

09,03

## „Отрицательная“ щель в спектре локализованных состояний $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{SrO})_{0.1}$

© В.Д. Окунев, Т.А. Дьяченко, В.В. Бурховецкий

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,  
Донецк, Украина

E-mail : vladimir.okunev2010@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2016 г.)

В окончательной редакции 20 декабря 2016 г.)

Исследованы спектры отражения  $R(\hbar\omega)$ , пропускания  $t(\hbar\omega)$ , поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$  и преломления  $n(\hbar\omega)$  поликристаллических образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$  с низкой оптической прозрачностью, содержащих кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  с прослойками  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ . В области малых  $\hbar\omega$  коэффициент отражения уменьшается с ростом сопротивления образцов при их насыщении кислородом. С помощью соотношений классической электродинамики рассчитаны спектральные зависимости  $n(\hbar\omega)$  и  $\alpha(\hbar\omega)$ . Результаты сопоставлены с данными, полученными на основе спектров  $t(\hbar\omega)$ . Расчетные спектры поглощения интерпретируются в рамках модели, предполагающей перекрытие хвостов плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости с образованием „отрицательной“ щели в плотности состояний,  $E_{gn} = -0.12 \text{--} -0.47 \text{ eV}$ , при сильном разупорядочении структуры образцов. Показано, что, наряду с высокой концентрацией дефектов, важнейшую роль в размытии края поглощения и сдвиге его в область малых энергий играет зона глубоких акцепторных состояний стронция в основной матричной фазе  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Определена прямая щель  $E_{gd} = 1.3 \text{ eV}$ , относящаяся к фазе  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Обсуждается зонная энергетическая диаграмма и роль туннелирования, снижающего пороговую энергию для межзонных оптических переходов.

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44762.405

### 1. Введение

Формирование металлооксидов из смеси окислов является одним из традиционных методов получения материалов с новыми свойствами [1], однако результат этой процедуры не всегда соответствует ожиданиям. Наиболее сложным оказывается учет последствий образования примесных центров и возникновения новых фаз [2–6]. Если в состав входят два оксида, то, при малых концентрациях одного из них, он является источником примесных центров в основной фазе. Однако с превышением предела растворимости возникают условия для формирования многофазной системы.

С другой стороны, искажения структуры материала делают заметным участие дефектов и связанных с ними локализованных состояний в переносе заряда и оптических переходах [7–9]. Очевидно, что нужно учитывать все три основных фактора: особенности в поведении примесей; последствия формирования многофазной системы; природу и механизм образования локализованных состояний. Влияние локализованных состояний на свойства материалов, как правило, имеет ограниченный характер, поскольку их плотность значительно ниже плотности состояний в разрешенных зонах [10,11]. В системах с неупорядоченной структурой (аморфных, стеклообразных и др.) роль локализованных состояний более ощутима [7], однако и здесь она ограничивается общим для живой и неживой материи явлением самоорганизации [12]. Для включения этого универсального механизма достаточно наличие сил

химической связи и отличной от абсолютного нуля температуры [3,13,14].

Для  $\text{In}_2\text{O}_3$  наиболее интересными в прикладном плане являются образцы с концентрацией электронов выше  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , поэтому влиянию локализованных состояний, связанных с собственными дефектами, не уделяется должного внимания.

Что касается примесей, то лучше всего в литературе отражено их влияние на электрические и магнитные свойства  $\text{In}_2\text{O}_3$  [15–17]. Систематические исследования влияния примесей на оптические свойства  $\text{In}_2\text{O}_3$  не проводились. Наиболее подробные данные имеются для олова, создающего мелкие донорные центры, увеличивающие электропроводность образцов при сохранении оптической прозрачности [18].

В предлагаемой работе мы показываем, что, в отличие от привычной ситуации, оптические свойства исследуемых поликристаллических образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$  во многом определяются поведением локализованных состояний. Высокая плотность локализованных состояний обеспечивается модификацией электронной структуры матричной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  стронцием и большим количеством оборванных связей, сконцентрированных в междолинных границах и на поверхности нанопустот, содержащих кислородные кластеры, активно взаимодействующие со структурой образцов. В связи с этим, образцы с развитой системой нанопустот представляют интерес не только для традиционного направления, связанного с созданием различных датчиков и адсорб-

ционных сенсоров для газоанализаторов, но также для биологии и медицины.

## 2. Характеристика образцов и методика эксперимента

Керамические образцы  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  с электронным типом проводимости приготовлены при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода. С помощью отжига (в атмосфере кислорода или в вакууме) были получены различные структурные состояния образцов и проведены исследования их состава, структуры и оптических свойств. В исследуемой керамике имеются два типа кислорода. Атомарный кислород входит в структуру в результате диссоциации молекулярного кислорода при высокотемпературном синтезе. При отжиге образцов в интервале  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  диссоциация кислорода невозможна и он входит в образцы в молекулярном виде, образуя систему малых кластеров  $\text{O}_2$  в порах с лабиринтной структурой. Каждая молекула  $\text{O}_2$  имеет по два неспаренных электрона с параллельными спинами, способных насыщать оборванные связи, входя в состав центров, включающих ионизованную молекулу  $\text{O}_2^-$  и насыщенную оборванную связь. Оборванная связь индия (стронция) отдает кислороду свой электрон, образуя центр с кулоновским взаимодействием положительно заряженной оборванной связи и отрицательно заряженной молекулы кислорода. При релаксации внутренних напряжений молекулы  $\text{O}_2^-$  переходят в электронейтральное состояние и легко десорбируются с поверхности пор [15].

## 3. Экспериментальные результаты

Интерпретация оптических спектров  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SrO})$  оказалась невозможной без детальных исследований состава и локальной микроструктуры образцов.

3.1. Растровая электронная микроскопия и данные рентгеновского микроанализа. Основные данные о составе и структуре образцов получены методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа в процессе исследований поверхностей излома. Для пористой структуры приготовление излома является наиболее приемлемым способом получения чистой поверхности, свободной от загрязнений и без изменений в локальном составе. Изучались электронные изображения поверхностей и их вид в характеристических рентгеновских лучах  $\text{InL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{SrL}_{\alpha 1}$  и  $\text{OK}_{\alpha 1}$ . Электронные изображения демонстрируют наличие характерной гранулированной среды (рис. 1, *a*). Размеры гранул меняются от 0,2 до 3 мкм. Изображения того же участка в лучах  $\text{InL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{SrL}_{\alpha 1}$  и  $\text{OK}_{\alpha 1}$  приведены на рис. 1, *c, e, g*. Области с более неоднородной структурой встречаются реже (рис. 1, *b, d, f, h*). Как видно из рис. 1, картины поверхностей излома в лучах  $\text{InL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{SrL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{OK}_{\alpha 1}$  мало похожи на электронные изображения: наблюдается иной масштаб неоднородностей, связанный,

очевидно, с соответствующими кристаллитами и мало зависящий от рельефа поверхностей гранул.

Измерения концентрации индия и стронция показали, что состав образцов в среднем соответствует номинальному  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , но в чистом виде эти окислы не встречаются. Имеются два основных типа кристаллитов и расположенная на их границах система тонких прослоек. Основной тип определенно связан с фазой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированной стронцием,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ . Он идентифицировался по распределению интенсивности излучения  $\text{InL}_{\alpha}$  (рис. 1, *c, d*). Кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3$  содержат от 0,5 до 2% стронция. Кристаллиты другого типа,  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , выявляются по распределению интенсивности излучения  $\text{SrL}_{\alpha}$  (рис. 1, *e, f*). Состав тонких прослоек на границах зерен соответствует  $\text{In}_4\text{SrO}_7$ . Учитывая высокую концентрацию оборванных связей в межкристаллитных границах, химическую формулу для прослоек следует переписать в виде  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ .

