

# ФОТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И «КОНФИГУРАЦИОННЫЕ» МОДЫ БИСТАБИЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛЕ CdF<sub>2</sub>:Ga

А. И. Ритус\*, В. Б. Анзин, А. А. Волков

*Институт общей физики Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 декабря 2007 г.

В эксперименте обнаружены фотоиндуцированные увеличения действительной  $\varepsilon'$  и мнимой  $\varepsilon''$  частей диэлектрической постоянной ( $\Delta\varepsilon' \approx 0.23$  и  $\Delta\varepsilon'' \approx 0.10$  на частоте  $15 \text{ см}^{-1}$ ). Этот фотодиэлектрический эффект хорошо описывается с помощью предсказанных конфигурационных мод на частотах  $\nu_1 = 354 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 123 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих рассчитанным нами ранее потенциальным кривым для глубокого и мелкого состояний примеси в кристаллах CdF<sub>2</sub>:Ga. Определены диэлектрические вклады указанных мод и вычислены соответствующие концентрации ионов Ga в глубоком  $N_1$  и в мелком  $N_2$  состояниях примеси. Оказалось, что в CdF<sub>2</sub>:Ga, в отличие от CdF<sub>2</sub>:In, изменения  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  до и после освещения определяются в основном изменением вклада конфигурационной моды мелкого состояния, поскольку вклад моды глубокого состояния очень мал. Предсказано фотоиндуцированное уменьшение решеточно-го отражения CdF<sub>2</sub>:Ga, связанное с изменением диэлектрического вклада примесной моды решетки.

PACS: 61.72.J-, 61.80.Ba, 78.20.Ci, 78.30.-j

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристалл CdF<sub>2</sub> — ионный диэлектрик с шириной запрещенной зоны около 7.8 эВ, который становится электронным полупроводником при легировании его трехвалентными примесями с последующим отжигом в парах щелочных металлов [1]. В кристалле CdF<sub>2</sub> с примесью Ga, подвергнутом такой процедуре аддитивного окрашивания, примесные центры могут находиться в двух состояниях, характерных для  $D_X$ -центров. Мелкое состояние соответствует локализации электрона на водородоподобной орбите ( $\text{Ga}^{3+} + e_{hydr}$ ). В основном глубоком состоянии на ионе примеси локализуются два электрона ( $\text{Ga}^{+1}$ ), а сам ион смещается в соседнее междоузлие, что сопровождается локальной перестройкой (релаксацией) решетки. Соответствующий потенциальный барьер  $E_{cap}$  между мелким и глубоким состояниями приводит к метастабильности мелкого состояния и к различию термической и оптической энергий ионизации глубокого состояния. Глубина залегания мелкого примесного уровня  $E_{sh} = 0.116 \text{ эВ}$  [2], глубо-

кого уровня  $E_{deep} = 0.70 \text{ эВ}$  [3], оптическая энергия ионизации глубокого центра  $E_{opt} \approx 3 \text{ эВ}$  [4].

Релаксация решетки качественно описывается параболическими энергетическими диаграммами состояний в зависимости от конфигурационной координаты [5], представляющей положение примесного центра относительно окружающих атомов. Положение точки пересечения парабол относительно дна параболы мелкого состояния дает высоту барьера. Последние два десятилетия такая качественная картина приводилась в большинстве работ по материалам с  $D_X$ -центрами — указывались высота барьера  $E_{cap}$  и положение глубокого и мелкого уровней, а параболы изображались в зависимости от произвольных единиц. Однако в 1999 г. Парк и Чади [3] провели расчеты атомарной структуры кристалла CdF<sub>2</sub> вблизи примесных центров и показали, что в случае In и Ga в глубоком состоянии происходит сдвиг иона примеси вдоль оси 4-го порядка соответственно на величину  $1.84 \text{ \AA}$  и  $1.82 \text{ \AA}$ , и вычислили энергии связи глубоких состояний. Используя эти данные и экспериментальные параметры  $E_{cap}$ ,  $E_{sh}$ ,  $E_{deep}$ ,  $E_{opt}$ , мы впервые рассчитали [6] конкретные потенциальные

\*E-mail: ritus@ran.gpi.ru

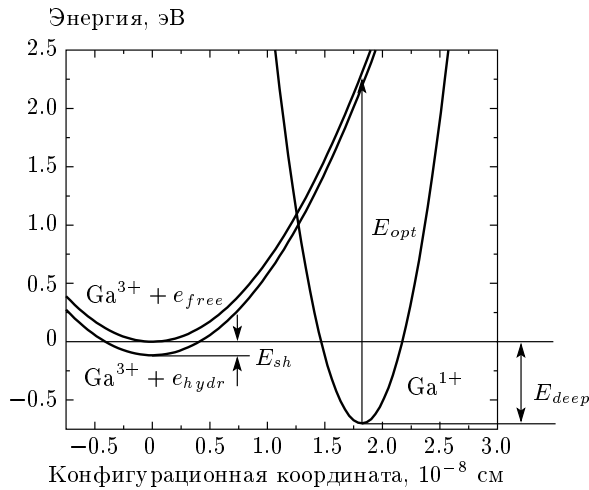


Рис. 1. Расчетные потенциальные кривые для глубокого и мелкого состояний в зависимости от конфигурационной координаты иона примеси для кристалла CdF<sub>2</sub>:Ga [6]

кривые для глубокого и мелкого состояний в зависимости от реальной конфигурационной координаты иона примеси для CdF<sub>2</sub>:In и для CdF<sub>2</sub>:Ga (см. рис. 1) и вычислили соответствующие частоты конфигурационных локальных колебаний примесных ионов:

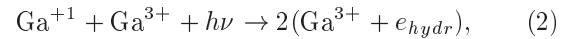
$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2a_1}{M}}, \quad \nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2a_2}{M}}, \quad (1)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — параметры крутизны парабол энергий глубокого и мелкого состояний,  $M$  — приведенная масса иона примеси.

