

# Статистика электронов в полупроводниковых кристаллах $\text{CdF}_2$ с $DХ$ -центрами

© С.А. Казанский, А.И. Рыскин

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

E-mail: Kazanski@SK7936.spb.edu

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2005 г.)

Степень компенсации и энергия ионизации двухэлектронных  $DХ$ -центров в полупроводниках  $\text{CdF}_2 : \text{In}$  и  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  определены при исследовании статистического распределения электронов на примесных уровнях. Резкая температурная зависимость концентрации нейтральных доноров для  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  (в диапазоне температур  $T = 250\text{--}400\text{ K}$ ) объяснена высокой степенью компенсации  $K \geq 0.996$ . Таким образом, все ионы Ga, внедренные в кристаллическую решетку  $\text{CdF}_2$  при выращивании кристалла, образуют мелкие донорные уровни. Однако концентрация ионов Ga, которые способны образовать бистабильные  $DХ$ -центры, весьма мала и близка к концентрации электронов, инжектированных в кристалл при аддитивном окрашивании. Экспериментальные данные для кристалла  $\text{CdF}_2 : \text{In}$  указывают на меньшую, чем для  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$ , но достаточно высокую степень компенсации и не свидетельствуют об ограниченном числе бистабильных  $DХ$ -центров. Сделан вывод о формировании в полупроводниковом  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  необычайно узкой примесной зоны. При общей концентрации заряженной примеси  $\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  ширина примесной зоны в  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$ , по видимому, не превышает  $\sim 0.02\text{ eV}$ .

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

PACS: 71.20.Nr, 61.72.Ji

## 1. Введение

Диэлектрические кристаллы фторида кадмия, легированные ионами 3-го столбца Периодической системы элементов, переходят в полупроводниковое состояние после прокалки в восстановительной атмосфере паров кадмия [1] или водорода [2]. Эта процедура именуется аддитивным окрашиванием кристаллов. До ее проведения избыточный положительный заряд трехвалентных примесей компенсируется междоузельными ионами фтора  $\text{F}^-$ . В процессе аддитивного окрашивания эти ионы частично или полностью замещаются электронами, которые локализируются в зоне проводимости или на водородоподобных орбиталях, центрированных на донорных примесях. (Далее термином „электрон“ будем обозначать внедренные в кристалл подвижные носители). В настоящей работе рассматривается распределение электронов между зоной проводимости кристалла и энергетическими уровнями примесей In и Ga. Эти примеси образуют как мелкие донорные, так и глубокие „двухэлектронные“ уровни, что приводит к явлению бистабильности во фториде кадмия (см. далее).

Фторид кадмия — единственный кристалл с преимущественно ионным характером связи, обладающий фундаментальным свойством примесного полупроводника — наличием водородоподобных орбиталей, характеристики которых слабо зависят от химической природы донорной примеси. Боровский радиус этих орбиталей по различным оценкам составляет  $4\text{--}16\text{ \AA}$  [3–8], их энергия связи равна  $\sim 0.1\text{ eV}$  [9,10]. Процессу фотоионизации связанного на этой орбитали электрона соответствует интенсивная полоса поглощения в инфракрасной (IR) области спектра с максимумом при  $\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ .

В преимущественно ионном кристалле  $\text{CdF}_2$  дефекты решетки — междоузельные ионы  $\text{F}^-$  — выполняют функцию акцепторов, они частично компенсируют введенные в кристалл доноры. Как показано далее, даже в аддитивно окрашенном кристалле степень компенсации, по крайней мере для некоторых примесей, может быть чрезвычайно велика — лишь малая их часть может быть в процессе окрашивания замещена электронами.

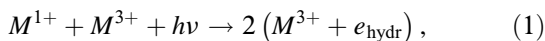
Для кристалла  $\text{CdF}_2$  константа взаимодействия электронов проводимости с продольными оптическими фонами сравнительно велика и равна  $\alpha \approx 3.3$  [9], из чего следует, что подвижными (и связанными на донорных уровнях) носителями заряда в кристалле являются поляроны [11]. В приближении сильного электрон-фононного взаимодействия энергия связи (свободного) полярона  $E_{\text{pol}} = 0.19\text{ eV}$ , в случае слабой связи эта величина примерно на 10% меньше [12]. В работе [9] на основании данных по температурным зависимостям коэффициента Холла, холловской подвижности и термоэдс была определена эффективная масса полярона в зоне проводимости  $m_c = 0.9m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона.

Две донорные примеси, Ga и In, образуют в  $\text{CdF}_2$  бистабильные  $DХ$ -центры, имеющие наряду с водородоподобным донорным („мелким“) состоянием сильно релаксированное двухэлектронное („глубокое“ или  $DХ$ -) состояние [13–15]. Оно отделено от мелкого состояния потенциальным барьером, благодаря которому последнее носит метастабильный характер. Для кристалла  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  этот барьер очень высок ( $\sim 1\text{ eV}$ ), в то время как для кристалла  $\text{CdF}_2 : \text{In}$  его высота менее  $0.1\text{ eV}$  [16].

Микроскопическая природа релаксации, сопровождающей образование глубокого состояния, была установлена *ab initio* расчетом [17]. Согласно этому расчету,

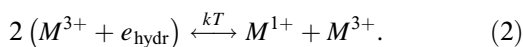
в глубоком состоянии примесный ион смещается из узловой позиции, в которой он располагается в центре куба, образованного восемью ионами  $F^-$ , по направлению соседнего (пустого) фторного куба примерно на  $3/4$  длины ребра этого куба. Расчет дал следующие значения энергии связи для глубокого состояния бистабильного центра: Ga — 0.70 eV, In — 0.25 eV.

Кристаллы  $CdF_2:Ga$  и  $CdF_2:In$ , охлажденные в темноте, находятся в полуизолирующем состоянии, поскольку все введенные в них при аддитивном окрашивании электроны локализованы (попарно) преимущественно на глубоких центрах. В оптическом спектре полупроводниковых кристаллов  $CdF_2:Ga$  и  $CdF_2:In$  помимо IR-полосы присутствует также полоса в ультрафиолетовой-видимой (UV-VIS) области спектра. Освещение кристаллов в UV-VIS-полосе фотоионизует глубокие центры [18–20]. Высвобожденные в зону проводимости электроны захватываются ионизованными („пустыми“) примесными центрами, которые при этом переходят в нейтральное мелкое состояние; в него же перестраивается и ионизованный глубокий центр. Таким образом, фотопреобразование глубоких центров в мелкие происходит согласно реакции



где  $e_{\text{hydr}}$  обозначает электрон, связанный на водородоподобной орбите. Следствием фотохимической реакции (1) является исчезновение в спектре UV-VIS-полосы и возгорание IR-полосы. Явление фотохромии кристаллов  $CdF_2$  с бистабильными центрами делает их перспективными материалами для голографии [16,21–23].

