

## Оптическое отражение в твердых растворах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с высоким содержанием индия

© А.Н. Вейс, А.В. Нащекин\*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 июня 2002 г. Принята к печати 6 сентября 2002 г.)

Исследованы спектральные зависимости коэффициента оптического отражения при 300 К в твердых растворах  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с высоким содержанием индия. В спектрах отражения выявлены особенности, связанные с неоднородностями состава изученных твердых растворов. Высказано предположение, что эти неоднородности проявляются в виде систем упорядоченных „нитей“. Прямые доказательства существования неоднородностей в  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  получены посредством изучения морфологии поверхности исследуемых образцов при помощи оптического и растрового электронного микроскопов.

В последнее время усилился интерес к изучению твердых растворов  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с высоким содержанием индия. Это связано с особенностями электрофизических свойств, выявленных в этих соединениях (см. [1] и цитированные там работы). Для интерпретации этих особенностей авторами [1] были привлечены представления о прыжковой проводимости по примесным состояниям индия. В основе использованных представлений лежит предположение [2] о том, что все атомы индия занимают эквивалентные позиции в решетке  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  (в узлах подрешетки металла) и образуют квазилокальный уровень  $E_0$ . Однако при  $x \gtrsim 0.03$ , вследствие перекрытия волновых функций отдельных примесных атомов, этот уровень уширяется в полосу квазилокальных состояний, которая при  $x = 0.05$  сливается с дном зоны проводимости.

Именно эти предположения не согласуются с результатами исследования оптического поглощения в ближайших аналогах изучаемых твердых растворов:  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  и  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Ge}_{0.3})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  [3–5]. Анализ данных, полученных в [3–5], показывает, что растворимость примеси индия в узлах подрешетки металла невелика и не превышает несколько ат%. Более того, авторами [3–5] не было обнаружено заметного уширения примесных полос индия вплоть до  $x = 0.09$ .

Результаты, полученные в [3–5], позволяют предполагать, что растворимость примеси индия в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе носит сложный характер. Впервые на это обратили внимание авторы [6]. Поэтому представлялось целесообразным выполнить детальные исследования оптических свойств  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с целью изучения особенностей энергетического спектра этих твердых растворов в широком интервале концентраций введенного индия и оценки концентрации примеси в узлах подрешетки металла. Работы [7,8], в которых исследовались оптические свойства  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с малыми  $x$ , не содержат подобной информации. В настоящей работе

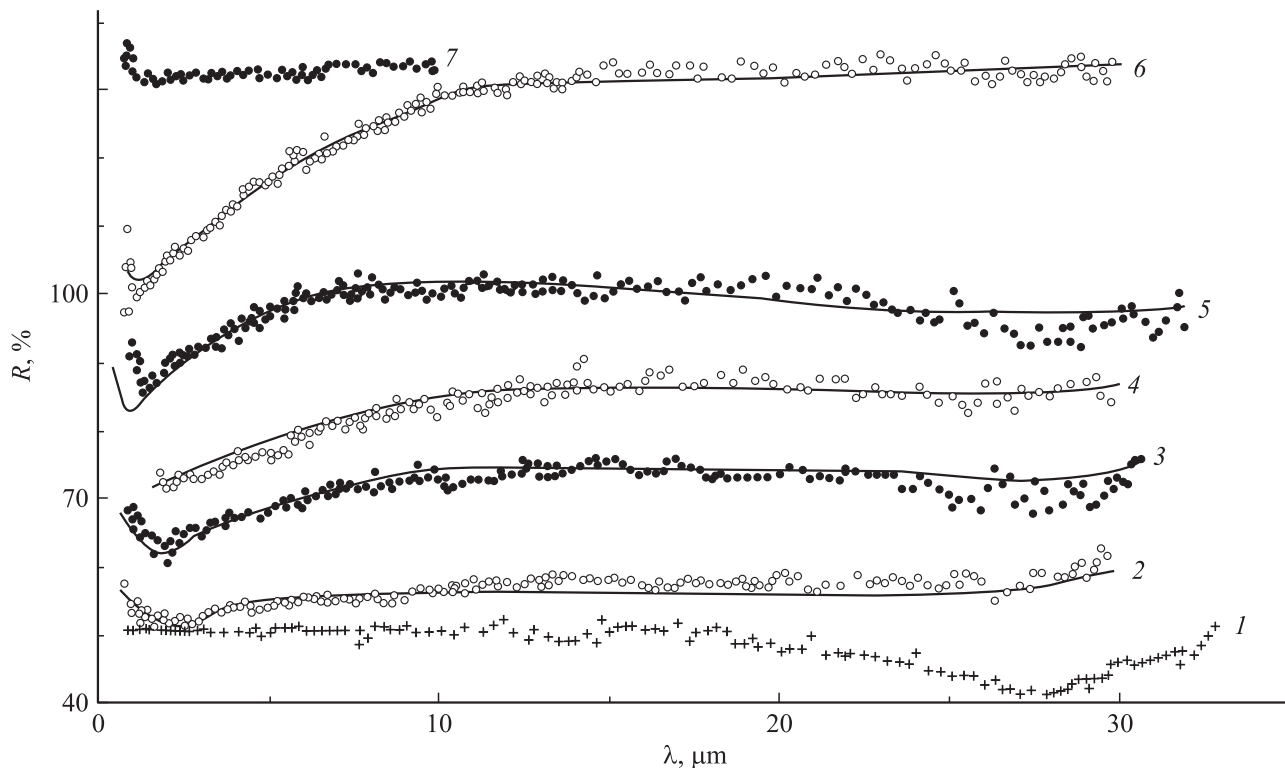
приведены результаты исследования спектров оптического отражения  $R$ .