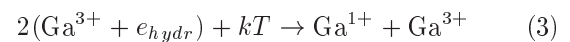
В кристалле CdF<sub>2</sub>:In мы недавно обнаружили эти конфигурационные моды экспериментально [7] на частотах  $\nu_1 \approx 32.4 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 \approx 96.3 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих рассчитанным нами в работе [6] потенциальным кривым для глубокого и мелкого состояний In. Измерения диэлектрических вкладов указанных мод в темноте и после освещения показали, что величины обнаруженного фотоиндуцированного увеличения действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической постоянной ( $\Delta\epsilon' \approx 0.2$  и  $\Delta\epsilon'' \approx 0.06$  на частоте  $25 \text{ см}^{-1}$ ) определяются изменениями диэлектрических вкладов конфигурационных мод. Главной целью настоящей работы являлось обнаружение и измерение аналогичного фотодиэлектрического эффекта и характерных параметров конфигурационных мод в кристалле CdF<sub>2</sub>:Ga и исследование их динамики в зависимости от освещения и температуры.

При температуре ниже  $T_m \approx 240 \text{ К}$  [4] метаста-

бильные мелкие центры, фотоиндуцированные квантами  $h\nu \approx 3 \text{ эВ}$  в ходе реакции



могут существовать длительное время. Такой переход сопровождается уменьшением оптического показателя преломления в области частот между УФ-видимой полосой поглощения глубокого центра ( $\lambda_{max} \approx 300 \text{ нм}$ ) и ИК-полосой мелкого центра ( $\lambda_{max} \approx 7 \text{ мкм}$ ), что позволяет применять кристалл CdF<sub>2</sub>:Ga для записи оптических голограмм. При повышении температуры происходит распад мелких центров в соответствии с обратной реакцией



и фотоиндуцированные изменения показателя преломления исчезают. С понижением температуры ионы примеси постепенно переходят в глубокое состояние. Однако при достаточно быстром охлаждении кристалла CdF<sub>2</sub>:Ga до температур  $T < T_m$  из-за потенциального барьера между мелким и глубоким состояниями часть примесных центров остается в мелком состоянии.

В работе [8] были обнаружены значительные фотоиндуцированные изменения диэлектрической постоянной кристаллов CdF<sub>2</sub>:In ( $\Delta\epsilon' = 1.4 \pm 0.4$ ) и CdF<sub>2</sub>:Ga ( $\Delta\epsilon' = 0.5 \pm 0.1$ ) на частоте  $1.2 \text{ см}^{-1}$  при гелиевых температурах. Однако такого большого изменения диэлектрической постоянной не было обнаружено в нашей работе [9], посвященной фотоиндуцированной в CdF<sub>2</sub>:Ga амплитудной дифракционной решетке на частоте  $15 \text{ см}^{-1}$ , где оно должно было бы ярко проявиться, согласно расчетам, в резкой асимметрии и увеличении высоты максимумов дифракционной картины. С другой стороны, оптическая перекачка бистабильных центров из глубокого основного состояния в мелкое метастабильное состояние должна приводить к увеличению поглощения мелких центров (т. е. к росту  $\epsilon''(\nu_2)$ ) и, вследствие соотношения Крамерса–Кронига

$$\epsilon'(\nu) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\epsilon''(x) dx}{x^2 + \nu^2},$$

к соответствующему увеличению  $\epsilon'(\nu)$  на всех частотах ниже частоты конфигурационного колебания  $\nu_2$ . Для CdF<sub>2</sub>:Ga в формуле (1) параметры  $a_1 = 5.63 \text{ эВ}/\text{Å}^2$ ,  $a_2 = 0.694 \text{ эВ}/\text{Å}^2$  [6], и для приведенной массы  $M = 2m_1m_2/(m_1 + 2m_2)$  иона Ga ( $m_1$ ) и двух ионов F ( $2m_2$ ), приходящихся на элементарную ячейку, получаются частоты конфигурационных колебаний  $\nu_1 = 354 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 123 \text{ см}^{-1}$ .

Поэтому мы провели измерения фотоиндуцированных изменений диэлектрических свойств кристалла  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  в диапазоне частот  $10\text{--}230\text{ см}^{-1}$  и сопоставили их с изменениями диэлектрических вкладов конфигурационных мод при освещении.

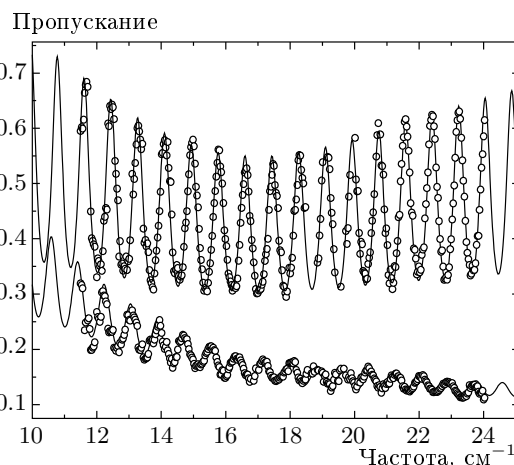
## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения спектров пропускания  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  в субмиллиметровом диапазоне  $11\text{--}24\text{ см}^{-1}$  в темноте и в зависимости от сине-зеленой подсветки при температуре  $T = 10\text{ К}$  выполнялись на квазиоптическом спектрометре «Эпсилон» [10]. При этом на окна криостата спектрометра надевались крышки с окошками из тонкого черного полиэтилена, хорошо пропускающего субмиллиметровое излучение и отсекающего видимый свет. Под одной из крышек располагались выше и ниже апертуры полиэтиленового окошка два светодиода для освещения образца сине-зеленым светом. Плоскопараллельный образец  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  для субмиллиметровых измерений пропускания имел толщину  $d = 2.17\text{ мм}$ .

Измерения спектров пропускания  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  в дальнем ИК-диапазоне  $10\text{--}230\text{ см}^{-1}$  в темноте и в зависимости от сине-зеленой подсветки при температуре  $T = 5\text{ К}$  выполнялись на фурье-спектрометре IFS 113V фирмы Bruker. Криостат фурье-спектрометра также был снабжен тремя светодиодами для сине-зеленой подсветки образца. Плоскопараллельный образец  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  для ИК-измерений пропускания имел толщину  $d = 97\text{ мкм}$ .

Образцы  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  были вырезаны из кристалла, предоставленного нам группой Рыскина из Государственного оптического института. Согласно масс-спектрометрическим данным этой группы, концентрация примеси Ga в этом кристалле составляет величину  $1.1 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$  [11].

