

Исследование однородности распределения электронных поверхностных состояний на плоскости (0001) монокристаллов PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 методом компьютерной фотометрии

**В. С. Земсков, В. А. Ермишкин, И. Ю. Нихезина, Л. Е. Шелимова,
Н. А. Аладьев, М. А. Кретьова**

Выполнен анализ спектров яркости отражения от фотографических изображений, полученных в условиях зеркального отражения света от плоскости (0001) монокристаллов полупроводниковых соединений PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 . Показано, что компьютерная фотометрия спектра яркости отражения света от плоскости (0001) позволяет воспроизвести на экране монитора её цветное изображение, позволяющее судить не только об однородности распределения поверхностных электронных состояний по плоскости, но и об однородности состава монокристаллов.

Ключевые слова: полупроводниковое соединение, монокристалл, топологические изоляторы, кристаллографическая грань, отражённый свет, поверхностные состояния, яркость отражения, компьютерная фотометрия.

Введение

Известно, что свет, отраженный от зеркальной поверхности полупроводникового материала несёт в себе достаточно информации, чтобы судить не только об электронных поверхностных состояниях, но и об их связи с совершенством структуры полупроводника [1, 2]. Такого рода информация может быть получена путем анализа ряда известных параметров отраженного света. В данной работе предпочтение отдано исследованию параметра яркости отражённого света. Его выбор обусловлен тем, что компьютерная фотометрия спектра яркости отражения позволяет воспроизвести на экране монитора цветное изображение исследуемой поверхности [3 – 5]. Важно, что по изображению можно видеть картину распределения электронных состояний по поверхности, и судить об однородности распределения электронных состояний по поверхности. Этот метод достаточно прост в использовании и не требует дорогостоящего оборудования, что важно для оперативного контроля при совершенствовании методов получения монокристаллов, отвечающих потребностям микро-

электроники в достижении максимальной степени компактности устройств.

Соединения PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 являются одними из представителей соединений гомологических рядов полупроводниковых халькогенидных соединений, образующихся в квазибинарных системах $A^V_2B^{VI}_3 - A^{IV}B^{VI}$ (здесь $A^{IV} - \text{Ge, Sn, Pb}$; $A^V - \text{Sb, Bi}$; $B^{VI} - \text{Te, Se, S}$). [6]. В последние годы монокристаллы этих соединений вызывают быстро растущий интерес в связи с обнаружением возможности осуществлять в них такого рода состояния электронной системы, когда объём монокристалла является изолятором, а его поверхностный слой, примыкающий к кристаллографической грани (0001), обладает металлической проводимостью. Материалы, в которых возникает этот квантовый эффект, получили название объёмных топологических изоляторов (3D TI). Помимо интереса для фундаментальной физики TI — перспективные материалы для создания принципиально новых электронных приборов спинтроники. К настоящему времени для большой группы соединений, образующихся в квазибинарных системах $A^V_2B^{VI}_3 - A^{IV}B^{VI}$, теоретически доказана

принадлежность их к 3D ТИ [7, 8]. А для ряда соединений, в том числе для PbBi_4Te_7 , это подтверждено и экспериментально [7]. Жесткие требования к совершенству и однородности состава и свойств монокристаллов полупроводников, используемых в современной микроэлектронике, действительно и для 3D ТИ материалов. Эти требования предъявляют и к гладкой на атомном уровне поверхности монокристалла, являющейся гранью (0001).

Цель данной работы — установить возможность применения компьютерной фотометрии спектра яркости отражения света от плоскости (0001) для определения однородности распределения поверхностных электронных состояний не только по плоскости, но и однородности монокристаллов.

Исследуемые монокристаллы

Эксперименты по компьютерной фотометрии спектра яркости отражения выполнены на сколах нелегированного монокристалла соединения PbBi_4Te_7 и легированного примесью Ag. Монокристаллы соединения PbSb_2Te_4 легированы либо примесью SbI_3 , либо одновременно примесями: SbI_3 и Cu. Монокристаллы выращены методом Чохральского с подпиткой расплава из плавающего тигля без гомогенизирующего отжига. Изучена анизотропия термоэлектрических свойств соединений [9, 10].

Монокристаллы выращивали в направлении [1010]. При такой ориентации плоскость с индексом (0001) параллельна продольной оси монокристалла. О форме и размерах монокристаллов, из которых изготавливали образцы для приготовления сколов, можно судить по фотографии одного из монокристаллов PbBi_4Te_7 , приведенной на рис. 1. На его поверхности виден плоский участок, ограниченный плоскостью (0001).

Результаты исследований удельной электропроводности и концентрации носителей тока на образцах, изготовленных из разных участков монокристаллов, указывают на значительную неоднородность концентрации носителей тока (табл. 1). Из таблицы видно,

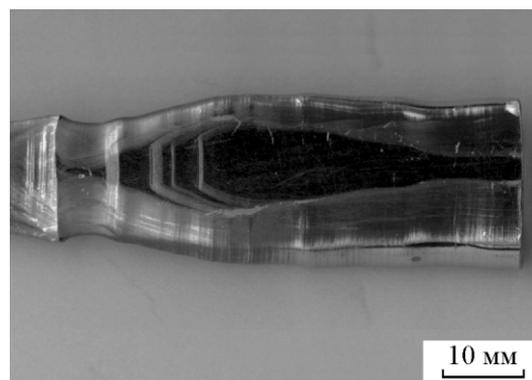


Рис. 1. Монокристалл PbBi_4Te_7 .

что концентрации электронов в разных участках монокристаллов отличаются в несколько раз. Для всех монокристаллов величины концентрации носителей тока лежат выше $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что говорит о сильном вырождении полупроводниковых соединений. На это же указывают и приведенные в табл. 1 высокие значения электропроводности.

