

PACS: 71.23.-k, 73.20.At, 73.40.Gk, 78.40.-q

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

## ПРИРОДА ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КЕРАМИКИ

$(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10} = (\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr})_x(\text{In}_2\text{SrO}_4)_y(\text{In}_4\text{SrO}_6)_{100-(x+y)}$   
С СИЛЬНО НЕОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРОЙ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 13 июня 2019 года

*Исследованы спектры отражения, пропускания, поглощения и преломления поликристаллических образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  с низкой оптической прозрачностью. Показано, что образцы содержат 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 энергий коэффициент отражения уменьшается с ростом удельного сопротивления образцов при их насыщении кислородом. Изучены возможности классической и квантовой теории для толкования оптических свойств сильно неоднородных сред. С использованием спектров отражения и соотношения классической электродинамики рассчитаны спектральные зависимости коэффициентов преломления  $n(\hbar\omega)$  и поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$  для низкоомного состояния образцов. Результаты сопоставлены с данными, полученными на основе спектров пропускания. Установлено, что расчетные спектры поглощения могут быть интерпретированы в рамках модели, предполагающей перекрытие хвостов плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости с образованием «отрицательной» щели в плотности состояний:  $E_{g_n} = (-0.12)\text{--}(-0.47)$  eV, обусловленной перекрытием локализованных состояний 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  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Обработка экспериментальных данных позволила определить прямую щель  $E_g^{\text{dir}} = 1.3$  eV, что согласуется с положением одного из основных максимумов в спектре показателя преломления, относящегося к фазе  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Обсуждаются зонная энергетическая диаграмма и роль туннелирования, снижающего энергию для квантовых переходов с участием локализованных и делокализованных состояний.*

**Ключевые слова:** керамика  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , рентгеновский микроанализ, фазовый состав, оптические спектры, классическая электродинамика, зонная энергетическая диаграмма, туннелирование

### Введение

Исследование сильно неоднородных сред обычно сопряжено с колоссальными трудностями, и для установления связи между теми или иными свойст-

вами и конкретными элементами структуры требуются значительные усилия. При этом практически всегда остается открытым вопрос, насколько решаемые проблемы обусловлены самим материалом, и не связаны ли они с особенностями технологии приготовления образцов.

Формирование металлооксидов из смеси различных окислов является одним из традиционных методов получения материалов с новыми свойствами [1,2], однако результат этой процедуры далеко не всегда соответствует ожиданиям. Причины трудностей в прогнозировании электронных, оптических и магнитных свойств синтезируемых веществ в основном понятны. Наиболее сложным оказывается учет последствий образования примесных центров и возникновения новых фаз [3–11]. Если в состав входят два оксида, то результат зависит от их концентраций. При малых (ниже предела растворимости) содержаниях одного из компонентов добавка выступает в качестве примеси. Выше этого предела примесные свойства добавки для матричной фазы сохраняются, но возникают условия для формирования многофазной системы.

С другой стороны, могут возникать существенные искажения структуры уже известных фаз, увеличивая вклад дефектов и участие связанных с ними локализованных состояний в переносе заряда и оптических переходах [12–15]. Очевидно, что нужно учитывать все три основных фактора: особенности в поведении примесей, последствия формирования многофазной системы, природу и механизм образования локализованных состояний, связанных с дефектами.

Влияние локализованных состояний на свойства материалов, как правило, имеет ограниченный характер, поскольку их плотность значительно ниже плотности состояний в разрешенных зонах [16]. Однако и в этом случае увеличение плотности локализованных состояний может привести к существенным изменениям в электронной структуре, вызывающим доминирование прыжковой проводимости, появление примесного поглощения и протяженных хвостов в поглощении при энергиях ниже порога для межзонных оптических переходов [14,17]. Обычно для наблюдения эффектов, связанных с локализованными состояниями, необходимо создавать определенные условия: использовать низкие температуры, высокие давления, выполнять измерения в сильных электрических или магнитных полях, воздействовать на них электромагнитным излучением либо создавать комбинированные условия для эксперимента, проводя, например, измерения при низких температурах и сочетая освещение с сильными полями.

В системах с неупорядоченной структурой (аморфных, стеклообразных и др.) роль локализованных состояний более заметна [12]. Однако и здесь плотность этих состояний ограничивается общим для живой и неживой материи явлением самоорганизации [18]. В неупорядоченных системах для включения данного универсального механизма достаточно наличия сил химической связи и отличной от абсолютного нуля температуры, которые обеспечивают реализацию процессов кластеризации с насыщением валентных связей, ограничивающим плотность локализованных состояний [6,19–24].

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 дефектами, не уделяется должного внимания. В то же время наличие образцов с различными типами атомного порядка [25–27] позволяет с успехом вести работы в этом направлении. Например, в [28] показано, что в нанокристаллическом  $\text{In}_2\text{O}_3$  оптическая ширина запрещенной зоны ( $\sim 2.8 \text{ eV}$ ) заметно меньше ширины зоны в монокристаллическом  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $3.7 \text{ eV}$ ). Термическая обработка в атмосфере кислорода или в вакууме позволяет уменьшать или, наоборот, увеличивать концентрацию электронов, изменяя влияние локализованных состояний на электронные и оптические свойства образцов [29,30]. Ионная обработка слоев  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  в процессе роста существенно повышает электропроводность пленки [31], что свидетельствует о значительном влиянии дефектов локальной структуры на свойства материала [32].

Роль поверхности, особенно при наличии нанопустот в объеме образцов, зависит от конкретной микроструктуры и концентрации свободных электронов, ограничивающей ширину слоя пространственного заряда, которая при больших концентрациях не превышает нескольких ангстрем, мало влияя на свойства материала [33]. В то же время в образцах с нанокристаллической структурой площадь удельной поверхности достигает  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  при размере нанокристаллов  $7\text{--}8 \text{ nm}$  [28]. Это приводит к высокой плотности локализованных состояний на поверхности кристаллитов и к уменьшению прозрачности образцов при малых энергиях кванта: величина коэффициента поглощения  $\alpha > (1\text{--}2) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  при  $\hbar\omega = 1.5 \text{ eV}$  [28].

При невысоких концентрациях электронов наличие встроенных электрических полей у поверхности и на границах зерен может вызвать снижение пороговой энергии для межзонных оптических переходов, не связанное с непрямыми переходами. Данный альтернативный механизм поглощения, обусловленный наличием обедненного слоя у поверхности (или на границах зерен) с изменяющимся положением уровня Ферми относительно разрешенных зон, позволяет объяснить большой разброс имеющихся в литературе значений ширины не прямой щели ( $2.1\text{--}2.7 \text{ eV}$ ). В соответствии с оценками [34,35] плотность (донорных) поверхностных состояний равна  $(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Если удельная поверхность с оборванными связями велика, то связанные с ними локализованные состояния существенно влияют на свойства образцов [36–38].

Поры могут служить своеобразными «карманами», в которых концентрируются скопления молекул газа или паров воды, влияющих на оптические свойства  $\text{In}_2\text{O}_3$ . В обычных условиях нанопустоты заполняются молекулярным кислородом [36]. Существование молекул  $\text{O}_4$ , а также ионов  $\text{O}_4^+$  или  $\text{O}_4^-$  [39] пока не выявлено. В тонких пористых пленках на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$  наблюдалось присутствие полосы поглощения  $3100\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$  [40], связываемой авторами с адсорбцией большого количества воды. Влиянием дефектов на

оптические свойства пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  с кубической структурой и размером зерен до 40 nm обусловлено изменение прозрачности от 35 до 85% при длинах волн  $\sim 1100$  nm [41].

Что касается влияния примесей, то лучше всего в литературе отражено их влияние на электрические и магнитные свойства легированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  [36,37,42–45]. Изучалось поведение Cr, Mn, Ni, Fe, Sn, Cu, Sr и других примесей. Эти результаты не всегда имеют однозначную интерпретацию и во многом противоречивы, особенно если речь идет о наблюдении ферромагнетизма в нелегированных и слаболегированных образцах [46–49].

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, концентрация которых может превышать  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , что значительно увеличивает электропроводность образцов при сохранении оптической прозрачности. Рост оптической ширины запрещенной зоны с повышением концентрации олова связывается с эффектом Бурштейна–Мосса [30,50,51]. Оптическая щель линейно увеличивается с ростом концентрации электронов  $(n_e)^{2/3}$  [50]. В то же время утверждается [52], что легирование  $\text{In}_2\text{O}_3$  оловом, модифицируя электронную структуру материала, уменьшает оптическое поглощение, связанное с межзонными оптическими переходами. Выбор других примесей кажется случайным. Так, в работах [53,54] показано, что частичное замещение атомов индия атомами иттрия и скандия приводит к увеличению ширины щели; введение же лантана и актиния, наоборот, существенно ее уменьшает.

Для составов  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{In}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{In}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{In}_{1.5}\text{Ac}_{0.5}\text{O}_3$  получены следующие расчетные значения ширины щелей: 1.28–1.43, 2.20, 1.9, 1.24 и 0.82 eV. Исходя из положения уровня Ферми, сделан вывод о том, что скандий и иттрий создают в  $\text{In}_2\text{O}_3$  глубокие акцепторные состояния. При легировании  $\text{In}_2\text{O}_3$  таллием щель сужается от  $\sim 3.75$  до  $\sim 3.25$  eV [55]. Отмечается склонность золота к формированию в  $\text{In}_2\text{O}_3$  малых кластеров размером 1.5–2 nm [56]. Показано, что золото заметно увеличивает поглощение в интервале  $\hbar\omega = 1.38$ –3.1 eV. С ростом концентрации золота обнаружено уменьшение оптической ширины запрещенной зоны от 3.45 до 3.41 eV. Весьма интересно поведение ванадия (2–3%) в  $\text{In}_2\text{O}_3$  [57]. Авторы утверждают, что ионы  $\text{V}^{5+}$  замещают ионы  $\text{In}^{3+}$ . Концентрация электронов при этом достигает  $2.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Введение ванадия дает также дополнительный максимум поглощения при  $\hbar\omega = 1.32$  eV.

Значительный интерес представляют работы по исследованию гетеропереходов, особенно в нанокристаллических образцах и в пленках с пористой структурой, в которых существуют большие внутренние поверхности. Так, например, в работе [58] изучалось влияние квантовых точек CdSe на проводимость и фотопроводимость  $\text{In}_2\text{O}_3$  с размером кристаллитов от 7 до 40 nm. Нанокристаллический  $\text{In}_2\text{O}_3$  благодаря своей большой удельной поверхно-

сти может служить чувствительным слоем газовых сенсоров. Образцы показывали высокую фоточувствительность при энергиях кванта  $\sim 2$  eV.