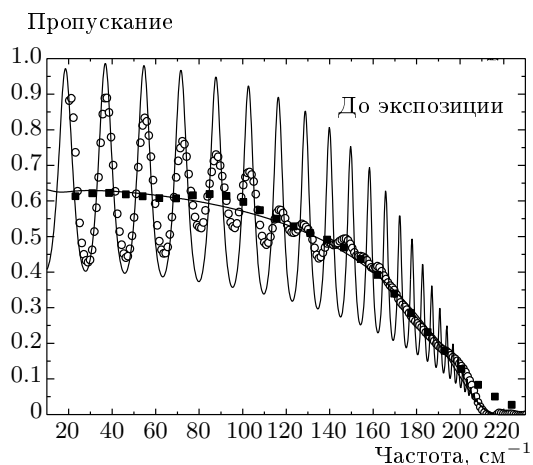
Для обеспечения полного распада мелких центров в соответствии с реакцией (3) и перевода всех ионов примеси в основное глубокое состояние охлаждение образцов до температур  $5\text{--}10\text{ К}$  в темноте перед регистрацией спектров пропускания проводилось в три этапа. Сначала образцы возможно быстро охлаждались до температуры около  $260\text{ К}$ , затем область температур  $260\text{--}220\text{ К}$ , включающая температуру «метастабильности»  $T_m \approx 240\text{ К}$ , проходила медленно со скоростью  $0.3\text{ К/мин}$ , а далее следовало быстрое охлаждение образцов до температур  $150, 78, 20, 15\text{ К}$  и  $5\text{--}10\text{ К}$ , при которых регистрировались субмиллиметровые и ИК-спектры пропускания в темноте. Затем образцы  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$



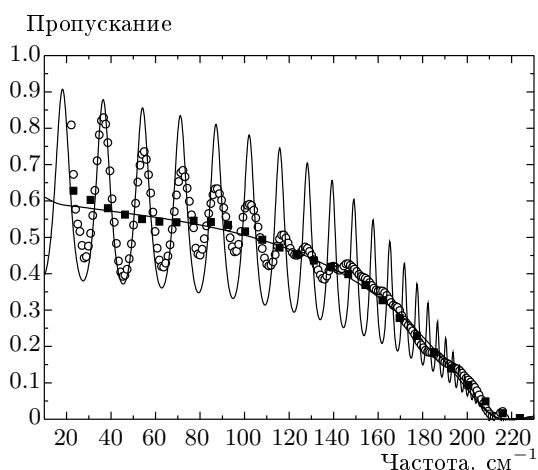
**Рис. 2.** Субмиллиметровые спектры пропускания образца  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  ( $d = 2.17\text{ мм}$ ) при  $T = 10\text{ К}$ , полученные в темноте (верхний спектр) и после сине-зеленой подсветки с экспозицией 50 мин (нижний спектр). Сплошными линиями показаны расчетные кривые по формулам (5)–(9) с параметрами модели (11) из табл. 1 и 2, экспериментальные данные показаны кружками

подвергались сине-зеленой подсветке с различными временами экспозиции. После каждой экспозиции регистрировались спектры пропускания. Каждая экспозиция приводила к переводу примесных ионов Ga из глубокого состояния в мелкое в соответствии с реакцией (2) и к уменьшению пропускания образцов. Благодаря метастабильности мелкого состояния воздействия отдельных экспозиций суммировались. Эксперименты показали, что субмиллиметровые спектры пропускания переставали изменяться после суммарной экспозиции 50 мин, а ИК-фурье-спектры — после суммарной экспозиции 30 мин. Это свидетельствовало о том, что при таких экспозициях все примесные ионы переведены в мелкое состояние. На рис. 2 приведены субмиллиметровые спектры пропускания образца  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  при  $T = 10\text{ К}$ , полученные в темноте (верхний спектр) и после сине-зеленой подсветки с суммарной экспозицией 50 мин (нижний спектр). На рис. 3 приведены ИК-спектры пропускания образца  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  при  $T = 5\text{ К}$  в темноте, полученные при спектральном разрешении  $2\text{ см}^{-1}$  и  $20\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные ИК-спектры после сине-зеленой подсветки с суммарной экспозицией 30 мин приведены на рис. 4.

С помощью фурье-спектрометра также был получен ИК-спектр отражения образца чистого  $\text{CdF}_2$  толщиной  $d = 3.5\text{ мм}$  при  $T = 5\text{ К}$  в диапазоне час-

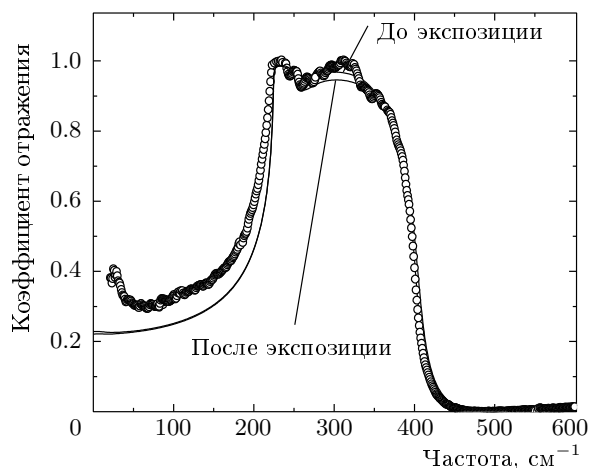


**Рис. 3.** ИК-спектры пропускания образца  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  ( $d = 97$  мкм) при  $T = 5$  К, полученные в темноте при спектральном разрешении  $2 \text{ см}^{-1}$  (○) и  $20 \text{ см}^{-1}$  (■). Сплошными линиями показаны расчетные кривые по формулам (5)–(10) с параметрами модели (11) из табл. 1



**Рис. 4.** ИК-спектры пропускания образца  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  ( $d = 97$  мкм) при  $T = 5$  К после сине-зеленой подсветки с экспозицией 30 мин, полученные при спектральном разрешении  $2 \text{ см}^{-1}$  (○) и  $20 \text{ см}^{-1}$  (■). Сплошными линиями показаны расчетные кривые по формулам (5)–(10) с параметрами модели (11) из табл. 2

тот  $20\text{--}600 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5, кружки) с целью определения параметров решеточных колебаний, дающих вклады в диэлектрическую дисперсию на низких частотах.



