

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

MAȘNIC ALISA

**BIREFRINGENȚA ȘI STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE ALE MATERIALELOR
CALCOPIRITE $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$**

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teză de doctor în fizică

Conducător științific: _____ Ursachi Veaceslav, dr. hab.,
conf. cerc., m. c.

Conducător științific:	Nicolae Sîrbu, dr. hab., prof. univ.
------------------------	-----------------------------------------

Autorul: _____ Mașnic Alisa

CHIȘINĂU, 2023

© MAŠNIC ALISA, 2023

Cuprins

ADNOTARE.....	5
SUMMARY	6
АННОТАЦИЯ.....	7
LISTA ABREVIERILOR	8
INTRODUCERE.....	9
1. PROPRIETĂȚILE OPTICE, STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE, EXCITONII LIBERI ȘI BIREFRINGENȚA CRISTALELOR $A^I B^{III} C^{VI}_2$ (sinteza bibliografică)	21
1.1. Structura cristalină și structura benzilor energetice ale semiconductorilor $A^I B^{III} C^{VI}_2$.....	21
1.2. Tranziții electronice în centrul zonei Brillouin (punctul Γ).....	27
1.3. Spectroscopia optică a excitonilor liberi	30
1.4. Interferența undelor adiționale în spectrele de reflexie și interferența în spectrele de luminescență a polaritonilor	36
1.5. Luminescența exciton-fononică și spectroscopia Raman de rezonanță	39
1.6. Anizotropia proprietăților optice și birefringența în cristale $A^I B^{III} C^{VI}_2$.....	44
1.7. Concluzii la capitolul 1	50
2. PARAMETRII EXCITONILOR ȘI STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE ÎN CENTRUL ZONEI BRILLOUIN.....	53
2.1. Tehnica experimentului și metodele de calcul ale spectrelor de reflexie.....	53
2.1.1 Tehnologia pregătirii probelor și tehnica măsurătorilor.....	53
2.1.2. Calculele conturului spectrelor de reflexie.....	57
2.1.3 Calculele funcțiilor optice cu relațiile Kramers – Kronig.....	59
2.2. Parametrii excitonilor, desplicarea benzii de valență și masele efective ale purtătorilor de sarcină în cristale de $CuGaS_2(Se_2)$.....	60
2.3. Parametrii excitonilor, desplicarea benzii de valență și masele efective ale purtătorilor de sarcină în cristale de $CuAlS_2(Se_2)$	66
2.4. Calcularea funcțiilor optice din spectrele de reflexie ale cristalelor de $CuAlS_2$.....	71
2.5. Calcularea conturului spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă ale cristalelor de $CuAlSe_2$ și $CuGaSe_2$.....	73

2.6. Spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă ale soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și comparația cu $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$	76
2.7. Dependența unghiulară a spectrelor de reflexie în CuGaS_2	82
2.8. Concluzii la capitolul 2	87
3. SPECTRELE DE REFLEXIE ÎN REGIUNEA $E > E_g$ ȘI TRANZIȚIILE ELECTRONICE ÎN DIFERITE PUNCTE DE SIMETRIE ÎNALTĂ ALE ZONEI BRILLOUIN	91
3.1 Spectrele de reflexie, tranzițiile electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin și anizotropia proprietăților optice ale cristalelor de CuAlSe_2	91
3.2 Tranzițiile electronice în diferite puncte de simetrie înaltă ale zonei Brillouin deduse din spectrele de reflexie ne-modulate și modulate după lungimea de undă ale cristalelor de CuAlS_2	96
3.3 Evoluția spectrelor de reflexie și a structurii benzilor energetice cu schimbarea compoziției soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$	100
3.4. Concluzii la capitolul 3	107
4. ANIZOTROPIA SPECTRELOR DE TRANSMISIE ÎN REGIUNEA DE TRANSPARENTĂ ȘI BIREFRINGENȚA CRISTALELOR $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2(\text{S}_2)$	109
4.1 În CuGaS_2 și CuAlS_2	109
4.2 În soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$	118
4.3 Filtre optice trece-bandă și stop-bandă în baza cristalelor birefringente $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}\text{I}_2$	123
4.4. Concluzii la capitolul 4	130
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	132
BIBLIOGRAFIE	135
Anexa 1. Programul soft pentru determinarea parametrilor excitonilor prin calculul conturului spectrului de reflexie în baza relațiilor de dispersie.....	146
Anexa 2. Programul soft pentru determinarea constantelor optice (n , k , $\epsilon(\text{Re})$ și $\epsilon(\text{Im})$) din spectrele de reflexie prin relațiile Kramers-Kronig.....	180
Anexa 3. Lista lucrărilor publicate.....	188
Anexa 4. Act de aplicare în procesul de studii a rezultatelor științifice.....	190
Anexa 5. Act de aplicare în procesul de cercetare a rezultatelor științifice.....	191
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	192
CV-ul	193

ADNOTARE

Mașnic Alisa

„Birefringența și structura benzilor energetice ale materialelor calcopirite

$\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ ”

Teză de doctor în științe fizice, Chișinău, anul 2023. Teza este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și bibliografie din 150 de titluri. Aceasta conține 134 pagini de text de bază, 68 figuri, 15 tabele și 71 formule. Rezultatele obținute sunt publicate în 13 lucrări științifice (3 articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS cu factor de impact, 5 lucrări în reviste naționale din categoria B și 5 lucrări în culegerile conferințelor științifice.

