\varphi_0 < E_g \sim \hbar\omega$, получаем $\xi \leqslant 10^{-2}$. Наблюдаемые в экспериментах значения $G \simeq 10^{-9}$ см/В, $E_0 \simeq 10^5$ В/см могут объясняться (18) только на пределе применимости, когда амплитуда флуктуаций внутреннего макроскопического поля $\varphi_0/a \simeq 10^7$ В/см, а размер флуктуаций $a < 10^{-6}$ см. Наличие столь больших флуктуаций в совокупности с требованием $a \simeq L_D$ и необходимостью равноправного участия электронов и дырок при примесном возбуждении ФГЭ представляется маловероятным. Труднообъясним и противоположный ход температурной зависимости G и фотопроводимости $\sigma_{\rm ph}$, обнаруженный в ряде ФГ активных сегнетоэлектриков.

Несмотря на пессимистическую оценку возможностей дрейфо-диффузионного механизма, для объяснения наиболее ярких особенностей ФГЭ, он, по нашему мнению, может иметь область применимости. Прежде всего это относится к слоистым материалам и сегнетоэлектрикам с умеренными значениями фотоиндуцированных полей $E_0 \leqslant (10^1$—$10^3)$ [6, 7, 14]. Разумеется, это не ограничивает использование для интерпретации ФГЭ микромеханизмов.

Список литературы

[1] Белиничер В. И., Стурман Б. И. // УФН. 1980. Т. 130. № 3. С. 415—458.
[2] Fridkin V. M. // Ferroelectrics. 1984. V. 53. P. 169—187.
[3] Ивченко Е. Л., Пикус Г. Е. // Проблемы современной физики. Л.: Наука, 1980. 275 с.
[4] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. 494 с.

[5] Тауц Я. Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках. М.: ИЛ, 1962. 253 с.
[6] Neumark G. E. // Phys. Rev. 1962. V. 125. № 3. P. 838—845.
[7] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики. М.: Мир, 1981. 736 с.
[8] Сандомирский В. Б., Халилов Ш. С., Ченский Е. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 11. С. 3318—3326.
[9] Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
[10] Пикус Г. Е. Основы теории полупроводниковых приборов. М.: Наука, 1965. 448 с.
[11] Стурман Б. И. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 3079—3084.
[12] Есаян С. Х., Леманов В. В., Максимов А. Ю. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 655—658.
[13] Одулов С. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 35. № 1. С. 10—12.
[14] Малхасян С. С., Стефанович С. Ю., Захаров Н. А., Веневцев Ю. Н. // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 1. С. 87—89.

Институт автоматики и электрометрии
СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
10 июля 1989 г.
В окончательной редакции
12 декабря 1989 г.