

铁电体中的反常光生伏打效应

——固体中一种新的电荷运输机构

王以铭 陈建新

(北京工业大学)

一、反常光生伏打效应

自七十年代开始,人们发现,均匀铁电晶体在均匀光照下出现稳态短路光生电流和开路光生电压的现象,这种现象称为反常光生伏打效应(APVE)或反常光生伽伐尼效应,也称为体光生伏打效应¹⁾。

半导体中的光生伏打效应一般包括丹倍效应和势垒型光伏效应。当波长合适的光照射到半导体样品上并被样品一定厚度的表面层吸收时,光生电子和空穴将向体内扩散。由于电子和空穴的扩散系数有差异,两种载流子向内部扩散的速率不同。在光持续照射的条件下,入射表面和与它相对的表面之间将形成一定的电动势,这就是丹倍效应。如果在半导体样品内已经制成 p-n 结或金属-半导体接触,在波长合适的光照射下,光生电子和空穴将在内建场作用下向相反方向运动,造成载流子的积累,形成光生电动势。由此看来,半导体的光生伏打效应都是由某种宏观不均匀性造成的。对于丹倍效应,这是光吸收不均匀(只在表面层内被吸收);对于势垒型光伏效应,这是 p-n 结或金属-半导体接触的不均匀性。此外,光生电动势一般不超过半导体的禁带宽度,最多略大于禁带宽度。

“反常光生伏打效应”,这一名称曾用来表示光生电压明显超过半导体禁带宽度和入射光子能量的光生伏打效应。这种现象出现在含堆垛缺陷的材料中、真空淀积的多层结构中和半导体纹理结构中或者钛酸钡陶瓷中。但是,在

其它性质和微观机理方面并没有反常的地方,尽管光生电压甚至可以超过禁带宽度几个数量级,其原因总是归结于许多“小电池”串联成一个电池组,而“小电池”的形成机理仍与一般的光生伏打效应没有什么不同。

但是,铁电体中的反常光生伏打效应具有一系列完全不同于半导体中光伏效应的特征。下面以 LiNbO_3 为例,列举一些实验事实。

1. 光伏电流对光开关的响应

图 1 是 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (掺铁铌酸锂)短路光电流随光照和光停照时的变化情况^[2]。上升时间极短,为 10^{-9} 秒数量级,与光电导不同。稳态短路电流的观测时间可以长达几十分钟,这说明不可能是屏蔽电流,因为 LiNbO_3 在室温下的麦克斯韦弛豫时间不超过几分钟。

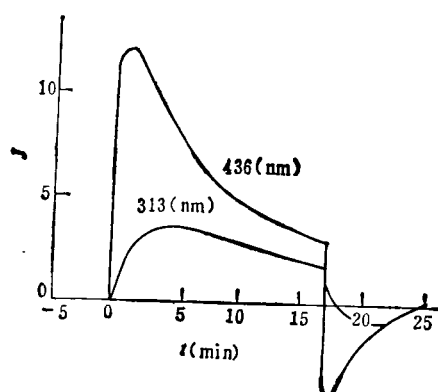


图 1 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 中光电流对光的影响
(J 取任意单位)

1) 早在 1956 年, A. G. Chynoweth^[1] 曾在 BaTiO_3 中观测到与自发极化有关的反常光生电动势。

2. 反常光伏与光探针宽度的关系

稳定后的光伏值 V 与光探针宽度 L (或整体光照下的电极间距) 成线性关系。

3. 电流-电压特性

图 2 是 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 中光电流-电压特性 (光探针宽度 L 或电极间距固定), 光强在较宽的范围内变化^[3]. 光伏电流 J_{PV} 由电流轴 (纵轴) 上截距确定, 反常光伏 V 和相应的电场 \mathcal{E} 由电压轴 (横轴) 上截距确定。

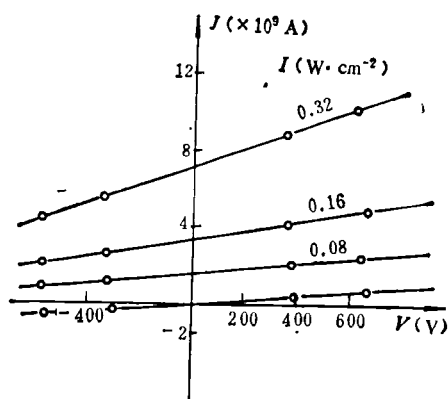


图 2 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 的 J - V 特性
($T = 300\text{K}$, $\lambda \approx 473\text{nm}$)