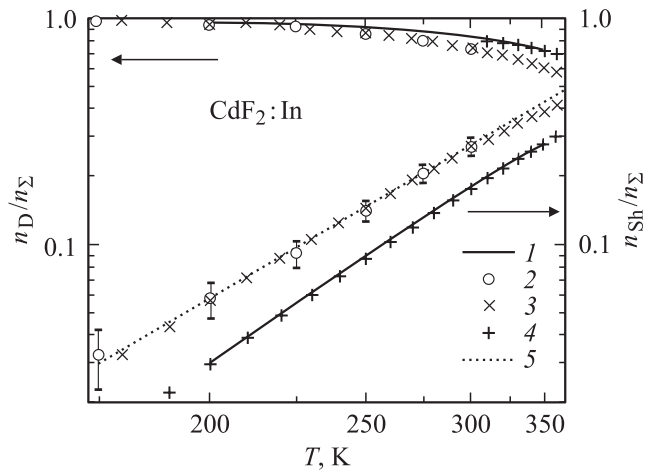
Благодаря барьеру, разделяющему два состояния бистабильного центра, оба состояния стабильны при температуре  $T < 220$  K для  $CdF_2:Ga$  и  $T < 40$  K для  $CdF_2:In$ . При повышении температуры возможны термоактивационные процессы преобразования мелких состояний в глубокие и обратно



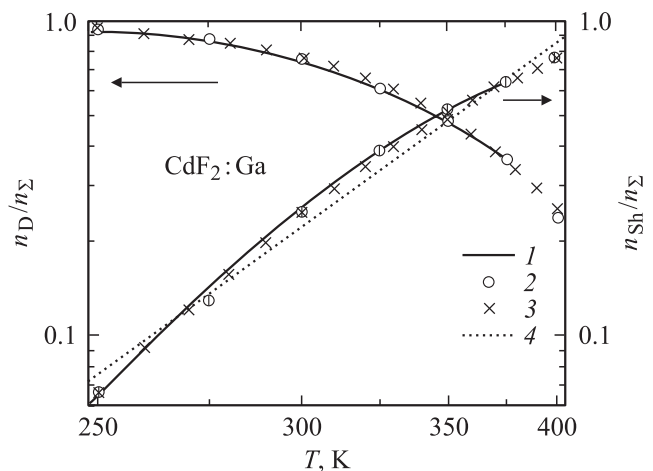
Время установления теплового равновесия и заселенности обоих состояний бистабильных центров определяются температурой.

Поскольку концентрация электронов в зоне проводимости при  $T < 400$  K пренебрежимо мала (см. далее), можно считать, что все введенные в кристалл электроны локализованы на бистабильных примесях. При низких (гелиевых) температурах, когда термоактивационные процессы (2) „заморожены“, возможно полное фоторазрушение глубоких состояний DX-центров. В этих условиях по интенсивности IR-полосы поглощения можно определить суммарную концентрацию электронов в кристалле  $n_{\Sigma}$ . Концентрация электронов на мелких центрах  $n_{\text{Sh}}(T)$  при изменении температуры может быть определена по интенсивности IR-полосы поглощения [3,5]. При этом концентрацию электронов на глубоких центрах можно считать равной

$$n_D(T) \cong n_{\Sigma} - n_{\text{Sh}}(T). \quad (3)$$



**Рис. 1.** Температурная зависимость относительной концентрации носителей на глубоких ( $n_D/n_{\Sigma}$ ) и мелких ( $n_{\text{Sh}}/n_{\Sigma}$ ) донорных уровнях в полупроводнике  $CdF_2:In$ : 1, 2 — экспериментальные зависимости, измеренные в работе [24] и [25] соответственно; 3 — расчетная зависимость с параметрами  $2E_D = -0.374$  eV,  $N_D = N_{\Sigma} = 2 \cdot 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $K = 0.975$ ; 4 — расчетная зависимость с параметрами  $2E_D = -0.393$  eV,  $N_D = N_{\Sigma}$ ,  $K = 0.97$ ; 5 — аппроксимирующая зависимость  $n_{\text{Sh}} \sim \exp[-E_{\text{Sh}}^{\text{Ac}}/k_B T]$  с энергией термического заселения уровней мелких доноров  $E_{\text{Sh}}^{\text{Ac}} = 0.081$  eV.



**Рис. 2.** Температурная зависимость относительной концентрации носителей на глубоких ( $n_D/n_{\Sigma}$ ) и мелких ( $n_{\text{Sh}}/n_{\Sigma}$ ) донорных уровнях в полупроводнике  $CdF_2:Ga$ . 1, 2 — экспериментальные зависимости, измеренные в работе [24] и [25] соответственно; 3 — расчетная зависимость с параметрами  $2E_D = -0.582$  eV,  $N_D = n_{\Sigma} = 0.004N_{\Sigma}$ ,  $N_{\Sigma} = 1 \cdot 10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $K = 0.996$ ; 4 — аппроксимирующая зависимость  $n_{\text{Sh}} \sim \exp[-E_{\text{Sh}}^{\text{Ac}}/k_B T]$  с энергией термического заселения уровней мелких доноров  $E_{\text{Sh}}^{\text{Ac}} = 0.140$  eV.

Поскольку глубокое состояние галлия имеет значительно большую энергию связи, нежели глубокое состояние индия [17], а энергия связи мелкого состояния для этих примесей практически одинакова, естественно было бы ожидать, что с повышением температуры от-

носительная заселенность мелкого состояния для галлия будет возрастать существенно медленнее, чем для индия. Между тем, эксперимент показывает обратное.

Кривыми 1 на рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости относительных заселенностей двух состояний бистабильных центров галлия и индия, пересчитанные из данных работы [24]. (Концентрация примесей и абсолютная величина  $n_{\Sigma}$  для исследованных кристаллов в работе [24] не указаны).

На рис. 1 и 2 точками 2 представлена также температурная зависимость относительных концентраций центров в мелком и глубоком состоянии, полученная при исследовании интенсивности ИР-спектров в работе [25]. Измерения были выполнены на предоставленных нами кристаллах CdF<sub>2</sub>:Ga и CdF<sub>2</sub>:In с высокой голографической эффективностью [16,21–23], которая определяется концентрацией бистабильных DX-центров, способных к перезарядке под действием света, см. (1). По данным масс-спектрометрического анализа, концентрация примесей в этих кристаллах составляла  $1.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (Ga) и  $8.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (In). Концентрация электронов  $n_{\Sigma} = (5 \pm 2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  была приблизительно одинакова для обоих исследованных образцов.

Экспериментальные данные рис. 1 и 2, полученные в условиях теплового равновесия, демонстрируют отмеченный выше парадокс. Более глубокое состояние галлия с повышением температуры распадается быстрее, чем глубокое состояние индия.

