C.Z.U.538.9

Efecte optice în bicristalele aliajelor $Bi_{1-x}Sb_x$ (0,06≤x≤0,20)

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

Sînt prezentate rezultatele studiului experimental al efectelor optice în monocristale şi bicristale $Bi_{1-x}Sb_x$ (0,06≤x≤0,20) pentru diapazonul spectral (1-6) eV. Comparîndu-se spectrele optice ridicate de la suprafețele monocristalelor şi bicristalelor cu aceeaşi compoziție, se evidențiază un şir de particularități cauzate de influența suprafeței de delimitare a cristalelor cu diferite unghiuri de dezorientare.

Introducere

Performanțele recente ale fizicii stării condensate se datorează extinderii semnificative a studiului proprietăților fizice şi structurii spectrului energetic a diferitor materiale. Ele sînt determinate de faptul că în corpurile solide de o anumită structură sînt puse în evidență un şir 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 şi fotonica modernă. Cerințele microelectronicii nu mai pot fi satisfăcute doar prin modernizarea procedeelor tehnologice de confecționare a dispozitivelor electronice şi fotonice, fără a evidenția modificările spectrului de

caracteristici sub influenţa diferitor sisteme de defecte structurale şi dislocaţii, precum şi fără a ilucida legităţile fizice de interacţiune a purtătorilor de sarcină (electroni, goluri), a purtătorilor elementari de informaţie (fotoni).

Un loc deosebit, în această ordine de idei, aparţine bicristalelor, tricristalelor cu diferite suprafeţe de delimitare. Restructurarea spectrului energetic sub influenţa suprafeţelor de delimitare a cristalitelor în bicristale prezintă interes atît sub aspect teoretic, cît şi aplicativ în cazul concret al studierii diferitor probleme ale fizicii şi ingineriei contemporane, cum ar fi supraconductibilitatea planurilor de maclare la metale, simetria stării de cuplare în supraconductori la temperaturi înalte, restructurarea suprafeţei Fermi etc.

Fiind un defect intern bidimensional, suprafaţa de delimitare desparte două faze fizice cristaline echivalente. În acest sens, o importanţă deosebită prezintă cercetarea caracterului interacţiunii purtătorilor de sarcină şi de informaţie cu suprafaţa de delimitare a cristalitelor. Interacţiunea purtătorilor de sarcină cu suprafaţa de delimitare a cristalitelor modifică spectrul energetic.

Particularităţile modificării spectrului energetic al purtătorilor de sarcină sub influenţa suprafeţei de delimitare a cristalitelor pot fi evidenţiate experimental numai în cazul cînd se cunoaşte cu o exactitate destul de mare structura energetică a componentelor integrale ce formează bicristalul. Acestor cerinţe 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 influenţa suprafeţei de delimitare în bicristale de $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0,06 \le x \le 0,20$).

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

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

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

Rezultatele experimentale şi discuţia lor

Problema studierii particularităţilor proprietăţilor fizice ale diferitor bicristale este descrisă detailat în monografia [5]. S-au studiat efectele optice ale bicristalelor aliajelor $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0,06 \le x \le 0,20$) pentru diferite suprafeţe de delimitare a cristalitelor şi diferite conductivităţi electrice.

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

conductivități electrice ale bicristalelor studiate s-au obținut dopînd în timpul topirii zonale cu telur (n-tip de conducție) şi cu staniu (p-tip de conducție). S-au studiat bicristale $Bi_{1-x}Sb_x$ cu suprafețe de delimitare a cristalitelor de tip înclinare şi tip torsiune. Tipul suprafeței de delimitare este determinat de geometria structurală a bicristalelor. Geometria structurală a bicristalelor şi orientarea suprafeței de delimitare a cristalitelor în spațiul rețelei cristaline este reprezentată în fig. 1.

