

УДК 535.343.2

МЕХАНИЗМ ФОТОПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В РУБИНЕ

В. С. Вихнин

Предложена микроскопическая модель фотопереноса заряда в рубине, основанная на туннельных переходах из фотовозбужденного 2E -состояния иона Cr^{3+} в вибронные состояния центра « Cr^{4+} + электрон в состоянии большого радиуса», в котором имеет место деформация решетки. При этом существенный вклад в деформацию решетки вносит псевдоэффект Яна—Теллера на основном ионе Cr^{4+} . Последующий перенос заряда на соседний ион Cr^{4+} осуществляется при прыжковых переходах электрона между состояниями большого радиуса, соответствующими различным остовам-ионам Cr^{4+} , либо при переходах в туннельные состояния большого радиуса, локализованные на двух соседних остовах-ионах Cr^{4+} . Рассматриваемая микроскопическая модель фотопереноса заряда в рубине позволила объяснить основные результаты эксперимента. При этом была интерпретирована ранее не находившая объяснения слабая концентрационная зависимость поперечного фототока.

1. Постановка задачи

Значительный интерес к необычным фотоэлектрическим свойствам рубина $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ связан с обнаруженным в [1-3] явлением знакопеременной абсолютной фотопроводимости. В рубине возникает фотоиндуцированное внутреннее электрическое поле [1, 4] в виде доменов электрического поля противоположного знака [1]. Предложенная в [5] феноменологическая теория объяснила проявление фотоиндуцированных электрических доменов неустойчивостью состояния с нулевым полем в фотовозбужденном рубине по отношению к флуктуациям электрического поля E и предсказала N-образную зависимость фототока $j_{\parallel}(E)$ (в электрическом поле $E \parallel C$, где C — ось кристалла). Такая N-образная зависимость и существование при определенных условиях отрицательной абсолютной фотопроводимости действительно наблюдались в [1].

В [2] было показано, что фототок в рубине представляет собой направленную фотостимулированную перезарядку ионов хрома в поле E . Важным фактором здесь является наличие в рубине наряду с «основными» ионами Cr^{3+} ионов Cr^{4+} (Cr^{2+}), находящихся вблизи ионов Cr^{3+} , которые участвуют в перезарядке и в формировании условий для ее реализации. Другим важным выводом, полученным в [2], является вывод о необходимости возбуждения метастабильного 2E -состояния Cr^{3+} для фотопереноса заряда в рубине. Как показано в [2], фототок обусловлен прыжками лишнего заряда по возбужденным 2E -состояниям ионов Cr^{3+} , причем его знак связан со спектрально-зависимым пространственно-несимметричным возбуждением ионов Cr^{3+} в кулоновском поле близкорасположенных центров Cr^{4+} (Cr^{2+}). Таким образом, в [2] были установлены реакция перезарядки, ответственная за фотоперенос заряда $\text{Cr}^{3+} ({}^2E) + \text{Cr}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{4+} + \text{Cr}^{3+}$, а также природа знакопеременности фототока.

Несмотря на то что многие особенности микроскопической природы фотопереноса заряда в рубине в [2] были выяснены, представляется необходимым более детальный анализ микромеханизма переноса. Это связано прежде всего с наблюдавшимся в [3] необычным эффектом — неожиданно слабой (неэкспоненциальной) концентрационной зависимостью

поперечного фототока j_{\perp} во внешнем поле $E \perp C$. Действительно, ожидаемый в рубине прыжковый характер фотопроводимости должен сопровождаться экспоненциальной зависимостью фототока от среднего расстояния между ионами $Cr^{3+} \langle r \rangle$, а именно $\sim \exp\{-1.73\langle r \rangle/a\}$ [6], где a — радиус 2F -состояния иона Cr^{3+} . При значениях $a \leq 1 \text{ \AA}$, что соответствует $a \ll \langle r \rangle$, следует ожидать очень резкой зависимости j от концентрации ионов хрома n , что противоречит эксперименту [3]. Таким образом, свойства элементарного акта направленной фотостимулированной перезарядки ионов Cr^{3+} как механизма фотопереноса заряда в рубине оставались до последнего времени необъясненными [7].

Настоящая работа посвящена исследованию возможной природы состояний большого радиуса, которые с необходимостью следует привлекать при анализе механизма фотопереноса заряда в рубине с целью объяснения всей совокупности экспериментальных данных: прежде всего слабой зависимости $j_{\perp}(n)$, а также достаточно высокой скорости фотоиндуцированного переноса заряда $1/\tau_{\text{пер}} \geq 10^5 \text{ с}^{-1}$ и ее независимости от температуры T вплоть до $T \approx 180 \text{ K}$ [8]. Одновременно микроскопическая модель фотопереноса заряда должна описывать знакопеременность абсолютной фотопроводимости в рубине при $E \parallel C$. В этом состоит цель настоящей работы.¹

2. Модель состояния большого радиуса и фотоиндуцированного переноса заряда

Какова возможная природа состояний большого радиуса, участвующих в фотопереносе заряда в рубине?

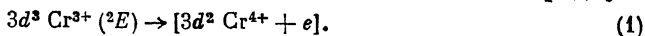
Основной чертой рассматриваемой модели является сосуществование на одном и том же нейтральном центре хрома в рубине Cr^{3+} электронных состояний двух типов — малого и большого радиусов. При этом состояния малого радиуса являются $3d^3$ -состояниями Cr^{3+} , состояния же большого радиуса сформированы полем остовного иона Cr^{4+} , который сам является электронным центром малого радиуса с $3d^2$ -оболочкой. В последнем случае имеет место существенная локальная деформация решетки, делающая состояние «электрон в состоянии большого радиуса + Cr^{4+} » более низким по энергии по сравнению с возбужденными электронными состояниями $3d^3Cr^{3+}$. Такая деформация возникает по трем причинам.