4. 光伏电流与光强的关系

由图 2 可得 J_{PV} 与光强 I 的关系, 在所用的光强范围内是呈严格线性的。这是光伏电流有别于其它光电流的重要特征。A. M. Glass 等人^[4] 于 1974 年首次确认铁电体中的 APVE, 并根据 J_{PV} 与 I 成正比的实验事实, 提出

$$J_{\text{PV}} = k_1 \alpha I, \quad (1)$$

其中 α 是光吸收系数, k_1 是与材料性质有关的参数, 称为 Glass 常数, 其实它还与光波波长有关, 并不是一个常数。对于 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$,

$$J_{\text{PV}} \approx 10^{-8} I,$$

相应的 Glass 常数

$$k_1 \approx 2-3 \times 10^{-11} \text{AmW}^{-1}.$$

5. 光伏电流的谱分布

图 3 是 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 光伏电流的谱分布, 曲线 1, 2 分别取自文献 [5] 和 [3], 图中还画出了吸收系数 α 和光电导 σ_{ph} 的谱分布。由图可见, $J_{\text{PV}}(\lambda)$ 在 $\lambda = 420\text{nm}$ 附近有一个极大。对

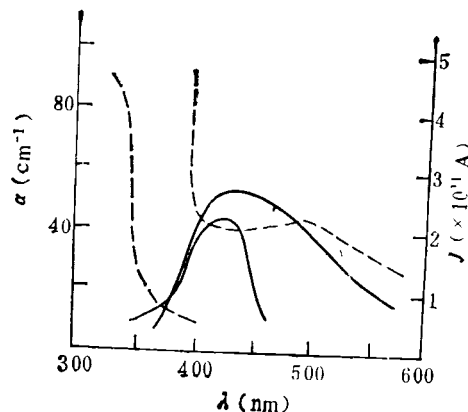


图 3 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 中光伏电流的谱分布
($k_1 = J / \alpha \times 10^9 \text{Ac mW}^{-1}$)

$\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 的研究表明, Fe^{2+} 取代 Nb^{5+} , 起施主作用。 Fe^{2+} -氧空位中心的能量为 3.2eV , 与上述极大位置相符。由此得到结论: $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 的 APVE 与电子从 Fe^{2+} 带的光跃迁有关。

下面我们从比较广泛的角度讨论 APVE 的物理意义。

(1) 半导体中的光生伏打效应比较容易理解^[6], 它们涉及到的是载流子在固体中的两种导电机构, 即漂移和扩散。漂移是荷电粒子在电场作用下的运动形式, 而扩散则是微观粒子当浓度分布不均匀时出现的运动形式。固体中的这两种导电方式形成的电流可以用电化学势 (准费米能级) 梯度来表示^[7]:

$$\begin{aligned} J_c &= q\mu_c n \mathcal{E} + qD_c \frac{\partial n}{\partial x} \\ &= \mu_c n \frac{\partial E_F^c}{\partial x}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 μ_c , D_c 分别是电子的迁移率和扩散系数, n 是电子浓度, E_F^c 是电子准费米能级。

但是对于 APVE, 铁电体是均匀的, 入射光也是均匀地照射和被吸收, 而且没有外加电场, 因此不涉及载流子的漂移和扩散运动。这时, 电化学势将保持平衡, 但同时有稳态电流。由此提出问题: APVE 是否涉及除了漂移和扩散以外的一种新的导电方式? 它的微观机理是什么? 这当然是固体物理学的基本问题之一。

(2) APVE 中开路状态的光生电压与光探

针宽度(或整体光照下样品沿极轴方向的长度)成正比,可以大大超过晶体的禁带宽度,甚至高达 10^3-10^4V 以上。这与半导体中光生电压与光探针宽度无关,而且一般不超过禁带宽度的现象形成鲜明对比。