Проведенный в настоящей работе анализ показывает, что причиной различия в распределении электронов по уровням двух бистабильных примесей являются особенности статистики этого распределения с учетом характерной для каждой примеси степени компенсации и относительной концентрации примесных центров, которые могут образовывать глубокое состояние. Приведенные далее расчеты имели целью максимально точную аппроксимацию температурных зависимостей, полученных в работах [24,25] и представленных на рис. 1 и 2, и объяснение указанного парадокса.

## 2. Распределение электронов по уровням энергии в компенсированном полупроводнике CdF<sub>2</sub>:In

Будем исходить из предположения, что в CdF<sub>2</sub>:In „активные“ примесные ионы In<sup>3+</sup> в суммарной концентрации  $N_{\Sigma}$  могут захватить один электрон и образовать нейтральный донор, (In<sup>3+</sup> + e<sub>hydr</sub>), или захватить два электрона с образованием глубокого DX-центра. Для компенсированного полупроводника, суммарная концентрация электронов в кристалле  $n_{\Sigma} = N_{\Sigma}(1 - K)$ , где  $K$  — степень компенсации. В отсутствие вырождения основных электронных состояний In<sup>1+</sup> и In<sup>3+</sup> и при наличии двукратного вырождения по спине для нейтральных доноров концентрация электронов на глубоких

центрах  $n_D$ , на мелких донорных уровнях  $n_{Sh}$  и в зоне проводимости  $n_C$ , описывается уравнениями

$$n_D = \frac{2N_{\Sigma} \cdot \exp[\beta \cdot (2\mu - 2E_D)]}{1 + 2 \exp[\beta \cdot (\mu - E_{Sh})] + \exp[\beta \cdot (2\mu - 2E_D)]}, \quad (4)$$

$$n_{Sh} = \frac{N_{\Sigma} \cdot 2 \exp[\beta \cdot (\mu - E_{Sh})]}{1 + 2 \exp[\beta \cdot (\mu - E_{Sh})] + \exp[\beta \cdot (2\mu - 2E_D)]}, \quad (5)$$

$$n_C = \frac{N_C}{1 + \exp[\beta(E_C - \mu)]} \approx N_C \exp[\beta(\mu - E_C)], \quad (6)$$

где  $2E_D$ ,  $E_{Sh}$ ,  $E_C$  и  $\mu$  — положение глубокого уровня, мелкого уровня, дна зоны проводимости и уровня Ферми соответственно,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана.  $N_C$  — эффективное число состояний в зоне проводимости, определяемое уравнением [26]

$$N_C = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} p^2 \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m_C}\right) dp = 2 \left(\frac{m_C k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}, \quad (7)$$

$p$  — импульс носителя (полярона) с эффективной массой  $m_C$  в параболической зоне проводимости с энергией  $E(p) = \frac{p^2}{2m_C}$ .

При заданной температуре  $T$  положение уровня Ферми определяется на основе решения уравнения баланса

$$n_D(T) + n_{Sh}(T) + n_C(T) = n_{\Sigma}. \quad (8)$$

Для дальнейшего определим также величину

$$E_D^{\text{ioniz}} = 2 \cdot (E_C - E_D), \quad (9)$$

равную энергии „полной“ ионизации глубокого DX-центра с переводом обоих электронов в зону проводимости и образованием пустого донорного уровня In<sup>3+</sup>. Энергия термической ионизации мелкого донорного уровня равна [5,9,10]

$$E_{Sh}^{\text{ioniz}} = E_C - E_{Sh} = 0.1 \text{ eV}. \quad (10)$$

Сравнение температурных зависимостей  $n_D(T)/n_{\Sigma}$  и  $n_{Sh}(T)/n_{\Sigma}$  для кристаллов CdF<sub>2</sub>:In, измеренных в работах [24,25] и рассчитанных с использованием уравнений (4)–(8), приведено на рис. 1 (кривые 1–4). Наиболее удовлетворительное согласие с экспериментальными данными работы [25] достигается при следующих значениях параметров (кривая 3 на рис. 1):

$$E_D^{\text{ioniz}} = -0.365 \pm 0.010 \text{ eV}, \quad K = 0.965 \pm 0.015$$

$$\text{и } N_{\Sigma} = (1-3)10^{19} \text{ см}^{-3}. \quad (11)$$

Таким образом, концентрация активных центров In в данном кристалле CdF<sub>2</sub>:In не превышает 1/3 от полной концентрации примеси In ( $8.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), см. Введение. Возможные причины этого расхождения обсуждаются в разделе 4 и Заключение.

Расчеты показывают (кривая 4 на рис. 1), что кристаллы  $\text{CdF}_2 : \text{In}$ , изученные в работе [24], имеют примерно ту же степень компенсации, однако энергия полной ионизации глубоких центров для них несколько выше.

В результате расчетов были также получены температурные зависимости концентрации носителей в зоне проводимости  $n_C(T)/n_\Sigma$ . Эти расчетные зависимости могут быть аппроксимированы экспоненциальной зависимостью вида

$$\frac{n_C(T)}{n_\Sigma} \sim \exp\left(-\frac{E_C^{\text{Ac}}}{k_B T}\right) \quad (12)$$

с приблизительно одинаковой энергией активации  $E_C^{\text{Ac}}(\text{In}) = 0.205 \pm 0.010 \text{ eV}$  для обоих случаев. Относительная концентрация носителей в зоне проводимости не превышает величины  $n_C/n_\Sigma \sim 0.03$  при  $T = 400 \text{ K}$ .

Из рис. 1 видно, что экспериментальные зависимости  $n_{\text{Sh}}(T)$  и наиболее согласующиеся с ними расчетные зависимости в области температур  $T = 175\text{--}350 \text{ K}$  могут быть приближенно аппроксимированы экспоненциальной зависимостью вида (12) с энергией активации  $E_{\text{Sh}}^{\text{Ac}}(\text{In}) = 0.080 \pm 0.010 \text{ eV}$ . Отметим, что близкое значение  $E_{\text{Sh}}^{\text{Ac}}(\text{In}) = 0.09 \text{ eV}$  было определено в работе [18] для кристалла  $\text{CdF}_2 : \text{In}$  с концентрацией активатора  $\sim 0.1 \text{ mol.}\%$  и концентрацией электронов  $n_\Sigma = (1\text{--}2)10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

До сих пор предполагалось, что все нейтральные доноры ( $\text{In}^{3+} + e_{\text{hydr}}$ ) могут, захватив второй электрон, образовать глубокий  $DX$ -центр. В следующем разделе показано, что для кристалла  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  это предположение не выполняется. Не исключено, что и в  $\text{CdF}_2 : \text{In}$ , возможно, лишь часть примесных ионов  $\text{In}$  способна образовать глубокие уровни. В этом случае уменьшается расчетное значение степени компенсации  $\text{CdF}_2 : \text{In}$  и соответственно понижается оценка суммарной концентрации активных ионов  $\text{In}$  в исследуемом образце. Приближенные оценки допустимой области изменения соответствующих параметров приведены в разделе 5.

