ЖЭТФ, 2025, том 167, вып. 2, стр. 279–290

ВЛИЯНИЕ КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕЖЗОННЫЙ ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Г. В. Будкин [*]**,** ***Е. Л. Ивченко*** [**]

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

Поступила в редакцию 6 сентября 2024 г.,
после переработки 6 сентября 2024 г.
Принята к публикации 8 октября 2024 г.

В рамках одной модели зонной структуры нецентросимметричного полупроводника рассчитаны баллистический и сдвиговый вклады в межзонный линейный фотогальванический эффект. В расчете использован двухзонный обобщенный дираковский эффективный гамильтониан с недиагональными компонентами, содержащими слагаемые первого и второго порядков по волновому вектору. Развитая теория учитывает кулоновское взаимодействие между фотовозбужденными электроном и дыркой. Показано, что в типичных полупроводниках баллистический фототок $j^{(bal)}$ существенно превышает сдвиговый ток $j^{(sh)}$: отношение $j^{(sh)}/j^{(bal)}$ имеет порядок a_B/ℓ, где a_B — боровский радиус, ℓ — длина свободного пробега фотоносителей, обусловленная их рассеянием по квазиимпульсу.

DOI: 10.31857/S0044451025020130

1. ВВЕДЕНИЕ

Под воздействием переменного электромагнитного поля в макроскопически однородных кристаллах или латерально однородных двумерных полупроводниковых структурах без центра пространственной инверсии могут возникать постоянные фототоки. Такие явления принято называть фотогальваническими эффектами. Цель данной работы — в рамках единой модели зонной структуры полупроводника рассчитать баллистический и сдвиговый вклады в линейный фотогальванический эффект (ЛФГЭ) при учете кулоновского взаимодействия между фотовозбужденными электроном и дыркой и сопоставить эти вклады между собой. Первый вклад обусловлен асимметрией распределения фотоносителей заряда в пространстве квазиимпульсов [1–3], а второй возникает за счет смещения волновых пакетов электронов в реальном пространстве при оптических переходах [4–6]. Важной особенностью ЛФГЭ является то, что при прямых оптических переходах без учета дополнительного рассеяния электрон-дырочной пары баллистический вклад не возникает, например, необходим учет рассеяния электрона и дырки друг на друге (кулоновский вклад), на колебаниях решетки (фононный вклад), на дефектах решетки или на других носителях заряда. Мы поставили перед собой задачу устранить имеющееся противоречие в оценках относительной роли баллистического и сдвигового фототоков, $j^{(bal)}$ и $j^{(sh)}$ соответственно, генерируемых при оптических переходах между валентной зоной и зоной проводимости. В специальной методической заметке [7] указано, что при межзонных переходах баллистический вклад в ЛФГЭ является доминирующим. Напротив, в опубликованных позднее работах [8, 9] утверждается, что баллистический ток, возникающий при учете кулоновского взаимодействия электрона и дырки, существенно меньше сдвигового вклада. Указанное противоречие, а также наличие большого числа работ, посвященных расчету только сдвигового вклада в ЛФГЭ, см., например, [10–24], и вызывает необходимость рассмотрения обоих вкладов в фототок для одной и той же конкретной модели зонной структуры полупроводника.

В настоящей работе электрон-дырочное кулоновское взаимодействие учитывается при расмотрении как баллистического, так и сдвигового фототоков.

[*] E-mail: budkin@mail.ioffe.ru
[**] E-mail: ivchenko@coherent.ioffe.ru

Первая работа по точному учету этого взаимодействия при расчете тока $j^{(bal)}$ опубликована сорок пять лет назад [25]. В отличие от этой работы мы принимаем во внимание, что матричные элементы оператора скорости, рассчитанные на кулоновских функциях непрерывного спектра $\psi^{(+)}_{\boldsymbol{k}'}$ и $\psi^{(+)}_{\boldsymbol{k}}$ [20], имеют недиагональные компоненты по $\boldsymbol{k}'$ и $\boldsymbol{k}$. Здесь также впервые выводится аналитическое выражение для сдвигового фототока при учете кулоновского взаимодействия. Ранее такой учет сводился только к записи сдвигового фототока в виде суммы общего вида без преобразования ее к аналитической формуле, содержащей параметры зонной структуры материала [19].

2. ДИРАКОВСКИЙ ГАМИЛЬТОНИАН В ПОЛУПРОВОДНИКЕ БЕЗ ЦЕНТРА ИНВЕРСИИ

Мы используем модель двухзонной электронной структуры полупроводника тетраэдрической симметрии T_d со спинорными базисными функциями в Г-точке, преобразующимися по представлениям Γ_6 в зоне проводимости и Γ_7 в валентной зоне. Эти базисные функции выражаются через блоховские орбитальные функции S, X, Y, Z и спиновые столбцы α, β (с проекцией спина $+1/2$ и $-1/2$ на ось $z \parallel [001]$) в следующей форме:

$$
\begin{aligned}
&\psi_{\Gamma_6,1/2} = \ i\alpha S \,, \psi^{(e)}_{\Gamma_6,-1/2} = i\beta S \,,\\
&\psi_{\Gamma_7,1/2} = -\frac{1}{\sqrt{3}}[\alpha Z + \beta(X+iY)]\,,\\
&\psi_{\Gamma_7,-1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}[\beta Z - \alpha(X-iY)]\,.
\end{aligned}
\tag{1}
$$

В этом базисе обобщенный дираковский гамильтониан принимает вид [27, 28]

$$
\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_g/2 & P\boldsymbol{\sigma k} + \mathrm{i}Q\boldsymbol{\sigma\pi} \\ P\boldsymbol{\sigma k} - iQ\boldsymbol{\sigma\pi} & -E_g/2 \end{pmatrix}, \tag{2}
$$

где P — вещественный зонный параметр $(i\hbar/\sqrt{3}m_0)\langle S|\hat{p}_x|X\rangle$, вектор $\boldsymbol{\pi} = (k_yk_z, k_xk_z, k_xk_y)$, декартовы координаты x, y, z направлены по кристаллографическим осям [100], [010] и [001] соответственно, $\boldsymbol{\sigma}$ — трехмерный псевдовектор, компонентами которого являются матрицы Паули; недиагональные слагаемые, квадратичные по $\boldsymbol{k}$ и определяемые зонным параметром Q, описывают инверсионную асимметрию, они возникают за счет вклада далеких зон в процедуре Лёвдина [29], позволяющей свести многозонный гамильтониан к матрице (2) размерности 4×4.

Мы рассматриваем оптические переходы вблизи запрещенной зоны E_g и считаем, что частота света ω удовлетворяет неравенству

$$
\hbar\omega - E_g \ll E_g\,. \tag{3}
$$

В этом случае достаточно ограничиться параболической дисперсией электронов в зоне проводимости c и валентной зоне v:

$$
\varepsilon_{c\boldsymbol{k}} = -\varepsilon_{v\boldsymbol{k}} \equiv \varepsilon_{h\boldsymbol{k}} = \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2k^2}{2m^*}\,, \tag{4}
$$

где одночастичная эффективная масса $m^* = \hbar^2E_g/2P^2$, а приведенная масса электрона и дырки $\mu = m^*/2$. Заметим однако, что рассматриваемый здесь фототок пропорционален зонному параметру асимметрии Q, который будет учтен в матричных элементах межзонных переходов.

2.1. Электрон-дырочные состояния в континууме

В методе эффективной массы двухчастичную волновую функцию электрона и дырки с нулевым квазиимпульсом трансляционного движения можно представить в общем виде как

$$
\Psi_{s_e,s_h} = \psi(\boldsymbol{r})u_{\Gamma_6,s_e}(\boldsymbol{r}_e)u^{(h)}_{\Gamma_7,s_h}(\boldsymbol{r}_h)\,. \tag{5}
$$

Здесь $\psi(\boldsymbol{r})$ — плавная огибающая функция разностной переменной $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_h$, $u_{\Gamma_6,s_e}(\boldsymbol{r}_e)$ и $u^{(h)}_{\Gamma_7,s_h}(\boldsymbol{r}_h) = -Ku_{\Gamma_7,-s_h}(\boldsymbol{r}_h)$ – блоховские периодические амплитуды для электрона и дырки в точке экстремума $\boldsymbol{k} = 0$, s_e и s_h — проекции спина $\pm 1/2$ на направление оси z, K — оператор инверсии времени, связывающий состояния в электронном и дырочном представлениях: $K = -i\sigma_yK_0$, σ_y — матрица Паули, K_0 — оператор комплексного сопряжения. Поскольку энергии (4) не зависят от спиновых состояний, плавная огибающая тоже не зависит от индексов s_e, s_h. Для удобства в дальнейшем нормировочный объем кристалла V положим равным единице.