(3) 从实验结果中可以得到关于 APVE 微观机理的一些重要结论: i. APVE 的微观过程与杂质主能带的跃迁和带间跃迁有关(主要根据谱分布); ii. APVE 可能主要由光激发过程的不对称性引起(根据光伏电流 J_{PV} 上升时间极短, J_{PV} 是偏振方向的函数,以及 J_{PV} 几乎与热产生载流子浓度和迁移率无关等实验事实); iii. APVE 的输运机构不同于光电导等(根据与温度、照度的依赖关系不同)。

二、反常光伏效应的唯象或半唯象理论

在介绍 APVE 的微观模型以前,有必要先讨论唯象或半唯象理论,这将有助于弄清 APVE 在普遍理论中的位置。

1. 二次响应理论

下面讨论均匀材料中恒稳电流的形成。材料对外电磁辐射的响应电流,可以用非线性响应理论描述。计算到外电场二次项为止的电流表示式为

$$J_i(r, t) = \int_{-\infty}^t dt' \sigma_{ij}^{(1)}(t-t') \mathcal{E}_j(r, t') + \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^t dt'' \sigma_{ijk}^{(2)}(t-t', t-t'') \times \mathcal{E}_j(r, t) \mathcal{E}_k(r, t''). \quad (3)$$

这里假定电势没有梯度,辐射被材料均匀吸收,并且不考虑磁场。反常光伏电流与上式的直流分量有关。对于频率为 ω , 偏振矢量为 e 的辐射,

$$J_i = I \beta_{ijk}(\omega) e_j(\omega) e_k^*(\omega), \quad (4)$$

$$\beta_{ijk}(\omega) = \frac{1}{c \epsilon_0 n_r} \int_0^\infty dt \int_0^\infty dt' \sigma_{ijk}^{(2)}(t, t') \cos \omega t', \quad (5)$$

其中 c 是光速, ϵ_0 是介电常数, n_r 是折射率,

β_{ijk} 称为光生伏打张量。容易证明,对于中心对称晶体, β 的所有元均为零。这意味着, APVE 只可能在非中心对称晶体中发生。

由电流为实数,可以得到 $\beta_{ijk} = \beta_{ikj}^*$ 。实部相对于 j, k 是对称的,记为 β_{ijk}^s ; 虚部是反对称的,记为 β_{ijk}^a 。由 β_{ijk}^s 引起的光电流为

$$J_{PV,i} = I \beta_{ijk}^s e_j e_k^*, \quad (6)$$

它在线偏光照射下出现。 β_{ijk}^s 的变换性质类似于压电张量,对于压电体,至少有一个非零元。因此,压电体在线偏光下有 APVE。铁电体在非偏振光下也能有 APVE。

由 β_{ijk}^a 引起的光电流为

$$J_{CPV,i} = I \bar{\beta}_{ij} [ie \times e^*]_j, \quad (7)$$

它只在圆偏振光下存在,所以称为圆光伏电流。 $\bar{\beta}_{ij}$ 类似于回转张量。

为了分析计算反常光伏张量,可以利用非线性输运系数的一般公式^[9],即推广的久保公式。

2. 玻耳兹曼输运方程

在半经典近似下,介质中的电流可以用分布函数 $f_k(r, t)$ 描述。 f_k 满足玻耳兹曼输运方程

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + v_k \cdot \nabla_r f_k - \frac{q \mathcal{E}}{\hbar} \cdot \nabla_k f_k = I_k(f_k). \quad (8)$$

对于均匀和无外场情况,上式左端第二、三项为零。 $I_k(f_k)$ 是碰撞积分。这里导电电子数不守恒, I_k 可以分为三项:

$$I_k = G_k + R_k + S_k, \quad (9)$$

G_k 是光照下载流子的产生率, R_k 是复合率, S_k 是散射几率。 f_k 可以分为对称和反对称两部分: f_k^s 和 f_k^a , 只有反对称部分 f_k^a 对电流有贡献。由(8)式可知,只有当 I_k 中有反对称分量时, f_k^a 才不为零。因此,当描述微观过程的 G_k, R_k 或 S_k 是关于 k 不对称时,原则上有可能形成电流。В. И. Белиничер 等人^[10]对 k 空间不对称性问题进行了详细的讨论。