Cuvinte-cheie: materiale calcopirite, soluții solide, structura benzilor energetice, spectroscopie optică, excitoni, anizotropie, birefringență, puncte izotrope, filtre optice.

Scopul lucrării: Identificarea structurii benzilor energetice și tranzițiilor electronice în centrul zonei Brillouin și în alte puncte de simetrie înaltă ale zonei Brillouin în cristale de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, inclusiv determinarea parametrilor excitonilor și polaritonilor excitonici și elucidarea anizotropiei proprietăților optice și birefringenței în aceste materiale pentru elaborarea filtrelor optice.

Obiectivele cercetării: Determinarea și analiza comparativă a parametrilor excitonilor și polaritonilor excitonici din spectrele optice ale materialelor din această clasă. Identificarea structurii benzilor energetice și tranzițiilor electronice în puncte de simetrie înaltă ale zonei Brillouin din analiza evoluției spectrelor de reflexie cu schimbarea compoziției soluțiilor solide. Analiza anizotropiei spectrelor de transmisie, reflexie, coeficienților optici și a funcțiilor dielectrice pentru identificarea punctelor izotrope determinate de birefringență și construirea filtrelor optice.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor: În premieră a fost efectuată o analiză comparativă a parametrilor excitonici, despicării benzilor de valență în rezultatul acțiunii câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbită în materialele $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, puterii efectului polaritonic, maselor efective ale purtătorilor de sarcină și legăturii lor cu parametrii cationilor. A fost propusă o metodă inedită de identificare a tranzițiilor electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin în baza analizei ratei de deplasare a maximelor în spectrele de reflexie cu schimbarea compoziției soluțiilor solide. În premieră au fost identificate punctele izotrope în soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, care au fost explorate pentru elaborarea filtrelor optice.

Rezultatele obținute contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante legate de determinarea parametrilor excitonilor și purtătorilor de sarcină, structurii benzilor energetice și tranzițiilor electronice în punctele critice ale zonei Brillouin, anizotropiei proprietăților optice și birefringenței în soluții solide din grupul materialelor calcopirite cu anioni de sulf și selenium și cationi de cupru, galiu și aluminiu, ceea ce a condus la evidențierea regularităților și particularităților structurii energetice în funcție de compoziția acestor materiale în vederea aplicării lor în filtre optice și alte dispozitive electronice, optice și optoelectronice.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în determinarea parametrilor excitonilor, purtătorilor de sarcină și a structurii benzilor energetice în cristalele soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, cunoașterea cărora este imperativă pentru aplicații în dispozitivele optice, electronice și optoelectronice, care acoperă un diapazon spectral de la infraroșu apropiat până la ultraviolet apropiat. Tranzițiile inter-bandă în diferite puncte critice ale zonei Brillouin au fost interpretate în baza unei diagrame de bandă generică pentru compuși $A^I B^{III} C^{VI}_2$, dedusă din calcule teoretice. Au fost elaborate filtre optice în baza a două tipuri de puncte izotrope înregistrate în cristalele investigate.

Implementarea rezultatelor științifice: Filtrele optice stop-bandă elaborate au fost aplicate în procesul de cercetare la Centrul Național de Studiu și Tesatură a Materialelor, în instalația destinată măsurării spectrelor de luminescență a materialelor semiconductoare, pentru eliminarea radiației laserului, care excită luminescența, astfel evitând interferența radiației laser cu radiația luminescenței de la proba investigată. Rezultatele obținute au fost aplicate și în procesul de studii la Departamentul Telecomunicații și Sisteme Electronice, UTM.

SUMMARY

Maşnic Alisa

„ Birefringence and energy band structure of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ chalcopyrite materials”

Thesis for scientific degree of Doctor in Physical Sciences, Chisinau, 2023. The thesis is written in Romanian language and consists of an introduction, 4 chapters, general conclusions and a bibliography of 150 titles. It contains 134 basic text pages, 68 figures, 15 tables and 71 formulas. The results are published in 13 scientific papers (3 papers in journals ISI and SCOPUS with impact factor, 5 papers in national journals of category B and 5 articles in proceedings of international and national conferences).

Keywords: chalcopyrite materials, solid solutions, energy band structure, optical spectroscopy, excitons, anisotropy, birefringence, isotropic points, optical filters.

