

Микроволновые измерения проводимости полупроводниковых кристаллов CdF_2

© С.А. Казанский

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

E-mail: Kazanski@SK7936.spb.edu

(Поступила в Редакцию 29 января 2004 г.)

Микроволновым внутрирезонаторным методом на частоте ~ 35 GHz измерена проводимость полупроводниковых кристаллов CdF_2 , активированных донорными примесями Y, а также ионами In и Ga, образующими бистабильные одноэлектронные донорные и двухэлектронные DX-центры. Сделан вывод об „аномально“ высокой относительной концентрации электронов в зоне проводимости кристаллов $\text{CdF}_2:\text{Ga}$, что подтверждает результаты выполненных ранее исследований аналогичных кристаллов методом ЯМР.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (грант № 2136).

1. Диэлектрик CdF_2 — кристалл типа флюорита — может быть переведен в полупроводниковое состояние легированием примесями III группы Периодической системы с последующим отжигом в восстановительной атмосфере [1]. Во время этой процедуры, именуемой аддитивным окрашиванием, междоузельные ионы F^- , которые являются компенсаторами избыточного заряда $+1$ ионов активатора, диффундируют из объема кристалла к его поверхности. При этом в объем кристалла инжектируются электроны, что поддерживает зарядовую нейтральность кристалла. Эти электроны остаются в зоне проводимости кристалла или локализуются на водородоподобных донорных орбиталях трехвалентных примесных ионов. Доноры в CdF_2 имеют энергию связи ~ 100 meV и ответственны за фотоионизационную ИК полосу поглощения с максимумом $\lambda_{\text{max}} \approx 7 \mu\text{m}$, простирающуюся также в видимую область спектра [2,3]. При комнатной температуре электронная проводимость полупроводникового CdF_2 может достигать $10 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. В этих кристаллах, однако, не удается получить концентрацию электронов, превышающую $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [1,2,4].

Среди различных донорных примесей в CdF_2 , Ga и In играют особую роль. Эти примеси, являющиеся аналогом DX-центров в полупроводниках III–V и II–VI [5], могут находиться не только в обычном „мелком“ водородоподобном состоянии, но также в „глубоком“, сильно локализованном двухэлектронном состоянии, характеризуемом большой решеточной релаксацией [6]. Благодаря этой релаксации два состояния центра разделены энергетическим барьером, что увеличивает время, необходимое для заселения глубокого состояния и установления теплового равновесия особенно при низких температурах [7–9]. Глубина залегания уровня DX-центра составляет ~ 0.25 eV для In и ~ 0.7 eV для Ga [5].

Оптические и спектроскопические исследования полупроводниковых кристаллов CdF_2 , содержащих DX-центры и обладающих фотохромными свойствами, показали [8–10], что в „лучших“ кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ концентрация „активных“ центров и полная концентрация

электронов, внедренных в кристалл в процессе его аддитивного окрашивания, в несколько раз меньше, чем в кристаллах $\text{CdF}_2:\text{In}$. В то же время косвенные оценки концентрации электронов в зоне проводимости этих кристаллов, полученные на основании исследования спин-решеточной релаксации ядер решетки ^{113}Cd [11], дают обратные соотношения (при комнатной температуре). При этом исследование температурной зависимости концентрации электронов в зоне проводимости, выполненное этим методом ЯМР, показало, что соответствующая величина энергии активации для $\text{CdF}_2:\text{In}$ согласуется с ее рассчитанным теоретическим значением с учетом заселения глубоких DX-центров [12], однако, оказывается существенно меньше соответствующего теоретического значения для $\text{CdF}_2:\text{Ga}$.

В настоящей работе с целью получения дополнительной прямой информации о полупроводниковых кристаллах CdF_2 разработан простой бесконтактный микроволновый метод измерения проводимости и проведены сравнительные измерения упомянутых кристаллов, а также полупроводниковых кристаллов $\text{CdF}_2:\text{Y}$, не содержащих DX-центры.

