

Парамагнитная восприимчивость аддитивно окрашенных фотохромных кристаллов $\text{CdF}_2 : \text{In}$

© С.А. Казанский, А.И. Рыскин, В.В. Романов*

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

*Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 22 января 1997 г.)

Парамагнитная восприимчивость κ_{para} кристаллов $\text{CdF}_2 : \text{In}$ с метастабильными In центрами измерялась в темноте и после фотообесцвечивания кристаллов светом в видимой области спектра в интервале температур 4–300 К. Для кристаллов, охлажденных в темноте до температуры жидкого гелия, κ_{para} целиком определяется сопутствующей примесью Mn^{2+} с магнитным моментом $J = 5/2$. Освещение кристаллов приводит к возникновению фотоиндуцированного $\delta\kappa_{\text{para}}$ сигнала из-за образования в кристаллах центров с $J = 1/2$. Результаты экспериментов свидетельствуют об отсутствии парамагнетизма в глубоком состоянии центра In и его существовании в мелком (донорном) состоянии, т.е. доказывают двухэлектронную (negative-U) природу глубокого уровня In в CdF_2 .

Надавно сообщалось об оптической дифракции на решетке из метастабильных центров DX-типа как в типичных ионно-ковалентных полупроводниках [1–4], так и в ионных кристаллах CdF_2 [5]. Таким образом, был предложен новый класс голографических сред, использующих эффект фотоиндуцированного изменения показателя преломления кристалла вследствие перехода примесных центров в метастабильное состояние. Центры DX-типа в CdF_2 образуются при аддитивном окрашивании кристаллов, содержащих трехвалентные примеси Me (Me = In, Ga) [6,7]. Основное ("глубокое") состояние этих центров сильно локализовано и сопровождается значительной релаксацией кристаллической решетки. Метастабильное водородоподобное ("мелкое") состояние отделено от основного потенциальным энергетическим барьером. С обоими состояниями связаны широкие интенсивные фотоионизационные полосы поглощения соответственно в УФ-видимой и ИК-областях спектра. После облучения кристаллов с примесными центрами в основном состоянии при достаточно низкой температуре в первой из этих полос кристаллы обесцвечиваются и одновременно появляется ИК-полоса поглощения (рис. 1). Гигантский фотохроматизм кристаллов позволяет эффективно записывать фазовые голограммы в области прозрачности между указанными полосами поглощения [5,8].

Одна из ключевых проблем метастабильных (DX-типа) центров — это вопрос о количестве электронов в глубоком состоянии центра (мелкое водородоподобное состояние является одноэлектронным), т.е. выяснение знака корреляционной энергии Хаббарда U . В отличие от DX-центров в типичных полупроводниках, образующихся при захвате второго электрона на нейтральный донор [9], первоначально предполагалось, что Me-центры в CdF_2 бистабильны и два их состояния соответствуют локализации электрона или на внутренней атомной

орбитали примеси (конфигурация Me^{2+}), или на водородоподобной орбите ($\text{Me}^{3+} + e_{\text{hydr}}$), т.е. что процесс трансформации центра не связан с изменением его заряда [6,7]. Изучение процессов фото- и термопревращений Me-центров в CdF_2 показало, однако, что в действительности изменение состояния центра и в этом случае сопровождается изменением заряда. Этот вывод подтверждается измерением величины квантового выхода $\eta \approx 2$ для процесса превращения глубокого центра в мелкий и бимолекулярной кинетикой терморазрушения мелких центров [10]. Далее приведены результаты измерения статической магнитной восприимчивости кристаллов $\text{CdF}_2 : \text{In}$ с глубокими и мелкими центрами, которые дают прямое доказательство negative-U природы глубокого состояния.

