

ЗНАКОПЕРЕМЕННАЯ РЕЗОНАНСНАЯ ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПО ИОНАМ ХРОМА В РУБИНЕ

С.А.Басун, А.А.Каплянский, С.П.Феофилов

При возбуждении кристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,4\% \text{Cr}$ в R -линиях наблюдался ток, меняющий знак при сканировании частоты по контуру линий. Фототок обусловлен прыжками лишнего заряда по возбужденным в 2E -состояние ионам Cr^{3+} , смена его знака связана со спектрально-зависящим пространственно-несимметричным возбуждением ионов Cr^{3+} , находящихся в кулоновском поле носителей заряда (Cr^{2+} или Cr^{4+}).

Кристаллы концентрированного рубина обладают необычными фотоэлектрическими свойствами^{1, 2}. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) фототока $j''(E)$ в поле $E \parallel C$ (C – тригональная ось кристалла) имеет N -образную особенность с участками отрицательной абсолютной и дифференциальной проводимости, что приводит к электрической неустойчивости оптически возбуждаемого рубина и спонтанному образованию в нем доменов сильного электрического поля $\pm E_s$ ($|E_s| \approx 5 \cdot 10^5 \text{ В/см}$). В настоящей работе впервые исследована спектральная зависимость фототока в концентрированном рубине. Обнаружено и интерпретировано явление *резонансной знакопеременной фотопроводимости*. Установлен микро-

механизм, определяющий направление переноса заряда в поле, что важно для выяснения природы всех фотоэлектрических аномалий рубина.

Измерения проводились при 77 и при 4,2 К на тонких (0,2 мм) ориентированных $\perp C$ монокристаллических пластинках $\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,4 \text{ вес.\% Cr}_2\text{O}_3$ с нанесенными на грани прозрачными электродами, к которым прикладывалось постоянное напряжение, создающее в образце однородное поле $E_0 \parallel C$. Пластина освещалась через электроды светом перестраиваемого по частоте импульсного лазера (ЛЖИ-504; $\Delta t_{\text{имп}} = 20 \text{ нс}, f_{\text{сл}} = 10 \text{ кГц}, P_{\text{ср}} = 100 \text{ мВт}$) и измерялся стационарный фототок $j''(\nu)$, который линейно зависел от $P_{\text{ср}}$. Во избежание образования электрических доменов^{1, 2} измерения велись в полях E_0 , близких к критическому $E_s = 475 \text{ кВ/см}$, отвечающему точке смены знака фототока на ВАХ при возбуждении Аг-линей 514,5 нм.

На рис. 1 представлены результаты измерений $j''(\nu)$ в области U -полосы (переход $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ в ионах Cr^{3+}) и R_1 -линии ($^4A_2 \rightarrow ^2E$) поглощения рубина при двух значениях $E_0 \parallel C$: $E_0 > E_s$ и $E_0 < E_s$. Приведены также спектры, характеризующие поглощение рубина $k(\nu)$: в U -полосе – спектр возбуждения $R_1 + R_2$ -люминесценции, а в R_1 -линии – ее контур люминесценции при возбуждении через 4T_2 . Во внешних полях $E_0 \parallel C$ имеет место дублетное "псевдоштарковское" расщепление всех спектральных полос, обусловленное противоположным сдвигом уровней ионов Cr^{3+} , которые занимают в решетке отличающиеся инверсией полярные позиции A и B ³.

Для U -полосы ход $j(\nu)$ близко соответствует ходу поглощения $k(\nu)$ как при $E_0 > E_s$, когда $j > 0$, так и при $E_0 < E_s$, когда фототок направлен против поля ($j < 0$). При этом на длинноволновом спаде U -полосы на середине псевдоштарковских дублетов бесфононной линии (597 нм) U -полосы и ее первого колебательного повторения наблюдаются узкие выбросы $j''(\nu)$ в сторону отрицательных значений фототока. В области R_1 -линии поглощения фототок возбуждается преимущественно на крыльях компонент псевдоштарковского дублета. При этом фотопроводимость меняет знак по спектру: $j''(\nu) > 0$ на "внешних" крыльях дублета и $j''(\nu) < 0$ на его "внутренних" крыльях. С ростом E_0 амплитуда положительного тока растет, а отрицательного – уменьшается. Спектр $j(\nu)$ мало отличается при $T = 77 \text{ К}$ и $T = 4,2 \text{ К}$.

Таким образом, фототок возникает при прямом резонансном ($^4A_2 \rightarrow ^2E$) или при нерезонансном (через 4T_2) возбуждении Cr^{3+} в метастабильное 2E -состояние. Этот факт предстает неожиданным, поскольку энергия возбуждения 2E (14400 см^{-1}) намного меньше потенциала ионизации Cr^{3+} в решетке Al_2O_3 ⁴. Остается сделать вывод, что перенос заряда осуществляется по примесной системе ионов Cr^{3+} посредством фотостимулированных прыжков аномального (отличного от Cr^{3+}) зарядового состояния ионов, отвечающего Cr^{2+} или (и) Cr^{4+} ионам, которые в малой концентрации изначально присутствуют в рубине или создаются при его интенсивном оптическом облучении⁵.

