

Электронная структура и строение метастабильных центров в полупроводниковых кристаллах $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$, $\text{CdF}_2 : \text{In}$

© А.С. Щеулин, Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 6 мая 1997 г.)

Исследованы оптические свойства широкозонных, преимущественно ионных кристаллов фторида кадмия при фото- и термопревращениях метастабильных центров индия и галлия. На основе анализа этих свойств сделан вывод о наличии у галлия двух метастабильных состояний (двух типов глубоких центров). Для обеих примесей определены энергии связи глубоких центров и величины барьеров, разделяющих мелкие (водородоподобные) и глубокие центры. Построены модели конфигурационных координат и предложены микроскопические модели глубоких центров. Сделан вывод об идентичности этих центров метастабильным D_X -центрам в типичных полупроводниковых кристаллах. Таким образом, фторид кадмия — наиболее ионный кристалл, в котором до настоящего времени были найдены D_X -центры. Обсуждаются перспективы использования подобных кристаллов для оптической записи информации.

Полупроводниковые кристаллы с центрами, имеющими метастабильное состояние, которое отличается от основного по своей атомной конфигурации и отделено от него вибронным барьером (в дальнейшем метастабильные центры), в последнее время привлекают к себе значительный интерес в связи с использованием их для записи голографических решеток, создаваемых фотопереключением состояния центров [1–4]. К числу систем, на которых была реализована подобная запись и которые, возможно, являются в этом отношении наиболее интересными объектами из всех изученных до настоящего времени, относятся широкозонные, преимущественно ионные кристаллы CdF_2 с примесными центрами Me ($\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$) [5–8]. При прогреве в восстановительной атмосфере водорода или паров металлов эти кристаллы приобретают полупроводниковые свойства, что непосредственно связано с образованием на основе Me примесей метастабильных центров. Два состояния этих центров — ”глубокое” (основное) и ”мелкое” (метастабильное) — не сильно различаются по своей энергии связи (термической энергии ионизации) и очень сильно различаются по оптической энергии ионизации, поскольку формирование глубокого состояния сопровождается существенным изменением структуры, т.е. реконструкцией центра; следовательно, фотоионизация последнего обуславливает большую локальную релаксацию решетки [9–11]. Как показано в [12–15], глубокое состояние метастабильного Me -центра характеризуется отрицательной корреляционной энергией Хаббарда (отрицательный U -центр) и соответствует локализации на нем двух электронов, т.е. имеет формально одновалентный характер Me^{1+} , в мелком же состоянии этого центра электрон локализован на водородоподобной орбите вблизи иона Me^{3+} ($\text{Me}^{3+} + e_{\text{hydr}}$). Таким образом, изменение состояния центра происходит при изменении его заряда. В [16] отмечена аналогия между метастабильными Me -центрами во фториде кадмия и D_X -центрами в типичных полупроводниках (III–V, II–VI) и высказано пред-

положение, что большой релаксации решетки, обеспечивающей образование двухэлектронного Me^{1+} -состояния, сопутствует, так же как и в D_X -центрах, реконструкция центра с изменением (понижением) его симметрии.

В настоящей работе на основе анализе спектров поглощения кристаллов $\text{CdF}_2 : \text{Me}$ при фото- и термопревращениях Me -центров показано, что в отличие от индия галлий образует в полупроводниковых кристаллах CdF_2 глубокие центры двух типов. Для обеих метастабильных примесей (In, Ga) определены параметры описывающих их моделей конфигурационных координат и предложены микроскопические модели глубоких центров. Показано, что фторид кадмия — наиболее ионный кристалл, для которого до настоящего времени обнаружено существование D_X -центров, и отмечены преимущества оптической записи информации на метастабильных центрах в кристаллах с большой ионной составляющей связи.

1. Образцы и методика эксперимента

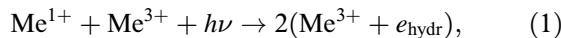
Кристаллы $\text{CdF}_2 : \text{In}$, $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$ были выращены из расплава по модифицированному методу Бриджмена. Концентрация примеси определялась по поглощению мелких центров (см. далее) и составляла $N_{\text{In}} = (0.78–3.94) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $N_{\text{Ga}} = (1.5–9.9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Кристаллы восстанавливались (аддитивно окрашивались) в парах Cd или K в специальной установке, позволяющей осуществлять раздельное регулирование давления паров металла и температуры образца. Результатом процедуры окрашивания является уход из объема междоузельных ионов Fe^- , осуществляющих нелокальную компенсацию заряда ионов Me^{3+} (см. [16]), при этом фтор покидает кристалл в нейтральном состоянии, оставляя последним свой избыточный электрон. В ходе этого процесса часть примесей восстанавливается до состояния Me^{1+} (глубокие центры), и такое же их количество остается в ”молчащем” (лишенном валентных электронов) состоянии Me^{3+} . Таким образом, осуществляется самокомпен-

сация примесей, заряженных относительно замещаемого катиона; эта самокомпенсация также нелокальна. В то же время некоторое количество примесей образует мелкие донорные центры. Относительные концентрации мелких и глубоких центров определяются их энергиями связи и температурой T .