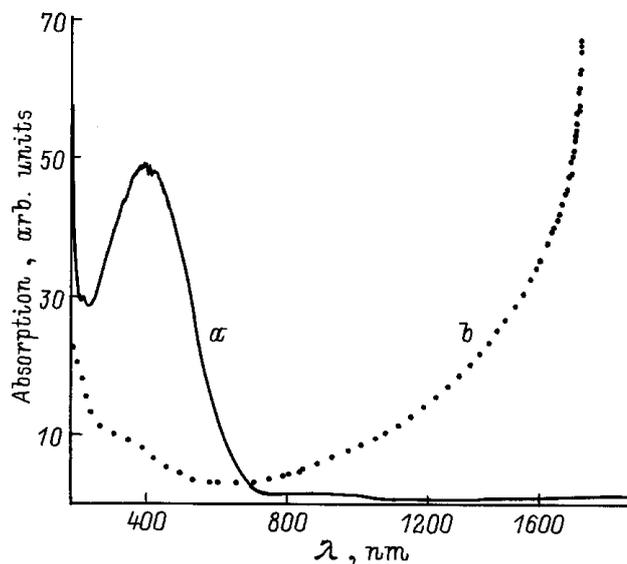


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла $\text{CdF}_2 : \text{In}$, охлажденного в темноте (a) и освещенного видимым светом (b). $T = 5$ К.

1. Образцы и методика эксперимента

Кристаллы CdF_2 , активированные In, были выращены из расплава с помощью усовершенствованного метода Бриджмена. Кристаллы были аддитивно окрашены в парах Cd или K. При этом значительная часть ионов Me^{3+} , которые вводились в кристалл на стадии выращивания и были компенсированы междоузельными ионами F^- , восстанавливалась, а ионы компенсатора покидали объем кристалла.

Изученные образцы перечислены в таблице. Они включают аддитивно окрашенные кристаллы $\text{CdF}_2 : \text{In}$ с различным содержанием In (образцы № 2, 3, 5), кристалл $\text{CdF}_2 : \text{In}$ непосредственно после выращивания (аддитивно неокрашенный образец № 4) и кристалл $\text{CdF}_2 : \text{Mn}$, использованный как реперный образец при анализе следов сопутствующей примеси Mn^{2+} в кристаллах $\text{CdF}_2 : \text{In}$ (образец № 1). Образцы № 3 и 4 были изготовлены из пространственно близких участков одного кристалла $\text{CdF}_2 : \text{In}$ и, следовательно, были практически идентичны до аддитивного окрашивания образца.

Измерения статической магнитной восприимчивости кристаллов $\text{CdF}_2 : \text{In}$ при температурах $T = 4\text{--}300\text{ K}$ и в магнитных полях до 17 Т производились по методу Фарадея на двух установках А и В типа MGD 312 FG, позволяющих на точных электромеханических весах определять силу, действующую на образец при включении сильно неоднородного магнитного поля \mathbf{H} , направленного вертикально вниз вдоль нити весов (ось z), с градиентом квадрата поля $dH^2/dz \leq 2 \cdot 10^7 \text{ un. CGSM}$. В обеих установках образец вкладывался в кварцевую чашку, которая на тонкой кварцевой нити подвешивалась внутри герметичной трубки, только в установке А эта трубка была стеклянной, а в установке В — из нержавеющей стали. Установка А первоначально предназначалась для измерений при комнатной и более высоких температурах, в то время как установка В была предназначена для температур 4–300 К и содержала продувное устройство, обеспечивающее охлаждение стенок полости, в которой находится чашка с образцом, потоком холодного газа из криостата с жидким гелием.

Весы установок помещались в герметичную полость, предварительно вакуумируемую и заполняемую газобразным гелием до давления $\approx 100 \text{ mm Hg}$, для того, чтобы исключить контакт весов с атмосферой, и для обеспечения необходимого теплообмена образца со стенками полости.

Для нужд настоящей работы были произведены изменения конструкции установок А и В. В установке А была увеличена высота герметичной стеклянной пробирки, в которую помещалась чашка с образцом. Для измерений при температуре жидкого гелия эта пробирка размещалась вдоль оси z и доходила до дна специально изготовленного двойного стеклянного криостата, содержащего внутреннюю полость, наполненную жидким гелием, который омывал эту пробирку, и внешнюю полость,

в которую заливался жидкий азот. Поскольку вся эта конструкция была прозрачной для света, принимались специальные меры, чтобы образец в чашке весов не подвергался воздействию последнего при измерениях его темновой магнитной восприимчивости.