В качестве собственных состояний кулоновской задачи $\Psi_{s_e,s_h,\boldsymbol{k}} \equiv |s_e, s_h, \boldsymbol{k}\rangle$ мы используем огибающие $\psi^{(+)}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$, которые на больших расстояниях превращаются в плоские волны $\exp(i\boldsymbol{kr})$. Их разложение по сферическим волнам имеет следующий вид (см. § 136 в [20]):

$$
\psi^{(+)}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \\
= \frac{2\pi}{k}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} i^l e^{i\delta_l}R_{kl}(r)Y^*_{l,m}\left(\frac{\boldsymbol{k}}{k}\right)Y_{l,m}\left(\frac{\boldsymbol{r}}{r}\right)\,, \tag{6}
$$

где фаза

$$\delta_l = \arg\Gamma[l+1-(i/ka_B)]\,,$$

а радиальная функция $R_{kl}(r)$ имеет размерность обратной длины и при выборе нормировки согласно § 136 в [20] равна

$$R_{kl}(r) = \frac{C_{kl}}{(2l+1)!}(2kr)^l e^{-ikr}\times \\ \times F\left(l+1+\frac{i}{ka_B}, 2l+2, 2ikr\right). \quad (7)$$

Здесь $F(\alpha,\beta,z)$ — вырожденная гипергеометрическая функция, введен боровский радиус экситона $a_B = \kappa\hbar^2/e^2\mu$, κ — диэлектрическая проницаемость среды. Приведем выражения для коэффициентов C_{kl} для орбитального момента $l=0$ и 1:

$$C_{k0} = 2k\sqrt{\mathcal{Z}}\,,\; C_{k1} = \sqrt{1+\frac{1}{(ka_B)^2}}\,C_{k0}\,, \quad (8)$$

где фактор Зоммерфельда равен

$$\mathcal{Z} = \frac{X}{1-\exp(-X)}\,,\; X = \frac{2\pi}{ka_B}\,. \quad (9)$$

В литературе встречаются и другие нормировки:

$$R_{kl}^{LL}(r) = \sqrt{2\pi}R_{kl}^{G}(r) = \sqrt{2\pi}kR_{El}^{VP}(r) = \\ = \sqrt{\frac{2}{\pi k}}R_{kl}^{K}(r) = 2kR^{Ell}(r)\,, \quad (10)$$

где функция $R_{kl}(r)$ в нормировке Ландау и Лифшица, входящая в формулу (6), обозначена для ясности в виде $R_{kl}^{LL}(r)$, а остальные функции с верхними индексами G, VP, K и Ell введены в статьях [30–33] соответственно. При использовании в разложении (6) радиальных функций с другой нормировкой нужно умножить это разложение на соответствующий коэффициент в соотношениях (10). Энергия возбуждения электрон-дырочного состояния (6) имеет параболическую дисперсию

$$E_{\boldsymbol{k}} = E_g + \frac{\hbar^2k^2}{2\mu}\,. \quad (11)$$

В дальнейшем будет использовано также разложение кулоновской волновой функции по состояниям невзаимодействующих электрона и дырки,

$$|s_e,s_h,\boldsymbol{k}\rangle = \Psi^{(+)}_{s_e,s_h,\boldsymbol{k}} = \sum_{\boldsymbol{q}} C_{\boldsymbol{q}}^{(\boldsymbol{k})}|s_e,\boldsymbol{q};s_h,-\boldsymbol{q};\mathrm{free}\rangle\,, \quad (12)$$

где

$$|s_e,\boldsymbol{q};s_h,-\boldsymbol{q};\mathrm{free}\rangle = e^{i\boldsymbol{qr}}u_{\Gamma_6,s_e}(\boldsymbol{r}_e)u^{(h)}_{\Gamma_7,s_h}(\boldsymbol{r}_h)\,,$$

$C_{\boldsymbol{q}}^{(\boldsymbol{k})}$ — фурье-образ огибающей $\psi_{\boldsymbol{k}}^{(+)}(\boldsymbol{r})$.

3. ДВА ВКЛАДА В ЛИНЕЙНЫЙ ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ТОК

В фотоиндуцированный электрический ток вносят вклады эффект увлечения электронов фотонами, циркулярный и линейный фотогальванические эффекты (ФГЭ). Первый вклад возникает за счет передачи импульса фотонов свободным носителям заряда, он пропорционален волновому вектору света. Второй вклад обусловлен преобразованием углового момента циркулярно поляризованных фотонов в поступательное движение свободных электронов или дырок и пропорционален степени циркулярной поляризации излучения P_{circ}. Линейный ФГЭ возникает в пьезоэлектриках, он не зависит от волнового вектора света или степени поляризации P_{circ} и изучается обычно при линейной поляризации возбуждающего света.

В свою очередь линейный фототок состоит из баллистического и сдвигового вкладов:

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}^{(bal)} + \boldsymbol{j}^{(sh)}\,.$$

Без учета кулоновского взаимодействия эти токи вычисляются в одночастичном приближении по формулам

$$\begin{aligned} \boldsymbol{j}^{(bal)} &= e\sum_{l}\sum_{\boldsymbol{k}s's}\boldsymbol{v}_{ls,ls'}(\boldsymbol{k})\overline{\rho}_{ls',ls}(\boldsymbol{k})\,, \\ \boldsymbol{j}^{(sh)} &= e\sum_{l\neq l'}\sum_{\boldsymbol{k}s's}\boldsymbol{v}_{ls,l's'}(\boldsymbol{k})\overline{\rho}_{l's',ls}(\boldsymbol{k})\,, \end{aligned} \quad (13)$$

где l', l — индексы зон c и v, s, s' — спиновые индексы, $\boldsymbol{v}_{ls,l's'}$ — матричные элементы оператора скорости, $\overline{\rho}_{l's',ls}(\boldsymbol{k})$ — одночастичная матрица плотности, черта означает усреднение по времени. С учетом кулоновского взаимодействия формулы (13) принимают вид

$$\boldsymbol{j}^{(bal)} = e\sum_{\boldsymbol{kk}'s_es_h}\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}\overline{\rho}_{s_e,s_h,\boldsymbol{k};s_e,s_h,\boldsymbol{k}'} + \text{c.c.}\,, \quad (14a)$$

$$\boldsymbol{j}^{(sh)} = e\sum_{\boldsymbol{k}s_es_h}\overline{\langle 0\,|\hat{\boldsymbol{v}}|\,s_e,s_h,\boldsymbol{k}\rangle\,\rho_{s_e,s_h,\boldsymbol{k};0}} + \text{c.c.}\,, \quad (14b)$$

где

$$\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} = \int\psi_{\boldsymbol{k}'}^{(+)*}(\boldsymbol{r})\left(-i\frac{\hbar}{\mu}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\right)\psi_{\boldsymbol{k}}^{(+)}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\,, \quad (15)$$

$|0\rangle$ — основное состояние кристалла (валентная зона заполнена, зона проводимости пустая). Краткий вывод формул (14a), (15) приведен в Приложении A. Там же приводится и выражение для матричного элемента оператора $\hat{\boldsymbol{v}}$ в (14b) через коэффициенты $C_{\boldsymbol{q}}^{(\boldsymbol{k})}$.