Во-первых, вследствие нарушения баланса кулоновских, поляризационных и борн-майеровских сил отталкивания в области примесного иона в ситуации «электрон в состоянии большого радиуса + Cr^{4+} » по сравнению со случаем иона Cr^{3+} . Во-вторых, благодаря псевдоэффекту Яна—Теллера (ПЭЯТ) на остовных состояниях иона Cr^{4+} , электронные $3d^2$ -состояния которого можно рассматривать как близкие по отношению к вибронному смешиванию. Наконец, благодаря полярному эффекту в состоянии большого радиуса.

В результате равновесной деформации решетки в случае «электрон в состоянии большого радиуса + Cr^{4+} » возникает понижение полной энергии центра. Это приводит к возможности приближенного совпадения энергий нижайшего возбужденного состояния иона Cr^{3+} (состояния 2E) и вибронных состояний центра «электрон в состоянии большого радиуса + Cr^{4+} ». Здесь понижение полной энергии вследствие деформации решетки может компенсировать увеличение электронной энергии при переходе электрона из состояния малого радиуса в состояние большого радиуса. Такое приближенное совпадение энергий приводит к возможности туннельных переходов между фотовозбужденным 2E -состоянием иона Cr^{3+} и вибронными состояниями электрона на орбите большого радиуса, двигаю-

¹ Предварительно результаты работы докладывались на Всесоюзной школе глубокого уровня в полупроводниках (Черновцы, май 1988 г.), на Всесоюзной школе «Актуальные проблемы физики полупроводников» (Алушта, окт. 1988 г.), а также включены в обзор [7].

щегося в поле остовного иона Cr^{4+} . В результате осуществляется (рис. 1) фотоиндуцированное туннелирование в состояние большого радиуса, центрированное на том же ионе, что и исходное состояние малого радиуса



Каким образом возникает в этой ситуации перенос заряда в результате реакции перезарядки? Фотоиндуцированное туннелирование, приводящее к заселению состояний большого радиуса на исходном ионе хрома, создает возможность эффективных туннельных переходов второго типа, а именно переходов между состояниями большого радиуса, центрированными на различных остовных ионах Cr^{4+} . Вследствие такого туннелирования возникают перезарядка центров

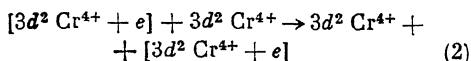
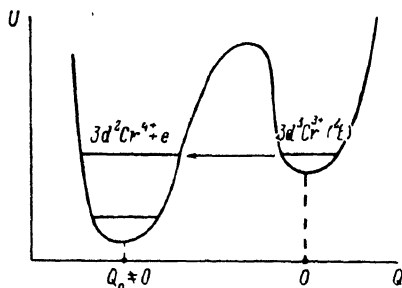
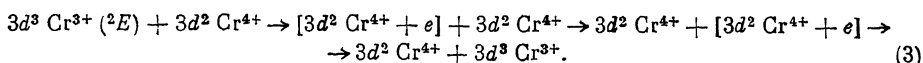


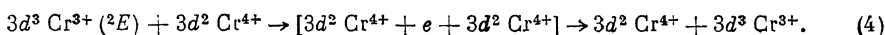
Рис. 1. Схема туннельного перехода из фотовозбужденного $3d^3\text{Cr}^{3+}({}^2E)$ -состояния в состояние большого радиуса $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e]$ с искаженной равновесной конфигурацией решетки $Q_0 \neq 0$.



и перенос заряда. Результирующая реакция перезарядки и переноса заряда, включающая два обсуждавшихся типа туннелирования приобретает вид



Если же фотоиндуцированное туннелирование на первом этапе осуществляется из $3d^3\text{Cr}^{3+} ({}^2E)$ в туннельные когерентные электронные состояния большого радиуса, локализованные одновременно на двух соседних остовах — ионах Cr^{4+} , то реакция перезарядки, соответствующая переносу заряда, приобретает вид



В этой модели находит объяснение наблюдаемая слабая зависимость j_{\perp} от концентрации ионов Cr^{3+} , имеющая место благодаря участию в процессах туннелирования электронных состояний с радиусом, близким или превосходящим $\langle r \rangle$. Находит объяснение высокая скорость появления фототока при включении оптической подсветки — благодаря достаточно эффективному туннелированию (1), (4) между сосуществующими состояниями различного типа $3d^3\text{Cr}^{3+} ({}^2E)$ и $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e]$ либо $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e + 3d^2\text{Cr}^{4+}]$ с участием одного и того же иона хрома. Этот процесс представляет собой «узкое горло» всего процесса переноса заряда. Получают микроскопическое объяснение и другие свойства фотопереноса заряда в рубине.