Конструкция установки В, первоначально предназначенной для темновых измерений, была изменена таким образом, чтобы обеспечить доступ света к образцу и возможность его визуального наблюдения в процессе фотообесцвечивания. Для этого в трубку из нержавеющей стали, внутри которой проходила кварцевая нить, оканчивающаяся чашкой с образцом, была врезана крестовина с кварцевым окном и поворотным зеркалом с прорезью, чтобы пропустить кварцевую нить весов сквозь зеркало, так что первоначально горизонтальный пучок света для фотообесцвечивания образца направлялся извне через герметичное кварцевое окно крестовины и затем с помощью поворотного зеркала отвесно вниз по нержавеющей трубке к кварцевой чашке с образцом. Через маленькую стеклянную призму, укрепленную над прорезью поворотного зеркала, боковое герметичное окошко и маленький телескоп можно было наблюдать облучаемый светом образец.

Измерения статической магнитной восприимчивости образцов проводились на обеих установках в два этапа. Сначала производилось калибровочное измерение без образца, для пустой кварцевой чашки весов во всем диапазоне используемых магнитных полей и при различных температурах. Затем те же измерения повторялись для кварцевой чашки с образцом. Результаты первого измерения вычитались из второго. Таким образом, определялась сила $F_z(T, H, dH^2/dz)$, действующая на образец при включении поля. Величина магнитной восприимчивости образца $\kappa(T, H)$ определялась из соотношения

$$\kappa(T, H) = 2F_z(T, H)/m(dH^2/dz), \quad (1)$$

где m — масса образца (0.3–0.5 г).

Для определения изменения величины парамагнитной восприимчивости фотохромных образцов $\text{CdF}_2 : \text{In}$ при их фотообесцвечивании при температуре жидкого гелия проводилось измерение магнитной восприимчивости до и после облучения образца в области УФ-видимой полосы поглощения. Образец освещался светом ртутной лампы или Ar-лазера в течение нескольких минут до полного его обесцвечивания, что наблюдалось визуально через прозрачные стеклянные стенки пробирки и криостата (установка А) или с помощью телескопа (установка В).

Калибровка установок и определение величин dH^2/dz производились в отдельном опыте при комнатной температуре с диамагнитным образцом InP с известной величиной диамагнитной восприимчивости: $\kappa_{\text{dia}} = -3.13 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Определение абсолютной величины H сильно неоднородного магнитного поля в месте нахождения образца осуществлялось с помощью датчика Холла и по полевой зависимости парамагнитной восприимчивости $\kappa_{\text{para}}(H)$ для образца $\text{CdF}_2 : \text{Mn}$ при $T = 4\text{ K}$ (см. далее).

Парамагнитная восприимчивость кристаллов CdF₂ : In и CdF₂ : Mn при T = 4 К

Номер образца	Содержание Mn в расплаве, mol.%	Содержание In в расплаве, mol.%	$\kappa_{\text{para}}^{\text{dark}}$, $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$	$\delta\kappa_{\text{para}}$, $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$	N_{opt} , 10^{18} cm^{-3}	N_{para} , 10^{18} cm^{-3}	$N(\text{Mn})$, 10^{18} cm^{-3}
1	0.05	—	128.5	—	—	—	54.0
2	?	0.01	1.917	0.121	0.778	0.554	0.806
3	?	0.02	0.982	0.205	2.72	0.942	0.413
4	?	0.02	0.984	—	—	—	0.414
5	?	0.05	1.433	0.407	3.94	1.860	0.602

Погрешности в определении величин $\kappa(T, H)$ связаны с погрешностью весов установки (порядка μg), неточностью в помещении образца в одну и ту же область неоднородного магнитного поля при смене образца с частичной разборкой установки, а также дрейфом весов в установке А при изменении уровней жидкого гелия и азота в стеклянном криостате. Для надежности измерений большая часть экспериментов проводилась независимо на обеих установках; в пределах указанных погрешностей результаты оказались практически совпадающими.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Магнитная восприимчивость образцов, изученных в настоящей работе, содержала постоянный диамагнитный вклад и парамагнитный вклад, зависящий от температуры и от магнитного поля (при низких температурах):

$$\kappa(T, H) = \kappa_{\text{dia}} + \kappa_{\text{para}}(T, H). \tag{2}$$

Приблизительно одинаковая в пределах погрешности эксперимента величина $\kappa_{\text{dia}} \approx -3.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ для всех образцов CdF₂ : In определялась при комнатной температуре, когда вкладом κ_{para} можно было пренебречь, а для образца CdF₂ : Mn полагалась равной той же величине.