В объемном полупроводнике симметрии T_d линейный фотогальванический эффект, как баллистический, так и сдвиговый, описывается феноменологическим уравнением [34]

$$j_i = \chi e_{i+1} e_{i+2} \mathcal{E}_0^2 . \tag{16}$$

Здесь $\mathcal{E}_0$ — вещественная амплитуда электрического поля излучения, $\boldsymbol{e}$ — единичный вектор линейной поляризации, $i = x, y, z$, и предполагается циклическая перестановка координат $x \to y \to z \to x$. Для определенности мы рассмотрим поляризацию

$$\boldsymbol{e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1,1,0)\,, \tag{17}$$

при которой индуцируется фототок в z-направлении. В пренебрежении волновым вектором фотона векторный потенциал и электрическое поле осциллируют во времени согласно

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{\mathcal{A}}(t) = \boldsymbol{e}\mathcal{A}_0 \left(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}\right), \\ &\boldsymbol{\mathcal{E}}(t) = 2\boldsymbol{e}\mathcal{E}_0 \sin\omega t\,,\ A_0 = \frac{c}{\omega}\mathcal{E}_0. \end{aligned} \tag{18}$$

При этом оператор взаимодействия света с электронами принимает вид

$$\hat{V}(t) = \hat{V}(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})\,,$$

где

$$\hat{V} = -\frac{e}{\omega}(\hat{\boldsymbol{v}}_0 \cdot \boldsymbol{e})\mathcal{E}_0\,,\ \hat{\boldsymbol{v}}_0 = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial H_0}{\partial \boldsymbol{k}}\,. \tag{19}$$

3.1. Матричные элементы оптического возбуждения

В отсутствие кулоновского взаимодействия при условии (3) и в поляризации (17) для матричных элементов оптических переходов в электронном представлении имеем

$$\begin{aligned} &V_{c,\pm\frac{1}{2},\boldsymbol{k};v,\pm,\frac{1}{2},\boldsymbol{k}} = \mp i \frac{e\mathcal{E}_0}{\sqrt{2}\hbar\omega} Q(k_x + k_y)\,, \\ &V_{c,\pm,\frac{1}{2},\boldsymbol{k};v,\mp\frac{1}{2},\boldsymbol{k}} = -\frac{1 \mp i}{\sqrt{2}}\frac{e\mathcal{E}_0}{\hbar\omega}(P + iQk_z)\,. \end{aligned} \tag{20}$$

К фототоку приводят только переходы

$$(v, -1/2, \boldsymbol{k}) \to (c, 1/2, \boldsymbol{k})$$

и

$$(v, 1/2, \boldsymbol{k}) \to (c, -1/2, \boldsymbol{k}),$$

в матричных элементах которых содержатся оба коэффициента P и Q. Заметим, что при выводе формул (20) мы учли условие (3), при котором $\boldsymbol{kp}$-смешиванием состояний зоны проводимости и валентной зоны можно пренебречь, одночастичные начальные и конечные состояния имеют вид

$$\begin{aligned} &\psi_{c,s,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{kr}} u_{\Gamma_6,s}(\boldsymbol{r})\,, \\ &\psi_{v,s,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{kr}} u_{\Gamma_7,s}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{21}$$

и матричные элементы (20) не содержат слагаемых второго или более высокого порядка по $\boldsymbol{k}$.

Используя теорию Эллиота [33], мы можем обобщить уравнение (20) для переходов из основного состояния $|0\rangle$ в электрон-дырочное кулоновское состояние $|s_e = \pm 1/2, s_h = \pm 1/2, \boldsymbol{k}\rangle$:

$$\begin{aligned} &\langle \pm 1/2, \pm 1/2, \boldsymbol{k}|\hat{V}|0\rangle \equiv V_{\pm\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2},\boldsymbol{k};0} = \\ &= -\frac{1 \mp i}{\sqrt{2}}\frac{e\mathcal{E}_0}{\hbar\omega}\left(e^{-i\delta_0}P + ie^{-i\delta_1}Q\mathcal{S}k_z\right)\sqrt{\mathcal{Z}}\,, \end{aligned} \tag{22}$$

где

$$\mathcal{S} = \sqrt{1 + \frac{1}{(ka_B)^2}}\,,$$

и фактор Зоммерфельда определен согласно (9). При больших значениях ka_B факторы $\mathcal{Z}$ и $\mathcal{S}$ стремятся к единице, а фазы δ_0, δ_1 — к нулю, и формула (22) переходит в формулу (20) (с учетом различных знаков у проекции спина в дырочном и электронном представлениях).

Из (22) следует, что основной вклад в вероятность поглощения света в единицу времени в единицу объема равна

$$W = \frac{4\pi}{\hbar}\left(\frac{eP}{\hbar\omega}\right)^2 g(\hbar\omega)\mathcal{Z}\mathcal{E}_0^2\,, \tag{23}$$

где приведенная плотность состояний дается формулой

$$\begin{aligned} &g(\hbar\omega) = \sum_{\boldsymbol{k}} \delta(\hbar\omega - E_{\boldsymbol{k}}) = \frac{\mu k(\omega)}{2\pi^2\hbar^2}\,, \\ &k(\omega) = \sqrt{\frac{2\mu(\hbar\omega - E_g)}{\hbar^2}}\,. \end{aligned} \tag{24}$$

4. БАЛЛИСТИЧЕСКИЙ ФОТОТОК

Для расчета баллистического тока нужно найти матрицу плотности $\overline{\rho}_{s_e,s_h,\boldsymbol{k};s_e,s_h,\boldsymbol{k}'}$ и матричный элемент оператора скорости $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}$. Сделаем это последовательно.

4.1. Двухчастичная матрица плотности

Обозначим для краткости основное состояние кристалла $|0\rangle$ и возбужденные состояния $|s_e, s_h, \boldsymbol{k}\rangle$

одним индексом n, n' или m. Матрица плотности $\rho_{nn'}(t) = \rho^*_{n'n}(t)$ удовлетворяет системе уравнений

$$\left[\varepsilon_{n'} - \varepsilon_n + i\hbar(\gamma_n + \gamma_{n'}) + i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]\rho_{nn'}(t) = \\ = \sum_m \left[V_{nm}(t)\rho_{mn'}(t) - \rho_{nm}(t)V_{mn'}(t)\right], \quad (25)$$

где ε_n — энергия электронной системы в состоянии n, $V_{mn}(t)$ — матричный элемент оператора взаимодействия с электромагнитным полем. Для основного состояния $|0\rangle$ затухание $\gamma_0 = 0$, для возбужденных состояний параметр $\gamma_n \equiv \gamma$ учитывает рассеяние электрон-дырочной пары на примесях или фононах. Для линейно поляризованного света (18) имеем

$$V_{mn}(t) = V_{mn}\left(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}\right).$$

В собственном полупроводнике при низкой температуре исходная матрица плотности имеет одну ненулевую компоненту

$$\rho^{(0)}_{nn'} = \delta_{n0}\delta_{n'0}. \quad (26)$$

В первом порядке по теории возмущений временна́я зависимость матрицы плотности имеет вид

$$\rho^{(1)}_{n0}(t) = \rho^{(1)*}_{0n}(t) = \rho^{(+1)}_{n0}e^{-i\omega t} + \rho^{(-1)}_{n0}e^{i\omega t}, \quad (27)$$

где n — любое возбужденное состояние. Подставляя в левую часть уравнения (25) это выражение для матрицы плотности, а в правую часть – выражение (26), находим

$$\rho^{(+1)}_{n0} = \frac{V_{n0}}{\hbar\omega - E_n + i\hbar\gamma}, \\ \rho^{(-1)}_{0n} = \frac{V_{0n}}{\hbar\omega - E_n - i\hbar\gamma}, \quad (28)$$

где учтено, что разность $\varepsilon_n - \varepsilon_0$ есть энергия возбуждения E_n, определенная согласно (11). Нерезонансные компоненты $\rho^{(-1)}_{n0}$ и $\rho^{(+1)}_{0n}$ не выписаны, так как они не вносят вклада в баллистический фототок.

