

Efecte optice în bicristalele aliajelor $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0,06 \leq x \leq 0,20$)

Andrian Gheorghică, Igor Postolachi (Universitatea de Stat din Tiraspol) **Mihai Caraman** (Universitatea de Stat din Moldova)

Sînt prezentate rezultatele studiului experimental al efectelor optice în monocristale și bicristale $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0,06 \leq x \leq 0,20$) pentru diapazonul spectral (1-6) eV. Comparîndu-se spectrele optice ridicate de la suprafețele monocristalelor și bicristalelor cu aceeași compoziție, se evidențiază un șir de particularități cauzate de influența suprafeței de delimitare a cristalelor cu diferite unghiuri de deorientare.

Introducere

Performanțele recente ale fizicii stării condensate se datorează extinderii semnificative a studiului proprietăților fizice și structurii spectrului energetic a diferitor materiale. Ele sînt determinate de faptul că în corpurile solide de o anumită structură sînt puse în evidență un șir de efecte specifice, datorită cărora aceste materiale sînt extrem de solicitate în tehnica contemporană. Se profilează vaste posibilități de implementare a diferitor materiale semiconductoare în energetica contemporană și fotonica modernă. Cerințele microelectronicii nu mai pot fi satisfăcute doar prin modernizarea procedeele tehnologice de confecționare a dispozitivelor electronice și fotonice, fără a evidenția modificările spectrului de

caracteristici sub influența diferitor sisteme de defecte structurale și dislocații, precum și fără a ilucida legitățile fizice de interacțiune a purtătorilor de sarcină (electroni, goli), a purtătorilor elementari de informație (fotoni).

Un loc deosebit, în această ordine de idei, aparține bicristalelor, tricristalelor cu diferite suprafețe de delimitare. Restructurarea spectrului energetic sub influența suprafețelor de delimitare a cristalitelor în bicristale prezintă interes atât sub aspect teoretic, cât și aplicativ în cazul concret al studierii diferitor probleme ale fizicii și ingineriei contemporane, cum ar fi supraconductibilitatea planurilor de maclare la metale, simetria stării de cuplare în supraconductori la temperaturi înalte, restructurarea suprafeței Fermi etc.

Fiind un defect intern bidimensional, suprafața de delimitare desparte două faze fizice cristaline echivalente. În acest sens, o importanță deosebită prezintă cercetarea caracterului interacțiunii purtătorilor de sarcină și de informație cu suprafața de delimitare a cristalitelor. Interacțiunea purtătorilor de sarcină cu suprafața de delimitare a cristalitelor modifică spectrul energetic.

Particularitățile modificării spectrului energetic al purtătorilor de sarcină sub influența suprafeței de delimitare a cristalitelor pot fi evidențiate experimental numai în cazul când se cunoaște cu o exactitate destul de mare structura energetică a componentelor integrale ce formează bicristalul. Acestor cerințe le corespund aliajele $Bi_{1-x}Sb_x$.

Prezenta lucrare reflectă rezultatele studierii efectelor de modificare a structurii spectrelor energetice a purtătorilor de sarcină sub influența suprafeței de delimitare în bicristale de $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0,06 \leq x \leq 0,20$).

Aliajele $Bi_{1-x}Sb_x$ în formă monocristalină sînt studiate destul de detaliat [1].

În studiile existente [2,3] se analizează rezultatele influenței suprafeței de delimitare asupra spectrului energetic al purtătorilor de sarcină în bicristale de $Bi_{1-x}Sb_x$ în apropierea suprafeței Fermi (diapazonul energetic \sim meV) în baza studiului efectelor cuantice oscilatorii.

Modificarea constantelor optice sub influența suprafeței de delimitare în bicristale din $Bi_{1-x}Sb_x$ pentru diapazonul spectral (1-6)eV sînt supuse studiului pentru prima oară.

Rezultatele experimentale și discuția lor

Problema studierii particularităților proprietăților fizice ale diferitor bicristale este descrisă detaliat în monografia [5]. S-au studiat efectele optice ale bicristalelor aliajelor $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0,06 \leq x \leq 0,20$) pentru diferite suprafețe de delimitare a cristalitelor și diferite conductivități electrice.