В предлагаемой работе мы показываем, что в отличие от привычной ситуации оптические свойства исследуемых нами поликристаллических образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$  во многом определяются поведением локализованных состояний, изменяющих электронную структуру и размывающих край поглощения. Высокая плотность локализованных состояний, сопоставимая с плотностью состояний в валентной зоне и зоне проводимости, обеспечивается модификацией электронной структуры матричной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  стронцием и большим количеством оборванных связей, сконцентрированных в межкристаллитных границах и на поверхности нанопустот, содержащих кислородные кластеры, активно взаимодействующие со структурой образцов. В связи с этим образцы с пористой структурой и развитой системой нанопустот представляют значительный интерес не только для традиционного направления, связанного с созданием различных датчиков и адсорбционных сенсоров резистивного типа для газоанализаторов, но также для биологии и медицины.

Основное влияние на структуру образцов оказывают группировки с повышенной концентрацией стронция, стимулирующие образование оборванных связей и представляющие две новые фазы. Формирующаяся из нанопор и кислородных кластеров лабиринтная структура, имеющая выход на поверхность, обеспечивает гибкую реакцию свойств образцов на внешние воздействия и изменение параметров окружающей среды. Мы показали, что весьма эффективным методом исследования сильно неоднородных сред является использование соотношений классической электродинамики для получения дополнительной информации при описании сугубо квантовых эффектов, связанных с различными типами межзонных оптических переходов, квантовыми переходами с участием примесных состояний и учетом туннелирования.

### 1. Характеристика образцов и методика эксперимента

Исследованы образцы  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  с электронным типом проводимости, спеченные при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода. В изучаемой керамике имеется два типа кислорода. Атомарный кислород, входящий в структуру керамики в виде ионов  $\text{O}^{2-}$  в результате высокотемпературного синтеза и диссоциации молекулярного кислорода, весьма стабилен: его вакансии создают мелкие донорные центры, формирующие в спектрах ЭПР сигнал с  $g = 1.875$ , интенсивность которого не изменяется при низкотемпературном отжиге [29].

При отжиге 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  $O_2^-$  переходят в электронейтральное состояние и легко десорбируются с поверхности пор [36]. После потери кислорода в спектре ЭПР наблюдается линия с  $g = 2$  [29], характерная для оборванных связей [59]. Плотность локализованных состояний в основном обеспечивается управляемым взаимодействием оборванных связей с молекулярным кислородом [29,36,37].

С помощью отжига (в атмосфере кислорода или в вакууме) были получены различные структурные состояния образцов и проведены исследования их состава, структуры и оптических свойств. Электрические свойства керамики определяются прыжковой проводимостью по локализованным состояниям [36,37], поэтому отжиг в атмосфере кислорода при  $T_a \geq 300^\circ\text{C}$  вызывает переход образцов в высокоомное состояние, а последующий отжиг в вакууме при  $T_a < 300^\circ\text{C}$  или старение при комнатной температуре, наоборот, способствуют их переходу в состояние с низким сопротивлением [29]. Все изменения сопротивления обратимы, происходят в результате диффузии кислорода по межкристаллитным границам, реализуются в температурном интервале 20–500°C, адекватно характеризуют изменения в структурном состоянии образцов [29].

## 2. Экспериментальные результаты

Результаты исследований оптических спектров образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  с поликристаллической структурой оказались сложными для интерпретации, что потребовало детального изучения их состава и локальной микроструктуры.

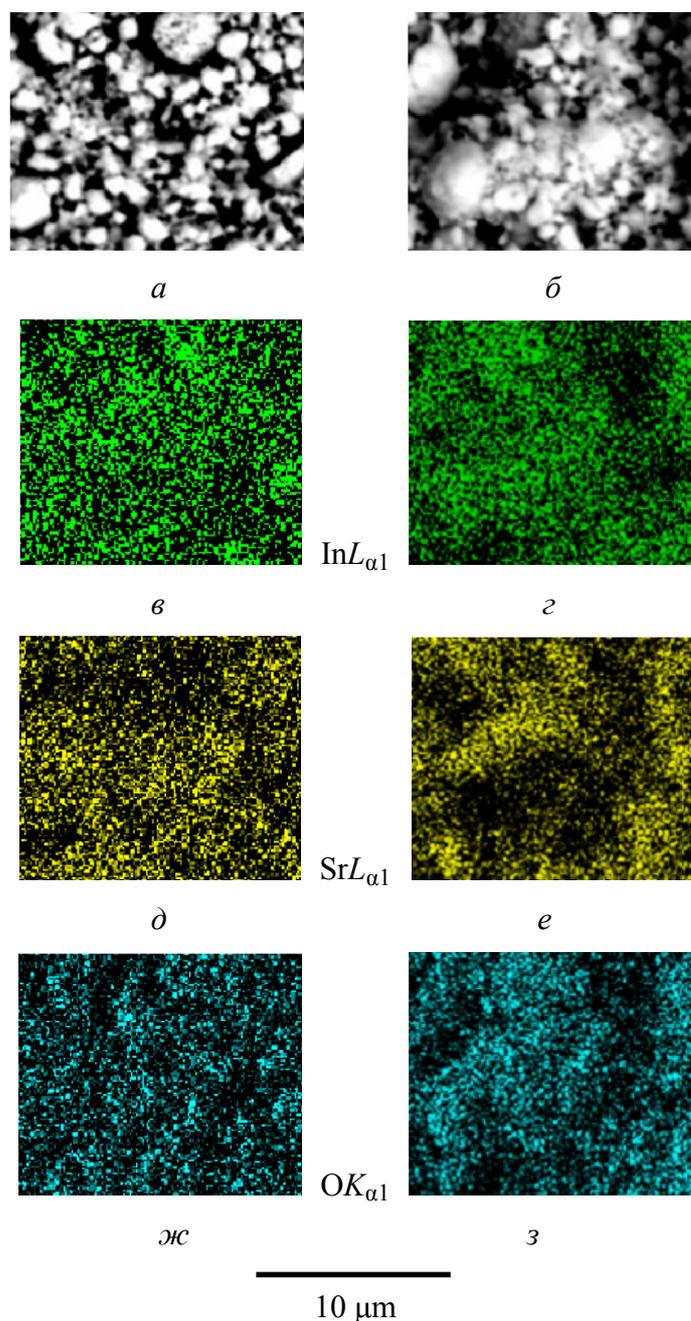
### 2.1. Растровая электронная микроскопия и данные рентгеновского микроанализа

Основные данные о составе и структуре образцов получены методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа в процессе тщательных исследований поверхностей излома. Для образцов с пористой структурой приготовление излома является наиболее приемлемым способом получения чистой поверхности, свободной от загрязнений и изменений в локальном составе. Изучены электронные изображения поверхностей излома и их вид в характеристических рентгеновских лучах  $\text{In}L_{\alpha 1}$ ,  $\text{Sr}L_{\alpha 1}$  и  $\text{OK}_{\alpha 1}$ .

Электронные изображения демонстрируют наличие характерной гранулированной среды (рис. 1,а), размеры гранул изменяются от 0.2 до 3  $\mu\text{m}$ . Изображения этого же участка в лучах  $\text{In}L_{\alpha 1}$ ,  $\text{Sr}L_{\alpha 1}$  и  $\text{OK}_{\alpha 1}$  приведены на рис. 1,в,д,ж. Гораздо реже наблюдаются участки с более неоднородной структурой (рис. 1,б). Изображения такого участка в характеристических рентгеновских лучах даны на рис. 1,г,е,з.

Как видно из рис. 1, картины поверхностей излома в лучах  $\text{In}L_{\alpha 1}$ ,  $\text{Sr}L_{\alpha 1}$  и  $\text{OK}_{\alpha 1}$  мало похожи на их электронные изображения: наблюдается иной мас-

штаб неоднородностей, очевидно, прямо связанный с соответствующими кристаллитами и мало зависящий от рельефа поверхностей гранул, наблюдаемых в их электронных изображениях.



**Рис. 1.** Вид поверхностей излома образцов: *a, б* – электронные изображения; *в–з* – те же поверхности в характеристических рентгеновских лучах

Измерения концентрации индия и стронция в большом количестве точек 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. Присутствуют

два основных типа кристаллитов, различающихся концентрацией стронция, и расположенные на их границах тонкие прослойки. Основной тип определенно связан с фазой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированной стронцием:  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ . Эти кристаллиты идентифицировали по распределению интенсивности излучения  $\text{In}L_{\alpha 1}$  (рис. 1, в, з). Кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3$  содержат от 0.5 до 2% стронция. Кристаллиты другого типа выявляются по распределению интенсивности излучения  $\text{Sr}L_{\alpha 1}$  (рис. 1, д, е). Согласно измерениям вероятная химическая формула для них имеет вид  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Состав тонких прослоек на границах зерен соответствует химической формуле  $\text{In}_4\text{SrO}_7$ . Учитывая высокую концентрацию оборванных связей в межкуристаллитных границах, эту формулу для прослоек следует переписать в виде  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ .

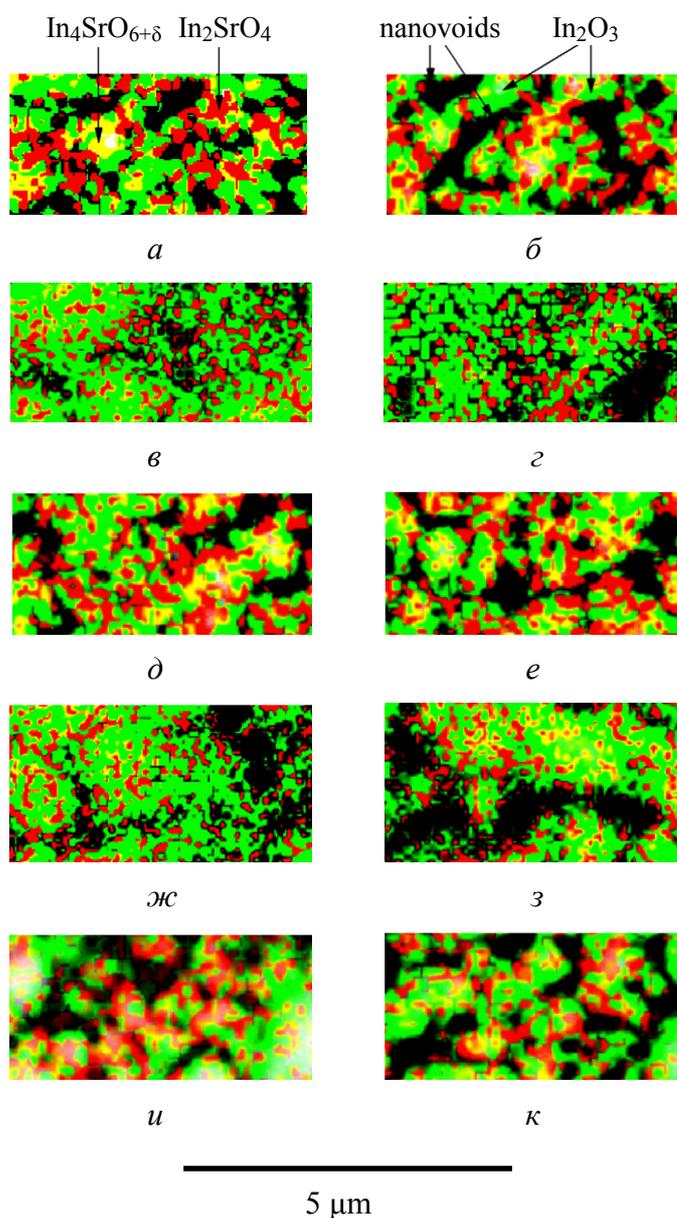
Из сравнения картин поверхностей излома в характеристических рентгеновских лучах (рис. 1, в–з) с их электронными изображениями на рис. 1, а, б ясно, что сами гранулы, их размеры и характер распределения в образцах не оказывают заметного влияния на локальную микроструктуру, поскольку гранулы возникают на конечной стадии спекания керамики в процессе объединения отдельных кристаллитов. Отдельные гранулы могут содержать до  $10^3$ – $10^4$  кристаллитов различного состава.

Изучая изображения излома в характеристических лучах (рис. 1, в–е), сложно выявить относительное расположение группировок различного состава. Полную картину можно получить при совмещении изображений. Основные наблюдающиеся конфигурации представлены набором фрагментов на рис. 2. 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  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  изменяются в основном в пределах 1000–3000 Å, достигая иногда значений 5000–6000 Å. Поперечный размер кристаллитов  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  в несколько раз меньше. Прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , показанные желтым цветом, 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 собой поверхности этих прослоек, через которые проходит разлом, однако значительная часть изображений показывает поперечные сечения тонких оболочек  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , 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 [29]. Кластеры кислорода в нанопустотах больших размеров определяют магнитные свойства образцов при низких температурах [37].

Входящий в состав керамики оксид стронция при спекании керамики активно разрыхляет структуру образцов, обеспечивая формирование локали-

зованных состояний гигантской плотности, непосредственно выявляющихся в оптических спектрах.



**Рис. 2.** Примеры распределения кристаллитов  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  (показаны красным цветом) в основной матрице  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SrO}$  (зеленого цвета). Распределение прослоек  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  показано желтым цветом, нанопустоты – черным

## 2.2. Оптические свойства

Оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  является широкозонным полупроводником с оптической шириной запрещенной зоны  $E_g^{\text{opt}} = 3.75 \text{ eV}$ . Интерес к оптическим свойствам оксида индия и его широкое использование в самых разнообразных приборах и устройствах оптоэлектроники обусловлены уникальным сочета-

нием оптической прозрачности и высокой электропроводности [34,57,60–62]. Прозрачные проводящие оксиды, которые могут одновременно использоваться в качестве прозрачного окна и проводящего контактного слоя, известны уже более столетия [63,64]. Эти оксиды широко применяются в светоизлучающих диодах, солнечных преобразователях и устройствах отображения информации, где они в настоящее время вообще незаменимы.

Один из основных подобных материалов, в частности  $\text{In}_2\text{O}_3$ , существует в трех структурных состояниях [65]. Его электронная структура, интенсивно исследуемая в течение многих десятилетий, до сих пор остается не до конца ясной. Ввиду наличия поглощения при энергиях ниже края фундаментального поглощения длительное время считалось, что форма края поглощения обусловлена участием как прямых, так и непрямых межзонных переходов. Первые измерения параметров образцов  $\text{In}_2\text{O}_3$  с монокристаллической структурой выполнены полвека назад [66]. Было показано, что прямые оптические переходы осуществляются через щель шириной  $E_g^{\text{dir}} = 3.75 \text{ eV}$ ; непрямые переходы реализуются через щель  $E_g^{\text{indir}} = 2.619 \text{ eV}$  при участии фононов с энергией  $0.069 \text{ eV}$ .

Одновременно со стремлением иметь надежные экспериментальные данные много внимания уделялось расчетам зонной структуры. Трудность расчетов связана со сложной структурой  $\text{In}_2\text{O}_3$  [65,67], содержащей 40 атомов в элементарной ячейке. Искажения решетки могут привести к радикальным изменениям в электронной структуре образцов [65]. Наряду с данными, близкими к экспериментальным результатам, в литературе можно найти самые разные величины щелей для прямых разрешенных переходов:  $0.9 \text{ eV}$  [68],  $0.8 \text{ eV}$  [67],  $\sim 1$  и  $\sim 1.5$  [52],  $0.93$  [34],  $1.1$  [65],  $1.12$  [69],  $0.79 \text{ eV}$  [70]. Длительное время участие непрямых переходов в поглощении не подвергалось сомнению, однако со временем накопилось много противоречий.

В 2008 г. была опубликована работа [71], в которой при сопоставлении результатов фотоэлектронной спектроскопии с расчетами было показано, 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, что резко уменьшает вероятность оптических переходов. Оптическая ширина запрещенной зоны в монокристаллическом  $\text{In}_2\text{O}_3$  определяется переходами электронов не с потолка валентной зоны, а с нижележащей по энергии подзоны в зону проводимости. Эти выводы были подтверждены в [35] и [72].

В [35] получено хорошее согласие теории с результатами измерений рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и показано отсутствие каких-либо признаков наличия непрямой щели. Согласно экспериментальным данным ширина прямой щели для кубической и ромбоэдрической структур равна со-

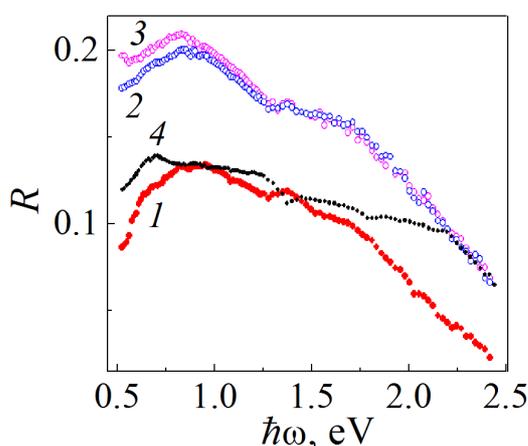
ответственно 2.93 eV (теория дает значение 3.1 eV) и 3.02 eV (при расчетном значении ширины щели 3.26 eV). Однако до сих пор появляются публикации, в которых авторы отстаивают участие непрямых переходов в  $\text{In}_2\text{O}_3$  [73].

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. В дальнейшем для проверки основных результатов исследованы спектры пропускания и полученные на их основе спектры поглощения тонкой (55  $\mu\text{m}$ ) пластинки.

### 2.2.1. Спектры отражения и преломления

Как было показано ранее [29], структурное состояние исследуемых образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  адекватно характеризуется величиной их удельного сопротивления  $\rho$ , и при выборе образцов для оптических измерений мы также исходили из этой величины.

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



**Рис. 3.** Спектры отражения образцов  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  с различным удельным сопротивлением  $\rho_{293\text{K}}$ ,  $\Omega\cdot\text{cm}$ : 1 –  $10^5$ , 2 –  $5.7\cdot 10^2$ , 3 –  $2.8\cdot 10^2$ . Кривая 4 показывает спектр отражения образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$ ,  $\rho = 3\cdot 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$

С уменьшением удельного сопротивления образцов коэффициент отражения увеличивается во всем исследуемом интервале  $\hbar\omega$ , но форма спектра в основном сохраняется (рис. 3). Значения коэффициентов отражения соответствуют известным параметрам для  $\text{In}_2\text{O}_3$  [50]. Наиболее значительные изменения наблюдаются в области  $\hbar\omega < 1.2$  eV, особенно чувствительной к изменению электропроводности образцов. В то же время видно, что изменения затрагивают и видимый диапазон спектра  $\hbar\omega = 1.5\text{--}2$  eV, в котором увеличение коэффициента отражения происходит с изменением формы спектра.

Наблюдающиеся изменения в спектрах можно описать в рамках классической электродинамики. Как известно [74,75], коэффициент отражения  $R$

можно выразить через показатель преломления  $n$ , магнитную проницаемость  $\mu$  и показатель поглощения  $k$ :

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

Зависящие от частоты величины  $n(\omega)$  и  $k(\omega)$  определяют комплексную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ , где  $\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$  и  $\varepsilon_2(\omega) = 2nk$ . Значения  $n$  обычно получают из экспериментальных данных для  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  [76].

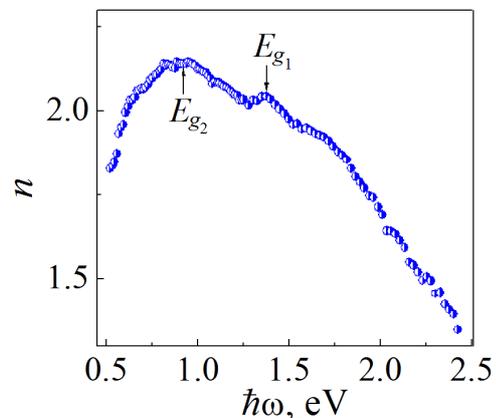
В диэлектриках  $\mu = 1$ ,  $k = 0$ , и тогда (1) упрощается:

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

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, а также используя формулу (3) и кривую  $R = f(\hbar\omega)$  на рис. 3 для образца с удельным сопротивлением  $\rho_{293\text{K}} = 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ , находим спектральную зависимость коэффициента преломления (рис. 4). Максимальное значение  $n = 2.15$  согласуется со значениями  $n = 2.25\text{--}2.35$  для  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  [50]. По другим данным [31],  $n = 1.99\text{--}2.05$  для  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ . В работе [68] расчетное значение  $n = 2.15$  eV, а полученное из эксперимента  $n = 2.35$  eV.