### 3. Распределение электронов по уровням энергии в компенсированном полупроводнике $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$

Экспериментальные зависимости  $n_{\text{Sh}}(T)/n_\Sigma$  и  $n_D(T)/n_\Sigma$  для  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  ни при каких значениях параметров не могут быть описаны с использованием уравнений (4)–(8). Поэтому мы предположили, что только часть примесных ионов  $\text{Ga}$  с концентрацией  $N_D$  способна образовать  $DX$ -центры. С учетом равновероятного спинового состояния  $S_z = \pm 1/2$  электронов на мелких донорных уровнях число возможных вариантов распределения электронов в единице объема кристалла

на энергетических уровнях можно описать уравнением

$$W(n_D, n_{\text{Sh}}, n_C) = \frac{N_D!}{[0.5n_D]![N_D - 0.5n_D]!} \times \frac{[N_\Sigma - 0.5n_D]! \cdot 2^{n_{\text{Sh}}}}{n_{\text{Sh}}![N_\Sigma - 0.5n_D - n_{\text{Sh}}]!} \cdot \frac{N_C!}{n_C![N_C - n_C]!} \quad (13)$$

(В уравнении (13) принято во внимание, что на каждом  $DX$ -центре помещается по два электрона).

Для нахождения неизвестных концентраций  $n_D$ ,  $n_{\text{Sh}}$  и  $n_C$  необходимо определить наиболее вероятное равновесное распределение электронов при заданной температуре, т. е. найти максимум энтропии системы [26]

$$S = k_B \cdot \log[W(n_D, n_{\text{Sh}}, n_C)] \quad (14)$$

при неизменной энергии системы и суммарной концентрации электронов

$$\begin{aligned} \frac{\delta S}{k} &= 0.5\delta n_D \cdot \{\log[N_D - 0.5n_D] - \log[0.5n_D]\} \\ &+ \log[N_\Sigma - 0.5n_D - n_{\text{Sh}}] - \log[N_\Sigma - 0.5n_D]\} \\ &+ \delta n_{\text{Sh}} \cdot \{\log[2] + \log[N_\Sigma - 0.5n_D - n_{\text{Sh}}] - \log[n_{\text{Sh}}]\} \\ &+ \delta n_C \cdot \{\log[N_C - n_C] - \log[n_C]\} = 0, \\ \delta n_D + \delta n_{\text{Sh}} + \delta n_C &= 0, \\ E_D \cdot \delta n_D + E_{\text{Sh}} \cdot \delta n_{\text{Sh}} + E_C \cdot \delta n_C &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом соотношений (13)–(15) система уравнений для определения концентрации электронов в двух состояниях бистабильного центра и в зоне проводимости имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{N_D - 0.5n_D}{0.5n_D} \cdot \frac{N_\Sigma - 0.5n_D - n_{\text{Sh}}}{N_\Sigma - 0.5n_D} &= \exp[\beta(-2\mu + 2E_D)], \\ \frac{N_\Sigma - 0.5n_D - n_{\text{Sh}}}{n_{\text{Sh}}} &= 0.5 \cdot \exp[\beta(-\mu + E_{\text{Sh}})], \\ \frac{N_C - n_C}{n_C} &= \exp[\beta(-\mu + E_C)]. \end{aligned} \quad (16)$$

Решение этих уравнений совместно с уравнением баланса (8) позволяет определить искомые концентрации электронов.

Температурные зависимости  $n_{\text{Sh}}(T)/n_\Sigma$  и  $n_D(T)/n_\Sigma$  для кристалла  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  приведены на рис. 2. Удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных кривых достигается в чрезвычайно узкой области значений параметров

$$\begin{aligned} E_D^{\text{ioniz}} &= 0.575 \pm 0.010 \text{ eV}, \quad K \approx 0.996\text{--}0.997, \\ n_\Sigma \leq N_D \leq 2n_\Sigma, \quad N_D/N_\Sigma &= 0.004\text{--}0.008. \end{aligned} \quad (17)$$

Примечательно, что концентрация примесных ионов  $\text{Ga}$ , которые могут образовывать двухэлектронные  $DX$ -центры,  $N_D$ , оказывается приблизительно равной суммарной концентрации электронов, инжектированных в кристалл в процессе аддитивного окрашивания ( $N_D \sim n_\Sigma$ ), и существенно меньше концентрации до-

норных центров:  $N_D < 0.01 \cdot N_\Sigma$ . Определяемая расчетом концентрация мелких доноров  $N_\Sigma = (1-2)10^{20} \text{ cm}^{-3}$  оказывается близкой к величине, определенной из данных масс-спектрометрического анализа. Согласие экспериментальных и расчетных зависимостей быстро ухудшается с отклонением значений расчетных параметров от указанных.

Полученная расчетная степень компенсации свидетельствует о том, что все ионы Ga, внедренные в кристаллическую решетку CdF<sub>2</sub> при выращивании кристалла (или, по крайней мере, их большая часть) способны к образованию мелких донорных уровней. Этот результат было трудно ожидать (предсказать), поскольку высокая концентрация ионов Ga (см. выше) и чрезвычайно низкая растворимость GaF<sub>3</sub> в CdF<sub>2</sub> [27] позволяют предположить наличие в кристаллах CdF<sub>2</sub>:Ga частиц второй фазы, или коллоидов, содержащих большую часть легирующей примеси Ga, „выключенной“ из электронных процессов. Образованию уровней мелких доноров Ga<sup>3+</sup>, по-видимому, не препятствует присутствие в кристалле компенсирующих ионов F<sup>-</sup> с почти той же концентрацией. Это свидетельствует о преимущественно нелокальном характере компенсации. Концентрация ионов Ga, которые способны образовать глубокие DX-центры, равна концентрации электронов, инжектированных в кристалл при аддитивном окрашивании ( $N_D = n_\Sigma$ ), или несколько больше ее ( $N_D \leq 2n_\Sigma$ ). Предположение о том, что  $N_D = n_\Sigma$  и поэтому при низкой температуре оказывается заполненной лишь половина возможных глубоких DX-центров, позволяет объяснить следующее экспериментальное наблюдение. Солегирирование кристалла CdF<sub>2</sub>:Ga иттрием, который не образует DX-центров, но позволяет инжектировать в кристалл дополнительную концентрацию электронов при аддитивном окрашивании, позволяет примерно вдвое увеличить фоторефрактивный эффект [27]. По-видимому, при низкой температуре дополнительные электроны заполняют остальные, прежде пустые глубокие уровни.