Eșantioanele studiate în această lucrare au fost preparate prin metoda topirii zonale, utilizîndu-se tehnica agentului dublu de cristalizare. Topirea și cristalizarea zonală este cea mai reușită metodă tehnologică de creștere a monocristalelor $Bi_{1-x}Sb_x$, dat fiind faptul că permite obținerea de structuri omogene pe integralul cristal. Tehnologia de obținere a monocristalelor $Bi_{1-x}Sb_x$ este descrisă în multiple lucrări [4], iar tehnologia de preparare a bicristalelor este prezentată în [5]. Diferite

conductivităţii electrice ale bicristalelor studiate s-au obţinut dopînd în timpul topirii zonale cu telur (n-tip de conducţie) şi cu staniu (p-tip de conducţie). S-au studiat bicristale $Bi_{1-x}Sb_x$ cu suprafeţe de delimitare a cristalitelor de tip înclinare şi tip torsiune. Tipul suprafeţei de delimitare este determinat de geometria structurală a bicristalelor. Geometria structurală a bicristalelor şi orientarea suprafeţei de delimitare a cristalitelor în spaţiul reţelei cristaline este reprezentată în fig. 1.

Pentru descrierea structurii bicristalelor sînt necesari cinci parametri unghiulari independenţi: trei parametri care determină orientarea cristalitului II faţă de cristalitul I şi doi parametri unghiulari care determină orientarea suprafeţei de delimitare a cristalitelor. Dacă axa de rotaţie a unui cristalit se află în planul suprafeţei cristalitelor, avem o suprafaţă de delimitare de înclinare. Structura unei astfel de suprafaţe este reprezentată în fig.1(a,b). Dacă axa de rotaţie este perpendiculară suprafeţei de delimitare a cristalitelor, avem o suprafaţă de torsiune. Structura suprafeţei de delimitare de torsiune este reprezentată în fig. 1(d,c).

Parametrii structurali (cum ar fi unghiul de dezorientare a cristalitelor şi orientarea planului interfeţei cristaline) au fost determinaţi prin metoda microscopiei electronice şi prin analiza structurală de raze X. Fiecare dintre aceste metode are avantajele şi dezavantajele ei.

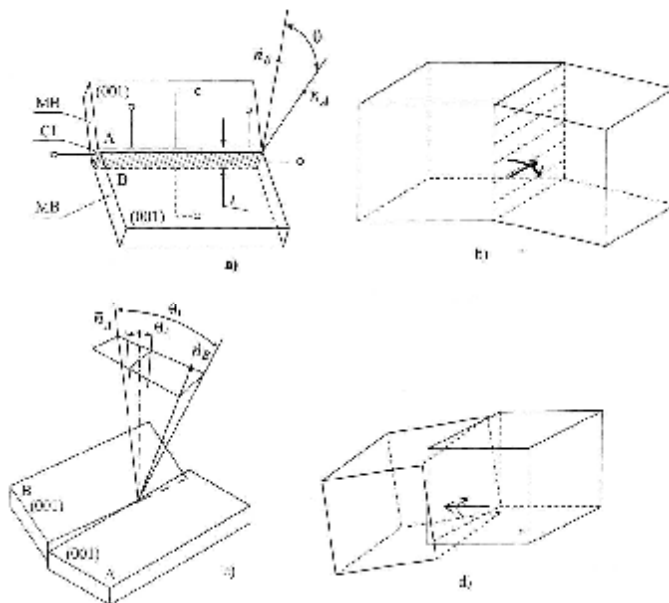


Fig. 1. Geometria structurală a bicristalelor $Bi_{1-x}Sb_x$. a, b – suprafaţa de delimitare de înclinare; c, d – suprafaţa de delimitare de torsiune; MB – monoblocuri cristaline; CI – interfaţa cristalină; θ , θ_1 , θ_2 – unghiuri de dezorientare a cristalitelor; \vec{n}_A , \vec{n}_B – versori la suprafeţele monoblocurilor respective.

Folosirea microscopiei electronice permite a observa defecţiunile şi imperfecţiunile structurii ideale a cristalului. Cu ajutorul acestei metode se poate observa doar imaginea bidimensională a obiectului cercetat, dar nu pot fi obţinute

informații despre structura atomică a cristalului. Descrierea detaliată a metodei microscopiei electronice este făcută în [6], iar metodele de aplicare a ei pentru cercetarea suprafeței de delimitare a cristalitelor este descrisă în [7]. O altă metodă de cercetare a structurii materialului este analiza structurală cu raze X, care este cea mai eficientă pentru studiul structurii periodice tridimensionale. Deși datele obținute au o exactitate înaltă, această metodă este mai complicată.