**Рис. 4.** Спектр показателя преломления, полученный для диэлектрического ( $\rho_{293\text{K}} = 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) состояния образца, насыщенного кислородом при  $T_a = 570$  К

В соответствии с анализом дисперсионных соотношений положение максимума в спектре преломления  $n(\hbar\omega)$  на рис. 4 характеризует ширину оптической щели [75,77]. Для исследуемых образцов основной максимум находится при  $\hbar\omega = 0.8\text{--}0.9$  eV. В спектре  $n(\hbar\omega)$  отчетливо виден второй максимум при  $\hbar\omega \sim 1.35$  eV. Его (при распространении выводов [77] на многофазное состояние) можно определенно связать с наличием второй щели. Учитывая, что электропроводность образцов определяется локализованными состояниями [37], вероятность образования которых выше всего в  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  с наиболее дефектной структурой, этой фазе следует приписать меньшую

щель:  $E_{g_2} = 0.8\text{--}0.9$  eV. Судя по характеру распределения прослоек  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  на рис. 2, эта фаза не является сплошной, но отдельные кристаллиты могут взаимодействовать друг с другом с помощью туннельных связей, что при наличии электрических полей обеспечивает реализацию прыжковой проводимости [37]. Щель  $E_{g_1} \sim 1.35$  eV мы связываем с кристаллитами  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , занимающими 20–25% объема образцов. Сильно размытый максимум  $n(\hbar\omega)$  в интервале  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2.2$  eV, как мы покажем далее, характеризует участие туннелирования в оптических переходах. Слабая особенность в спектре  $n(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega < 0.7$  eV обусловлена непосредственным влиянием локализованных состояний.

### 2.2.2. Спектры оптического поглощения

Если считать, что при насыщении кислородом образец приближается к состоянию идеального диэлектрика ( $k = 0$ ), то в соответствии с соотношениями (1), (2) находим разницу коэффициентов отражения проводящего  $R_m$  и диэлектрического  $R_i$  состояний:

$$\Delta R = R_m - R_i = \frac{(n - \mu)^2 + k^2}{(n + \mu)^2 + k^2} - \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} = \frac{k^2 4n}{[(n + 1)^2 + k^2](n + 1)^2} \approx \frac{k^2 4n}{(n + 1)^4},$$

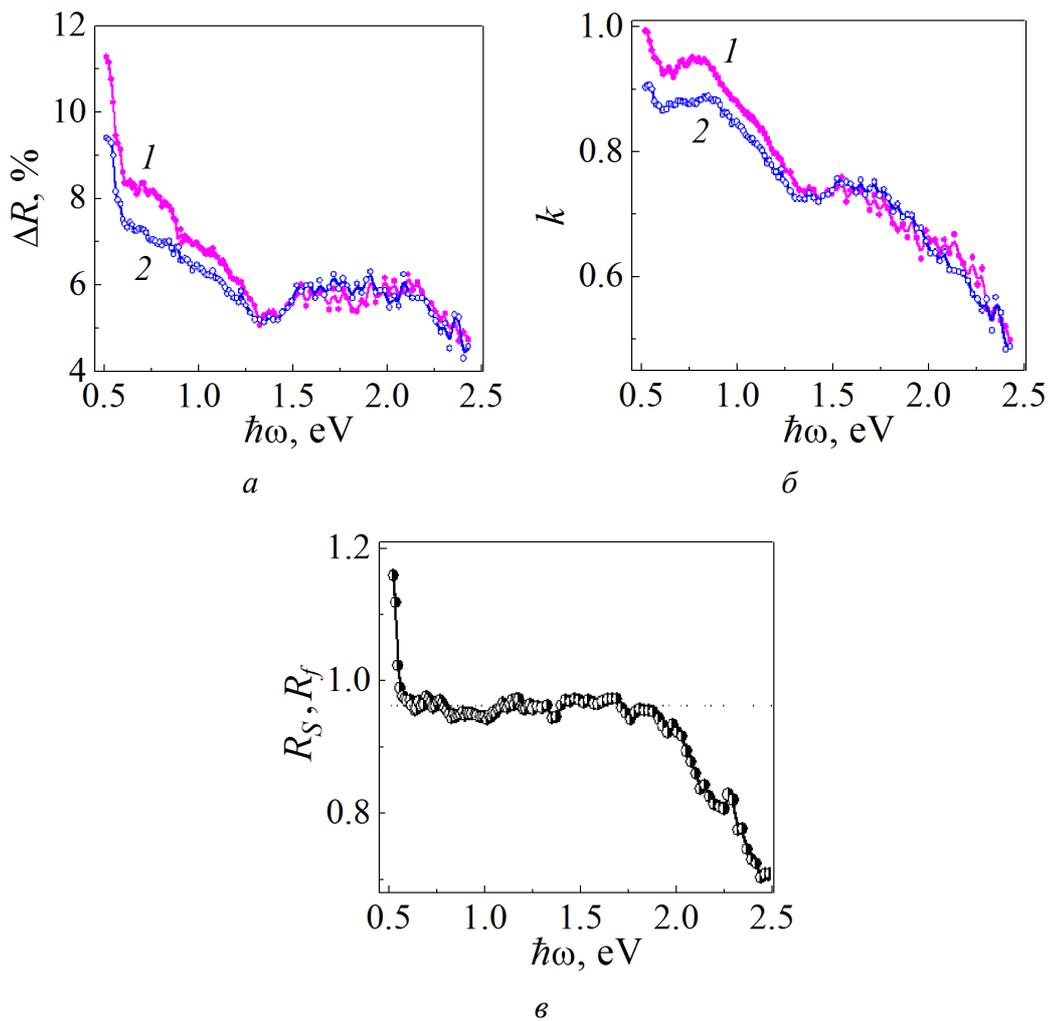
откуда можно определить показатель поглощения  $k$ :

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

Спектральные зависимости изменений коэффициента отражения  $\Delta R = f(\hbar\omega)$ , полученные из данных на рис. 3, представлены на рис. 5,а. На этом рисунке выявляются два спектральных интервала:  $\hbar\omega = 0.5\text{--}1.35$  и  $1.4\text{--}2.5$  eV. Область  $\hbar\omega = 0.5\text{--}0.9$  eV имеет максимальную чувствительность к величине  $\rho$ , подтверждая предположение о ее связи с фазой  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ . Из рисунка видно, что разница в величине  $\Delta R$  между состояниями образца с различными значениями  $\rho$  быстро убывает с увеличением  $\hbar\omega$ . Область  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2.5$  eV, в которой параметры  $\Delta R$  и  $k$  слабо меняются с изменением сопротивления, связана с туннелированием между кристаллитами различного типа и с участием оптических переходов в крупных зернах фазы  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ . Эта область оказывает меньшее влияние на изменения электрических и оптических свойств с изменением концентрации кислорода в образцах. Во всей области  $\hbar\omega = 0.5\text{--}2.5$  eV значительный вклад дают локализованные состояния, контролирующие электропроводность образцов [37].

Выводы о связи рассмотренных спектральных интервалов с соответствующими фазами подтверждаются сравнением спектров отражения от поверхности излома и после ее шлифовки (рис. 5,б). Наиболее мелкими, как

было показано в подразделе 2.1, 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, увеличивая соотношение  $R_S/R_f$  при  $\hbar\omega < 0.6$  eV. В интервале  $\hbar\omega = 0.6\text{--}1.9$  eV значения  $R_S/R_f$  не изменяются 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 сокращая долю поверхности, покрытую кристаллитами  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ .



**Рис. 5.** Проявления многофазности в оптических спектрах образцов: *a* – разница между коэффициентами отражения для проводящего  $R_m$  и диэлектрического  $R_i$  состояний,  $\Omega \cdot \text{cm}$ : 1 –  $\Delta R = R(2.8 \cdot 10^2) - R(10^5)$ , 2 –  $\Delta R = R(5.7 \cdot 10^2) - R(10^5)$ ; *б* – спектры показателя поглощения для двух состояний образца с дефицитом кислорода и различной величиной удельного сопротивления  $\rho$ ,  $\Omega \cdot \text{cm}$ : 1 –  $2.8 \cdot 10^2$ , 2 –  $5.7 \cdot 10^2$ ; *в* – 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

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  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ . Он представлен кривой 4 на рис. 3. Видно, что для данной кривой коэффициенты отражения в интервале  $\hbar\omega = 0.5\text{--}1.9$  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 2–4 на рис. 3 сближаются.

Спектры показателя поглощения  $k(\hbar\omega)$  (рис. 5,б), рассчитанные в соответствии с формулой (4) при подстановке в нее значений  $n(\hbar\omega)$  и  $\Delta R(\hbar\omega)$ , согласно данным на рис. 4 и 5,а подтверждают наличие всех трех фаз в образцах. Интервал  $\hbar\omega < 1.35$  eV на рис. 5,б, как и спектры  $\Delta R(\hbar\omega)$  на рис. 5,а, 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.

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. Это позволяет представить спектры оптического поглощения в привычном для полупроводников и диэлектриков виде (рис. 6,а). Здесь выявляются оба спектральных интервала, которые можно связать с двумя основными группами электронных состояний. Учитывая форму спектров, можно определенно говорить о наличии двух основных краев поглощения. Их положения (в согласии с результатами анализа дисперсионных соотношений [77]) соответствуют положениям двух основных максимумов в спектре показателя преломления на рис. 4.