Из рис. 2 (кривая 4) видно, что экспериментальная зависимость  $n_{Sh}(T)$  в области  $T = 250-400 \text{ K}$  может быть приближенно аппроксимирована экспоненциальной зависимостью вида (12) с энергией активации  $E_{Sh}^{Ac}(Ga) = 0.140 \pm 0.010 \text{ eV}$ .

Расчитанные зависимости концентрации носителей в зоне проводимости  $n_C(T)/n_\Sigma$  для указанной области значений параметров могут быть аппроксимированы экспоненциальной зависимостью вида (12) с значениями энергии активации  $E_C^{Ac}(Ga) = 0.290 \pm 0.010 \text{ eV}$ . Относительная концентрация носителей в зоне проводимости не превышает величины  $n_C/n_\Sigma \sim 0.006$  при  $T = 400 \text{ K}$ .

Необходимо отметить, что вследствие чрезвычайно малой концентрации носителей в зоне проводимости кристаллов CdF<sub>2</sub>:Ga и CdF<sub>2</sub>:In при расчете зависимостей  $n_{Sh}(T)/n_\Sigma$  и  $n_D(T)/n_\Sigma$  эта зона может быть исключена из рассмотрения. Таким образом, при анализе распределения электронов по состояниям бистабильного центра можно ограничиться рассмотрением двухуровневой системы этих состояний. По этой же причине

оцениваемое значение энергии активации  $E_C^{Ac}$  для обоих кристаллов слабо зависит от величины эффективной массы носителей в зоне проводимости при ее вариации в достаточно широких пределах.

#### 4. Примесная зона мелких доноров

Проведенный расчет статистического распределения электронов по мелким и глубоким примесным уровням справедлив лишь при отсутствии уширения уровней мелких доноров. Если ширина примесной зоны, образованной совокупностью уровней мелких доноров  $\delta E_{Sh}$ , превысит  $k_B T$ , это приведет к уменьшению эффективного числа состояний электронов на уровнях мелких доноров. В этом случае расчеты, выполненные в предположении об отсутствии уширения примесных уровней, дадут заниженную оценку концентрации мелких доноров. Возможно, этот эффект объясняет меньшую величину концентрации активных центров In, рассчитанную в разделе 2, по сравнению с фактической концентрацией введенной в кристалл примеси (см. также Заключение).

Для кристалла CdF<sub>2</sub>:Ga, однако, диапазон рассчитанных значений параметров, обеспечивающих согласие с экспериментом, настолько узок, что даже небольшое уменьшение эффективного числа состояний электронов на уровнях мелких доноров приводит к рассогласованию экспериментальной и расчетной температурных зависимостей, которое невозможно устранить вариацией расчетных параметров в разумных пределах. Это соображение позволяет оценить величину уширения примесной зоны мелких доноров для кристалла CdF<sub>2</sub>:Ga:  $\delta E_{Sh} < k_B T \sim 0.02 \text{ eV}$ .

Произведем оценку уширения примесной зоны донорных уровней в исследуемых кристаллах, учитывая возможные его механизмы.

При высоких концентрациях заряженных примесей в сильно компенсированных кристаллах CdF<sub>2</sub>:In и CdF<sub>2</sub>:Ga нужно ожидать существенных флуктуаций электростатического потенциала из-за неравномерного распределения примеси и ионов-компенсаторов F<sup>-</sup>. Эти флуктуации должны приводить к сильному неоднородному уширению как мелких, так и глубоких уровней. Величину флуктуации можно оценить в приближении коррелированного распределения примесей [28–30], которое возникает из-за взаимного экранирования разноименно заряженных ионов — примесей  $M^{3+}$  и междоузельных ионов F<sup>-</sup> — в процессе выращивания кристалла. Размер возникающих потенциальных ям, обусловленных неравномерным распределением примеси, равен  $L$  — радиусу дебаевского экранирования плазмы примесных ионов. Для CdF<sub>2</sub>:Ga

$$L \cong \left( \frac{\varepsilon_1 k_B T}{N_\Sigma e^2} \right)^{1/2} \sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, \quad (18)$$

где  $\varepsilon_1 = 8.5$  — низкочастотная диэлектрическая постоянная CdF<sub>2</sub>. Средняя глубина потенциальных ям может

быть оценена как

$$\Delta \cong \frac{e^2}{\epsilon_1} \sqrt{N_{\Sigma} L} \sim 0.08 \text{ eV}. \quad (19)$$

Параметры потенциальных ям удовлетворяют соотношению

$$\Delta \ll \frac{\hbar^2}{2m_c L^2} \sim 0.4 \text{ eV}. \quad (20)$$

Эта оценка показывает, что возникающие потенциальные ямы слишком малы, чтобы в них могли возникнуть связанные электронные состояния [28,29]. Поэтому флуктуации электростатического потенциала не приводят к искривлению дна зоны проводимости.

Известно, что при активации  $\text{CdF}_2$  трехвалентными примесными ионами не образуется локально-компенсированных центров  $M^{3+}-F^-$  [31], которые доминируют в щелочно-земельных фторидах со структурой флюорита [2]. Во фториде кадмия ионы примеси  $M^{3+}$  и компенсирующие их ионы  $F^-$  распределены хаотично. Для  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  с большой концентрацией примеси в объеме с линейным размером  $\sim L$  содержится не более одного примесного иона (так как  $N_{\Sigma} L^3 \cong 1$ ). Вследствие этого кулоновское взаимодействие между примесными ионами в процессе выращивания кристалла должно приводить к некоторому упорядочению в распределении активаторных ионов Ga и компенсирующих их ионов  $F^-$  в кристаллической решетке  $\text{CdF}_2$ . Определенную роль в расположении примесных ионов может иметь также химическое упорядочение [32]. По-видимому, оба эти механизма проявляются в  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$ , обеспечивая малую ширину примесной зоны мелких доноров  $\text{Ga}^{3+}$  ( $\delta E_{\text{Sh}} \ll \Delta$ ).