Прежде чем перейти к детальному обсуждению микромоделей, отметим, что основное ее предположение о возможности сосуществования состояний малого и большого радиусов с близкими энергиями находит подтверждение в других модельных системах, исследовавшихся ранее [9-15], где эффект деформаций решетки в состояниях большого радиуса приводил в некоторых случаях к полным энергиям системы, более низким, чем в недеформированных основных состояниях малого радиуса. При этом в рассматривавшихся в [9-15] ситуациях остовный ион обладал полностью заполненной оболочкой, что исключало понижение полной энергии из-за несимметричных деформаций, вызываемое ПЭЯТ, которое рассматривается в настоящей работе. ПЭЯТ увеличивает понижение энергии и смягчает условие резонанса по отношению к необходимым величинам вибронных констант. Кроме того, в рассматриваемом случае исследуется ситуация, когда $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e]$ -состояние большого радиуса оказывается близким по

энергии с первым возбужденным $3d^3\text{Cr}^{3+}(^2E)$ -состоянием малого радиуса, что требует более мягкого условия и на величину полного деформационного понижения энергии $[3d^2\text{Cr}^{4+}+e]$ -состояния, чем в близких ситуациях в $[^9-15]$.

3. Состояния $[3d^2\text{Cr}^{4+}+e]$ -центра и вибронное понижение энергии

Электронные состояния $[3d^2\text{Cr}^{4+}+e]$ -центра могут быть построены из мелких водородоподобных одноэлектронных состояний большого радиуса и $3d^2$ -электронных состояний остова Cr^{4+} . Нижайшее состояние $3d^2$ -иона, как известно, представляет собой триплет, расщепленный в тригональном кристаллическом поле на синглет (A) и дублет (E) $[16]$. При этом, как показали оценки с использованием констант спин-гамильтониана иона Cr^{4+} в рубине $[16]$, расщепление $2\Delta \approx 0.3$ эВ. Для рассматриваемых процессов переноса заряда в рубине весьма важным оказываются переходы в электронные состояния большого радиуса с главным квантовым числом $n \geq 2$, что связано с большим радиусом состояний при $n \geq 2$. Что касается нижайших кулоновских состояний внешнего электрона, то, если полагать эффективную массу электрона в Al_2O_3 близкой к массе свободного электрона энергии и средние значения \bar{r} оказываются равными $E_{1s} \approx -0.136$ эВ, $r_{1s} \approx 7.5$ Å; $E_{2p} \approx -0.034$ эВ, $r_{2p} \approx 25$ Å. Таким образом, $\langle r \rangle \sim r$ уже для $2p$ -состояния.

К каким изменениям в структуре электронных состояний центра приведет вибронное взаимодействие? Здесь актуальны три вибронных механизма, а именно эффект полносимметричной деформации и псевдоэффект Яна—Теллера в «дефектной» ячейке, а также полярный эффект на внешнем электроде.

1) Влияние полносимметричной деформации. Этот механизм связан с тем обстоятельством, что переход одного из электронов $3d^3\text{Cr}^{3+}(^2E)$ на орбиту большого радиуса ($[3d^2\text{Cr}^{4+}-e]$) нарушает баланс сил, действующих на ионы в «дефектной» ячейке, что приводит к равновесной полносимметричной деформации решетки. Используя минимизацию полной энергии дефектной ячейки в этом случае, с учетом предельных колебательных частот, соответствующих полносимметричной деформации в рубине, можно оценить деформационное понижение полной энергии $\xi U_1 \approx -1$ эВ. Аналогичные величины ξU_1 для эффекта полносимметричной деформации получены в $[^9-15]$ для ионов с полностью заполненными электронными оболочками, где этот механизм являлся единственным.

2) Влияние неполносимметричной деформации. Этот механизм связан с тем, что в нашем случае остоновый ион Cr^{4+} с $3d^2$ -оболочкой представляет собой электронный центр с псевдовырожденными электронными состояниями. Действительно, учитывая относительно небольшое расщепление A - и E -состояний в тригональном поле рубина по отношению к смешивающему вибронному взаимодействию обычной величины (с вибронной константой ~ 1 эВ/Å), эти состояния нужно рассматривать как близкие или псевдовырожденные. Таким образом, мы приходим к выводу, что здесь может быть важен псевдоэффект Яна—Теллера (ПЭЯТ). Мы рассмотрим ПЭЯТ на актуальных тригональных и полярных искажениях. Кроме того, обсуждавшийся ранее эффект полносимметричной деформации может также оказывать влияние на ПЭЯТ.

Вибронный гамильтониан для иона Cr^{4+} в рубине с учетом действия динамических переменных полносимметричных колебаний Q_1 , полярных (Q_x, Q_y, Q_z) и тригональных (Q_{xz}, Q_{yz}) искажений дополнительного электрического поля (E_x, E_y, E_z) и кристаллического поля $E_x^{(\text{кр})}$ имеет вид

$$\mathcal{H} = a(Q_{xz} + bQ_x + cE_x) \delta_x^{(A, E_x)} + a(Q_{yz} + bQ_y + cE_y) \delta_x^{(A, E_y)} + (\alpha Q_A + \beta Q_z + \gamma E_z) \times \\ \times (Q_{xz} + \delta Q_x + \xi E_x) \delta_x^{(A, E_x)} + (\alpha Q_A + \beta Q_z + \gamma E_z) (Q_{yz} + \delta Q_y + \xi E_y) \delta_x^{(A, E_y)} +$$

$$\begin{aligned}
& + [\Delta + \lambda_1 (Q_A + \lambda Q_x + \mu E_x)] \delta_z^{(A, E_x)} + \delta_x^{(A, E_y)} + \frac{K_t}{2} (Q_{xz}^2 + Q_{yz}^2) + \frac{K_u}{2} (Q_x^2 + Q_y^2) + \\
& + \frac{K_c}{2} Q_z^2 + \frac{K_A}{2} Q_A^2 + V Q_A + \frac{\beta_0}{3} Q_A^3 + V_1^{(3)} (Q_A + d Q_x) (Q_x^2 + Q_y^2) + \\
& + V_2^{(3)} (Q_A + e Q_x) (Q_{xz}^2 + Q_{yz}^2) + V_3^{(3)} (Q_x + f Q_A) (Q_x Q_{xz} + Q_y Q_{yz}) - \\
& - \gamma_0 (E_x Q_x + E_y Q_y) - \gamma_0 E_x^{EP} Q_x. \quad (5)
\end{aligned}$$