Использованные в экспериментах образцы были приготовлены при помощи горячего прессования и подвергнуты гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 100 ч при температуре  $T_a = 650^\circ\text{C}$  [9]. Характерный размер зерна в образцах составлял  $\sim 100$  мкм. Концентрация индия  $x$  указана по закладке в шихту. Все исследованные образцы, содержащие индий, обладали электронным типом проводимости. Электрофизические свойства подобных образцов были изучены в [1]. Для сравнения в работе исследован образец  $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ , не содержащий индия, с проводимостью  $p$ -типа и холловской концентрацией дырок  $p_H = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Все эксперименты в настоящей работе были выполнены при температуре  $T = 300$  К.

Результаты исследования коэффициента отражения в  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с высоким содержанием индия оказались более чем неожиданными. Как видно из рис. 1, на котором представлены экспериментальные данные, в спектрах отражения  $R(\lambda)$  всех исследованных образцов наблюдается не один, а два минимума коэффициента отражения, расположенные при длинах волн  $\lambda_1 = 1\text{--}2$  мкм и  $\lambda_2 = 25\text{--}30$  мкм.

Природа длинноволновых минимумов коэффициента отражения была исследована в [8]. Авторами [8] было установлено, что минимумы связаны с плазменными колебаниями свободных носителей тока. Там же было показано, что незначительная глубина плазменных минимумов в  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  обусловлена сочетанием малых эффективных масс свободных электронов и низких подвижностей, величины которых в исследованных авторами [8] образцах составляли  $\sim 100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ .

Переходя к данным, полученным в настоящей работе, следует отметить, что положение длинноволновых минимумов на шкале длин волн  $\lambda$ , как это видно из рис. 1, не изменяется заметным образом при возрастании  $x$ . Это означает, что величины концентраций свободных электронов  $n$  во всех исследованных образцах близки.



**Рис. 1.** Спектральные зависимости коэффициента отражения  $R$  в  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-x}In_xTe$  при  $T = 300$  К. Точки — эксперимент;  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.07, 4 — 0.10, 5 — 0.15, 6 — 0.20, 7 — 0.03; зависимость  $R(\lambda)$  для образца 6 при  $\lambda \geq 6$  мкм приведена в [8]. Линии — расчет; период индуктивной сетки, мкм: 2 — 1.9, 3 — 1.6, 4 — 1.7, 5 — 0.8, 6 — 1.25. Для образцов 3–7 значения  $R$  увеличены на 10, 20, 30, 50, 80% соответственно.