The goal of the thesis is to identify the energy band structure and electronic transitions in the center of the Brillouin zone and other high symmetry points of the Brillouin zone in $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ crystals, to determine the exciton and polariton parameters, and to elucidate the anisotropy of optical properties and birefringence of these materials for the elaboration of optical filters.

Research objectives: Determination and comparative analysis of excitons and polaritons from the optical specters of materials from this class. Identification of energy band structure and electronic transitions in high symmetry points of the Brillouin zone from the analysis of evolution of reflection spectra with changing the composition of solid solutions. Analysis of the anisotropy of transmission and reflection spectra, of spectral dependences of optical coefficients and dielectric functions, in order to identify the isotropic points determined by the birefringence and to construct optical filters.

Scientific novelty and originality of the results: For the first time it has been performed an comparative analysis of exciton parameters, splitting of the valence bands due to crystal field and spin-orbit interaction in $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ materials, polariton effect strength, effective masses of charge carriers and their relations to cation parameters. A new method was proposed for the identification of electronic transitions in different critical points of the Brillouin zone on the basis of the analysis of peaks shift rates in the reflection spectra with changing the composition solid solutions. Isotropic points of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ solid solutions have been identified for the first time, and they were explored for the elaboration of optical filters.

The main scientific problem solved: Determination of exciton, polariton, and charge carriers parameters, energy band structure and electronic transitions in critical points of the Brillouin zone, anisotropy of optical properties and birefringence of solid solutions from the group of chalcopyrite materials with sulfur and selenium as anions and copper, gallium, and aluminum as cations, which led to highlighting the regularities and peculiarities of the energy structure depending on the composition of these materials, for their applications in optical filters and other electronic, optical and optoelectronic devices.

Theoretical significance and applicative value. The exciton, polariton and charge carrier parameters as well as the energy band structure of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ solid solutions have been determined, they being of primordial importance for applications in optical, electronic, and optoelectronic devices, which cover a large spectral range from the near infrared to the near ultraviolet wavelengths. Inter-band transitions in different critical points of the Brillouin zone were interpreted on the basis of a generic energy band diagram for $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ deduced from theoretical calculations. Optical filters have been developed on the basis to types of isotropic points found in the investigated crystals.

The implementation of the scientific results. The developed stop-band optical filters have been applied in the research process at the National Center for Material Study and Testing, in the experimental set-up for measuring the luminescence spectra of semiconductor materials, for removal of the laser radiation used for excitation of the luminescence, therefore avoiding the interference of the laser radiation with the luminescent radiation from the investigated sample. The obtained results have been also applied in the teaching process at the Department of Telecommunications and Electronic Systems, TUM.

АННОТАЦИЯ

Машник Алиса

„Двулучепреломление и структура энергетических зон халькопиритных материалов $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ ”

Кандидатская диссертация по физическим наукам, Кишинёв, 2023 год. Диссертация написана на румынском языке и состоит из введения, четырёх глав, общих выводов и списка литературы состоящего из 150 источников. Она содержит 134 страниц основного текста, 68 рисунков, 15 таблиц и 71 формул. Результаты опубликованы в 13-ти научных работах (3 статей в журналах ISI и SCOPUS с импакт фактором, 5 статей в национальных журналах категории В и 5 работ в трудах научных конференций).

Ключевые слова: халькопиритные материалы, твердые растворы, структура энергетических зон, оптическая спектроскопия, экситоны, анизотропия, двулучепреломление, изотропные точки, оптические фильтры.

Основная цель работы состоит в идентификации структуры энергетических зон и электронных переходов в центре зоны Бриллюэна и в других высоко-симметричных точках зоны Бриллюэна в кристаллах $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, в том числе в определении параметров экситонов и поляритонов и в уточнении анизотропии оптических свойств и двулучепреломления в этих материалах для разработки оптических фильтров.

Задачи исследования: Определение и сравнительный анализ экситонов и поляритонов из оптических спектров этих материалов. Идентификация структуры энергетических зон и электронных переходов в высоко-симметричных точках зоны Бриллюэна на основе анализа эволюции спектров отражения с изменением состава твердых растворов. Анализ анизотропии спектров пропускания, отражения, оптических констант и диэлектрических функций для идентификации изотропных точек и конструирование оптических фильтров.

Новизна и научная оригинальность результатов: впервые был выполнен сравнительный анализ параметров экситонов, расщепления валентных зон в результате действия кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия в материалах $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, силы поляритонного эффекта, эффективных масс носителей заряда и их связи с параметрами катионов. Был предложен новый метод идентификации электронных переходов в различных критических точках зоны Бриллюэна на основе анализа скорости сдвига пиков в спектрах отражения с изменением состава твердых растворов. Впервые были идентифицированы изотропные точки в твердых растворах $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, которые были изучены для разработки оптических фильтров.

