

Глубокие центры радиационных дефектов в монокристаллах CdZnTe, созданные потоком быстрых нейтронов

© С.В. Пляцко, Л.В. Рашковецкий

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

E-mail: plyatsko@isp.kiev.ua; rashlv@ukr.net

(Получена 30 августа 2017 г. Принята к печати 5 сентября 2017 г.)

Исследовано влияние потока быстрых нейтронов ($\Phi = 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$) на электрофизические и фотолюминесцентные свойства монокристаллов $p\text{-CdZnTe}$. Проведен изотермический отжиг ($T = 400 - 500 \text{ K}$) и определена энергия активации диссоциации радиационных дефектов, которая оказалась равной $E_D \approx 0.75 \text{ эВ}$.

DOI: 10.21883/FTP.2018.03.45615.8373

1. Введение

Теллурид кадмия — широкозонное II–VI соединение, которое благодаря высокому среднему атомному номеру и хорошему произведению подвижности на время жизни носителей как для электронов, так и дырок широко используется для $X\text{-}\gamma$ - и ядерных детекторов [1,2]. Монокристаллы теллурида кадмия благодаря своему высокому удельному сопротивлению и широкой запрещенной зоне имеют низкие токи утечки, вследствие чего детекторы на их основе могут функционировать при комнатной температуре. Кроме того, большая плотность и среднее значение атомного номера предполагают высокое поглощение в области энергий 10–500 кэВ, что делает их конкурентоспособными с Ge-детекторами и сцинтилляторами. CdTe:Cl, как полагают, является одним из лучших полупроводниковых материалов для ядерного детектирования, но производство больших слитков с высоким удельным сопротивлением и с высоким произведением подвижности на время жизни носителей изделия все еще затруднено. Хорошей альтернативой является CdZnTe, поскольку его удельное сопротивление на порядок выше, чем CdTe:Cl, он более термостабилен и может быть выращен большего размера при уменьшенной стоимости. Тем не менее использование CdTe и CdZnTe в качестве ядерных датчиков все еще испытывает недостаток в полной характеристике их поведения при различных эксплуатационных условиях. Существует незначительное количество экспериментальных работ по взаимодействию потока тепловых и быстрых нейтронов с детекторами CdTe [3] и CdZnTe [4]. Было установлено, что в электронном типе проводимости поток нейтронов создает значительную концентрацию рассеивающих центров, что приводит к значительному понижению подвижности и уменьшению времени жизни электронов с увеличением флюенса нейтронов. В $p\text{-CdZnTe}$ при такой же концентрации радиационных дефектов таких эффектов не обнаружено. Кроме того, из PICTS (спектроскопия фотоиндуцированного нестационарного тока) исследований следует, что независимо от типа применяемого облучения (γ -, низко- и высокоэнергетические нейтроны и электроны)

возникают дефекты в одном и том же энергетическом интервале, но с разной концентрацией.

Также были получены результаты, подтверждающие деградацию энергетического разрешения, сдвига фотопика и ухудшения собирающей эффективности заряда при радиационном повреждении [3] и уменьшение времени нарастания сигнала и возрастание чувствительности [4] в нейтронно-облученных детекторах. Стабильность же радиационных дефектов, которые возникают при нейтронном облучении, не исследовалась. Именно по этой причине в представленной работе проведено изучение влияния быстрых нейтронов на свойства монокристаллов CdZnTe. Основное внимание уделено спектру возникающих радиационных дефектов в зависимости от дозы облучения и их стабильности во времени при разных температурах.

2. Эксперимент

Для исследований были подготовлены монокристаллические пластины Cd_{1-x}Zn_xTe ориентации (111), которые были получены со слитков, выращенных вертикальным методом Бриджмена, с удельным сопротивлением $\rho_{300} = 4 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и величиной оптического пропускания $\tau_{10 \text{ мкм}} = 0.5$. Все исследуемые образцы $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x < 0.04$) облучались быстрыми нейтронами ($1 \cdot 10^{14}$, $5 \cdot 10^{14}$ и $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) в реакторе ВВР с эффективной энергией 1 МэВ. Температура образцов в процессе облучения не превышала 25°C. После облучения образцы выдерживали определенное время в специальных боксах и затем проводились измерения их параметров. Омические контакты к образцам формировали химическим осаждением золота. Для исследования спектров низкотемпературной фотолюминесценции (НФЛ) образцы до и после облучения раскалывали по плоскости спайности (110). Спектры НФЛ образцов исследовались при температуре жидкого гелия (4.2 K). Возбуждение осуществлялось аргоновым или He–Ne-лазерами на длине волны $\lambda = 488.0$ и $\lambda = 632.0 \text{ нм}$ соответственно. Излучение анализировалось решеточным монохроматором МДР-23.