Действительно, оценки, выполненные в рамках принятых в [8] предположений, показали, что в исследованных образцах с содержанием индия в шихте  $x \geq 0.05$  величины  $n$  варьируются в пределах  $(1.3-2.5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

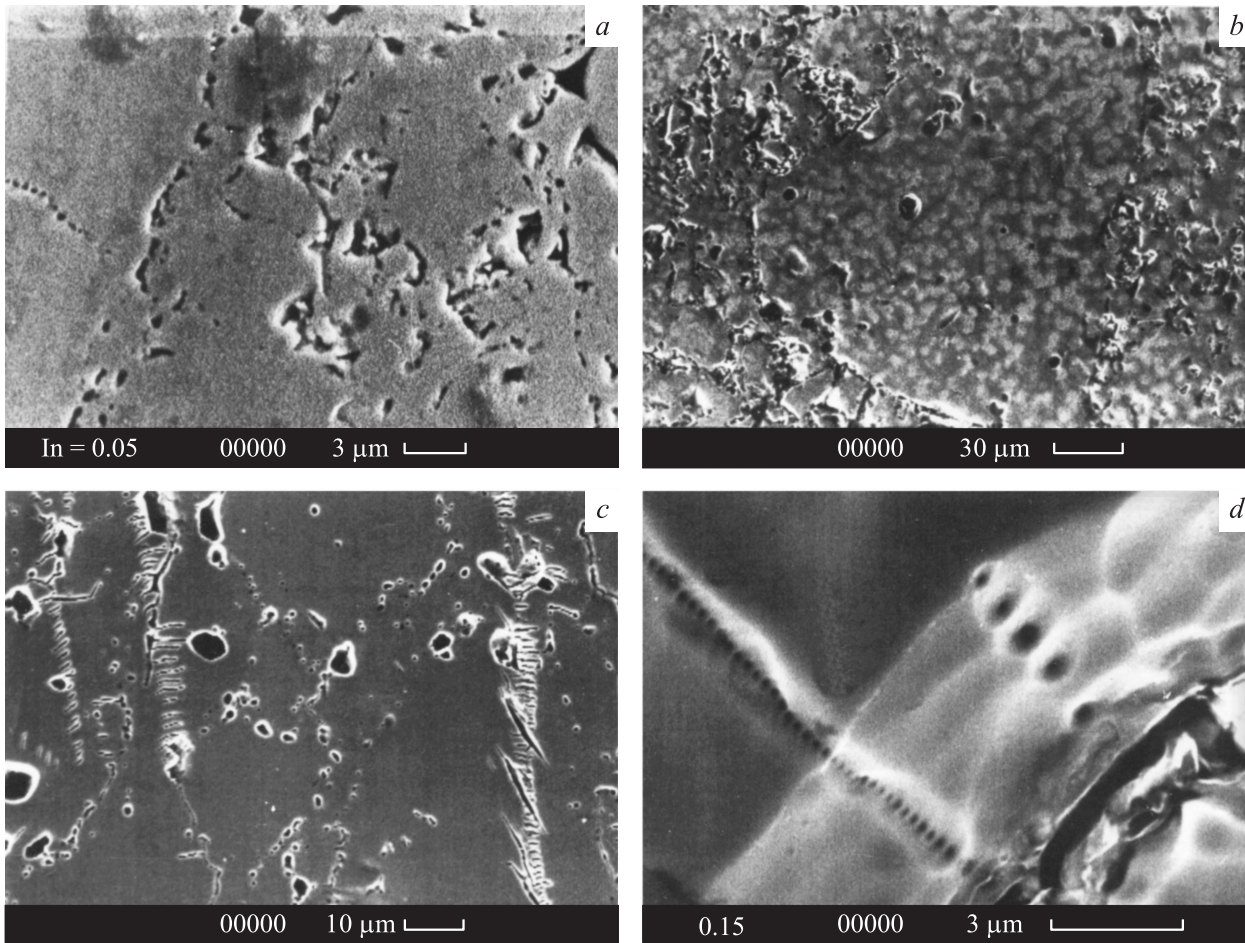
В отличие от длинноволновых, коротковолновые минимумы коэффициента отражения в  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-x}In_xTe$  наблюдаются впервые. Глубина этих минимумов возрастает при увеличении  $x$ . Однако значения  $R(\lambda_1)$  в коротковолновых минимумах отражения во всех исследованных образцах близки к соответствующим экспериментальным данным для „чистого“  $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$  без индия (зависимость 1 на рис. 1). Следует также отметить, что изменения коэффициента отражения в области коротковолновых минимумов носят резонансный характер, а значения  $R$  ни в одном из исследованных образцов не достигают 100%.