**Рис. 5.** ИК-спектр отражения образца чистого  $\text{CdF}_2$  при  $T = 5$  К (○) и спектры отражения  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ , рассчитанные по формулам (5)–(10) с параметрами модели (11) из табл. 1 и 2 (сплошные линии)

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Фотоиндуцированные изменения диэлектрических свойств образцов  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  качественно обнаруживаются в спектрах рис. 2, 3, 4: после сине-зеленой подсветки уменьшаются периоды осцилляций пропускания, обусловленных интерференцией излучения в плоскопараллельных образцах, и уменьшаются величина пропускания и амплитуда его осцилляций. Очевидно, что уменьшение периода связано с увеличением показателя преломления  $n$ , так как максимумы пропускания наблюдаются на длинах волн  $\lambda_m$ , для которых

$$2nd \approx m\lambda_m, \tag{4}$$

где  $m$  — целое число. Очевидно также, что уменьшение пропускания после сине-зеленой экспозиции связано с увеличением поглощения. Отметим, что в субмиллиметровом спектре до подсветки (рис. 2) наблюдается (в виде «проседания» интерференционных осцилляций пропускания) линия поглощения с центром вблизи  $17 \text{ см}^{-1}$ . Эта линия отсутствует в спектрах при  $T = 78$  К и  $T = 150$  К, по-видимому, из-за сильного уширения. После сине-зеленой подсветки при  $T = 10$  К эта линия исчезает и спектр пропускания приобретает вид монотонно затухающих осцилляций малой амплитуды, характерный для среды с большим поглощением во всем рассматриваемом субмиллиметровом диапазоне  $11\text{--}24 \text{ см}^{-1}$ .

Отсутствие «проседания» интерференционных осцилляций пропускания вблизи  $17 \text{ см}^{-1}$  говорит о том, что возникшее после освещения поглощение много больше поглощения в этой линии. Мы полагаем, что линия вблизи  $17 \text{ см}^{-1}$  связана с неконтролируемой примесью в наших образцах  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  и не зависит от подсветки. В образцах  $\text{CdF}_2$  с бистабильными In-центрами, исследованных нами в работе [7], такая линия не обнаружена.

Пропускание Tr плоскопараллельного образца для нормального падения плоской монохроматической волны описывается выражением [10]

$$\text{Tr} = \frac{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi}{(1-Re^{-\alpha d})^2 + 4Re^{-\alpha d} \sin^2(2\pi nd/\lambda + \psi)} e^{-\alpha d}, \quad (5)$$

где  $R$  — френелевский коэффициент отражения от среды с комплексным показателем преломления  $\tilde{n}(\nu) = n(\nu) + ik(\nu)$ :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (6)$$

$\psi$  — сдвиг фазы волны при отражении:

$$\psi = \arctg \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1}, \quad (7)$$

а  $\alpha$  — коэффициент поглощения среды

$$\alpha = 4\pi k/\lambda. \quad (8)$$

Выражение (4) для максимумов пропускания образца получается из формулы (5) при условии  $\psi \ll 1$ , которое обычно выполняется, если наблюдаются интерференционные осцилляции пропускания, т.е. когда  $k \ll n$ . Формулы (5)–(8) можно выразить через диэлектрическую проницаемость среды  $\varepsilon(\nu) = \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu)$  с помощью соотношений

$$\varepsilon' = n^2 - k^2, \quad \varepsilon'' = 2nk. \quad (9)$$

ИК-спектры с разрешением  $20 \text{ см}^{-1}$  на рис. 3 и рис. 4 соответствуют некогерентному пропусканию образца, когда суммируются интенсивности прошедших пучков, испытавших многократное отражение в образце. Для такого случая легко получить

$$\text{Tr} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}. \quad (10)$$

С помощью формул (4)–(10) мы описали полученные спектры пропускания и отражения образцов

$\text{CdF}_2:\text{Ga}$  в диапазоне  $10\text{--}600 \text{ см}^{-1}$  дисперсионной моделью диэлектрического отклика из шести осцилляторов, соответствующих двум искомым конфигурационным модам, трем решеточным модам и линии поглощения вблизи  $17 \text{ см}^{-1}$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^6 \frac{\Delta\varepsilon_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}, \quad (11)$$

где  $\varepsilon_\infty$  — диэлектрическая постоянная, описывающая вклад высокочастотных механизмов дисперсии,  $\omega$  — угловая частота,  $\omega_j$  — собственные частоты,  $\gamma_j$  — коэффициенты затухания,  $\Delta\varepsilon_j$  — диэлектрические вклады осцилляторов,

$$\Delta\varepsilon_j = \frac{N_j q_j^2}{M_j \omega_j^2 \varepsilon_0}. \quad (12)$$

Здесь  $N_j$  — концентрация носителей заряда с массой  $M_j$ , зарядом  $q_j$  и с собственной частотой  $\omega_j$ ,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума. Из выражения (11) следует, что  $\Delta\varepsilon_j = \Delta\varepsilon'(0)$  соответствует увеличению действительной части диэлектрической постоянной на частотах  $\omega \ll \omega_j$ , обусловленному осциллятором с частотой  $\omega_j$ , и что на низких частотах  $\varepsilon'(0) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^6 \Delta\varepsilon_j$ .

Путем подгонки параметров, входящих в формулу (11), мы получили хорошее совместное модельное описание формулами (5)–(10) всех субмиллиметровых и ИК-спектров пропускания  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  и ИК-спектра отражения чистого  $\text{CdF}_2$  (сплошные линии на рис. 2, 3, 4, 5). Следует отметить, что для ИК-спектров пропускания  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  в диапазоне  $40\text{--}230 \text{ см}^{-1}$  модельное описание дает завышенную амплитуду интерференционных осцилляций, особенно для высоких частот диапазона. Это связано с тем, что выражение (5) справедливо для пропускания идеального плоскопараллельного образца и плоской монохроматической волны, в то время как трудности обработки образца толщиной  $97 \text{ мкм}$ , необходимого для получения ИК-спектров пропускания, приводят к отклонениям от плоскостности и параллельности его поверхностей. Влияние этих отклонений растет с ростом частоты. Кроме того, в фурье-спектрометре волна не плоская и не монохроматичная (из-за конечной разрешающей силы). Все это приводит в спектрах к сильному дополнительному уменьшению амплитуды интерференционных осцилляций с ростом частоты, не связанному с поглощением материала. Поэтому в диапазоне  $20\text{--}230 \text{ см}^{-1}$  подгонка параметров дисперсионной модели (11) осуществлялась по совпадению частот максимумов модельной кривой (5) и максимумов ИК-спектров про-

**Таблица 1.** Параметры диэлектрического отклика CdF<sub>2</sub>:Ga до экспозиции

Номер моды $j$	$\omega_j, \text{см}^{-1}$	$\Delta\epsilon_j$	$\gamma_j, \text{см}^{-1}$
1	354.0	$< 0.002$ ( $\sim 0.0014$ )	$\sim 35$
2	123.0	0.000	—
3	224.3	5.078	0.78
4	257.9	0.148	23.0
5	400.1	0.028	123
6	16.8	0.045	15.7

Примечание.  $\epsilon_\infty = 2.421$ ,  $\epsilon'(0) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^6 \Delta\epsilon_j = 7.7214$ .