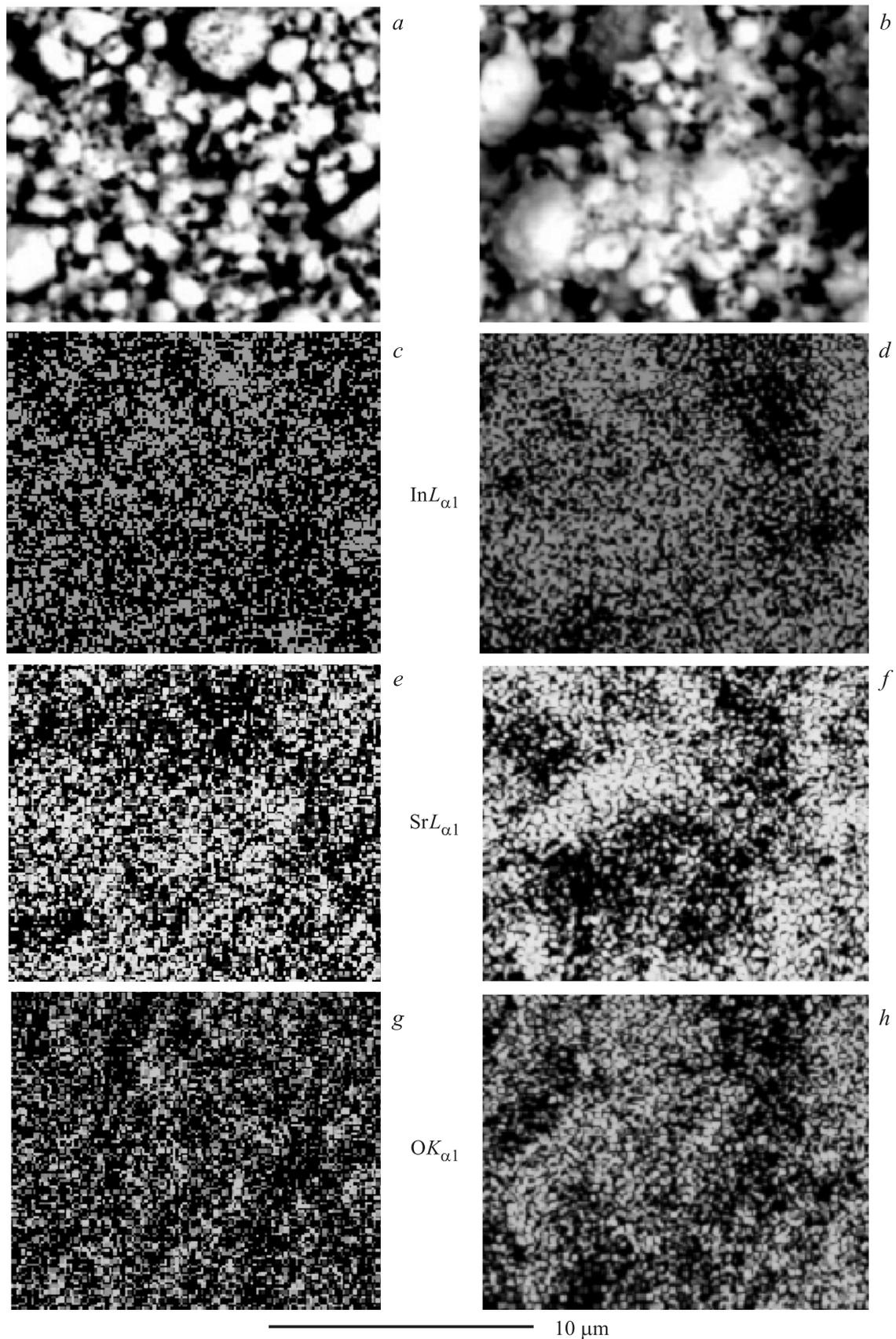
Из сравнения изображений поверхностей излома в характеристических рентгеновских лучах (рис. 1, *c, e, g, d, f, h*) с их электронными изображениями на рис. 1, *a, b* ясно, что сами гранулы, их размеры и характер распределения в образцах не оказывают заметного влияния на локальную микроструктуру, поскольку гранулы возникают на конечной стадии спекания керамики в процессе объединения отдельных кристаллитов. Отдельные гранулы могут содержать до  $10^3\text{--}10^4$  кристаллитов различного состава.

Изучая изображения излома в характеристических лучах (рис. 1, *c, e, d, f*), сложно выявить относительное расположение группировок различного состава. Полную картину можно получить при совмещении изображений (рис. 2).

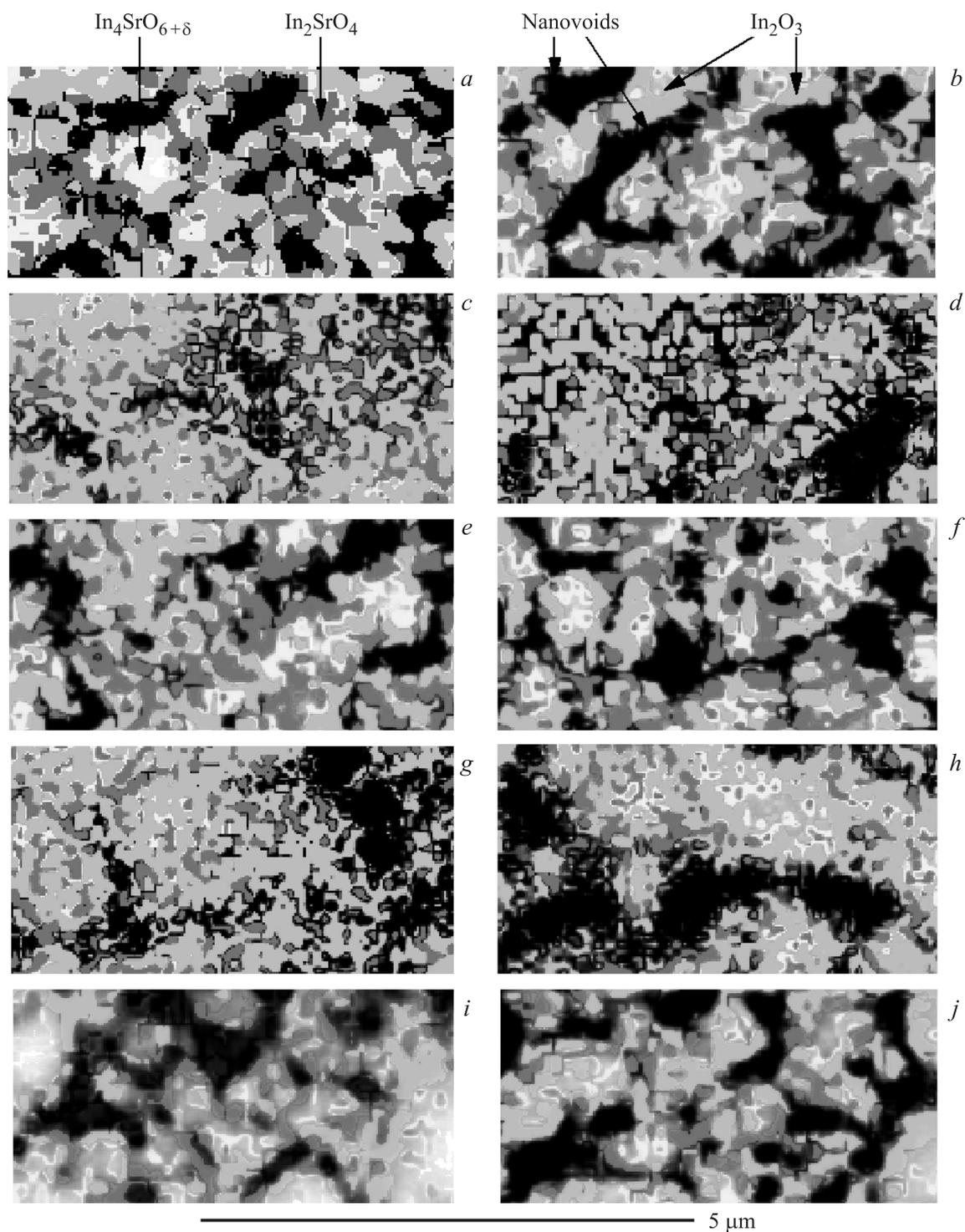
Из приведенных на рис. 2 фрагментов видно, что имеется тенденция в расположении кристаллитов  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  вокруг зерен  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ . Согласно измерениям, размеры зерен  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  меняются, в основном, в пределах  $1000\text{--}3000\text{ \AA}$ , достигая иногда значений  $5000\text{--}6000\text{ \AA}$ . Поперечный размер кристаллитов  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  в несколько раз меньше. Прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  стремятся располагаться между кристаллитами  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , выполняя роль переходного (буферного) слоя. На рис. 2 выявляются два вида кристаллитов  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ : похожие на пятна представляют поверхности этих прослоек, через которые проходит разлом, однако значительная часть изображений показывает поперечные сечения тонких облочков  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , покрывающих кристаллики  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ .

