

## Гальвано-дипольный эффект

© А.И. Грачев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: grach.shuv@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 июля 2003 г.)

Феноменология фотогальванического эффекта позволяет предсказать ряд физических явлений, из которых наиболее интересным представляется гальвано-дипольный эффект. Он заключается в появлении макроскопического дипольного момента у образца при протекании через него электрического тока. Рассмотрен один из возможных микроскопических механизмов данного явления, реализующийся в том числе и в центросимметричных средах.

В недавно опубликованной работе [1] группы исследователей, руководимых Г. Беднорцем, сообщалось о наблюдении управляемого электрическим током реверсивного резистивного перехода в кристаллах  $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ . В лекции, прочитанной Г. Беднорцем в рамках Петербургской встречи лауреатов Нобелевской премии „Наука и прогресс человечества“ (Санкт-Петербург, 16–21 июня 2003 г.), сообщалось о новых результатах исследования данного явления, в том числе и о том, что резистивный переход сопровождается возникновением в образцах  $\text{SrTiO}_3$ , имеющих кубическую симметрию, двулучепреломления. Появление выделенного направления связывается авторами с возникновением объемной поляризации образца. Однако как причина поляризации образца, так и природа самого резистивного перехода не имеют в настоящее время законченного теоретического объяснения.

В настоящем сообщении указанный экспериментальный факт трактуется как возможное проявление физического эффекта, насколько нам известно, ранее не обсуждавшегося и заключающегося в возникновении (или изменении) поляризации образца при прохождении через него электрического тока. Показано, что одним из возможных механизмов данного эффекта является индуцируемая током преимущественная ориентация дипольных примесных центров (или комплексов). В дальнейшем это явление будет именоваться гальвано-дипольным эффектом (ГДЭ).

Вывод о существовании ГДЭ напрямую вытекает из теоретических представлений, ранее развитых для описания так называемого фотогальванического эффекта (ФГЭ) [2]. ФГЭ заключается в возникновении постоянного электрического тока  $J^{PG}$  в однородных кристаллах без центра симметрии при их однородном освещении и описывается следующим феноменологическим выражением [2]:

$$\mathbf{J}_i^{PG} = \beta_{ijk}(E_j E_k^* + E_j^* E_k) + i\gamma_{il}[\mathbf{E}\mathbf{E}^*], \quad (1)$$

где  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля световой волны. Первый и второй члены в (1) отвечают линейному и циркулярному фотогальваническому эффекту соответственно, а тензоры  $\beta_{ijk}$  и  $\gamma_{il}$  по своим транс-

формационным свойствам аналогичны пьезотензору и тензору гирации.

Существование циркулярного ФГЭ было предсказано в работах [3,4] еще до его первого экспериментального наблюдения [5]. При этом в [4] наряду с прямым эффектом, т. е. генерацией тока при освещении, было указано и на существование обратного эффекта, заключающегося в изменении оптической активности гиротропного кристалла при пропускании через него электрического тока. Это явление, описываемое тензором третьего ранга  $\theta_{ijk}$

$$\delta\epsilon_{ik}^a = i\theta_{ijk}\mathbf{J}_k, \quad (2)$$

где  $\delta\epsilon_{ik}^a$  — изменение антисимметричной компоненты тензора диэлектрической проницаемости, а  $\mathbf{J}$  — плотность электрического тока, действительно было позднее обнаружено в кристаллах теллура [6].

В отличие от циркулярного ФГЭ экспериментальное наблюдение в кристаллах сегнетоэлектриков различных проявлений фототока (см. соответствующие ссылки в [2]), отвечающего линейному ФГЭ, собственно и послужило толчком к созданию и развитию теории фотогальванического эффекта. Удивительно, но при этом практически априорный вывод о существовании обратного эффекта и для линейного ФГЭ до настоящего времени сделан не был. Исходя из аналогии с обратным циркулярным ФГЭ, ясно, что указанный эффект будет заключаться в соответствующем изменении тензора диэлектрической проницаемости образца при протекании в нем электрического тока. В оптическом диапазоне это выразится в появлении (изменении) анизотропии показателя преломления, т. е. в наведенном двулучепреломлении (или линейном дихроизме)

$$\delta\epsilon_{ik}^s = v_{ijk}\mathbf{J}_k, \quad (3)$$

где  $\delta\epsilon_{ik}^s$  — изменение симметричной компоненты тензора диэлектрической проницаемости. Из инвариантности выражения (3) к операции инверсии времени следует, что тензор  $v_{ijk}$  должен менять знак, т. е. данный эффект принципиально обусловлен диссипативными процессами. Симметрия же тензора  $v_{ijk}$  соответствует, как и у линейного ФГЭ, симметрии пьезотензора.