После вычета κ_{dia} экспериментальные зависимости $\kappa_{\text{para}}(T, H)$ сравнивались с теоретическими, описываемыми функцией Бриллюэна $B_J(x = gJ\mu_B H/kT)$

$$\kappa_{\text{para}} = NgJ\mu_B B_J(x) / \rho H. \tag{3}$$

Здесь N — концентрация парамагнитных центров с квантовым числом углового момента J , g — фактор магнитного расщепления, равный двум в настоящем случае чисто спинового момента, μ_B — магнетон Бора и $\rho = 6.6 \text{ g/cm}^3$ — плотность CdF₂.

На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость парамагнитной восприимчивости образца CdF₂ : Mn от обратной температуры опыта для ряда дискретных значений поля H . Заметим, что при самой низкой температуре ($T = 4 \text{ K}$) восприимчивость этого кристалла была столь высокой, что изменение его веса в полях $H \geq 15 \text{ T}$ было вне пределов электромеханической балансировки весов, и поэтому измерения при данной массе образца не могли быть проведены. Теоретические

зависимости Бриллюэна для спина $J = 5/2$ при тех же значениях H показывают хорошее согласие с экспериментальными данными.

На рис. 3 показана зависимость парамагнитной восприимчивости образца CdF₂ : In (0.02 mol.%) в темноте от обратной температуры опыта для тех же значений поля H , что и на рис. 2, также согласующаяся с теоретическими зависимостями Бриллюэна для спина $J = 5/2$. Разброс экспериментальных точек относительно теоретических кривых позволяет оценить точность эксперимента.

На рис. 4 представлены полевые зависимости парамагнитной восприимчивости $\kappa_{\text{para}}(H)$ в темноте для всех изученных образцов CdF₂ : In (0.01, 0.02 и 0.05 mol.%) при $T = 4 \text{ K}$. Поскольку κ_{para} для всех образцов различна, для того чтобы поместить все результаты на одном рисунке, точки, относящиеся к разным образцам, сдвинуты по оси Y к некоторому промежуточному значению изменением масштаба. Линиями проведены теоретические бриллюэновские зависимости $\kappa_{\text{para}}(H)$ при $T = 4 \text{ K}$ для $J = 1/2$,

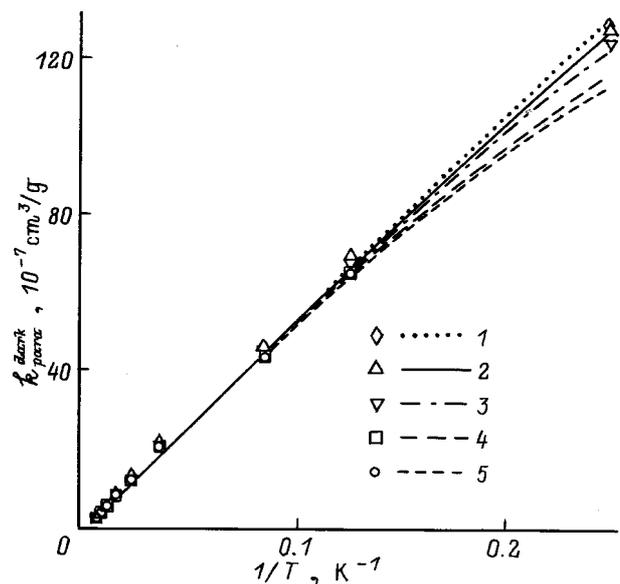


Рис. 2. Зависимость парамагнитной восприимчивости кристалла CdF₂ : Mn (0.05 mol.%) от обратной температуры для дискретных значений поля H (точки) и теоретические зависимости Бриллюэна $\kappa_{\text{para}}(T)$ при тех же значениях поля для спина $J = 5/2$ (линии). H (Т): 1 — 0.6, 2 — 0.8, 3 — 1.2, 4 — 1.5, 5 — 1.65.

