

EXITONUL LUI FRENKEL ÎN CRISTALE $PbGa_2S_4$

Parvan V.I., Syrbu N.N., Ursaki V.V., Zalamai V., N. Bejan
Universitatea Tehnică a Moldovei
parvan_vladimir_ion@rambler.ru

Abstract. Pentru cristale $PbGa_2S_4$ este calculat conturul spectrelor de reflecție a excitonii lui Frenkel. Sînt identificați parametrii excitonului și benzele. Sînt calculate valorile despicării cauzate de cîmpul cristalin (Δ_{cris}) și interacțiunea spin-orbitală (Δ_{so}) a zonei de valență în centru zonei Brillouin pentru cristalele $PbGa_2S_4$

Cuvinte-cheie: excitonii lui Frenkel, excitonii Wannier-Mott, tiogallat de plumb, $PbGa_2S_4$, compuși Calcogenice, $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, spectre de reflecție a cristalelor $PbGa_2S_4$ măsurate la temperatura de 10 K, dependența spectrală a indicelui de refracție.

I. Introducere

Cristale tiogallat de plumb $PbGa_2S_4$ se referă la o clasă largă de compuși Calcogenice $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ [1-4]. În aceste cristale au fost găsite excitonii lui Frenkel. [3]. Stările excitonice posedă oscilații de mare putere care se manifestă la temperatura camerei. [3]. Pebaza tiogallatului de plumb sînt creați lasere pentru domeniul mediu IR cu parametrii reglabili a radiației laserului. [4]. Proprietățile optice și structura benzilor energetice a cristalelor $PbGa_2S_4$ sînt cercetate slab.

II. Metodica experimentului

Monocristale aveau dimensiuni $2 \times 2 \times 5$ cm³ și ușor se despicau. Suprafețele despicate nu se prelucrau mecanic. Spectrele de reflecție și transparență au fost măsurate pe spectrometru JASCO-670, spectre la temperatura de 10K sînt măsurate pe spectrometrul CДЛ-1 în criostatul LTS-22 C330 Workhorse - type Optikal.

III. Rezultate experimentale.

În Compusul $PbGa_2S_4$ se cristalizează în rețea rombică cu grupul spațial D_{2h}^{24} cu parametrii $a=20.706$ Å, $b=20.380$ Å, $c=12.156$ Å. În domeniul începutului a marginii de absorbție spectrele măsurate în polarizarea $E \parallel c$ și $E \perp c$ ($E \parallel a$) la temperaturi de 300 și 10K sînt raportate în lucrări [1-3]. Curbele de absorbție pentru polarizarea $E \parallel c$ și $E \perp c$ sînt despicate 20-25meV și corespunde marginii de absorbție a semiconductorilor cu tranziții directe. Marginea de absorbție cu scăderea temperaturii se deplasează în direcția energiilor mari. Coeficientul termic de deplasare a marginii de absorbție ($\beta = \Delta E / \Delta T$) la nivelul de absorbție de 50 cm⁻¹ este egal -5.74×10^{-4} eV/K iar în domeniul absorbțiilor înalte $\sim 10^4$ cm⁻¹ coeficientul termic de deplasare β egal -2×10^{-4} eV/K.

În spectre de reflecție în cristale $PbGa_2S_4$ în domeniul lărgimii benzii interzise la temperatura de 10K în lumina nepolarizată este identificat un maxim la valoarea de $3,042$ eV și un maxim mai puternic la valoarea de $3,39$ eV fig.1. Maximul din domeniul lungimilor mai mari A($3,042$ eV) este determinat de stările excitonice Wannier-Mott care apar între zonele (V_1-C_1) cu simetria $\Gamma_5^+ - \Gamma_5^m$. Maximul intens B ($3,39$ eV)- ω_L este format de excitonii lui Frenkel între perechi a zonelor (V_2-C_2)