Поглощение кристаллов регистрировалось на спектрофотометре Хитачи-340, при этом измеряемые образцы находились в гелиевом криостате, позволявшем регулировать их температуру в интервале 5–300 К и осуществлять необходимые подсветки.

2. Фото- и термопреобразования Ме-центров

Спектры поглощения аддитивно окрашенных кристаллов $\text{CdF}_2:\text{Me}$, охлажденных в темноте до $T = 5 \text{ K}$, содержат интенсивные полосы в УФ-видимой области спектра (рис. 1, *a, b*). Освещение кристаллов при этой температуре в течение нескольких минут ртутной лампой ДРШ-250 через комбинацию светофильтров, отсекающую ИК-область спектра, приводит к их обесцвечиванию с одновременным появлением интенсивной ИК-полосы, обусловленной фотоионизационным поглощением мелких центров. Как показано в [12,13], эта фотохимическая реакция соответствует процессу



при котором на основе всех ионов примеси образуются мелкие центры. На рис. 1, *a, b* показан коротковолновый край ИК-полосы, имеющий максимум при $\lambda \approx 7 \mu\text{m}$. Как видно из рис. 1, *b*, в кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ незначительное поглощение в этой полосе при $T = 5 \text{ K}$ наблюдается и для необесцвеченных кристаллов; причина этого явления рассмотрена далее. Форма полосы поглощения мелких водородоподобных центров во фториде кадмия слабо зависит от природы трехвалентной примеси; коэффициент поглощения в ней $\alpha(\omega)$ при $T = 0$ описывается зависимостью [17]

$$\alpha(\omega) = 2.19 \cdot 10^{-16} [(E_{\text{eff}}/E_0)^2(1/n)] \times a^2 N_{\text{Me}} \left[E_{\text{hydr}}^{7/2} (\hbar\omega - E_{\text{hydr}})^{3/2} / \hbar\omega^5 \right], \quad (2)$$

где E_{eff}/E_0 — поправка на локальное поле, n — показатель преломления кристалла, E_{hydr} — энергия связи мелкого центра, равная 0.114 eV для In и 0.116 eV для Ga [17], $a = 5 \text{ \AA}$ — боровский радиус центра. Предполагая полное осуществление реакции (1) и используя выражение (2), можно по поглощению на фиксированной длине волны определить концентрацию примеси N_{Me} .

Из рис. 1, *a, b* видно, что окрашенные кристаллы содержат также некоторое количество нефотохромных центров, их количество особенно велико в $\text{CdF}_2:\text{Ga}$. Образование этих центров, по-видимому, связано с присутствием неконтролируемых примесей и отражает слож-

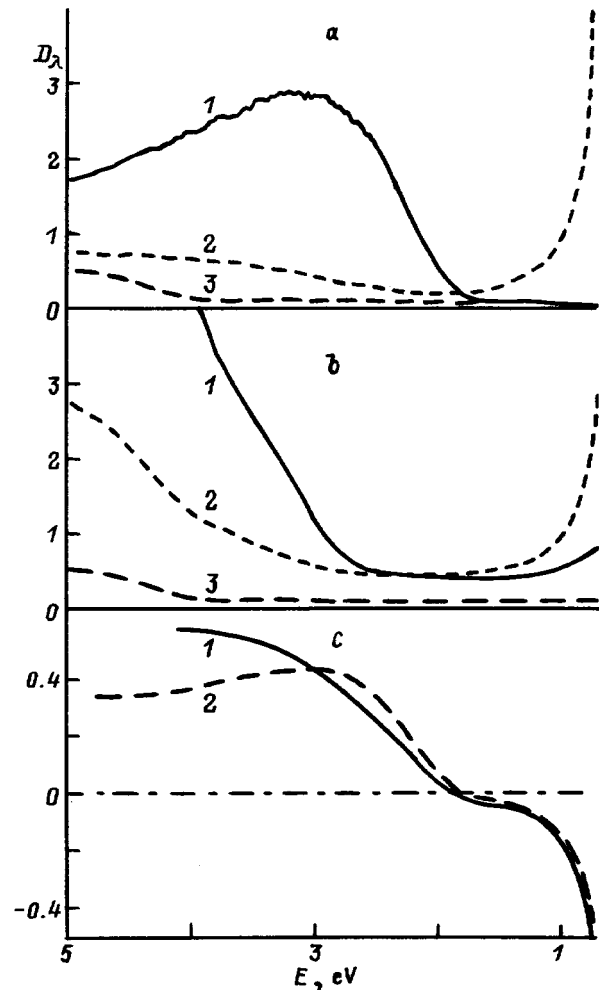
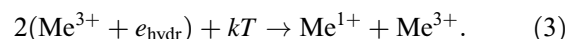