Для второго порядка теории возмущений после усреднения по времени для компонент матрицы плотности с $n, n' \neq 0$ получаем

$$\overline{\rho}^{(2)}_{nn'} = \frac{V_{n0}V_{0n'}}{E_{n'} - E_n + 2i\hbar\gamma}\times \\ \times\left(\frac{1}{\hbar\omega - E_{n'} - i\hbar\gamma} - \frac{1}{\hbar\omega - E_n + i\hbar\gamma}\right). \quad (29)$$

Заменив n на $s_e, s_h, \boldsymbol{k}$ и n' на $s_e, s_h, \boldsymbol{k}'$, а энергетические знаменатели на дельта-функции, окончательно находим

$$\overline{\rho}^{(2)}_{s_e,s_h,\boldsymbol{k};s_e,s_h,\boldsymbol{k}'} = i\pi\frac{V_{s_e,s_h,\boldsymbol{k};0}V_{0;s_e,s_h,\boldsymbol{k}'}}{E_{\boldsymbol{k}'} - E_{\boldsymbol{k}} + 2i\hbar\gamma}\times \\ \times\left[\delta(\hbar\omega - E_{\boldsymbol{k}'}) + \delta(\hbar\omega - E_{\boldsymbol{k}})\right]. \quad (30)$$

Вклад в фототок вносит нечетная составляющая произведения

$$\left(V_{\pm\frac12,\pm\frac12,\boldsymbol{k};0}V_{0;\pm\frac12,\pm\frac12,\boldsymbol{k}'}\right)_{\mathrm{odd}} = i\left(\frac{e\mathcal{E}_0}{\hbar\omega}\right)^2\times \\ \times PQ\left(e^{i(\delta'_0-\delta_1)}\mathcal{S}k_z - e^{-i(\delta_0-\delta'_1)}\mathcal{S}'k'_z\right)\sqrt{\mathcal{Z}\mathcal{Z}'}, \quad (31)$$

где

$$\delta'_l = \delta_l(k'), \quad \mathcal{Z}' = \mathcal{Z}(k'), \quad \mathcal{S}' = \mathcal{S}(k').$$

Отсюда следует, что суммирование по спинам в (14a) можно заменить удвоением выражения (31).

4.2. Матричный элемент оператора скорости

С учетом связи между матричными элементами скорости и координаты интеграл (15) можно переписать в виде

$$\int\psi^{(+)*}_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})\left(-i\frac{\hbar}{\mu}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}\right)\psi^{(+)}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = \\ = i\frac{E_{\boldsymbol{k}'} - E_{\boldsymbol{k}}}{\hbar}\int\psi^{(+)*}_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}\psi^{(+)}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}. \quad (32)$$

Далее нужно подставить разложения (6) функций $\psi^{(+)}_{\boldsymbol{k}}$ и $\psi^{(+)}_{\boldsymbol{k}'}$ в правый интеграл и учесть, что после интегрирования останутся только вклады с $l - l' = \pm1$. Согласно (31), угловая зависимость матрицы плотности (30) обусловлена множителями k_z и k'_z. Поэтому в интегралах (32) нужно оставить только слагаемые с $l = 0, l' = 1, m' = 0$ и $l = 1, m = 0, l' = 0$. В результате для этой части матричного элемента координаты z получим

$$z_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} \to i\frac{\pi}{kk'}\times\left(\frac{k_z}{k}e^{-i(\delta'_0-\delta_1)}\mathcal{S}I_{k1,k'0} - \right. \\ \left. -\frac{k'_z}{k'}e^{i(\delta_0-\delta'_1)}\mathcal{S}'I_{k0,k'1}\right), \quad (33)$$

где

$$I_{kl,k'l'} = \int\limits_0^\infty r^3 dr R_{kl}(r)R_{k'l'}(r). \quad (34)$$

Найдем среднее по направлениям векторов $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{k}'$ от произведения (31) и (33):

$$\int\frac{d\Omega_{\boldsymbol{k}}d\Omega_{\boldsymbol{k}'}}{(4\pi)^2}z_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}\left(V_{\pm\frac12,\pm\frac12,\boldsymbol{k};0}V_{0;\pm\frac12,\pm\frac12,\boldsymbol{k}'}\right)_{odd} = \\ = -\frac{\pi}{3}\left(\frac{e\mathcal{E}_0}{\hbar\omega}\right)^2 PQ\sqrt{\mathcal{Z}\mathcal{Z}'}\left(\frac{\mathcal{S}I_{k1,k'0}}{k'} + \frac{\mathcal{S}'I_{k0,k'1}}{k}\right). \quad (35)$$

Отсюда следует, что после такого усреднения фазы δ_l в выражениях (31) и (33) взаимно уничтожаются и при дальнейшем расчете тока (14a) не возникнут.

4.3. Расчет баллистического фототока

Преобразуем энергетический знаменатель в выражении (29) следующим образом:

$$\frac{1}{E_{\boldsymbol{k}'}-E_{\boldsymbol{k}}+2i\hbar\gamma}=\frac{E_{\boldsymbol{k}'}-E_{\boldsymbol{k}}-2i\hbar\gamma}{(E_{\boldsymbol{k}'}-E_{\boldsymbol{k}})^2+(2\hbar\gamma)^2}\,. \tag{36}$$

Поскольку интеграл (35) является действительным, мнимая часть выражения (36) не вносит вклада в ток, и это выражение можно заменить на

$$\frac{E_{\boldsymbol{k}'}-E_{\boldsymbol{k}}}{(E_{\boldsymbol{k}'}-E_{\boldsymbol{k}})^2+(\hbar/\tau)^2}\,,$$

где $\tau=(2\gamma)^{-1}$ — время рассеяния. Сумма (14a) для тока j_z, усредненная по углам волновых векторов, принимает вид

$$j_z^{(bal)}=\frac{\pi e}{\hbar}\left(\frac{eE}{\hbar\omega}\right)^2 2PQ\sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\frac{(E_{\boldsymbol{k}'}-E_{\boldsymbol{k}})^2}{(E_{\boldsymbol{k}'}-E_{\boldsymbol{k}})^2+(\hbar/\tau)^2}\times \\ \times\frac{\pi}{3}\left(\frac{\mathcal{S}I_{k1,k'0}}{k'}+\frac{\mathcal{S}'I_{k0,k'1}}{k}\right)\times \\ \times\sqrt{\mathcal{Z}\mathcal{Z}'}\left[\delta(\hbar\omega-E_{\boldsymbol{k}})+\delta(\hbar\omega-E_{\boldsymbol{k}'})\right]\,. \tag{37}$$

Таким образом, для нахождения баллистического фототока требуется рассчитать интегралы $I_{k1,k'0}, I_{k0,k'1}$. Этот расчет вынесен в Приложение B. С учетом уравнений (23), (60), (61), (64) вместо (37) получаем

$$j_z^{(bal)}=eW\frac{Q}{P}\frac{2\pi}{3}\frac{\pi\tau}{\hbar}\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)^2 4k^2\frac{\mu k}{2\pi^2\hbar^2}\frac{2\pi}{k}\frac{1}{\pi}\frac{1}{ka_B}= \\ =e\frac{Q}{P}W\frac{2}{3}\frac{\tau}{\hbar}\frac{\hbar^2 k}{\mu a_B}\,. \tag{38}$$

Это главный результат работы.

4.4. Другой способ расчета баллистического тока

В этом разделе мы проигнорируем влияние кулоновского взаимодействие на матричный элемент оператора скорости и учтем это взаимодействие только в матричном элементе оптического возбуждения (22). При таком подходе выражение для фототока принимает вид

$$j_z=\frac{2\pi}{\hbar}e\tau\sum_{s_e,s_h,\boldsymbol{k}}\frac{\hbar k_z}{\mu}\left|V_{s_e,s_h,\boldsymbol{k};0}\right|^2\delta(E_k-\hbar\omega)\,. \tag{39}$$

Подставляя выражения (22) в эту формулу и усредняя по направлению вектора $\boldsymbol{k}$, получаем

$$j_z=\frac{2\pi}{\hbar}2PQe\tau\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{\hbar k^2}{3\mu}2\sin(\delta_1-\delta_0)\mathcal{Z}\mathcal{S}\delta(E_k-\hbar\omega)= \\ =\frac{2}{3}\frac{Q}{P}W\tau\mathcal{S}\frac{\hbar k^2}{\mu}\sin(\delta_1-\delta_0)\,. \tag{40}$$

Учитывая далее, что

$$\sin(\delta_1-\delta_0)=\frac{1}{ka_B\mathcal{S}}\,,$$

приходим к той же формуле (38). Таким образом, оба подхода дают одинаковый результат.