cu simetria $\Gamma_5^\pm - \Gamma_5^m$ [3]. Spectrele de reflecție pentru ambele tipuri de excitoni au o forma tradițională pentru excitoni cu maxim și minim. În spectrele de fotoluminescență a cristalelor $PbGa_2S_4$ excitat cu linia 325 nm (3,815 eV) He-Cd laser se observă linii înguste de radiație pe energii pentru energii 3,0534 (A exciton) și 3,3613 eV- ω_T , 3,39 eV- ω_L , (B exciton) [8]. Compararea spectrelor de luminiscentă și a spectrelor de reflecție (fig.1) ne arată, că maximul în domeniul lungimilor de undă mari corespunde minimului a spectrului de reflecție determinată de seria A a excitonilor longitudinali (ω_L). În domeniul a maximului intensiv de reflecție a seriei excitonice B sînt observate două vîrfuri intensive de luminiscentă fig.1. Maximile de luminiscentă corespund frecvențelor transversale (ω_T) și longitudinale (ω_L) a seriei excitonice B care se formează între zonele V_2-C_2 .

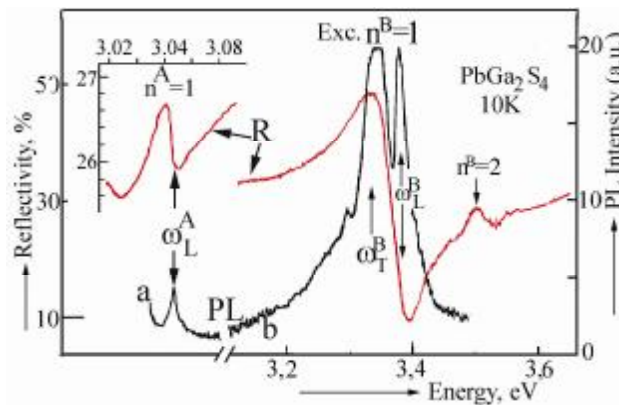


Fig.1. Spectre de reflecție (R) și luminiscentă (PL) a cristalelor $PbGa_2S_4$ în lumina nepolarizată la temperatura de 10K.

Amplituda oscilației spectrelor de reflecție pentru seria excitonică A la temperatura de 10K este aproximativ 2-3%. Pe probe de grosimi mici ($d < 10 \mu m$) în domeniul de transparență se observă interferența în spectre de transparență. Din interferență în spectrele de transparență pentru energiile 0,8-2.8 eV este determinată valoarea indicelui de refracție n , care se modifică în intervalul 2,7-3,8 la temperatura de 300K și în intervalul 2,9-4,6 la temperatura 10K [3]. În lucrarea [3] sînt prezentate spectre de reflecție pentru seria excitonică A în care este identificată banda $n=1$ și $n=2$, unde nu au fost calculate conture a stării de baza a excitonilor. Pe baza datelor a pozițiilor energetice a maximilor (R_{max}) și a minimilor (R_{min}) în spectre de reflecție în [3] a fost estimată valoarea energiei de desplicare longitudinală și transversală $\Delta\omega_{LT}$ (~ 11 meV) a stării de bază seriei excitonice A.

Aceasta mărime mai precis este determinată din calculele conturului a spectrului de reflecție 1S a stării excitonilor fig.3. Spectrele de reflecție a cristalelor $PbGa_2S_4$ în polarizarea $E||c$ și $E \perp c$ măsurate la temperatura de 10K (curba-exp) și calculate după relațiile de dispersie după modelul monooscilant cu metoda de ajustarea parametrilor (curba-cal) este prezentată în fig. 2. Parametrii calculului se ajustau pînă la corespunderea strictă a conturului experimental cu cel calculat a spectrelor de reflecție. Parametrii calculelor pentru ambele polarizări sînt prezentate în fig. 2. Forma liniilor a spectrelor excitonice de reflecție se calculau în baza relațiilor cunoscute pentru conturul spectrelor de reflecție exciton-polaritonice descrise detaliat în lucrarea [5].