Рис. 1. Спектры поглощения аддитивно окрашенных кристаллов $\text{CdF}_2:\text{In}$ (*a*) и $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ (*b*), охлажденных в темноте до 5 К (1) и фотообесцвеченных в УФ-видимой полосе при этой температуре (2), и дифференциальные спектры (*c*) DX' - (1) и DX' -центров (2) в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$. Концентрация примесей (10^{17} cm^{-3}): *a* — 27, *b* — 7.0, *c* — 1.5. Кривые 3 (*a, b*) — спектры поглощения соответствующих неокрашенных кристаллов.

ные процессы, протекающие при аддитивном окрашивании реальных кристаллов.

Фотообесцвеченные кристаллы нагревались с постоянной скоростью, при этом измерялось поглощение в ИК-полосе (рис. 2). Поскольку форма полосы сравнительно слабо зависит от температуры, это поглощение можно использовать как меру концентрации мелких центров N_{hydr} при изменении последней. Процесс термораспада мелких центров рассмотрен в [12,13]; он заключается в высвобождении с мелкого центра электрона с образованием свободного носителя и в последующем его захвате другим мелким центром в соответствии с реакцией, обратной (1),



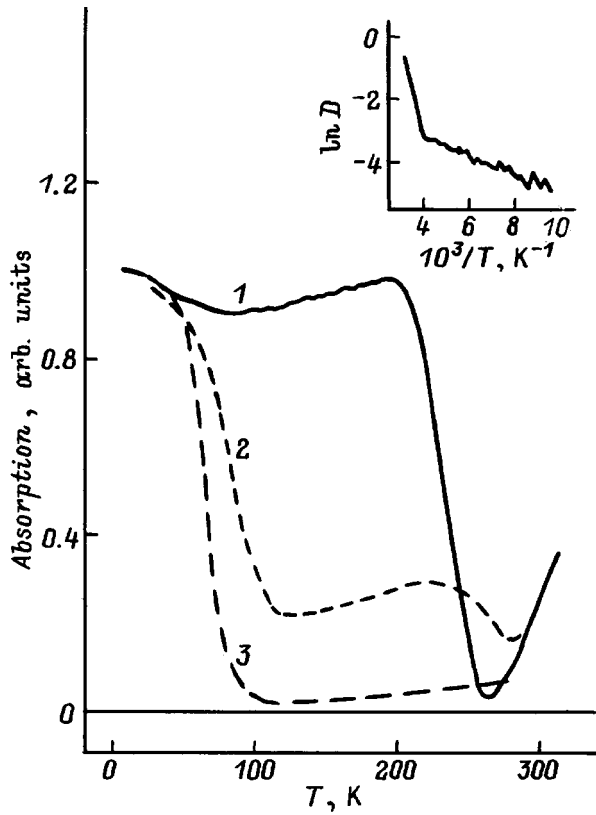


Рис. 2. Зависимость нормированного ИК-поглощения от температуры при нагревании от $T = 5$ К кристаллов $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ (1, 2) и $\text{CdF}_2:\text{In}$ (3). Концентрации примесей (10^{17} cm^{-3}) и длина волны λ (μm): 1 — 7.0 и 1.45, 2 — 1.5 и 1.8, 3 — 27 и 2.18. На вставке приведен график Аррениуса для оптической плотности в ИК-полосе кристалла $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ при его медленном охлаждении от $T = 300$ К. Концентрация примеси составляет $7.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, длина волны $\lambda = 1.45 \mu\text{m}$.

При $T < 20$ К для обеих исследованных систем поглощение в ИК-полосе практически не изменяется, что свидетельствует об относительной стабильности мелких центров. Их терморазрушение, наблюдаемое при $T > 20$ К, показывает, что в данной области температур тепловая энергия обеспечивает как фотоионизацию этих центров, так и захват на них электронов, т.е. достаточна для образования глубоких центров. Процесс захвата электрона мелким центром, так же как и процесс его высвобождения, имеет термоактивационный характер, что обусловлено необходимостью формирования новой атомной конфигурации, соответствующей двухэлектронному состоянию. Именно реконструкция центра позволяет преодолеть кулоновское отталкивание двух электронов, локализованных на одной орбитали, обеспечивая тем самым формирование глубокого центра.

Отметим также, что энергия, необходимая для восстановления исходной атомной конфигурации после фотоионизации глубокого центра, создается за счет релаксации горячего электрона, образовавшегося в этом акте, и локального разогрева решетки.