3. Электрофизические свойства

Кристаллам $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x < 0.04$) характерны низкие значения энергии образования собственных дефектов и комплексов в присутствии фоновых примесей, энергетические уровни которых расположены в запрещенной зоне $E_v = (0.06-0.22)$ эВ. В зависимости от условий получения и степени очистки, плотность состояний на уровнях будет определять проводимость и оптические свойства кристаллов. Идентификация уровней представляется трудной задачей, поэтому зачастую приписывается собственным дефектам, остаточным неконтролируемым примесям или их комплексам. Для компенсации в монокристаллах p -CdZnTe акцепторного действия собственных дефектов можно использовать либо отжиг в парах собственных компонентов, либо легирование, либо лазерное облучение ($\hbar\omega \ll E_g$) [5–11], либо радиационное облучение. Взаимодействие кристаллов p -Cd $_{1-x}$ Zn $_x$ Te с потоком быстрых нейтронов приводит к увеличению удельного сопротивления ρ с дозой облучения Φ . Зависимость $\rho(\Phi)$ имеет разный характер при низкой и комнатной температурах. В отличие от Si и GaAs $\rho(\Phi)$ при низких значениях флюенса, удельному сопротивлению характерна область быстрого увеличения. С ростом флюенса изменение ρ при низких температурах замедляется (рис. 1, кривая $T = 100$ К), а при комнатной температуре проходит через максимум и опускается до значений, соответствующих начальной дозе облучения (рис. 1, кривая $T = 300$ К). Полученные зависимости отображают сложный процесс дефектообразования в монокристаллах Cd $_{1-x}$ Zn $_x$ Te потоком быстрых нейтронов и конкурирующий их вклад в проводимость с ростом Φ .

В совершенных монокристаллах Cd $_{1-x}$ Zn $_x$ Te, в области малых значений x доминирующим механизмом рассеяния носителей в области $T > 100$ К является рассеяние на оптических фонах, поэтому подвижность от температуры изменяется пропорционально $T^{-3/2}$.

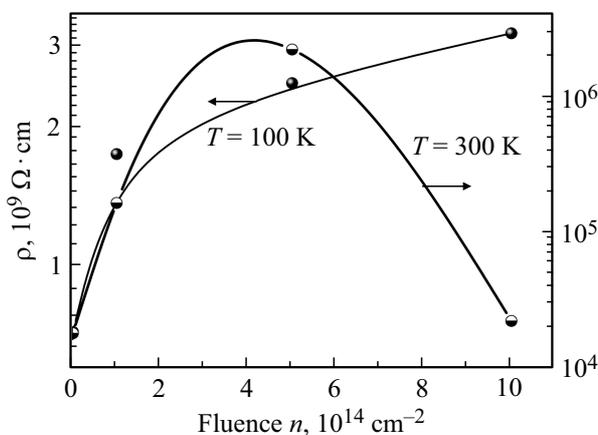


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления монокристаллов p -Cd $_{1-x}$ Zn $_x$ Te от флюенса быстрых нейтронов с $E_n=1$ МэВ при начальном значении $\rho_{300} = 1.80 \cdot 10^4$ Ом·см (кривая $T = 300$ К) и $\rho_{100} = 7.17 \cdot 10^8$ Ом·см (кривая $T = 100$ К).