Полученные результаты способствуют решению важной научной задачи связанной с определением параметров экситонов и носителей заряда, структуры энергетических зон и электронных переходов в критических точках зоны Бриллюэна, анизотропии оптических свойств и двулучепреломления в твердых растворах из группы халькопиритных материалов с анионами серы и селена и катионами меди, галлия и алюминия, что привело к выявлению закономерностей и особенностей в энергетической структуре этих материалов для их применения в оптических фильтрах и в других электронных, оптических и оптоэлектронных приборах.

Теоретическая значимость и практическая ценность результатов состоит в определении параметров экситонов, носителей заряда и структуры энергетических зон кристаллов $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, знание которых важно для применений в оптических, электронных и оптоэлектронных приборах покрывающих широкий спектральный диапазон от ближних инфракрасных до ближних ультрафиолетовых длин волн. Межзонные переходы в различных критических точках зоны Бриллюэна были интерпретированы на основе универсальной зонной диаграммы для соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$, выведенной из теоретических вычислений. Были разработаны оптические фильтры на основе двух типов изотропных точек в изученных кристаллах.

Внедрение научных результатов. Разработанные оптические фильтры были внедрены в установку для измерения спектров люминесценции в Национальном Центре Исследования и Тестирования Материалов, для подавления лазерного излучения, используемого для возбуждения люминесценции, и устранения его интерференции с люминесцентным излучением. Полученные результаты были также применены в учебном процессе на Кафедре телекоммуникаций и электронных систем, Технического Университета Молдовы.

LISTA ABREVIERILOR

FTB – filtru trece-bandă

FSB – filtru stop-bandă

n_o – indice de refracție ordinar

n_e – indice de refracție extraordinar

ZB – zona Brillouin

DFT – teoria funcțională a densității (density functional theory, eng.)

PVMB – metoda bazei mixte cu variații de potențial (potential-variational-mixed-basis, eng.)

FP-LAPW – metoda undelor plane completate linear cu potențialul complet (full-potential linearized augmented-plane wave, eng.)

FP-LMTO – metoda orbitalelor lineare Muffin-Tin cu potențialul complet (full-potential linear muffin-tin orbital, eng.)

TB-LMTO – metoda orbitalelor lineare Muffin-Tin în aproximația electronilor strâns legați (tight-binding linear muffin-tin orbital, eng.)

LCAO – combinația lineară a orbitalelor atomice (linear combination of atomic orbitals, eng.)

GGA – aproximația gradientului generalizat (generalized gradient approximation, eng.)

Δ_{so} – despicarea spin-orbită

Δ_{cf} – despicarea câmpului cristalin

E_g – banda interzisă

Exc – exciton

UPB – ramura de sus a polaritonului (upper polariton branch, eng.)

LPB – ramura de jos a polaritonului (lower polariton branch, eng.)

ω_0 – frecvența de rezonanță a excitonilor

ω_{LO} – despicarea transversal-longitudinală

γ – factorul de atenuare

M – masa de translare

μ – masa redusă

ϵ_f – constanta dielectrică de fond

ϵ_1 – componenta reală a funcției dielectrice

ϵ_2 – componenta imaginară a funcției dielectrice

LJI – lățimea la jumătate de intensitate

SEM – microscopia electronică de scanare

EDX – dispersia energetică a razelor X

Creuzete BN - creuzete ceramice cu nitrură de bor (BN)

INTRODUCERE

Compușii $A^I B^{III} C^{VI}_2$ sunt considerați ca o extensie a materialelor $A^{II} B^{VI}$ cu structura zincblende, din punct de vedere a structurii cristaline, ei fiind o împachetare alternantă a două celule zincblende cu doi cationi A^I și B^{III} în loc de cationul A^{II} . Compușii $A^{II} B^{VI}$ sunt utilizați pe larg în electronică, optoelectronică și dispozitive fotonice [1,2]. Diversitatea compoziției materialelor $A^I B^{III} C^{VI}_2$ lărgeste și mai mult posibilitățile de aplicații practice.

Înlocuirea cationilor A^{II} cu cationi A^I și B^{III} are ca rezultat formarea unei structuri ne-centrosimetrice cu proprietăți optice anizotrope. În particular, prezintă un interes deosebit birefrința inerentă acestor materiale, care le face potrivite pentru elaborarea filtrelor optice [3-12]. În afară de aceasta, materialele de tipul $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ cu bandă interzisă mai îngustă sunt pe larg utilizate în celule fotovoltaice [13-16], iar perspectivele de aplicații în optica nelinară a fost demonstrată pentru compușii cu banda interzisă mai largă, precum $AgGaS_2$ și $AgGaSe_2$ [17-25]. Compușii $A^I B^{III} C^{VI}_2$ nanostructurați sunt utilizați în dispozitive emițătoare de lumină [26,27] și fotocataliză [28,29].