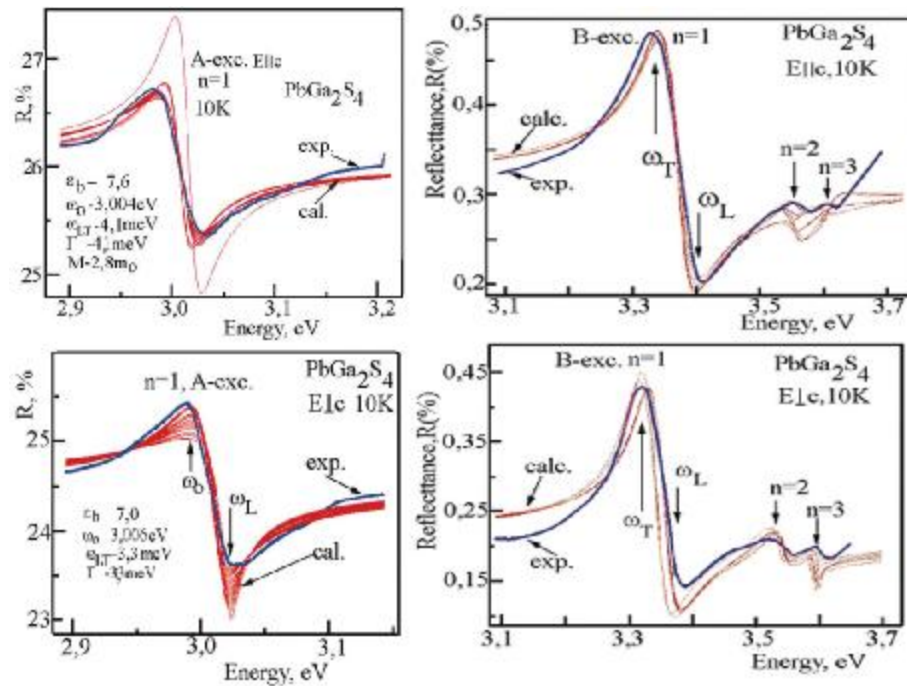


Fig.2 Spectre de reflecție a cristalelor PbGa₂S₄ în polarizarea E||c și E⊥c masurate la temperatura de 10K (curba - exp.) și calculată după relațiile de dispersie după modelul monooscilant cu metoda de ajustarea parametrilor (curba- cal).

În domeniul lungimilor de unda mari a rezonanței excitonice A coeficientul de reflecție în polarizarea E||c este egală 0,262, iar în polarizarea E⊥c egală 0,247. În calcule sa utilizat valoarea permitivității dielectrice de fon ϵ_b în apropierea rezonanței excitonice pentru polarizarea E||c egală 7.6 și 7.0. Pentru acesta valoare a ϵ_b masa efectivă redusă a excitonului A $\mu = \epsilon_b^2 R/R_H = 0.352m_0$, unde R_{H_2} - energia lui Rydberg a atomului de Hidrogen (13.6 eV). Constanta lui Rydberg R, este obținută din calcule a poziției liniilor n=1 și n=2 egală 0.070 eV. Valoarea minimala a benzii interzise este pentru 10K și egală cu 3,112eV[3]. În domeniul lungimilor de undă scurte de la seria excitonică A în spectre de reflecție sînt identificate maxime intensive pentru energii de 3,326eV în polarizarea E||c și pentru energia de 3,317eV în polarizarea E⊥c, fig.3. Liniile acestea sînt determinate de stările de bază n=1 a excitonului Frenkel (seria B). Maxime observate pentru energii 3,544eV și 3,584eV reprezintă stările excitate n=2 și n=3. În seriile excitonice. În spectre bine se observă de asemenea minime de reflecție 3,382eV (E⊥c) și 3,408eV (E||c). Aceste minime sînt determinate de energia excitonilor B longitudinale în polarizarea E⊥c și E||c. Pentru polarizarea E||c constanta dielectrică de fon ϵ_b este 7.6 și pentru E⊥c este 7.0 [3]. În fig.2 sînt prezentat contur a spectrelor de reflecție pentru cristale PbGa₂S₄, masurate la temperatura de 10K în polarizarea E⊥c și E||c calculate după relațiile de dispersie după modelul monooscilant. Calculul teoretic liniei de contur a stării excitonice de bază în spectre de reflecție sînt satisfăcător de identice cu cele experimentale. Mărimile a masei efective reduse pentru seria excitonică B sînt calculate din relația.