Как видно из рис. 2, для кристаллов $\text{CdF}_2:\text{In}$ в интервале температур $20 < T < 100$ К N_{hydr} монотонно уменьшается с ростом T . Для $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ можно выделить две температурные области, в которых происходит уменьшение N_{hydr} : $20 < T < 90-110$ К и $190-220 < T < 260-280$ К (эти интервалы обнаруживают определенную, хотя и не слишком сильную зависимость от N_{Ga}). В высококонцентрированных образцах первая стадия распада оказывается в значительной мере подавленной. Возможная причина этого подавления рассмотрена далее.

Наличие двух областей термораспада мелких центров Ga может быть объяснено существованием для этой примеси двух типов глубоких центров, которые в последующем будем классифицировать как DX' ("низкотемпературный") и DX - ("высокотемпературный") центры. Значительно более высокая (по сравнению с DX' -центрами) температура образования DX -центров указывает на существенно большую перестройку решетки, сопровождающую их образование.

Для описания процессов термо- и фотопреобразования метастабильных центров в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ используем модель конфигурационных координат, приведенную на рис. 3. Эта модель представляет зависимость полной энергии от конфигурационной координаты для ядерных конфигураций, соответствующих двум упомянутым центрам (DX и DX'), мелкому водородоподобному центру (HS) и минимуму зоны проводимости (CB). Она близка к модели, примененной для описания глубоких доноров в системе $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ [18], в которой также наблюдались два глубоких центра, но учитывает то обстоятельство, что энергия связи мелкого состояния во

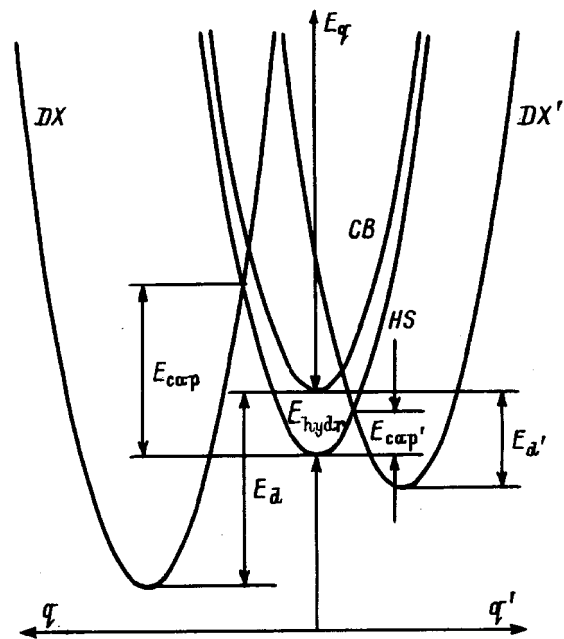


Рис. 3. Обобщенная модель конфигурационных координат для кристалла $\text{CdF}_2:\text{Ga}$.

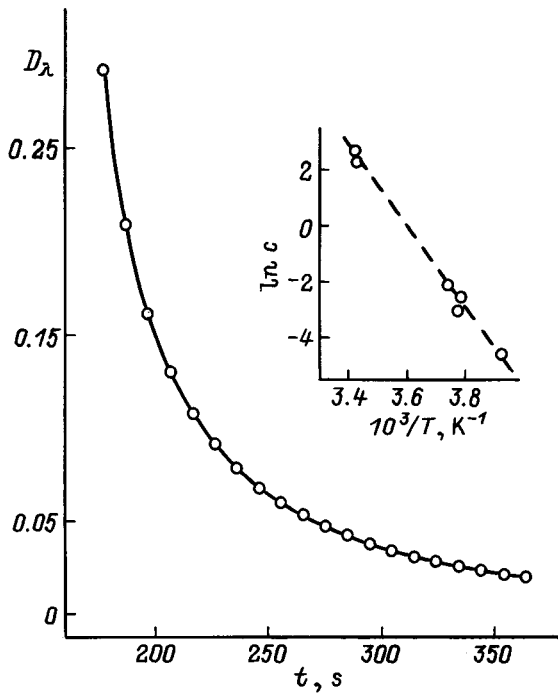


Рис. 4. Спадание во времени ИК-поглощения кристалла $\text{CdF}_2:\text{Ga}$, $N_{\text{Ga}} = 9.9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. ($\lambda = 1.9 \mu\text{m}$) при $T = 267 \text{ K}$. Сплошная линия — эксперимент, точки — расчет. На вставке приведен график Аррениуса для кинетического коэффициента c этого кристалла.

фториде кадмия на порядок величины больше, и HS - и CB -состояния должны быть представлены на диаграмме различными параболами.