Важнейшую роль играют нанопустоты и каналы (преимущественно внутри гранул) с размерами от нескольких десятков до нескольких тысяч ангстрем, которые образуют сложную лабиринтную структуру, обеспечивающую обмен кислородом с окружающей средой. Из-за наличия перегородок процесс обмена лимитируется диффузией [19].

Входящий в состав керамики оксид стронция при спекании керамики активно разрыхляет структуру образцов, обеспечивая формирование локализованных состояний



**Рис. 1.** Вид поверхностей излома образцов. (a), (b) — электронные изображения; (c), (d), (e), (f), (g), (h) — те же самые поверхности в характеристических рентгеновских лучах.



**Рис. 2.** Примеры распределения кристаллитов  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  (показаны темно-серым цветом) в основной матрице  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SrO}$  (светло-серого цвета). Белый цвет характеризует распределение прослоек  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ . Черным цветом показаны нанопустоты.

гигантской плотности, непосредственно выявляющихся в оптических спектрах.

3.2. Оптические свойства. Оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  является широкозонным полупроводником с оптической шириной запрещенной зоны  $E_{gopt} = 3.75 \text{ eV}$ . Он существует в трех структурных состояниях [20]. Его

электронная структура, интенсивно исследуемая в течение многих десятилетий, остается не до конца ясной. Длительное время считалось, что форма края поглощения обусловлена участием как прямых, так и непрямых межзонных переходов: прямые оптические переходы осуществляются через щель  $E_{gdir}$  шириной  $3.75 \text{ eV}$ ;

непрямые реализуются через щель  $E_{g\text{indir}} = 2.619 \text{ eV}$  при участии фононов с энергией  $0.069 \text{ eV}$  [21]. Однако в дальнейшем было показано [22], что природа поглощения при энергиях ниже  $E_{g\text{dir}}$  не связана с непрямими переходами, а обусловлена тем, что фундаментальная щель ( $2.89 \text{ eV}$ ) на  $0.8 \text{ eV}$  меньше оптической ширины запрещенной зоны ( $3.7 \text{ eV}$ ). При этом, оптические переходы с участием состояний, расположенных у вершины валентной зоны, запрещены правилами отбора.

Прозрачность исследуемых нами образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  оказалась крайне низкой, и основная информация об их оптических свойствах была получена из измерений спектров отражения. Для проверки основных результатов исследовались спектры пропускания и полученные на их основе спектры поглощения тонкой ( $55 \mu\text{m}$ ) пластинки.

3.2.1. Спектры отражения и преломления. Структурное состояние исследуемых образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  адекватно характеризуется величиной удельного сопротивления  $\rho$  [19], и при выборе образцов для оптических измерений мы также исходили из величины  $\rho$ .

Спектры отражения  $R(\hbar\omega)$  имеют вид кривых с размытым максимумом при энергии  $\hbar\omega \approx 0.75\text{--}0.9 \text{ eV}$ , положение которого мало зависит от состояния керамического образца (рис. 3, *a*). Кроме него, видны еще два максимума. Второй максимум, при  $\hbar\omega = 1.35\text{--}1.37 \text{ eV}$ , выражен ясно, а третий, наблюдающийся в интервале  $\hbar\omega \approx 1.5\text{--}2 \text{ eV}$ , сильно размыт.

С уменьшением сопротивления образцов коэффициент отражения увеличивается во всем исследуемом интервале  $\hbar\omega$ , но форма спектра, в основном, сохраняется (рис. 3, *a*). Значения  $R$  соответствуют параметрам для  $\text{In}_2\text{O}_3$  [18]. Наиболее значительные изменения наблюдаются в области  $\hbar\omega < 1.2 \text{ eV}$ , чувствительной к изменению электропроводности.

Наблюдающиеся изменения в спектрах можно описать в рамках классической электродинамики. Как известно [23,24], коэффициент отражения  $R$  можно выразить через показатель преломления  $n$ , магнитную проницаемость  $\mu$  и показатель поглощения  $k$

$$R_m = \frac{(n - \mu)^2 + k^2}{(n + \mu)^2 + k^2}. \quad (1)$$

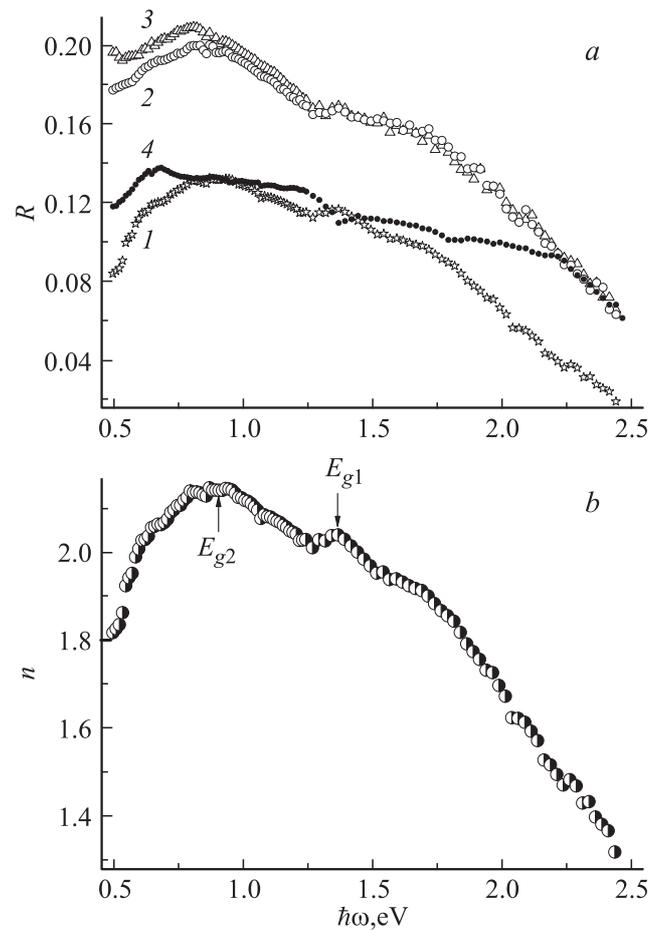
В диэлектриках  $\mu = 1$ ,  $k = 0$ , и тогда

$$R_i = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}, \quad (2)$$

откуда можно определить показатель преломления

$$n = \frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}}. \quad (3)$$

Считая, что при отжиге в атмосфере кислорода образец переходит в состояние идеального диэлектрика, используя формулу (3) и кривую  $R = f(\hbar\omega)$  на рис. 3, *a* для образца с  $\rho_{293\text{K}} = 1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ , находим спектральную



**Рис. 3.** *a*) Спектры отражения образцов  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  с различным удельным сопротивлением  $\rho, \Omega \cdot \text{cm}$ : 1 —  $1 \cdot 10^5$ ; 2 —  $5.7 \cdot 10^2$ ; 3 —  $2.8 \cdot 10^2$ . Кривая 4 показывает спектр отражения образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$ ,  $\rho = 2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ . *b*) Спектр показателя преломления, полученный для диэлектрического ( $\rho_{293\text{K}} = 1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) состояния образца, насыщенного кислородом при  $T_a = 570 \text{ K}$ .