Для объяснения спектра и перемены знака $j''(\nu)$ при резонанском возбуждении в R -линии (рис. 1) принципиально важно учесть действие кулоновского поля E_k носителя заряда Cr^{2+} (или Cr^{4+}) на окружающие его ионы Cr^{3+} , на которые происходит фотостимулированный перескок электрона от Cr^{2+} (или "дырки" от Cr^{4+}) – см. рис. 2. Поле Cr^{4+} (рассмотрим этот случай) вызывает в ионах Cr^{3+} штарковский сдвиг R -линий $\Delta\nu = \frac{e \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 er^2} \Delta d$, где r – радиус-вектор $\text{Cr}^{4+} - \text{Cr}^{3+}$, θ – его угол с осью C , $\epsilon = 11,3$ – диэлектрическая постоянная Al_2O_3 , $\Delta d = 0,39 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$ ³. Для характерного расстояния $\bar{r} = 2 \text{ нм}$ между Cr^{3+} в рубине с $c = 0,4\%$ сдвиг (при $\theta = 0$) $\Delta\nu = 1,2 \text{ см}^{-1}$ превышает полуширину R -линий. Следовательно, спектр "фотоэлектрически активных" ионов Cr^{3+} , находящихся вблизи носителей заряда, смещен на крылья R -линий (рис. 3). Далее, во внешнем поле E_0 суммарное действующее поле $E_0 + E_k$ оказывается разным для ионов Cr^{3+} , расположенных справа и слева от Cr^{4+} . Соответствующее расположение R -спектра "активных" ионов A - и B -типа на контуре псевдоштарковского R -дублета показано на рис. 3. Видно,

что возбуждение на *внутренних* крыльях *R*-дублета приводит к селективному возбуждению Cr^{3+} справа от Cr^{4+} , поэтому перескок "дырки" с Cr^{4+} на Cr^{3+} возможен только вправо, т. е. *против внешнего поля* E_0 (ток $j'' < 0$); возбуждение на *внешних* крыльях *R*-дублета, селективно затрагивающее "левые" ионы Cr^{3+} , приводит к возможности переноса дырки только влево, по полю E_0 ($j'' > 0$). Вид спектра резонансного фототока $j''(\nu)$ (рис. 1) согласуется с этими выводами, которые – как легко проверить – оказываются такими же и в случае "отрицательного" носителя заряда (Cr^{2+})¹⁾.

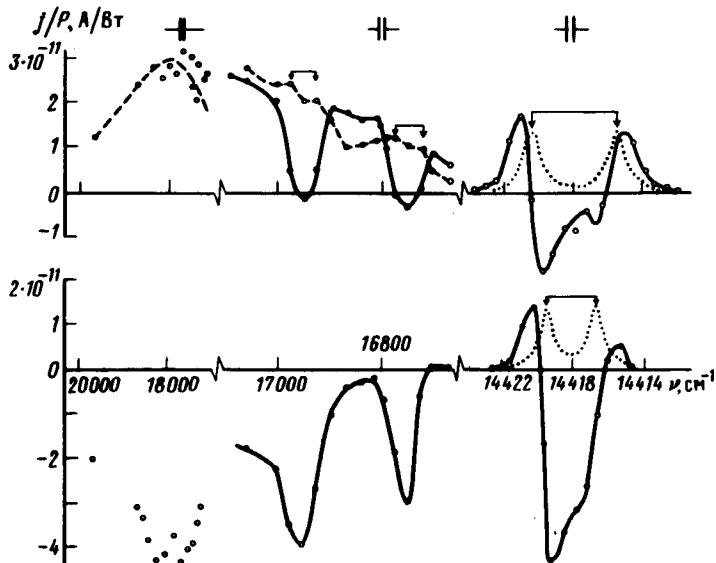


Рис. 1. Спектры поглощения (штрих) и фототока (точки и сплошные линии) при $E_0 > E_s$ (сверху) и $E_0 < E_s$ (внизу). Указаны псевдоштарковские дублеты (стрелки) и спектральные ширины лазерного возбуждения ($\rightarrow \leftarrow$). $T = 77 \text{ K}$ (U -полоса), $T = 4,2 \text{ K}$ (R_1). Для R_1 -линии величина j уменьшена вдвое