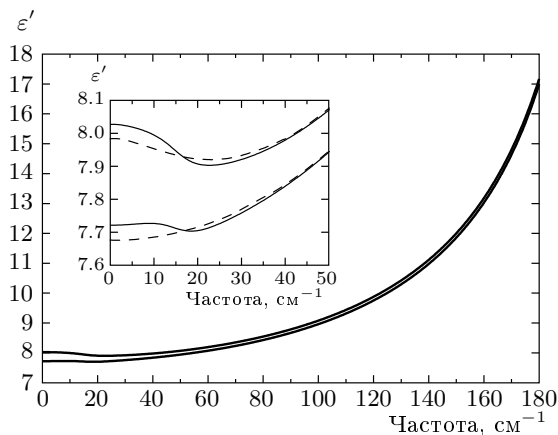
**Таблица 2.** Параметры диэлектрического отклика CdF<sub>2</sub>:Ga после экспозиции

Номер моды $j$	$\omega_j, \text{см}^{-1}$	$\Delta\epsilon_j$	$\gamma_j, \text{см}^{-1}$
1	354.0	0.000	—
2	123.0	0.208	753
3	224.3	5.078	0.78
4	257.9	0.247	33.8
5	400.1	0.028	123
6	16.8	0.045	15.7

Примечание.  $\epsilon_\infty = 2.421$ ,  $\epsilon'(0) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^6 \Delta\epsilon_j = 8.027$ .

пускания с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$  и по одновременно наилучшему совпадению модельной кривой (10) и спектров пропускания с разрешением  $20 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что на рис. 5 на частотах ниже  $200 \text{ см}^{-1}$  эксперимент дает завышенное значение коэффициента отражения  $R$  по сравнению с модельным, найденным по формуле (6). Это связано с отражением от задней поверхности образца чистого CdF<sub>2</sub> благодаря уменьшению поглощения на низких частотах.

Параметры полученной модели диэлектрического отклика CdF<sub>2</sub>:Ga при  $T = 5\text{--}10 \text{ К}$  приведены в табл. 1 и 2 для случаев соответственно до и после сине-зеленой подсветки образцов.



**Рис. 6.** Спектры  $\epsilon'(\nu)$  CdF<sub>2</sub>:Ga при  $T = 5 \text{ К}$  до и после сине-зеленой экспозиции, рассчитанные по модели (11) с параметрами из табл. 1 и табл. 2 (соответственно нижний и верхний спектры). На вставке показана низкочастотная часть этих спектров (сплошные кривые) и соответствующие спектры  $\epsilon'(\nu)$  без вкладов линии поглощения  $17 \text{ см}^{-1}$  (штриховые кривые)

Модельная величина  $\epsilon_\infty = 2.421$  до и после подсветки оказалась близкой к значению  $\epsilon_\infty = 2.40$  для чистого CdF<sub>2</sub> при  $T = 80 \text{ К}$  [12].

В этих таблицах моды 1 и 2 — искомые конфигурационные колебания соответственно глубокого и мелкого состояний, мода 3 — это поперечное оптическое колебание решетки с частотой  $\omega_{TO}$ , моды 4 и 5 описывают небольшие провалы в спектре отражения рис. 5, а мода 6 описывает линию поглощения, обнаруженную в субмиллиметровом спектре рис. 2. Отметим, что наше значение частоты  $\omega_{TO} = 224.3 \text{ см}^{-1}$  и частота продольного оптического колебания  $\omega_{LO} = \omega_{TO} \sqrt{\epsilon'(0)/\epsilon_\infty} = 400.8 \text{ см}^{-1}$  совпадают с частотами  $(224 \pm 3) \text{ см}^{-1}$  и  $403 \text{ см}^{-1}$ , приведенными в работе [12] для чистого CdF<sub>2</sub> при  $T = 80 \text{ К}$ .

Наши результаты расчетов диэлектрического отклика по модели (11) с параметрами из табл. 1 и 2 приведены в виде спектров  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$  на рис. 6 и 7 (сплошные кривые). Эти спектры демонстрируют значительный фотодиэлектрический эффект (изменения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  до и после освещения) в CdF<sub>2</sub>:Ga, а также наличие дополнительной дисперсии в диапазоне  $0\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ , связанной с линией поглощения неконтролируемой примеси в наших образцах.

Таким образом, с помощью предсказанных конфигурационных мод на частотах  $\omega_1 = 354 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_2 = 123 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих рассчитанным