2. Использовались кристаллы, выращенные из расплава. Концентрация ионов активатора, N_M , внедренных в кристалл (см. таблицу), проверялась с помощью масс-спектрометрического анализа. Аддитивное окрашивание производилось при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ в парах смеси K и Cd. Суммарная концентрация электронов, инжектированных в кристалл в процессе аддитивного окрашивания, n_Σ , и концентрация электронов на „мелких“ донорных уровнях, n_D , определялась по интенсивности ИК полосы ($\lambda_{\text{max}} \approx 7 \mu\text{m}$) при различных температурах и освещении кристаллов $\text{CdF}_2:\text{In}$ и $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ в полосах „глубоких“ DX-центров [9].

В экспериментах по определению комплексной диэлектрической проницаемости образцов, $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$, использовали внутрирезонаторный метод. При $T = 300$ K изучалось изменение частоты и нагруженной добротности микроволнового резонатора 8-мм диапазона при введении в него исследуемого образца. В отсутствие

Экспериментальные и рассчитанные параметры изученных полупроводниковых кристаллов CdF₂

Кристалл	N_M^a , 10 ¹⁷ см ⁻³	$n_\Sigma^{a,b}$, 10 ¹⁷ см ⁻³	$n_D^{a,b}$, 10 ¹⁷ см ⁻³	σ^a , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	n_c , 10 ¹⁷ см ⁻³
CdF ₂ :In	100	30	3.0	0.15	0.6
CdF ₂ :Ga	100	6	0.7	0.22	0.9
CdF ₂ :Ga ^b			~ 3.6 [†]	0.6	2.4
CdF ₂ :Y	500	40	25	2.9	12

^a Точность определения параметров, приведенных в таблице, составляет ±20%.

^b Данные получены на основании измерений ИК-спектров.

^c Данные получены при мощной УФ-световой засветке кристалла.

[†] Разность $n_\Sigma - n_c$.

образца цилиндрический отражательный резонатор типа TE₀₁₁ (диаметром $b \approx 12$ мм и высотой $H \approx 8$ мм) имел нагруженную добротность $Q_{LS} \approx 1000$ и был согласован с волноводом, так что на резонансной частоте в нем рассеивалась практически вся микроволновая мощность от генератора на диоде Ганна с электрической перестройкой частоты варактором. Частота генератора свипировалась пилообразным напряжением на варакторе в диапазоне 34.5–35.7 GHz, и на осциллографе наблюдалась кривая резонатора [13]. В качестве меток частоты использовались показания волномера. С помощью микрометрического винта через отверстие (диаметром 3.0 мм) в центре верхнего поршня резонатора исследуемые образцы цилиндрической формы диаметром ~ 2.5 мм и высотой ~ 2.5 мм вводились в резонатор точно вдоль его оси. (Отметим, что наличие такого сквозного отверстия в поршне резонатора не влияет на картину распределения в нем электромагнитного поля [13]). С шагом 0.1 мм проводились измерения кривой резонатора с образцом. Из анализа этой кривой (см. [13,14]) на компьютере определялись смещение частоты, δf_c , и изменение (ухудшение) добротности резонатора δQ_{LS}^{-1} при погружении в него образца в зависимости от x — глубины погружения. Полученные зависимости $\delta Q_{LS}^{-1}(x)$ и $\delta f_c(x)$ сравнивались с семейством расчетных кривых, построенных для различных значений комплексной диэлектрической проницаемости, и таким образом определялось ее значение для исследуемого образца. Следует отметить, что в этих измерениях использованы образцы сравнительно большого объема. Поэтому при вычислении величины ε нельзя было принять обычное приближение „бесконечно малого образца“ [14–16], и мы находили приближенное решение волнового уравнения распределения электромагнитного поля в резонаторе с образцом.