Даже в отсутствие флуктуаций потенциала примесная зона должна быть однородно уширена из-за перекрытия волновых функций электронов на ближайших донорных узлах. Оценим ширину примесной зоны в компенсированном  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  из-за возможного туннелирования электрона по уровням мелких доноров в упрощающем предположении упорядоченного расположения примесных ионов  $\text{Ga}^{3+}$  в виде простой кубической решетки с ребром  $R = N_{\Sigma}^{-1/3}$ . При этом величина интеграла перекрытия волновых функций электрона на ближайших донорных узлах  $I(R)$ , эффективная масса носителя в формирующейся примесной зоне  $m^*$  и ширина примесной зоны  $\delta E_{\text{res}}$  определяются соотношениями [11,30]

$$\begin{aligned} I(R) &\approx (2e^2/3\epsilon_1 \cdot a) \cdot \frac{R}{a} \cdot \exp(-R/a) \cong 0.006 \text{ eV}, \\ m^* &= \frac{\hbar^2}{2I(R) \cdot R^2} \cong 1.3m_0, \\ \delta E_{\text{res}} &= 2z \cdot I(R) \cong 0.08 \text{ eV}, \end{aligned} \quad (21)$$

где  $z = 6$  — координационное число. Численные оценки сделаны для минимально возможной величины боровского радиуса  $a_0 = 3.85 \text{ \AA}$  с электронной орбитой на ближайших к иону  $\text{Ga}^{3+}$  катионах  $\text{Cd}^{2+}$ . Полученная

величина  $\delta E_{\text{res}}$  в несколько раз превышает приведенную выше оценку  $\delta E_{\text{Sh}} < 0.02 \text{ eV}$ . Однако учет поляронного эффекта — деформации кристаллической решетки вокруг нейтральных доноров — должен существенно уменьшить величину интеграла перекрытия электронно-колебательных волновых функций соседних доноров  $I(R)$ . Дальнейшее уменьшение этой величины может быть обусловлено присутствием компенсирующих ионов  $F^-$  в области перекрытия волновых функций соседних доноров.

## 5. Термодинамика электронных процессов в системе примесных уровней $\text{CdF}_2 : \text{In}$ и $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$

Проведенный выше статистический анализ и полученные на его основе значения параметров кристаллов  $\text{CdF}_2$  с бистабильными центрами Ga и In способны объяснить результаты термодинамического рассмотрения, предложенного в работе [24]. Перераспределение электронов между мелкими и глубокими уровнями можно рассматривать как термодинамический процесс установления теплового равновесия в электронной подсистеме. В пренебрежении малой концентрацией электронов в зоне проводимости уравнение для константы „химической реакции“  $K_T$  имеет вид [33]

$$\begin{aligned} \log(K_T) &= \log\left(\frac{n_{\text{Sh}}}{n_{\text{D}}}\right) = \log\left(\frac{n_{\text{Sh}}/n_{\Sigma}}{1 - n_{\text{Sh}}/n_{\Sigma}}\right) \\ &= -\frac{\delta G}{k_B T} = \frac{\delta S}{k_B} - \frac{\delta H}{k_B T}, \end{aligned} \quad (22)$$

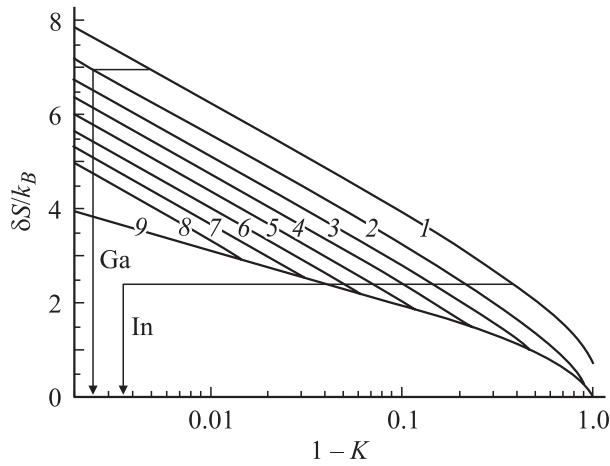
где  $\delta G$ ,  $\delta S$  и  $\delta H$  — разность энергии Гиббса, энтропии и энтальпии для реагента и конечного продукта реакции (т.е. для концентрации электронов на глубоких и мелких центрах) в расчете на один электрон.

В работе [24] было показано, что зависимость вида (22) действительно хорошо выполняется в ограниченной области температур. Для  $\text{CdF}_2 : \text{In}$  в интервале температур  $T = 210\text{--}320 \text{ K}$  получены значения  $\delta S/k_B = 2.4$  и  $\delta H = 0.102 \text{ eV}$ . Для  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  в интервале температур  $T = 270\text{--}350 \text{ K}$  значение  $\delta S/k_B = 7.0$  и  $\delta H = 0.210 \text{ eV}$ . В пределах погрешности эксперимента те же значения параметров описывают температурные зависимости, измеренные в работе [25], за исключением параметра  $\delta H$ , который для кристалла  $\text{CdF}_2 : \text{In}$  равен  $\sim 0.087 \text{ eV}$ .

Для кристалла с бистабильными DX-центрами величины  $\delta S/k_B$  и  $\delta H$  могут быть рассчитаны. На рис. 3 приведены результаты расчета величины

$$\begin{aligned} \delta S/k_B &= \frac{1}{n_{\Sigma}} \{ \log[W(n_{\text{D}} = 0, n_{\text{Sh}} = n_{\Sigma}, n_{\text{C}} = 0)] \\ &\quad - \log[W(n_{\text{D}} = n_{\Sigma}, n_{\text{Sh}} = 0, n_{\text{C}} = 0)] \} \end{aligned} \quad (23)$$

как функции  $(1 - K)$  для широкой области возможных концентраций глубоких центров  $N_{\text{D}} = 0.5n_{\Sigma} - N_{\Sigma}$ .



**Рис. 3.** Зависимость  $\delta S/k_B$  от  $1 - K$  для случаев: 1–8 — предельная концентрация глубоких  $DX$ -центров ограничена, параметр  $N_D/n_\Sigma$  равен 0.5 (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4), 8 (5), 16 (6), 32 (7), 64 (8); (9)  $N_D = n_\Sigma$  — все активные примесные ионы могут образовывать как мелкие, так и глубокие уровни. Вертикальными стрелками отмечена предельная оценка степени компенсации Ga и In кристаллов  $CdF_2 : In$  и  $CdF_2 : Ga$ , изученных в работе [25]. Горизонтальные линии соответствуют экспериментальным значениям  $\delta S/k_B = 7.0$  и  $2.4$  в тех же кристаллах. Для кривых (3–8) предельное значение  $1 - K$  достигается при их пересечении с кривой (9).

Из фактических данных по концентрации электронов и полной концентрации примеси были определены предельные значения степени компенсации кристаллов  $CdF_2 : In$  и  $CdF_2 : Ga$ , изученных в работе [25], см. Введение. На рис. 3 эти значения отмечены вертикальными стрелками. Горизонтальные линии  $\delta S/k_B = 2.4$  и  $\delta S/k_B = 7.0$  обозначают приведенные выше экспериментальные параметры, описывающие ход температурной зависимости для обсуждаемых кристаллов  $CdF_2 : In$  и  $CdF_2 : Ga$ . Пересечение горизонтальных линий  $\delta S/k_B = 7.0$  и  $\delta S/k_B = 2.4$  с семейством кривых  $\delta S/k_B = \delta S/k_B(1 - K)$  указывает на допустимую область значений параметров  $(1 - K)$  и  $N_D/n_\Sigma$ , которыми можно объяснить наблюдаемые температурные зависимости при отсутствии уширения мелких донорных уровней, см. выше.