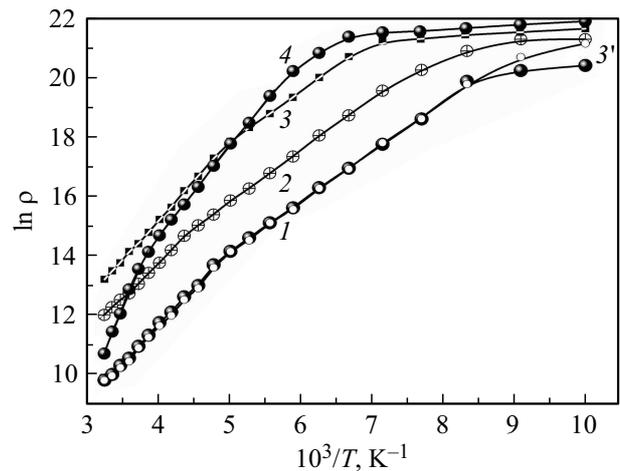


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллов p -CdZnTe. 1 — до облучения быстрыми нейтронами $\Phi = 0$, 2 — $\Phi = 1 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, 3 — $5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, 4 — $1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$. 3' — после изотермического отжига при $T = 400$ К.

Эффективные плотности состояний в свою очередь в зоне проводимости $N_c = 2(m_n kT/2\pi\hbar)^{3/2}$ и валентной зоне $N_v = 2(m_p kT/2\pi\hbar)^{3/2}$ пропорциональны $T^{3/2}$ (m_n и m_p — эффективная масса электрона и дырки). Тогда температурная зависимость удельного сопротивления $\rho = 1/(en\mu_n + ep\mu_p)$ — это экспоненциальная функция температуры (μ_n и μ_p — подвижности электронов и дырок), и зависимости $\rho(T)$ в координатах $\ln(\rho)$ от $1000/T$, представленные прямыми линиями, можно использовать для определения энергии активации проводимости материала ΔE .

На рис. 2 приведены зависимости удельного сопротивления от обратной температуры $\rho(1/T)$ для кристаллов с разной дозой облучения. По изменению наклона видно, что на фоне изменения удельного сопротивления энергетический спектр дефектов изменяется.

До начала облучения в зависимости $\rho(1/T)$ в кристаллах наблюдается один низкотемпературный наклон E_{1a} , которому соответствует энергия активации $E_{1a} \approx 0.135$ эВ. В области температур $T > 200$ К наблюдается переход к высокотемпературному наклону более глубоких дефектов $E_{2a} = E_v + 0.21$ эВ. Несмотря на то что кристаллы получены из шихты с чистотой $6N$, нельзя однозначно утверждать, что относительно мелкий уровень $E_{1a} \approx E_v + 0.135$ эВ в исходном кристалле принадлежит собственным дефектам, например вакансиям Cd. Плотность состояний на уровне не превышает $5 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$, что ниже концентрации фоновых примесей.

В облученных кристаллах ход зависимостей $\rho(1/T)$ качественно не изменяется для флюенса быстрых нейтронов $\Phi = (1-5) \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ во всей области температур.

При этом проявляется уменьшение плотности состояний на уровне E_{1a} и E_{2a} . Плотность состояний на уровне E_{1a} и E_{2a} падает более чем на 2 порядка и не превышает

$5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Уменьшение концентрации носителей может быть также связано с вкладом в проводимость более глубоких уровней, плотность состояний на которых возрастает при увеличении флюенса быстрых нейтронов. Для флюенса $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ совершенно четко видно, что на зависимостях $\rho(1/T)$ проявляются также два наклона $E_{2a} = E_v + 0.35 \text{ эВ}$ и $E_{4a} = E_v + 0.51 \text{ эВ}$. Облучение *n*-CdZnTe быстрыми нейтронами приводит также к серии радиационных дефектов с уровнями в запрещенной зоне разной плотности состояний — $E_c - 0.5$, $E_c - 0.02$, $E_c - 0.7$, $E_c - 0.43 \text{ эВ}$ [5–8], однако при более низких потоках нейтронов.

