

08,03

Примесно-дефектное излучение нелегированных монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ вблизи края собственного поглощения

© В.С. Кривобок^{1,2}, И.А. Денисов³, Е.Н. Можевитина³, С.Н. Николаев¹, Е.Е. Онищенко¹,
А.А. Пручкина¹, А.А. Силина³, Н.А. Смирнова³, М.А. Чернопицкий¹, Н.И. Шматов³

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

³ Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности „Гиредмет“,
Москва, Россия

E-mail: krivobok@lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 14 октября 2015 г.)

На основе измерений низкотемпературной фотолюминесценции проведено исследование мелких примесно-дефектных состояний в нелегированных монокристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x \sim 3-6\%$). Влияние цинка, в основном, сводится к жесткому сдвигу всех особенностей, связанных с экситонным излучением, что позволило с высокой (~ 0.3 meV) точностью измерить ширину запрещенной зоны и концентрацию цинка в твердых растворах. Во всех исследованных кристаллах регистрируются водородоподобные доноры с энергией основного состояния ~ 14 meV и четыре типа акцепторов со средней энергией активации 59.3 ± 0.6 meV, 69.6 ± 1.5 meV, 155.8 ± 2.0 meV и 52.3 ± 0.6 meV. Сопоставление с результатами анализа примесного фона и литературными данными по примесно-дефектному излучению в нелегированном CdTe позволяет приписать первые три акцептора примесям замещения Na_{Cd} , P_{Te} и Cu_{Cd} соответственно. Наиболее мелкий акцептор (52.3 ± 0.6 meV) представляет собой комплексный дефект, у которого существует нестандартный возбужденный уровень, отстоящий от основного всего на 7 meV. Этот уровень возникает, по-видимому, за счет снятия вырождения, характерного для T_D акцепторов, низкосимметричным потенциалом комплексного дефекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-22-00273).

1. Введение

В современной литературе активно обсуждается природа ряда примесно-дефектных центров, влияющих на оптические и электрофизические свойства теллурида кадмия CdTe и твердых растворов на его основе CdZnTe [1–7], которые широко используются в производстве подложек для CdHgTe. С практической точки зрения, к наиболее значимых из них следует, по-видимому, отнести различные комплексные акцепторы, самопроизвольно образующиеся при преднамеренном легировании CdZnTe донорными примесями, а также некоторые акцепторные центры, возникающие при выращивании нелегированных кристаллов и пленок известными методами [1,2,8,9]. Понимание природы и механизмов образования дефектов такого типа часто оказывается важным для технологических процессов [3].

В последнее время попытки систематизированного подхода к проблеме самокомпенсации предпринимаются на основе расчетов из первых принципов, сочетающих метод самосогласованного псевдопотенциала с приближением функционала плотности, см., например, [2,8]. Для ZnTe подобные расчеты и экспериментальные данные предсказывают нестабильность всех известных водородоподобных доноров по отношению к переходу в

DX -центры [10,11]. Для CdTe нестабильной оказывается лишь часть известных доноров замещения, в то время как получение материала n -типа затрудняется спонтанным образованием компенсирующих собственных точечных дефектов при увеличении энергии Ферми [11–13]. Кроме того, дополнительные ограничения возникают за счет низкой растворимости некоторых примесей, что приводит к ассоциации дефектов, образованию „побочных“ фаз и/или сегрегации примесей на структурных дефектах [14,15].

Тем не менее сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными пока не позволяет точно восстановить конкретные сценарии самокомпенсации. Одна из причин этого может быть связана с „самосогласованным“ поведением дефектов в решетках CdTe и ZnTe [16,17]. В качестве простейшей иллюстрации такого поведения можно привести взаимосвязь между энергией образования дефекта и уровнем Ферми: энергия образования, зависящая от положения уровня Ферми, определяет концентрацию дефектов, которая, в свою очередь, влияет на положение уровня Ферми [16]. В реальных кристаллах „коллективное“ поведение дефектов может оказаться еще более сложным, например, из-за зависимости от энергии Ферми коэффициентов диффузии [5]. Как следствие, при учете нескольких типов

дефектов равновесные характеристики системы оказываются чувствительными к неожиданным и плохо контролируемым технологическим факторам, таким, например, как малые концентрации фоновых примесей [16]. По сравнению с $CdTe$ и $ZnTe$ в твердых растворах $CdZnTe$ данная проблема дополнительно усиливается за счет того, что точность измерения/вычисления энергетического положения уровня, связанного с дефектом, как правило, определяется точностью определения ширины запрещенной зоны и сильно зависит от флуктуаций состава [2]. Также в твердых растворах ожидаются нестандартные эффекты, связанные с влиянием низкой симметрии окружения на структуру и электронный спектр изначально тетраэдрических центров [2]. В силу перечисленных сложностей, интерпретация уровней, возникающих в запрещенной зоне кристаллов $Cd(Zn)Te$, часто оказывается противоречивой. Для устранения имеющихся противоречий и систематизации экспериментальных данных чрезвычайно важно исследовать материалы, в которых процессы образования и взаимодействия дефектов были бы ограничены. Поэтому детальное изучение структуры и электронного спектра нелегированных кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ представляет интерес.

Основная цель настоящей работы состояла в определении энергии активации, систематизации и отождествлении мелких примесно-дефектных уровней в нелегированных монокристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x < 0.1$). Для достижения этой цели совместно анализировалась низко-температурная фотолюминесценция (НФЛ) в широком спектральном диапазоне и тонкая структура спектров излучения вблизи экситонных резонансов. Подобный подход позволил минимизировать погрешность определения энергии активации E_A , связанную с изменениями ширины запрещенной зоны в твердых растворах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x < 0.1$), и сравнить полученные значения E_A для репрезентативных серий образцов. Полученные таким образом результаты демонстрируют выраженную корреляцию для рассчитанных значений E_A и обеспечивают возможность интерпретации некоторых типов дефектов в $Cd_{1-x}Zn_xTe$ на основе сопоставления данных НФЛ с результатами химического анализа примесного фона.

2. Эксперимент

Исследования проводились на ориентированных в направлении (211) пластинах $CdZnTe$ размером $\sim 10 \times 10$ mm, вырезанных из объемного кристалла, выращенного вертикальной направленной кристаллизацией методом Бриджмена, подробно описанным в работе [18]. Для удаления нарушенного слоя пластины подвергались двухсторонним шлифовке и химико-механической полировке (ХМП). Контроль состояния приповерхностных слоев образцов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ после обработки ХМП проводили на инфракрасном микроскопе Olympus BX 51 в режиме работы в проходящем свете с рабочим диапазоном длин волн от 0.75 до 1.2 μm . Предварительно состав

твердого раствора $CdZnTe$ определялся по спектрам пропускания в области собственных переходов, полученным при комнатной температуре. Методика основана на определении характеристической длины волны λ_{20} и вычислении значения x с помощью градуировочной кривой $x = f(\lambda_{20})$ [19].