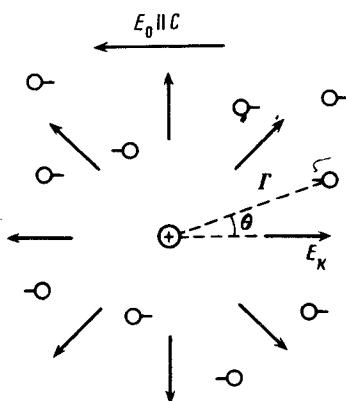


Рис. 2

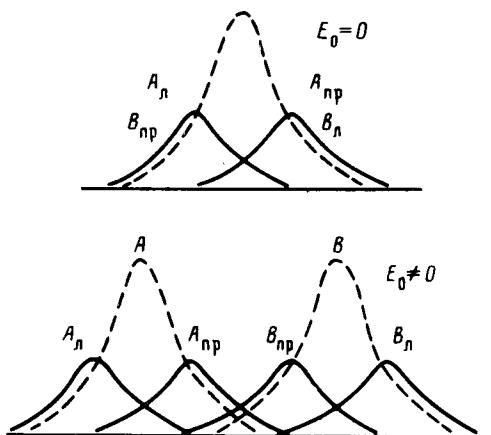


Рис. 3

Рис. 2. Схема действия кулоновского поля иона Cr^{4+} (в центре) на окружающие ионы Cr^{3+} в позициях A (○-) и B (-○)

Рис. 3. Схематический контур *R*-линии для основного массива ионов Cr^{3+} (штрих) и фотоэлектрически активных ионов Cr^{3+} (сплошная линия)

¹⁾ При $E_0 \perp C$, когда *R*-линия не расщеплена, ток $j^{\perp}(\nu) > 0$ и близок к контуру R_1 , но заметно его шире, что также указывает на эффективное возбуждение в крыльях. Вид $j^{\perp}(\nu)$ свидетельствует об отсутствии в рубине механизма резонансной отрицательной абсолютной фотопроводимости, обсуждавшегося в⁶.

²⁾ На это обратил внимание М.И.Дьяконов.

Из рис. 3 видно, что на внутренних перекрывающихся крыльях R -дублета, где ток $j'' < 0$, одновременно возбуждаются ("правые") ионы Cr^{3+} A и B типа. На внешних крыльях, где $j'' > 0$, возбуждаются ("левые") ионы только A , или только B типа. Среднее расстояние r между ионами, между которыми в принципе возможен перенос заряда, в первом случае в $3\sqrt{2}$ раз меньше, чем во втором. Эта разница весьма существенна для прыжковой проводимости, когда вероятность перескока $\sim \exp(-\frac{2r}{a})$, a – радиус ψ -функции примесного иона. Это качественно объясняет большую абсолютную величину отрицательного тока (при $E_0 = 370 \text{ кВ/см} < E_s$) и уменьшение ее с ростом E_0 (рис. 1), когда перекрытие "внутренних" спектров активных ионов A, B уменьшается вследствие противоположного псевдоштарковского сдвига.

Аналогично отрицательному $j''(\nu)$ в R -линиях объясняются и резонансные отрицательные выбросы $j''(\nu)$ в области бесфононной линии (и ее первого спутника) U -полосы. Однако при сугубо нерезонансном возбуждении Cr^{3+} в 2E через бесструктурную часть U -полосы пространственная асимметрия возбуждения активных ионов сильно подавлена. В этом случае для объяснения отрицательного тока при $E_0 < E_s$ (рис. 1, а также вид ВАХ при $\lambda_{\text{возб}} = 514,5 \text{ нм}^{-1}$) следует учесть ²⁾ неизбежное дополнительное "резонансное" возбуждение активных ионов в 2E светом R -люминесценции, испускаемой основным массивом ионов Cr^{3+} . Как следует из рис. 1, характер перекрытия контура люминесценции основного R -дублета (пунктир) со спектром фотопроводимости (сплошная линия) обеспечивает при $E_0 < E_s$ (пока R -дублет недостаточно разрешен) асимметрию пространственного возбуждения в пользу "правых" активных ионов, что и обуславливает преобладание отрицательного тока. Не исключена также роль сильного для полярных позиций действия поля E на энергетические барьеры в области ионов хрома, определяющие вероятность перескока заряда между ними.

Авторы благодарны В.С. Вихнину, М.И. Дьяконову, А.С. Фурману, Б.И. Шкловскому, А.Л. Эфросу за полезное обсуждение.

Литература

1. Басун С.А., Каплянский А.А., Феофилов С.П. ЖЭТФ, 1984, 87, 2047.
2. Дьяконов М.И., Фурман А.С. ЖЭТФ, 1984, 87, 2063.
3. Kaiser W., Sugano S., Wood D.L. Phys. Rev. Lett., 1961, 6, 605.
4. Fairbank W.M., Klauminzer G.K., Schawlow A.L. Phys. Rev. B, 1975, 11, 60.
5. Arkhangelskii G.E., Morgenstern Z.L., Neustruev V.B. Phys. Stat. Sol., 1967, 22, 289.
6. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Стурман Б.И. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 285.