зависимость коэффициента преломления (рис. 3, *b*). Максимальное значение  $n = 2.15$  согласуется со значениями  $n = 2.15\text{--}2.35$  для  $\text{In}_2\text{O}_3$  [18,25].

В соответствии с анализом дисперсионных соотношений, положение максимума в спектре преломления  $n(\hbar\omega)$  на рис. 3, *b* характеризует ширину оптической щели [24,26]. Для исследуемых образцов основной максимум находится при  $\hbar\omega = 0.8\text{--}0.9 \text{ eV}$ . В спектре отчетливо виден второй максимум при  $\hbar\omega \sim 1.35 \text{ eV}$ . Его, при распространении выводов [26] на многофазное состояние, можно определенно связать с наличием второй щели. Учитывая, что электропроводность образцов определяется локализованными состояниями [16], вероятность образования которых выше всего в  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  с наиболее дефектной структурой, этой фазе следует приписать меньшую щель:  $E_{g2} = 0.8\text{--}0.9 \text{ eV}$ . Щель  $E_{g1} \sim 1.35 \text{ eV}$  мы связываем с кристаллитами  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , занимающими 20–25% объема образцов.

3.2.2. Спектры оптического поглощения. Если считать, что при насыщении кислородом образец приближается к состоянию идеального диэлект-

рика ( $k = 0$ ), то в соответствии с соотношениями (1), (2) находим разницу коэффициентов отражения проводящего  $R_m$  и диэлектрического  $R_i$  состояний:  $\Delta R = R_m - R_i \approx \frac{k^2 4n}{(n+1)^4}$ , откуда можно определить показатель поглощения  $k$ ;

$$k = (\Delta R)^{1/2} \frac{(n+1)^2}{2n^{1/2}}. \quad (4)$$

Зависимости  $\Delta R = f(\hbar\omega)$  согласно данным на рис. 3, *a* представлены на рис. 4, *a*. Выявляются два спектральных интервала:  $\hbar\omega = 0.5 - 1.35$  eV и  $1.4 - 2.5$  eV. Область  $\hbar\omega = 0.5 - 0.9$  eV имеет максимальную чувствительность к величине  $\rho$ , подтверждая предположение о ее связи с фазой  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ . Из рис. 4, *a* видно, что разница в величине  $\Delta R$  между состояниями образца с различными значениями  $\rho$  быстро убывает с увеличением  $\hbar\omega$ . Спектры показателя поглощения  $k(\hbar\omega)$ , рассчитанные в соответствии с формулой (4), подтверждают наличие в образцах всех трех фаз (рис. 4, *b*). Интервал  $\hbar\omega < 1.35$  eV на рис. 4, *b*, как и спектры  $\Delta R(\hbar\omega)$  на рис. 4, *a*, чувствителен к величине сопротивления и соответственно к содержанию кислорода в образцах. В то же время при  $\hbar\omega > 1.4$  eV величины  $k$  в пределах ошибки измерений для исследуемых состояний не различаются.

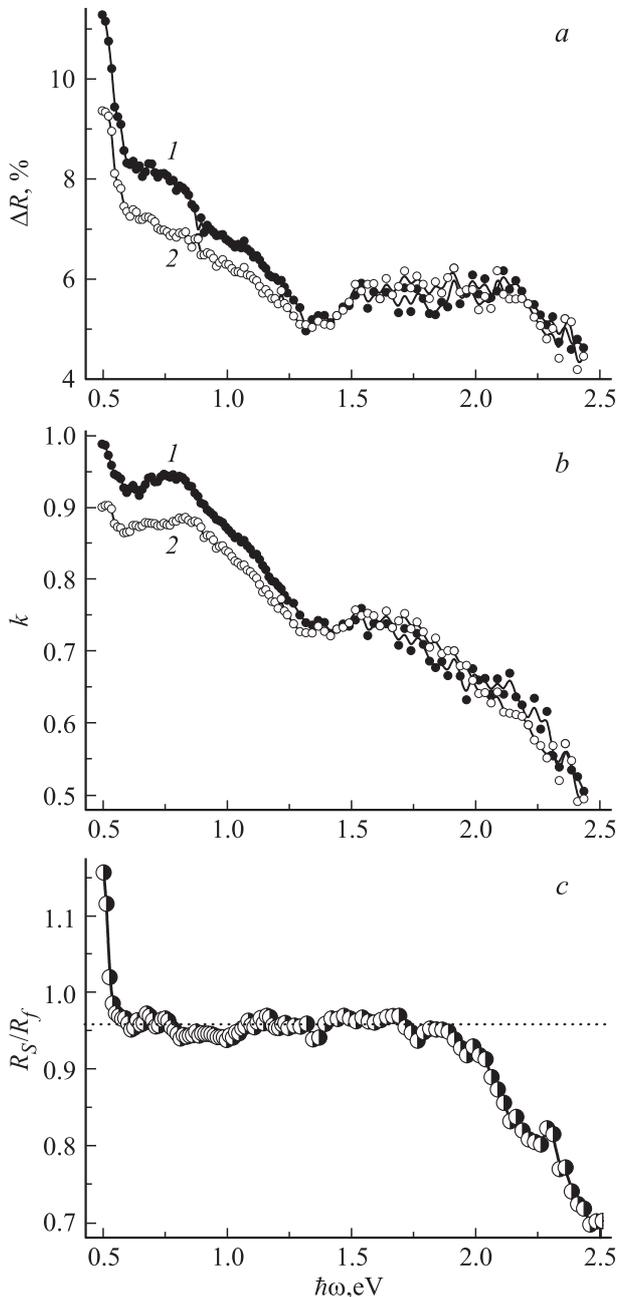
Выводы о связи рассмотренных спектральных интервалов с соответствующими фазами подтверждаются сравнением спектров отражения от поверхности излома и после шлифовки (рис. 4, *c*). Наиболее мелкими, как было показано в разделе 3.1, являются прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ . При шлифовке они легко входят во все поры, увеличивая долю поверхности, занимаемой этими частицами и, как следствие, — соотношение  $R_S/R_f$  при  $\hbar\omega < 0.6$  eV. В интервале  $\hbar\omega = 0.6 - 1.9$  eV значения  $R_S/R_f$  не меняются и близки к единице. При  $\hbar\omega > 1.9$  eV величина  $R_S/R_f$  начинает существенно уменьшаться, поскольку крупные кристаллики  $\text{In}_2\text{O}_3$ , образующиеся при шлифовке излома, не могут войти в мелкие поры, тем самым уменьшая долю поверхности, покрытую кристаллитами  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sr}$ .