Unele dintre materialele calcopirite $A^I B^{III} C^{VI}_2$ sunt potrivite pentru fabricarea filtrelor trece-bandă (FTB) sau filtrelor stop-bandă (FSB) cu o bandă foarte îngustă. Existența lungimilor de undă izotrope accidentale în aceste materiale, la care indicii de refracție ordinari (n_o) și indicii de refracție extraordinari (n_e) devin egali unul cu altul, este o condiție necesară pentru ca cristalele anizotrope uni-axiale să fie aplicabile la prepararea unor astfel de filtre. În particular, filtrele optice stop-bandă sunt foarte utile pentru aplicații în spectroscopia Raman, dând posibilitatea de a măsura împrăștierea Raman la frecvențe foarte aproape de linia de excitare cu utilizarea unui monocromator ordinar, în loc de monocromatoarele duble sau triple, care sunt foarte costisitoare. Filtre stop-bandă în baza cristalelor uni-axiale optic active $AgGaSe_2$ au fost propuse pentru spectroscopia Raman cu lasere pe semiconductori AlGaAs [7-10].

Cunoașterea parametrilor acestor materiale este imperativă pentru aplicații în dispozitivele optice, electronice și optoelectronice. Un element cheie în procesul de proiectare a dispozitivelor electronice, precum fotodiodele, diodele emițătoare de lumină (LED), diodele laser, este optimizarea absorbției sau emiterii luminii, pentru a atinge o eficiență de conversie înaltă la anumite lungimi de undă, iar această eficiență depinde de structura benzilor energetice a materialului și de valoarea benzii interzise [30-35]. Structura benzilor energetice a fost calculată pentru un spectru larg al compozițiilor compușilor ternari $A^I B^{III} C^{VI}_2$ [36-43]. Din punct de vedere experimental, structura benzilor energetice a fost investigată prin analiza tranzițiilor electronice în diferite puncte

critice ale zonei Brillouin (ZB) în soluții solide $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ și în probe monocristaline ale compușilor CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 și CuGaS_2 [44-50].

Unul dintre primele calcule self-consistente ale structurii benzilor energetice ale compușilor ternari $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_2$ a fost efectuat de către Jaffe și Zunger în cadrul teoriei funcționale a densității (DFT) [36]. Această metodă de calcul livrează informație despre tendințele în structura benzilor energetice, densitatea sarcinii electronice, densitatea stărilor energetice și legăturile chimice, dar corectitudinea calculelor energiilor de excitare uni-electronice nu este garantată la utilizarea acestei metode. Ca rezultat, benzile interzise optice calculate sunt mai mici decât cele reale. Spre exemplu, pentru compușii cu In, utilizând aceste metode de calcul a fost obținută banda interzisă egală cu 0. Pentru depășirea acestor discrepanțe, s-a propus introducerea unui coeficient empiric de scalare, care corelează valorile teoretice cu cele experimentale.

Valori teoretice mai apropiate de cele experimentale au fost obținute cu utilizarea metodei undelor plane completate linear cu potențialul complet (FP-LAPW) [31]. Utilizarea acestei metode de calcul a permis, de asemenea, determinarea dependențelor spectrale ale funcțiilor dielectrice, coeficientului de absorbție și indicelui de refracție, care sunt de mare importanță la elaborarea dispozitivelor optoelectronice și celulelor solare [40-41]. Cunoașterea coeficientului de reflexie este importantă pentru minimizarea pierderilor, cauzate de reflexie, iar cunoașterea coeficientului de refracție este importantă pentru gestionarea efectului de reflexie internă totală, care conduce la reducerea eficienței cuantice externe a LED-urilor. Confinarea optică în lasere pe semiconductori se realizează prin modularea indicelui de refracție.

Cea mai bună coincidență cu datele experimentale a fost obținută în rezultatul calculelor efectuate prin metoda orbitalelor lineare Muffin-Tin cu potențialul complet (FP-LMTO), care ține cont de interacțiunea spin-orbită (SO) [42]. Deși valoarea obținută pentru banda interzisă (E_g) a fost mai joasă decât cea măsurată experimental, calculele au fost în bună concordanță cu spectrele experimentale, atunci când ele au corelat cu introducerea coeficientului empiric de scalare.

Cel mai intens din punct de vedere experimental au fost investigate tranzițiile electronice și structura electronică a materialelor $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_2$ în centrul zonei Brillouin (punctul Γ). S-a demonstrat eficiența spectroscopiei optice de reflexie, absorbție și luminescență pentru extragerea informației experimentale. De o mare importanță în acest sens este determinarea parametrilor excitonilor și polaritonilor, precum frecvența de rezonanță a excitonului, energia de legătură, despicarea transversal-longitudinală (ω_{LO}), masa de translare (M) și masa redusă (μ) a polaritonilor. Una dintre cele mai eficiente metode pentru determinarea acestor parametri s-a dovedit a fi analiza conturului liniilor de reflexie optică. Cunoscând frecvența de rezonanță și energia de legătură a excitonilor poate fi calculată lărgimea benzii interzise a semiconductorului, iar cunoașterea masei de translare