Содержание примесей (без учета газообразующих примесей) анализировали вблизи поверхности исследуемых образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Nexion 300D, Perkin Elmer Inc.). Согласно результатам анализа, основными примесями акцепторного и донорного типов были соответственно Na с концентрацией $\sim (1-4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и Al с концентрацией $4 \cdot 10^{16} - 2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Также присутствовала медь в диапазоне концентраций $(2-5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Измерения спектров НФЛ проводились в парах гелия при температуре 5–30 K в геометрии „на отражение“. В качестве источников возбуждения применялся полупроводниковый лазер ($\lambda = 650 \text{ nm}$), излучение которого фокусировалось в пятно размером 3 mm. В подавляющем большинстве экспериментов размер анализируемой области образца составлял $0.02 \times 1 \text{ mm}$. Записывались спектры НФЛ с поверхностями монокристаллических пластин после шлифовки и травления. Для анализа рекомбинационного излучения применялся решеточный спектрограф с дисперсией 32 $\text{\AA}/\text{mm}$, оснащенный многоканальным ПЗС приемником Spec-10 на основе высокочувствительной кремниевой матрицы. В подавляющем большинстве случаев спектральная ширина щели составляла 20 μm . В сочетании с размером пикселя 20 μm это соответствует спектральному разрешению $\sim 0.064 \text{ nm}$ (0.13 meV вблизи 780 nm).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены обзорные спектры НФЛ отобранных образцов, записанные при температуре 5 K. Спектры получены при относительно небольших плотностях возбуждения ($\sim 0.2 \text{ W}/\text{cm}^2$), чтобы исключить возможное уширение линий излучения за счет локального перегрева и многочастичных эффектов. Как видно из рис. 1, для всех спектров наблюдается качественно схожая структура с четырьмя характерными областями. Данные области определяются экситонным излучением, процессами рекомбинации с участием мелких дефектов и излучением глубоких центров. Для большинства линий люминесценции регистрируются фоновые повторения, возникающие за счет процессов рекомбинации, при которых помимо фотона испускается один или несколько фононов. Ввиду полярного характера связей и прямого края собственного поглощения наиболее интенсивны фоновые повторения с участием продольных оптических (LO) фононов. Измеренная энергия LO-фононов близка к 21 meV, что согласуется с доступными литературными данными [20]. В полярных полупроводниках взаимодействие оптически активного электронного

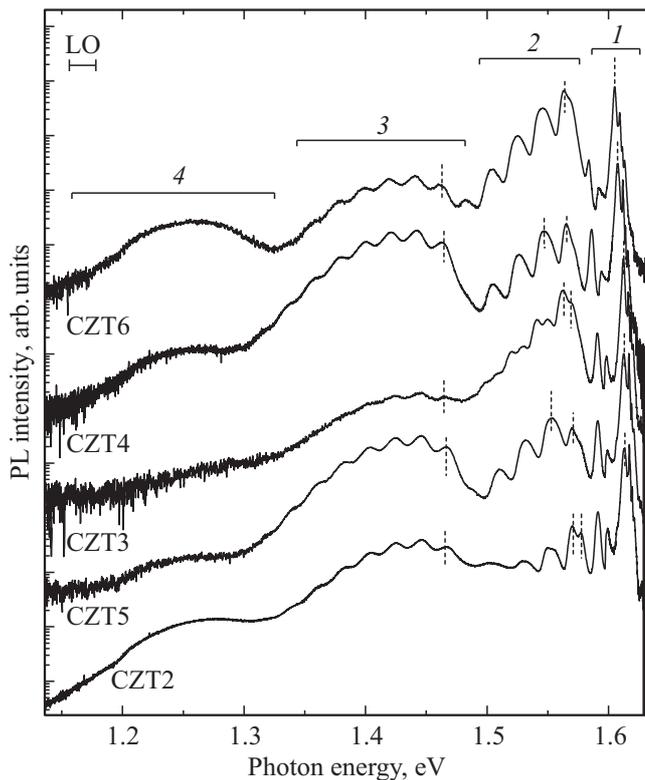


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов CZT2–CZT6 записанные при температуре 5 К. Серыми отрезками отмечены области, соответствующие экситонному излучению (1), излучению ДАП с участием мелких (2) и глубоких (3) акцепторов, а также излучению неидентифицированных глубоких центров (4). Вертикальным пунктиром обозначены бесфононные переходы. Длина отрезка, обозначенного „LO“, соответствует энергии продольного оптического фонона вблизи центра зоны Бриллюэна. Плотность мощности возбуждения 0.2 W/cm^2 . Для разнесения спектров по оси ординат использованы множители, кратные 50.

состояния с колебаниями решетки удобно описывать так называемым фактором Хуанга–Риса s , который определяется как отношение интенсивностей первого фононного (LO) повторения и бесфононной линии [21]. Если взаимодействие происходит через фрелиховский механизм и выполняется адиабатическое приближение, то интенсивность N -го LO-фононного повторения I_N может быть выражена через интенсивность бесфононной линии I_{NP}

$$I_N = I_{NP} \frac{s^N}{N!}. \quad (1)$$

Соотношение (1), как правило, выполняется для большинства мелких примесно-дефектных центров в CdTe и ZnTe.

Из анализа интенсивностей бесфононных линий и их фононных (LO)-повторений на рис. 1 следует, что структура излучения в области 3 каждого из кристаллов хорошо описывается соотношением (1) при $s = 1.4–1.7$. Это указывает на сходство механизмов излучательной

рекомбинации в данной области для разных кристаллов. В диапазоне температур 5–30 К набор пиков в области 2 может быть описан соотношением (1) только для кристаллов CZT2 и CZT6 со значениями s соответственно ~ 0.4 и ~ 0.45 . Таким образом, на основе сделанных оценок можно предположить, что излучение в области 2 определяется вкладами различных примесно-дефектных состояний.

Для наиболее длинноволновой полосы, соответствующей области (4) на рис. 1, не разрешается структура, связанная с существованием бесфононного перехода и его фононных повторений. Это предположительно вызвано значительным неоднородным уширением бесфононной линии, которое превышает энергию LO-фонона. Появление сильного неоднородного уширения можно объяснить на основе представлений об излучении собственных точечных дефектов, что согласуется со сделанной ранее интерпретацией полосы в районе 1.25 eV [22,23]. Результаты расчетов [8] указывают на то, что энергия образования для собственных точечных дефектов, как правило, зависит от локальных напряжений решетки. Таким образом, следует ожидать скопления собственных точечных дефектов преимущественно в наиболее нарушенных и неоднородных областях кристалла. Это неизбежно приведет к значительному неоднородному уширению для соответствующих электронных уровней. Кроме того, дополнительный механизм неоднородного уширения может быть связан с влиянием атомов цинка в ближайшем окружении дефекта на его симметрию и энергию основного состояния [2].

Несмотря на качественное сходство структуры спектров на рис. 1, спектральное положение и интенсивности отдельных линий заметно отличаются. Относительное смещение линий в спектрах для разных образцов связано как с изменением ширины запрещенной зоны (из-за разной концентрации цинка), так и с различным дефектным составом. Последнее следует, в частности, из сделанных выше оценок соотношений между бесфононными линиями излучения и их фононными LO-повторениями. Чтобы разделить эффекты, связанные с изменением содержания цинка и с изменением примесно-дефектного состава, необходимы точные измерения ширины запрещенной зоны.