Уравнение для электрической компоненты E_φ электромагнитного поля моды TE₀₁₁ в цилиндрическом резонаторе с диэлектрическим образцом в цилиндрических координатах (z, r, φ) имеет вид [13]

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_\varphi) \right) + \frac{\partial^2 E_\varphi}{\partial z^2} + \omega^2 \frac{\varepsilon(z, r, \varphi)}{c^2} E_\varphi = 0, \quad (1)$$

где c — скорость света, $E_\varphi \equiv E_\varphi(z, r)$, а $\varepsilon(z, r, \varphi) = 1$ и $\varepsilon(z, r, \varphi) = \varepsilon$ в объеме резонатора, незаполненном

и занятом образцом соответственно. Для комплексной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$, уравнение (1) имеет решения лишь при определенных характеристических (резонансных) значениях ω — комплексной круговой частоты возмущенного резонатора. Величина ω связана с частотой и добротностью резонатора с введенным в него образцом соотношением [14]

$$\omega = 2\pi(f_c + \delta f_c) \left(1 - \frac{i}{2} \delta Q_{LS}^{-1} \right). \quad (2)$$

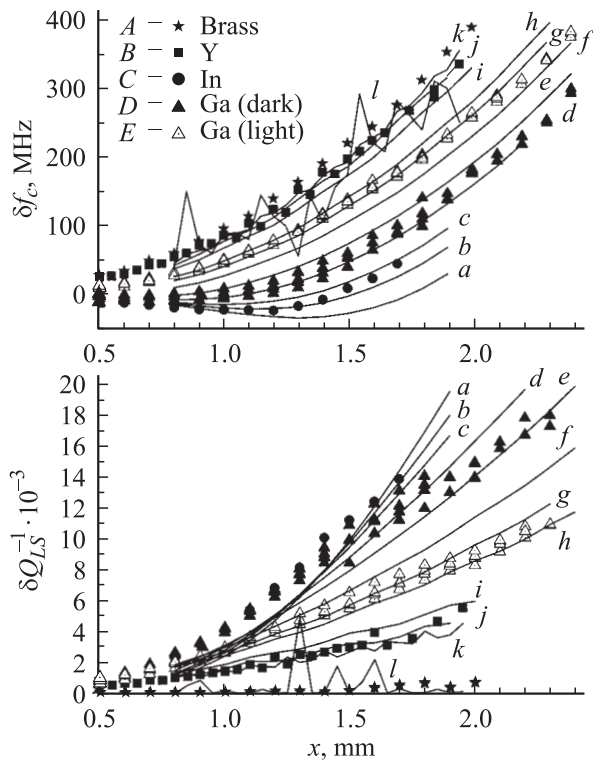
Решения уравнения (1) при граничном условии $E_\varphi \equiv 0$ на стенках резонатора находились в виде ряда

$$E(r, z) = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L C_{ij} \cdot J_1(X_i \cdot r/b) \cdot \sin(\pi \cdot z \cdot j/H), \quad (3)$$

где X_i — i -й корень функции Бесселя первого рода J_1 . С помощью ряда (3) уравнение (1) преобразовывалось в систему линейных уравнений с неизвестными коэффициентами C_{ij} , при решении которого определялись комплексные частоты возмущенного резонатора $\omega/2\pi$, близкие по абсолютной величине к частоте невозмущенного резонатора при различных значениях комплексной диэлектрической проницаемости образца и глубины погружения его в резонатор. Количество искомого коэффициентов ряда C_{ij} , где $i, j = 1 \dots L$, было равно $L \cdot L = 60 \cdot 60$, что определялось ограничениями операционной способности вычислительного компьютера. (При расчетах определялись собственные значения матрицы 3600 * 3600 комплексных чисел).