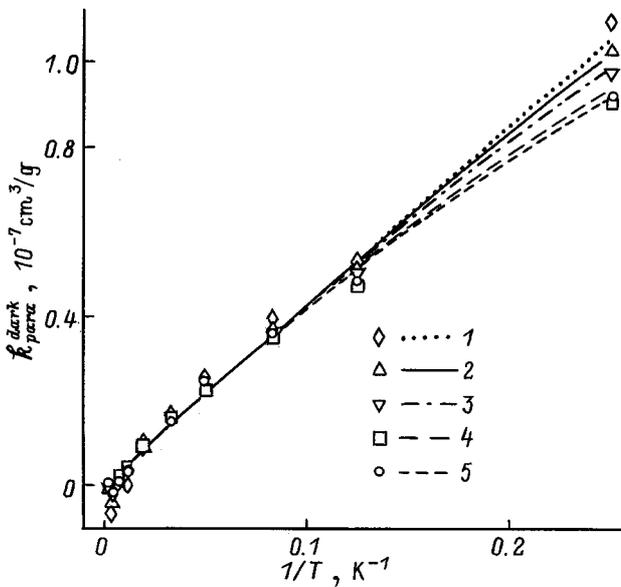


Рис. 3. Зависимость парамагнитной восприимчивости кристалла $\text{CdF}_2 : \text{In}$ (0.02 mol.%) (образец № 3) в темноте от обратной температуры для дискретных значений полей H (точки) и теоретические зависимости Бриллюэна $\kappa_{\text{para}}(T)$ при тех же значениях поля для спина $J = 5/2$ (линии). Обозначение точек и линий то же, что и на рис. 2.

5/2 и 9/2, причем значение $J = 5/2$, очевидно, дает наилучшее согласие с экспериментом. Таким образом, для всех изученных образцов $\text{CdF}_2 : \text{In}$, включая неокрашенный образец, температурные и полевые зависимости $\kappa_{\text{para}}(T, H)$ подобны аналогичным зависимостям в кристалле $\text{CdF}_2 : \text{Mn}$ и хорошо описываются теоретической зависимостью Бриллюэна для спина $J = 5/2$, отличаясь лишь абсолютной величиной парамагнитной восприимчивости в темноте. Из этого следует, что темновая парамагнитная восприимчивость изученных образцов $\text{CdF}_2 : \text{In}$ связана с сопутствующей примесью Mn^{2+} . Об этом свидетельствуют и их спектры ЭПР, в которых наблюдаются характерные для этого иона сверхтонкая и суперсверхтонкая структуры. В таблице для изученных кристаллов приведены значения κ_{para} в темноте при $T = 4 \text{ K}$, пересчитанные для магнитного поля $H \rightarrow 0$, и определенная отсюда концентрация примеси $N_{\text{para}}(\text{Mn})$. Отметим, что темновая парамагнитная восприимчивость одинакова для одного и того же кристалла $\text{CdF}_2 : \text{In}$ (0.02 mol.%) до (образец № 4) и после (образец № 3) аддитивного окрашивания. Из таблицы видно, что концентрация $N(\text{Mn}) \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ в образцах $\text{CdF}_2 : \text{In}$ не коррелирует с концентрацией In и не изменяется в процессе их аддитивного окрашивания, приводящим к образованию фотохромных центров In .

Рис. 5 демонстрирует полевые зависимости изменения парамагнитной восприимчивости при фотообесцвечивании окрашенных образцов $\text{CdF}_2 : \text{In}$ (при $T = 4 \text{ K}$)

$$\delta\kappa_{\text{para}} = \kappa_{\text{para}}^{\text{light}} - \kappa_{\text{para}}^{\text{dark}}. \quad (4)$$