Здесь $a, b, c, \alpha, \beta, \delta, \Delta_1, \lambda, V$ — вибронные константы, причем вибронная константа V описывает эффект полносимметричной деформации при переходе от Cr^{3+} к $[\text{Cr}^{4+} + e]$; $\sigma_x^{(i, j)}, \sigma_y^{(i, j)}$ — матрицы Паули на базисе состояний $|i\rangle, |j\rangle$; K_t, K_u, K_c, K_A — соответствующие константы упругости; β_0 — ангармоническая константа третьего порядка для полносимметричных колебаний, причем в соответствии с предыдущим рассмотрением $V > 0, K_A > 0, K_c > 0, K_u > 0, K_t > 0, \beta_0 < 0$.

В условиях сильного ПЭЯТ из (5) легко найти выражение для нижнего листа адиабатического потенциала, минимизация которого дает возможность определить равновесные искажения $Q_A^{(0)}, Q_x^{(0)}, Q_y^{(0)}, Q_z^{(0)}, Q_{xz}^{(0)}, Q_{yz}^{(0)}$ энергию центра в минимуме адиабатического потенциала и их зависимость от дополнительного поля E (например, поля близкорасположенного иона Cr^{4+}), а также критерий ПЭЯТ в исследуемом случае. Из этих выражений, в частности, видно, что Q_A, Q_x -искажения, преобразующиеся по единичному представлению точечной группы C_3 , могут приводить к усилению ПЭЯТ и понижению энергии в минимуме адиабатического потенциала. В частности, полносимметричная деформация сжатия Q_A будет приводить к увеличению эффективной вибронной константы $(a + \alpha Q_A)$ для тригональных и $(ab + \alpha \delta Q_A)$ для полярных искажений. Отметим также то обстоятельство, что в результате ПЭЯТ возникают равновесные полярные искажения для остовного иона Cr^{4+} в плоскости, перпендикулярной C -оси, которые соответствуют нецентральности остовного иона (аналогичный эффект наблюдался в [17]).

Оценки показали, что здесь при разумных значениях параметров с использованием (5) для сильного ПЭЯТ [18] вибронное понижение энергии $\delta U_2 \approx -1$ эВ, т. е. того же порядка, что и в случае эффекта полносимметричной деформации.

3) Роль поляронного эффекта. Рассмотрим теперь другой источник понижения энергии $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e]$ -центра и формирования его состояний, а именно поляронный эффект для электрона в состоянии большого радиуса. Если воспользоваться подходом [19], то для актуального первого возбужденного состояния на орбите большого радиуса (типа $2p$ -состояния) в рубине на основе прямого вариационного метода с пробной функцией $\Psi_{2p} = \beta^{3/2} \pi^{-1/2} r \cos \vartheta e^{-\beta r}$ находим $E_{2p} \approx -0.13$ эВ, $r_{2p} = 13.4$ Å. Полученная величина r_{2p} , хотя и оказывается меньше на 11.6 Å значения в отсутствие поляронного эффекта, является достаточной для появления слабой зависимости туннельного матричного элемента между состояниями внешнего электрона, центрированными на различных остовных ионах Cr^{4+} , от расстояния между ними и тем самым от концентрации Cr^{3+} . Основное (A) поляронное состояние обладает $r_A \approx d$ (d — расстояние от Cr^{4+} до 1-й сферы лигандов) и неактивно в туннельных переходах на большие расстояния по сравнению с $2p$ и следующими возбужденными поляронными состояниями. Видно, что, хотя поляронное понижение энергии относительно невелико $\delta U_3 \approx -0.1$ эВ, поляронный эффект играет важную роль в формировании электронных состояний большого радиуса, участвующих в переносе заряда. При этом в спектре поляронных состояний, начиная с $2p$ -состояний, реализуются энергетические зазоры ≤ 0.1 эВ.

4) Особенности спектра состояний $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e]$ -центра. Результирующее вибронное понижение энергии $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e]$ -центра, которое главным образом обязано первым двум вкладам, оказывается $\delta U_1 + \delta U_2 + \delta U_3 \approx -2$ эВ. Таким образом, вибронное понижение

энергии позволяет компенсировать повышение электронной энергии при переходе (1), если полагать, что $3d^3Cr^{3+}$ (A)-состояние имеет глубину залегания ~ 4 эВ и находится в середине запрещенной зоны рубина. Это в принципе позволяет обосновать возможность используемых в модели туннельных переходов.

Следует отметить, что в $[9-15]$ только лишь вклад полносимметричной деформации из-за нарушения баланса кулоновских, поляризационных и борн-майеровских сил приводил к практически полной компенсации проигрыша энергии связи при переходе электрона из хорошо локализованного состояния в состояние большого радиуса. Однако в нашем случае для достижения условий приближенного резонанса состояний большого ($[3d^2Cr^{4+} + e]$) и малого ($3d^3Cr^{3+}(^2E)$) радиусов требуется более слабый вибранный эффект как из-за того, что соответствующее состояние малого радиуса является возбужденным, так и из-за добавления не менее важного эффекта неполносимметричных псевдоан-теллеровских деформаций.