$$m_j = \frac{e_b^{E||c} \times e_b^{E\perp c} \times R_j}{R_{H_2}}$$

unde R_j – constanta lui Rydberg a excitonului B, R_{H_2} – constanta lui Rydberg pentru atomul de Hidrogen, $e_b^{E||c}, e_b^{E\perp c}$ - constante dielectrice de fon obținute din calcule spectrelor de reflecție

pentru polarizarea $E \parallel c$ și $E \perp c$. Rezultatele calculelor ne arată, că parametrii de atenuare (γ) și mărimile despicării longitudinal - transversale (ω_{LT}) $n=1$, pentru B excitoni practic îndeplinesc condiția $\gamma < \omega_{LT}$. Pentru A excitoni factorul de atenuare γ și mărimile despicării longitudinal - transversale ω_{LT} sînt egale. Din calculele conturului a spectrului de reflecție sînt estimate de asemenea mărimile masele (M) pentru seriile excitonice A și B ($M=(3\pm 0,1)m_0$ pentru A și

$M=(5\pm 0,1)m_0$ pentru B exciton). Utilizînd condiția $M = m_v^* + m_c^*$ și $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*}$ sînt calculate masele efective a electronilor și a golurilor, responsabile pentru excitonii A și B [3].

Cum se observa din rezultate prezentate în lucrarea [3] masele efective a electronilor și a golurilor responsabile pentru seriile excitonice A și B, sînt diferite. Acestea date ne mărturisesc, că seria excitonică A se formează de perechea de zone $V_1 - C_1$, iar seria B se formează cu perechea zonelor $V_2 - C_2$. Valoarea efectivă a razei lui Bohr a_{ex} este determinată din formula lui Bohr a atomului de hidrogen [5]:

$$a_{ex} = a_B \epsilon m_0 / \mu$$

unde a_B raza lui Bohr pentru atomul Hidrogenului, ϵ și μ - constanta dielectrică și masa efectivă redusă a excitonului. În cristalul analizat $PbGa_2S_4$ stările de bază excitonice ($n=1$) posedă diferite raze lui Bohr. Pentru excitonul A a_B este 70 Å, pentru excitonul B a_B este 10 Å. În așa fel, se observă 2 excitoni cu diferite raze lui Bohr. Excitonii A se referă la excitonii Wannier-Mott iar seria excitonică B este seria excitonică lui Frenkel.

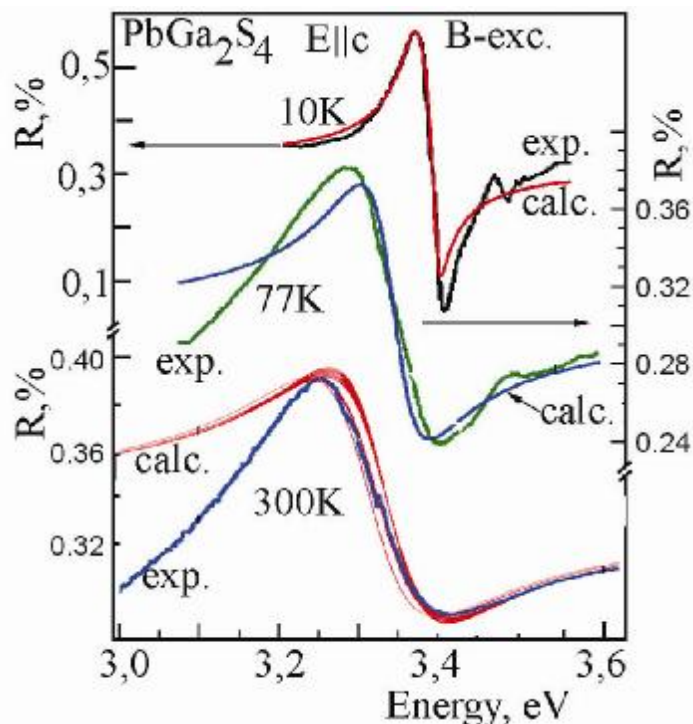


Fig.3 Conturile experimentale și calculate a spectrelor de reflecție pentru $n=1$ a seriei excitonice B în polarizarea $E \parallel c$ la temperaturi de 300, 77 și 10K.

În fig.3 sînt prezentate conture a spectrelor de reflecție experimentale și calculate pentru starea de bază $n=1$ a seriei excitonice B în polarizarea $E \parallel c$ la temperaturi de 300, 77 și 10K. Creșterea temperaturii duce la modificarea conturului a liniei excitonului și creșterea a factorului de atenuare. Pentru temperatura de 10K, 77K și 300K factorul de atenuare este egal 60, 80 și 110meV. Pentru

aceste modificări, ne semnificativ se modifică și mărimile obținute pentru despicarea longitudinal-transversală a excitonilor, și sînt egale cu 50meV(10K), 54meV(77K) și 58meV(300K).