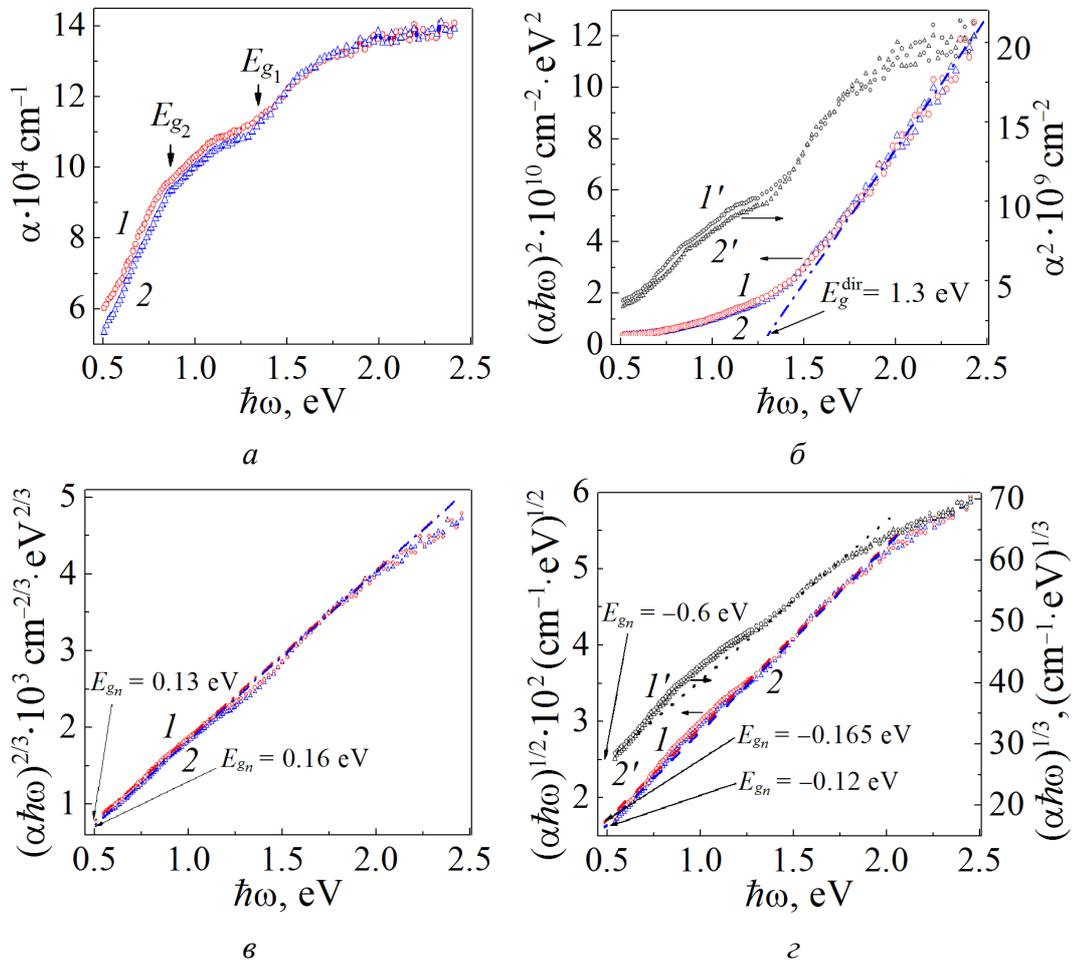
Значения основных щелей  $E_{g_1}$  и  $E_{g_2}$  в 2–3 раза меньше собственных исходным материалам  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrO}$ . Оба края поглощения сильно размыты, что затрудняет анализ возможных механизмов оптических переходов, вынуждая рассматривать последовательно известные механизмы поглощения с различной функциональной зависимостью коэффициента поглощения  $\alpha$  от энергии кванта  $\hbar\omega$  [13,16,17,75,78]. Используя значения  $\alpha$  для кривых на рис. 6,а и зависимости  $\alpha$  от  $\hbar\omega$  для прямых межзонных переходов:

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

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

мы обнаружили прямую щель  $E_g^{\text{dir}} = 1.3$  eV (рис. 6,б), которая соответствует значению  $E_{g_1}$ , определенному по положению максимума в спектре  $n(\hbar\omega)$  на

рис. 4. В литературе рассматриваются две версии зависимости  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$  – соотношения (6а) и (6б). Первая наблюдается в основном в случае резкого края оптического поглощения и не содержит в знаменателе  $\hbar\omega$ . Вторая, с  $\hbar\omega$  в знаменателе, востребована, когда край поглощения оказывается размытым. Как видно из рис. 6,б, для исследуемых образцов с экспериментом лучше согласуется вторая версия, описываемая соотношением (6б).



**Рис. 6.** Спектры оптического поглощения двух низкоомных образцов с дефицитом кислорода, полученные на основе спектров отражения (а), и те же спектры, перестроенные в координатах, соответствующих прямым разрешенным (б), прямым запрещенным (в) и непрямым (г) переходам

В области меньших  $\hbar\omega$  соответствие эксперимента с теорией улучшается с увеличением показателя степени  $\xi$  в зависимости  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^\xi$ . Так, для прямых запрещенных переходов, которые удовлетворяют соотношению

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

экспериментальные зависимости  $\alpha(\hbar\omega)$  для спектрального интервала  $\hbar\omega < 1.7$  eV согласуются с формулой (7) (рис. 6,в). Однако значения  $E_{g_n} = 0.13$  и  $0.16$  eV для обоих низкоомных образцов оказываются слишком малы, выходя за пределы исследуемого интервала  $\hbar\omega$ . То же самое можно сказать и о функции

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

которая с успехом используется для интерпретации непрямых межзонных оптических переходов. Из зависимостей  $\alpha = f(\hbar\omega)$  на рис. 6,з видно, что значения  $E_{g_n}$  для кривых 2 и 1 оказываются отрицательными: соответственно  $-0.12$  и  $-0.165$  eV.

Следует отметить, что аналогичная функция с успехом применяется и для описания спектров оптического поглощения аморфных и стеклообразных полупроводников, для которых понятия «прямые» и «непрямые» оптические переходы вообще трудно определить. В этом случае анализ экспериментальных спектров оптического поглощения обычно проводится с использованием универсального соотношения

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

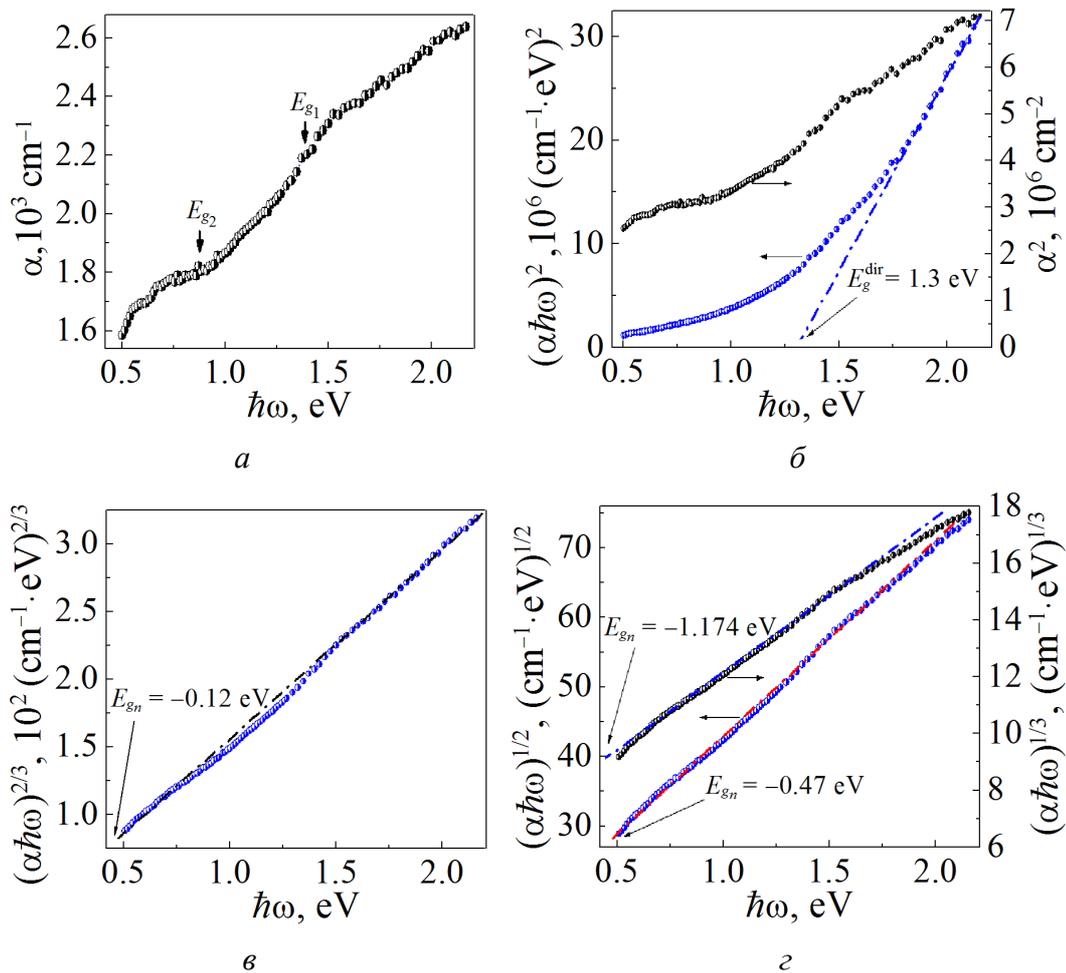
Здесь  $B = \frac{4\pi\sigma_{\min}}{nC\delta E}$  (где  $\delta E$  – ширина зоны локализованных состояний,  $C$  – скорость света),  $E_g$  – оптическая ширина запрещенной зоны [12]. Величина  $B$  является одной из фундаментальных характеристик веществ с неупорядоченной структурой и мало зависит от конкретного материала:  $B = (4-8) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ . При аппроксимации экспериментальных данных соотношением (9) (рис. 6,з) величина  $B \approx 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ , т.е. на порядок меньше, что обусловлено большой шириной зоны локализованных состояний  $\delta E$ .

В некоторых случаях [12] 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. 6,з видно, что переход от зависимости (9) к (10) не дает положительного результата. Таким образом, необходимо делать выбор между формулами (7) и (9), используя максимальные отклонения данных от их линейных аппроксимаций на рис. 6,в и з. Эти отклонения оказались равными 3.7% для кривой 1 и 2.9% для кривой 2 на рис. 6,з. В то же время на рис. 6,в они в 1.6–3 раза больше: 5.8 и 6.5% для тех же зависимостей 1 и 2. И выбор, следовательно, необходимо делать в пользу соотношений (8), (9), описывающих непрямые переходы или же спектры аморфных веществ.