На основании этих результатов можно считать, что коротковолновые минимумы, обнаруженные в спектрах  $R(\lambda)$ , связаны с микровключениями, обладающими достаточно высокой проводимостью. Учитывая данные [10], можно предполагать, что эти микровключения либо целиком состоят из индия, либо обогащены индием. При этом доля поверхности образцов, занятая микровключениями, должна возрастать при увеличении  $x$ .

Рассмотрим теперь возможные механизмы формирования коротковолновых минимумов отражения. Самой

естественной причиной их появления в спектрах  $R(\lambda)$  могли бы быть плазменные колебания свободных носителей тока в пределах микровключений. Однако для металлического индия такое поведение  $R(\lambda)$  не характерно. В спектральном интервале  $\lambda = 0.55-10.00$  мкм коэффициент отражения индия при угле падения, близком к нормальному, варьируется в пределах 88.5-97.5% [11], что связано с влиянием межзонных переходов. Можно, однако, предположить, что микровключения представляют собою фазу, содержащую индий. В частности, металлическими свойствами, по данным [12], обладает кубическая фаза  $InTe$  (II). Однако и в этом случае при объяснении наблюдаемых эффектов могут встретиться трудности. Исходя из структуры экспериментальных спектров  $R(\lambda)$ , представленных на рис. 1, следует считать, что вклад микровключений в коэффициент отражения  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-x}In_xTe$  в области коротковолновых минимумов близок к нулю. Это означает [13], что частота релаксации носителей тока в этих неоднородностях может быть существенно ниже частоты зондирующего излучения. В этом случае, согласно [13], скорость изменения  $R$  в длинноволновой по отношению к  $\lambda_1$  области экспериментальных спектров должна быть значительно выше наблюдаемой в экспериментах.

Другой причиной появления коротковолновых минимумов в спектрах  $R(\lambda)$  может быть достаточно регу-



**Рис. 2.** Изображение поверхности  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  в отраженных электронах.  $x$ :  $a$  — 0.05,  $b$  — 0.20,  $c$  — 0.03,  $d$  — 0.15.

лярное расположение самих неоднородностей в объеме (следовательно, и на поверхности) изучаемых образцов. Это могут быть микровключения примеси в виде „капель“ или „нитей“.

Насколько известно, теории оптических явлений в полупроводниках, содержащих неоднородности подобного типа, не существует. Тем не менее можно показать, что полученные в  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  экспериментальные данные не противоречат такому предположению. Для этого можно воспользоваться результатами теоретического и экспериментального исследования инфракрасных сетчатых фильтров, выполненного авторами [14,15]. Сопоставление данных, представленных на рис. 1, с результатами [14,15] показывает, что оптические свойства  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  в области коротковолновых минимумов подобны свойствам индуктивных сеток. Это позволяет предположить, что неоднородности на поверхности исследованных образцов могут проявляться в виде упорядоченных „нитей“. На это же указывают и результаты расчета спектров  $R(\lambda)$ , выполненного в предположении об аддитивности вкладов в коэффициент отражения  $R$  со стороны  $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}:\text{In}$  ( $R_2$ ) и неоднородностей ( $R_1$ ) по формуле:  $R = R_2 + \beta R_1$

( $\beta$  — подгоночный коэффициент порядка единицы). Расчет составляющих  $R_2$  был произведен по методике, подробно изложенной в [8], а составляющих  $R_1$  — по формулам для отражения индуктивных сеток, приведенным в табл. 3 работы [5].

Результаты выполненного расчета представлены на рис. 1 линиями. Как видно из рис. 1, наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментальными точками и расчетными кривыми. Это свидетельствует о том, что появление коротковолновых минимумов в спектрах коэффициента отражения  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  действительно может быть обусловлено регулярным расположением неоднородностей в объеме (и на поверхности) исследованных образцов.

Для того чтобы получить непосредственные свидетельства существования неоднородностей, были изучены особенности поверхности  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  при помощи оптического и сканирующего электронного микроскопов. Для выявления этих особенностей поверхность образцов была подготовлена при помощи полирующего травителя на основе ферроцианата калия. Состав травителя и методика его применения детально описаны в [16].