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

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

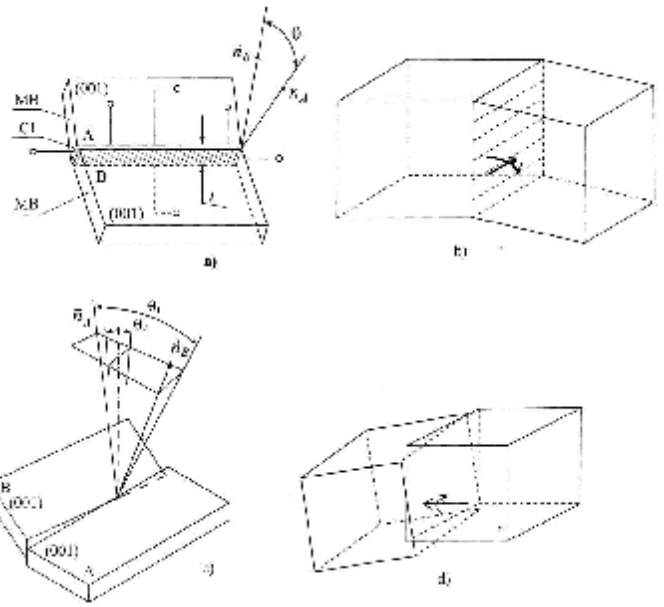


Fig. 1. Geometria structurală a bicristalelor $Bi_{1-x}Sb_x$. a, b – suprafața de delimitare de înclinare; c, d – suprafața de delimitare de torsiune; MB – monoblocuri cristaline; CI – interfața cristalină; θ, θ_1, θ_2 – unghiuri de dezorientare a cristalitelor; $\vec{n}_A$, $\vec{n}_B$ – versori la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

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

informaţii despre structura atomică a cristalului. Descrierea detaliată a metodei microscopiei electronice este făcută în [6], iar metodele de aplicare a ei pentru cercetarea suprafeţei 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. Deşi datele obţinute au o exactitate înaltă, această metodă este mai complicată.

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

Spectrele optice au fost ridicate de la suprafeţele obţinute 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°. Conform [5], bicristalele $Bi_{1-x}Sb_x$ (0,06≤x≤0,20) reprezintă cristalite cu unghiuri mici de dezorientare.

În fig.2 este prezentat spectrul de reflexie a monocristalului de $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$‹Te› ridicat la incidenţa fluxului sub unghiul de 8°. În acelaşi grafic este prezentată curba teoretică a dependenţei $R = R(\mathbf{h}w)$ calculată cu ajutorul următoarelor formule:

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

$$n^2 - k^2 - 1 = \frac{Ne^2}{me_o} \cdot \frac{w_o^2 - w^2}{(w_o^2 - w^2)^2 + w^2 g^2} \tag{2}$$

$$2nk = \frac{Ne^2}{me_o} \cdot \frac{wg}{(w_o^2 - w^2)^2 + w^2 g^2}, \tag{3}$$

unde *n* - indicele de refracţie; *k* - indicele de extincţie; g - constanta de amortizare; ω - frecvenţa luminii incidente.

Din fig.2 se observă că, pentru domeniul energetic $\mathbf{h}w \geq 2{,}8eV$, curba teoretică calculată în cazul dispersiei clasice pentru semiconductorii puternic dopaţi este în bună concordanţă cu dependenţa experimentală.

Totodată, pe alura curbei experimentale $R = R(\mathbf{h}w)$, se observă un şir de particularităţi sub formă de maxim şi prag, care pot fi identificate ca tranziţii optice ale electronilor dintre benzile de valenţă şi benzile de conducţie. Pentru ca astfel de tranziţii ale electronilor să se manifeste pe fundalul interacţiunii fotonilor cu purtătorii de sarcină liberi (linia segmentată), este necesar ca densitatea de stări ale electronilor din banda de conducţie să fie excesivă, adică situată superior faţă de nivelul Fermi, pentru semiconductorii de tipul *n* (vezi montajul în fig.2).

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

În fig.3 este prezentată dependenţa spectrală a funcţiei $e_2E^2 = f(\mathbf{h}w)$ calculată cu ajutorul relaţiilor Cramers-Kroning din spectrele de reflexie (ε_2 – partea imaginară a permitivităţii dielectrice; *E*- energia fotonului). Pe conturul acestei dependenţe se evidenţiază 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. Comparînd rezultatele prezentate în aceste două figuri, conchidem că există o corelare satisfăcătoare pentru monocristalul studiat.