Анализ результатов рентгеноструктурных исследований монокристаллов и расчёта заселённости позиций в кристаллических структурах тройных соединений PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 , выполненный в [10, 14], позволил установить, что монокристаллы имели высокую степень разупорядочения кристаллических решёток. В этих работах установлено, что электронный тип проводимости PbBi_4Te_7 может быть обусловлен антиструктурными дефектами Te^*_{Pb} и Te^*_{Bi} донорного типа, а дырочный тип проводимости PbSb_2Te_4 вызван дефектами замещения Pb'_{Sb} , а также антиструктурными дефектами Pb''_{Te} , Sb'_{Te} акцепторного типа. Результаты рентгеноструктурных исследований монокристаллов $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$ и $\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{SbI}_3, \text{Cu}\rangle$ показали, что наиболее вероятным местом расположения атомов серебра и меди являются ван-дер-ваальсовы щели.

Высокая степень разупорядочения решёток монокристаллов и наличие разного рода точечных дефектов в них, приводящих к высоким значениям

Таблица 1

Экспериментальные значения концентрации носителей тока и тензоров электропроводности, измеренных на образцах, изготовленных из разных участков монокристаллов PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4

Состав монокристаллов	Тип проводимости	Концентрация носителей тока, $n(p) \cdot 10^{-20}, \text{ см}^{-3}$	Тензоры электропроводности, См/см	
			σ_{11}	σ_{33}
PbBi_4Te_7	n	5,0 [11]; 1,5 – 2,2 [10]; 8,68 [12]; 11,0 [13]	3358 [9]	784 [14]
$\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$	n	5,21 [12]; 5,0 [13]	3351 [10]; 3655 [14]	1584 [14]
$\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{SbI}_3\rangle$	p	1,0 [9]; 3,0 [14]; 3,2 [15]	2354 [9]; ~ 2300 [16]	232 [9]; ~ 250 [16]
$\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{SbI}_3, \text{Cu}\rangle$	p	1,7 [15]	2971 [14]	1705 [14]

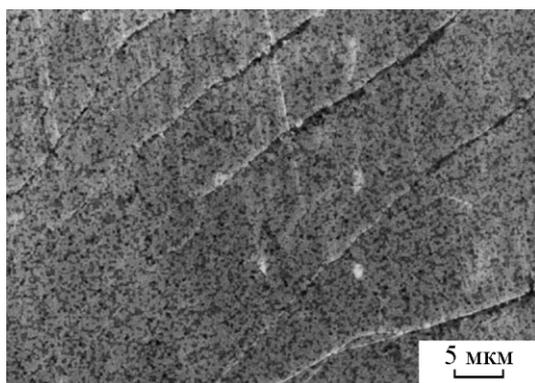


Рис. 2. Карта распределения рентгеновского излучения от грани (0001) монокристалла $\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{Cu}\rangle$. Площадь — $53 \times 40 \text{ мкм}^2$.

концентрации носителей тока, свидетельствуют об отклонении соединений от стехиометрического состава. Для определения отклонения монокристаллов соединений от стехиометрии были определены их составы. Составы исследованы на плоскостях (0001) сколов монокристаллов с использованием метода рентгено-спектрального микроанализа. Исследования выполнены на растровом электронном микроскопе LEO 430i фирмы Carl Zeiss со встроенной системой микрорентгеновского спектрального анализа ISIS 300 фирмы Oxford Instruments. Порог чувствительности прибора — 10^{-2} ат. %.

Анализ выполняли как на площадях размером $10 \times 10 \text{ мкм}^2$, так и в точках с размером электронного пятна 1 мкм. На сколах монокристалла PbBi_4Te_7 выполнено по 4 анализа в точках и по 10 анализов по площади, а на сколах монокристалла PbSb_2Te_4 — по 3 анализа в точках и по 10 анализов по площади.

В табл. 2 представлены усреднённые значения результатов анализа по каждому из элементов соединений PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 , а также составы этих соединений, соответствующие их стехиометрии, и

величине отклонения составов от стехиометрии по каждому из элементов. Как следует из таблицы, эти отклонения достаточно серьёзные. В связи с малыми концентрациями легирующих добавок, их присутствие в монокристаллах методом рентгено-спектрального микроанализа не было обнаружено. Содержание легирующих добавок не превышало 10^{-2} ат. %.

Чтобы установить характер распределения компонентов соединений в области, примыкающей к грани (0001), с использованием растрового электронного микроскопа были получены карты распределения рентгеновского излучения от участков грани. На рис. 2 приведена такая карта для участка грани монокристалла $\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{Cu}\rangle$. Из карты следует, что атомы компонентов в монокристалле соединения распределены неоднородно.

Методика и результаты исследования спектров яркости отражения

Для исследования спектров яркости отражения из трёх разных участков монокристаллов соединений вырезали образцы, которые раскалывались по плоскости (0001) при комнатной температуре на воздухе. При дальнейших исследованиях сколы не подвергали каким-либо обработкам и хранили на воздухе. Всего исследовано 12 сколов, по 3 скола каждого монокристалла.

Для получения фотографического изображения поверхностей скола применяли металлографический микроскоп POLIVAR MET 66 фирмы Reichert-Jung, оснащенный цифровой фотокамерой ДСМ 510. Использовали метод светлого поля в отражённом белом свете. Предполагалось, что оптическая система микроскопа создает световой пучок с нулевым растром, что является необходимым условием при исследовании спектра отражения.

Поверхности исследованных сколов не были гладкими. Они представляли собой набор поверхностей (0001), разориентированных относительно друг друга. Это свидетельствует о том, что выращенные монокристаллы имели блочную структуру. На это указывают и в [12]. В качестве примера на рис. 3а показана микрофотография одного из сколов монокристалла $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$. Видно, что скол представляет собой структуру, состоящую из набора разориентированных плоскостей (0001). Среди этого набора плоскостей имеются плоскости, перпендикулярные оптической оси микроскопа. На рис. 3б показана микрофотография участка размером $90 - 110 \text{ мкм}^2$ с такой плоскости (0001). Аналогичные по размеру участки были получены и со сколов других монокристаллов.