Добавочный парамагнетизм $\delta\kappa_{\text{para}}(T, H)$ естественно приписать возникновению в объеме образцов $\text{CdF}_2 : \text{In}$ новых парамагнитных центров. Сравнение с теоретическими бриллюэновскими зависимостями $\kappa_{\text{para}}(H)$ при $T = 4 \text{ K}$ для $J = 1/2, 5/2$ и $9/2$ показывает, что первая из них наилучшим образом согласуется с экспериментальными зависимостями $\delta\kappa_{\text{para}}(H)$. Этот факт соответствует предположению о том, что в результате фотообесцвечивания кристаллов $\text{CdF}_2 : \text{In}$ образуются доноры In^{3+} с электроном на внешней (водородоподобной) орбите со спиновым моментом $J = 1/2$, причем до фотообесцвечивания система ионов In в кристалле,

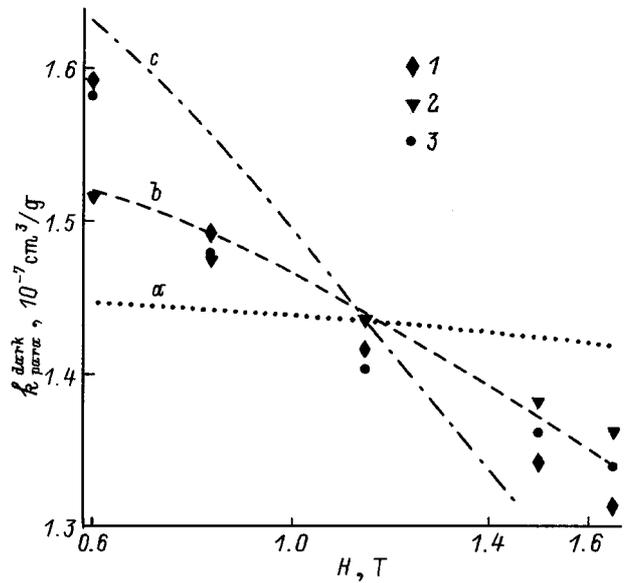


Рис. 4. Полевые зависимости парамагнитной восприимчивости $\kappa_{\text{para}}(H)$ в темноте для кристаллов $\text{CdF}_2 : \text{In}$ с концентрацией In , равной 0.01 (1), 0.02 (2) и 0.05 mol.% (3) при $T = 4 \text{ K}$ и теоретические зависимости Бриллюэна $\kappa_{\text{para}}(H)$ при $T = 4 \text{ K}$ для $J = 1/2$ (a), $5/2$ (b) и $9/2$ (c).

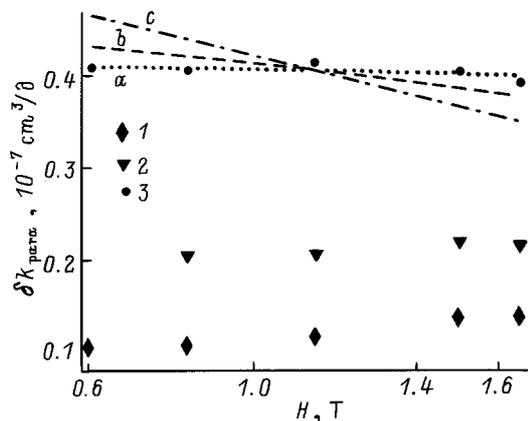
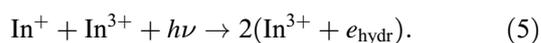


Рис. 5. Полевые зависимости фотоиндуцированной парамагнитной восприимчивости $\delta\kappa_{\text{para}}(H)$ кристаллов $\text{CdF}_2 : \text{In}$ при $T = 4 \text{ K}$ (точки) и теоретические зависимости Бриллюэна $\kappa_{\text{para}}(H)$ для $J = 1/2, 5/2$ и $9/2$ (линии). Обозначение точек и линий то же, что и на рис. 4.

состоящая из равных по концентрации подсистем ионов In^+ и In^{3+} [10], не обладает парамагнитными свойствами. Ионы Mn^{2+} , ответственные за темновой парамагнетизм кристаллов $CdF_2 : In$ присутствуют в них как сопутствующая примесь и не принимают участия в фотопроцессах: не изменяются их концентрация и зарядовое состояние.