3. На рисунке для всех исследованных кристаллов точками представлены экспериментальные зависимости $\delta f_c(x)$ и $\delta Q_{LS}^{-1}(x)$, а сплошными кривыми — аппроксимирующие расчетные зависимости (для разных значений ε_2). Поскольку концентрация примеси была невелика, при расчетах предполагалось, что диэлектрическая проницаемость исследованных кристаллов равна ее величине в нелегированном CdF₂, $\varepsilon_1 = 8.49$ [17]. Образец CdF₂:Ga был также исследован при его мощной засветке (до 30 mW) излучением азотного лазера ($\lambda = 335$ nm) в полосе поглощения глубоких DX-центров. Поскольку характеристическое время установления равновесия между мелкими и глубокими Ga-центрами при комнатной температуре весьма велико: $\tau \approx 10$ s, такая засветка приводила к полному опустошению глубоких центров в кристалле CdF₂:Ga. Заметим, что в кристалле CdF₂:In время $\tau \approx 10^{-7}$ s, и в стационарном режиме при комнатной температуре фотообесцвечивание глубоких центров в этом кристалле невозможно. Время установления теплового равновесия между электронами в зоне проводимости и на донорных уровнях, по-видимому, менее 10^{-9} s.

Проведенные измерения показывают, что все исследованные образцы обладают высокими диэлектрическими потерями, $\varepsilon \gg 1$. Поскольку неокрашенный кристалл CdF₂ содержит лишь кубические примесные центры,



Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные кривые) зависимости $\delta Q_{LS}^{-1}(x)$ и $\delta f_c(x)$. Представлены данные измерений образцов *A* — металла (латуни) и кристаллов CdF_2 , легированных ионами: *B* — Y, *C* — In и *D*, *E* — Ga (в темноте *D* и при мощной засветке *E*). Расчетные зависимости получены в предположении $\epsilon_1 = 8.49$ [17] и величины диэлектрических потерь ϵ_2 , равных *a* — 6, *b* — 7, *c* — 8, *d* — 10, *e* — 13, *f* — 20, *g* — 30, *h* — 40, *i* — 100, *j* — 200, *k* — 400, *l* — 10 000. Диаметр образцов $d = 2.53 \pm 0.02$ mm.

в нем должны отсутствовать диэлектрические потери, связанные с релаксационной переориентацией низкосимметричных центров в осциллирующем электромагнитном поле [18]. Это предположение было проверено при исследовании неокрашенных кристаллов CdF_2 . Как оказалось, в неокрашенных кристаллах отсутствуют заметные диэлектрические потери, в том числе из-за ионной проводимости. В окрашенных кристаллах $\text{CdF}_2:\text{In}$ и $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ *DX*-центры в концентрации $N_{DX} < n_{\Sigma}/2$ обладают дипольным моментом, $p_{DX} < 3D$ (оценка в электростатическом приближении). Однако при комнатной температуре их вклад в диэлектрические потери, по-видимому, не может превышать предельную величину [19].

$$(\epsilon_2)_{DX}^{\text{lim}} \leq 2\pi \frac{\epsilon_1 + 2}{3} N_{DX} \frac{p_{DX}^2}{kT} < 0.1, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана. Поэтому вкладом *DX*-центров в величину ϵ_2 можно пренебречь.

Источником потерь в полупроводниковых CdF_2 является их электронная проводимость, причем при комнатной температуре основной вклад, по-видимому, вносят электроны зоны проводимости [4]. Из рисунка видно,

что частота резонатора увеличивается при погружении в него наших проводящих образцов на глубину $x > 1$ mm. Этот факт объясняется тем, что электромагнитное поле проникает в объем проводящих образцов только на толщину скин-слоя [14]