Из рис. 3 видно, что экспериментальные данные для  $CdF_2 : In$  могут быть объяснены в широкой области изменения указанных параметров при любых значениях степени компенсации этого полупроводника, удовлетворяющих неравенству  $0.96 > K > 0.6$ , и при любом значении параметра  $N_D/n_\Sigma$ . Так же, как это следует из „точного“ решения, концентрация активных центров оказывается в несколько раз меньше суммарной концентрации примеси In. Однако „точное“ решение дает меньший диапазон возможного изменения степени компенсации  $0.97 > K > 0.9$  и предельной концентрации глубоких центров  $N_D = (0.25 - 1)N_\Sigma$ , см. Заключение. В  $CdF_2 : Ga$  степень компенсации, определенная по кривым рис. 3, удовлетворяет неравенству  $K > 0.995$ .

Из рис. 3 также следует, что предельная концентрация глубоких  $DX$ -центров в кристаллах  $CdF_2 : Ga$  не превышает концентрации электронов, внедренных в кристалл при аддитивном окрашивании. Эти оценки согласуются с точным решением. Имеющиеся же различия в оценках параметров, сделанных на основании кривых рис. 3, от полученных выше с помощью „точного“ решения объясняется тем, что энтропия  $S$  и энергия Гиббса  $G$  рассматриваемой электронной подсистемы не являются строго линейными функциями от разности заселенностей глубоких и мелких уровней. Поэтому уравнение (22) нужно рассматривать как приближенное. По этой причине приведенные выше значения энтальпии  $\delta H$  несколько превышают расчетные значения разности энтальпии  $\delta H = 0.5(E_D^{ioniz} - 2E_{Sh}^{ioniz})$  для электронов на глубоких и мелких центрах.

## 6. Заключение

Чрезвычайно резкая температурная зависимость концентраций мелких и глубоких центров для галлия по сравнению с другой бистабильной примесью — индием — может быть объяснена только в узких рамках расчетных параметров: очень высокой степени компенсации  $K \geq 0.996$  и весьма ограниченной концентрации ионов  $Ga^{3+}$ , которые образуют бистабильные  $DX$ -центры. При изменении этих параметров — уменьшении степени компенсации и увеличении концентрации бистабильных  $DX$ -центров — расчетные температурные зависимости концентраций мелких и глубоких центров становятся более пологими, отклоняясь от экспериментальных.

Кристаллы  $CdF_2 : Ga$ , изученные в работах [24] и [25], характеризуются одинаковыми значениями параметров

$$E_D^{ioniz}(Ga) = 0.575 \pm 0.010 \text{ eV}, \quad K \approx 0.996 - 0.997,$$

$$n_\Sigma \leq N_D \leq 2n_\Sigma, \quad N_D/N_\Sigma = 0.004 - 0.008,$$

$$E_{Sh}^{Ac}(Ga) = 0.140 \pm 0.010 \text{ eV},$$

$$E_C^{Ac}(Ga) = 0.290 \pm 0.010 \text{ eV}. \quad (24)$$

Не столь резкая температурная зависимость концентраций электронов на мелких и глубоких уровнях для кристалла  $CdF_2 : In$  указывает на меньшую, чем для кристалла  $CdF_2 : Ga$ , но достаточно высокую степень компенсации и не требует обязательного предположения об ограниченном числе бистабильных  $DX$ -центров. Можно указать на довольно широкую область расчетных параметров, способных описать экспериментальную температурную зависимость в этом случае. Параметры, характеризующие кристалл  $CdF_2 : In$ , изученный в работе [25], имеют значения

$$E_D^{ioniz}(In) = 0.365 \pm 0.010 \text{ eV}, \quad K \approx 0.90 - 0.97,$$

$$N_D/N_\Sigma = 0.25 - 1, \quad E_{Sh}^{Ac}(In) = 0.080 \pm 0.010 \text{ eV},$$

$$E_C^{Ac}(In) = 0.205 \pm 0.010 \text{ eV}. \quad (25)$$



Кристаллы  $\text{CdF}_2 : \text{In}$ , описанные в работе [24], отличаются лишь энергией ионизации глубоких  $DX$ -центров  $\text{In}^{1+} : E_D^{\text{ioniz}} = 0.394 \pm 0.003 \text{ eV}$ . Это различие, возможно, объясняется меньшей концентрацией примеси  $\text{In}$  в этих кристаллах.

Сравним полученные выше значения энергии  $E_D^{\text{ioniz}}$  глубоких центров  $\text{Ga}^{1+}$  и  $\text{In}^{1+}$  с результатами работы [17], в которой рассчитаны значения энергии связи этих центров,  $E_D^{\text{bind}} = 0.70$  и  $0.25 \text{ eV}$  соответственно. По определению  $E_D^{\text{bind}}$  равна энергии, необходимой для перевода обоих электронов с глубокого уровня на мелкие, т. е.

$$E_D^{\text{bind}} = 2 \cdot (E_{\text{Sh}} - E_D). \quad (26)$$

Из сравнения  $E_D^{\text{bind}}$  с величиной  $E_D^{\text{ioniz}}$ , определенной уравнением (9), следует

$$E_D^{\text{ioniz}} = E_D^{\text{bind}} + 2E_{\text{Sh}}^{\text{ioniz}}. \quad (27)$$

Таким образом, теория [17] приводит к значениям  $E_D^{\text{ioniz}} = 0.90$  и  $0.45 \text{ eV}$  для  $DX$ -центров  $\text{Ga}^{1+}$  и  $\text{In}^{1+}$  соответственно, т. е. к большим значениям, чем это следует из статистического расчета, согласующегося с экспериментальными данными.

Температурные зависимости перераспределения электронов между глубокими и мелкими донорными центрами в кристалле  $\text{CdF}_2 : \text{In}$ , изученном в работе [25], свидетельствуют о том, что концентрация активных центров  $\text{In}$  в этом кристалле в несколько раз меньше полной концентрации примеси. Весьма вероятно, что при столь значительном содержании примеси в этом кристалле большая часть ионов  $\text{In}$  связана в плотноупакованных примесно-фторных кластерах [34] и не участвует в электронных процессах. Не исключено также, что из-за уширения уровней мелких доноров  $\text{In}$  в этих кристаллах снижается эффективное число состояний мелких доноров и оценка величины  $N_{\Sigma}$  оказывается заниженной.