Se produce medierea imaginii pe toată structura și nu se poate obține o informație clară despre defecțiunile separate ale structurii cristaline. Din cele expuse rezultă că varianta optimă, aplicată în această lucrare, este folosirea complexă a metodei microscopiei electronice și analizei structurale cu raze X.

Spectrele optice au fost ridicate de la suprafețele obținute la despicarea lingoului monocristalin la temperatura de 300K folosindu-se lumină polarizată din domeniul spectral (0,4-50) μm . Unghiurile de dezorientare a cristalitelor variază în limitele $0,6-10^\circ$. Conform [5], bicristalele $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0,06 \leq x \leq 0,20$) reprezintă cristalite cu unghiuri mici de dezorientare.

În fig.2 este prezentat spectrul de reflexie a monocristalului de $Bi_{0,88}Sb_{0,12}\langle\text{Te}\rangle$ ridicat la incidența fluxului sub unghiul de 8° . În același grafic este prezentată curba teoretică a dependenței $R = R(\mathbf{hw})$ calculată cu ajutorul următoarelor formule:

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

$$n^2 - k^2 - 1 = \frac{Ne^2}{me_o} \cdot \frac{\omega_o^2 - \omega^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g^2} \quad (2)$$

$$2nk = \frac{Ne^2}{me_o} \cdot \frac{\omega g}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g^2}, \quad (3)$$

unde n - indicele de refracție; k - indicele de extincție; g - constanta de amortizare; ω - frecvența luminii incidente.

Din fig.2 se observă că, pentru domeniul energetic $\mathbf{hw} \geq 2,8eV$, curba teoretică calculată în cazul dispersiei clasice pentru semiconductorii puternic dopați este în bună concordanță cu dependența experimentală.

Totodată, pe alura curbei experimentale $R = R(\mathbf{hw})$, se observă un șir de particularități sub formă de maxim și prag, care pot fi identificate ca tranziții optice ale electronilor dintre benzile de valență și benzile de conducție. Pentru ca astfel de tranziții ale electronilor să se manifeste pe fundalul interacțiunii fotonilor cu purtătorii de sarcină liberi (linia segmentată), este necesar ca densitatea de stări ale electronilor din banda de conducție să fie excesivă, adică situată superior față de nivelul Fermi, pentru semiconductorii de tipul n (vezi montajul în fig.2).

Montajul (intersetul) prezintă diagrama tranzițiilor optice în apropierea punctelor critice Van Hove. Pozițiile energetice ale particularităților coeficientului de reflexie pentru monocristalul $n-Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ sînt prezentate în tabelul 1.

În fig.3 este prezentată dependența spectrală a funcției $e_2 E^2 = f(\mathbf{hw})$ calculată cu ajutorul relațiilor Cramers-Kroning din spectrele de reflexie (ϵ_2 - partea imaginară a permitivității dielectrice; E - energia fotonului). Pe conturul acestei dependențe se evidențiază clar maximele (A, C, D, E) cu energiile

respective: 2,1 eV; 4,35 eV; 5,4 eV; 5,7 eV. Particularitatea (B) cu maxim la 3,25 eV se manifestă ca o pantă localizată într-un domeniu larg de energii. Comparând rezultatele prezentate în aceste două figuri, conchidem că există o corelare satisfăcătoare pentru monocristalul studiat.

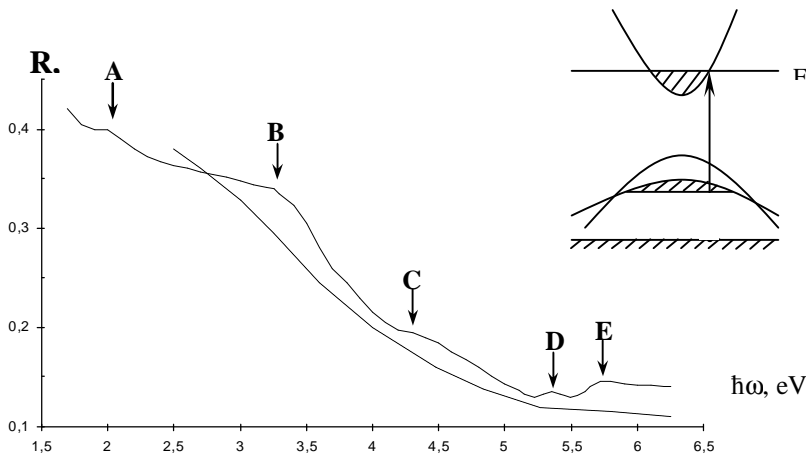


Fig.2. Spectrul de reflexie a $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ la $T=300$ K.