Рис. 2 иллюстрирует температурную зависимость спектров НФЛ на примере образца CZT4. При повышении температуры наблюдается тушение люминесценции вблизи экситонного резонанса, вызванное тепловым распадом экситонно-примесных комплексов (ЭПК). Перестройка спектра, наблюдаемая в области 1.35–1.56 eV, характерна для полос излучения, сформированных донорно-акцепторными парами (ДАП) [9,24]. Данные полосы возникают в результате рекомбинации электрона, связанного на доноре, с дыркой, связанной на акцепторе. Так как после рекомбинации остаются две заряженные и расположенные достаточно близко (на расстоянии $\sim 10–40 \text{ nm}$) примеси, линии излучения ДАП уширены за счет кулоновской поправки к

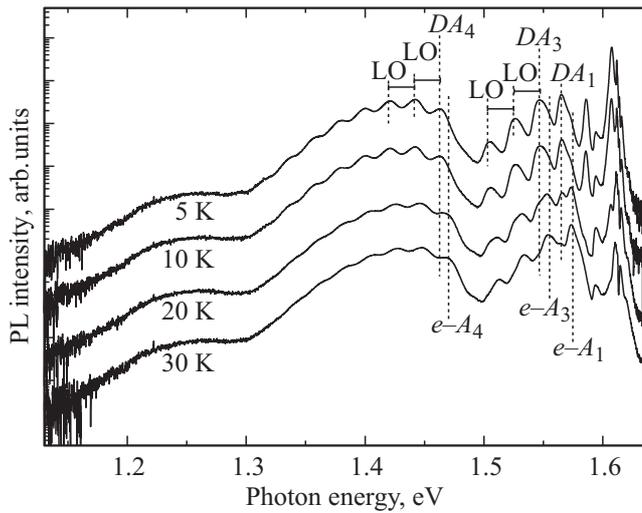


Рис. 2. Температурная зависимость спектров ФЛ в широком диапазоне на примере образца CZT4. Температуры приведены на рисунке слева. Для разнесения по оси ординат спектры умножены соответственно на 1, 10, 100 и 1000 (снизу вверх). Длина отрезков, обозначенных „LO“, соответствует энергии продольных оптических фононов вблизи центра зоны Бриллюэна.

энергии [25]. Характерное температурное тушение, типичное для ДАП, вызвано тепловой ионизацией мелких доноров, входящих в их состав [9,24,25]. Так как тепловая ионизация доноров способствует увеличению концентрации свободных электронов, температурное тушение ДАП сопровождается увеличением интенсивности линии переходов $e-A$. Данный тип переходов соответствует процессам излучательной рекомбинации, при которых свободный электрон рекомбинирует с дыркой, связанной на акцепторе. Индексы, используемые при обозначении $e-A$ и DA линий соответствуют различным типам акцепторов, см. ниже. Для глубоких акцепторов линии ДАП и переходов $e-A$ сильно уширены, поэтому с увеличением температуры смена механизмов излучательной рекомбинации наблюдается как небольшой (~ 10 meV) коротковолновый сдвиг бесфононной линии и ее фононных повторений, см. рис. 2. Ввиду меньшего неоднородного уширения, для мелких акцепторов линии ДАП и переходов $e-A$ хорошо разрешаются, см. низкоэнергетическую область на рис. 3, 4. Отметим, что эффекты „делокализации“ экситонов и электронов, ответственные за перестройку спектров с температурой на рис. 2, сравнительно слабо влияют на интегральную интенсивность фотолуминесценции. Это указывает на второстепенную роль центров безызлучательной рекомбинации и глубоких ловушек, т.е. является индикатором высокого структурного совершенства отобранных образцов. О структурном совершенстве свидетельствуют также высокий квантовый выход НФЛ, отсутствие линий излучения протяженных дефектов (в частности, дислока-

ционного излучения [26–27]) и сравнительно небольшие полуширины линий излучения ЭПК.

3.1. Спектры излучения вблизи дна экситонной зоны. Рис. 3–5 иллюстрируют детали спектров излучения вблизи края собственного поглощения при температурах 5–30 К на примере кристаллов CZT3 и CZT4. Как видно из этих рисунков, вблизи дна экситонной зоны наблюдается качественно схожая структура спектров излучения, которая аналогична экситонному излучению нелегированного CdTe. Данная структура краевых спектров сохраняется и для остальных образцов. Рассмотрим экситонную часть спектров более подробно.

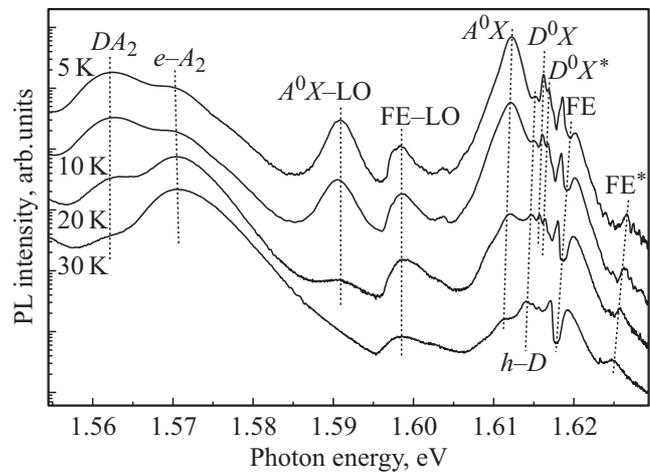


Рис. 3. Температурная зависимость спектра ФЛ вблизи края собственного поглощения для кристалла CZT3. Температуры указаны на рисунке слева. FE* обозначает возбужденное состояние свободного экситона. Обозначения остальных линий расшифрованы в тексте.

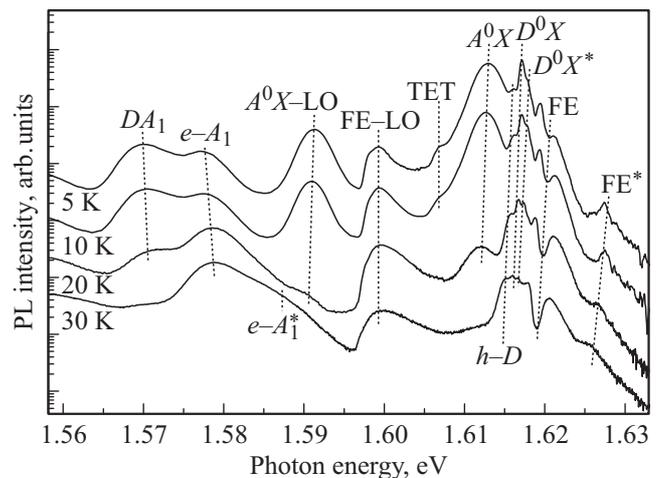


Рис. 4. Температурная зависимость спектра ФЛ вблизи края собственного поглощения для кристалла CZT4. Температуры указаны на рисунке слева. FE* обозначает возбужденное состояние свободного экситона. Обозначения остальных линий расшифрованы в тексте.