Оцениваемые из величин κ_{para} значения N_{para} концентраций доноров ($In^{3+} + e_{hydr}$) после фотообесцвечивания приведены в таблице. Эти значения того же порядка, что и концентрация N_{opt} оптически активных центров In , определенная из величины коэффициента поглощения в ИК-полосе после фотообесцвечивания кристаллов [10] (см. таблицу). Близость указанных концентраций свидетельствует о том, что за природу добавочного парамагнетизма κ_{para} действительно ответственны мелкие центры In . Нужно отметить, однако, что наилучшее согласие между "оптическими" и "магнитными" концентрациями достигается в относительно низкоконцентрированном образце, тогда как для более высоких концентраций это согласие заметно хуже, возможно, из-за спин-спиновых взаимодействий между мелкими центрами In , объясняющих также отсутствие спектра ЭПР мелких центров.

Таким образом, результаты изучения парамагнитной восприимчивости кристаллов $CdF_2 : In$ свидетельствуют об отсутствии парамагнетизма в глубоком состоянии центра In и его наличии в мелком состоянии. Совместно с результатами оптических экспериментов [10] настоящее исследование убедительно доказывает *negative-U* природу глубоких центров In в CdF_2 . Это означает, что в кристаллах, охлажденных в темноте, половина ионов In находится в диамагнитном состоянии In^+ с парой валентных электронов со спаренными спинами, тогда как вторая половина — в диамагнитном состоянии In^{3+} с заполненными электронными оболочками. За темновую парамагнитную восприимчивость этих кристаллов с характерной температурной и полевой зависимостью, адекватно описываемой функцией Бриллюэна с магнитным моментом $J = 5/2$, ответственны ионы Mn^{2+} , которые являются примесью, сопутствующей Cd , и не изменяют своего зарядового состояния и концентрации в результате происходящих в кристалле фотопроцессов. Появление дополнительного фотоиндуцированного парамагнетизма кристаллов $CdF_2 : In$ объясняется тем, что освещение кристаллов в УФ-видимой полосе приводит к образованию на основе обоих ионов (In^+ и In^{3+}) мелких центров, представляющих собой электрон со спиновым моментом $J = 1/2$, локализованный на водородоподобной орбитали вблизи от иона In^{3+} . Таким образом, при освещении кристалла, охлажденного в темноте, имеет место реакция



Таким образом, в отличие от предыдущей концепции [6,7] можно констатировать сходство электронной структуры и процессов фото- и термопреобразования метастабильных центров *DX*-типа в типичных полупро-

водниках [9] и в сильно ионной кристалле CdF_2 с полупроводниковыми свойствами.

Результаты [10] и настоящего исследования показывают, что, так же как в химических соединениях индия, примесь In в кристалле CdF_2 может находиться либо в одно-, либо в трехвалентном состоянии. Заметим в связи с этим, что двухвалентное состояние In^{2+} наблюдалось лишь в расплавах в виде метастабильного короткоживущего состояния [11,12].

Мы признательны И.И. Бучинской, П.П. Федорову, и Б.П. Соболеву за выращивание кристаллов $CdF_2 : In$ и А.С. Щеулину за определение оптических концентраций In и полезное обсуждение.

Настоящее исследование поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-02-18106а).

Список литературы

- [1] R.A. Linke, T. Thio, J.D. Chadi, G.E. Devlin. Appl. Phys. Lett. **65**, 19 (1994).
- [2] T. Thio, R.A. Linke, G.E. Devlin, J.W. Bennett, 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 (1995).
- [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] U. Piekara, J.M. Langer, B. Krukowska-Fulde. Solid State Commun. **23**, 583 (1977).
- [7] J.M. Langer. Rev. Sol. Stat. Sci. **4**, 297 (1990).
- [8] B. Koziarska, J.M. Langer, A. Suchocki, A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin. Acta Phys. Pol. **A88**, 1010 (1995).
- [9] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. Lett. **61**, 873 (1988); Phys. Rev. **B39**, 10063 (1989).
- [10] A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, K. Swiatek, J.M. Langer. Phys. Lett. A. In press.
- [11] K. Ishikawa, W.W. Warren, Jr. Phys. Rev. **B20**, 900 (1979).
- [12] W.W. Warren. Chem. Phys. Lett. **96**, 505 (1983).