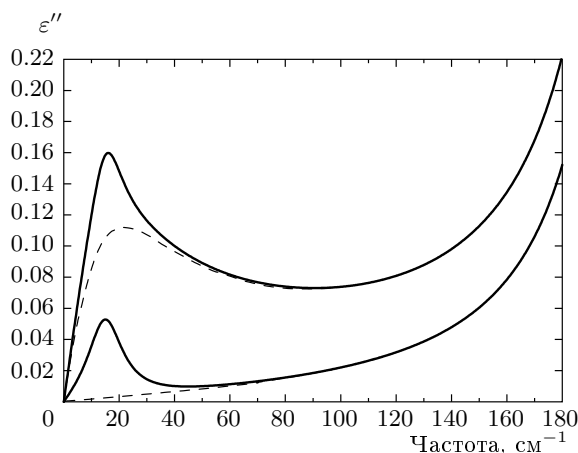


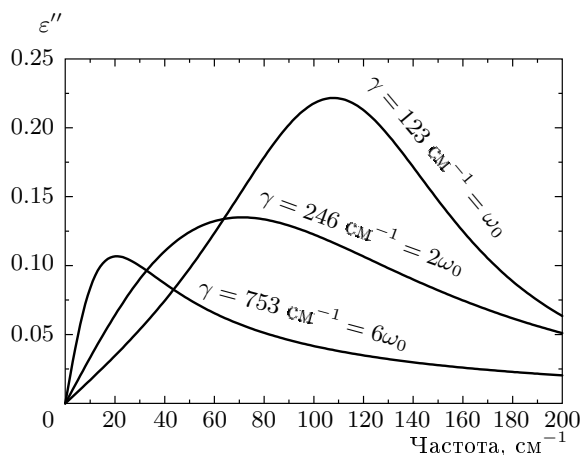
Рис. 7. Спектры  $\varepsilon''(\nu)$   $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  при  $T = 5$  К до и после сине-зеленой экспозиции, рассчитанные по модели (11) с параметрами из табл. 1 и табл. 2 (сплошные кривые, соответственно нижний и верхний спектры) и спектры  $\varepsilon''(\nu)$  без вкладов линии поглощения  $17 \text{ см}^{-1}$  (штриховые кривые)

нами в работе [6] потенциальным кривым для глубокого и мелкого состояний примеси в кристаллах  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ , мы описали диэлектрический отклик до и после освещения. Оказалось, что в этом кристалле, в отличие от  $\text{CdF}_2:\text{In}$  [7], фотоэлектрический эффект определяется в основном изменением вклада конфигурационной моды мелкого состояния. Это связано с тем, что частота  $\omega_1$  конфигурационной моды глубокого состояния в  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  на порядок превышает частоту такой же моды в  $\text{CdF}_2:\text{In}$  ( $\omega_1 = 32 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\varepsilon_1 = 0.143$  [7]), поэтому ее вклад должен быть на два порядка меньше при близких величинах концентрации примеси  $N$  и приведенной массы  $M$  (см. формулу (12)). Мода с частотой  $354 \text{ см}^{-1}$  попадает в область решеточного отражения, поэтому ее невозможно наблюдать непосредственно экспериментально. По нашей оценке ее диэлектрический вклад  $\Delta\varepsilon_1 < 0.002$ , а вклад решеточной моды с частотой  $224 \text{ см}^{-1}$  равен  $5.078!$  При увеличении вклада моды с частотой  $354 \text{ см}^{-1}$  выше  $0.002$  совместное описание всех полученных спектров пропускания и отражения образцов  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  в диапазоне  $10\text{--}600 \text{ см}^{-1}$  единой дисперсионной моделью (11) заметно ухудшалось в области решеточного отражения. Используя найденные параметры модели  $M$ ,  $\omega_2$  и  $\Delta\varepsilon_2 = 0.208$  (после освещения), мы определили с помощью формулы (12) концентрацию ионов Ga в мелком состоянии  $N_2 = 1.74 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Далее, следуя концепции работы [13], согласно ко-

торой при фотоионизации глубоких примесных центров образуется удвоенное количество мелких центров в ходе реакции (2) и что в глубоком состоянии заряд иона примеси  $q = +e$ , а в мелком состоянии  $q = +3e$  ( $e$  — заряд электрона), мы нашли, что в глубоком состоянии  $N_1 = N_2/2 = 8.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и тогда из формулы (12) получается величина  $\Delta\varepsilon_1 = 0.0014$ , приведенная в табл. 1. Эта величина хорошо согласуется с оценками, рассмотренными выше. Отметим, что справедливость концепции работы [13] для случая иона In в  $\text{CdF}_2$  подтверждена в нашей работе [7].

Параметры моды 6, описывающей линию поглощения, обнаруженную в субмиллиметровом спектре, одинаковы до и после освещения, т. е. эта линия не дает вклада в фотоэлектрический эффект. Рост  $\varepsilon''$  после подсветки в области вблизи линии с частотой  $17 \text{ см}^{-1}$  не связан с этой модой, как это могло показаться. Эта линия поглощения попадает на пьедестал, образованный диэлектрическим откликом сильно заторможенного осциллятора с  $\omega_2 = 123 \text{ см}^{-1}$  и затуханием  $\gamma_2 = 753 \text{ см}^{-1}$  (конфигурационная мода мелкого состояния) и «хвостом» решеточного поглощения (см. рис. 7, где пьедестал показан штриховыми линиями). Этот пьедестал на частоте  $17 \text{ см}^{-1}$  возрастает в 42 раза после подсветки из-за перевода ионов Ga в мелкое состояние. Не зависящее от освещения поглощение линии с частотой  $17 \text{ см}^{-1}$  лишь аддитивно добавляется к поглощению пьедестала и даже несколько маскирует влияние освещения в спектрах  $\varepsilon''(\nu)$ . Однако фотоэлектрический эффект — разность величин  $\varepsilon''(\nu)$  до и после подсветки и разность соответствующих величин  $\varepsilon'(\nu)$  — не зависит от этой аддитивной добавки и определяется вкладом моды мелкого состояния с частотой  $123 \text{ см}^{-1}$  мелкого состояния (см. рис. 6 и 7). Здесь уместно отметить, что диэлектрический отклик  $\varepsilon''(\nu)$  заторможенных осцилляторов с собственной частотой  $\omega_0$  и затуханием  $\gamma > \omega_0$  сильно отличается от вида обычных лоренцевых кривых с  $\gamma \ll \omega_0$ . В частности, максимум  $\varepsilon''$  сильно смещается в сторону низких частот относительно  $\omega_0$  (см. рис. 8, где  $\gamma = 753 \text{ см}^{-1}$  соответствует ситуации нашего эксперимента, при этом максимум  $\varepsilon''$  расположен вблизи частоты  $20 \text{ см}^{-1}$ ).