Высоты барьеров, отделяющих мелкие центры от глубоких, могут быть найдены из анализа бимолекулярной кинетики распада мелких центров, которая в пренебрежении обратным процессом термораспада глубоких центров описывается гиперболой первого порядка

$$N_{\text{hydr}}(t) = \frac{\text{const}}{1 + c(N_{\text{Me}}, T)t}, \quad (4)$$

где c — кинетический коэффициент процесса, зависящий от концентрации примеси и температуры (детали анализа кинетики см. в [12,13]).

Для нахождения кинетического коэффициента c кристалл обесцвечивался светом видимого — ультрафиолетового диапазона спектра при фиксированной температуре T , затем непосредственно после выключения света производилось измерение зависимости ИК-поглощения от времени. Коэффициент c находился путем аппроксимации экспериментальной кривой зависимостью (4) (рис. 4). Определяя его для ряда температур, можно по его графику Аррениуса (см. вставку на рис. 4) найти энергию активации процесса распада мелких центров $E_{\text{ac}} = E_{\text{hydr}} + E_{\text{cap}}$, где E_{cap} — высота барьера. Для обеих исследованных систем такой анализ был проведен в указанных температурных интервалах, в которых

происходит образование соответствующих глубоких центров. Вычитая из найденных таким образом величин E_{ac} значения E_{hydr} , приведенные выше, получаем оценку величины барьера для $D\text{X}'$ -центров Ga $E_{\text{cap}} < 0.1 \text{ eV}$ (та же оценка справедлива и для барьера, разделяющего мелкий и глубокий центры In) и значение этой величины для $D\text{X}$ -центров Ga $E_{\text{cap}} = 1.12 \text{ eV}$. Отметим очень большое значение E_{cap} , существенно (в несколько раз) превосходящее величины аналогичных барьеров для метастабильных центров в кристаллах III–V и II–VI [18,19].

Температурные интервалы, для которых ИК-поглощение кристалла $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ увеличивается с ростом T , соответствуют установлению термического равновесия между мелкими и $D\text{X}'$ -центрами ($90\text{--}110 < T < 190\text{--}210 \text{ K}$) и между всеми тремя центрами ($T > 260\text{--}280 \text{ K}$). Поскольку, как показано далее, энергии связи мелких и $D\text{X}'$ -центров весьма близки, последний интервал фактически соответствует термическому равновесию между $D\text{X}$ -центрами и ансамблем мелких и $D\text{X}'$ -центров.

Для определения энергий связи $D\text{X}$ - и $D\text{X}'$ -центров кристаллы $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ медленно охлаждались от комнатной температуры, и для поглощения в ИК-полосе строился график Аррениуса, который имел два четко выраженных линейных участка, соответствующих двум указанным выше температурным интервалам (см. вставку на рис. 2). Наклоны этих участков, равные 0.27 и 0.021 eV , определяют энергетические зазоры между мелкими и $D\text{X}$ -, а также между мелкими и $D\text{X}'$ -центрами соответственно. Добавляя к полученным величинам E_{hydr} , находим энергии связи $D\text{X}$ - и $D\text{X}'$ -центров $E_d = 0.39 \text{ eV}$ и $E_{d'} = 0.14 \text{ eV}$. Таким образом, энергии связи мелких ($\approx 0.12 \text{ eV}$) и $D\text{X}'$ -центров действительно отличаются незначительно. Аналогичным образом определенная энергия связи для глубокого центра In равна 0.18 eV .

Можно предположить, что подавление первой (низкотемпературной) стадии распада мелких центров в высококонцентрированных образцах $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ обусловлено автоионизацией $D\text{X}'$ -центров в случайном электрическом поле, обусловленном ионами Ga^{1+} и Ga^{3+} , образующимися в процессе распада мелких центров. Процесс автоионизации, обратный этому последнему процессу, увеличивает концентрацию мелких центров. Чем больше концентрация Ga , тем больше этот эффект; для высококонцентрированных образцов уже при распадае малой доли мелких центров образуется случайное поле, обеспечивающее автоионизацию $D\text{X}'$ -центров и препятствующее их дальнейшему образованию. Вероятно, автоионизации $D\text{X}'$ -центров благоприятствует их сравнительно малая энергия связи. Для $D\text{X}$ -центров, имеющих значительно большую энергию связи, ничто не указывает на существование аналогичного процесса во всем использованном диапазоне значений N_{Ga} .