Еще одним подтверждением описанной связи обнаруженных фаз с особенностями в спектрах может служить спектр отражения образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$  после старения, в котором концентрации фаз  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  и  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  в четыре раза меньше по сравнению с содержанием этих фаз в  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ . Спектр представлен кривой 4 на рис. 3, *a*. Видно, что для кривой 4 коэффициенты отражения в интервале  $\hbar\omega = 0.5 - 1.9$  eV существенно меньше по сравнению со значениями  $R$  для кривых 2, 3, относящихся к  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ . В то же время, при больших  $\hbar\omega$  кривые 2, 3 и 4 на рис. 3, *a* сближаются.

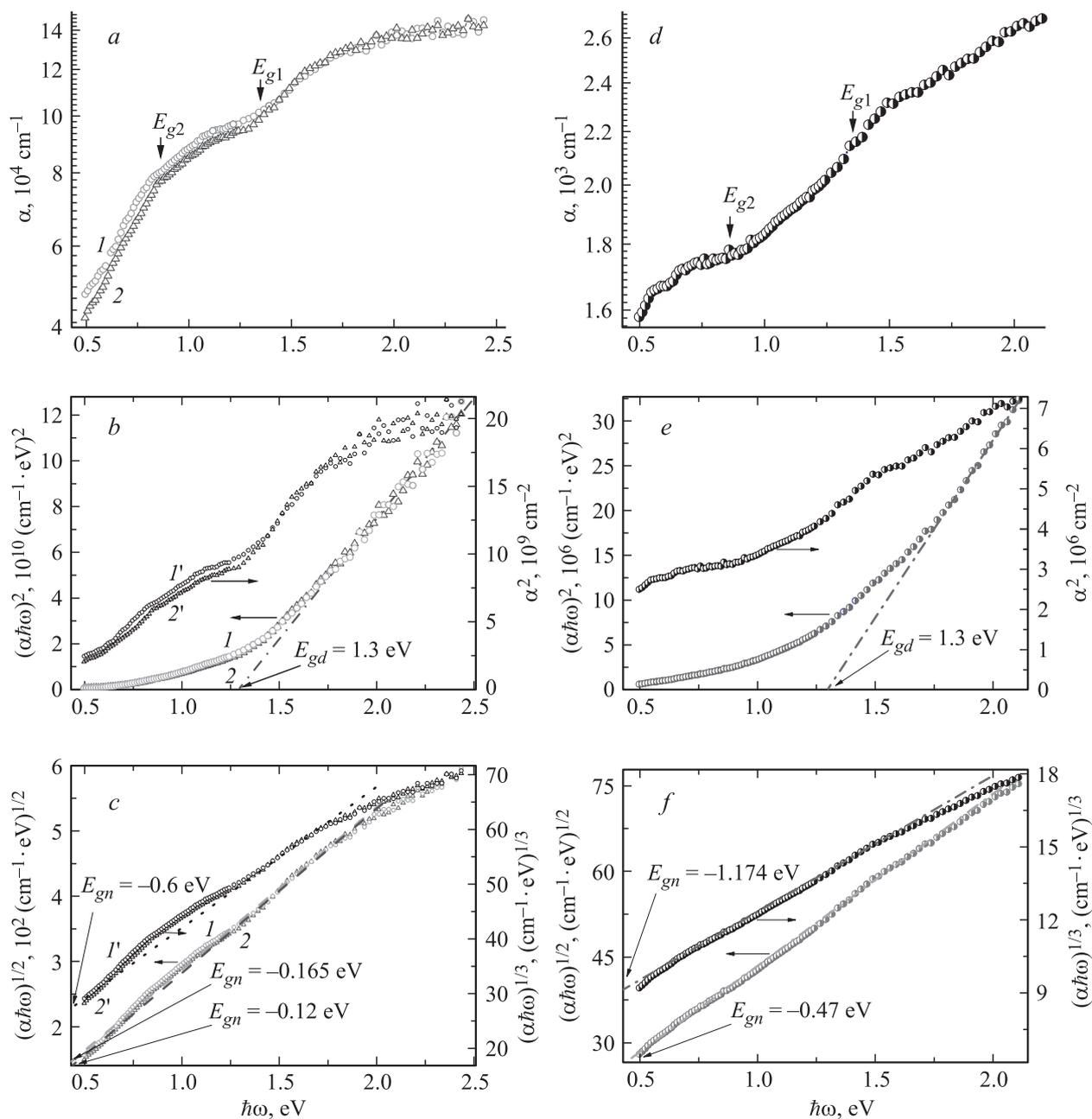
Для полупроводников и диэлектриков более привычны спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$ . Величины  $k$  и  $\alpha$  связаны между собой соотношением

$$\alpha = \frac{4\pi k}{n\lambda}, \quad (5)$$

где  $\lambda$  — длина волны. Учитывая форму спектров  $\alpha(\hbar\omega)$ , представленных на рис. 5, (*a*), можно уверенно говорить



**Рис. 4.** Проявления многофазности в оптических спектрах образцов. *a* — Разница между коэффициентами отражения для проводящего ( $R_m$ ) и диэлектрического ( $R_i$ ) состояний: 1 —  $\Delta R = R(2.8 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}) - R(1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm})$ ; 2 —  $\Delta R = R(5.7 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}) - R(1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm})$ . *b* — Спектры показателя поглощения для двух состояний образца с дефицитом кислорода и различной величиной удельного сопротивления: 1 —  $\rho = 2.8 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 2 —  $\rho = 5.7 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ . *c* — Спектральная зависимость отношения коэффициента отражения от поверхности шлифа ( $R_S$ ) к коэффициенту отражения от поверхности излома ( $R_f$ ) для низкоомного ( $\rho \approx 5 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ) образца.



**Рис. 5.** Спектры оптического поглощения низкоомных образцов: спектры, полученные на основе спектров отражения (а) и те же спектры, перестроенные в координатах, соответствующих прямым разрешенным переходам (b) и непрямым переходам (c); спектр поглощения, полученный на основе спектра пропускания образца ( $\rho_{293\text{K}} = 2.3 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ) толщиной  $55 \mu\text{m}$  (d) и тот же спектр, перестроенный в координатах, соответствующих прямым разрешенным переходам (e) и непрямым переходам (f).

о наличии двух основных краев поглощения. Их положения, в согласии с результатами анализа дисперсионных соотношений [26], соответствуют положениям двух основных максимумов в спектре показателя преломления на рис. 3, b.

Значения основных щелей  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$  в 2–3 раза меньше свойственных исходным материалам  $\text{In}_2\text{O}_3$  и SrO. Оба края поглощения сильно размыты, что затрудняет анализ возможных механизмов оптических переходов, вынуждая последовательно рассматривать извест-

ные механизмы поглощения с различной зависимостью  $\alpha = f(\hbar\omega)$  [10,11,24]

$$\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \quad (6a)$$

$$\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega}. \quad (6b)$$

для прямых межзонных переходов при резком, (6a), и размытом, (6b), крае поглощения;

$$\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^{3/2}}{\hbar\omega}. \quad (7)$$

для прямых запрещенных переходов; и наконец зависимость

$$\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega}, \quad (8)$$

используемая для интерпретации непрямых межзонных оптических переходов. При  $\hbar\omega > 1.7$  eV наилучшее совпадение с экспериментом дает формула (6b); прямая щель  $E_{gd} = 1.3$  eV (рис. 5, b) соответствует значению  $E_{g1}$ , определенному по положению максимума в спектре  $n(\hbar\omega)$  на рис. 3, b.