5. СДВИГОВЫЙ ФОТОТОК

Для вывода выражения для сдвигового тока в многозонной модели [4] требуется подставить в (14b) второй порядок матрицы плотности $\overline{\rho}^{(2)}_{s_e,s_h,\boldsymbol{k};0}$. Важно, что в двухзонной модели (2) с нелинейными по $\boldsymbol{k}$ недиагональными слагаемыми оператор скорости содержит линейный по электрическому полю вклад

$$\hat{\boldsymbol{v}}=\hat{\boldsymbol{v}}_0+\delta\hat{\boldsymbol{v}}(e^{-i\omega t}+e^{i\omega t})\,. \tag{41}$$

Поэтому выражение для сдвигового тока содержит дополнительный вклад от матрицы плотности первого порядка и имеет вид

$$\boldsymbol{j}^{(sh)}=e\sum_n\left(\langle 0\,|\hat{\boldsymbol{v}}_0|\,n\rangle\,\overline{\rho}^{(2)}_{n;0}+\langle 0|\delta\hat{\boldsymbol{v}}|n\rangle\rho^{(+1)}_{n;0}\right)+\text{c.c.} \tag{42}$$

Начнем преобразование этой суммы со второго слагаемого. Матрица плотности первого порядка $\overline{\rho}^{(+1)}_{n;0}$ определена согласно (28). Разложим множитель $\langle 0|\delta\hat{\boldsymbol{v}}|n\rangle$ по матричным элементам для состояний свободных электрон-дырочных пар:

$$\langle 0|\delta\hat{\boldsymbol{v}}|s_e,s_h,\boldsymbol{k}\rangle=\sum_{\boldsymbol{q}}C^{(\boldsymbol{k})}_{\boldsymbol{q}}\langle 0|\delta\hat{\boldsymbol{v}}|s_e,\boldsymbol{q};s_h,-\boldsymbol{q};\text{free}\rangle\,. \tag{43}$$

Тождество

$$\delta\boldsymbol{v}=\frac{i}{\hbar}[\hat{V},\boldsymbol{r}]$$

позволяет переписать матричный элемент в сумме (43) в виде

$$\langle 0|\delta\hat{\boldsymbol{v}}|s_e,\boldsymbol{q};s_h,-\boldsymbol{q};\text{free}\rangle=\langle c,s_e,\boldsymbol{q}|\delta\hat{\boldsymbol{v}}|v,-s_h,\boldsymbol{q}\rangle= \\ =\frac{i}{\hbar}\sum_{l,s,\boldsymbol{q}'}\Big(V_{c,s_e,\boldsymbol{q};l,s,\boldsymbol{q}}\boldsymbol{r}_{l,s,\boldsymbol{q};v,-s_h,\boldsymbol{q}'}- \\ -\boldsymbol{r}_{c,s_e,\boldsymbol{q};l,s,\boldsymbol{q}'}V_{l,s,\boldsymbol{q}';-s_h,\boldsymbol{q}'}\Big)\,. \tag{44}$$

Матричные элементы координаты рассчитываются по формулам [4]

$$\boldsymbol{r}_{l,s\boldsymbol{q};l,s',\boldsymbol{q}'} = i\delta_{s's}\frac{\partial\delta_{\boldsymbol{q}',\boldsymbol{q}}}{\partial\boldsymbol{q}} \quad (l=c,v)\,,$$
$$\boldsymbol{r}_{c,s\boldsymbol{q};v,s'\boldsymbol{q}'} = -\delta_{\boldsymbol{q}',\boldsymbol{q}} i\hbar\frac{\boldsymbol{v}_{c,s,\boldsymbol{q};v,s',\boldsymbol{q}}}{\varepsilon_{c,\boldsymbol{q}}-\varepsilon_{v,\boldsymbol{q}}}\,. \tag{45}$$

Подставляя эти формулы в сумму (44), получим

$$\langle 0|\delta\hat{\boldsymbol{v}}|s_e,\boldsymbol{q};s_h,-\boldsymbol{q};\text{free}\rangle = \frac{1}{\hbar}\left[\frac{\partial V_{c,s_e,\boldsymbol{q};v,-s_h,\boldsymbol{q}}}{\partial\boldsymbol{q}} + \right.$$
$$\left. + \frac{\hbar\boldsymbol{v}_{c,s_e,\boldsymbol{q};v,-s_h,\boldsymbol{q}}}{\varepsilon_{c\boldsymbol{q}}-\varepsilon_{v\boldsymbol{q}}}\left(V_{c,\boldsymbol{q};c,\boldsymbol{q}} - V_{v,\boldsymbol{q};v,\boldsymbol{q}}\right)\right]^*, \tag{46}$$

где

$$V_{c,\boldsymbol{q};c,\boldsymbol{q}} - V_{v,\boldsymbol{q};v,\boldsymbol{q}} = -\frac{\hbar(\boldsymbol{q}\boldsymbol{e})}{\mu}\frac{e\mathcal{E}_0}{\omega}\,.$$

При замене базисных функций (21)

$$\psi_{c,s,\boldsymbol{k}} \to e^{\boldsymbol{i}\varphi(c,s,\boldsymbol{k})}\psi_{c,s,\boldsymbol{k}}\,,\ \psi_{v,s,\boldsymbol{k}} \to e^{\boldsymbol{i}\varphi(v,s_e,\boldsymbol{k})}\psi_{v,s,\boldsymbol{k}}\,,$$

где $\varphi(l,s,\boldsymbol{k})$ — гладкая функция $\boldsymbol{k}$, в квадратных скобках уравнения (46) появится дополнительное слагаемое

$$[\boldsymbol{\Omega}_{c,s_e}(\boldsymbol{q}) - \boldsymbol{\Omega}_{v,-s_h}(\boldsymbol{q})]V_{c,s_e,\boldsymbol{q};v,-s_h,\boldsymbol{q}} =$$
$$= i\left(\frac{\partial\varphi(c,s_e,\boldsymbol{q})}{\partial\boldsymbol{q}} - \frac{\partial\varphi(v,-s_h,\boldsymbol{q})}{\partial\boldsymbol{q}}\right)V_{c,s_e,\boldsymbol{q};v,-s_h,\boldsymbol{q}}\,,$$

так что матричный элемент (46) останется инвариантным к такой замене.

Решая уравнение (25) во втором порядке, находим

$$\langle n|\overline{\hat{\rho}}^{(2)}|0\rangle = -\frac{\langle n|\overline{[\hat{V},\hat{\rho}^{(1)}]}|0\rangle}{E_n} =$$
$$= -\frac{1}{E_n}\sum_m V_{nm}\bar{\rho}^{(+1)}_{m0}\,. \tag{47}$$

Представим ток (42) в виде суммы

$$\boldsymbol{j}_1 + \boldsymbol{j}_2 + \boldsymbol{j}_3,$$

где $\boldsymbol{j}_1$ — вклад, связанный с $\overline{\rho}^{(2)}_{n;0}$, а $\boldsymbol{j}_2,\boldsymbol{j}_3$ — вклады, связанные с $\overline{\rho}^{(1)}_{n;0}$ и определяемые первым и вторым слагаемыми в квадратных скобках (46). Можно проверить, что в пренебрежении кулоновским взаимодействием токи $\boldsymbol{j}_1$ и $\boldsymbol{j}_3$ сокращаются. Поэтому при учете электрон-дырочного взаимодействия сумма $\boldsymbol{j}_1+\boldsymbol{j}_3$ имеет малость порядка E_B/E_g по сравнению с током $\boldsymbol{j}_2$ и сохранение этой суммы есть превышение точности, так как при расчете модифицированных электрон-дырочных состояний мы пренебрегаем слагаемыми, имеющими такую малость. Учет этих поправок при расчете экситонных состояний и силы осциллятора экситона проводился в работе [40] и здесь не приводится.