С макроскопической точки зрения физической причиной наведенного двулучепреломления может стать появление в образце механических напряжений (упруго-оптический эффект) или его электрическая поляризация (электрооптический эффект), действующие совместно или порознь, что определяется условиями эксперимента (механически или электрически зажатый образец). В случае механически свободного образца наведенное двулучепреломление следует полностью связать с появлением (изменением) индуцируемой током поляризации образца  $\delta \mathbf{P}$

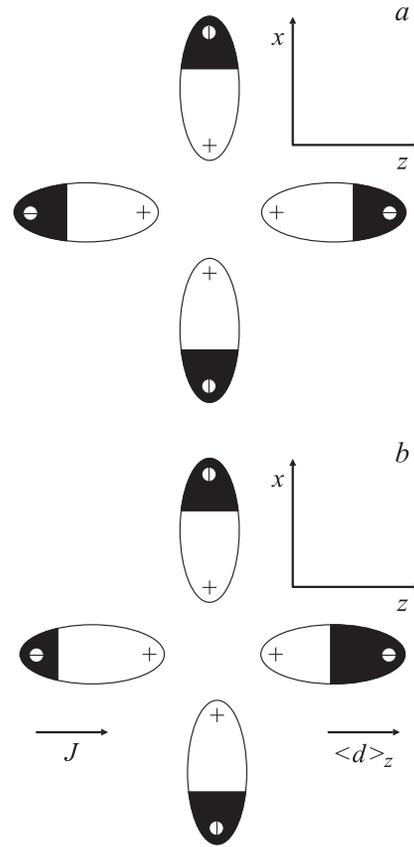
$$\delta \mathbf{P}_i = \kappa_{ij} \mathbf{J}_j. \quad (4)$$

Это явление и рассматривается нами как выше заявленный ГДЭ. Компоненты тензора  $\kappa_{ij}$  меняют знак при операции обращения времени (ср. с тензором диэлектрической восприимчивости), что означает связь возможных механизмов ГДЭ с диссипативными процессами. Тензор  $\kappa_{ij}$  имеет ненулевые компоненты и в centrosимметричных кристаллах, хотя эффект, описываемый выражением (3), в этих средах должен отсутствовать. Это кажущееся противоречие легко разрешается, если учесть, что в centrosимметричных средах отличные от нуля компоненты тензора  $\nu_{ijk}$  появляются лишь в условиях поляризации образца. Поэтому в первом приближении  $\nu_{ijk} \propto |\mathbf{P}| \propto |\mathbf{J}|$ , и в конечном результате выражение (3) сведется к следующему:

$$\delta \varepsilon_{ik}^a = \eta_{ijkl} \mathbf{P}_k \mathbf{P}_l, \quad (5)$$

где  $\eta_{ijkl}$  — тензор четвертого ранга, существующий и в centrosимметричных средах. Выражение (5) отражает не что иное, как факт изменения тензора диэлектрической проницаемости centrosимметричных кристаллов (при обратном ФГЭ) за счет квадратичного, а не линейного электрооптического эффекта (или вследствие электрострикции).

Перейдем теперь к рассмотрению одного из возможных микроскопических механизмов возникновения ГДЭ, актуального и для centrosимметричных сред, к которым принадлежат упомянутые выше кристаллы  $\text{SrTiO}_3$ . Рассмотрим образец centrosимметричного кристалла, полагая, что в нем имеются собственные или применные центры (или комплексы), обладающие дипольным моментом  $\mathbf{d}$  (условное изображение возможных ориентаций центров в одной из кристаллографических плоскостей приведено на рисунке). Положим далее, что указанные центры эффективно участвуют в процессе излучательной рекомбинации основных носителей заряда, скажем, электронов, предполагая при этом, что величина  $\mathbf{d}$  центра в основном (заполненном) состоянии близка к нулю. Наличие дипольного момента у опустошенного центра ведет к асимметрии процесса захвата центром электрона [2], т.е. вероятности захвата электронов с импульсами  $\mathbf{k}$  и  $-\mathbf{k}$  будут различны. В термодинамически равновесных условиях макроскопический дипольный момент образца  $\langle \mathbf{d} \rangle$ , являющийся результатом усреднения дипольных моментов отдельных центров, должен