Для спектрального интервала  $\hbar\omega < 1.7$  eV экспериментальные зависимости  $\alpha(\hbar\omega)$  лучше всего согласуются с формулой (8), рис. 5, c. Из зависимостей  $\alpha = f(\hbar\omega)$  на рис. 5, c видно, что значения  $E_{gn}$  отрицательны:  $-0.12$  и  $-0.165$  eV для кривых 2 и 1 соответственно.

Следует отметить, что зависимость (8) с успехом используется и для описания спектров поглощения аморфных полупроводников, для которых понятия „прямые“ и „непрямые“ оптические переходы вообще трудно определить. В этом случае анализ спектров  $\alpha(\hbar\omega)$  обычно проводится с использованием универсального соотношения (9)

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega}, \quad (9)$$

где  $B = \frac{4\pi\sigma_{\min}}{nC\delta E}$ ,  $E_g$  — оптическая ширина запрещенной зоны,  $\delta E$  — ширина зоны локализованных состояний и  $C$  — скорость света [7]. Постоянная  $B = (4 \div 8) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$  и мало зависит от конкретного материала [7]. В эксперименте (рис. 5, c) из-за большой величины  $\delta E$  значение  $B \approx 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$  на порядок меньше.

В некоторых случаях [7] спектры поглощения материалов с разупорядоченной структурой лучше описываются не соотношением (9), а формулой

$$\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^3}{\hbar\omega}, \quad (10)$$

но из сравнения двух кривых на рис. 5, c видно, что переход от зависимости (9) к (10) не дает положительного результата.

Учитывая высокие значения удельного сопротивления образцов, объяснять наблюдающееся поглощение непрямые переходами через „отрицательную“ щель  $E_{gn} = -0.12$  или  $-0.165$  eV лишено смысла. Поэтому целесообразно связывать „отрицательную“ щель с межзонными оптическими переходами при участии локализованных состояний.

Эти результаты качественно согласуются с анализом спектров поглощения, полученных на основе спектров пропускания с использованием известной связи между пропусканием  $t$ , коэффициентами отражения  $R$  и поглощения  $\alpha$  [17]:

$$t = \frac{(1-R)^2 [1 + (\lambda\alpha/4\pi n)^2]}{\exp(ad) - R^2 \exp(-ad)}, \quad (11)$$

где  $d$  — толщина образца. Представленные на рис. 5, d, e, f спектры в тех же координатах, что и на

рис. 5, a, b, c, имеют и похожие особенности: выявляется прямая щель шириной 1.3 eV (рис. 5, e); для непрямых переходов — или, точнее, для межзонных оптических переходов с участием локализованных состояний —  $E_{gn} = -0.47$  eV (рис. 5, f). Кривая  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  на рис. 5, f, демонстрирующая наличие в спектре состояний щели  $E_{gn} = -0.47$  eV, представляет собой наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных.

#### 4. Обсуждение результатов

Концентрации  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrO}$  существенно выше пределов взаимной растворимости. Ионный радиус стронция ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.120$  nm) на 30% больше ионного радиуса индия ( $r_{\text{In}^{3+}} = 0.092$  nm), а катионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{In}^{3+}$  различаются и зарядовым состоянием, но ожидаемой склонности индия и стронция к формированию различных ближних порядков, свойственных бинарным соединениям  $\text{SrO}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , не наблюдается. В результате спекания керамики  $\text{In-Sr-O}$  реализуется неоднородное распределение стронция и индия по объему образцов с образованием трех фаз, в которые входят как индий, так и стронций, при сохранении доминирующей роли индия. Основная фаза представлена кристаллитами  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ , занимающими 70–75% объема образцов. Кристаллиты другого типа,  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , в несколько раз меньше по размеру и занимают около 20–25% объема. В зернах  $\text{In}_2\text{O}_3$  растворимость стронция, как показали измерения, не превышает 2%. Кроме матричной структуры  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  и группировок  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , на границах зерен образуются тонкие прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  с промежуточной концентрацией стронция и большим количеством оборванных связей, играющие роль переходного слоя между кристаллитами  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Учитывая высокую концентрацию оборванных связей в  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , кислородный индекс полагается равным не 7, а  $6 + \delta$ . По величине электропроводности эти фазы можно расположить следующим образом:  $\sigma(\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}) > \sigma(\text{In}_2\text{SrO}_4) > \sigma(\text{In}_2\text{O}_3:\text{SrO})$ . Важную роль играют также нанопустоты, обеспечивающие обмен кислородом с окружающей средой и активно влияющие на свойства образцов [15,16].

В оптических спектрах в явном виде проявляются две фазы:  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Однако выявляется лишь одна щель  $E_{gd} = 1.3$  eV (рис. 5, b и рис. 5, e), что связано со значительным влиянием локализованных состояний на оптические спектры. Главная сложность в интерпретации результатов связана с отсутствием в спектрах прямых данных об основной матричной фазе  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ . В связи с этим следует обратить внимание на размытый максимум в интервале  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2.5$  eV, справа от максимума  $E_{g1}$  на рис. 3, b. Очевидно, что он связан с соответствующими экстремумами в спектрах на рис. 4. Однако, если эти аномалии отнести к фазе  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ , то трудно понять, почему найденная щель шириной 1.5–2.3 eV (точнее ее можно определить лишь в спектрах  $\Delta R(\hbar\omega)$  и  $k(\hbar\omega)$  на рис. 4) вдвое меньше

оптической ширины запрещенной зоны нелегированного  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Установить причину этого невозможно без учета природы примесных и дефектных состояний в исследуемых образцах. Ключевой оказывается роль стронция в  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Электропроводность нелегированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  лимитируется концентрацией вакансий кислорода, обеспечивающих его высокую электропроводность ( $n$ -типа) [27]. Однако в нашем случае величина  $\sigma$  наиболее низкоомных образцов на 4–5 порядков ниже минимума металлической проводимости, что обусловлено перестройкой электронной структуры  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Прямых данных об энергии ионизации примесных состояний стронция в  $\text{In}_2\text{O}_3$  нет. В соответствии с общепринятыми представлениями полагаем, что стронций образует в  $\text{In}_2\text{O}_3$  глубокие акцепторные состояния, поскольку до сих пор мелкие акцепторы в  $\text{In}_2\text{O}_3$  не обнаружены. Считая, что 1–2% стронция достаточны для полной компенсации донорных состояний в зернах  $\text{In}_2\text{O}_3$ , получаем сильно легированный и сильно компенсированный полупроводник с высоким удельным сопротивлением. Энергия ионизации глубоких акцепторных состояний  $\delta\varepsilon \gg kT$ , и точная компенсация здесь не нужна. Это положение подтверждается прямыми экспериментами [28], в которых показано, что с увеличением концентрации стронция в  $\text{In}_2\text{O}_3$  от 0 до 1% удельное сопротивление образцов увеличивается на 3–4 порядка, наглядно иллюстрируя процесс компенсации донорных состояний кислородных вакансий акцепторными состояниями стронция.

Как известно [8], электронная структура сильно легированного и сильно компенсированного полупроводника с крупномасштабными флуктуациями потенциала может использоваться в качестве приемлемой модели аморфного полупроводника. Основная фаза,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , занимающая 3/4 объема образцов и содержащая до 2% стронция, полностью соответствует этому критерию. Наличие двух других фаз,  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  и  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , лишь усиливает это соответствие. Не случайно, лучшим приближением для описания спектров поглощения являются формулы (8), (9), используемые для интерпретации оптических спектров аморфных полупроводников. Очевидно, что непрямые оптические переходы, тем более через „отрицательную“ щель, к этому отношения не имеют.