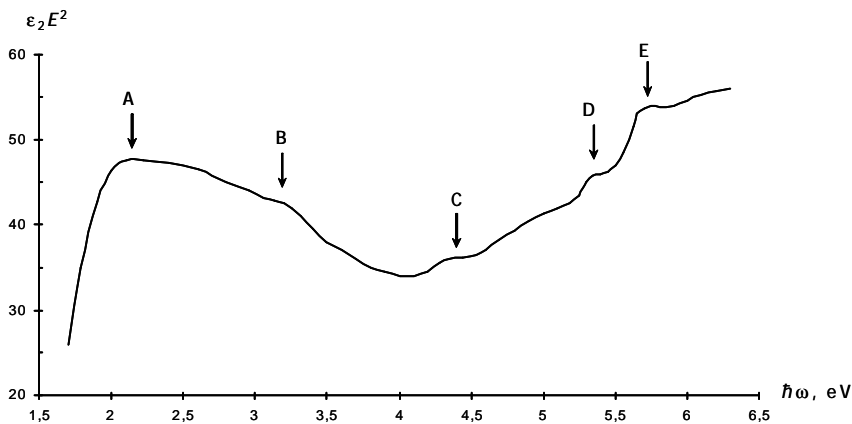


Fig.3. Dependența spectrală a permitivității dielectrice imaginare ϵ_2 în coordonatele funcției $\epsilon_2 E^2 = f(\hbar\omega)$ pentru $n-Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ la 300K.

Valoarea energiilor caracteristice pentru tranzițiile de rezonanță în bicristalele $n-Bi_{0,88}Sb_{0,12}$

Caracteristicile	Energia, eV				
	A	B	C	D	E
Reflexie (experiment)	2,0	3,25	4,30	5,35	5,70
$\epsilon_2(\hbar\omega)$ (calculat)	2,1	3,2	4,35	5,40	5,70
$\chi(\hbar\omega)$ (calculat)	2,1	3,10	4,38	5,40	5,75

În fig.4 este prezentată dependența spectrală a indicelui de absorbție $c = f(\hbar\omega)$. Mărimea acestui parametru este determinată, în primul rînd, de

tranzițiile electronice dintre benzile energetice complete și nivelurile libere din banda de conducție localizate mai sus de nivelul Fermi, cât și de absorbția luminii de către purtătorii de sarcină liberi.

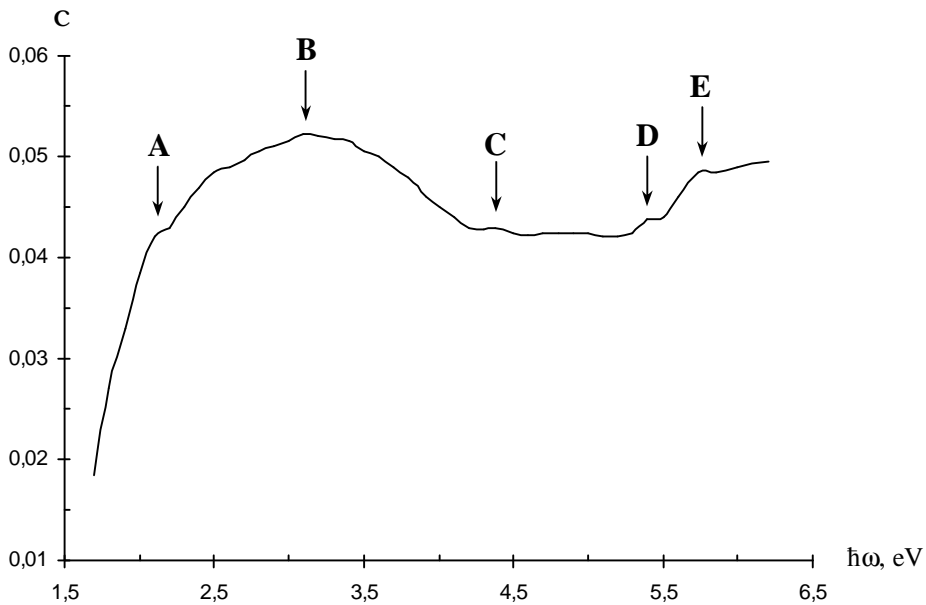


Fig. 4. Dependența spectrală a indicelui de absorbție $\chi(h\nu)$ pentru $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$.