Схематически показано распределение суммарного дипольного момента  $\langle \mathbf{d} \rangle$  центров в отсутствие (a) и при наличии (b) электрического тока в образце. Соотношение светлой и закрашенной областей эллипсов соответствует степени заполнения группы центров с данной ориентацией дипольного момента.

быть равен нулю. Это реализуется, во-первых, за счет изотропии ориентации центров, т.е. число центров с противоположно направленными, например вдоль оси  $z$  (часть a на рисунке), моментами в среднем равно. Во-вторых, в силу симметричности функции распределения по импульсу  $\mathbf{f}_0(\mathbf{k})$  электронов в зоне проводимости степень заполнения указанных противоположно ориентированных центров в среднем (т.е. на интервалах времени, превышающих время захвата) также будет одинаковой.

С момента генерации электрического тока, текущего, например, вдоль оси  $z$  (часть b на рисунке), возникает асимметрия функции распределения  $\mathbf{f}_0(\mathbf{k}_z) \neq \mathbf{f}_0(-\mathbf{k}_z)$ , т.е. теперь среднее число электронов с  $\mathbf{k}_z$  и  $-\mathbf{k}_z$  будет различным. В этих условиях процесс захвата электронов приведет к нарушению баланса степени заполнения центров с  $\mathbf{d} \parallel \mathbf{z}$  и  $\mathbf{d} \parallel -\mathbf{z}$  (часть b на рисунке), в результате чего вдоль указанной оси возникнет нескомпенсированный дипольный момент  $\langle \mathbf{d} \rangle_z$ , т.е. произойдет обсуждаемая поляризация образца.

В рамках данной модели ГДЭ можно достаточно просто описать кинетику поляризации образца после включения электрического тока. Для этого запишем

сначала уравнение баланса заселенности центров с дипольным моментом  $\mathbf{d} \parallel \mathbf{z}$  до момента включения тока

$$dN_z^+(0)/dt = -N_z^+(0)[\gamma_1 n(\mathbf{k}_z) + \gamma_2 n(-\mathbf{k}_z)] + [N_z - N_z^+(0)]\tau_{\text{ex}}^{-1}, \quad (6)$$

где  $N_z$  и  $N_z^+$  — общее количество и число незаполненных центров;  $n(\mathbf{k}_z)$  и  $n(-\mathbf{k}_z)$  — среднее число электронов с соответствующим направлением импульса;  $\gamma_1 = v_{th}\sigma_1$  и  $\gamma_2 = v_{th}\sigma_2$ ;  $v_{th}$  — тепловая скорость электронов;  $\sigma_1, \sigma_2$  — сечения захвата электронов с противоположными импульсами;  $\tau_{\text{ex}}^{-1}$  — характерное время термического возбуждения центра. В стационарном состоянии средняя заселенность центров неизменна, поэтому правая часть (6) равна нулю, и, кроме того,  $n(\mathbf{k}_z) = n(-\mathbf{k}_z) = n_z$ .

После включения тока последнее условие нарушается, и соответствующие неравновесные концентрации электронов имеют вид:  $n^j(\mathbf{k}_z) = n(\mathbf{k}_z) + \delta n(\mathbf{k}_z)$  и  $n^j(-\mathbf{k}_z) = n(-\mathbf{k}_z) - \delta n(-\mathbf{k}_z)$ , где  $\delta n(\mathbf{k}_z) = \delta n(-\mathbf{k}_z) = \delta n_z$ . Новое уравнение баланса (с учетом равенства нулю выражения (6)), можно представить в следующем виде:

$$d\delta N_z^+/dt = -N_z^+(0)\delta n_z(\gamma_1 - \gamma_2) - \delta N_z^+ n_z(\gamma_1 + \gamma_2) - \delta N_z^+ \tau_{\text{ex}}^{-1}. \quad (7)$$