Таким образом, сдвиговый фототок с учетом кулоновского взаимодействия определяется выражением

$$\boldsymbol{j}^{(sh)} = e\frac{2\pi}{\hbar}\sum_n \boldsymbol{R}_n|V_n|^2\delta(E_n-\hbar\omega)\,, \tag{48}$$

где $V_n = \langle s_e,s_h,\boldsymbol{k}|V|0\rangle$, $\boldsymbol{R}_n$ — элементарный сдвиг заряда при оптическом переходе

$$\boldsymbol{R}_n = -\frac{1}{|V_n|^2}\,\mathrm{Im}\left(V_n^*\sum_{\boldsymbol{q}} C^{(\boldsymbol{k})*}_{\boldsymbol{q}}\frac{\partial V_{c,s_e,\boldsymbol{q};v,-s_h,\boldsymbol{q}}}{\partial\boldsymbol{q}}\right)\,. \tag{49}$$

Подставим в (48) выражения для матричных элементов (20) и (22). Поскольку производная матричного элемента (20) не зависит от $\boldsymbol{q}$, мы можем переписать сумму по $\boldsymbol{q}$ в виде

$$\sum_{\boldsymbol{q}} C^{(\boldsymbol{k})*}_{\boldsymbol{q}}\frac{\partial V_{c,s_e,\boldsymbol{q};v,-s_h,\boldsymbol{q}}}{\partial\boldsymbol{q}} = \sqrt{\mathcal{Z}}\frac{\partial V_{c,s_e,\boldsymbol{k};v,-s_h,\boldsymbol{k}}}{\partial\boldsymbol{k}}\,.$$

В итоге получаем второй важный результат работы:

$$\boldsymbol{j}^{(sh)}(\text{Coul}) = -e\frac{Q}{P}W = \mathcal{Z}\boldsymbol{j}^{(sh)}(\text{no-Coul})\,. \tag{50}$$

Как видим, в рассматриваемой двухзонной модели отношение сдвиговых фототоков, рассчитанных с учетом и без учета кулоновского взаимодействия, совпадает с аналогичным отношением коэффициентов поглощения света.

6. СРАВНЕНИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКОГО И СДВИГОВОГО ВКЛАДОВ

Из формулы (38) следует частотная зависимость баллистического фототока

$$j_z^{(bal)} = \frac{C}{a_B^2}\frac{k(\omega)}{1-exp[-2\pi/k(\omega)a_B]}\,, \tag{51}$$

где волновой вектор $k(\omega)$ определен в (24) и коэффициент C не зависит от эффективной массы μ и частоты ω. Такую же частотную зависимость имеет выражение для тока, приведенное в работе [25]. Однако в эту формулу при совпадающих эффективных массах электрона и дырки масса μ входит только в показатель экспоненты, тогда как выражение (51) содержит еще множитель μ^2 (из-за наличия a_B^2 в знаменателе).

Согласно (38) и (50) отношение кулоновского баллистического и сдвигового вкладов в ток описывается уравнением

$$\frac{|j_z^{(bal)}|}{|j_z^{(sh)}|} = \frac{2}{3}\frac{\tau}{\hbar}\frac{\hbar^2 k}{\mu a_B} = \\ = \frac{4}{3}\frac{\tau}{\hbar}\sqrt{E_B(\hbar\omega - E_g)} = \frac{2}{3}\frac{\ell}{a_B}\,, \quad (52)$$

где ℓ — длина свободного пробега $\tau\hbar k/\mu$. Таким образом, мы подтверждаем утверждение, сделанное в статье [7]: за исключением особых случаев экстремально большого значения экситонного боровского радиуса (малая эффективная масса, большая диэлектрическая проницаемость) и очень короткого времени рассеяния, баллистический ток преобладает над сдвиговым. Согласно (52), условием этого преобладания является неравенство $\ell \gg a_B$, а не неравенство $\ell \gg a$, указанное в [7] (a — постоянная решетки). Подчеркнем, что, в отличие от межзонного поглощения, при межподзонных переходах в одной зоне сдвиговый и фононный баллистический механизмы вносят определяющие и сопоставимые вклады в ЛФГЭ [36–38].

Противоположное утверждение о преобладании сдвигового вклада над баллистическим сделано в работах [8, 9]. Возможно, это связано с тем, что во втором слагаемом в уравнении (8) в [8] или уравнении (22) в [9] включена в качестве множителя лишняя мнимая единица.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках одной модели зонной структуры объемного полупроводника выведены выражения для баллистического и сдвигового вкладов в линейный фотогальванический эффект, соответственно $j^{(bal)}$ и $j^{(sh)}$. Оба вклада рассчитаны с учетом кулоновского электрон-дырочного взаимодействия. Показано, что при межзонных переходах в типичных полупроводниках баллистический вклад существенно превышает сдвиговый вклад. Оценка для отношения $j^{(bal)}/j^{(sh)}$ составляет $(\tau/\hbar)[E_B(\hbar\omega - E_g)]^{1/2}$. В рассматриваемой двухзонной модели отношение сдвигового тока $j^{(sh)}$ к коэффициенту поглощения света не зависит от частоты, тогда как для баллистического фототока это отношение с увеличением частоты монотонно растет по корневому закону $\sqrt{\hbar\omega - E_g}$ (при неизменном времени релаксации τ). Мы рассмотрели относительно простую двухзонную модель, которая позволила вывести аналитические формулы (38) и (50). Использование более сложной модели потребует численного расчета кулоновских электрон-дырочных функций.

В последние годы появилось много публикаций, см. Введение, а также работу [40], в которых достигнуты успехи по численному расчету сдвигового ЛФГЭ при межзонных переходах. Дополнительный расчет баллистического фототока с учетом кулоновского электрон-дырочного взаимодействия позволит получить значительно бо́льшие значения суммарного фототока.

Благодарности. Мы признательны Л. Е. Голубу, Б. И. Стурману, С. А. Тарасенко и М. В. Энтину за полезные обсуждения.

Финансирование. Финансовая поддержка работы оказана Российским научным фондом в рамках проекта № 22-12-00211.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНОЙ КУЛОНОВСКОЙ ПАРЫ

Пара свободных электрона и дырки, двигающихся навстречу друг другу со скоростями $\hbar\boldsymbol{q}/m^*$ и $-\hbar\boldsymbol{q}/m^*$, переносит ток

$$\boldsymbol{j} = e\left[\frac{\hbar\boldsymbol{q}}{m^*} - \left(-\frac{\hbar\boldsymbol{q}}{m^*}\right)\right] = e\frac{\hbar\boldsymbol{q}}{\mu}.$$

На языке квантовой физики это означает, что матричный элемент оператора тока между состояниями свободных пар равен

$$\langle s_e', \boldsymbol{q}'; s_h', -\boldsymbol{q}'; \mathrm{free}|\hat{\boldsymbol{j}}|s_e, \boldsymbol{q}; s_h, -\boldsymbol{q}; \mathrm{free}\rangle = \\ = e\frac{\hbar\boldsymbol{q}}{\mu}\delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'}\delta_{s_e s_e'}\delta_{s_h s_h'}\,. \quad (53)$$

Используя разложение (12) кулоновской волновой функции по состояниям невзаимодействующих электрона и дырки, вычислим матричный элемент между двумя кулоновскими состояниями:

$$\langle s_e', s_h', \boldsymbol{k}'|\hat{\boldsymbol{j}}|s_e, s_h, \boldsymbol{k}\rangle = \sum_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'} C_{\boldsymbol{q}'}^{(\boldsymbol{k}')*} C_{\boldsymbol{q}}^{(\boldsymbol{k})} \times$$
$$\times \langle s_e', \boldsymbol{q}'; s_h', -\boldsymbol{q}'; \text{free}|\hat{\boldsymbol{j}}|s_e, \boldsymbol{q}; s_h, -\boldsymbol{q}; \text{free}\rangle =$$
$$= e\delta_{s_e s_e'}\delta_{s_h s_h'} \sum_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'} C_{\boldsymbol{q}'}^{(\boldsymbol{k}')*} C_{\boldsymbol{q}}^{(\boldsymbol{k})} \frac{\hbar \boldsymbol{q}}{\mu}\delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}'} =$$
$$= e\delta_{s_e s_e'}\delta_{s_h s_h'} \sum_{\boldsymbol{q}} C_{\boldsymbol{q}}^{(\boldsymbol{k}')*} \frac{\hbar \boldsymbol{q}}{\mu} C_{\boldsymbol{q}}^{(\boldsymbol{k})} =$$
$$= e\delta_{s_e s_e'}\delta_{s_h s_h'} \int \psi_{\boldsymbol{k}'}^{(+)*}(\boldsymbol{r}) \left(-i\frac{\hbar}{\mu}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right) \psi_{\boldsymbol{k}}^{(+)}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}\,. \tag{54}$$

Умножая этот матричный элемент на матрицу плотности и суммируя по волновым векторам и спиновым состояниям, получаем (14a), (15).