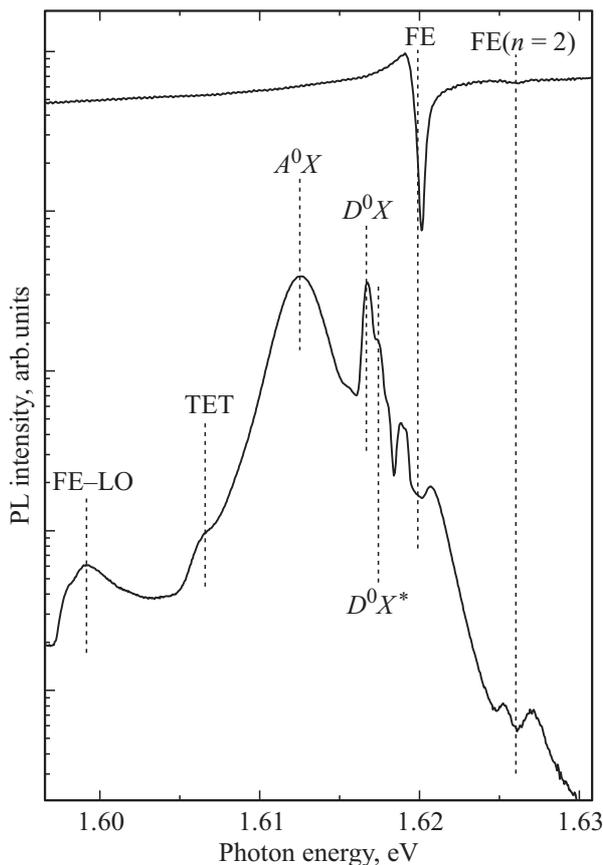


Рис. 5. Тонкая структура спектра излучения вблизи дна экситонной зоны (нижняя кривая) и спектр отражения (верхняя кривая) на примере кристалла CZT6. $FE(n=2)$ обозначает первое возбужденное состояние свободного экситона. Температура 5 К.

В коротковолновой части каждого из спектров на рис. 3, 4 наблюдается провал, который совпадает с резонансной особенностью в спектрах отражения, см. рис. 5. Этот провал и два соседних пика вблизи него определяются, таким образом, свободными экситонами (FE). Возникновение провала связано с эффектами перепоглощения. Полосы, наблюдаемые с низкочастотной и высокочастотной сторон от провала, следует соответственно приписать излучению нижней и верхней поляритонных ветвей [28].

В области частот ниже дна экситонной зоны регистрируется серия линий ЭПК. Сопоставление полученных спектров со спектрами люминесценции чистого CdTe [29] позволяет утверждать, что узкие линии, сдвинутые 3–3.5 meV относительно провала, определяются ЭПК на нейтральных донорах (D^0X). Дополнительная структура, наблюдаемая на коротковолновом крыле D^0X^* , определяется возбужденными состояниями ЭПК данного типа (D^0X^*). Наиболее интенсивная линия излучения ЭПК (A^0X), наблюдаемая на рис. 3–5, сдвинута на 7.0–7.5 meV относительно дна экситонной зоны. В CdTe данный сдвиг соответствует ЭПК на нейтраль-

ных акцепторах. Значительная (~ 2 –2.5 meV) полуширина линии A^0X не позволяет разделить вклады от различных акцепторных центров. Сильное увеличение полуширины линии A^0X по сравнению с D^0X определяется, по-видимому, следующими факторами: (I) флуктуации состава сильнее сказываются на дырочных состояниях, чем на электронных; (II) ЭПК, соответствующий A^0X , содержит две дырки и один электрон, в то время как ЭПК, соответствующий D^0X , содержит одну дырку и два электрона; (III) из-за большей энергии связи экситон, связанный на нейтральном акцепторе, имеет меньший характерный размер, и поэтому в большей степени подвержен влиянию локальных флуктуаций состава. Как видно из рис. 3, 4, с увеличением температуры, помимо тушения ЭПК, регистрируется низкочастотный сдвиг экситонных резонансов, который вызван уменьшением ширины запрещенной зоны. При увеличении температуры от 5 до 30 К величина сдвига составляет 1.3–1.5 meV, независимо от концентрации цинка.

Полученные результаты позволяют утверждать, что основное влияние Zn сводится к жесткому сдвигу собственного экситонного излучения и линий ЭПК в коротковолновую область, по отношению к чистому CdTe. Данное наблюдение обеспечивает простой и достаточно точный метод определения ширины запрещенной зоны в области температур 5–40 К. В свою очередь, известная ширина запрещенной зоны может быть использована для расчета концентрации цинка на основе интерполяционных формул [30]. Точность определения концентрации цинка таким методом составляет приблизительно 0.1%. Сравнительно малая спектральная ширина провалов вблизи края собственного поглощения и линии D^0X позволяет ограничить сверху величину флуктуаций ширины запрещенной зоны значением 0.2–0.3 meV. Это указывает на равномерное (флуктуации не более 0.1%) распределение цинка в области порядка размера пятна возбуждения (3 mm).

Представленная на рис. 3–5 структура излучения ЭПК указывает на то, что донорные примеси должны быть водородоподобными. Это означает, что энергия активации донорных центров лежит в диапазоне 13–15 meV [29]. Измеренные значения ширины запрещенной зоны (E_G) позволяют подтвердить данный вывод и уточнить энергию активации доминирующих доноров по спектральному положению линии перехода $h-D$ (процесс излучательной рекомбинации, при котором свободная дырка рекомбинирует с электроном, связанным на нейтральном доноре). Как видно из рис. 3, 4 и табл. 1, энергии квантов, соответствующих переходу $h-D$, отстоят на ~ 14.0 meV от рассчитанной ширины запрещенной зоны. Такой же, с точностью до погрешности определения E_G (0.2–0.3 eV), должна быть и энергия активации доминирующих донорных центров. Кроме того, для некоторых кристаллов вывод о водородоподобном спектре доноров подтверждается наличием двухэлектронного (TET) перехода, при котором после рекомбинации ЭПК электрон, связанный на доноре,

Таблица 1. Спектральное положение линий A^0X , D^0X , перехода $h-D$, дна экситонной зоны FE; энергия связи экситона на нейтральном доноре $FE-D^0X$, нейтральном акцепторе $FE-A^0X$ и оценка энергии связи донорных центров $E_G-[h-D]$

Образец	A^0X , eV	D^0X , eV	$h-D$, eV	FE, eV	$FE-D^0X$, meV	$FE-A^0X$, meV	$E_G-[h-D]$, meV
CZT2	1.6129	1.6171	1.6161	1.6205	3.4	7.6	13.9
CZT3	1.6122	1.6162	1.6152	1.6193	3.1	7.1	14.0
CZT4	1.6074	1.6117	1.6107	1.6150	3.3	7.6	14.0
CZT5	1.6125	1.6167	1.6156	1.6200	3.3	7.5	14.1
CZT6	1.6050	1.6092	1.6082	1.6124	3.2	7.4	14.0

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны при 5 К, концентрация цинка, рассчитанная на основе измеренной ширины запрещенной зоны и с помощью измерений пропускания при комнатной температуре (слева направо)

Образец	E_G (5 К), eV	x , % (5 К)	x , % (300 К)
CZT2	1.6300	4.4	5.0
CZT3	1.6292	4.3	5.0
CZT4	1.6247	3.5	3.7
CZT5	1.6297	4.4	4.6
CZT6	1.6222	3.0	3.5

переходит в возбужденное ($2S$) состояние. ТЕТ переход отстоит от линии D^0X на ~ 10.2 meV, что соответствует разнице между энергиями основного и первого возбужденных состояний донорного центра. Из известных доноров в CdTe данный сдвиг характерен для Ga_{Zn} и F_{Te} . Спектральное положение линий (A^0X , D^0X , D^0X^* , FE, $h-D$) систематизировано в табл. 1. В табл. 2 приведен результат расчета концентрации цинка на основе интерполяционных формул [30] и оптических измерений при комнатной температуре [19]. Небольшое расхождение концентраций в табл. 2, связано, по-видимому, с тем, что на коэффициент поглощения вблизи хвостов Урбаха, используемый для оценки концентрации при $300^\circ C$, может влиять примесное поглощение.