三、反常光伏效应的微观模型

当铁电体的反常光生伏打效应刚被确认

时,人们的注意力集中在如何理解它的“反常性”在没有任何宏观不均匀性的条件下又怎么会出光生电流?随着研究工作的进展,人们提出了许多微观不对称性,它们都可能导致反常光伏电流。于是,问题便转化为:在某种具体的材料中和具体的光照条件下,哪一种微观不对称性起主要作用。这一问题对理论和实验两方面都提出了更高的量化的要求。可以说,目前关于反常光伏效应的研究正是集中在这个问题上面。

下面介绍几种 APVE 的微观模型。

1. Glass 模型^[3,4]

A. M. Glass 等人提出, $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 中的 APVE 是由于 Nb-Fe^{2+} 在极轴的两个方向上 ($\pm c$ 方向) 距离不同,因而电子自杂质主能带的跃迁在 $\pm c$ 方向上的几率 P_{\pm} 也不同。Glass 模型的基本思想是:杂质中心的不对称势造成光激发的空间不对称性。光伏电流可以表示为

$$J_{PV} = \frac{q\alpha l}{\hbar\omega} (P_+I_+ - P_-I_-), \quad (10)$$

其中 $\hbar\omega$ 是光子能量, l_{\pm} 是电子在 $\pm c$ 方向上的平均自由程。由图 2 可以得到 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 的 Glass 常数 $k_1 = 2.5 \times 10^{-11} \text{AmW}^{-1}$, 总电导 (暗处电导+光电导) $\sigma_d + \sigma_{ph} = (1.3 \times 10^{-12} + 1.2 \times 10^{-10}) \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ 。这些数据与光生电压 $V = J(\sigma_d + \sigma_{ph})^{-1}l$ 相符 (l 是电极间距)。

Glass 模型是关于 APVE 的第一个模型,与以后提出的诸模型相比,它的物理思想简单、具体而且有说服力,对 APVE 的理论研究起过一定的推动作用。

R. von Baltz 和 W. Kraut^[11,12] 对一个简单的一维杂质势模型进行了量子力学计算,该杂质势取为

$$V(x) = -V_1\delta(x) - V_2\delta(x-a) \\ V_1 > 0,$$

此式的第一项表示孤立杂质势,第二项是模拟由于铁电相不具有反演对称性而存在的不对称晶体势。 $T > T_c$ 时, $V_2 = 0$ 。当杂质势参数取适合于 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 的数值时,所得到的光伏电流谱分布与实验符合得很好。

2. 光感生涨落模型

由 W. T. H. Koch 等^[13] 提出并由 V. M. Fridkin^[14] 发展的光感生涨落模型的基本思想是:当光将杂质激发时,通过电子-横光学声子相互作用,在杂质附近体积为 V_0 的区域内出现极化涨落,自发极化改变了 $\Delta p = \Delta\mu/V_0$ ($\Delta\mu$ 是杂质偶极矩变化),从而产生电场 $\mathcal{E} = \Delta p/\epsilon$ 。由于对称性的原因,各个涨落体积内的电场方向相同。自由光电子或极化子与涨落耦合,形成电荷定向运动。

为了进行数值计算,必须知道各个材料参数的具体数值,这在目前有很大的困难。例如,各种方法得到的迁移率数值很分散。因此,目前还难以从这个模型得出定量的结果。这也许是 APVE 理论研究遇到的一个带有普遍性的困难。

3. 不对称分布函数方法^[10]——电离和复合

B. И. Белиничер 等^[10] 从玻耳兹曼输运方程出发,对导致不对称分布函数的各种微观过程进行了详细的讨论。碰撞积分 I_k 涉及四种具有不同特征时间的过程: τ_c ——光生载流子寿命; τ_{im} ——电子-杂质散射时间; τ_E ——能量弛豫时间; τ_{iso} ——动量(各向同性)弛豫时间。一般可以认为, τ_{iso} 最短, τ_c 最长。这时由(8)式可得

$$f_k = \sigma_{iso} I_k(f_k). \quad (11)$$

取反对称分量的一级近似:

$$f_k^{\pm} = \tau_{iso} I_k^{\pm}(f_k^{\pm}). \quad (12)$$

Белиничер 等人认为, G_k^{\pm} 和 R_k^{\pm} 在热平衡下也不等于零,而且同号,只有同时包括 S_k^{\pm} , 总碰撞积分 I_k^{\pm} 在热平衡下才等于零。在文献[10]中还进一步证明了

$$S_k^{\pm} = -2R_k^{\pm}. \quad (13)$$

于是,由(12)式得到

$$f_k^{\pm} = \tau_{iso} [G_k^{\pm}(f_k^{\pm}) - R_k^{\pm}(f_k^{\pm})]. \quad (14)$$