Очевидно, $D\text{X}$ - и $D\text{X}'$ -центры должны иметь заметные различающиеся фотоионизационные спектры. С целью подтверждения этого предположения для кристалла $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ ($N_{\text{Ga}} = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) были записаны

спектры поглощения: 1) при охлаждении кристалла в темноте от комнатной температуры до $T = 5$ К, 2) при обесцвечивании в УФ-видимой полосе при той же температуре, 3) при последующем нагреве кристалла до $T = 77$ К, 4) при быстром его охлаждении до $T = 5$ К. В соответствии с изложенным выше дифференциальные спектры [(4)–(2)] и [(1)–(2)], приведенные на рис. 1, с, представляют преимущественное поглощение DX' - и DX -центрами (спектр (2) обусловлен поглощением решетки и нефотохромных центров). Действительно, при $T = 77$ К в этом кристалле происходит превращение существенного числа мелких центров в DX' -центры (см. рис. 2; DX -центры при этой температуре не образуются), а при сравнительно быстром охлаждении кристаллов в темноте до $T = 5$ К заселены в основном "более глубокие" DX -центры. Энергии спектральных максимумов, соответствующих DX' - и DX -центрам, равны примерно 3 и 4 eV (последняя энергия заимствована из [10]; образец, использованный в настоящей работе, имел слишком большую оптическую плотность для того, чтобы было возможным точное определение этого максимума).

По-видимому, очень большая релаксация решетки, сопутствующая образованию DX -центра в кристаллах $CdF_2:Ga$, ответственна за "замораживание" неравновесной концентрации мелких центров при сравнительно быстром охлаждении кристаллов, в ходе которого термическое равновесие между центрами не успевает установиться в полной мере (рис. 1, b). Как видно из рис. 1, a, подобное замораживание отсутствует в кристаллах $CdF_2:In$, характеризующихся существенно меньшей релаксацией.

Процессы (1) и (3) определяют соответственно запись и распад голографических решеток, записанных в рассматриваемых кристаллах (см. [5–8]). Значительная чувствительность последних при относительной дифракционной эффективности, достигающей десятки процентов, высокая локальность фоторефрактивного эффекта, обеспечивающая запись большого числа наложенных голограмм, отсутствие радиационных повреждений при многократной записи, макроскопическая изотропия кристаллов — все это позволяет рассматривать фторид кадмия с метастабильными центрами как перспективную среду для оптической записи информации.

3. Строение глубоких Me-центров

Согласно [16], два электрона на ионе Ga^{1+} образуют уединенную электронную пару, которая стереохимически активна и нуждается в свободном пространстве для своей локализации. Для того чтобы представить себе характер реконструкции глубокого центра Ga, обеспечивающей эту локализацию, предположим, что два избыточных электрона центра располагаются на одной из восьми связей примеси с лигандами, точнее говоря, на соответствующей антисвязывающей орбитали. В результате эта связь окажется столь ослабленной, что

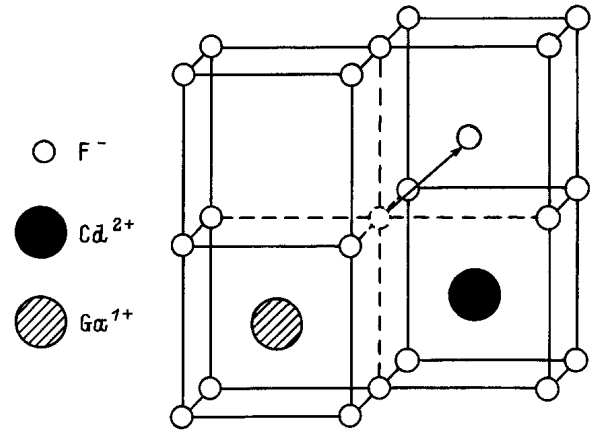


Рис. 5. Микроскопическая модель DX -центра в кристалле $CdF_2:Ga$.

возможен ее разрыв, при этом на каждой из оборванных связей будет располагаться по уединенной паре. Их взаимное отталкивание должно привести к смещению иона F^- по направлению $\langle 111 \rangle$ с переходом в близлежащее междоузлие (рис. 5). Следует отметить, что междоузельные ионы F^- являются характерным дефектом фторидных кристаллов со структурой флюорита [20]. Мы приписываем структуру, представленную на рис. 5, DX -центру Ga. Можно считать, что столь радикальная реконструкция центра обусловлена значительным отличием метастабильной примеси Ga от замещаемого ею кадмия (в частности, энергии валентных s -электронов для них составляют соответственно -11.55 и -7.21 eV, ионные и атомные радиусы Ga существенно меньше таковых Cd и т.п.).

Отметим принципиальное сходство предлагаемой структуры DX -центра во фториде кадмия со структурой аналогичного центра в типичных полупроводниках с тетраэдрической координацией узла решетки: в обоих случаях имеют место разрыв связи и смещение одного из ионов центра по оси $\langle 111 \rangle$ в ближайшее междоузлие, только в последнем случае в зависимости от размеров примесного иона и ионов решетки может смещаться как примесь, так и лиганд [21–23], а для фторида кадмия значительное смещение centrosymmetric катионной примеси по указанной оси невозможно.