3.2. Акцепторные центры. Представленные на рис. 3, 4 спектры НФЛ позволяют рассчитать энергию связи дырки на мелких акцепторах двумя методами: по низкочастотной границе излучения DAP и по спектральному положению линии $e-A$, наблюдаемому при повышенных температурах. В основе первого метода определения энергии активации лежит тот факт, что низкочастотная граница бесфононной линии излучения DAP отстоит от ширины щели на сумму энергий активации донора и акцептора [9,24]. Так как энергия активации водородоподобного донора (~ 14 meV) и ширина щели при 5 К (см. табл. 2) известны, таким методом несложно получить энергии активации мелких акцепторов. Результаты данной процедуры для различных кристаллов систематизированы в табл. 3. Таким образом, для исследуемого набора образцов удастся получить четыре значения энергии активации, которые отличаются в

пределах погрешности эксперимента. Данный вывод подтверждается оценками значений фактора Хуанга–Риса и представленным далее анализом переходов $e-A$. Далее для краткости соответствующие акцепторные центры будут упоминаться как A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , в порядке возрастания их энергии активации.

Существенным недостатком определения энергии активации по красной границе линии излучения ДАП является сравнительно невысокая точность, которая, как правило, определяется наложением фонного (LO) повторения на коротковолновый край бесфононной линии. Поэтому целесообразно использовать другой метод, основанный на анализе формы линии переходов $e-A$. Так как переходу $e-A$ соответствует процесс, при котором свободный электрон рекомбинирует с дыркой, связанной на акцепторе, для повышения относительного вклада соответствующей линии необходимо увеличение концентрации свободных электронов. Кроме того, при низких (5 К) температурах на коротковолновый край линии излучения перехода $e-A$ накладывается ФЛ ДАП, по крайней мере, с участием того же акцептора. Поэтому детальный анализ формы линии удобно проводить при повышенных (20–40 К) температурах. В этом случае за счет ионизации мелких доноров уменьшается вклад ДАП и увеличивается концентрация свободных электронов, см. рис. 3, 4. Кроме того, уменьшается роль локализации электронов на флуктуациях потенциала различной природы.

Как известно, для CdTe форму линии перехода $e-A$ можно описать следующей приближенной формулой [31]:

$$I(\hbar\omega) \sim \sqrt{\hbar\omega + E_A - E_G} \exp[(E_G - E_A - \hbar\omega)/kT_E]. \quad (2)$$

В выражении (2) $\hbar\omega$ — энергия испущенного кванта, E_A — энергия активации акцептора, E_G — ширина щели, k — постоянная Больцмана, T_E — эффективная температура электронов, которая, как правило, превышает температуру решетки [19,24]. В случае CdZnTe необходимо учесть разброс значений E_A относительно среднего значения, вызванный флуктуациями состава твердого раствора. Если предположить, что изменение энергии активации, вызванное флуктуациями состава, описывается нормальным распределением, то несложно получить следующее выражение для формы линии излу-

Таблица 3. Энергии активации для доминирующих акцепторных центров в исследуемых кристаллах, определенные двумя методами — по красной границе линии излучения ДАП и на основе анализа формы линии переходов $e-A$ (в трех нижних строках приведены средняя энергия активации, среднее значение параметра σ и интерпретация акцептора)

Образец	A_1, meV		A_2, meV		A_3, meV		A_4, meV	
	DAP	$e-A$	DAP	$e-A$	DAP	$e-A$	DAP	$e-A$
CZT2	52.9 ± 2.0	52.9 ± 0.6	—	—	—	—	157 ± 5.0	156 ± 2.0
CZT3	—	—	60.1 ± 2.0	59.3 ± 0.6	—	—	156 ± 5.0	156 ± 2.0
CZT4	51.6 ± 2.0	51.9 ± 0.6	—	—	72 ± 3.0	70.5 ± 1.5	156 ± 5.0	155 ± 2.0
CZT5	50.8 ± 2.0	51.8 ± 0.6	—	—	72 ± 3.0	68.6 ± 1.5	158 ± 5.0	156 ± 2.0
CZT6	51.7 ± 2.0	52.5 ± 0.6	—	—	—	—	155 ± 5.0	156 ± 2.0
$\langle E_A \rangle$	52.3 ± 0.6		59.3 ± 0.6		69.6 ± 1.5		155.8 ± 2.0	
σ	1.9		2.3		~ 4		$\sim 6-7$	
Интерпретация	Комплекс		Na_{Cd}		P_{Te}		Cu_{Cd}	

Таблица 4. Параметры аппроксимации переходов $e-A_1$ для кристаллов CZT2, CZT4–CZT6 формулой (4) и перехода $e-A_2$ для кристалла CZT3 формулой (3), полученные для температуры 30 К

Образец	E_A^*, meV	$E_A - E_A^*, \text{meV}$	σ, meV	T_E, K
CZT2	45.9 ± 0.6	7.0 ± 0.4	1.9 ± 0.3	35
CZT3	—	—	2.3 ± 0.3	31
CZT4	44.9 ± 0.6	7.0 ± 0.4	1.7 ± 0.3	32.5
CZT5	44.8 ± 0.6	7.0 ± 0.4	1.9 ± 0.3	33
CZT6	45.5 ± 0.6	7.0 ± 0.4	2.2 ± 0.3	36

чения

$$I^1(\hbar\omega, E_A) \sim \int_{E_G - \hbar\omega}^{\infty} \sqrt{\hbar\omega + E - E_G} \times \exp[(E_g - E - \hbar\omega)/kT_E] \exp\left[\frac{(E - E_A)^2}{2\sigma^2}\right] dE. \quad (3)$$

В выражении (3) E_A — среднее значение энергии активации, параметр σ характеризует разброс энергий активации относительно E_A . Выражение (3) не учитывает флуктуации ширины запрещенной зоны. Это оправдано тем, что тепловая энергия при температуре 20–40 К примерно на порядок превышает оцененные выше флуктуации ширины запрещенной зоны в пределах возбуждения.

Пример аппроксимации экспериментальных данных формулой (3) иллюстрирует нижняя кривая на рис. 6. Как видно из этого рисунка, выражение (3) хорошо воспроизводит форму линии перехода $e-A$ и позволяет с высокой точностью определить среднюю энергию активации (59.3 meV) для доминирующих мелких акцепторов в кристалле CZT3, см. табл. 3, 4. Полученная величина согласуется с более грубой оценкой, сделанной по красной границе бесфоновой линии излучения ДАП, и соответствует водородоподобным акцепторам в CdTe.

Несмотря на необходимость многопараметрической аппроксимации, точность определения средней энергии активации с помощью выражения (3) оказывается достаточно высокой. Это связано с тем, что эффективная температура электронов T_E определяется коротковолновым хвостом линии перехода $e-A$; при фиксированной T_E ширина пика вблизи максимума определяется параметром σ , параметр E_A при известных T_E и σ несложно рассчитать по положению максимума линии излучения.