В результате действия полносимметричных и неполносимметричных (псевдоан-теллеровских) искажений $[3d^2Cr^{4+} + e]$ -центр будет характеризоваться набором квазилокальных либо резонансных колебаний с частотами, не превосходящими предельные частоты колебаний матрицы Al_2O_3 . Тем самым, в колебательном спектре $[3d^2Cr^{4+} + e]$ будут иметь место энергетические зазоры того же порядка величины, что и энергетические зазоры в спектре поляронных состояний начиная с $2p$ -состояния. В результате суммарный спектр возбужденных поляронных состояний большого радиуса и квазилокальных (резонансных) колебательных состояний будет содержать набор близких состояний и являться достаточно широким. Это обстоятельство играет важную роль как в смягчении резонансного условия, допускающего туннелирование (1) либо (4), так и в возможности эффективных туннельных переходов (2) либо (4) электрона между состояниями на различных остовных ионах Cr^{4+} как по, так и против внешнего электрического поля E . Перейдем к рассмотрению процессов туннелирования.

4. Туннелирование между $Cr^{3+}(^2E)$ и $[Cr^{4+} + e]$ -состояниями и процессы, которые ему способствуют

Обсудим сначала актуальные процессы туннелирования в этом случае. Отметим, что скорость туннельных переходов (1) максимальна для переходов в нижайшие электронные (поляронные) состояния большого радиуса (из-за относительной малости радиуса состояния) и высоковозбужденные колебательные состояния, которые допускаются рамками резонансного условия. В частности, актуальным может оказаться туннельный переход в первые возбужденные колебательное ($2p$) и поляронное ($2p$) состояния. Важный процесс, происходящий здесь параллельно с колебательной релаксацией из возбужденного колебательного состояния и увеличивающий вероятность туннелирования электрона между различными центрами, обязан близким энергетическим зазорам в электронном (поляронном) спектре состояний большого радиуса и в колебательном спектре. А именно в результате кросс-релаксации, соответствующей переходам в высоковозбужденные электронные состояния и девозбуждению колебательных состояний, существенно возрастает радиус электронного (поляронного) состояния, участвующего в переносе заряда.

В результате система может сразу оказаться в когерентных туннельных состояниях большого радиуса, центрированных на двух близкорасположенных ионах Cr^{4+} , что обеспечивает перенос заряда. Если же система находится в поле E , подобные когерентные состояния могут образовываться с участием различных по типу состояния электронных (поляронных) возбужденных состояний на разных центрах. При этом направление, в котором внешний электрон делокализуется, распределяя свою плотность в областях двух центров Cr^{4+} , может быть как по, так и против поля E . Если же когерентные состояния не возникают, перенос заряда

как по, так и против поля E осуществляется за счет фононно-индуцированного туннелирования (ФИТ) [20] и туннельно-контролируемого процесса (ТКП) [21] с возможным участием различных типов электронных (поляронных) состояний на разных центрах. Это приводит к возможности эффективных ФИТ и ТКП, когда в процессе перехода либо энергия системы практически не меняется, либо происходит излучение фонона.

Параллельно с этим процессом двух последовательных переходов — кросс-релаксационного, возникающего благодаря вибронному взаимодействию, и последующего чисто электронного перехода между состояниями на различных остовах — имеют место однократные процессы когерентного туннелирования между состояниями на различных остовах, которые происходят с одновременным изменением колебательного состояния. Это ФИТ и ТКП, при которых за счет вибронного взаимодействия туннельный матричный элемент связывает электронные состояния на разных остовах и одновременно различные колебательные состояния на возбужденном центре.

Все эти процессы могут происходить без изменения энергии либо с излучением фононов как в ситуации переходов по внешнему полю E , так и против поля

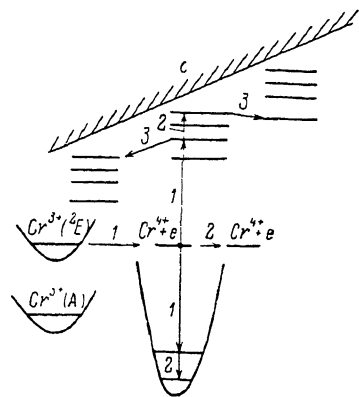


Рис. 2. Схема реализации знакопеременности фотоиндуцированного переноса заряда при последовательных переходах.

1 — туннелирование из $3d^3Cr^{3+}(2E)$ в $[3d^2Cr^{4+}+e]$, 2 — кросс-релаксация в высоковозбужденное состояние большого радиуса, 3 — туннельный переход электрона (при ТКП или ФИТ) с переносом заряда по или против направления внешнего электрического поля.

E (рис. 2). Таким образом, здесь находит объяснение независимость эффекта от температуры и реализуется его знакопеременность.