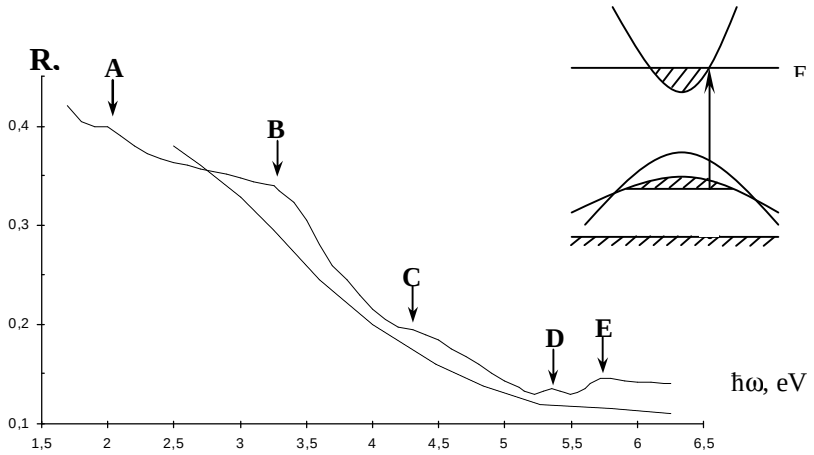


Fig.2. Spectrul de reflexie a $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ la T=300 K.

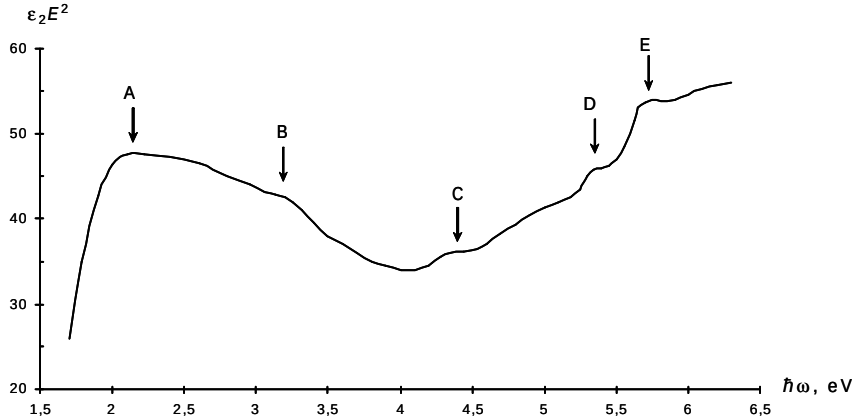


Fig.3. Dependența spectrală a permitivității dielectrice imaginare ε_2 în coordonatele funcției $e_2E^2 = f(\mathbf{h}w)$ pentru n-$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ la 300K.

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
ε_2 ($\hbar\omega$) (calculat)	2,1	3,2	4,35	5,40	5,70
χ ($\hbar\omega$) (calculat)	2,1	3,10	4,38	5,40	5,75

În fig.4 este prezentată dependența spectrală a indicelui de absorbție $c = f(\mathbf{h}w)$. Mărimea acestui parametru este determinată, în primul rînd, de

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

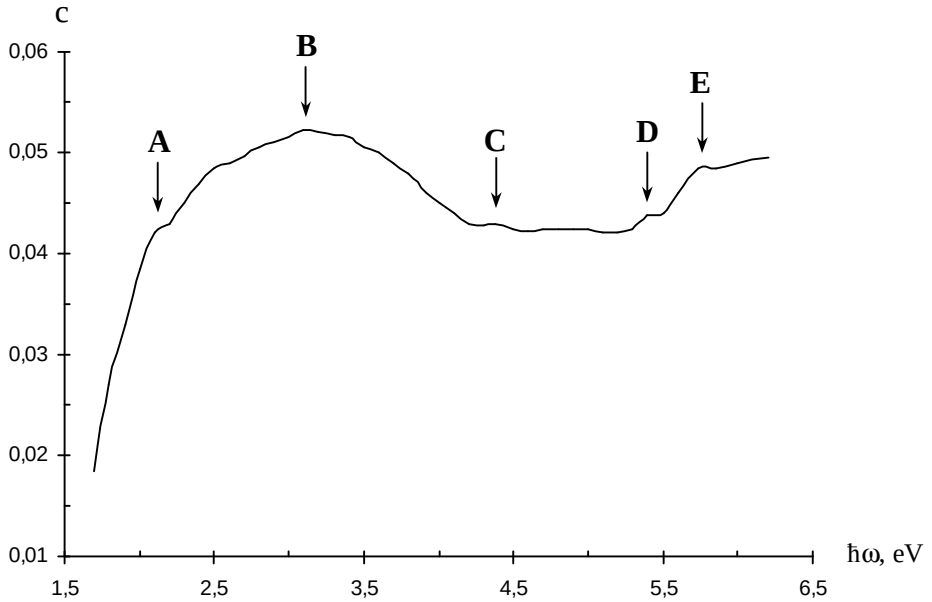


Fig. 4. Dependența spectrală a indicelui de absorbție χ(ħω) pentru $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$.