Считаем, что при объяснении полученных результатов следует с осторожностью относиться к возможности опираться на результаты расчета зонной структуры, которые дают малые ( $< 1.5\text{ eV}$ ) значения прямой щели для  $\text{In}_2\text{O}_3$  [20,25,27]. Предлагаем более реалистичную концепцию, основанную на том, что зона глубоких акцепторных состояний стронция фиксирует уровень Ферми в кристаллитах основной матричной фазы (рис. 6, *a*), существенно модифицируя электронную структуру  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Благодаря этому в поглощении могут участвовать оптические переходы (указаны стрелками) с энергиями, значительно меньшими оптической ширины запрещенной зоны  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $E_{g0}$ ).

Выявляющуюся в спектрах поглощения прямую щель 1.3 eV (рис. 5, *b, e*) мы относим к фазе  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , связывая

с ней электронную проводимость образцов. Это обуславливает близость уровня Ферми к зоне проводимости на зонной диаграмме (рис. 6, *a*). Как видно из рис. 6, *a*, прослойкам  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  также приписывается электронная проводимость: в электронейтральном состоянии каждая оборванная связь индия (стронция) содержит по неспаренному электрону, который может участвовать в прыжковой проводимости [16]. Энергия ионизации локализованных состояний, связанных с оборванными связями, лежит в интервале 0.03–0.07 eV [16].

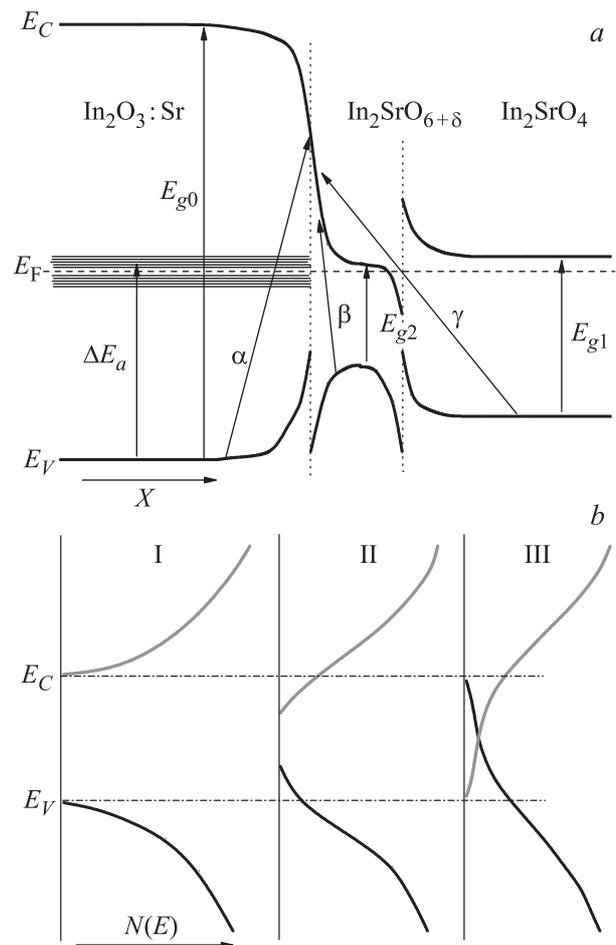
Из-за низкой концентрации (менее 5%) фаза  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  хорошо выявляется лишь в промежуточных спектрах  $\Delta R(\hbar\omega)$  и  $k(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega < 0.7\text{ eV}$  (рис. 4, *a, b*). Участие в поглощении туннельных переходов, обозначенных стрелкой с буквой  $\alpha$ , значительно упирается и размывает область оптических переходов, формируя широкие максимумы в интервале  $\hbar\omega = 1.5\text{--}2.5\text{ eV}$  (рис. 4, *a, b*). Происхождение  $\alpha$ -переходов можно связать с эффектом Франца–Келдыша [24] в сильных электрических полях на границах зерен, природа которых понятна из схемы на рис. 6, *a*. Оптические переходы могут реализоваться также при туннелировании электронов из прослоек  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  в кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  ( $\beta$ -переходы на рис. 6, *a*). Участие туннельных переходов возможно, если перенос заряда происходит на расстояния, не превышающие предельную длину туннелирования в твердом теле, 80–100 Å [29]. Поскольку прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  тонкие, не исключено и участие в поглощении фазы  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  при переходе электрона из ее валентной зоны в зону проводимости  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ . Соответствующие переходы на рис. 6, *a* обозначены стрелкой с буквой  $\gamma$ . Таким образом, наблюдающиеся в интервале  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2.5\text{ eV}$  максимумы на рис. 3, *b* и рис. 4 обусловлены суммарным эффектом от переходов  $\alpha + \beta + \gamma$  и примесного поглощения при переходах из валентной зоны кристаллитов  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  в примесную зону через щель  $\Delta E_a$ , соответствующую энергии ионизации глубоких акцепторных состояний стронция. Хорошей иллюстрацией представленных рассуждений может служить спектр отражения образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$  на рис. 3, *a*, показанный кривой 4. Избыточная — выше предела растворимости — концентрация стронция в 4 раза меньше по сравнению с  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , что значительно ограничивает возможности для формирования кристаллитов  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Из-за низких концентраций фаз  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  коэффициент отражения в области  $\hbar\omega < 2\text{ eV}$  существенно меньше по сравнению с  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ . Кривая 4 по величине коэффициента отражения близка к кривой 1. В то же время для области  $\hbar\omega > 2.2\text{ eV}$ , где основную роль заведомо играет фаза  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ , спектры отражения (кривые 1, 2, 4) совпадают. Отсюда можно сделать вывод, что в  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  энергия ионизации примесных состояний стронция  $\Delta E_a = 2\text{--}2.2\text{ eV}$ , что согласуется с поведением кривой на рис. 4, *c*. Очевидно также, что область  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2\text{ eV}$  связана с участием  $\beta$ - и  $\gamma$ -оптических переходов. Удельное сопротивление образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$  после старения ( $\rho_{293\text{K}} = 2 \cdot 10^5\ \Omega \cdot \text{cm}$ ) близко к значению

$\rho_{293\text{K}} = 1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  для образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , насыщенного кислородом, демонстрируя тем самым важную роль фаз  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  в электропроводности образцов.

Расчеты, выполненные на основе измерений параметров прыжковой проводимости образцов, показывают, что суммарная плотность локализованных состояний достигает значений  $(1-3) \cdot 10^{22} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3}$ , сопоставимых с плотностью распространенных состояний в разрешенных зонах [16]. Отжиг образцов в атмосфере кислорода при температурах  $T_a \geq 300^\circ\text{C}$  приводит к насыщению оборванных связей с увеличением удельного сопротивления до  $\rho_{293\text{K}} = 1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Снижение концентрации свободных оборванных связей приводит к уменьшению электропроводности и коэффициента отражения образцов. Колоссальная плотность локализованных состояний оказывает определяющее влияние на оптические свойства материала. Все три обнаруженных фазы выявляются в спектрах на фоне значительного вклада от оптических переходов с участием локализованных состояний. Основными источниками локализованных состояний являются: прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , нанопустоты, в которых высока концентрация оборванных связей, и примесная зона стронция в кристаллитах основной матричной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  (рис. 6, *a*). Упорядоченное расположение акцепторов, которое могло бы привести к делокализации примесных состояний [7,30], маловероятно.