Оказалось, что картина неоднородностей, наблюдаемая в  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ , существенно более сложная, чем это можно было предполагать на основании анализа спектров оптического отражения. Во-первых, при помощи растрового электронного микроскопа в режиме отраженных электронов на поверхности исследованных образцов были выявлены области с темным и светлым контрастом (рис. 2, *a, b*). Можно считать, что этот контраст обусловлен различиями в атомном номере, и рассматривать темные области как фазу, обогащенную легким элементом, а светлые — тяжелым. Во-вторых, в исследованных образцах были обнаружены необычные топографические дефекты поверхности в виде систем параллельных щелей (рис. 2, *c*) или отверстий (рис. 2, *d*), вытянутых в линии протяженностью до 170 мкм. Не исключено, что эти морфологические особенности поверхности  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  принадлежат к одному типу линейных дефектов, ориентированных в объеме образцов различным образом. Отметим, что разнообразные, регулярно расположенные линейные дефекты поверхности  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ , в том числе подобные показанным на рис. 2, *c*, наблюдались и при помощи оптического микроскопа.

Таким образом, исследование морфологических особенностей поверхности  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  показало, что исследованные твердые растворы неоднородны и содержат фазы различного состава. Результаты исследования спектров  $R(\lambda)$  позволяют так же предполагать, что в исследованных образцах существуют системы упорядоченных неоднородностей. Однако прямые экспериментальные подтверждения этого предположения пока не получены.

Авторы признательны С.А. Немову за предоставленные для исследований образцы, В.А. Зыкову — за полезные консультации по обработке их поверхности.

## Список литературы

- [1] С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **36**, 3 (2002).
- [2] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 55 (1985).
- [3] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, Ю.И. Равич, И.А. Рябцева, Ю.И. Уханов. ФТП, **10**, 104 (1976).
- [4] Т.В. Бочарова, А.Н. Вейс, З.М. Дашевский, В.А. Котельников, Р.Ю. Крупицкая. ФТП, **15**, 175 (1981).
- [5] Т.В. Бочарова, А.Н. Вейс, Н.А. Ерасова, В.И. Кайданов. ФТП, **16**, 1462 (1982).
- [6] A.J. Rosenberg, R. Grierson, J.C. Woolley, P. Nicolici. Trans. Met. Soc. AIME, **230**, 342 (1964).
- [7] А.Н. Вейс. ФТП, **36**, 183 (2002).
- [8] А.Н. Вейс, С.А. Немов. ФТП, **32**, 1047 (1998).
- [9] С.А. Немов, Ю.И. Равич, А.В. Березин, В.Э. Гасумянц, М.К. Житинская, В.И. Прошин. ФТП, **27**, 299 (1993).
- [10] Г.А. Калужная, К.В. Киселева. Тр. ФИАН, **177**, 5 (1987).
- [11] Г.П. Мотулевич. Тр. ФИАН, **55**, 3 (1971).
- [12] M.D. Vanus, R.E. Hanneman, M. Strongin, K. Gooen. Science, **142**, 662 (1963).

- [13] М.Н. Носков. *Оптические и магнитооптические свойства металлов* (Свердловск, УИЦ АН СССР, 1983).
- [14] J.P. Casey, E.A. Lewis. J. Opt. Soc. Amer., **42**, 971 (1952).
- [15] R. Ulrich. Infr. Phys., **7**, 37 (1977).
- [16] В.В. Робзеров, В.А. Зыков, Т.А. Гаврикова. Неорг. матер., **36**, 177 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

## Optical reflection in $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ solid solutions with high indium content

A.N. Veis, A.V. Nashchekin\*

St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia  
\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The spectral dependencies of optical reflection coefficient in  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  solid solutions with high indium content and its surface morphology have been investigated at  $T = 300$  K. Unusual peculiarities of reflection spectra associated with heterogeneities in composition of studied solid solutions were detected. It has been supposed that this heterogeneities manifest themselves in the form of well-ordered „threads“. The direct proofs of heterogeneities existence in  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  has been obtained by scanning electron and optical microscopy through the examination of the surface morphology.