

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 ~ 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 λ , 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.

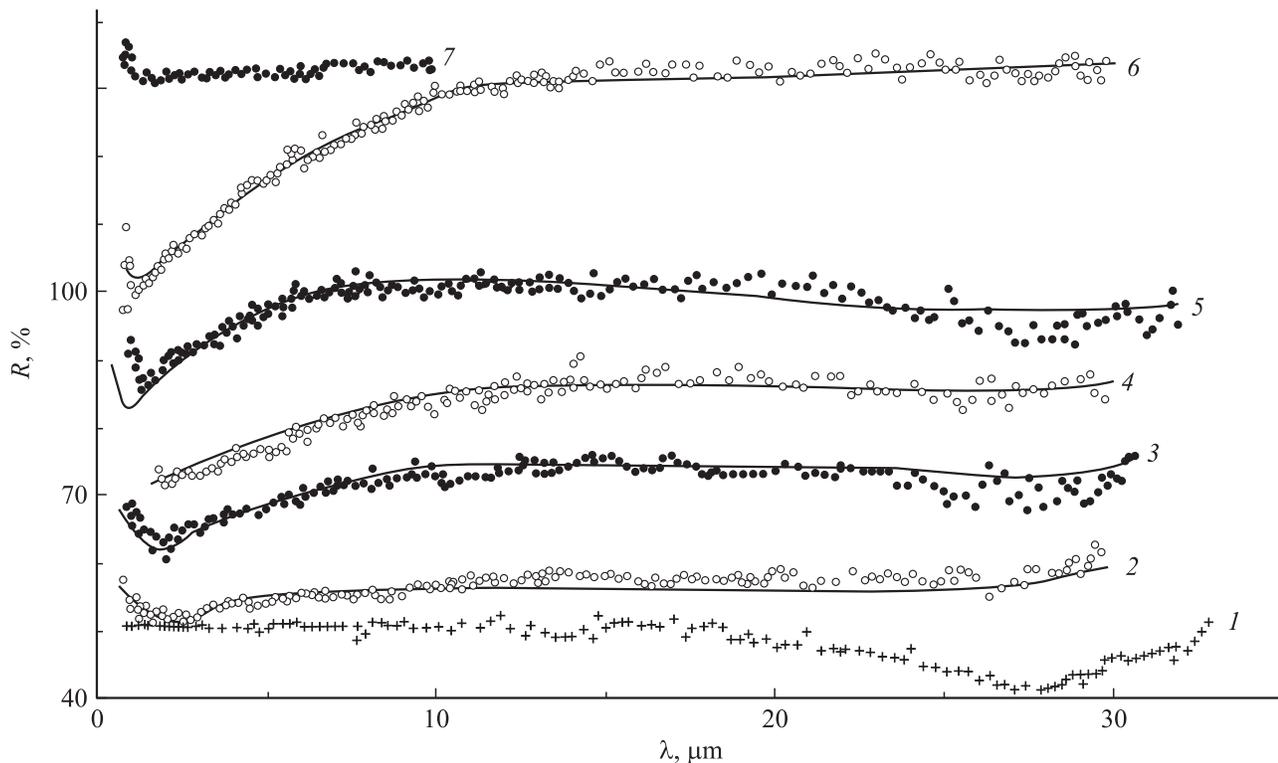


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента отражения R в $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-x}In_xTe$ при $T = 300$ К. Точки — эксперимент; x : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.07, 4 — 0.10, 5 — 0.15, 6 — 0.20, 7 — 0.03; зависимость $R(\lambda)$ для образца 6 при $\lambda \geq 6$ мкм приведена в [8]. Линии — расчет; 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 λ_1 области экспериментальных спектров должна быть значительно выше наблюдаемой в экспериментах.