Плотность локализованных состояний в образцах  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{Sr}\rangle$  настолько высока, что уже не для них, а для делокализованных состояний в разрешенных зонах возникают заметные трудности в их выявлении. Две фазы,  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , можно без особого труда обнаружить в спектре показателя преломления (рис. 3, *b*). Они заметны и в спектрах поглощения (рис. 5, *a* и рис. 5, *d*), но определить точные положения краев поглощения в них уже невозможно, особенно для  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  с высокой дефектностью, где вклады локализованных и распространенных состояний сопоставимы. Следует отметить, что в спектре показателя поглощения (рис. 4, *b*) это сделать проще. Фаза  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  лучше всего видна в спектре  $\Delta R(\hbar\omega)$ ; тем самым подчеркивается вклад ее проводящих состояний в коэффициент отражения (рис. 4, *a*). Из-за вхождения стронция в основную матричную фазу  $\text{In}_2\text{O}_3$  ее электронная структура перестраивается, и она демонстрирует свое участие в спектрах косвенным образом, благодаря переходам  $\alpha, \beta, \gamma$  и переходам через щель  $\Delta E_a$ .

Отрицательная щель  $E_{gn} = -0.47 \text{eV}$  характеризует величину перекрытия локализованных состояний. Природа „отрицательной“ щели понятна из простой модели, показанной на рис. 6, *b*. При разупорядочении структуры сначала возникают протяженные хвосты плотности состояний, уменьшающие эффективную оптическую ширину запрещенной зоны (переход от схемы (I) к (II)). С увеличением концентрации дефектов хвосты перекрываются (III), и наблюдается инверсия электронных и дырочных состояний: состояния, отщепленные от



**Рис. 6.** Зонная энергетическая диаграмма для трехфазного состояния (*a*) и схема изменений в электронной структуре образцов с увеличением плотности локализованных состояний (*b*).

валентной зоны, оказываются расположенными выше по энергии, чем состояния, отщепившиеся от зоны проводимости (схема (iii) на рис. 6, *b*). Результат обработки экспериментальных данных по поглощению согласно формуле (8) с переходом значений  $(\hbar\omega - E_g)$  в отрицательную область,  $(\hbar\omega - E_g) < 0$  при  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = 0$ , очевидно, следует интерпретировать как появление „отрицательной щели“ в спектре плотности локализованных состояний при их перекрытии в запрещенной зоне. Следует отметить, что, благодаря протяженным хвостам в плотности состояний, не только  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , но также фазы  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  могут вносить заметный вклад и в низкоэнергетические максимумы при  $\hbar\omega = 0.7-0.9 \text{eV}$  на зависимостях  $R(\hbar\omega)$  и  $n(\hbar\omega)$ .

## 5. Заключение

Установлено, что главные отличия оптических свойств образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  от нелегированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  обусловлены вхождением в кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3$  строн-

ция с формированием сильно легированной и сильно компенсированной неупорядоченной среды. Основная матричная фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  выявляется косвенно, благодаря участию в оптическом поглощении туннельных переходов и зоны примесных состояний стронция. Из-за значительного влияния локализованных состояний на электронную структуру трехфазной системы в спектрах видна только прямая щель для  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ .

Мы показали, что локализованные состояния в керамике  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  связаны с наличием оборванных связей, сосредоточенных на поверхности нанопустот и в прослойках  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , а также с примесной зоной стронция в кристаллитах матричной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ . Гигантская плотность локализованных состояний, сопоставимая с плотностью распространенных состояний в разрешенных зонах, в широком спектральном интервале качественно и количественно изменяет оптические свойства образцов.

Перекрытие хвостов плотности состояний в запрещенной зоне формирует „отрицательную“ щель в спектре локализованных состояний шириной до 0.5 eV, демонстрируя тем самым уникальную электронную структуру диэлектрического состояния исследуемого материала.

Все изменения в структуре и свойствах образцов обратимы и могут многократно воспроизводиться. Учитывая значительное влияние локализованных состояний на магнитные свойства образцов [16], очевидно, что исследуемый материал перспективен не только для создания сенсоров и газоанализаторов, чему способствует пористая структура образцов, но и для работ, связанных с магнитооптическими эффектами.

Авторы признательны А.Н. Бондарчуку, Н.И. Мезину и А.Б. Глоту за приготовление образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$ , а также З.А. Самойленко за рентгеноструктурные исследования.

## Список литературы

- [1] A.L. Dawar, J.C. Joshi. *J. Mater. Sci.* **19**, 1 (1984).
- [2] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. *Adv. i Phys.* **48**, 167 (1999).
- [3] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, V.M. Svistunov, A. Abal'oshev, E. Dinowska, P. Gierlowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski. *J. Appl. Phys.* **85**, 7282 (1999).
- [4] L.P. Gor'kov, V.Z. Kresin. *Phys. Rep.* **400**, 149 (2004).
- [5] V.D. Okunev, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, P. Gierlowski. *Phys. Rev. B* **74**, 014404 (2006).
- [6] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Р. Сzymczak, S.J. Lewandowski. *ЖЭТФ* **128**, 150 (2005).
- [7] Н. Мотт, Э. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982). 368 с.
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [9] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*. Наука, М. (1981). 385 с.
- [10] Р. Смит. *Полупроводники*. Мир, М. (1982). 560 с.
- [11] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников*. Наука, М. (1977). 366 с.
- [12] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко. *Письма в ЖЭТФ* **53**, 42 (1991).
- [13] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, A. Abal'oshev, I. Abal'osheva, P. Gierlowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski, V.N. Varyukhin, S. Barbanera. *Phys. Rev. B* **62**, 696 (2000).
- [14] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, H. Szymczak, R. Szymczak, V.V. Burkhovetski, S.J. Lewandowski. *J. Appl. Phys.* **113**, 164309 (2013).
- [15] В.Д. Окунев, Р. Шимчак, Г. Шимчак, П. Алешкевич, А.Б. Глот, А.Н. Бондарчук. *Письма в ЖЭТФ* **102**, 491 (2015).
- [16] V.D. Okunev, H. Szymczak, R. Szymczak, P. Gierlowski, A.B. Glot, A.N. Bondarchuk, V.V. Burkhovetski. *Solid State Commun.* **231–232**, 31 (2016).
- [17] J.M.D. Coey, S.A. Chambers. *MRS Bull.* **33**, 1053 (2008).
- [18] I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius, L. Engstrom. *Phys. Rev. B* **30**, 3240 (1984).
- [19] З.А. Самойленко, В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, P. Aleshkevych, Ю.М. Николаенко, Е.И. Пушенко, О. Abal'oshev, P. Gierowski, A.N. Bondarchuk, A.B. Glot. *ЖТФ* **83**, 59 (2013).
- [20] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T.G. Finstad, H. Fjellvåg. *Phys. Rev. B* **76**, 075129 (2007).
- [21] R.L. Weiher, R.P. Ley. *J. Appl. Phys.* **37**, 299 (1966).
- [22] A. Walsh, J.L.F. Da Silva, S.H. Wei, C. Korber, A. Klein, L.F.J. Piper, A. DeMasi, K.E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, R.G. Egdell. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 167402 (2008).
- [23] M. Garbuny. *Optical Physics*. Academic Press, N.Y., London (1965). 496 с.
- [24] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников*. Наука, М. (1978). 618 с.
- [25] Y. Mi, H. Odaka, S. Iwata. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, Part 1, 3453 (1999).
- [26] B. Velický. *Czech. J. Phys.* **11**, 787 (1961).
- [27] J. Rosen, O. Warschkow. *Phys. Rev. B* **80**, 115215 (2009).
- [28] Y.M. Nikolaenko, Y.E. Kuzovlev, Y.V. Medvedev, N.I. Mezin, C. Facel, A. Gurlo, L. Schlicker, T.J.M. Bayer, Y.A. Genenko. *J. Appl. Phys.* **116**, 043704 (2014).
- [29] Л.И. Глазман, К.А. Матвеев. *ЖЭТФ* **94**, 332 (1988).
- [30] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).