Матричный элемент $\langle 0|\hat{\boldsymbol{v}}|s_e, s_h, \boldsymbol{k}\rangle$ в формуле (14b) выражается через фурье-компоненты $C_{\boldsymbol{q}}^{(\boldsymbol{k})}$ в виде

$$\langle 0|\hat{\boldsymbol{v}}|s_e, s_h, \boldsymbol{k}\rangle = \sum_{\boldsymbol{q}} C_{\boldsymbol{q}}^{(\boldsymbol{k})} \boldsymbol{v}^*_{c,s_e;v,-s_h}(\boldsymbol{q})\,, \tag{55}$$

где одночастичное электронное состояние $|v, -s_h, \boldsymbol{q}\rangle$ отличается от дырочного состояния $|h, s_h, -\boldsymbol{q}\rangle$ операцией инверсии времени.

ПРИЛОЖЕНИЕ B. МАТРИЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ КООРДИНАТЫ МЕЖДУ СОСТОЯНИЯМИ КОНТИНУУМА

Здесь мы рассчитаем интеграл (34). Вначале заметим, что для радиальных функций свободного движения,

$$R_{k0}^{(0)}(r) = 2\frac{\sin kr}{r}\,,\; R_{k1}^{(0)}(r) = 2\left(\frac{\sin kr}{kr^2} - \frac{\cos kr}{r}\right)$$

матричные элементы координаты r имеют сингулярный вид:

$$\int_0^\infty R_{k1}^0(r) R_{k'0}^0(r) r^3 dr =$$
$$= 2\pi\left[\frac{\partial}{\partial k'}\delta(k'-k) + \frac{1}{k}\delta(k'-k)\right], \tag{56}$$
$$\int_0^\infty R_{k0}^0(r) R_{k'1}^0(r) r^3 dr =$$
$$= 2\pi\left[-\frac{\partial}{\partial k'}\delta(k'-k) + \frac{1}{k}\delta(k'-k)\right]. \tag{57}$$

Подстановка этих выражений в (37) вместо интегралов (34) не приводит к фототоку в силу тождеств

$$(x'-x)^2\frac{\partial\delta(x'-x)}{\partial x'} = 0\,,\; (x'-x)^2\delta(x'-x) = 0\,.$$

Это согласуется с утверждением, что без учета кулоновского взаимодействия линейный баллистический ток при прямых межзонных переходах не возникает.

Для кулоновских функций $R_{kl}(r)$ интеграл (34) приводится к виду [31, 32, 39]

$$I_{k1,k'0} = A\frac{\partial}{\partial k'}\delta(k'-k) + B\delta(k'-k) + 2\pi I^G_{k1,k'0}\,, \tag{58}$$

где A, B — функции k, в частности,

$$A = 2\pi[1 + (ka_B)^{-2}]^{-1/2},$$

см., например, формулу (3.7) в работе [31], а интеграл $I^G_{k1,k'0}$ был рассчитан Гордоном в 1929 г. [30]. В третье слагаемое вошел множитель 2π, так как в подынтегральную функцию (34) входят радиальные функции в нормировке Ландау – Лифшица, отличающиеся в $\sqrt{2\pi}$ раз от радиальных функций в [30], см. (10). Как и в случае свободных пар, два первых слагаемых вклада в фототок не вносят. Поэтому баллистический фототок определяется интегралом Гордона, который мы представим в следующем виде:

$$I^G_{k1,k'0} = \frac{f(k,k')}{(k'-k)^2}\,. \tag{59}$$

Здесь

$$f(k,k') = i\frac{2kk'}{(k+k')^2} e^{\frac{\pi}{2a_B}\left|\frac{1}{k'}-\frac{1}{k}\right|} \times$$
$$\times \sqrt{\frac{1 + \frac{1}{(ka_B)^2}}{ka_B\ \text{sh}\frac{\pi}{ka_B}\ k'a_B\ \text{sh}\frac{\pi}{k'a_B}}} \times$$
$$\times \left\{ \left|\frac{k-k'}{k+k'}\right|^{-\frac{i}{a_B}\left(\frac{1}{k}-\frac{1}{k'}\right)} \times\right.$$
$$\times {}_2F_1\left(-\frac{i}{ka_B}, 1 + \frac{i}{k'a_B}, 2, \frac{4kk'}{(k+k')^2}\right)$$
$$- \left|\frac{k-k'}{k+k'}\right|^{\frac{i}{a_B}\left(\frac{1}{k}-\frac{1}{k'}\right)} \times$$
$$\left.\times {}_2F_1\left(\frac{i}{ka_B}, 1 - \frac{i}{k'a_B}, 2, \frac{4kk'}{(k+k')^2}\right)\right\},$$

где ${}_2F_1(\alpha, \beta, \gamma; z)$ — гипергеометрическая функция. Интеграл $I^G_{k1,k'0}$ расходится при $k' \to k$. Однако с учетом квадрата разности энергий в числителе выражения под суммой (37) эта сумма сходится, так как отношение

$$\frac{(E_{\boldsymbol{k}'}-E_{\boldsymbol{k}})^2}{(k'-k)^2}=\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)^2(k'+k)^2 \tag{60}$$

уже не имеет особенности. Сокращение квадратов $(k'-k)^2$ в числителе и знаменателе позволяет выполнить преобразование с появлением дополнительной дельта-функции

$$\frac{1}{(E_{\boldsymbol{k}'}-E_{\boldsymbol{k}})^2+(\hbar/\tau)^2}=\frac{\pi\tau}{\hbar}\delta(E_{\boldsymbol{k}'}-E_{\boldsymbol{k}})\,. \tag{61}$$

Из-за этой дельта-функции аргументы k,k' функции $f(k,k')$ становятся равными, что существенно упрощает ее вид в силу тождества

$${}_2F_1(\alpha,\beta,\gamma,1)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}\,, \tag{62}$$

справедливого при $\mathrm{Re}(\gamma)>\mathrm{Re}(\alpha+\beta)$. Для разности гипергеометрических функций получаем

$$\begin{aligned}{}_2F_1\left(-\frac{i}{ka_B},1+\frac{i}{k'a_B},2,1\right)-\\ -{}_2F_1\left(\frac{i}{ka_B},1-\frac{i}{k'a_B},2,1\right)=\\ =-\frac{2i}{ka_B}\frac{1}{1+\frac{1}{k^2a_B^2}}\frac{1}{\left|\Gamma(1+\frac{i}{ka_b})\right|^2}=\\ =-\frac{2i}{\pi}\frac{\mathrm{sh}\,(\pi/ka_B)}{1+(ka_B)^{-2}}\,,\end{aligned} \tag{63}$$

так как

$$\left|\Gamma\left(1+\frac{i}{ka_b}\right)\right|^2=\frac{\pi/ka_B}{\mathrm{sh}\,(\pi/ka_B)}\,.$$