Таблица 2

Отклонение состава монокристаллов соединений PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 от стехиометрии

Элемент	Состав стехиометрический, ат. %	Результат анализа, ат. %	Отклонение от стехиометрии, ат. %
Соединение PbBi_4Te_7			
Pb	8,33	5,84	-2,49
Bi	33,33	33,64	+0,32
Te	58,33	60,52	+2,19
Соединение PbSb_2Te_4			
Pb	14,29	10,59	-3,70
Sb	28,57	30,91	+2,39
Te	57,15	58,50	+1,36

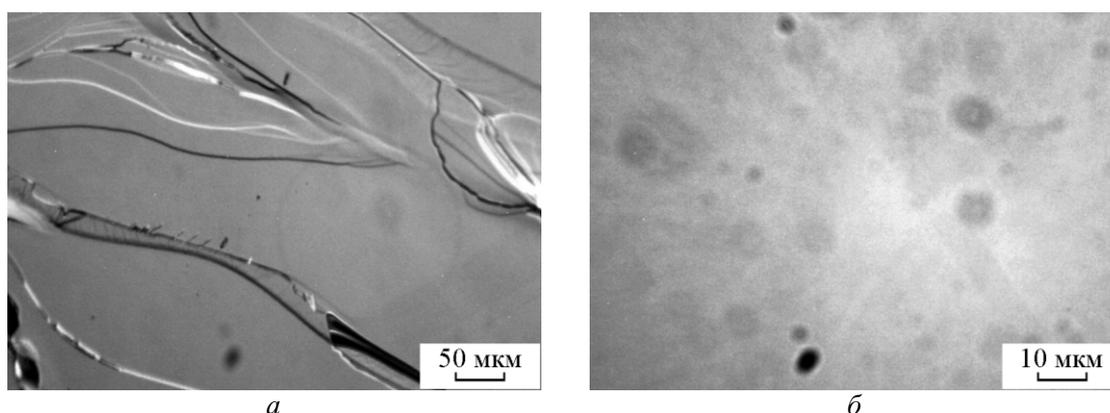


Рис. 3. Микроструктуры: *a* — поверхности сколов монокристалла $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$, *б* — участка плоскости (0001).

Для анализа спектра яркости отражения использовали компьютерный метод, использованный в [3 – 5], заключающийся в анализе отражения фотографического изображения кристаллографической плоскости (0001) с помощью компьютерной программы. Результат анализа представлен в координатах: Y — “спектральная плотность яркости отражения”, X — “яркость отражения” в относительных единицах. Спектр по оси X разбивается на интервалы, которые окрашиваются в различные цвета. На рис. 4б показан такой спектр, полученный в результате анализа фотографии участка плоскости (0001), приведенного на рис. 3б.

Окрашивание интервалов спектра позволило создать многоцветное фотометрическое изображение исследованного участка грани (рис. 4а).

Фотометрическое изображение участка грани (0001) (рис. 4а) в виде цветных колец свидетельствует о том, что оптическая система металлографического микроскопа, использованного при фотографировании участков граней, не отвечает требованию нулевого значения раствора светового пучка микроскопа. Понятно, что только центральная часть пучка света, отражённая от центральной части участка грани, больше всего отвечает этому требованию, что подтверждается приведённым на рис. 5а фотометрическим изображением центрального участка грани (0001) скола монокристалла (рис. 3б).

На изображении отсутствуют кольцеобразные участки. Важно также, что линейно упорядоченная структура изменения яркости отражения, наблю-

даемая на фотометрическом изображении участка грани (рис. 4а), просматривается и на фотометрическом изображении центральной части участка грани (рис. 5а).

Спектр яркости отражения, полученный с центральной части участка грани (0001) монокристалла $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$, представлен на рис. 5б. Он существенно отличается от спектра, полученного со всей площади участка грани (рис. 4б).

Спектры яркости отражения и многоцветные фотометрические изображения центральных частей участков были получены для всех двенадцати сколов монокристаллов. Спектр для каждого из исследованных монокристаллов был characterized величиной максимального значения спектральной плотности яркости отражения — Y_{\max} , величиной яркости отражения — X_{\max} , соответствующей максимальной величине спектральной плотности яркости отражения (Y_{\max}) и величиной интегральной плотности спектра яркости отражения — S . В табл. 3 приведены значения указанных параметров, усреднённые по результатам исследований на трёх сколах каждого из монокристаллов.

Обсуждение результатов исследования

На многоцветных изображениях плоскостей (0001), принадлежащих монокристаллам PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 , легированных соответственно примесями Ag и Cu, наблюдается картина неоднородного распределения яркости отражения (рис. 5а). Вместе с тем, на рисунке хорошо видно, что в неоднородном

Таблица 3

Значения X_{\max} , Y_{\max} и S , усреднённые по результатам их исследования на трёх сколах каждого из монокристаллов

PbBi_4T_7			$\text{PbBi}_4\text{T}_7 \langle\text{Ag}\rangle$			PbSb_2Te_4			$\text{PbSb}_2\text{T}_4\langle\text{Cu}\rangle$		
X_{\max}	Y_{\max}	S	X_{\max}	Y_{\max}	S	X_{\max}	Y_{\max}	S	X_{\max}	Y_{\max}	S
0,63	0,17	0,62	0,63	0,25	0,61	0,64	0,17	0,65	0,60	0,19	0,56