Rezultă, la analiza conturului excitonic a spectrului de reflecție, chiar pentru excitonii și Frenkel (excitonii cu puterea de oscilație înaltă) parametrii mai preciși a excitonilor sînt determinate la temperaturi joase. Efectele excitonice influențiază semnificativ asupra funcției dielectrice în tot diapazonul de energii a tranzițiilor electronice. Efectele excitonice au tendințe de creșterea a puterii oscilatorului în punctele critice Van Hoff de tipul M_0 și M_1 . În același timp puterea totală a oscilatorului este proporțională numărului total de electroni de valență, care trebuie să se păstreze.

Cîștigul în puterea oscilatorului în punctele critice M_0 și M_1 , cauzate de interacțiunea excitonilor, este compensată de pierderi în punctele critice M_2 și M_3 . Ca rezultat tranzițiile optice trebuie să fie slăbite în punctele critice M_2 și M_3 [6,7]. Dependența spectrală a părții reale ϵ_1 și imaginare ϵ_2 a constantei dielectrice complexe se modifică în fiecare punct critic a singularității lui Van-Hoff. Dependența spectrală a constantelor optice pentru excitonii lui Wannier-Mott sînt studiate în mai multe cristale și descrise în multe lucrări [4]. Pentru cristale $PbGa_2S_4$ sînt calculate conture, a spectrelor excitonice de reflecție a seriei excitonice B, din relațiile Kramers–Kronig și sînt calculate parametrii de bază a funcției optice. Energia mare a legăturii excitonilor permite observarea stărilor de bază la temperatura camerei.

La temperatura de 300K în ambele polarizări se observă maxime $n^B=1$ la energii de 3,243eV. Mărimea coeficientului de reflecție se modifică de la maxim spre minim cu 8% (minimul este la energia de 3,363eV). La temperatura camerei în spectre de reflecție, stările excitonice a seriei excitonice A nu se observa necatînd la aceea că energia legăturilor permite (KT pentru 300K egală 26meV). Aceasta este legată de faptul că la temperatura de 300K coeficientul de absorbție este dominat de domeniul lungimilor de undă lungi a seriei excitonice B mai mult de cît, de absorbție $n=1$ (excitonii transversali) a seriei excitonice A. În fig.4 sînt comparate dependențele spectrale a coeficientului de reflecție, faza razei reflectate și dependența spectrală a coeficientului de absorbție. Coeficientul de absorbție și faza razei reflectate sînt calculate din spectre de reflecție după relațiile Kramers–Kronig. Din curbele de absorbție calculate se observă, că coeficientul de absorbție maxim se observă la energii a excitonului transversal ω_T . Pentru stările excitonice excitate $n=2$ și $n=3$ coeficientul de absorbție este semnificativ mai mic fig.4.

Dependența spectrală a indicelui de refracție și dependența spectrală părților reale ϵ_1 și imaginare ϵ_2 a constantei dielectrice complexe pentru polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ în cristale $PbGa_2S_4$ în domeniul seriei excitonice B sînt prezentate în fig.4. Curba dependenței spectrale a indicelui de refracție pentru polarizarea $E\parallel c$ intersectează dependența spectrală a indicelui de refracție pentru polarizarea $E\perp c$ pentru lungimile de undă 390 și 376 nm. Pentru acestea lungimi de undă cristalul nu face diferență între polarizări a luminii. De asemenea se poate de remarcat, că dependențele spectrale a părților reale ϵ_1 și imaginare ϵ_2 a constantei dielectrice complexe pentru polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ sînt diferite fig.4. Valorile negative ϵ_1 pentru polarizarea $E\parallel c$ sînt întrun domeniul mai îngust de energii 3,3-3,4eV, de cît pentru polarizarea $E\perp c$.