Как следует из анализа излучения ДАП (см. табл. 3) для кристаллов CZT2, CZT4–CZT6 энергия акти-

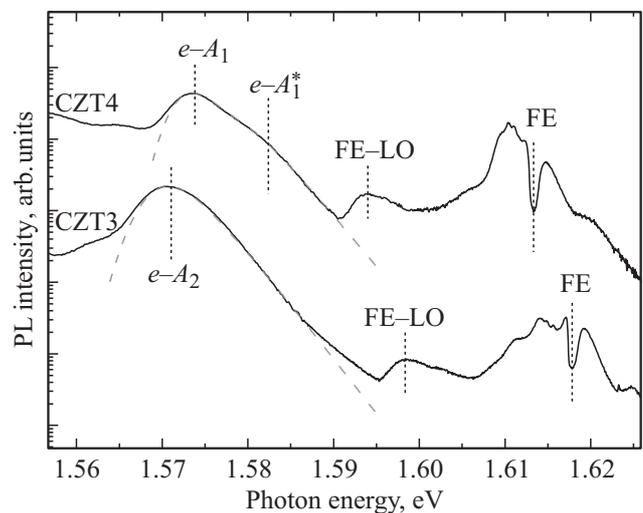


Рис. 6. Фрагменты спектров ФЛ (сплошные кривые), демонстрирующие форму линии переходов $e-A$ с участием мелких акцепторов в кристаллах CZT3 (внизу) и CZT4 (вверху) при температуре 30 К. Аппроксимация формы линии переходов $e-A$ (серый пунктир) для мелких акцепторов в кристаллах CZT3 и CZT4 выражениями (3) и (4) соответственно. Расчетная кривая для CZT3 соответствует следующим параметрам: $E_A = 59.3 \text{ meV}$, $\sigma = 2.3 \text{ meV}$, $T_E = 31 \text{ K}$; для CZT4 — $E_A = 51.9 \text{ meV}$, $E_A^* = 45.3 \text{ meV}$, $\sigma = 1.7 \text{ meV}$, $T_E = 32.5 \text{ K}$. Ширина запрещенной зоны определялась по спектральному положению провала в области дна экситонной зоны (FE).

вации доминирующих мелких акцепторов составляет 51–53 meV. Данная величина заметно меньше энергии активации известных тетраэдрических акцепторов в CdTe [25] и приписывается обычно комплексным дефектам [32–34]. Для исследуемых кристаллов CdZnTe характерная особенность акцепторного центра с энергией активации ~ 52 meV состоит в том, что при температурах 30–40 К на коротковолновом краю линии перехода $e-A$ появляется дополнительный излом, обозначенный $e-A_1^*$, см. верхнюю кривую на рис. 6. Данная особенность отсутствует при температурах 5–10 К, в то время как при температурах 35–45 К ее вклад значительно усиливается, см. рис. 7. Такое поведение не характерно для излучения какого-либо независимого дефекта и указывает на наличие у акцептора A_1 возбужденного уровня, который расположен вблизи основного состояния. В этом случае увеличение (уменьшение) температуры приводит к заселению (опустошению) данного возбужденного состояния, что и является причиной появления (исчезновения) дополнительной особенности на коротковолновом крыле перехода $e-A$. Для проверки данной гипотезы мы использовали аппроксимацию формы линии перехода $e-A$ выражением, которое учитывает дополнительный акцепторный уровень

$$I^2(E_A, E_A^*, \hbar\omega) \sim I^1(E_A, \hbar\omega) + I^1(E_A^*, \hbar\omega) \exp\left(\frac{E_A^* - E_A}{kT}\right). \quad (4)$$

В (4) $I^1(E_A, \hbar\omega)$ — функция, задаваемая выражением (3), T — температура решетки, E_A^* — дополнительный параметр аппроксимации, который соответствует усредненной по ансамблю энергии связи дырки на первом возбужденном состоянии акцептора. Выражение (4) подразумевает одинаковые, не зависящие от квазиимпульса электрона, сечения процессов рекомбинации $e-A$ для основного и первого возбужденного состояний акцепторов. Данное приближение оправдано только в случае глубоких возбужденных состояний, для которых $E_A - E_A^* \ll E_A, E_A^*$. Также (4) подразумевает одинаковое вырождение основного и первого возбужденных состояний. Как видно из рис. 7, с помощью выражения (4) удается полностью описать набор экспериментальных спектров, записанных при различных температурах. Это указывает на тепловое заселение возбужденного уровня и подтверждает сделанную интерпретацию. Температурная трансформация перехода $e-A_1$ с участием акцептора A_1 полностью воспроизводится для каждого из кристаллов, содержащих данный акцептор. Это позволяет определить параметры $E_A = 52.4 \pm 0.6$, $E_A^* = 45.4 \pm 0.6$ для акцептора A_1 , которые совпадают для разных кристаллов в пределах погрешности эксперимента, см. табл. 4. Также в табл. 4 приведены значения параметра T_E при температуре решетки $T = 30$ К и параметра σ .

Для уточнения средних энергий активаций акцепторов A_3 и A_4 использовалось выражение (3), в котором

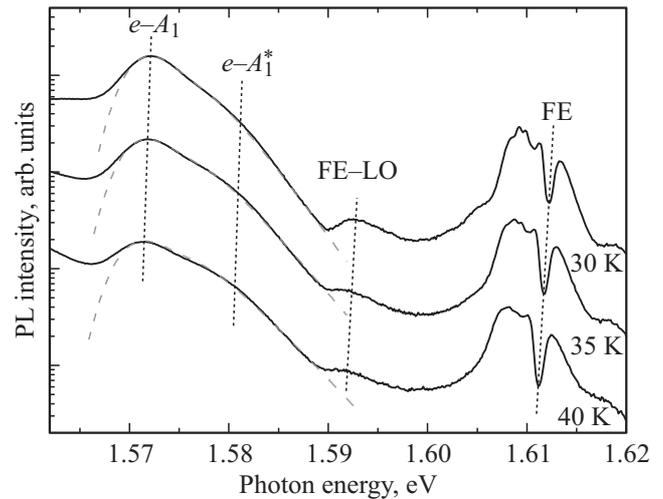


Рис. 7. Фрагменты спектров ФЛ-кристалла CZT5, демонстрирующие нестандартную форму линии перехода $e-A$, при температурах 30, 35 и 40 К. Пунктир — аппроксимация экспериментальных данных формулой (4) со следующими параметрами: $E_A = 51.8$ meV, $E_A^* = 45.3$ meV, $\sigma = 1.9$ meV. Эффективная температура электронов — 33 К (верхняя кривая), 38 К (средняя кривая), 42 К (нижняя кривая). Температурный сдвиг зоны определялся по спектральному положению провала в области дна экситонной зоны (FE).

эффективная температура электронов не варьировалась и предполагалась равной величине, полученной из анализа переходов $e-A$ с участием мелких акцепторов (A_1 и A_2), см. табл. 4. Это позволило значительно уменьшить погрешность, возникающую за счет размытия коротковолновой части линий излучения для соответствующих переходов $e-A$. Результаты определения энергий активации для разных кристаллов систематизированы в табл. 3.