Ввиду высоких значений удельного сопротивления образцов лишено всякого смысла объяснять наблюдающееся поглощение непрямыми переходами через щель шириной всего 0.13–0.16 eV и, тем более, через «отрицательную» щель  $E_{gn} = (-0.12)–(-0.165)$  eV. Поэтому целесообразно связывать «отрицательную» щель с межзонными оптическими переходами с участием локализованных состояний. Модель Мотта [12] со спектральной зависимостью  $\alpha(\hbar\omega)$ , подобной (9), такую возможность не отвергает. Вид кривых 1, 2 на рис. 6,2 показывает, что невозможно выделить вклад локализованных состояний в поглощение и точно определить обе рассмотренные щели.



**Рис. 7.** Спектры оптического поглощения, полученные на основе спектра пропускания низкоомного ( $\rho_{293K} = 2.3 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ) образца толщиной 55  $\mu\text{m}$  (а), и те же спектры, перестроенные в координатах, соответствующих прямым разрешенным (б), прямым запрещенным (в) и непрямым (г) переходам

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

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

где  $n$  – действительная часть коэффициента преломления,  $d$  – толщина образца. Значения  $n$  и  $R$  были взяты из приведенных выше экспериментальных данных.

Представленные на рис. 7 спектры поглощения в тех же координатах, что и на рис. 6, имеют и похожие особенности. Так, в спектре поглощения, перестроенном в координатах  $(\alpha\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ , выявляется прямая щель шириной 1.3 eV (рис. 7,б). Соответствующая прямым «запрещенным» переходам щель оказывается отрицательной:  $E_{g_n} = -0.12$  eV (рис. 7,в). Для непрямых переходов или, точнее, для межзонных оптических переходов с участием локализованных состояний  $E_{g_n} = -0.47$  eV (рис. 7,г). При сопоставлении кривых на рис. 7,в и г предпочтение следует отдать координатам  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ . Кривая на рис. 7,г, демонстрирующая щель  $E_{g_n} = -0.47$  eV, представляет собой наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных для модели, описывающей оптическое поглощение сильно разупорядоченной среды.

### 3. Обсуждение результатов

В исследуемой керамике 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), катионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{In}^{3+}$  различаются также 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 полагаем 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 [36,37].

В оптических спектрах в явном виде проявляются только две фазы:  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Поскольку достоверные данные о механизмах межзонных переходов в них отсутствуют, для анализа результатов нами использованы несколько наиболее известных механизмов оптического поглощения. Обработка данных по формулам (6)–(10) демонстрирует значительное влияние локализованных состояний на оптические спектры, выявляя только одну прямую щель  $E_g^{\text{dir}} = 1.3 \text{ eV}$  (рис. 6,б и 7,б), согласующуюся с положением максимума  $E_{g_1}$  в спектре показателя преломления (рис. 4).

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 возникает необходимость обратить внимание на размытый максимум в интервале  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2.5 \text{ eV}$  (справа от максимума  $E_{g_1}$  на рис. 4). Очевидно, что он связан с соответствующими максимумами в спектрах на рис. 5. 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. 5) вдвое меньше оптической ширины запрещенной зоны нелегированного  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Понять 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, действующих как донорная примесь (каждая вакансия поставляет в зону проводимости два электрона), обеспечивая электронный тип проводимости и высокую электропроводность образцов [70]. Однако в нашем случае величина  $\sigma$  даже наиболее низкоомных образцов на 4–5 порядков ниже минимума металлической проводимости, что обусловлено коренной 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. Трудности в приготовлении образцов  $\text{In}_2\text{O}_3$  с дырочной проводимостью известны с давних пор [66] и обусловлены особенностями электронной структуры этого материала [67]. Считая, что 1–2% стронция достаточно для полной компенсации донорных состояний в зернах  $\text{In}_2\text{O}_3$ , получаем сильнолегированный и сильнокомпенсированный полупроводник с высоким удельным сопротивлением. Энергия ионизации глубоких акцепторных состояний  $\delta\varepsilon \gg kT$ , и точная компенсация здесь не нужна. Это подтверждается прямыми экспериментами [79], которые показывают, что с повышением концентрации стронция от 0 до 1% удельное сопротивление увеличивается на 3–4 порядка, наглядно иллюстрируя процесс компенсации донорных состояний. Концентрация кислородных вакансий в объеме зерен  $\text{In}_2\text{O}_3$  находится в пределах 0.5–1%.

Как известно [14], электронная структура сильнолегированного и сильнокомпенсированного полупроводника с крупномасштабными флуктуациями потенциала может использоваться в качестве приемлемой модели аморфного полупроводника. Основная матричная фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$ , занимающая около 3/4 объема образцов (т.е. заведомо выше порога протекания) и содержащая до 2% стронция, полностью соответствует данному критерию. Наличие двух других фаз –  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  и  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , лишь усиливает такое соответствие. И поэтому не случайно, что лучшим приближением для описания спектров поглощения являются формулы (8) и (9), применяемые обычно 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 ( $< 1.5$  eV) значения прямой щели для  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Наблюдающиеся в эксперименте аномалии в спектрах при энергиях кванта существенно меньше оптической ширины запрещенной зоны  $\text{In}_2\text{O}_3$ , подобные слабому максимуму в поглощении при  $\hbar\omega = 1.4\text{--}1.6$  eV [80], мы связываем с локализованными состояниями и предлагаем более реалистичную концепцию. Она основана на том, что зона глубоких акцепторных состояний стронция фиксирует уровень Ферми в кристаллитах матричной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  (рис. 8), существенно модифицируя ее электронную структуру. Благодаря этому в поглощении могут участвовать оптические переходы (указаны стрелками) с энергиями, значительно меньшими оптической ширины запрещенной зоны  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $E_g^{\text{opt}}$ ).

Выявляющуюся в спектрах оптического поглощения прямую щель 1.3 eV (рис. 6,б и 7,б) мы связываем с фазой  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , не без оснований полагая, что именно она ответственна за электронную проводимость образцов. Это обусловливает близость уровня Ферми к зоне проводимости на зонной диаграмме (рис. 8). Как видим, фазе  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  также приписывается электронная проводимость: в электронейтральном состоянии каждая оборванная связь индия (стронция) содержит по неспаренному электрону, который имеет возможность участвовать в прыжковой проводимости [37]. В соответствии с экспериментальными данными [37] энергия ионизации локализованных состояний, связанных с оборванными связями, лежит в интервале 0.03–0.07 eV.

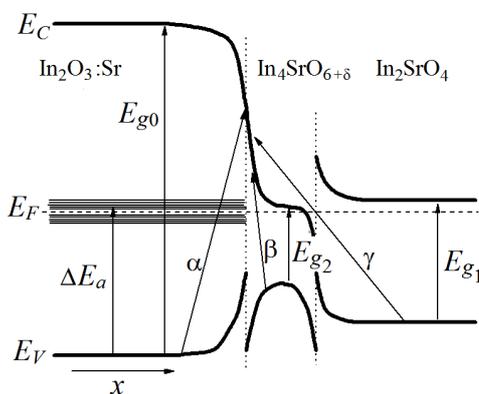


Рис. 8. Зонная энергетическая диаграмма для трехфазного состояния

Очевидно, что положение уровня Ферми в кристаллитах  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  и  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  зависит от концентрации оборванных связей, определяющих электропроводность образцов. Из-за низкой (менее 5%) концентрации фаза  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  хорошо выявляется лишь в промежуточных спектрах  $\Delta R(\hbar\omega)$  и  $k(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega < 0.7$  eV (рис. 5,а,б). Участие туннельных переходов в поглощении, обозначенных стрелкой с буквой  $\alpha$ , значительно уширяет и размывает область оптических переходов, формируя широкие максимумы в интервале  $\hbar\omega = 1.5\text{--}2.5$  eV (рис. 5,а,б).

Происхождение  $\alpha$ -переходов можно связать с эффектом Франца–Келдыша в сильных электрических полях на границах зерен [15,75], природа которых понятна из схемы на рис. 8. 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. 8). Участие туннельных переходов возможно, если перенос заряда происходит на расстояния 80–100 Å, не превышающие предельную длину туннелирования в твердом теле [81,82]. 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. 8 обозначены стрелкой с буквой  $\gamma$ . Таким образом, наблюдающиеся в интервале  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2.5$  eV максимумы на рис. 4 и 5 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 шириной  $\Delta E_a$ , 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, показанный кривой 4. Здесь избыточная (выше предела растворимости) концентрация стронция в 4 раза меньше по сравнению с его концентрацией в  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , 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  $\hbar\omega < 2$  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 в области  $\hbar\omega > 2.2$  eV, где основную роль заведомо играет фаза  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ , спектры отражения, представленные кривыми 1, 2, 4, совпадают. Отсюда можно сделать вывод, что в  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$  энергия ионизации примесных состояний стронция  $\Delta E_a = 2\text{--}2.2$  eV, что согласуется с поведением кривой на рис. 5,в. Кроме этого, очевидно, что промежуточная область в спектре  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2$  eV обусловлена участием  $\beta$ - и  $\gamma$ -оптических переходов. Удельное сопротивление образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$  после старения  $\rho_{293\text{K}} = 3 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  близко к значению  $\rho_{293\text{K}} = 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  для образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , насыщенного кислородом, что демонстрирует важную роль фаз  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  в электропроводности образцов.

Локализованные состояния, связанные с оборванными связями, обеспечивают доминирующее влияние прыжковой проводимости на электрические

свойства образцов [36,37]. Расчеты, выполненные на основе электрических измерений, показывают, что суммарная плотность локализованных состояний может достигать значений  $(1-3) \cdot 10^{22} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ , сопоставимых с плотностью распространенных состояний в разрешенных зонах [37]. Отжиг образцов в атмосфере кислорода при температурах  $T_a \geq 300^\circ\text{C}$  приводит к насыщению оборванных связей, которое сопровождается увеличением удельного сопротивления до  $\rho_{293\text{K}} = 10^5 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  и существенным уменьшением коэффициента отражения (рис. 3). Механизм этих изменений достаточно ясен. При насыщении образцов кислородом оборванная связь индия (стронция) отдает свой электрон молекуле кислорода. Благодаря кулоновскому взаимодействию положительно заряженных оборванных связей с отрицательно заряженными молекулами кислорода возникает система центров, формирующая линию с  $g$ -фактором, равным 2.5, в спектрах ЭПР и дающих основной вклад в намагниченность образцов [36]. Снижение концентрации свободных оборванных связей приводит к уменьшению электропроводности и коэффициента отражения образцов. Колоссальная плотность локализованных состояний не только воздействует на электропроводность и магнетизм образцов, но и оказывает определяющее влияние на их оптические свойства. Все три обнаруженные фазы выявляются в спектрах на фоне значительного вклада от оптических переходов с участием локализованных состояний.