После сине-зеленой экспозиции увеличивается также диэлектрический вклад и затухание моды 4 нашей модели диэлектрического отклика. Частота этой моды близка к частоте рамановской моды, равной примерно  $260 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшейся в полупроводниковых кристаллах  $\text{CdF}_2$  с примесями Y, Gd, Ho, Sc и In [14]. Эта рамановская локальная мода связана с полностью симметричным колебанием  $A_{1g}$



**Рис. 8.** Диэлектрический отклик  $\epsilon''(\nu)$  для заторможенных осцилляторов с собственной частотой  $\omega_0 = 123 \text{ см}^{-1}$ , диэлектрическим вкладом  $\Delta\epsilon = 0.208$  при различных величинах затухания  $\gamma$

около водородоподобных донорных центров. Благодаря несовершенствам кристалла возникают нарушение симметрии этого колебания и появление активной ИК-моды 4 на данной частоте. Заселение мелкого донорного состояния после синезеленой экспозиции увеличивает вклад этой моды и ее затухание. Согласно нашей модели (11), это должно приводить к небольшому (1–2%) уменьшению отражения в полосе частот 250–370  $\text{см}^{-1}$  (рис. 5, сплошные кривые). Поскольку ошибка измерений ИК-отражения также порядка 1–2%, мы не проводили соответствующего эксперимента. Однако заметим, что значительно большее (около 6%) аналогичное уменьшение отражения при заселении мелкого состояния ранее наблюдалось нами экспериментально в случае  $\text{CdF}_2:\text{In}$  [7].

Так как полная концентрация примеси Ga в кристалле  $N = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [11], а наши измерения дают для концентрации ионов Ga в мелком состоянии после засветки близкую величину  $N_2 = 1.74 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , это означает, что в мелкое состояние переходят все примесные ионы<sup>1)</sup>. С другой стороны, до засветки диэлектрический вклад мелкого состояния  $\Delta\epsilon_2 = 0$ , т. е. мелкое состояние полностью опустошено и половина ионов Ga захватила по 2 электрона и образовала глубокие DX-центры. Это означает, что все ионы примеси являются «актив-

ными», т. е. в процессе аддитивного окрашивания образца все междоузельные ионы  $\text{F}^-$ , компенсировавшие избыточный положительный заряд трехвалентной примеси  $\text{Ga}^{3+}$ , были заменены электронами с концентрацией  $n_e \approx N$ , и у нашего полупроводникового образца степень компенсации  $K \approx 0$ . Последние выводы ставят под сомнение результаты работы [11], где на основе анализа данных нашей работы (выполненной на тех же образцах  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ ) проведены расчеты статистического распределения электронов по уровням примеси и получены величина  $K = 0.996\text{--}0.997$  и соответственно концентрация «активных» ионов менее  $0.01N \text{ см}^{-3}$ .

Для сравнения данных наших измерений фотодиэлектрического эффекта в  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  с данными работ [8, 9] наши результаты для частот 1.2  $\text{см}^{-1}$  и 15.4  $\text{см}^{-1}$  сведены в табл. 3.

Сопоставим наши данные табл. 3 с результатами микроволновых измерений [8] на частоте 1.2  $\text{см}^{-1}$ , где получены  $\epsilon'_1 = 7.6 \pm 0.1$ ,  $\Delta\epsilon' = 0.5 \pm 0.1$ ,  $\epsilon''_1 = 0.01 \pm 0.005$ ,  $\epsilon''_2 = 0.1 \pm 0.05$  при температуре 1.8 К. Мы видим, что величины  $\epsilon'_1$  и  $\Delta\epsilon'$  работы [8] близки к нашим, в то время как величины  $\epsilon''_1$ ,  $\epsilon''_2$  и  $\Delta\epsilon''$  превышают наши почти на порядок. Это представляется удивительным, поскольку концентрация Ga в образцах  $\text{CdF}_2$  работы [8] на порядок меньше нашей, а  $\Delta\epsilon'$  и  $\Delta\epsilon''$  должны быть пропорциональны  $N$ . Отметим, что на частоте 1.2  $\text{см}^{-1}$  наши данные для фотоиндуцированных  $\Delta\epsilon'$  и  $\Delta\epsilon''$  в  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  близки к  $\Delta\epsilon' = 0.24$  и  $\Delta\epsilon'' \approx 0.008$ , полученным нами для  $\text{CdF}_2:\text{In}$  с близкой концентрацией примеси  $N \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [7].

В связи с обнаруженным в  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  значительным фотодиэлектрическим эффектом возникает вопрос: почему таких изменений диэлектрической постоянной на частоте 15.4  $\text{см}^{-1}$  не было обнаружено в нашей работе [9], выполненной на том же образце? Ответ дает температурная зависимость  $\epsilon'_1$  на частоте 15.4  $\text{см}^{-1}$  для кристалла  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  до синезеленой подсветки (рис. 9), полученная нами в результате обработки субмиллиметровых спектров пропускания. Оказалось, что при  $T = 150 \text{ К}$ , при которой проводилась засветка образца в работе [9],  $\epsilon'_1 = 7.9776$  и если принять, что в результате полного перевода примесных центров в мелкое состояние после освещения  $\epsilon'_2(150 \text{ К}) \approx \epsilon'_2(10 \text{ К}) = 7.9421$ , то фотодиэлектрический эффект  $\Delta\epsilon'(150 \text{ К}) = -0.0356$ . Это соответствует оценке  $|\Delta\epsilon'| < 0.05$ , которую мы давали в работе [9].

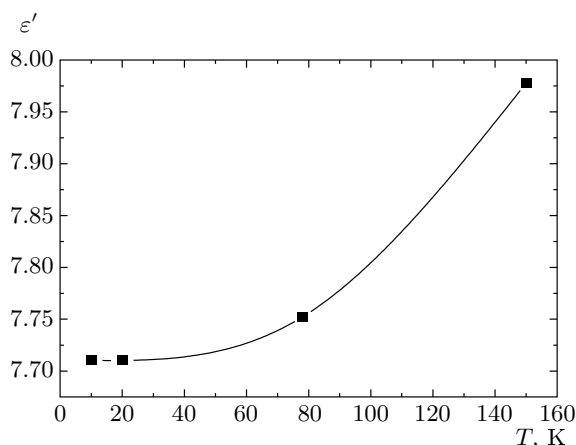
Несмотря на то что после засветки при  $T = 5 \text{ К}$  в мелком состоянии находятся все примесные ионы Ga ( $N_2 = 1.74 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), наши предыдущие из-

<sup>1)</sup> Некоторое несоответствие концентраций  $N$  и  $N_2$  связано, по-видимому, с неоднородным распределением примеси в исходном кристалле, из которого были вырезаны образцы.