Здесь мы воспользовались представлением изменяющейся заселенности центров в виде  $N_z^+(\mathbf{J}, t) = N_z^+(0) + \delta N_z^+(t)$  и, кроме того, опустили члены более высокого порядка малости. Уравнение (7) описывает хорошо известный экспоненциальный процесс релаксации заселенности центров к новому значению, определяемому величиной и знаком  $\delta N_z^+$ ,

$$\delta N_z^+(t) = -N_z^+(0)\delta n_z(\gamma_1 - \gamma_2)\tau_{\text{rel}}(1 - \exp -t/\tau_{\text{rel}}). \quad (8)$$

Здесь  $\tau_{\text{rel}} = [n_z(\gamma_1 + \gamma_2) + \tau_{\text{ex}}^{-1}]^{-1} = [\tau_f^{-1} + \tau_{\text{ex}}^{-1}]^{-1}$  — время релаксации, определяемое соотношением скорости заполнения (усредненной по импульсу) и скорости опустошения дипольного центра.

Выражение для релаксации заселенности центров с противоположно направленным дипольным моментом имеет аналогичный вид (но противоположный знак); следовательно, такова же будет и кинетика поляризации образца. Стационарное значение возникающего дипольного момента единицы объема образца, т.е. его поляризации  $\mathbf{P}_z$ , равно

$$\mathbf{P}_z = 2|\mathbf{d}|\delta n_z N_z^+(0)(\gamma_1 - \gamma_2)\tau_{\text{rel}}, \quad (9)$$

что в свою очередь можно представить следующим образом:

$$\mathbf{P}_z = \xi(r/v_{th})(N_z^+(0)/n_z)J_z, \quad (10)$$

где  $\xi = 2(\gamma_1 - \gamma_2)/(\gamma_1 + \gamma_2)$  — степень асимметрии захвата,  $r$  — величина эффективного плеча диполя центра и  $J_z$  — плотность тока. Выражение (10)

позволяет, хотя и грубо, оценить порядок величины ГДЭ, точнее тензора  $\kappa_{ij}$ . При наличии в материале компенсирующих уровней, обеспечивающих  $N_z^+(0)/n_z \sim 10^3$ , и значениях остальных параметров:  $\xi \sim 10^{-1}$ ,  $r \sim 3 \cdot 10^{-8}$  см,  $v_{th} \sim 3 \cdot 10^6$  см  $\cdot$  с $^{-1}$ , получаем  $\kappa \sim 10^{-12}$  с. Это при использовании импульсов тока с плотностями  $\sim 10^5$  А  $\cdot$  м $^{-2}$  обеспечивает  $\mathbf{P} \sim 10^{-7}$  С  $\cdot$  м $^{-2}$  (для сравнения в сегнетоэлектриках значение спонтанной поляризации обычно лежит в области  $(10^{-1}-1)$  С  $\cdot$  м $^{-2}$ ) или величину электрического поля в кристалле  $\sim 10^3$  В  $\cdot$  м $^{-1}$ . Указанные значения поляризации и электрического поля позволяют в принципе надеяться на экспериментальное наблюдение рассмотренного эффекта при использовании электрических или оптических методов измерений.

Автор благодарит Е.Л. Ивченко за полезное обсуждение.

## Список литературы

- [1] Y. Watanabe, J.G. Bednorz, A. Bietsch, Ch. Gerber, D. Widmer, A. Beck. Appl. Phys. Lett. **78**, 3738 (2001).
- [2] В.И. Белиничер, Б.И. Стурман. УФН **130**, 415 (1980).
- [3] В.И. Белиничер. ФТТ **20**, 10, 2955 (1978).
- [4] Е.Л. Ивченко, Г.Е. Пикус. Письма в ЖЭТФ **27**, 640 (1978).
- [5] В.М. Аснин, А.А. Бакун, А.М. Данишевский, Е.Л. Ивченко, Г.Е. Пикус, А.А. Рогачев. Письма в ЖЭТФ **28**, 80 (1978).
- [6] Л.Е. Воробьев, Е.Л. Ивченко, Г.Е. Пикус, И.И. Фарбштейн, В.А. Шальгин, А.В. Штурбин. Письма в ЖЭТФ **29**, 485 (1979).