Как уже отмечалось, даже в твердых телах с очень высокой степенью беспорядка (например, в аморфных и стеклообразных материалах или же после значительных радиационных воздействий) влияние локализованных состояний на оптические свойства имеет ограниченный характер, и для изучения этой проблемы необходимо создавать специальные условия. В исследованных образцах, где плотность локализованных состояний сопоставима с плотностью состояний в разрешенных зонах, таких проблем не возникает. Основными источниками локализованных состояний являются прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , нанопустоты, в которых высока концентрация оборванных связей, а также примесная зона стронция в кристаллитах основной матричной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  (рис. 8). Упорядоченное расположение акцепторов, которое могло бы привести к делокализации примесных состояний [12,83], 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 распространенных 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 найти в спектре показателя преломления (рис. 4). Они заметны и в спектрах поглощения (рис. 6,а и 7,а), 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. 5,б) это сделать проще. Фаза  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  лучше всего видна в спектре  $\Delta R(\hbar\omega)$ , тем самым показывая вклад ее проводящих состояний в коэффициент отражения (рис. 5,а). Вследствие вхождения

стронция в основную матричную фазу  $\text{In}_2\text{O}_3$  ее электронная структура перестраивается, демонстрируя свое участие в спектрах косвенным образом, благодаря переходам  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и переходам через щель  $\Delta E_a$ .

Безусловно, «отрицательная» щель  $E_{g_n} = -0.47 \text{ eV}$  не имеет никакого отношения к непрямым переходам и характеризует величину перекрытия локализованных состояний. Природа «отрицательной» щели понятна из простой модели, показанной на рис. 9. Сначала, при разупорядочении структуры, возникают протяженные хвосты плотности состояний, уменьшающие эффективную оптическую ширину запрещенной зоны (переход от схемы I к II).

С увеличением концентрации дефектов хвосты перекрываются (схема III) и наблюдается инверсия электронных и дырочных состояний: отщепленные от валентной зоны состояния оказываются расположенными выше по энергии, чем отщепившиеся от зоны проводимости (схема III на рис. 9). 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 в трехфазной системе 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  $\hbar\omega = 0.7\text{--}0.9 \text{ eV}$  на зависимостях  $R(\hbar\omega)$  и  $n(\hbar\omega)$ .

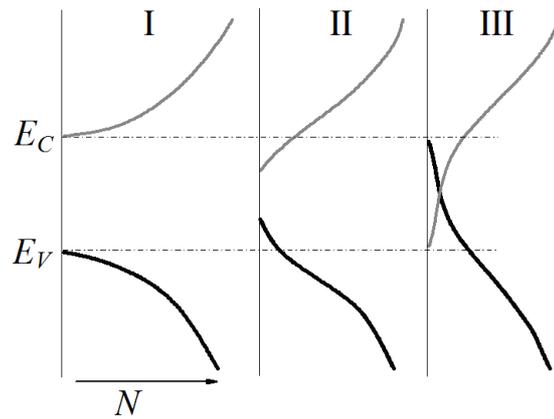


Рис. 9. Схема изменений в электронной структуре образцов с увеличением плотности локализованных состояний

### Заключение

Установлено, что главные отличия оптических свойств образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  и нелегированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  обусловлены вхождением в кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3$  стронция. При его ограниченной растворимости в матричной фазе происходит ее частичное разрушение с формированием трехфазной сильнолегированной и сильнокомпенсированной неупорядоченной среды. Показано, что форма записи химического состава образцов в виде  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  характеризует лишь концентрации окислов, взятых для приготовления керамики, и не отражает ее фазовый состав. Оказалось, что спеченная керамика вместо окисла  $\text{SrO}$  содержит  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  и  $\text{In}_4\text{SrO}_6$ . И даже электронная структура основной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  благодаря примесным состояниям стронция и связанным с

ними квантовым переходам оказывается сильно модифицированной. Матричная фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  выявляется косвенно вследствие участия в оптическом поглощении туннельных переходов и зоны примесных состояний стронция.

С использованием известных соотношений классической электродинамики нами выявлено влияние классических и квантовых эффектов на оптические свойства образцов. Эффекты, связанные с туннелированием (при участии в нем всех трех фаз), объединяют многофазную систему в единую сильно неоднородную оптическую среду, обладающую также интересными и необычными электронными и магнитными свойствами [36,37]. Построена зонная энергетическая диаграмма, отражающая роли двух гетеропереходов в трехфазной системе, зоны примесных состояний стронция в основной фазе  $\text{In}_2\text{O}_3$  и туннелирования в оптических свойствах керамических образцов.

Локализованные состояния в керамике  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$ , обусловленные преимущественно наличием оборванных связей, сосредоточены на поверхности нанопустот, в прослойках  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и примесной зоне 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 и 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. С учетом значительного влияния локализованных состояний на магнитные свойства образцов [37] очевидно, что исследуемый материал перспективен 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.

1. *A.L. Dawar, J.C. Joshi, J. Mater. Sci.* **19**, 1 (1984).
2. *A.P. Belyaev, V.P. Rubets, I.P. Kalinkin, Thin Solid Films* **256**, 23 (1995).
3. *J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnár, Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
4. *E.L. Nagaev, Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
5. *V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, A. Abal'oshev, M. Baran, M. Berkowski, P. Gierlowski, S.J. Lewandowski, A. Szewczyk, H. Szymczak, R. Szymczak, Phys. Lett.* **A325**, 79 (2004).
6. *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).
7. *L.P. Gor'kov, V.Z. Kresin, Phys. Rep.* **400**, 149 (2004).
8. *V.D. Okunev, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, P. Gierlowski, Phys. Rev.* **B74**, 014404 (2006).
9. *В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Т.А. Дьяченко, R. Szymczak, S.J. Lewandowski, H. Szymczak, M. Baran, P. Gierlowski, ФТТ* **46**, 1831 (2004).

10. J.A.M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke, W.L. IJdo, D.J.W. IJdo, *J. Solid State Chem.* **114**, 516 (1995).
11. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, R. Szymczak, S.J. Lewandowski, *ЖЭТФ* **128**, 150 (2005).
12. Н. Мотт, Э. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
13. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашиников, *Физика полупроводников*, Наука, Москва (1977).
14. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
15. В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Энделайн, Б. Эсер, *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*, Наука, Москва (1981).
16. Р. Смит, *Полупроводники*, Мир, Москва (1982).
17. Ю.И. Уханов, *Оптические свойства полупроводников*, Наука, Москва (1977).
18. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, *Письма в ЖЭТФ* **53**, вып. 1, 42 (1991).
19. V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, A. Abal'oshev, I. Abal'osheva, P. Gierłowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski, V.N. Varyukhin, S. Barbanera, *Phys. Rev.* **B62**, 696 (2000).
20. V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, H. Szymczak, R. Szymczak, V.V. Burkhovetski, S.J. Lewandowski, *J. Appl. Phys.* **113**, 164309 (2013).
21. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, *Письма в ЖЭТФ* **43**, вып. 1, 24 (1986).
22. В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, R. Szymczak, H. Szymczak, Т.А. Дьяченко, В.А. Исаев, Ю.М. Николаенко, А. Abal'oshev, P. Gierłowski, H. Bielska-Lewandowska, *Письма в ЖТФ* **38**, вып. 5, 63 (2012).
23. В.Д. Окунев, В.А. Исаев, Т.А. Дьяченко, S.J. Lewandowski, *Письма в ЖТФ* **34**, вып. 2, 46 (2008).
24. В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, Т.А. Дьяченко, А. Abal'oshev, P. Gierłowski, В.А. Исаев, *ФТТ* **53**, 15 (2011).
25. Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmischer, D. Schulz, D. Klimm, M. Albrecht, M. Pietsch, S. Ganschow, A. Kwasniewski, R. Fornari, *J. Cryst. Growth* **362**, 349 (2013).
26. Z. Galazka, R. Uecker, R. Fornari, *J. Cryst. Growth* **388**, 61 (2014).
27. D.R. Hagleitner, M. Menhart, P. Jacobson, S. Blomberg, K. Schulte, E. Lundgren, M. Kubicek, J. Fleig, F. Kubel, C. Puls, A. Limbeck, H. Hutter, L.A. Boatner, M. Schmid, U. Diebold, *Phys. Rev.* **B85**, 115441 (2012).
28. Е.А. Фориш, П.А. Фориш, П.К. Кашкаров, *ФТП* **49**, 1184 (2015).
29. З.А. Самойленко, В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, P. Aleshkevych, Ю.М. Николаенко, Е.И. Пушенко, О. Abal'oshev, P. Gierłowski, А.Н. Bondarchuk, А.В. Glot, *ЖТФ* **83**, 59 (2013).
30. M. Feneberg, J. Nixdorf, C. Lidig, R. Goldhahn, Z. Galazka, O. Bierwagen, J.S. Speck, *Phys. Rev.* **B93**, 045203 (2016).
31. П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова, Ф.З. Гильмутдинов, *ФТП* **47**, 859 (2013).
32. В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, З.А. Самойленко, В.М. Свистунов, *Письма в ЖТФ* **19**, вып. 5, 39 (1993).
33. A. Klein, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2009 (2000).
34. P. Erhart, A. Klein, R.G. Egdell, K. Albe, *Phys. Rev.* **B75**, 153205 (2007).
35. P.D.C. King, T.D. Veal, F. Fuchs, Ch.Y. Wang, D.J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G.R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R.G. Egdell, F. Bechstedt, C.F. McConville, *Phys. Rev.* **B79**, 205211 (2009).
36. В.Д. Окунев, Р. Шимчак, Г. Шимчак, П. Алешкевич, А.Б. Глот, А.Н. Бондарчук, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 491 (2015).