$$\delta = \frac{c}{\pi f_c \sqrt{2\epsilon_2}} \quad (5)$$

и „выталкивается“ из остального объема проводящего образца. Это приводит к уменьшению эффективного размера резонатора и, следовательно, к увеличению его частоты. Для сравнения на рисунке приведены также экспериментальные зависимости, полученные для образца той же формы и размера, но изготовленного из „хорошего“ металла (латуни). Заметим, что при погружении в резонатор образцов с малыми или умеренными диэлектрическими потерями его частота, наоборот, уменьшается [13]. В нашем случае при увеличении глубины погружения проводящих образцов x от 0 до $\sim 2\delta$ смещение частоты резонатора также отрицательно, и лишь затем начинает возрастать. Поэтому зависимость $\delta f_c(x)$ имеет минимум при $x \sim 2\delta$. Этот минимум отчетливо виден на экспериментальной зависимости (*C*) для кристалла $\text{CdF}_2:\text{In}$ (для которого $\delta \sim 0.6$ mm) и на расчетных кривых *a*–*c* на рисунке. Отсюда в принципе можно уточнить величину диэлектрической постоянной ϵ_1 исследуемого образца. Однако для этого необходимы измерения с большей экспериментальной точностью.

При анализе экспериментальных зависимостей следует учитывать, что точность определения $\delta f_c(x)$ выше, чем $\delta Q_{LX}^{-1}(x)$. Что касается оценки погрешности расчетных (приближенных) зависимостей, то она была определена из сравнения с точными решениями того же уравнения (1), которые можно получить для случая а) тонкого диска с диаметром, равным диаметру резонатора, и б) длинного цилиндрического стержня, насквозь пронизывающего резонатор [16]. Оказалось, что расчетные зависимости согласуются с точными с погрешностью, приблизительно равной разбросу значений (амплитуде осцилляций) соответствующей расчетной зависимости. На рисунке видно, что этот разброс становится заметным при $\epsilon_2 \sim 200$, а получение расчетной зависимости для „хорошего“ металла (например, для $\epsilon_2 = 10\,000$) невозможно. Это ограничение связано с тем, что при больших ϵ_2 толщина скин-слоя становится существенно меньше периода пространственных осцилляций членов ряда (3). Тогда аппроксимация электромагнитного поля в резонаторе с помощью этого ряда становится неудовлетворительной.

Экспериментальные и рассчитанные параметры изученных кристаллов собраны в таблице. Заметим, что суммарная концентрация электронов в кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ в ~ 5 раз меньше, а уровни *DX*-центров существенно глубже, чем в $\text{CdF}_2:\text{In}$ (см. выше). Поэтому на основании теоретических оценок [12] можно предположить, что электронная проводимость в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ будет по крайней мере на порядок выше, чем

в CdF₂:Ga. Однако приведенные в таблице значения микроволновой проводимости

$$\sigma = \frac{\varepsilon_2 f_c}{2} [\text{s}^{-1}] = \frac{\varepsilon_2 f_c}{2} \cdot \frac{10^9}{c^2} [\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (6)$$

свидетельствуют о том, что, наоборот, кристаллы CdF₂:Ga имеют в ~ 1.5 раза более высокую проводимость, чем кристаллы, легированные In. Трудно предположить, что эти различия связаны с существенно различной электронной подвижностью в этих кристаллах. Изученные полупроводниковые кристаллы CdF₂ имеют высокое оптическое качество, выращены и окрашены одинаковым способом и содержат сравнительно невысокую концентрацию активатора. Поэтому, как и в работе [18], для этих кристаллов можно предположить одинаковую величину подвижности электронов в зоне проводимости, типичную для полупроводниковых CdF₂ [1,2,4]: $\mu = 15 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Тогда из величины микроволновой проводимости можно получить оценку концентрации электронов в изученных кристаллах, n_c . Эта оценка (см. последний столбец таблицы) позволяет предположить существенно более высокую относительную концентрацию электронов в зоне проводимости CdF₂:Ga по сравнению с CdF₂:In.

Интересно отметить, что соотношение концентраций электронов на донорных уровнях и в зоне проводимости в кристалле CdF₂:Ga в пределах экспериментальной погрешности приблизительно соответствует этому же соотношению в кристалле CdF₂:Y, не содержащего DX-центров. Это же соотношение полностью сохраняется при фотообесцвечивании CdF₂:Ga светом азотного лазера. Мощная засветка полностью высвобождает электроны с глубоких центров. Таким образом, глубокие центры исключаются из рассмотрения, и CdF₂:Ga становится похожим на кристалл CdF₂:Y с меньшей суммарной электронной концентрацией. В обоих случаях электроны распределены между донорными уровнями и зоной проводимости.