1) Скорость туннельных переходов между $3d^3Cr^{3+}(2E)$ - и $[3d^2Cr^{4+}+e]$ -состояниями. Туннелирование между состояниями $3d^3Cr^{3+}(2E)$ и $[3d^2Cr^{4+}+e]$ может быть рассмотрено в рамках адиабатического приближения в связи с тем, что за счет электрон-колебательного взаимодействия в условиях компенсации проигрыша в электронной энергии при переходе электрона из $3d^3Cr^{3+}(2E)$ в $[3d^2Cr^{4+}+e]$ вибронное понижение энергии оказывается $\delta U \geq 2$ эВ, что существенно превосходит локальные (квазилокальные) колебательные частоты «дефектной» ячейки, близкие к предельным частотам фононных мод в рубине $\hbar\omega_0 \approx 0.1$ эВ. Гамильтониан системы, участвующий в туннельном переходе, есть

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_v + \mathcal{H}_q, \quad (6)$$

где \mathcal{H}_e — электронный, \mathcal{H}_v — вибронный, \mathcal{H}_q — колебательный гамильтонионы. Пусть Q — обобщенная координата тяжелой, а r — координата легкой (электронной) подсистемы. Тогда в рамках адиабатического приближения волновая функция в каждой из рассматриваемой потенциальных ям (a и b) представляется в виде

$$\tilde{\Psi}_a = \varphi_a(r-Q) \Psi(Q-Q_a), \quad \tilde{\Psi}_b = \varphi_b(r-Q) \Psi(Q-Q_b). \quad (7), (8)$$

Здесь $\varphi_{a(b)}(r-Q)$ — электронная, а $\Psi(Q-Q_{a(b)})$ — колебательная волновая функция. Принимая во внимание $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = 0$, на основе (6) получаем, что туннельный матричный элемент $\Gamma = \langle \tilde{\Psi}_a | \mathcal{H}_v | \tilde{\Psi}_b \rangle$ определяется лишь вкладом вибронного взаимодействия. Ограничиваясь в \mathcal{H}_v линейным по Q членами $\mathcal{H}_v = V(r)Q$, и воспользовавшись теоремой о среднем, находим

$$\Gamma \approx \langle \varphi_a(r-Q_B) | V(r) | \varphi_b(r-Q_B) \rangle \langle \Psi(Q-Q_a) | Q | \Psi(Q-Q_b) \rangle. \quad (9)$$

Здесь мы воспользовались тем обстоятельством, что радиусы электронных состояний существенно превосходят радиусы колебательных состояний, причем главный вклад при интегрировании по Q вносит область потенциального барьера, где $Q \approx Q_B$.

Оценим теперь $I = \langle \varphi_a(r - Q_B) | V(r) | \varphi_b(r - Q_B) \rangle$, который запишем в виде

$$I = \sum_i \langle \varphi_a(r - Q_B) | \varphi_i^{(a)}(r) \rangle \langle \varphi_i^{(a)}(r) | V(r) | \varphi_b(r - Q_B) \rangle, \quad (10)$$

где $\{\varphi_i^{(a)}(r)\}$ — полная система состояний, где выделенный электрон находится в состояниях, локализованных на лигандах первой координационной сферы (эти состояния являются промежуточными по радиусу состояния по отношению к локализованным на примеси и кулоновским состояниям большого радиуса). Главный вклад в $\langle \varphi_i^{(a)}(r) | V(r) | \varphi_b(r - Q_B) \rangle$ вносят основные лигандные состояния. В результате

$$I \approx 2\sqrt{3} \langle S\varphi_T^{(a)}(r) | V(r) | \varphi_b(r - Q_B) \rangle, \quad (11)$$

где интеграл S — интеграл перекрытия элементарного $3d^3$ -состояния и антисвязывающей орбитали, сформированной $3s$ -состоянием Al^{3+} и $2s$ -состоянием O^{2-} , которая соответствует дну зоны проводимости в рубине; $\varphi_T^{(a)}(r)$ — волновая функция, где выделенный электрон описывается неполносимметричной линейной комбинацией лигандных состояний O^{2-} 1-й координационной сферы, соответствующей по симметрии φ_a . Главный вклад в S связан с $\langle 3d^3_{xy}Cr^{3+} | 2sO^{2-} \rangle \approx 0.047$. Воспользуемся также оценкой $\langle \varphi_T^{(a)}(r) | V(r) | \varphi_b(r - Q_B) \rangle \approx (d/a^*)^{3/2} \hbar$, где d — расстояние до 1-й сферы лигандов, a^* — радиус состояния выделенного электрона на орбите большого радиуса, \hbar — порядка атомной величины, $\hbar \approx 2 \text{ эВ}/\text{Å}$. С другой стороны, $\langle \Psi_a | Q | \Psi_b \rangle \approx Q_B S_Q$, где $S_Q = \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle$ — колебательный интеграл перекрытия. В результате

$$\Gamma \approx 2\sqrt{3} S (d/a^*)^{3/2} \hbar Q_B S_Q. \quad (12)$$

При $Q_B \approx 0.5 \text{ Å}$, что согласуется с используемым значительным вибранным понижением энергии, получаем $\Gamma \approx 1.2 \cdot 10^{-2} S_Q \text{ эВ}$. Вычислим теперь S_Q в актуальной ситуации, когда осуществляется переход из основного колебательного состояния $3d^3Cr^{3+}(^2E)$ в первое возбужденное колебательное состояние, соответствующее $[3d^2Cr^{4+} + e]$ -состоянию. Полагая вибранный понижение энергии $\delta U \approx -2.2 \text{ эВ}$, а $\hbar\omega_0 \approx 0.1 \text{ эВ}$, получаем фактор Хуанга и Рис $S_0 = 22$. Тогда, используя для расчета S_Q приближение гармонических потенциалов в отдельных ямах, находим $S_Q = -\sqrt{S_0} \exp[-S_0/2] \approx -0.8 \cdot 10^{-4}$. В результате окончательно $|\Gamma| \approx 10^{-6} \text{ эВ}$. Видно, что туннельный матричный элемент оказался достаточно большим, что указывает на возможность его многочисленных проявлений.