Наряду с "междоузельным" DX -центром в полупроводниковых соединениях II–VI теоретически предсказывались [24] (и, по-видимому, экспериментально наблюдались [18]) DX -центры без разрыва связи и с существенно иным распределением заряда по центру. В подобных центрах связь примесь–лиганд ослаблена, но не разорвана, смещение одного из этих ионов по направлению $\langle 111 \rangle$ не столь велико, как в междоузельном центре, и оба иона как целое смещены вдоль этого направления в ту или иную сторону. Естественно сопоставить такой, "более мягкий", вариант перестройки структуры галлиевому DX' -центру.

Помимо обсуждавшегося выше для соединений III–V и II–VI был предложен еще один тип глубокого центра без разрыва связей [25,26]. В этом центре два лиганда-катиона образуют димер, и вследствие увеличения электронной плотности между ними анионная примесь смещается по зеркально-поворотной оси четвертого порядка в сторону двух других лигандов с ослаблением, но без разрыва ее связей с димеризованными лигандами. Можно, однако, показать, что при катионном замещении число электронов на центре недостаточно для формирования подобного орторомбического центра. Это заключение носит общий характер, оно справедливо и для фторида кадмия.

Что касается индия, то близость характеристик, определяемых в основном сдвигом конфигурационной координаты глубокого центра (температурных областей распада мелких центров (рис. 2) и фотоионизационных спектров глубоких центров (ср. рис. 1, *a* и *c*)), для него и для $D\bar{X}'$ -центра Ga свидетельствует о том, что глубокий центр In скорее $D\bar{X}'$ -, чем $D\bar{X}$ -типа. Этому заключению не противоречит и большее по сравнению с галлием сходство индия с кадмием — его соседом по Периодической системе элементов. Таким образом, мы приходим к заключению, что сравнительно малоискаженное $D\bar{X}'$ -состояние, будучи метастабильным для сильно отличающегося от кадмия галлия, для индия является основным.

Уникальные оптические свойства кристаллов CdF_2 с метастабильными центрами In и Ga (большая область прозрачности фторида кадмия, обусловленная широкой запрещенной зоной (7.6 eV), наличие интенсивных и протяженных фотоионизационных полос поглощения, соответствующих различным состояниям центров, гигантский фотохромизм кристаллов) позволяют с использованием только оптических методов проследить за деталями фото- и термопревращений центров, определить их электронную структуру и высказать соображения об их строении. Это обстоятельство заслуживает упоминания, поскольку $D\bar{X}$ -центры в полупроводниках обычно исследуются электрическими и магнитными методами, а оптическое излучение используется лишь как подсветка для возбуждения неравновесных состояний, например, при изучении долговременного фотоотклика (проводимости, ЭПР).

Настоящее исследование подтверждает и дополняет выводы работы [16] об идентичности метастабильных центров в типичных полупроводниках и во фториде кадмия, демонстрируя для последнего такие фундаментальные свойства $D\bar{X}$ -центров, как наличие нескольких локальных минимумов полной энергии, соответствующих различным ядерным конфигурациям и различному распределению электронной плотности в центре, и неполносимметричный характер реконструкции центра. Более того, по-видимому, для этих двух классов систем (последний представлен единственным кристаллом CdF_2) близки и типы искажения решетки, что, вообще говоря, неудивительно, если принять во внимание,

во-первых, сходство кубической симметрии катионной позиции в CdF_2 в тетраэдрической симметрии типичных полупроводников, состоящее в том, что куб можно рассматривать как два встроенных друг в друга тетраэдра, а во-вторых, наличие в обоих случаях междоузлий, одинаковым образом ориентированных относительно примеси.

Примечательно, что двухэлектронный $D\bar{X}$ -центр может образоваться в столь ионном кристалле, как фторид кадмия. Если принять в качестве меры ионности связи в кристалле продольно-поперечное расщепление его оптического фонона, нормированное на частоту продольного фонона, то типичные значения этой величины для кристаллов соединений III–V и II–VI, в которых наблюдались $D\bar{X}$ -центры, составляют 0.08–0.18, в то время как для CdF_2 она равна 0.26. Таким образом, CdF_2 — наиболее ионный кристалл, в котором до настоящего времени наблюдались $D\bar{X}$ -центры.