В итоге имеем

$$f(k,k)=\frac{1}{\pi}\frac{1}{\sqrt{(ka_B)^2+1}}\,. \tag{64}$$

Видно, что величина $f(k,k)$ отлична от нуля только при учете кулоновского взаимодействия, для свободной электрон-дырочной пары, для которой $a_B\to\infty$, эта величина стремится к нулю и баллистический фототок исчезает.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Белиничер, Б. И. Стурман, *Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии*, УФН **130**, 415 (1980).
2. V. L. Alperovich, V. I. Belinicher, V. N. Novikov, and A. S. Terekhov, *Photogalvanic Effects Investigation in Gallium Arsenide*, Ferroelectrics **45**, 1 (1982).
3. В. Л. Альперович, В. И. Белиничер, А. О. Минаев, С. П. Мощенко, А. С. Терехов, *Баллистический фотогальванический эффект на межзонных переходах в арсениде галлия,* ФТТ **30**, 3111 (1988).
4. В. И. Белиничер, Е. Л. Ивченко, Б. И. Стурман, ЖЭТФ **83**, 649 (1982).
5. Б. И. Стурман, В. М. Фридкин, *Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления*, Наука, Москва (1992) [B. I. Sturman and V. M. Fridkin, *The Photovoltaic and Photorefractive Effects in Noncentrosymmetric Materials*, Gordon and Breach Science Publishers (1992)].
6. E. L. Ivchenko, *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures*, Alpha Science International, Harrow, UK (2005).
7. Б. И. Стурман, *Баллистический и сдвиговый токи в теории фотогальванического эффекта*, УФН **190**, 441 (2020).
8. Z. Dai and A. M. Rappe, *First-Principles Calculation of Ballistic Current from Electron–hole Interaction*, Phys. Rev. B **104**, 235203 (2021).
9. Zhenbang Dai and A. M. Rappe, *Recent Progress in the Theory of Bulk Photovoltaic Effect*, Chem. Phys. Rev. **4**, 011303 (2023).
10. Fenggong Wang and A. M. Rappe, *First-Principles Calculation of the Bulk Photovoltaic Effect in $KNbO_3$ and (K,Ba)(Ni,Nb)$O_{3-\delta}$*, Phys. Rev. B **91**, 165124 (2015).
11. L. Z. Tan, F. Zheng, S. M. Young, F. Wang, S. Liu, and A. M. Rappe, *Shift Current Bulk Photovoltaic Effect in Polar Materials — Hybrid and Oxide Perovskites and Beyond*, npj Computational Materials **2**, 16026 (2016).
12. A. M. Cook, B. M Fregoso, F. De Juan, S. Coh, and J. E. Moore, *Design Principles for Shift Current Photovoltaics*, Nat. Commun. **8**, 14176 (2017).

13. B. M. Fregoso, T. Morimoto, and J. E. Moore, *Quantitative Relationship Between Polarization Differences and the Zone-Averaged Shift Photocurrent*, Phys. Rev. B **96**, 075421 (2017).

14. Chong Wang, Xiaoyu Liu, Lei Kang, Bing-Lin Gu, Yong Xu, and Wenhui Duan, *First-Principles Calculation of Nonlinear Optical Responses by Wannier Interpolation*, Phys. Rev. B **96**, 115147 (2017).

15. J. Iba nez-Azpiroz, S. S. Tsirkin, and I. Souza, *Ab initio Calculation of the Shift Photocurrent by Wannier Interpolation*, Phys. Rev. B **97**, 245143 (2018).

16. Bumseop Kim, Jeongwoo Kim, and Noejung Park, *First-Principles Identification of the Charge-Shifting Mechanism and Ferroelectricity in Hybrid Halide Perovskites*, Sci. Rep. **10**, 19635 (2020).

17. Ruixiang Fei, Liang Z. Tan, and A. M. Rappe, *Shift-Current Bulk Photovoltaic Effect Influenced by Quasiparticle and Exciton*, Phys. Rev. B **101**, 045104 (2020).

18. T. Barik and J. D. Sau, *Nonequilibrium Nature of Nonlinear Optical Response: Application to the Bulk Photovoltaic Effect*, Phys. Rev. B **101**, 045201 (2020).

19. Yang-Hao Chan, D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, and S. G. Louie, *Giant Exciton-Enhanced Shift Currents and Direct Current Conduction With Subbandgap Photo Excitations Produced by Many-Electron Interactions*, PNAS **118**, e1906938118 (2021).

20. A. M. Schankler, Lingyuan Gao, and A. M. Rappe, *Large Bulk Piezophotovoltaic Effect of Monolayer 2h-*MoS_2, J. Phys. Chem. Lett. **12**, 1244 (2021).

21. N. T. Kanera, Yadong Weib, Ali Razad, Jianqun Yangb, Xingji Lib, Weiqi Lia, YongYuan Jianga, and Wei Quan Tian, *First Principles Calculations of Charge Shift Photocurrent in vdWs Slide Double Layered 2D h-BN and β-GeS Homostructures*, J. Phys. Chem. Solids **169**, 110887 (2022).

22. J. Krishna, P. Garcia-Goiricelaya, F. de Juan, and J. Iba nez-Azpiroz, *Understanding the Large Shift Photocurrent of* WS_2 *Nanotubes: A Comparative Analysis With Monolayers*, Phys. Rev. B **108**, 165418 (2023).

23. Chen Hu , Mit H. Naik, Yang-Hao Chan, Jiawei Ruan, and S. G. Louie, *Light-Induced Shift Current Vortex Crystals in Moiré Heterobilayers*, PNAS **120**, e2314775120 (2023).

24. Penghao Zhu and A. Alexandradinata, *Anomalous Shift and Optical Vorticity in the Steady Photovoltaic Current*, arXiv:2308.08596v3 [cond-mat.mes-hall] 29 Apr 2024.

25. В. И. Шелест, М. В. Энтин, *Фотогальванический эффект при учете электрон-дырочного взаимодействия*, ФТТ **13**, 312 (1979).

26. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1989).

27. A. G. Aronov and G. E. Pikus, *The Anisotropic Electrooptical Effects and the Raman Scattering*, Proc. Intern. Conf. Phys. Semicond. (Moscow, USSR, 1968), Publishing House «Nauka», Leningrad, Vol. 1, p. 390.

28. R. Winkler, *Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*, Springer, Berlin, Heidelberg (2003).

29. P. O. Löwdin, *A Note on the Quantum-Mechanical Perturbation Theory*, J. Chem. Phys. **19**, 1396 (1951).

30. W. Gordon, *Zur Berechnung Der Matrizen Beim Wasserstoffatom*, Ann. Phys. (Leipzig) **2**, 1031 (1929).

31. V. Véniard and B. Piraux, *Continuum-Continuum Dipole Transitions in Femtosecond-Laser-Pulse Excitation of Atomic Hydrogen*, Phys. Rev. A **41**, 4019 (1990).

32. Y. Komninos, T. Mercouris, and C.A. Nicolaides, *Structure and Calculation of Field-Induced Free-Free Transition Matrix Elements in Many-Electron Atoms*, Phys. Rev. A **86**, 023420 (2012).

33. R. J. Elliott, *Intensity of Optical Absorption by Excitons*, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).

34. E. M. Baskin, M. D. Bloch, M. V. Entin, and L. I. Magarill, *Current Quadratic in Field and Photogalvanic Effect in Crystals Without Inversion Centre*, Phys. Stat. Sol. (b) **83**, K97 (1977).

35. N. V. Leppenen, E. L. Ivchenko, and L. E. Golub, *Sommerfeld Enhancement Factor in Two-Dimensional Dirac Materials*, Phys. Rev. B **103**, 235311 (2021).

36. Е. Л. Ивченко, Г. Е. Пикус, Р. Я. Расулов, *Линейный фотогальванический эффект в полупроводниках* A_3B_5 *p-типа. Сдвиговый вклад*, ФТТ **26**, 3362 (1984).

37. Ю. Б. Лянда-Геллер, Р. Я. Расулов, *Линейный фотогальванический эффект в полупроводниках* A_3B_5 *p-типа. 2. Баллистический вклад*, ФТТ **27**, 945 (1985).

38. G. V. Budkin and S. A. Tarasenko, *Thermal Generation of Shift Electric Current*, New J. Phys. **22**, 013005 (2020).

39. J. L. Madajczyk and M. Trippenbach, *Singular Part of the Hydrogen Dipole Matrix Element*, J. Phys. A: Math. Gen. **22**, 2369 (1989).

40. N. V. Leppenen and L. E. Golub, *Linear Photogalvanic Effect in Surface States of Topological Insulators*, Phys. Rev. B **107**, L161403 (2023).