Актуальный процесс туннельного перехода с диссипацией в условиях совпадения, в пределах естественных ширин, уровней состояний $3d^3Cr^{3+}(^2E)$ и $[3d^2Cr^{4+} + e]$ есть туннельно-контролируемый процесс (ТКП) [21], скорость которого представляется в виде

$$[\tau_{hop}]^{-1} = (2\Gamma)^2 [\tau^{-1} + (\Delta U)^2 \tau]^{-1}, \quad (13)$$

τ^{-1} — скорость фазовой релаксации, соответствующая состояниям, участвующим в переходе; ΔU — энергетическая расстройка. Исследуем случай наиболее эффективного, резонансного, ТКП, когда $(\Delta U)^2 \ll (1/\tau)^2$. В рассматриваемом случае $1/\tau$ определяется главным образом скоростью распада возбужденного колебательного состояния, на которое происходит туннельный переход. Для оценок будем полагать, что $\hbar/\tau \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$. Тогда с учетом полученного выше значения $|\Gamma|$ из (13) находим $1/\tau_{hop} \approx 0.5 \cdot 10^6 \text{ Гц}$. Подобное значение удовлетворяет экспериментальным результатам по исследованию кинетики фотопереноса заряда, которые ука-

зывают, что $1/\tau_{hop} \geq 10^6$ Гц. Видно также, что $1/\tau_{hop}$ в исследуемом случае практически не зависит от температуры при $kT < \hbar\omega_0$.

С рассмотренным эффектом ТКП может конкурировать ФИТ на оптических [22] и предельных акустических фононах в ситуации процессов с излучением фононов в пиках их плотности. В таком процессе туннелирование осуществляется в колебательное состояние с энергией приблизительно на $\hbar\omega_{ph}^{max}$ меньше, чем колебательное состояние, возбуждающееся при ТКП. Это соответствует уменьшению туннельного матричного элемента. Кроме того, вклад пиков плотности состояний фононов уступает вкладу плотности состояний квазилокального колебания, определяющего ТКП в резонансном случае. В связи с этим ТКП оказывается доминирующим для состояний, находящихся в резонансных условиях.

2. Роль внутреннего электрического поля близкорасположенного иона в процессе туннелирования. Будем полагать, что для центров Cr^{3+} , вблизи которых находится заряженный дефект Cr^{4+} , выполняется неравенство $(\Delta U)^2 \ll \ll (1/\tau)^2$, т. е. для процесса (1) возможна реализация резонансного ТКП, обсуждавшегося выше, а для прочих центров справедливо $(\Delta U)^2 \gg (1/\tau)^2$ и ТКП неэффективен. В этой ситуации результирующий перенос заряда имеет место лишь для центров Cr^{3+} вблизи центров Cr^{4+} , что соответствует результатам эксперимента [2, 8]. Какие факторы могут быть ответственны за это обстоятельство?

Прежде всего — это влияние поля E близкорасположенного иона Cr^{4+} на характер ПЭЯТ остоного иона Cr^{4+} и энергию вибронных состояний.

Как следует из рассмотрения (см. раздел 3), в поле E изменяется (уменьшается) глубина ПЭЯТ-минимумов. В результате уменьшается соответствующее равновесное смещение в «дефектной» ячейке, увеличиваются проникаемость потенциального барьера и скорость туннельного перехода между сосуществующими состояниями $3d^3\text{Cr}^{3+}(^2E)$ и $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e]$. Кроме того, ослабление ПЭЯТ из-за действия поля соседнего Cr^{4+} способствует выполнению резонансного условия для состояний, матричные элементы туннельных переходов в которые немалы, несмотря на большой, но все же конечный радиус состояния. Действительно, параметры ПЭЯТ и прежде всего вибронное понижение энергии существенно зависят от поля E . Это обстоятельство может приводить к тому, что именно в присутствии поля E соседнего иона Cr^{4+} реализуется приближенное совпадение энергий некоторых из состояний $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e]$ и $3d\text{Cr}^{3+}(^2E)$ -состояния, и становятся возможными достаточно быстрые туннельные переходы.

Качественно различный характер ПЭЯТ имеет место в случае действия поля E в различных направлениях. Так, например, энергия ПЭЯТ-минимумов и проникаемость потенциальных барьеров между $3d^3\text{Cr}^{3+}(^2E)$ - и $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e]$ -состояниями для случаев: а) $E_x \neq 0, E_y = E_z = 0$ (ион Cr^{4+} , который создает поле E и на который осуществляется переход электрона, формирующий ток, находится по отношению к фотовозбужденному иону Cr^{3+} по направлению C -оси) и б) $E_x = 0, E_y \neq 0, E_z \neq 0$ (соответствующий ион Cr^{4+} , который создает поле E и на который осуществляется перенос заряда, находится в плоскости xz по отношению к фотовозбужденному Cr^{3+}) оказываются существенно различными. Это обстоятельство будет приводить к существенно различной ситуации для выполнения резонансного условия для $3d^3\text{Cr}^{3+}(^2E)$ - и $[3d^2\text{Cr}^{4+} + e]$ -состояний и различной скорости туннельных переходов между этими состояниями. В результате $j_{\perp} \neq j_{\parallel}$, что является следствием C_3 -симметрии электронных состояний, вибронного и ангармонических взаимодействий, определяющих ПЭЯТ.

Другой фактор, выделяющий случай близкорасположенных ионов Cr^{4+} как благоприятный для фотопереноса заряда в рамках рассматриваемой модели, связан с возможной нецентральностью остоного иона Cr^{4+} вследствие ПЭЯТ. Здесь внутреннее поле E соседнего иона Cr^{4+} приводит к нарушению равенства дипольных энергий различных нецентральных позиций и тем самым существенно влияет на выполнение условия

резонанса $3d^3Cr^{3+}(^2E)$ - и $[3d^2Cr^{4+}+e]$ -состояний и возможность туннельных переходов.