Totodată, pe conturul dependenței $c = f(h\nu)$, se evidențiază clar toate particularitățile (A, B, C, D, E), caracteristice pentru tranzițiile optice ale electronilor dintre benzi. Mărimile energiilor caracteristice pentru tranzițiile de rezonanță sînt prezentate în tabel.

Rezultatele bazate pe valoarea experimentală a funcției $R = R(h\nu)$ pentru un monocristal din $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ în cazul în care $e_2 = e_2(h\nu)$; $e_2 E^2 = f(h\nu)$ și $\chi = \chi(h\nu)$, prezentate în figurile 2, 3, 4 și tabelul 1, confirmă o corelație satisfăcătoare.

Pentru a stabili modul în care se prezintă particularitățile funcției $R = R(h\nu)$ în bicristale aliajelor $Bi_{1-x}Sb_x$ cu aceeași compoziție, spectrele de reflexie au fost deplasate, folosindu-se tehnici modulaționale.

În fig.5(a, b, c, d, e), sînt prezentate dependențele spectrale $\frac{\Delta R}{RVI} = f(h\nu)$. Elementul de suprafață iluminat are aria de $(0,2 \times 3) \text{ mm}^2$ și conține frontiera de separație a cristalitelor din bicristalul n- $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$.

Dependența $\frac{\Delta R}{RVI} = f(h\nu)$ reflectă un șir de particularități determinate de structura benzilor energetice în bicristalele $Bi_{1-x}Sb_x$ și, în particular, aportul joncțiunii bicristalelor în modificarea funcțiilor optice prin intermediul cîmpului electric local și a cîmpului deformațional. Pe dependența $\frac{\Delta R}{RVI} = f(h\nu)$, se pun în evidență două tipuri de particularități: simple și complexe. Dependențele formate din curbe simple pot fi observate și în vecinătatea punctelor B ($h\nu = 3,2 \text{ eV}$) și

$E(\hbar\omega = 5,7eV)$, iar dependențele formate din curbe complexe - în vecinătatea punctelor $A(\hbar\omega = 2,0eV)$, $C(\hbar\omega = 4,3eV)$ și $D(\hbar\omega = 5,2eV)$. Prin urmare, câmpurile de deformare și electric, generate în bicristalul $Bi_{1-x}Sb_x$, modifică structura benzilor electronice doar în vecinătatea particularităților $A(\hbar\omega = 2,0eV)$, $C(\hbar\omega = 4,3eV)$ și $D(\hbar\omega = 5,2eV)$.