具体结果归结为计算偶极矩算符矩阵元,为此需要取一些具体模型。

以上三种模型都是关于电子自杂质主能带的光跃迁。下面几个模型涉及能带间的光跃迁。

4. 集体 Franck-Condon 弛豫^[46]

当电子吸收了光量子从基态激发时,电子与软光学模的相互作用导致离子位移了一个小距离(Franck-Condon 弛豫),从而形成离子电流。此外,由于离子发生位移,电子自激发态回到基态的复合路径将不同于激发路径,这将导致电子电流。于是,总电流包括离子电流和电子电流。这种电流机构,对于电子从杂质中心至能带的跃迁,是存在的,对于能带间的跃迁,也是存在的。

但是,这个模型的定量计算有困难。由于有关晶体的离子间势还不知道,无法计算电子电流。

5. 不对称分布函数方法^[10]——带间跃迁

对于带间跃迁的处理与杂质-能带跃迁基本相同。这时必须考虑,由于电子-空穴的库仑相互作用和电子-声子相互作用而使电子和空穴的波函数发生畸变,从而造成分布函数的不对称成分。

6. 带间电子-声子相互作用模型^[17-19]

E. V. Bursian 等人^[17,18]直接采用他们提出的铁电相变的带间电子-声子相互作用模型。在铁电相,存在自发极化和序参量。由于带间电子-声子相互作用,同时还出现电子序参量,它反映电子-空穴对(激子)的某种相关运动。光照扰乱了热平衡,改变了激子的运动,导致稳恒电流的出现。

总的看来,APVE 的理论研究取得了相当大的进展。但是,在实验和理论两方面仍然有

许多工作要做。这不仅是就 APVE 本身而言,也包括铁电体和其它非中心对称晶体的基础研究工作。在理论模型能够得到可与实验测量进行比较的定量或半定量结果以前,很难断言那一种微观机理是引起 APVE 的真正原因。

参 考 文 献

- [1] A. G. Chynoweth, *Phys. Rev.*, **102**(1956), 705.
- [2] Л. В. Юонов, *ФТТ*, **15**(1973), 1827.
- [3] A. M. Glass et al., *J. Electron. Mater.*, **4**(1975), 915.
- [4] A. M. Glass et al., *Appl. Phys. Lett.*, **25**(1974), 233.
- [5] V. M. Fridkin et al., *Ferroelectrics*, **8**(1974), 433.
- [6] R. H. Rube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, (1960), 43.
- [7] 齐建译,半导体器件物理与工艺,科学出版社,(1976), 118.
- [8] Е. Л. Евченко и др., *Письма ЖЭТФ*, **27**(1978), 640.
- [9] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, (1965), 132.
- [10] В. И. Белничер и Б. И. Стурман, *УФН*, **130**(1980), 415.
- [11] R. von Baltz, *Solid State Commun.*, **26** (1978), 961.
- [12] W. Kraut, *Phys. Rev. B*, **19**(1979), 1548.
- [13] W. T. H. Koch et al., *Solid State Commun.*, **17** (1975), 847.
- [14] V. M. Fridkin, *Appl. Phys.*, **13**(1977), 357.
- [15] R. von Baltz, *Phys. Stat. sol. (b)*, **89**(1978), 419.
- [16] G. Chanussot and A. M. Glass, *Phys. Lett.*, **59A** (1976), 405.
- [17] E. V. Bursian, *J. Phys. Soc. Jpn*, **49**, suppl. B (1980), 110.
- [18] E. V. Bursian, *Ferroelectrics*, **29**(1980), 41.
- [19] N. N. Kristoffel et al., *Ferroelectrics*, **29**(1980), 5.