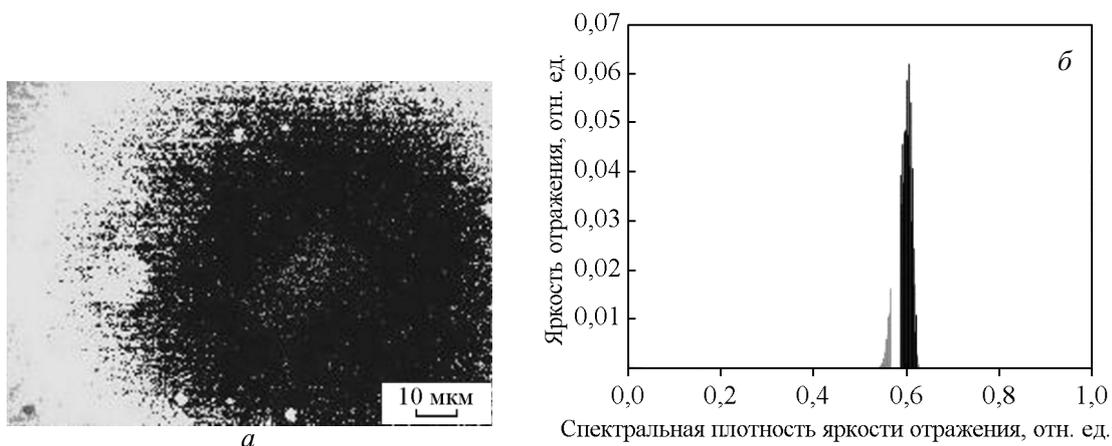


Рис. 4. *a* – фотометрическое изображение участка грани (0001) монокристалла $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$ (рис. 3б), *б* – спектр яркости отражения участка грани (0001) $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$ (рис. 3б)

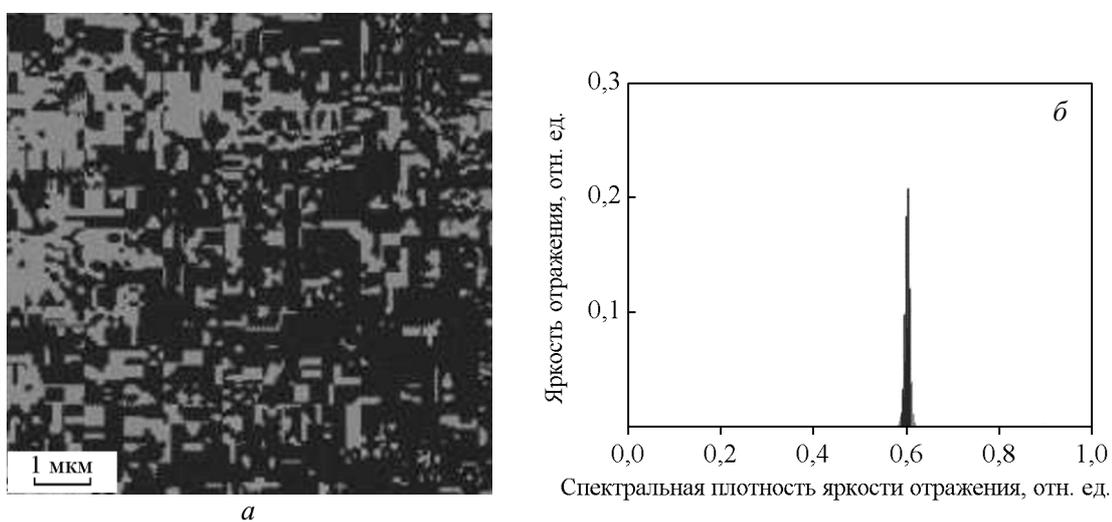


Рис. 5. *a* – фотометрическое изображение центральной части участка грани (0001) скола монокристалла $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$ (рис. 4б), *б* – спектр яркости отражения центральной части участка грани (0001) скола монокристалла $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$.

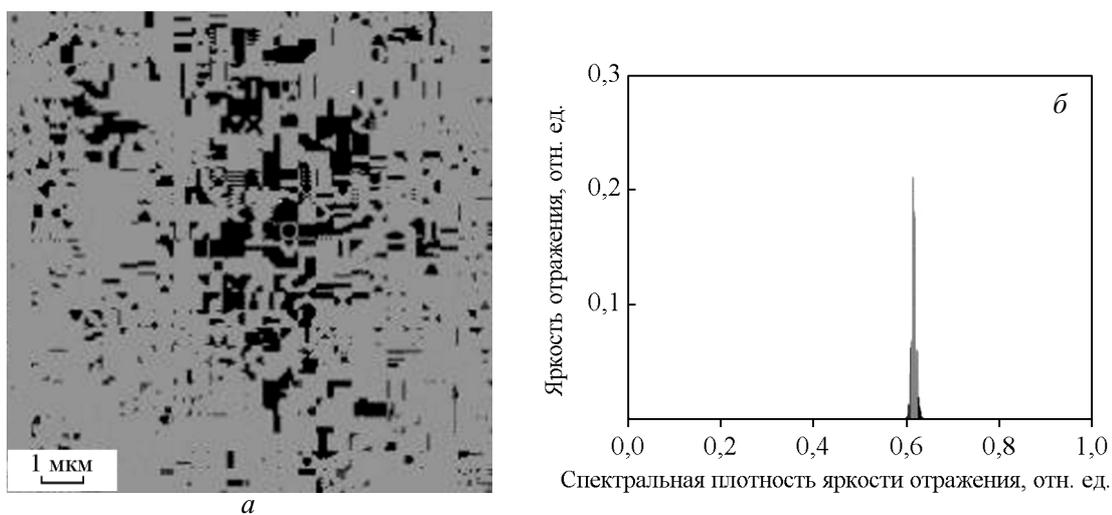


Рис. 6. *a* – фотометрическое изображение центральной части участка грани (0001) скола монокристалла PbBi_4Te_7 , *б* – спектр яркости отражения центральной части участка грани (0001) скола монокристалла PbBi_4Te_7 .

распределении существует линейная упорядоченность в распределении яркости отражения. Такой упорядоченности нет на многоцветных изображениях плоскостей, полученных с нелегированных монокристаллов. Из этого можно заключить, что линейная упорядоченность связана с примесной полосчатой микронеоднородностью, всегда присутствующей в легированных монокристаллах полупроводников, выращиваемых методом Чохральского [17, 18]. Такая микронеоднородность выявляется при металлографических исследованиях заранее протравленных шлифов продольных сечений легированных монокристаллов в виде полос, параллельных фронту кристаллизации. В нашем случае продольное сечение представляет собой поверхность монокристалла, ограниченную плоскостью (0001). Образцы для микроскопического исследования не подвергали какой либо обработке. Можно утверждать, что наблюдаемое на фотометрических изображениях линейно упорядоченное изменение яркости отражения является следствием присутствия в монокристаллах примесной полосчатой микронеоднородности.