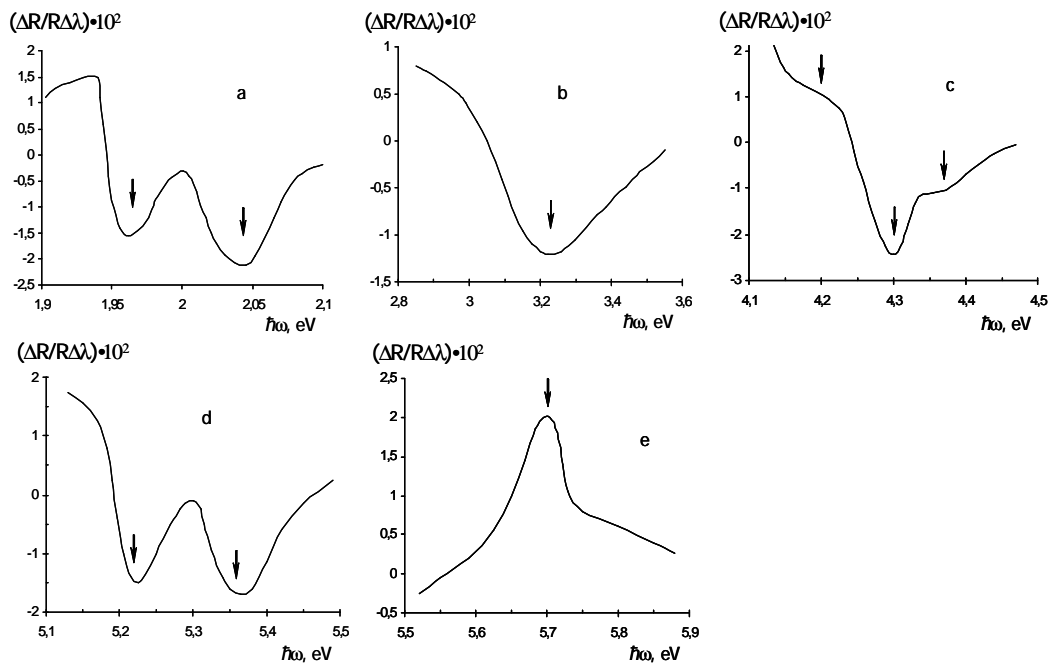


Fig. 5. Dependența spectrală a funcției $\frac{\Delta R}{R\Delta\lambda}$ pentru bicristalul de $n-Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ la temperatura $300K$ în regiunea particularităților (A, B, C, D, E) evidențiate în fig.3.

În baza comparării spectrelor optice în monocristale și bicristale, conchidem că prezența perturbațiilor deformaționale și electrostatice generate în bicristale duc la majorarea lățimii benzii interzise cu $\sim 75 meV$, $\sim 60 meV$, $\sim 150 meV$ în vecinătatea particularităților A, C și D. Dependențele formate din curbe complexe pot fi observate în vecinătatea punctelor $A(\hbar\omega = 2,0eV)$, $C(\hbar\omega = 4,3eV)$ și $D(\hbar\omega = 5,2eV)$. Prin urmare, câmpurile de deformare și electric, generate în bicristalul $Bi_{1-x}Sb_x$, modifică structura benzilor electronice doar în vecinătatea particularităților $A(\hbar\omega = 2,0eV)$, $C(\hbar\omega = 4,3eV)$ și $D(\hbar\omega = 5,2eV)$.

Particularitățile efectelor optice discutate mai sus nu depind de componența aliajului.

Concluzii

Bicristalele studiate posedă proprietăți de semiconductori cu lărgimea îngustă a benzii energetice interzise. În baza comparației efectelor optice ale

monocristalelor și bicristalelor cu aceeași compoziție, s-au determinat modificările spectrului energetic al purtătorilor de sarcină sub influența suprafeței de delimitare a cristalitelor. Particularitățile evidențiate sînt cauzate de cîmpurile deformațional și electrostatic, generate de suprafața de delimitare a cristalitelor. Experimental, s-a stabilit că modificarea constantelor optice în bicristale depinde de tipul suprafeței de delimitare și valorile unghiurilor de dezorientare.

Bibliografie

1. Гицу, Д.В., Голбан, И.М., Канцер, В.Г., Мунтяну, Ф.М.. *Явления переноса в висмуте и его сплавах*, Кишинев, Штиинца, 1983.
2. Мунтеану, Ф.М., Дубковецкий, Ю.А., Гилевски, А. *Квантовые осцилляции холловского сопротивления висмута с малоугловыми внутренними границы кручения* // Физика Твёрдого Тела, 2004, т.46, №.10, с. 1763-1766. Munteanu, F., Onu, M., Chistol, V., Dubkovetski, Iu., Gheorghitsa, A. *Quantum Oscillations of the Hall Resistance in Small-Angle Bicrystals of Bismuth* // Fifth General Conference of the Balkan Physical Union, August 25-29, Vrnjacka Banja, Serbia and Montenegro, 2003, p.763-766.
3. Ону, М. И. *Зонная структура и особенности явлений переноса в сплавах ($0 \leq x \leq 0,7$) при низких температурах. Диссертация кандидата физико-математических наук*, Кишинев, 1983, 133 с.
4. Мунтяну, Ф. М.. *Явления переноса в полуметаллах VB группы и их сплавах в сильных магнитных полях. Докторская диссертация*, Кишинэу, 1987, 432 с.
5. Матаре, Г. *Электроника дефектов в проводниках*, Москва, Мир, 1974, 463 с.
6. Вайнштейн, Б. К.. *Электронная микроскопия атомного разрешения*, Ухпехи физических наук, 1987, т. 152, № 1, с. 75 – 122.
7. Валиев, Р.З., Вергазов, А.Н., Герцман, В.Ю.. *Кристаллогеометрический анализ межкристаллитных границ*, Москва, Наука, 1991, 232 с.