4. Таким образом, полученные микроволновым методом значения проводимости полупроводниковых кристаллов CdF₂ подтверждают выводы, сделанные на основании исследования ЯМР [11] об „аномально“ высокой концентрации свободных электронов в зоне проводимости CdF₂:Ga при комнатной температуре. Возможно, в кристалле CdF₂:Ga по каким-то причинам нарушается равновесная заселенность „мелких“ и „глубоких“ уровней. Для окончательного решения этой проблемы, по-видимому, необходимо с большей экспериментальной точностью „сосчитать“ электроны на донорных уровнях, DX-центрах и в зоне проводимости. Для этого необходимо исследование эффекта Холла в этих фотохромных полупроводниковых кристаллах. До сих пор такие исследования были выполнены только для полупроводниковых CdF₂, не содержащих DX-центры [1,2,4].

Автор благодарит А.И. Рыскина, А.С. Щеулина, А.И. Ритуса и А.И. Волкова за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] P.F. Weller. Inorg. Chem. **4**, *11*, 1545; *ibid*, **5**, 5, 739 (1966).
- [2] F. Moser, D. Matz, S. Lyu. Phys. Rev. **182**, 3,808 (1969).
- [3] T.H. Lee, F. Moser. Phys. Rev. B **3**, 347 (1971).
- [4] R.P. Khosla. Phys. Rev. **183**, 3, 695 (1969).
- [5] C.H. Park, D.J. Chadi. Phys. Rev. **82**, 113 (1999).
- [6] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. B **39**, 10 063 (1989).
- [7] I. Kunze, W. Ulrici. Phys. Stat. Sol. (b) **55**, 567 (1973).
- [8] J.M. Langer. Rev. Solid State Sci. **4**, 297 (1990).
- [9] A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, K. Swiatek, J.M. Langer. Phys. Lett. A **222**, 107 (1996).
- [10] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, D.E. Onopko. Phys. Rev. Lett. **80**, 2949 (1998); А.С. Щеулин, Д.Е. Онопоко, А.И. Рыскин. ФТТ **39**, 2130 (1997).
- [11] D. Hilger, S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, W.W. Warren. Physica B **308–310**, 1020 (2001).
- [12] A.S. Shcheulin, A.K. Kupchikov, A.E. Angervaks, D.E. Onopko, A.I. Ryskin, A.I. Ritus, A.V. Pronin, A.A. Volkov, P. Lunkenheimer, A. Loidl. Phys. Rev. B **63**, 205 207 (2001).
- [13] Ch.P. Poole. Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. Interscience, N.Y. (1966).
- [14] O. Klein, S. Donovan, M. Dressel, G. Gruner. Int. J. Infrared and Millimeter Waves **14**, *12*, 2423 (1993); S. Donovan, O. Klein, M. Dressel, K. Holczer, G. Gruner. Int. J. Infrared and Millimeter Waves **14**, *12*, 2459 (1993); M. Dressel, O. Klein, S. Donovan, G. Gruner. Int. J. Infrared and Millimeter Waves **14**, *12*, 2489 (1993).
- [15] H.M. Altschuller. In: „Handbook of Microwave Measurements“ / Ed. by M. Suchner, J. Fox. Interscience, N.Y. (1963). Vol. 2. Ch. 9.
- [16] А.А. Брандт. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. Физматгиз, М. (1963).
- [17] D.R. Bosomworth. Phys. Rev. **157**, 709 (1967).
- [18] A.I. Ritus, A.V. Pronin, A.A. Volkov, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin. Phys. Rev. B **65**, 165 209 (2002).
- [19] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Физматгиз, М. (1963).