37. V.D. Okunev, H. Szymczak, R. Szymczak, P. Gierłowski, A.B. Glot, A.N. Bondarchuk, V.V. Burkhovetski, Solid State Commun. **231–232**, 31 (2016).
38. Е.А. Фори, А.В. Марикуца, М.Н. Мартышов, П.А. Фори, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, П.К. Кашкаров, ЖЭТФ **138**, 738 (2010).
39. Н.П. Липихин, Успехи химии **44**, 1366 (1975).
40. И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников, И.А. Пронин, С.Е. Игошина, А.П. Сугаев, Е.И. Теруков, ФТТ **57**, 2304 (2015).
41. И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков, А.А. Иваненко, И.В. Немцев, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, Ю.Л. Михлин, И.А. Максимов, В.В. Иванов, С.В. Балашов, Д.С. Карпенко, ФТП **47**, 546 (2013).
42. J.M.D. Coey, S.A. Chambers, MRS Bull. **33**, 1053 (2008).
43. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000).
44. Raghava P. Panguluri, P. Kharel, C. Sudakar, R. Naik, R. Suryanarayanan, V.M. Naik, A.G. Petukhov, B. Nadgorny, G. Lawes, Phys. Rev. **B79** 165208 (2009).
45. D. Be'rardan, E. Guilmeau, D. Pelloquin, JMMM **320**, 983 (2008).
46. A. Sundaresan, B. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao, Phys. Rev. **B74**, 161306 (2006).
47. N.H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, V. Brizé, Phys. Rev. **B73**, 132404 (2006).
48. J. He, S. Xu, Y.K. Yoo, Q. Xue, H.C. Lee, S. Cheng, X.D. Xiang, G.F. Dionne, I. Takeuchi, Appl. Phys. Lett. **86**, 052503 (2005).
49. T. Ohno, T. Kawahara, H. Tanaka, T. Kawai, M. Oku, K. Okada, S. Kohiki, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L957 (2006).
50. I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius, L. Engstrom, Phys. Rev. **B30**, 3240 (1984).
51. H. Fujiwara, M. Kondo, Phys. Rev. **B71**, 075109 (2005).
52. O.N. Mryasov, A.J. Freeman, Phys. Rev. **B64**, 233111 (2001).
53. H.A. Rahnamaye Aliabad, H. Arabshahi, Journal of Asian Scientific Research **1**, 427 (2011).
54. S.M. Hosseini, H.A. Rahnamaye Aliabad, A. Kompany, Modern Phys. Lett. **B24**, 2251 (2010).
55. D.O. Scanlon, A. Regoutz, R.G. Egdell, D.J. Morgan, G.W. Watson, Appl. Phys. Lett. **103**, 262108 (2013).
56. М.И. Ивановская, Е.А. Оводок, Д.А. Котиков, И.И. Азарко, Вестник БГУ. Сер. 2, № 1, 3 (2014).
57. Huibin Li, Ning Wang, Xingyuan Liu, Optics Express **16**, 194 (2008).
58. А.С. Ильин, Н.П. Фантина, М.Н. Мартышов, П.А. Фори, А.С. Чижев, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, П.К. Кашкаров, ФТП **50**, 619 (2016).
59. Ф.Н. Буханько, В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Изв. вузов. Физика № 7, 51 (1989).
60. J.E. Medvedeva, A.J. Freeman, Europhys. Lett. **69**, 583 (2005).
61. S. Yoshidomi, M. Hasumi, T. Sameshima, Appl. Phys. **A116**, 2113 (2014).
62. H. Baqiah, N.B. Ibrahim, M.H. Abdi, S.A. Halim, J. Alloys Compd. **575**, 198 (2013).
63. F. Streintz, Ann. Phys. (Leipzig) **9**, 854 (1902).
64. K. Badeker, Ann. Phys. (Leipzig) **22**, 749 (1907).
65. S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T.G. Finstad, H. Fjellvåg, Phys. Rev. **B76**, 075129 (2007).
66. R.L. Weiher, R.P. Ley, J. Appl. Phys. **37**, 299 (1966).
67. H. Odaka, S. Iwata, N. Taga, S. Ohnishi, Y. Kaneta, Y. Shigesato, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5551 (1997).

68. *Y. Mi, H. Odaka, S. Iwata*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 3453 (1999).
69. *F. Fuchs, F. Bechstedt*, Phys. Rev. **B77**, 155107 (2008).
70. *J. Rosen, O. Warschkow*, Phys. Rev. **B80**, 115215 (2009).
71. *A. Walsh, J.L. Da Silva, S.H. Wei, C. Korber, A. Klein, L.F. Piper, A. DeMasi, K.E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, R.G. Egdell*, Phys. Rev. Lett. **100**, 167402 (2008).
72. *L.F.J. Piper, A. DeMasi, S.W. Cho, K.E. Smith, F. Fuchs, F. Bechstedt, C. Körber, A. Klein, D.J. Payne, R.G. Egdell*, Appl. Phys. Lett. **94**, 022105 (2009).
73. *K. Irmischer, M. Naumann, M. Pietsch, Z. Galazka, R. Uecker, T. Schulz, R. Schewski, M. Albrecht, R. Fornari*, Phys. Status. Solidi **A211**, 54 (2014).
74. *M. Garbuny*, Optical Physics, Academic Press, New York and London (1965).
75. *А.И. Ансельм*, Введение в теорию полупроводников, Наука, Москва (1978).
76. *I. Vozovic*, Phys. Rev. **B42**, 1969 (1990).
77. *B. Velický*, Czech. J. Phys. **11**, 787 (1961).
78. *К. Зеегер*, Физика полупроводников, Мир, Москва (1977).
79. *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).
80. *Г.Г. Унтила, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.А. Тимофеев*, ФТП **46**, 984 (2012).
81. *Л.И. Глазман, К.А. Матвеев*, ЖЭТФ **94**, 332 (1988).
82. *Y. Xu, D. Ephron, M.R. Beasley*, Phys. Rev. **B52**, 2843 (1995).
83. *P.W. Anderson*, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).

*V.D. Okunev, T.A. D'yachenko, V.V. Burkhovetski*

NATURE OF FUNDAMENTAL EFFECT  
OF LOCALIZED STATES ON THE OPTICAL SPECTRA OF THE  
(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>90</sub>(SrO)<sub>10</sub> = (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sr)<sub>x</sub>(In<sub>2</sub>SrO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>(In<sub>4</sub>SrO<sub>6</sub>)<sub>100-(x+y)</sub> CERAMICS  
CHARACTERIZED BY A STRONGLY INHOMOGENEOUS STRUCTURE

Reflection, transmission, absorption, and refraction spectra of polycrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrO samples with low optical transparency are investigated. It is shown that the samples contain the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>SrO<sub>4</sub> crystallites, and the In<sub>4</sub>SrO<sub>6+δ</sub> interlayers. In the range of low energy, the reflection coefficient decreases with an increase in resistivity of the samples saturated with oxygen. The abilities of the classical theory and the quantum one are studied with respect to the interpretation of optical properties of strongly inhomogeneous media. Using reflection spectra and equations of classical electrodynamics, the spectral dependences of refraction index  $n(\hbar\omega)$  and absorption coefficient  $\alpha(\hbar\omega)$  are calculated for low-resistance states of the samples. The results are compared with the data obtained on the basis of transmission spectra. It is found that the calculated absorption spectra can be interpreted within the framework of the model assuming an overlap of band tails in the density of states of valence and conduction bands with formation of «negative» gap in the density of states,  $E_{g_n} = (-0.12)–(-0.47)$  eV, caused by overlapping of localized states at strong structure disordering of the samples. It is shown that along with high concentration of defects, the major role in blurring of the absorption edge and a shift in the range of small energy is played by a band of deep acceptor states of strontium in the basic matrix phase of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Processing of experimental data has allowed determination of the direct gap  $E_g^{\text{dir}} = 1.3$  eV that is co-ordinated with a position of one of the basic maxima in re-

fraction index spectrum relating to the  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  phase. The energy band diagram and the role of tunneling decreasing energy for quantum transitions with participation of localized and delocalized states are discussed.

**Keywords:**  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  ceramics, X-ray microanalysis, phase composition, optical spectra, classical electrodynamics, band energy diagram, tunneling

**Fig. 1.** Surfaces of fractures:  $a, \bar{b}$  – electron images;  $\bar{b}-z$  – the same surfaces in characteristic X-rays

**Fig. 2.** Examples of distribution of the  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  crystallites (marked by red) in the fundamental matrix of  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SrO}$  (green). Distribution of the  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  interlayers and nanocavities is marked by yellow and black, respectively

**Fig. 3.** Reflection spectra of the  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  samples characterized by different resistivity  $\rho_{293\text{K}}, \Omega \cdot \text{cm}$ : 1 –  $10^5$ , 2 –  $5.7 \cdot 10^2$ , 3 –  $2.8 \cdot 10^2$ . Curve 4 demonstrates the reflection spectra of the образец  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$  sample,  $\rho = 3 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$

**Fig. 4.** Spectrum of the refractive index registered in dielectric state of the sample ( $\rho_{293\text{K}} = 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) saturated by oxygen at  $T_a = 570 \text{ K}$

**Fig. 5.** Multiphase phenomena in optical spectra of the samples:  $a$  – difference between the reflection coefficients in the conducting state  $R_m$  and dielectric one  $R_i$ ,  $\Omega \cdot \text{cm}$ : 1 –  $\Delta R = R(2.8 \cdot 10^2) - R(10^5)$ , 2 –  $\Delta R = R(5.7 \cdot 10^2) - R(10^5)$ ;  $\bar{b}$  – spectra of the absorption index of two states of an oxygen-deficient sample characterized by different resistivity  $\rho$ ,  $\Omega \cdot \text{cm}$ : 1 –  $2.8 \cdot 10^2$ , 2 –  $5.7 \cdot 10^2$ ;  $\bar{e}$  – spectral dependence of the ratio of the reflection coefficient of the slice surface  $R_S$  to the reflection coefficient of the fracture surface  $R_f$  for a low-resistance sample ( $\rho \approx 5 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ )

**Fig. 6.** Spectra of optical absorption of two low-resistance oxygen-deficient samples obtained on the basis of reflection spectra ( $a$ ), and the same spectra plotted in coordinates related to the direct allowed transitions ( $\bar{b}$ ), direct forbidden ( $\bar{e}$ ) and indirect ( $\bar{z}$ ) ones

**Fig. 7.** Spectra of optical absorption on the basis of the transmission spectra of a low-resistance ( $\rho_{293\text{K}} = 2.3 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ) sample  $55 \mu\text{m}$  thick ( $a$ ), and the same spectra plotted in coordinates related to direct allowed ( $\bar{b}$ ), direct forbidden ( $\bar{e}$ ) and indirect ( $\bar{z}$ ) transitions

**Fig. 8.** Energy band diagram of the three-phase state

**Fig. 9.** Modification of the electron structure of the samples образцов at an increase in the density of the localized states