На рис. 6а показано многоцветное фотометрическое изображение центральной части участка грани (0001) скола нелегированного монокристалла $PbBi_4Te_7$. Спектр яркости отражения, полученный с центральной части участка грани (0001) монокристалла $PbBi_4Te_7$, представлен на рис. 6б.

При сравнении фотометрического изображения плоскости (0001) нелегированного монокристалла $PbBi_4Te_7$ (рис. 6а) с изображением плоскости легированного монокристалла $PbBi_4Te_7<Ag>$ (рис. 5а) видно, что эти изображения различаются не только отсутствием полосчатой неоднородности в $PbBi_4Te_7$ на рис. 6а, но и разными по цвету островками. Различие цвета спектров яркости отражения указывает на то, что энергетические спектры электронных состояний на плоскости тоже отличаются. Это подтверждается и разностным спектром на рис. 7. Подобное различие спектров наблюдается и для монокристалла $PbSb_2Te_4$.

Спектр электронных состояний нелегированного монокристалла $PbBi_4Te_7$ определяется собственными точечными дефектами, возникающими в связи с отклонением соединения от стехиометрии. Из табл. 2 видно, что отклонения от стехиометрии весьма существенны и достигают нескольких единиц атомных процентов. Тем не менее, легирование соединения серебром, содержание которого не превышало 10^{-2} ат. %, приводит к изменению спектра яркости отражения от грани (0001).

Чтобы наглядно показать различие в энергетических параметрах отраженного света от плоскостей

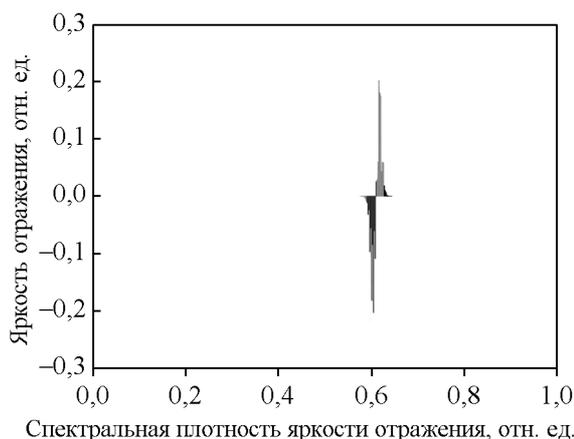


Рис. 7. Разностный спектр, полученный вычитанием из спектра яркости отражения монокристалла $PbBi_4Te_7$ (рис. 6б) спектра монокристалла $PbBi_4Te_7<Ag>$ (рис. 5б).

исследованных монокристаллов, экспериментальные значения параметров спектров X_{max} , Y_{max} и S (табл. 3), представлены в виде гистограммы на рис. 8. Вертикальная пунктирная линия на гистограмме делит её на две части. Слева от пунктирной линии расположены две группы столбцов, относящихся к нелегированному монокристаллу $PbBi_4Te_7$ и легированному серебром ($PbBi_4Te_7<Ag>$). В каждой из групп содержится по три столбца, обозначенных буквами А, Б, В. Символ А относится к параметру X_{max} , Б — к параметру Y_{max} , В — к параметру S . Участок гистограммы справа от пунктирной линии относится к нелегированному монокристаллу $PbSb_2Te_4$ и легированному медью ($PbSb_2Te_4<Cu>$). Порядок расположения столбцов в этой группе тот же самый, что и в группе левой части гистограммы.

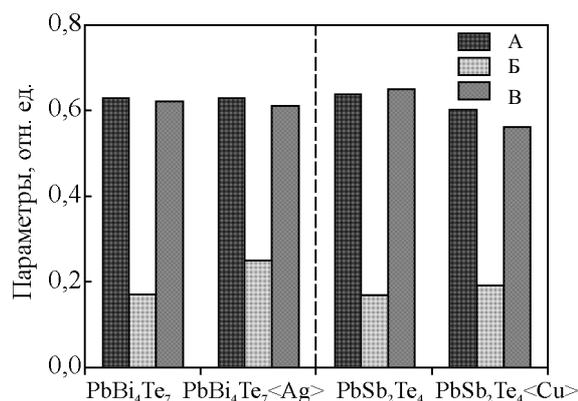


Рис. 8. Гистограмма экспериментальных значения параметров X_{max} , Y_{max} и S спектров яркости отражения грани (0001) сколов монокристаллов: слева от пунктирной линии монокристаллы — $PbBi_4Te_7$ и $PbBi_4Te_7<Ag>$, справа — $PbSb_2Te_4$ и $PbSb_2Te_4<Cu>$; А — X_{max} ; Б — Y_{max} ; В — S .

Сравнивая между собой максимальные значения спектральной плотности Y_{\max} (Б) для нелегированного и легированного монокристаллов в обеих частях гистограммы можно видеть, что легирование приводит к увеличению Y_{\max} (Б). В тоже время, интегральная плотность яркости отражения S (В) уменьшается. Это особенно хорошо видно при сравнении S для PbSb_2Te_4 и $\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{Cu}\rangle$. При визуальном сравнении спектров яркости отражения для легированных (рис. 5б) и нелегированных (рис. 6б) монокристаллов можно также установить, что одновременно с уменьшением S снижается и ширина спектра, он становится более узким.