și masei reduse a polaritonilor permite calcularea maselor efective ale electronilor în banda de conducție și ale golurilor în benzile de valență, adică a principalilor parametri, cunoașterea cărora este imperativă pentru elaborarea și designul diverselor dispozitive electronice și optoelectronice. Masa efectivă este un parametru important pentru transportul purtătorilor de sarcină. Ea influențează în particular asupra mobilității purtătorilor de sarcină, iar în ultimă instanță asupra parametrilor de frecvență și de zgomot a dispozitivelor electronice, de exemplu a tranzistoarelor cu efect de câmp (FET) și tranzistoarelor cu filme subțiri (TFT). Cunoașterea energiei de legătură a excitonilor și, respectiv, a razei Bohr a excitonilor este importantă pentru determinarea dimensiunilor critice, mai jos de care se manifestă efectele de confinare cuantică.

Studiile teoretice și experimentale au arătat că banda de valență a materialelor $A^I B^{III} X^{VI}_2$ se despică în trei sub-benzi din cauza acțiunii câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbită, iar cunoașterea mărimilor acestor despicări, de rând cu simetria benzii de conducție și a sub-benzilor de valență este de mare importanță. Seriile excitonice A, B, și C legate de despicarea benzii de valență au fost detaliat investigate din spectrele de reflexie neterminate și cele modulate după lungimea de undă în soluțiile solide $CuGa_x In_{1-x} S_2$ și $CuGa_x In_{1-x} Se_2$ cu extragerea parametrilor enumerați mai sus [48]. Însă, această problemă era puțin explorată în soluțiile solide $CuAl_x Ga_{1-x} S_2$ și $CuAl_x Ga_{1-x} Se_2$, care au o bandă interzisă mai largă și o perspectivă de elaborare a dispozitivelor optoelectronice pentru diapazonul lungimilor de undă vizibile și ultra-violete a spectrului electromagnetic.

Cât privește alte puncte critice ale zonei Brillouin, din punct de vedere experimental, tranzițiile electronice în punctele critice T și N au fost investigate în probe policristaline ale soluțiilor solide $CuAl_x In_{1-x} Se_2$ [44,45] și în probe monocristaline ale compușilor $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$ și $CuGaS_2$ [46] prin elipsometria spectrometrică. Însă, elipsometria spectrometrică este o metodă de studiu mai costisitoare și asigură o precizie mai joasă decât spectroscopia de reflexie optică în lumină polarizată și spectroscopia de reflexie cu modulare după lungimea de undă.

Dintre metodele experimentale pentru studiul structurii benzilor energetice, spectroscopia optică este cea mai versatilă, ne-destructivă și simplă metodă de studiu. Această metodă a fost utilizată pentru studiul structurii electronice și tranzițiilor electronice în punctele critice T și N ale zonei Brillouin în soluțiile solide $CuIn_{1-x} Ga_x S_2$ și $CuIn_{1-x} Ga_x Se_2$. În alte puncte critice ale zonei Brillouin, precum Z, X și P, tranzițiile electronice au fost investigate doar în cristale cu compoziții limită ($x = 0$ și $x = 1$), printre care $CuInS_2$, $CuGaS_2$, $CuGaSe_2$ și $CuInSe_2$ [49,50], în baza spectrelor de reflexie, calculelor funcțiilor dielectrice din aceste spectre cu aplicarea relațiilor Kramers-Kronig și în comparație cu modelul teoretic calculat de Ahuja ș. a. [42]. Totodată, lipseau date cu privire

la tranzițiile electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin în soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{S},\text{Se})_2$ și în compozițiile ternare ale acestor soluții solide.

Structura cristalină, structura benzilor energetice și tranzițiile electronice sunt legate de proprietățile optice ale materialelor și, în particular, de anizotropia proprietăților optice și birefrință. Spre deosebire de unele materiale din acest grup, precum AgGaS_2 , AgGaSe_2 , CuGaS_2 și CuGaSe_2 , precum și soluțiile solide $\text{AgIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, în care birefrința și punctele izotrope au fost bine explorate, în cristale de CuAlS_2 , CuAlSe_2 și soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ birefrința și posibilitatea elaborării filtrelor optice a fost slab studiată, în pofida faptului că prin schimbarea compoziției poate fi ajustată poziția spectrală a punctului izotrop și, respectiv, poate fi ajustată trece-banda sau stop-banda a filtrului.

Reieșind din aceste considerente, a fost formulat **scopul lucrării**, care constă în determinarea parametrilor excitonilor și polaritonilor excitonici pentru tranzițiile electronice din centrul zonei Brillouin, identificarea structurii benzilor energetice și tranzițiilor electronice în alte puncte de simetrie înaltă ale zonei Brillouin în cristale de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, analiza anizotropiei proprietăților optice și birefrinței în aceste materiale și a posibilităților de elaborare a filtrelor optice.