Настоящая работа свидетельствует о формировании в полупроводниковом  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$  необычайно узкой примесной зоны. Анализ температурной зависимости концентрации центров  $\text{Ga}$  в двух состояниях бистабильного центра приводит к оценке ширины примесной зоны  $\sim 0.02 \text{ eV}$  при концентрации примеси  $(1-2)10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . В то же время эта концентрация близка к критической концентрации  $N_{\text{CR}}$ , при которой условие Мотта  $N_{\text{CR}}^{1/3} a_0 = 0.25$  выполняется даже для минимально возможной величины боровского радиуса  $a_0 = 3.85 \text{ \AA}$ . Как показано в работе [35], при таких концентрациях даже в сильно компенсированном полупроводнике примесная зона размывается на величину порядка энергии связи  $E_{\text{Sh}}^{\text{ioniz}}$  и сливается с зоной проводимости, формируя у ее дна „хвост“ разрешенных состояний.

Образование узких примесных зон в рассматриваемых кристаллах невозможно объяснить даже для случая коррелированного распределения примеси в кристалле. Чтобы обеспечить уменьшение интеграла перекрытия волновых функций электронов на соседних донорных центрах, необходимо учесть влияние полярного эффекта. Весьма вероятно, что в кристаллах  $\text{CdF}_2 : \text{Ga}$

существует определенный порядок в пространственном расположении ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и компенсирующих их ионов  $\text{F}^-$ , необходимый для подавления флуктуаций электростатического потенциала в местах расположения примеси. Это могут быть линейные цепи, двумерные структуры или трехмерные построения из ионов  $\text{Ga}^{3+}$ , удаленных друг от друга на расстояние в несколько постоянных кристаллической решетки. Эти ионы образуют только мелкие донорные уровни. Ионы  $\text{Ga}^{3+}$ , которые образуют бистабильные  $DX$ -центры, по-видимому, расположены изолированно от этих протяженных групп в „невозмущенных“ областях кристаллической решетки  $\text{CdF}_2$ . Компенсирующие их ионы фтора (и только они), по-видимому, могут быть полностью удалены из кристалла и заменены на подвижные электроны при аддитивном окрашивании. Концентрация изолированных ионов  $\text{Ga}^{3+}$  невелика, не более  $\sim 0.5\%$  от общей концентрации активных примесных центров. Возможно, именно таковы условия термодинамического равновесия между „упорядоченными“ группами и изолированными центрами  $\text{Ga}$ .

Авторы признательны А.А. Волкову, А.И. Ритусу и В.В. Каспарову за обсуждение работы.

## Список литературы

- [1] P.F. Weller. Inorg. Chem. **4**, 1545 (1965); **5**, 739 (1966).
- [2] Crystals with the Fluorite Structure / Ed. W. Hayes. Clarendon Press, Oxford (1974).
- [3] F. Moser, D. Matz, S. Lyu. Phys. Rev. **182**, 808 (1969).
- [4] T.H. Lee, F. Moser. Phys. Rev. B **3**, 347 (1971).
- [5] J.M. Langer, T. Langer, G.L. Pearson, B. Krukowska-Fulde, U. Pickara. Phys. Stat. Sol. (b) **66**, 537 (1974).
- [6] B.J. Feldman, P.S. Pershan. Solid State Commun. **11**, 1131 (1972).
- [7] P. Eisenberger, P.S. Pershan, D.R. Bosomworth. Phys. Rev. **188**, 1197 (1969).
- [8] M.G. Adlerstein, P.S. Pershan, B.J. Feldman. Phys. Rev. B **4**, 3402 (1971).
- [9] R.P. Khosla, D. Matz. Solid State Commun. **6**, 859 (1972).
- [10] R.P. Khosla. Phys. Rev. **183**, 695 (1969).
- [11] N.F. Mott, E.A. Davis. Electron Processes in Non-Crystalline Solids. Clarendon Press, Oxford (1979).
- [12] И.И. Сайдашев, Е.Ю. Перлин, А.И. Рыскин, А.С. Щеулин. ФТП **39**, 535 (2005).
- [13] A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, K. Swiatek, J.M. Langer. Phys. Lett. A **222**, 107 (1996).
- [14] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, V.V. Romanov. Appl. Phys. Lett. **70**, 1272 (1997); ФТП **39**, 1205 (1997).
- [15] А.И. Рыскин, П.П. Федоров. ФТП **39**, 1050 (1997).
- [16] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, R.A. Linke, A.E. Angervaks. Physica B **308-310**, 1035 (2001).
- [17] C.H. Park, D.J. Chadi. Phys. Rev. Lett. **82**, 113 (1999).
- [18] F. Trautweller, F. Moser, R.P. Khoshla. J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1869 (1968).
- [19] I. Kunze, W. Ulrici. Phys. Stat. Sol. (b) **55**, 567 (1973).
- [20] J.E. Dmochowski, W. Jantsch, D. Dobosz, J.M. Langer. Acta Phys. Polon. A **73**, 247 (1988).



- [21] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, B. Koziarska, J.M. Langer, A. Suchocki, I.I. Buchinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 31 (1995).
- [22] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, E.V. Miloglyadov, R.A. Linke, I. Redmond, I.I. Buchinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. *J. Appl. Phys.* **83**, 2215 (1998).
- [23] R.A. Linke, A.S. Shcheulin, I.I. Buchinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. *Appl. Phys. B (Laser and Optics)* **72**, 677 (2001).
- [24] J.E. Dmochowski, W. Jantsch, J.M. Langer. *Acta Phys. Polonica A* **73**, 179 (1988).
- [25] В.В. Каспаров, А.А. Волков, А.И. Ритус. *Изв. РАН. Сер. физ.* **66**, 12, 1817 (2002); **67**, 1763 (2003).
- [26] W. Shockley. *Electrons and holes in semiconductors*. Toronto–New York–London (1950). [В. Шокли. *Электронная теория полупроводников*. ИЛ, М. (1953)].
- [27] П.П. Федоров, И.И. Бучинская, С.П. Иванов, Б.П. Соболев, А.С. Щеулин, А.И. Рыскин. *Оптика и спектроскопия* **92**, 1, 133 (2002).
- [28] Л.В. Келдыш, Г.П. Прошко. *ФТТ* **5**, 3378 (1963).
- [29] В.С. Багаев, Ю.Н. Берозашвили, Б.М. Вул, Э.И. Заварицкая, Л.В. Келдыш, А.П. Шотов. *ФТТ* **6**, 1399 (1964).
- [30] В.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979).
- [31] P. Eisenberger, P.S. Pershan. *Phys. Rev.* **167**, 292 (1968).
- [32] P. Ruterana, G. Nouet, W. Van der Stricht, I. Moerman. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1742 (1998).
- [33] Л. Полинг. *Общая химия*. Наука, М. (1974).
- [34] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. *ФТТ* **44**, 1356 (2002); S.A. Kazanskii, D.S. Romyantsev, A.I. Ryskin. *Phys. Rev. B* **65**, 165 214 (2002).
- [35] J. Serre, A. Shazali. *Phys. Rev. B* **28**, 4704 (1983).