Из данных, представленных в табл. 3 следует, что параметр σ монотонно возрастает от ~ 1.9 до 6–7 meV по мере увеличения E_A от 52 до 156 meV. Это связано, предположительно, с тем, что с ростом энергии активации уменьшается характерный размер основного состояния, и оно оказывается более чувствительным к локальным флуктуациям концентрации Zn. Как видно из табл. 3, для каждого из акцепторов величина параметра σ составляет 4–4.5% от значения параметра E_A . Таким образом, акцепторные центры в CdZnTe можно лишь приближенно характеризовать фиксированной энергией активации. Тем не менее использованный параметр E_A — „средняя энергия активации“ может быть измерен с погрешностью существенно меньшей σ , хорошо воспроизводится для разных кристаллов и, таким образом, обеспечивает сравнительно точное сопоставление акцепторов в CdTe и CdZnTe.

В свою очередь, возможность сопоставления средних энергий активации для акцепторов в CdTe и CdZnTe позволяет идентифицировать акцепторы A_1-A_4 . В частности, известными примесями, формирующими акцепторы с энергией активации 58–59 meV в CdTe, являются Li

и Na. Результаты химического анализа для каждого из образцов CZT2–CZT6 позволяют ограничить сверху концентрацию Li величиной порядка $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, что соответствует пределу чувствительности оборудования, используемого для химического анализа. В то время как концентрация Na существенно превышает чувствительность оборудования, и для различных образцов находится в диапазоне $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Таким образом, акцептору A_2 с энергией активации $59.3 \pm 0.6 \text{ meV}$ соответствует примесь замещения Na_{Cd} . Тот факт, что энергия активации для Na_{Cd} с высокой ($\sim 1\%$) точностью совпадает для CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x < 0.1$), подтверждает сохранение основных характеристик решетки (эффективные массы, параметры Латтинджера, диэлектрическая проницаемость) при добавлении небольших концентраций цинка, см., например, [2,8]. Аналогичным образом, на основе измеренной энергии активации $69.6 \pm 1.5 \text{ meV}$, акцептор A_3 следует приписать примеси фосфора на теллуровой подрешетке P_{Te} . В CdTe данный дефект характеризуется энергией активации 68.2 meV [25]. Большая относительная погрешность $\sim 2\%$ при определении энергии активации A_3 вызвана необходимостью разделения бесфононных линий излучения с участием A_3 и фононных ЛО-повторений линий перехода $e-A$ с участием A_1 .

Как видно из табл. 3, излучение с участием акцептора A_4 , характеризующегося энергией активации $156 \pm 2 \text{ meV}$, регистрируется для всех исследованных кристаллов. В CdTe наиболее близкую энергию активации (146 meV) имеет акцептор замещения Cu_{Cd} [25]. Связь A_4 с Cu_{Cd} подтверждается и данными химического анализа, который детектирует концентрацию меди на уровне $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ в каждом из кристаллов CZT2–CZT6. Обнаруженное отличие средней энергии активации для Cu_{Cd} в CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.1$) вызвано, предположительно, влиянием атомов цинка, расположенных в ближайшем окружении акцептора, на дырочную волновую функцию. Вследствие большой энергии связи дырки на Cu_{Cd} значительная часть дырочной плотности локализована в непосредственной близости от атома меди. Поэтому существенное влияние на энергию активации должны оказывать ближайшие двенадцать атомов в подрешетке металлоида. При $x < 0.1$ статистически наиболее вероятной и, следовательно, формирующей максимум линии перехода $e-A$, является комбинация, при которой в ближайшем окружении Cu_{Cd} расположены одиннадцать атомов Cd и один атом цинка. Возникающий в результате эффективный нететраэдрический потенциал V_{EF} неизбежно приведет к расщеплению четырехкратно вырожденного основного состояния Cu_{Cd} . Несмотря на то что в приближении виртуального кристалла среднее значение $\langle V_{EF} \rangle = 0$, расщепление будет способствовать уменьшению энергии основного состояния. Данное свойство, по-видимому, и объясняет обнаруженное увеличение энергии активации для Cu_{Cd} в исследованных кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Расщепления основного состояния следует также ожидать

для акцепторов A_2, A_3 , но, по-видимому, величина расщепления в данном случае оказывается неразличимой на фоне неоднородного уширения.

Аналог акцепторного центра с энергией активации $\sim 52 \text{ meV}$ приписывается в CdTe комплексному дефекту [32–34]. Это означает, что в случае A_1 следует ожидать снятия четырехкратного вырождения основного состояния [35]. Для исследованных кристаллов низкая симметрия A_1 подтверждается наличием возбужденного состояния, расположенного на 7 meV выше основного, см. рис. 7 и табл. 4. Подобная структура электронного спектра не наблюдается для тетраэдрических акцепторов в CdTe и, по-видимому, не может быть описана в рамках приближения эффективной массы, если поправка к потенциалу вблизи центральной ячейки имеет симметрию T_D или выше. В то же время, в случае низкой симметрии (ниже T_D) поправка к кулоновскому потенциалу приводит к гибридизации водородоподобных оболочек. В результате большая часть изначально вырожденных водородоподобных уровней расщепляется [35]. Глубокое возбужденное состояние у акцептора A_1 следует приписать уровню, отщепленному от основного состояния за счет низкой симметрии дефекта. Отметим, что измеренные энергии основного состояния $\sim 52.3 \text{ meV}$ и глубокого возбужденного уровня $\sim 45.3 \text{ meV}$ близки к энергии активации водородоподобных акцепторов (56 meV) в CdTe. Это означает, что нететраэдрическая часть потенциала является малой добавкой к обычному кулоновскому потенциалу, который формирует состояния водородоподобных акцепторов. Так как энергия каждого из состояний меньше 56 meV , нететраэдрическая добавка носит отталкивающий характер.

Если для акцептора A_1 некулоновская часть потенциала является малой добавкой, картина связей вблизи данного дефекта должна слабо отличаться от картины связей для обычных мелких акцепторов замещения. Кроме того, как следует из данных в табл. 3, A_1 является „конкурирующим“ мелким акцептором для акцептора замещения Na_{Cd} : ни в одном из исследованных кристаллов не регистрируется сосуществование центров A_1 и A_2 . В то же время химический анализ регистрирует значительную концентрацию Na_{Cd} во всех исследованных кристаллах. В связи с перечисленными особенностями A_1 , мы предварительно связываем данный дефект с аксиальным комплексом, состоящим из Na_{Cd} и изоэлектронной примеси, расположенной в ближайшем узле теллуровой подрешетки. В рамках данной модели изоэлектронная примесь объясняет наличие короткодействующего отталкивающего потенциала, который понижает энергию основного состояния Na_{Cd} и приводит к его расщеплению. Картина связей в решетке при этом не нарушается. Вероятными кандидатами на роль изоэлектронных примесей, формирующих отталкивательный потенциал для дырок, могут быть O или S. Тем не менее для надежной интерпретации A_1 необходимы дальнейшие исследования.