Радиационные дефекты, возникающие в кристалле после облучения быстрыми нейтронами, при температурах, близких к комнатной, не проявляли тенденции к релаксации на протяжении нескольких месяцев. Однако было замечено, что при повышении температуры выше комнатной происходит уменьшение удельного сопротивления со временем. Скорость релаксации увеличивалась с повышением температуры T_{rel} . После изотермического отжига $400 \leq T \leq 450 \text{ К}$ на зависимостях $\rho(1/T)$ проявились два наклона (рис. 2, кривая 3'), соответствующие энергии активации $E_{1a} = E_v + 0.135 \text{ эВ}$ и $E_{2a} = E_v + 0.21 \text{ эВ}$. Значение удельного сопротивления при этом во всей области температур уменьшалось почти до исходного в необлученных кристаллах. Повышение температуры отжига выше $T \geq 450 \text{ К}$ приводило в некоторых кристаллах к более глубокому падению ρ и проявлению в $\rho(1/T)$ только уровня $E_{1a} = E_v + 0.135 \text{ эВ}$, что говорит об увеличении плотности состояний на E_{1a} в результате диссоциации более глубоких центров, а также о его определяющем вкладе в проводимость в температурном интервале $77 \leq T \leq 320 \text{ К}$.

Из зависимости $p(t)$ концентрации дырок p в *p*-CdZnTe от времени изотермического отжига t (рис. 3), полученной для температур $T_1 = 350$ и $T_2 = 400 \text{ К}$,

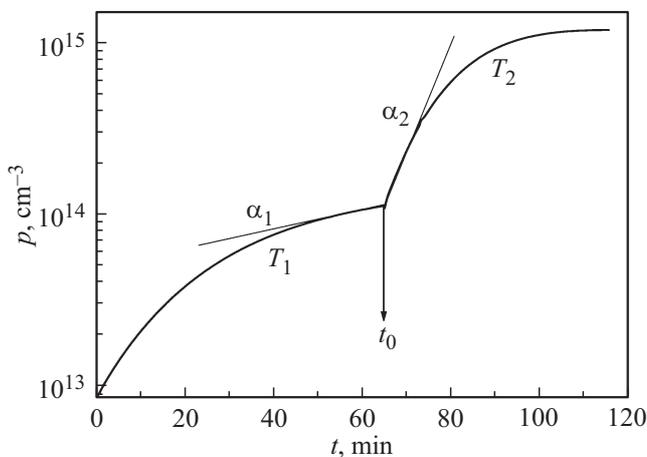


Рис. 3. Зависимость концентрации дырок p в облученных быстрыми нейтронами ($\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) монокристаллах *p*-CdZnTe от времени t изотермического отжига ($T_1 = 350$, $T_2 = 400 \text{ К}$).

можно определить энергию активации E_D изотермического отжига радиационных дефектов, поскольку наклоны α_1 и α_2 кривой $p(t)$ в момент времени t_0 перехода от температуры отжига T_1 к T_2 связаны с энергией активации E_D следующим образом [12]: $E_D = k(T_1 T_2 / (T_1 - T_2) \ln(\alpha_1 / \alpha_2))$. Рассчитанная величина энергии активации оказалась равной $E_D \approx 0.75 \text{ эВ}$.

Уменьшение удельного сопротивления при температуре отжига $T \geq 450 \text{ К}$ говорит о том, что в некоторых кристаллах существуют также более устойчивые радиационные дефекты с энергией активации выше E_D .

4. Экситонная и DA области спектра НФЛ

Обычно в нелегированных монокристаллах *p*-CdTe и *p*-CdZnTe с малым содержанием цинка в спектрах краевой НФЛ наблюдаются линия излучения связанного экситона на нейтральном акцепторе A^0X и иногда очень слабые полосы, обусловленные излучением свободного экситона и экситона, связанного на нейтральном доноре D^0X [13]. Связанный экситон D^0X в специально не легированных кристаллах проявляется слабо [14], но с введением Zn интенсивность D^0X -полосы становится более заметной [15]. Исходные кристаллы, как уже говорилось выше, имели относительно низкое значение удельного сопротивления и дырочный тип проводимости с соответствующим спектром краевой НФЛ (рис. 4, кривая 0). Спектр НФЛ состоял из слабой линии A^0X_1 — 1.5912 эВ, интенсивной линии A^0X_2 — 1.5851 эВ, ее фононного повторения (A^0X_2 -LO) — 1.5636 эВ ($\hbar\omega_{\text{LO}} = 0.0215 \text{ эВ}$) и довольно широкой бесструктурной полосы DA — 1.5447 эВ. Интенсивная линия DA-излучения указывает на значительную концентрацию мелких акцепторных центров.