Отметим также, что участвующие в фотопереносе заряда поляронные состояния достаточно большого радиуса весьма чувствительны к полю E , в том числе и к внутреннему полю кулоновского центра Cr^{4+} , на который происходит перенос заряда. Оценка показала, что соответствующие сдвиги энергии в поле E такого кулоновского центра оказываются для поляронного $2p$ -состояния приблизительно $\Delta E \simeq 0.026$ эВ. Это также указывает на заметную роль поля E близкорасположенного иона Cr^{4+} при реализации совпадения энергий $3d^3Cr^{3+}(^2E)$ - и $[3d^2Cr^{4+}+e]$ -состояний благодаря его влиянию на энергию электронного (поляронного) состояния большого радиуса.

Кроме того, влияние близкорасположенного Cr^{4+} связано с ролью туннельного расщепления электронных состояний большого радиуса в поле двух кулоновских центров (остовных ионов Cr^{4+}) в достижении резонансного условия, обеспечивающего эффективность туннелирования. Электронные (поляронные) состояния большого радиуса, на которые происходит туннельный переход, могут формировать когерентные туннельные состояния с туннельными расщеплением, ненамного меньшим их глубины залегания. Подобные туннельные расщепления могут достигать ~ 0.03 эВ, что также будет оказывать существенное влияние на возможность ТКП и ФИТ на оптических и предельных акустических фононах.

Все это может выделять случай близкорасположенного кулоновского центра Cr^{4+} как благоприятный для реализации туннелирования между $3d^3Cr^{3+}(^2E)$ - и $[3d^2Cr^{4+}+e]$ -состояниями.

Рассмотренный механизм фотопереноса заряда в рубине позволяет непротворчивым образом объяснить все основные экспериментальные результаты. Заметим, что микроскопическая теория абсолютной отрицательной фотопроводимости, развитая в [23], не согласуется с экспериментом как по концентрационной зависимости фототока j_1 , приводя к экспоненциально быстрой зависимости $\sim \exp[-1.73\langle r \rangle/a]$, так и по величине скорости переходов с переносом заряда (по крайней мере на четыре-пять порядков уступая необходимым значениям), а также по резкой температурной зависимости при $T > 100$ К и полях E выше критического на вольт-амперной характеристике.

Автор благодарен А. А. Каплянскому за просмотр рукописи и ценные замечания и С. А. Басуну, М. И. Дьяконову, К. А. Кикоину, С. П. Феофилову, М. К. Шейнкману и И. Н. Ясиевичу за полезные обсуждения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Басун С. А., Каплянский А. А., Феофилов С. П. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 12. С. 2047—2062.
- [2] Басун С. А., Каплянский А. А., Феофилов С. П. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 7. С. 344—347.
- [3] Karlyanskii A. A., Basun S. A., Feofilov S. P. // J. Luminescence. 1987. V. 38. P. 120—124.
- [4] Liao P. E., Glass A. M., Humphrey L. M. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 5. P. 2276—2281.
- [5] Дьяконов М. И., Фурман А. С. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 12. С. 2063—2073.
- [6] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 186 с.
- [7] Karlyanskii A. A., Basun S. A. // Proc. Int. Conf. on Defects in Insulating Crystals. Parma, Italy, August—September, 1988.
- [8] Басун С. А., Каплянский А. А., Феофилов С. П. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1284—1288.
- [9] Dmochowski J. E., Langer J. M., Kalinski Z., Jantsch W. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 16. P. 1735—1737.
- [10] Piekara U., Langer J. M., Krukowska-Fulde B. // Sol. St. Comm. 1977. V. 23. N 8. P. 583—586.
- [11] Langer J. M. // Rad. Effects. 1983. V. 72. P. 55—72.
- [12] Dmochowski J. E., Langer J. M. // 18th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors Stockholm, Sweden (August, 11—15), 1986. V. 2. P. 867—870.
- [13] Porowski S., Konczykowski M., Chroboczek J. // Phys. St. Sol. (b). 1974. V. 63. N 1. P. 291—296; Dmowski L. et al. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 73. P. K131.

- [14] Nelson R. // J. Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. P. 351; Lang D. V., Logan R. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. N 10. P. 635—639; Lang D. V. et al. // Phys. Rev. 1979. V. B19. N 2. P. 1015.
- [15] Baj M., Dmowski L., Konczykowski M., Porowski S. // Phys. St. Sol. (a). 1976. V. 33. N 1. P. 421—426; Legros R., Marfaing Y., Triboulet R. // J. Phys. Chem. Sol. 1978. V. 39. N 2. P. 179—184; Takebe T. et al. // Sol. St. Comm. 1981. V. 37. P. 391.
- [16] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. С. 473.
- [17] Вихний В. С., Скворцов А. П., Тихомиров В. К. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2058—2065.
- [18] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. С. 336.
- [19] Дейген М. Ф., Винецкий В. Л. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. № 6. С. 1382—1392.
- [20] Sussmann J. A. // Phys. Kondens. Mater. 1964. V. 2. P. 146.
- [21] Вихний В. С. // ФТТ. Т. 20. № 5. С. 1340—1346.
- [22] Вихний В. С. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 825—833.
- [23] Новиков В. Н., Стурман Б. И. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 7. С. 226—238.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
7 июня 1989 г.