Totodată, pe conturul dependenței $c = f(\mathbf{h}w)$, 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 $R = R(\mathbf{h}w)$ pentru un monocristal din $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ în cazul în care $e_2 = e_2(\mathbf{h}w)$; $e_2E^2 = f(\mathbf{h}w)$ şi $\chi = \chi(\mathbf{h}w)$, prezentate în figurile 2, 3, 4 şi tabelul 1, confirmă o corelație satisfăcătoare.

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

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

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

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

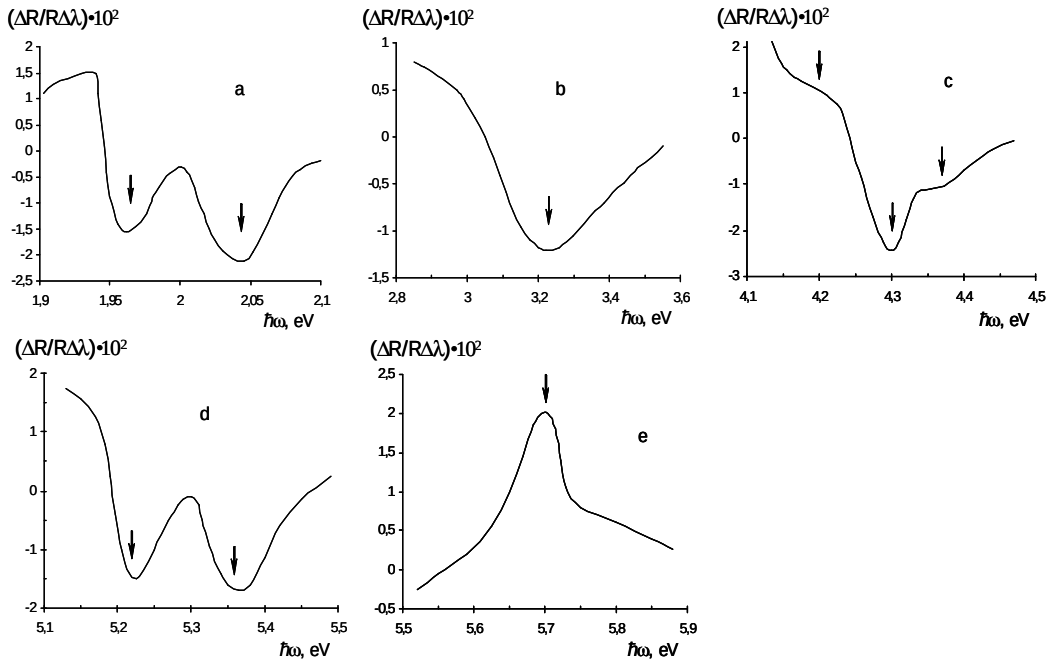


Fig. 5. Dependența spectrală a funcției $\frac{\Delta R}{R\Delta l}$ pentru bicristalul de *n*-$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ la temperatura 300*K* în regiunea particularităților (A, B, C, D, E) evidențiate în fig.3.

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

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 şi bicristalelor cu aceeaşi 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 şi electrostatic, generate de suprafața de delimitare a cristalitelor. Experimental, s-a stabilit că modificarea constantelor optice în bicristale depinde de tipul suprafeței de delimitare şi 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 холлоского сопротивления висмута с малоугловыми внутренннеми границы кручения* // Физика Твердого Тела, 2004, т.46, №.10, с. 1763-1766. Muntyeanu, 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≤x≤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 межкристалитных границ*, Москва, Наука, 1991, 232 с.

OPTIC EFFECTS IN THE BICRISTALS OF $Bi_{1-x}Sb_x$ (0,06≤x≤0,20) ALLOYS

Andrian Georgitse, Igor Postolaki (State University of Tiraspol)
Mihail Karaman (State University of Moldova)

The following work presents the results of the experimental study of optic effect in $Bi_{1-x}Sb_x$ (0,06≤x≤0,20) monocristals and bicrystals for the (1-6) eV spectral pitch. Comparing the optic specters risen from the surfaces of the monocristals and bicristals of the same composition, a range of features caused by the influence of the delimitation surface of cristals with different loss angles were emphasized.

Prezentat la redacție la 17.12.06