Значительная ионность этого соединения обуславливает большую релаксацию решетки при изменении зарядового состояния центра и как следствие большую величину вибронного барьера, разделяющего водородоподобный и $D\bar{X}$ -центры Ga, в несколько раз превышающую величину этих барьеров в типичных полупроводниках. Это обстоятельство благоприятно для голографических приложений, поскольку чем выше этот барьер, тем при меньшей мощности лазера может быть записана голограмма и тем медленнее она распадается. Вместе с тем этот барьер еще недостаточно велик для длительного хранения записанной информации при комнатной температуре, поскольку термопревращение мелких в $D\bar{X}$ -центры — процесс, ответственный за распад голограмм, — идет для галлия весьма эффективно уже при $T > 200$ K. С этой точки зрения представляется актуальным поиск метастабильных примесей в CdF_2 , которые имели бы большую высоту барьеров (как показано в [16], к числу метастабильных примесей в этом кристалле помимо In и Ga могут принадлежать также Al и Tl), и иных, нежели CdF_2 , кристаллических матриц, в которых возможно было бы существование $D\bar{X}$ -центров. Следует отметить, однако, что, напротив, очень малая высота барьера (как у In или $D\bar{X}'$ -центра Ga) может быть полезна при записи динамических голограмм. Таким образом, в кристаллах CdF_2 с метастабильными центрами реализуется набор физических ситуаций, которые в принципе могут быть использованы в регистрирующих средах.

Мы признательны И.И. Бучинской, П.П. Федорову, Б.П. Соболеву за выращивание кристаллов, Ю.И. Терехину за их оптическую обработку и Дж. Чади за обсуждение статьи и полезные комментарии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-19632) и ГНТП "Физика квантовых и волновых процессов" (подпрограммы "Фундаментальная спектроскопия" и "Лазерная физика").

Список литературы

- [1] R.A. Linke, T. Thio, J.D. Chadi, G.E. Devlin. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 16 (1994).
- [2] T. Thio, R.A. Linke, G.E. Devlin, J.W. Bennet, J.D. Chadi, M. Mizuta. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1802 (1994).
- [3] R.L. MacDonald, R.A. Linke, J.D. Chadi, T. Thio, G.E. Devlin. *Opt. Lett.* **19**, 2131 (1994).
- [4] R.L. MacDonald, R.A. Linke, G.E. Devlin, M. Mizuta. *Opt. Lett.* **20**, 1322 (1994).
- [5] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, B. Koziarska, J.M. Langer, A. Suchocki, I.I. Buczinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 31 (1995).
- [6] B. Koziarska, J.M. Langer, A. Suchocki, A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin. *Acta Phys. Pol.* **88**, 1010 (1995).
- [7] B. Koziarska, J.M. Langer, A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, A. Suchocki. *Mater. Sci. Forum* **196–201**, 1103 (1995).
- [8] А.С. Щеулин, А.И. Рыскин, Э.В. Милоглядков, Д.И. Стаселько, И.И. Бучинская, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. *Опт. и спектр.* **84**, 3, (1998).
- [9] U. Piekara, J.M. Langer, B. Krukowska-Fulde. *Solid State Commun.* **23**, 583 (1977).
- [10] J.E. Dmochowski, W. Jantsch, D. Dobosz, J.M. Janger. *Acta Phys. Pol.* **73**, 247 (1988).
- [11] J.M. Langer. *Rev. Sol. Stat. Sci.* **4**, 297 (1990).
- [12] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, K. Swiatek, J.M. Langer. *23rd Int. Conf. on Physics of Semiconductors / Ed. M. Scheffler, R. Zimmermann. World Sci. (1996). V. 4. P. 2993.*
- [13] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, K. Swiatek, J.M. Langer. *Phys. Lett.* **A222**, 107 (1996).
- [14] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, V.V. Romanov. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1272 (1997).
- [15] С.А. Казанский, А.И. Рыскин, В.В. Романов. *ФТТ* **39**, 7, 1205 (1997).
- [16] А.И. Рыскин, П.П. Федоров. *ФТТ* **39**, 6, 1050 (1997).
- [17] J.M. Langer, T. Langer, G.L. Pearson, B. Krukowska-Fulde, U. Piekara. *Phys. Stat. Sol. (b)* **66**, 537 (1974).
- [18] T. Thio, J.W. Bennett, P. Becla. *Phys. Rev.* **B54**, 1754 (1996).
- [19] P.M. Mooney. *J. Appl. Phys.* **67**, R1 (1990).
- [20] W. Hayes. *Crystals with fluorite structure. Clarendon Press, Oxford (1974). 625 p.*
- [21] D.J. Chadi, K.J. Chang. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 873 (1988).
- [22] D.J. Chadi, K.J. Chang. *Phys. Rev.* **B39**, 10 063 (1989).
- [23] J. Dabrowski, M. Scheffler. *Mat. Sci. Forum* **83–87**, 735 (1992).
- [24] C.H. Park, D.J. Chadi. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3167 (1995).
- [25] D.J. Chadi, C.H. Park. *Mater. Sci. Forum.* **196–201**, 285 (1995).
- [26] C.H. Park, D.J. Chadi. *Phys. Rev.* **B54**, R14246 (1996).