**Таблица 3.** Результаты расчетов диэлектрического отклика по модели (11) для некоторых частот. Индексы «1» и «2» относятся к значениям параметров соответственно до и после освещения

Частота, $\text{см}^{-1}$	$\epsilon'_1$	$\epsilon'_2$	$\Delta\epsilon'$	$\epsilon''_1$	$\epsilon''_2$	$\Delta\epsilon''$
0	7.7213	8.0277	0.3064	0	0	0
1.2	7.7215	8.0271	0.3056	0.0032	0.0154	0.0122
15.4	7.7103	7.9421	0.2318	0.0527	0.1592	0.1065



**Рис. 9.** Температурная зависимость  $\epsilon'$  на частоте  $15.4 \text{ см}^{-1}$  для кристалла  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  до сине-зеленой подсветки. Экспериментальные точки (■) соединены кубической кривой

мерения ИК-полосы поглощения с  $\lambda_{max} \approx 7 \text{ мкм}$ , связанной с переходами из мелкого состояния в зону проводимости в аналогичных условиях [15], дали после засветки для концентрации мелких центров лишь  $N_2 \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Подобное огромное несоответствие концентрации мелких центров, измеренной по величине поглощения ИК-полосы вблизи  $\lambda \approx 7 \text{ мкм}$ , и концентрации введенной в  $\text{CdF}_2$  донорной примеси ранее наблюдалось и для других редкоземельных элементов [2, 8, 16]. Мы полагаем, что такое несоответствие можно объяснить образованием примесных кластеров или образованием примесной зоны [16], так как при концентрации  $N_2 = 1.74 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  среднее расстояние между ионами галлия  $L \approx 17 \text{ \AA}$ , в то время как боровский радиус орбиты для водородоподобного мелкого состояния  $R \approx 4\text{--}16 \text{ \AA}$  по различным оценкам [11]. Поэтому в кристалле лишь малая доля примеси содержится в виде изолированных водородоподобных доноров, дающих вклад в поглощение ИК-полосы с  $\lambda_{max} \approx 7 \text{ мкм}$ .

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе мы определили параметры модели диэлектрического отклика кристалла  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  при гелиевых температурах до и после сине-зеленой подсветки. Экспериментально обнаружены фотоиндуцированные увеличения действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической постоянной. Этот фотоэлектрический эффект хорошо описывается с помощью предсказанных нами ранее конфигурационных мод на частотах  $\omega_1 = 354 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_2 = 123 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих рассчитанным в работе [6] потенциальным кривым для глубокого и мелкого состояний примеси в кристаллах  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ . Определены диэлектрические вклады указанных мод и вычислены соответствующие концентрации ионов Ga в глубоком  $N_1$  и в мелком  $N_2$  состояниях примеси. Оказалось, что в кристалле  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ , в отличие от  $\text{CdF}_2:\text{In}$  [7], изменения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  до и после освещения определяются в основном изменением вклада конфигурационной моды мелкого состояния, поскольку вклад моды глубокого состояния очень мал.

Концентрация ионов Ga в мелком донорном состоянии после освещения совпадает с концентрацией введенной примеси, т. е. для наших образцов  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  степень компенсации  $K \approx 0$  и все примесные ионы могут образовывать глубокие  $DX$ -центры. Концентрация мелких центров  $N_2 \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , определяемая по величине поглощения ИК-полосы вблизи  $\lambda \approx 7 \text{ мкм}$  [15], не соответствует концентрации  $N_2 = 1.74 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , найденной в настоящей работе. Мы полагаем, что такое несоответствие можно объяснить образованием примесных кластеров или образованием примесной зоны [16].

Рассмотренная модель диэлектрического отклика предсказывает небольшое уменьшение (1–2%) решеточного отражения  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  при фотоиндуцированном заселении мелкого состояния, связанное с изменением диэлектрического вклада примесной моды решетки.

Отметим, что уже на примере двух материалов с  $DХ$ -центрами —  $CdF_2:In$  [7] и  $CdF_2:Ga$  — мы показали, что найденные фотоэлектрические эффекты определяются изменением вкладов конфигурационных мод при освещении. Аналогичные фотоэлектрические эффекты, связанные с конфигурационными модами, должны наблюдаться также и в других полупроводниковых кристаллах с бистабильными  $DХ$ -центрами.

Авторы благодарны Е. Жуковой и Г. А. Командину за полезные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-08-50325).

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Kingsley and J. S. Prener, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 315 (1962).
2. J. M. Langer, T. Langer, G. L. Pearson, et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **66**, 537 (1974).
3. C. H. Park and D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 113 (1999).
4. A. I. Ryskin, A. S. Shcheulin, and D. E. Onopko, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2949 (1998).
5. J. M. Langer, in *Lecture Notes in Physics*, ed. by F. Beleznyay, G. Ferenczi, and J. Giber, Springer-Verlag, New York (1980), Vol. 122, p. 123.
6. A. I. Ritus, A. V. Pronin, A. A. Volkov et al., *Phys. Rev. B* **65**, 165209 (2002).
7. А. И. Ритус, В. Б. Анзин, Г. А. Командин, А. А. Волков, *ЖЭТФ* **133**, 380 (2008).
8. S. A. Kazanskii, D. S. Rumyantsev, and A. I. Ryskin, *Phys. Rev. B* **65**, 165214 (2002).
9. А. И. Ритус, А. А. Волков, *ЖЭТФ* **127**, 1310 (2005).
10. A. A. Volkov, Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov et al., *Infrared Phys.* **25**, 369 (1985); G. V. Kozlov and A. A. Volkov, in *Topics in Applied Physics*, ed. by G. Gruner, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1998), Vol. 74, p. 51.
11. С. А. Казанский, А. И. Рыский, *ФТТ* **48**, 1573 (2006).
12. D. R. Bosomworth, *Phys. Rev.* **157**, 709 (1967).
13. A. S. Shcheulin, A. I. Ryskin, K. Swiatek, and J. M. Langer, *Phys. Lett. A* **222**, 107 (1996).
14. P. Eisenberger and M. G. Adlerstain, *Phys. Rev. B* **1**, 1787 (1970); M. P. O'Horo and W. B. White, *Phys. Rev. B* **7**, 3748 (1973); P. Ciepielewski, I. Gregora, and V. Vorlicek, *Phys. Rev. B* **42**, 11665 (1990).
15. В. В. Каспаров, А. А. Волков, А. И. Ритус, *Изв. АН, серия физ.* **66**, 1817 (2002).
16. F. Moser, D. Matz, and S. Lyu, *Phys. Rev.* **182**, 808 (1969).