Доминирующей в экситонной области спектра является A^0X_2 -линия. В низкоэнергетической спектральной области за экситонной областью наблюдается широкая полоса 1.5447 эВ со своим фононным повторением 1.5232 эВ, которая связана с переходами зона проводимости-нейтральный акцептор (eA) и донорно-акцепторная эмиссия DA (рис. 4).

В процессе облучения с увеличением флюенса во всех монокристаллах наблюдается зависимость интенсивности полос A^0X_1 и A^0X_2 от дозы облучения (рис. 5). Зависимость имеет нелинейный характер как для A^0X_1 , так и для A^0X_2 . Незначительный спад интенсивности при малых потоках быстрых нейтронов свидетельствует о том, что в монокристаллах присутствуют неустойчивые дефекты, концентрация которых уменьшается при облучении. Дальнейший рост интенсивности экситонных полос с флюенсом указывает на рост мелких нейтральных акцепторов, на которых происходит аннигиляция экситонов.

Для A^0X_2 характерным является наличие максимума (при $\Phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) с дальнейшим спадом интенсивности, что объясняется процессами безызлучательной рекомбинации. В процессе облучения с увеличением

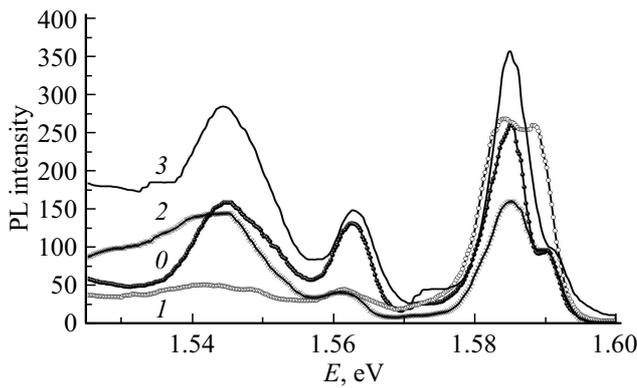


Рис. 4. Экситонная и $eA + DA$ области спектра НФЛ. Цифры возле кривых — флюенс облучения в см^{-2} . 0 — до облучения, 1 — $1 \cdot 10^{14}$, 2 — $5 \cdot 10^{14}$, 3 — $1 \cdot 10^{15}$.

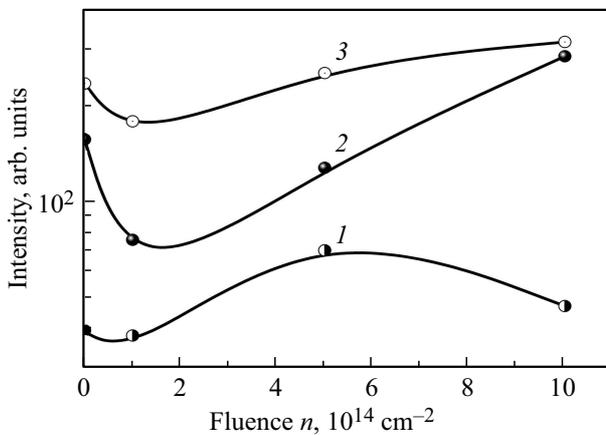


Рис. 5. Зависимость интенсивности НФЛ полос A^0X_1 (кривая 1), $eA + DA$ (кривая 2) и A^0X_2 (кривая 3) от флюенса быстрых нейтронов.

флюенса энергетическое положение A^0X_1 и A^0X_2 обычно не изменяется, но в некоторых кристаллах такое смещение все же наблюдалось за счет радиационно-стимулированных механических напряжений в окрестности нейтрального акцептора. Но как в первом, так и во втором случае наблюдалось изменение интенсивности экситонных полос A^0X_1 и A^0X_2 и полос $eA + DA$ (рис. 5).

В области излучения $eA + DA$ с увеличением флюенса изменение интегральной интенсивности линии происходит не монотонно — при малых потоках ($\Phi = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) интенсивность уменьшается более чем в 3 раза, затем возрастает более чем в 2 раза относительно исходного кристалла. Положение полосы $eA + DA$ при этом не изменяется.