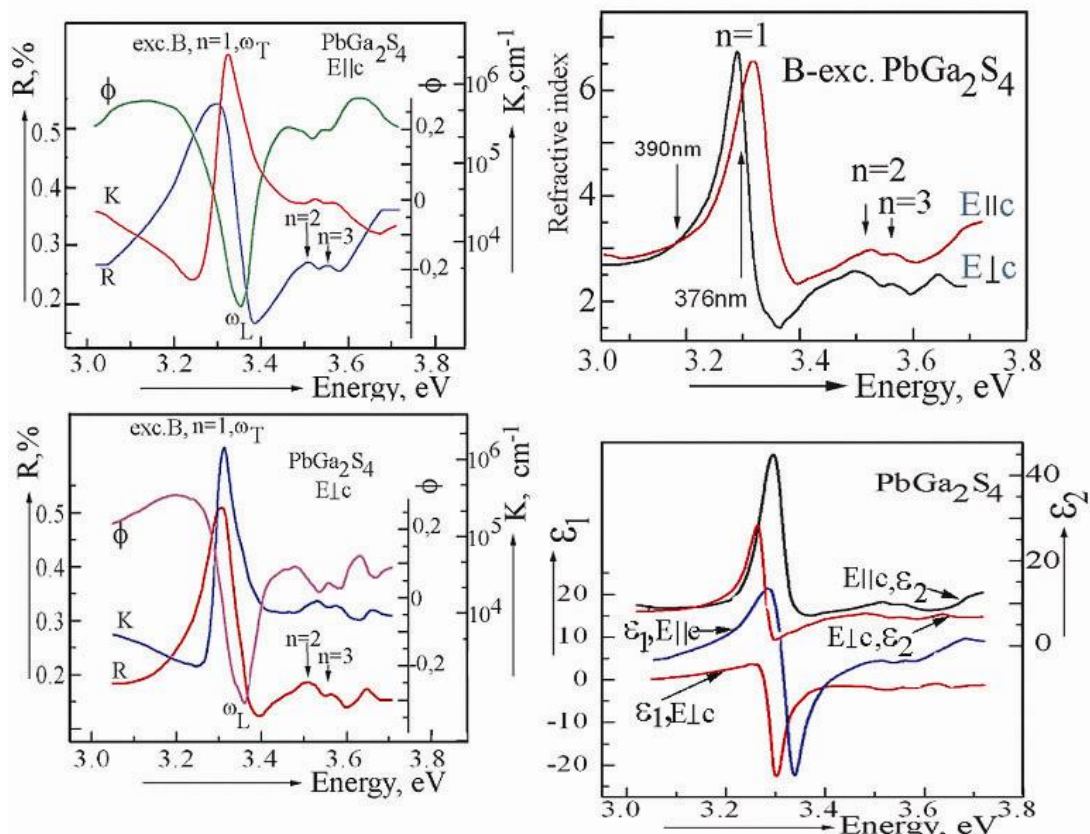


Fig.4 Dependența spectrală a coeficientului de reflecție (R), indicelui de refracție, părților reale și imaginare a constantei dielectrice complexe a cristalului PbGa_2S_4 în polarizări $E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$ măsurate la temperaturi de 10K (curba-exp) și valorile calculate a fazei (Φ) razei reflectate și coeficientul de absorbție (K).

IV. Referințe

- 1 H.Neuman, W.Horig, G.Nooke, N.N.Syrbu, Solid State Communications, Vol.65,pp.155-157,1988
- 2H.Neuman, H.Sobotta, N.N.Syrbu,S.I.Radautsan,V.Riede,Crystal Res.&Technol.19,709(1984)
- 3 N.N.Syrbu,V.I.Parvan,V.V.Ursaki,Optical Materials,34(212)pp.691-695
- 4H.Jelinkova, P.Koranda, J.Sulc, M.E.Doroshenko, T.T.Basiev, V.V.Osiko, V.V.Badikov, D.V.Badikov, Dysprosium Doped Lead Thiogallate Laser, in Advanced Solid-State Photonics 2009, Denver February 1-4, USA, Technical Digest on CD-ROM, WB23, The Optical Society of America, Washington, DC, 2009.
- 5 N. N. Syrbu, V.V,Ursaki Talmud in USA
- 6 Kane E.O.,Phys.Rev.V.180.,(1969)pp.852-858
- 7 Antoci S.,Nardelli G.F.,Phys.Rev.V.B.6.,(1972).pp.1311-1314