Легирование монокристаллов приводит к смещению максимума спектра яркости отражения X_{\max} . Это хорошо видно при сравнении X_{\max} (А) в части гистограммы, касающейся монокристаллов PbSb_2Te_4 и $\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{Cu}\rangle$. Смещение произошло в сторону более коротких длин волн. Вместе с тем, судя по той части гистограммы, которая относится к монокристаллам PbBi_4Te_7 и $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$, смещения X_{\max} (А) при легировании практически не наблюдается. Однако, если обратиться к рис. 7, на котором изображён разностный спектр, полученный вычитанием из спектра яркости отражения монокристалла PbBi_4Te_7 (рис. 6б) спектра монокристалла $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$ (рис. 5б), то можно увидеть, что спектр от сколов монокристалла $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$ смещён тоже, как и для $\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{Cu}\rangle$, в сторону более коротких длин волн. Как было отмечено, наиболее вероятным местом расположения атомов серебра и меди являются ван-дер-ваальсовы щели. Такая избирательность вхождения атомов серебра и меди в кристаллическую решётку соединения должна сопровождаться изменением спектра электронных состояний в приповерхностной области грани (0001). Это и проявляется в изменении спектра яркости отражения при легировании.

Заключение

Метод компьютерной фотометрии спектра яркости отражения света от фотографического изображения плоскости (0001) монокристаллов тетрадимитоподобных соединений PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 как легированных, так и нелегированных, позволяет по цветному изображению плоскости на экране монитора судить о характере распределения поверхностных электронных состояний на ней. Для исследованных монокристаллов установлено неоднородное, хаотичное распределение поверхностных электронных состояний по плоскости.

Для нелегированных монокристаллов соединений хаотичность распределения поверхностных электронных состояний по плоскости определяется хаотичностью распределения собственных электроактивных точечных дефектов в монокристаллах, образующихся из-за отклонения соединений от стехиометрического состава.

При легировании монокристаллов соединений изменяется не только спектр отражения от плоскости (0001), но и максимальная величина яркости отражения, и величина интегральной плотности отражения. Это связано с изменением электронных состояний на плоскости (0001) из-за легирования, тем более, что в монокристаллах $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$ и $\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{SbI}_3, \text{Cu}\rangle$ наиболее вероятным местом расположения атомов примесей серебра и меди являются ван-дер-ваальсовы щели. По цветному фотометрическому изображению плоскости (0001) можно судить, что поверхностные электронные состояния распределены на этой плоскости хаотично, неоднородно. Это, в свою очередь, указывает на неоднородное распределение атомов примесей.

Обнаружено, что примесная полосчатая микро-неоднородность представляет собой не сплошную линейную неоднородность концентрации легирующей примеси, а линейно упорядоченную структуру, состоящую из бесформенных микроучастков с различной концентрацией примеси.

Литература

1. Кизель В. А. Современное состояние теории отражения света. Успехи физических наук, 1967, т. 92, № 3, с. 379 – 516.
2. Зеегер К. Физика полупроводников. М.: Мир, 1977, 615 с.
3. Ермишкин В.А. Фотометрический анализ структурных изображений. Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН – 70 лет. Сб. научных трудов под ред. академика К. А. Солнцева. М.: Интерконтакт Наука, 2008, с. 696 – 706.
4. Ермишкин В.А., Лепёшкин Ю.Д., Мурат Д.П., Овчинников И.Н. Способ фотометрической диагностики структурного состояния материалов по данным анализа цифрового кодированного изображения их поверхности. Описание изобретения к патенту RU 2387974 C2 27.06.2008.
5. Ермишкин В.А., Минина Н.А., Федотова Н.Л. Способ фотометрической диагностики фазовых превращений в твёрдых телах по данным анализа спектров яркости отражения света от их поверхности. Описание изобретения к патенту RU 2387978 C1 23.12.2008.
6. Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретова М.А. Термоэлектрические материалы на основе слоистых