Правило Хайнеса [16] в CdTe не выполняется в полной мере — энергия связи экситона на нейтральном доноре составляет $\sim 0.25 E_d$, а для энергии связи экситона на нейтральном акцепторе характерен большой разброс по энергии в пределах от 0.046 до 0.13 E_a , что не дает возможности оценить энергии активации E_a из известных энергий связи для экситонов на нейтральном акцепторе. Поэтому энергия активации E_a может

быть определена из энергетического положения пика $eA + DA$ -излучения как

$$E_{PL}^{eA^0} = E_g - E_a + \frac{1}{2} kT_e. \quad (1)$$

Для низких уровней возбуждения температуру электронов T_e можно полагать равной температуре решетки. Реально эта спектральная область всегда является проблематичной, поскольку полосы ФЛ сильно перекрываются, а в кристаллах CdZnTe с содержанием цинка выше $x \geq 0.01$ эти полосы практически никогда спектрально не разрешаются. После облучения $eA + DA$ полоса 1.5423 эВ со своими фонными повторениями 1.5211 эВ в этой области спектра становится доминирующей.

По положению пиков $eA + DA$, полагая форму линии гауссовой, была определена энергия активации акцепторов — 60.9 мэВ.

A-центры

В твердом растворе CdZnTe спектральная область 1.3–1.5 эВ практически всегда присутствует в НФЛ со значительным распределением интенсивности по слитку. Природа полосы люминесценции A-центров дискутируется до настоящего времени, но практически все экспериментальные результаты сводятся к тому, что по своей природе A-центры являются комплексами, включающими вакансии кадмия (одну или более) и донорный центр, который не является примесью замещения в металлической подрешетке.

В исходных кристаллах в спектрах НФЛ наблюдалась D–A-область в спектральном интервале 1.3–1.5 эВ с LO фонной структурой. Интенсивность фонных повторений можно описать распределением Пуассона:

$$I_n(E) = I_0 \sum_n \frac{\exp(-S) S^n}{n} \delta(E_0 - n\hbar\omega - E), \quad (2)$$

где S — фактор Хуанга–Риса, который характеризует величину электрон-фононного взаимодействия, I_0 —

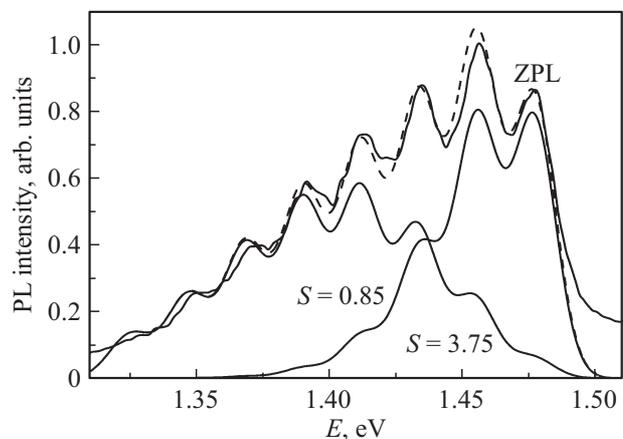


Рис. 6. Нормированные спектры A-центров. Штриховая линия — результат аппроксимации на основе формулы (2). На рисунках символом ZPL обозначено положение бесфононных линий.

интенсивность бесфонной линии. Общая полоса излучения может быть аппроксимирована распределением Пуассона с гауссовыми линиями для каждого отдельного максимума. В результате такой процедуры аппроксимации наилучшее совпадение с экспериментом получалось для суперпозиции бесфонных линий (ZPL) при $S = 3.75$ и 0.85 и при положении $h\nu_{ZPL1} = 1.4760$ и 1.4770 эВ соответственно (рис. 6).

Глубина залегания А-центра определена из спектрального положения бесфонных полос, используя выражение для излучения донорно-акцепторных пар ($h\nu = E_g - (E_a + E_d)$, $E_g = 1.606$ эВ и $E_d = 0.0138$ эВ), в предположении, что переходы происходят с мелкого донора ($E_d = 13.8$ мэВ), положение которого, как следует из оценок в приближении эффективной массы, не зависит от химической природы примеси. Энергия ионизации акцепторов для $h\nu_{ZPL} = 1.4760$ и 1.4770 эВ составляет $E_{1a} = 0.116$ и $E_{2a} = 0.115$ эВ соответственно.