Pentru atingerea acestui scop au fost formulate următoarele **obiective de bază**:

1. Determinarea parametrilor excitonilor și polaritonilor excitonici în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și analiza acestor parametri în comparație cu soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ și cristalele de $\text{CuGa}(\text{Al})\text{S}_2$.
2. Construirea schemelor benzilor interzise și despicării benzilor de valență în centru zonei Brillouin (punctul critic Γ) pentru cristale de $\text{CuGa}(\text{Al})\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}(\text{Al})\text{S}_2$.
3. Identificarea structurii benzilor energetice și tranzițiilor electronice în alte puncte de simetrie înaltă (T, N, Z, X, P) ale zonei Brillouin în cristale de $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ și evoluția lor cu schimbarea compoziției soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$.
4. Analiza anizotropiei spectrelor de transmisie, a coeficienților optici și a funcțiilor dielectrice calculate din spectrele de reflexie măsurate în regiunea de transparență a cristalelor de $\text{CuGa}(\text{Al})\text{S}_2$ și soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$.
5. Identificarea lungimilor de undă izotrope în cristale de $\text{CuGa}(\text{Al})\text{S}_2$ și soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și elaborarea filtrelor optice trece-banda și stop-banda în baza punctelor izotrope în aceste cristale, precum și a filtrelor de frecvență în formă de pieptene.

Ipoteza de cercetare:

Anizotropia proprietăților optice ale materialelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ și, în particular, a birefringenței, este determinată de structura benzilor energetice și tranzițiilor electronice în punctele critice ale zonei Brillouin. Birefringența conduce la realizarea punctelor izotrope, în care indicii de refracție pentru undele ordinare și extraordinare au valori egale, ceea ce permite dezvoltarea filtrelor optice trece-bandă sau stop-bandă. Lungimile de undă izotrope, în afară de proprietățile intrinseci, pot fi influențate și de factori extrinseci, precum gradul de dopare cu impurități. O deosebită importanță pentru dezvoltarea dispozitivelor electronice și optoelectronice o au tranzițiile electronice din centrul zonei Brillouin, care determină parametrii excitonilor, polaritonilor excitonici și ai purtătorilor de sarcină (electronilor și golurilor). Aceste proprietăți și parametri pot fi deduse din analiza spectrelor de reflexie optică, inclusiv a spectrelor modulate după lungimea de undă.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Pentru realizarea obiectivelor propuse în lucrare și verificarea ipotezei au fost utilizate un spectru de metode de cercetare și mode teoretice de calcul. Cristalele investigate de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au fost crescute prin transport chimic din vapori cu utilizarea iodului în calitate de transportor în fiole cu două compartimente: unul pentru plasarea componentelor inițiale, iar al doilea pentru transportorul de iod. Fiolele preparate erau plasate într-o sobă orizontală cu două zone cu ajustarea independentă a temperaturii în fiecare zonă. Forma și dimensiunile cristalelor crescute, în particular a grosimii plachetelor cristaline era determinată de parametrii tehnologici, precum diametrul intern al fiolei, diferența de temperatură dintre sursă și zona de creștere, concentrația iodului și durata creșterii cristalului. În cazul cristalelor cu Al erau utilizate fiole grafitizate pentru a evita reacția aluminiului cu pereții fiolei din cuarț, sau componentele inițiale erau încărcate într-un creuzet din ceramică cu nitrură de bor (BN) plasat în zona de reacție a sobei.

Parametrii excitonilor și polaritonilor excitonici în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ au fost determinați din studiul spectrelor de reflexie. Dintre metodele experimentale pentru studiul structurii benzilor energetice, spectroscopia optică este cea mai versatilă, ne-destructivă și simplă metodă de studiu. Analiza contururilor spectrelor de reflexie este o metodă eficientă pentru determinarea parametrilor excitonilor și polaritonilor, precum frecvența de rezonanță a excitonilor (ω_0), masa de translare a excitonului (M), desplicarea longitudinal-transversală (ω_{LT}) și factorul de atenuare (γ).

Calculul contururilor spectrelor de reflexie a fost efectuat ținând cont de dispersia spațială, condițiile adiționale Pekar și existența stratului “mort” (lipsit de excitoni) la suprafața cristalului. În

calitate de parametri ajustabili pentru simularea conturului spectrului de reflexie au fost utilizați parametrii excitonilor ω_0 , ω_{LT} , γ , M și valoarea constantei dielectrice de fond ϵ_f .