4. Заключение

Таким образом, на основе измерений низкотемпературной фотолюминесценции исследован дефектный состав нелегированных монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с содержанием цинка 3–6%. Анализ тонкой структуры излучения вблизи дна экситонной зоны показал, что добавление цинка приводит к жесткому сдвигу линий экситонно-примесных комплексов и особенностей, связанных со свободными экситонами. Это свойство экситонного излучения позволило с высокой точностью (~ 0.3 meV) рассчитать сдвиг зоны для серии монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ по отношению к чистому CdTe. Полученные значения ширины запрещенной зоны обеспечили возможность систематизированного исследования примесно-дефектных состояний, расположенных вблизи края собственного поглощения $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

В исследованных кристаллах уверенно регистрируются водородоподобные доноры с энергией основного состояния ~ 14 meV и четыре типа акцепторов. Флуктуации состава твердого раствора практически не влияют на свойства водородоподобных доноров, но оказываются существенными для всех акцепторных центров. Так, для каждого из обнаруженных акцепторов измеренный разброс энергии основного состояния составил 4–4.5% от средней энергии активации. При этом средняя энергия активации для одного и того же акцептора в разных образцах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ воспроизводится с относительной погрешностью порядка 1%, что значительно упрощает сопоставление полученных данных с результатами химического анализа и свойствами акцепторов в чистом CdTe.

Измеренные средние энергии активации для четырех обнаруженных акцепторов составили соответственно 52.3 ± 0.6 meV, 59.3 ± 0.6 meV, 69.6 ± 1.5 meV и 155.8 ± 2.0 meV. В пределах погрешности эксперимента величины 59.3 ± 0.6 и 69.6 ± 1.5 meV совпадают с энергиями связи дырки на примесях замещения Na_{Cd} (58.7 meV) и P_{Te} (68.2 meV) в чистом CdTe. Для исследованных кристаллов наличие значительной концентрации фонового натрия подтверждается результатами химического анализа. Акцептор с энергией активации 155.8 ± 2.0 meV соответствует Cu_{Cd} . Увеличение энергии активации по сравнению с чистым CdTe примерно на 10 meV, определяется, предположительно, влиянием окружения дефекта на энергию его основного состояния. Вывод о наличии фоновой меди с концентрацией на уровне $(2-5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ также подтверждается результатами химического анализа.

Наиболее мелкий акцептор (52.3 ± 0.6 meV) представляет собой комплексный дефект, у которого существует глубокий возбужденный уровень. Данный уровень отстоит от основного на 7 meV и возникает, по видимому, за счет снятия вырождения, характерного для T_D акцепторов, низкосимметричным потенциалом комплексного дефекта. Мы предварительно связываем данный акцептор с комплексом, в состав которого входит

Na_{Cd} и изоэлектронная примесь теллуровой подрешетки (предположительно, O или S).

Совокупность полученных экспериментальных данных указывает на незначительный вклад собственных точечных дефектов при формировании мелких донорных и акцепторных состояний в нелегированных монокристаллах CdZnTe, в то время как роль фоновых примесей оказывается определяющей.

Список литературы

- [1] A. Lindström, M. Klintonberg, B. Sanyal, S. Mirbt. *AIP Adv.* **5**, 087 101 (2015).
- [2] D. Aberg, P. Erhart, V. Lordi. *Phys. Rev. B* **88**, 045 201 (2013).
- [3] B. Fluegel, K. Alberi, M.J. DiNezza, S. Liu, Y.-H. Zhang, A. Mascarenhas. *Phys. Rev. Appl.* **2**, 034010 (2014).
- [4] V. Babentsov, J. Franc, R.B. James. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 052 102 (2009).
- [5] Jie Ma, Jihui Yang, Su-Huai Wei, J.L.F. Da Silva. *Phys. Rev. B* **90**, 155 208 (2014).
- [6] M.-H. Du, H. Takenaka, D.J. Singh. *J. Appl. Phys.* **104**, 093 521 (2008).
- [7] C. Buurma, S. Krishnamurthy, S. Sivananthan. *J. Appl. Phys.* **116**, 013 102 (2014).
- [8] A. Carvalho, A.K. Tagantsev, S. Öberg, P.R. Briddon, N. Setter. *Phys. Rev. B* **81**, 075 215 (2010).
- [9] В.С. Багаев, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко, М.Л. Скориков, А.А. Шепель. *ЖЭТФ* **140**, 929 (2011).
- [10] K. Akimoto, T. Kobayashi, T. Ogawa, W. Ohtsuka, T. Maruyama, Y. Kitajima. *J. Cryst. Growth* **184/185**, 480 (1998).
- [11] A.I.A. Kolomenskii, H.A. Schuessler. *Phys. Rev. B* **52**, 16 (1995).
- [12] S.-H. Wei, S.B. Zhang. *Phys. Rev. B* **66**, 155 211 (2002).
- [13] D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius. *Phys. Rev. B* **45**, 6247 (1992).
- [14] L. Zhang, J.L.F. Da Silva, J. Li, Y. Yan, T.A. Gessert, S.-H. Wei. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 155 501 (2008).
- [15] V. Consonni, G. Feuillet, J.P. Barnes, F. Donatini. *Phys. Rev. B* **80**, 165 207 (2009).
- [16] J. Ma, S.-H. Wei, T.A. Gessert, K.K. Chin. *Phys. Rev. B* **83**, 245 207 (2011).
- [17] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, В.П. Мартовичский, В.В. Зайцев, С.Г. Черноок, Е.Е. Онищенко. *ФТТ* **50**, 774 (2008).
- [18] Н.И. Шматов, Н.А. Смирнова, А.Г. Белов, В.А. Оранский, А.А. Шленский. *Материалы электрон. техн.* **3**, 28 (2006).
- [19] А.Г. Белов, В.Е. Каневский, Н.В. Пашкова, А.А. Шленский. *Материалы электрон. техн.* **1**, 26 (2008).
- [20] D.N. Talwar, Z.C. Feng, P. Becla. *Phys. Rev. B* **48**, 17 064 (1993).
- [21] P.J. Dean, D.C. Herbert. *Excitons* / Ed. K. Cho. Springer-Verlag, (1979). С. 135.
- [22] С.В. Davis, D.D. Allred. *Phys. Rev. B* **47**, 13, 363 (1993).
- [23] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель. *ФТТ* **53**, 1479 (2011).
- [24] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко, А.А. Шепель. *ФТП* **45**, 908 (2011).
- [25] E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, N. Magnea. *Phys. Rev. B* **30**, 3344 (1984).

- [26] V. Consonni, G. Feuillet. *J. Appl. Phys.* **105**, 083 535 (2009).
- [27] В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель. *ФТТ* **52**, 37 (2010).
- [28] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок. *ФТП* **47**, 1758 (2005).
- [29] J.M. Franco, K. Saminadayar, J.L. Pautrat. *Phys. Rev. B* **41**, 12035 (1990).
- [30] *Narrow gap cadmium-based compounds* / Ed. P. Capper. IEE, (1994). С. 443.
- [31] E. Molva, J.P. Chamonal, J.L. Pautrat. *Phys. Status Solidi B* **109**, 635 (1982).
- [32] W. Ossau, T.A. Kuhn, R.N. Bicknell-Tassius. *J. Cryst. Growth* **101**, 135 (1990).
- [33] B. Monemar, E. Molva. *Phys. Rev. B* **32**, 6554 (1985).
- [34] S.H. Song, J. Wang, Y. Ishikawa, S. Seto, M. Isshiki. *J. Cryst. Growth* **237–239**, 1726 (2002).
- [35] А.А. Пручкина, В.С. Кривобок, С.Н. Николаев, Е.Е. Онищенко, А.Г. Белов, Н.А. Денисов, В.Н. Меринов. *Письма в ЖЭТФ* **98**, 508 (2013).