Значение энергий активации акцепторных уровней E_a в запрещенной зоне попадает в тот интервал энергий, который обычно приписывают сложным дефектам, в состав которых входят собственные дефекты, фоновые примеси или примеси специально введенные.

5. Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в монокристаллах p -CdZnTe при облучении быстрыми реакторными нейтронами наблюдается зависимость интенсивности рекомбинационного излучения в спектральной области 1.3 – 1.6 эВ от флюенса. Новые рекомбинационные центры в этой области при этом не проявляются. Из исследований электрофизических свойств следует, что поток быстрых нейтронов $\Phi = 1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$, взаимодействуя с собственными точечными дефектами и их комплексами, приводит к образованию в запрещенной зоне глубоких уровней ($E_{3a} = E_v + 0.35$ эВ, $E_{4a} = E_v + 0.51$ эВ), которые, как и в n -CdZnTe, могут приводить к деградации их дозиметрических и спектрометрических свойств. Показано, что такого рода радиационные дефекты являются термически нестабильными. Изотермический отжиг при температуре $350 \leq T \leq 400$ К приводит к диссоциации глубоких радиационных дефектов (E_{3a} , E_{4a}) и восстановлению исходных свойств монокристаллов. Энергия активации отжига, определенная из зависимости концентрации носителей от времени отжига $p(t)$, составляет $E_D \approx 0.75$ эВ.

Список литературы

- [1] R.N. Redus, A.C. Huber, J.A. Pantazis. Nucl. Instrum. Meth. A, **458**, 214 (2001).
- [2] A.V. Rybka, S.A. Leonov, I.M. Prokhorets, A.S. Abuzov, L.N. Davydov, V.E. Kutny, M.S. Rowland, C.F. Smith. Nucl. Instrum. Meth. A, **458**, 248 (2001).
- [3] H. Miyamaru, T. Iida, A. Takahashi. J. Nucl. Sci. Technol., **36**, 54 (1999).
- [4] A. Cavallini, B. Fraboni, W. Dusi, M. Zanarini. J. Appl. Phys., **94**, 3135 (2003).
- [5] P. Hoschl, P. Moravec, J. Franc, E. Belas, R. Grill. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, **322**, 371 (1992).
- [6] T.E. Schlesinger, R.B. James. *Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications* [Semiconductors and Semimetals (San Diego, CA: Academic Press, 1995) v. 43].
- [7] M. Hage-Ali, P. Siffert. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, **322**, 313 (1992).
- [8] Z. Huang, E. Eissler, C. Wie. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **100**, 507 (1995).
- [9] С.В. Пляцко, Л.В. Рашковецкий. ФТП, **40** (3), 287 (2006).
- [10] S.V. Plyatsko, T.L. Petrenko, F.F. Sizov. Infr. Phys. Technol., **52**, 57 (2009).
- [11] С.В. Пляцко, Л.В. Рашковецкий. ФТП, **47**, 890 (2013).
- [12] Ж. Бургуэн, М. Лано. *Точечные дефекты в полупроводниках* (М., Мир, 1985).
- [13] D.P. Halliday, M.D.G. Potter, J.T. Mullins, A.W. Brinkman. J. Cryst. Growth, **220**, 30 (2000).
- [14] S. Seto, K. Suzuki, V.N. Abastillas, K. Inabe. J. Cryst. Growth, **214/215**, 974 (2000).
- [15] D.M. Hofmann, W. Stadler, K. Oettinger, B.K. Meyer, P. Omling, M. Salk, K.W. Benz, E. Weigel, G. Muller-Vogt. Mater. Sci. Eng. B, **16**, 128 (1993).
- [16] J.R. Haynes. Phys. Rev. Lett., **4**, 361 (1960).

Редактор Г.А. Оганесян

Deep centers of radiation defects in CdZnTe monocrystals created by fast neutron flux

S.V. Plyatsko, L.V. Rashkovetskyi

Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

Abstract The influence of fast neutron flux ($\Phi = 10^{14}$ – 10^{15} cm $^{-2}$) on electrophysical and photoluminescence properties of p -CdZnTe monocrystals was investigated. The isothermal annealing has been carried out at temperatures $T = 400$ – 500 K and the energy of activation of dissociation of radiation defects was determined and was equal to $E_D \approx 0.75$ eV.