- соединений в халькогенидных системах с гомологическими рядами. Термоэлектричество. Международный журнал, 2010, № 1, с. 18 – 33.
7. Ereemeev S.V., Landolt G., Menshchikova T.V., et. al. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators. Nature communications. 2012, no. 3, 24 January, Article № 635.
 8. Еремеев С.В., Коротеев Ю.М., Чулков Е.В. О возможности существования глубоких подповерхностных состояний в топологических изоляторах: PbBi_4Te_7 . Письма в ЖЭТФ. 2010, т. 92, № 3, с. 183 – 188.
 9. Шелимова Л.Е., Свечникова Т.Е., Константинов П.П., Карпинский О.Г., Авиллов Е.С., Кретова М.А., Земсков В.С. Анизотропия термоэлектрических свойств слоистых соединений PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 . Неорганические материалы, 2007, т. 43, № 2, с. 165 – 171.
 10. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Свечникова Т.Е., Нихезина И.Ю., Авиллов Е.С., Кретова М.А., Земсков В.С. Легирование Cd, Ag и Te монокристаллов слоистых соединений PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 . Неорганические материалы. 2008, т. 44, № 4, с. 436 – 442.
 11. Вей А.Н., Житинская М.К., Шелимова Л.Е. Оптические свойства PbBi_4Te_7 . Сб. Термоэлектрики и их применение. Доклады XIII Межгосударственного семинара. (С-Петербург, ноябрь 2012 г.). Гатчина, Ленинградская обл., ФГБУ “ПИЯФ”, 2013, с. 144 – 149.
 12. Житинская М.К., Немов С.А., Благих Н.М., Шелимова Л.Е., Свечникова Т.Е. Явления переноса в слоистых анизотропных соединениях MeBi_4Te_7 (Me = Ge, Pb, Sn). Физика и техника полупроводников, 2012, т. 46, № 10, с. 1279 – 1285.
 13. Житинская М.К., Немов С.А., Мухтарова А.А., Шелимова Л.Е., Свечникова Т.Е., Константинов П.П. Влияние примесей на транспортные свойства анизотропного соединения PbBi_4Te_7 . Эксперимент и расчёты. Физика и техника полупроводников. 2010, т. 44, № 6, с. 759 – 763.
 14. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Свечникова Т.Е., Житинская М.К., Авиллов Е.С., Кретова М.А., Земсков В.С. Анизотропные термоэлектрические материалы для термогенераторов на основе слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов. Перспективные материалы, 2008, № 2. с. 28 – 38.
 15. Немов С.А., Благих Н.М., Дёма Н.С., Житинская М.К., Прошин В.И., Свечникова Т.Е., Шалимова Л.Е. Влияние легирования медью на кинетические коэффициенты и их анизотропию в PbSb_2Te_4 . Физика и техника полупроводников, 2012, т. 4, № 4, с. 463 – 467.
 16. Житинская, М.К., Немов С.А., Шелимова Л.Е., Свечникова Т.Е., Константинов П.П. Анизотропия термоэдс слоистого соединения PbSb_2Te_4 . Физика твёрдого тела. 2008, . 50, №. 1, с. 8 – 10.
 17. Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. 1. Theoretical. J. Chem. Phys. 1953, v. 21, pp. 1987 – 1990.
 18. Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967, 371 с.
- ## References
1. Kizel V.A. Sovremennoye sostoyaniye teorii otrazheniya sveta [Modern state of the theory light reflection]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 1967, vol. 92, no.3, pp. 379 – 516.
 2. Zeeger K. *Fizika poluprovodnikov* [Physics of semiconductors]. Moscow, Mir Publ., 1977, 615 p.
 3. Ermishkin V.A. *Fotometricheskii analiz strukturnykh izobrazhenii* [Photometric analysis of images of structures]. In book ed. by Solntsev K.A. *Institut metallurgii i materialovedeniya im.A.A.Baikova RAN – 70 let* [Baikov institute of metallurgy and material science RAS – 70 years]. Moscow, Interkontakt Nauka Publ., 2008, pp. 696 – 706.
 4. Ermishkin V.A., Lepeshkin Yu.D., Murat D.P., Ovchinnikov I.N. *Sposob fotometricheskoi diagnostiki strukturnogo sostoyaniya materialov po dannym analiza cifrovogo kodirovannogo izobrazheniya ikh poverkhnosti* [The photometric method of diagnosing structural state of the material according to the analysis of digital encoded image of their surface]. Patent RF 2387974 C2. 27.06.2008.
 5. Ermishkin V.A., Minina N.A., Fedotova N.L. *Sposob fotometricheskoi diagnostiki fazovykh prevrashchenii v tverdykh telakh po dannym analiza spektrov yarcosti otrazheniya sveta ot ikh poverkhnosti* [The way photometric diagnostic phase transformations in solids according to the analysis of the spectra of the brightness of the light reflected from their surface]. Patent RF 2387978 C1. 23.12.2008.
 6. Zemskov V.S., Shelimova L.E., Karpinskii O.G., Konstantinov P.P., Avilov E.S., Kretova M.A. Termoelektricheskie materialy na osnove sloistykh soedinenii v khalkogenidnykh sistemakh s gomologicheskimi ryadami. [Thermoelectric materials based on layered compounds in chalcogenide systems with homologous series]. *Termoelektrichstvo. Mezhdunarodniizhurnal — Journal of thermoelectricity*, 2010, no. 1, pp. 18 – 33.
 7. Ereemeev S.V., Landolt G., Menshchikova T.V., et. al. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators. Nature communications 3, article no. 635, 24 January 2012, doi:10.1038/ncomms1638.
 8. Ereemeev S.V., Koroteev Yu.M., Chulkov E.V. O vozmozhnosti sushchestvovaniya glubokikh podpoverkhnostnykh sostoyanii v topologicheskikh izolyatorakh PbBi_4Te_7 . [About the possible existence of deep sub-surface States in topological insulators: PbBi_4Te_7]. *Pis'ma v JETP – JETP letters*, 2010, vol. 92, no. 3, pp. 183 – 188.
 9. Shelimova L.E., Svechnikova T.E., Konstantinov P.P., Karpinskii O.G., Avilov E.S., Kretova M.A., Zemskov V.S. Anizotropiya termoelektricheskikh svoystv sloistykh soedinenii PbBi_4Te_7 i PbSb_2Te_4 [Anisotropy of thermoelectric properties of layered compounds PbBi_4Te_7 and PbSb_2Te_4]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic Materials*, 2007, vol. 43, no. 2, pp.165 – 171.
 10. Shelimova L.E., Karpinskii O.G., Svechnikova T.E., Nixezina I.Yu., Avilov E.S., Kretova M.A., Zemskov V.S. Legirovanie Cd, Ag i Te monokristallov sloistykh soedinenii