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

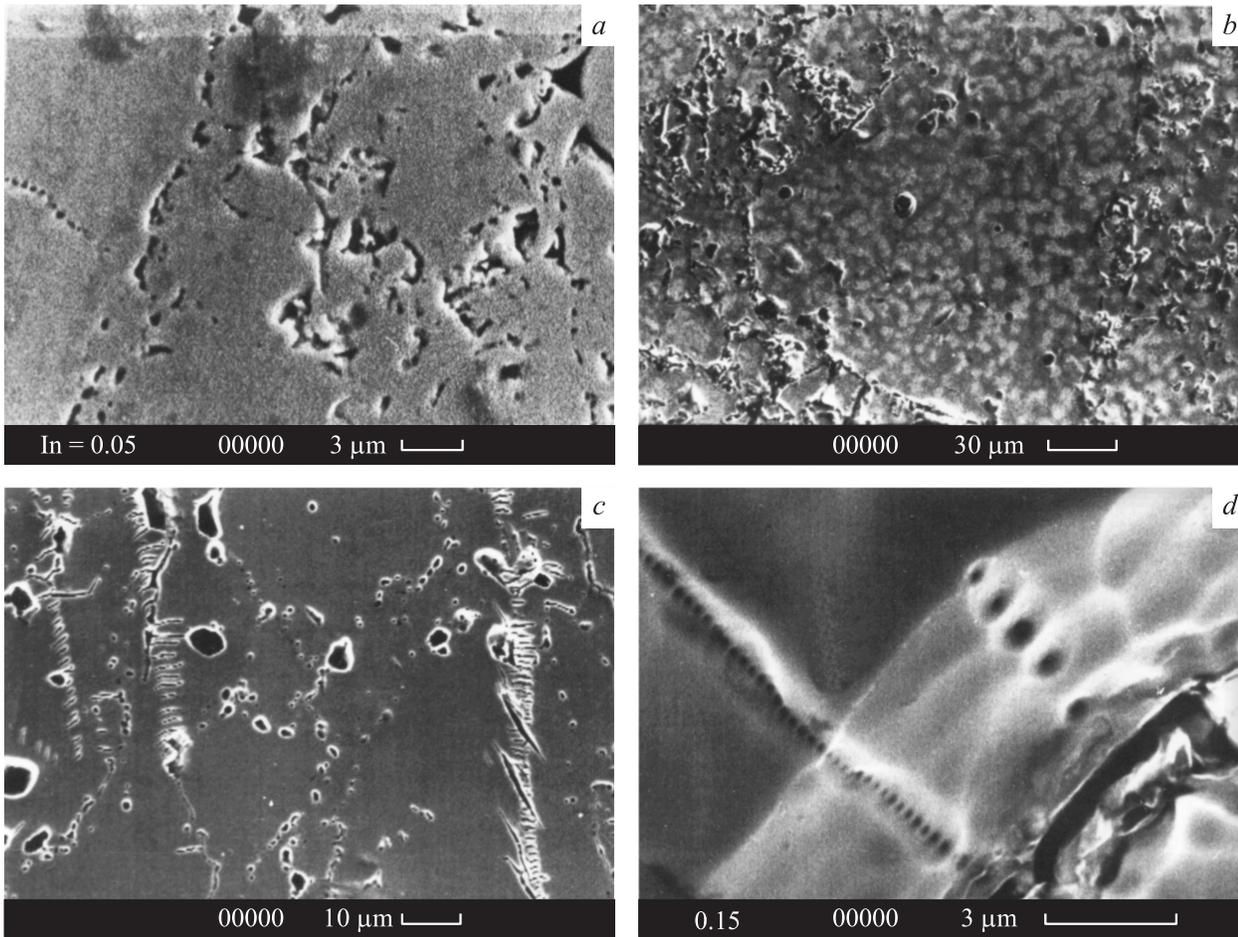


Рис. 2. Изображение поверхности $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ в отраженных электронах. x : a — 0.05, b — 0.20, c — 0.03, d — 0.15.

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: $R = R_2 + \beta R_1$

(β — 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, УНЦ 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.