- PbBi₄Te₇ i PbSb₂Te₄ [Doping of Cd, Ag and Te single crystals of layered compounds PbBi₄Te₇ and PbSb₂Te₄]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, no. 4, pp. 436 – 442.
11. Veis A.N., Zhitinskaya M.K., Shelimova L.E.. *Opticheskie svoistva PbBi₄Te₇* [Optical properties of PbBi₄Te₇]. *Sbornik Termoelektriki i ikh primeneniye. Doklady XIII Mezhgosudarstvennogo seminar* [Proceedings of Reports XIII Interstate workshop Thermo-electrics and their application]. St-Petersburg, Gatchina, FGBU “PIYaF”, November 2012, 2013, pp. 144 – 149.
 12. Zhitinskaya M.K., Nemov S.A., Blagikh N.M., Shelimova L.E., Svechnikova T.E.. Yavleniya perenosa v sloistykh anizotropnykh soedineniyakh MeBi₄Te₇ (Me = Ge, Pb, Sn) [Transport phenomena in layered anisotropic compounds MeBi₄Te₇ (Me = Ge, Pb, Sn)]. *Fizika i tehnika poluprovodnikov — Physics and technique of semiconductors*, 2012, vol. 46, no. 10, pp. 1279 – 1285.
 13. Zhitinskaya M.K., Nemov S.A., Mukhtarova A.A., Shelimova L.E., Svechnikova T.E., Konstantinov P.P. Vliyaniye primechi na transportnye svoystva anizotropnogo soedineniya PbBi₄Te₇. Experiment i raschety [The effect of impurities on the transport properties of anisotropic compounds PbBi₄Te₇. Experiment and calculations]. *Fizika i tehnika poluprovodnikov — Physics and technique of semiconductors*, 2010, vol. 44, no. 6, pp. 759 – 763.
 14. Shelimova L.E., Karpinskiy O.G., Konstantinov P.P., Svechnikova T.E., Zhitinskaya M.K., Avilov E.S., Kretova M.A., Zemskov V.S. Anizotropnye termoelektricheskie materialy dlya termogeneratorov na osnove sloistykh tetrademitopodobnykh halkogenidov [Anisotropic thermoelectric materials for thermogenerators on the basis of tetradymitelike layered chalcogenides]. *Perspektivnye materialy — Perspective material (in Rus)*, 2008, no. 2, pp. 28 – 38.
 15. Nemov S.A., Blagikh N.M., Dema N.S., Zhitinskaya M.K., Proshin V.I., Svechnikova T.E., Shelimova L.E.. Vliyaniye legirovaniya med'yu na kineticheskie koeffitsienty i ikh anizotropiyu v PbSb₂Te₄ [Influence of copper doping on kinetic coefficients and their anisotropy in PbSb₂Te₄]. *Fizika i tehnika poluprovodnikov — Physics and technique of semiconductors*, 2012, vol. 46, no. 4, pp. 463 – 467.
 16. Zhitinskaya M.K., Nemov S.A., Shelimova L.E., Svechnikova T.E., Konstantinov P.P. Anizotropiya termoeds sloistogo soedineniya PbSb₂Te₄ [Anisotropy of thermoelectric power of layered compound PbSb₂Te₄]. *Fizika tverdogo tela — Solid state physics*, 2008, vol. 50, no. 1, pp. 8 – 10.
 17. Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. 1. Thoretical. *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, pp. 1987 – 1990.
 18. Glazov V.M., Zemskov V.S.. *Fiziko-himicheskie osnovy legirovaniya poluprovodnikov* [Physico-chemical basis for the doping of semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1967, 371 p.

Статья поступила в редакцию 30.12.2015 г.

Земсков Виктор Сергеевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии Наук (119991, Москва, Ленинский пр., д. 49), доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области физико-химических основ материаловедения и технологии полупроводников. E-mail: zemskov@imet.ac.ru.

Ермишкин Вячеслав Александрович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии Наук (119991, Москва, Ленинский пр., д. 49), доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области электронной высоковольтной электронной микроскопии и компьютерной фотометрии. E-mail: eva@imet.ac.ru.

Нихезина Ирина Юрьевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии Наук (119991, Москва, Ленинский пр., д. 49), научный сотрудник, специалист в области химии новых неорганических функциональных материалов. E-mail: nihezina@imet.ac.ru.

Шелимова Людмила Евгеньевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии Наук (119991, Москва, Ленинский пр., д. 49), доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области полупроводникового материаловедения, физико-химического анализа термоэлектрических материалов. E-mail: shelimov@imet.ac.ru.

Аладьев Николай Андриянович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии Наук (119991, Москва, Ленинский пр., д. 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области растровой электронной микроскопии.

Кретова Марина Анатольевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии Наук (119991, Москва, Ленинский пр., д. 49), научный сотрудник, специалист в области разработки и исследования новых эффективных термоэлектрических материалов. E-mail: kretova@imet.ac.ru.

Research of uniformity distribution of electronic surface states of PbBi_4Te_7 and PbSb_2Te_4 single crystals on (0001) plane

**V. S. Zemskov, V. A. Ermishkin, I. Y. Nikhezina, L. E. Shelimova,
N. A. Alad'ev, M. A. Kretova**

Using computer programs, performed the analysis of the spectra of the brightness of the reflections from the photographic images obtained under conditions of specular reflection of light from the (0001) plane of the single crystal semiconductor compounds PbBi_4Te_7 and PbSb_2Te_4 . As shown, computer photometry range the brightness of the light reflection from the (0001) plane allows you to play on the screen its a color image, allowing you to judge not only the uniformity of the distribution of surface electronic states on the surface but also on the homogeneity of the composition of the single crystals

Key words: semiconductor compound, single crystal, topological insulator, crystallographic face, reflected light, surface states, brightness of reflection, computer photometry, color image, homogeneity of single crystal

Zemskov Viktor — Baikov Institute of metallurgy and material science RAS (119991 Russia, Moscow, Leninskiy pr., 49), DrSci (Eng), professor, main scientific researcher, specialist in physico-chemical fundamentals of materials science and semiconductor technology. E-mail: zemskov@imet.ac.ru.

Ermishkin Vyacheslav — Baikov Institute of metallurgy and material science RAS (119991 Russia, Moscow, Leninskiy pr., 49), DrSci (Phys-Math), leading scientific researcher, specialist in electronic high-voltage electron microscopy and computer photometry.

Nikhezina Irina — Baikov Institute of metallurgy and material science RAS (119991 Russia, Moscow, Leninskiy pr., 49), scientific researcher, specialist in chemistry of new inorganic functional materials. E-mail: nihezina@imet.ac.ru.

Shelimova Lyudmila — Baikov institute of metallurgy and material science RAS (119991 Russia, Moscow, Leninskiy pr., 49), DrSci (Chem), leading scientific researcher, specialist in semiconductor materials science, physical and chemical analysis of thermoelectric materials. E-mail: shelimov@imet.ac.ru.

Alad'ev Nikolay — Baikov institute of metallurgy and material science RAS (119991 Russia, Moscow, Leninskiy pr., 49), PhD, leading scientific researcher, specialist in raster electronic microscopy.

Kretova Marina — Baikov institute of metallurgy and material science RAS (119991 Russia, Moscow, Leninskiy pr., 49), scientific researcher, specialist in research and development of new efficient thermoelectric materials. E-mail: kretova@imet.ac.ru.