Determinând frecvențele stării de bază și a stărilor excitate ale excitonilor, au fost determinate constantele Rydberg R pentru seriile excitonice, iar cunoscând constanta Rydberg a fost determinată masa redusă a excitonilor μ . Pentru determinarea stărilor excitate ale excitonilor au fost măsurate spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă, care asigură o rezoluție mult mai bună decât măsurarea spectrelor ne-modulate, iar pentru a evita efectele de lărgire a conturilor spectrelor de reflexie și de reducere a intensității rezonanțelor excitonice, induse de creșterea temperaturii, măsurătorile au fost efectuate la temperaturi joase de 10K, prin montarea cristalelor pe stagiunea răcită a unui criostat operat cu un controlor de temperatură. Cunoscând masa de translație M și masa redusă μ a excitonilor, au fost calculate masele efective ale electronilor m_c^* și golurilor m_v^* .

În afară de faptul că spectrele modulate după lungimea de undă asigură o rezoluție mai bună pentru înregistrarea stărilor excitonice excitate, ceea ce permite calcularea mai precisă a energiei de legătură a excitonilor (constantei Rydberg) și a structurii benzilor energetice în centrul zonei Brillouin, calculul formei liniei în spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă conține informație despre interacțiunea exciton-foinică, care are loc de rând cu interacțiunea exciton-fonică (efectul polaritonic). Astfel, analiza spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă livrează informație complementară cu referire la puterea efectului polaritonic.

Pentru studiul anizotropiei proprietăților optice și structurii benzilor energetice ale cristalelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ în diferite puncte critice ale zonei Brillouin, măsurătorile au fost efectuate în lumină polarizată pe plachete cristaline cu suprafața oglindă cristalografic orientată, care conținea axa optică a cristalului. Spectrele de reflexie au fost măsurate în polarizarea $E\parallel c$ și $E\perp c$ în diapazonul energiei fotonilor mai mare decât valoarea benzii interzise a materialului (în diapazonul lungimilor de undă 190 – 600 nm). În afară de spectrele de reflexie au fost analizate și dependențele spectrale ale indicilor de refracție n și extincție k , precum și a părților reale ϵ_1 și imaginare ϵ_2 ale funcției dielectrice. Utilizarea relațiilor Kramers–Kronig este o metodă eficientă pentru calcularea dependențelor spectrale ale acestor funcții reieșind din spectrele de reflexie.

O altă metodă de investigare a anizotropiei optice constă în studiul schimbării spectrelor de reflexie la schimbarea unghiului de incidență în diferite configurații geometrice de înregistrare. La devierea unghiului de la incidența normală (adică de la căderea luminii perpendicular pe suprafața cristalului) poate fi realizată o contribuție mixtă a excitonilor la spectrul de reflexie, iar analiza evoluției spectrelor de reflexie la schimbarea unghiului de incidență pentru diferite

geometrii ale unghiului de incidență livrează informație despre contribuția la spectrul de reflexie a excitonilor cu diferită simetrie. Cu acest scop, măsurătorile spectrelor de reflexie au fost efectuate pentru trei geometrii ale unghiului de incidență.

Pentru studiul filtrelor optice în baza cristalelor birefringente $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au fost preparate plăci cristaline de diferite grosimi cu suprafețe oglindă paralele axei optice, de dimensiuni cca $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Aceste plăci au fost montate între un polarizator și un analizator (prisme Glan–Thomson), astfel ca axele sistemului optic să corespundă axelor polarizatorului și analizatorului, ele fiind perpendiculare pe direcția de propagare a luminii. Într-un astfel de sistem, spectrul de transmisie în regiunea lungimii de undă izotropă va avea caracteristica unui filtru trece-bandă cu centrul la lungimea de undă izotropă pentru configurația încrucișată a polarizatorului și analizatorului, sau caracteristica unui filtru stop-bandă pentru configurația paralelă a polarizatorului și analizatorului.

Măsurătorile cu două polarizatoare în configurația polarizator-cristal-analizator reprezintă și o metodă mai sensibilă și mai eficientă pentru determinarea birefringenței și identificarea lungimilor de undă izotrope, în comparație cu măsurătorile separate efectuate cu un singur polarizator plasat în configurația $E||c$ sau $E \perp c$. Poziția benzilor de interferență în cazul configurației polarizator-cristal-analizator este determinată de grosimea cristalului și de diferența indicilor de refracție $\Delta n = n_o - n_e$. Utilizând această metodă a fost investigată dependența poziției punctelor izotrope de compoziția soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$.

Filtre optice în baza cristalelor de $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au fost investigate prin utilizarea a două tipuri de puncte izotrope: unele din apropierea marginii de absorbție, dar la lungimi de undă mai mari decât marginea de absorbție fundamentală, iar altele la lungimi de undă și mai mari, adică din regiunea de transparență a cristalelor. Însă, în ambele cazuri coeficientul de absorbție a cristalului are o valoare mult mai joasă, decât în cazul punctelor izotrope din regiunea absorbției fundamentale (adică la energii a cuantelor mai mari decât banda interzisă). Explorarea acestor două tipuri de puncte izotrope dă posibilitatea de a utiliza cristale cu grosimi de zeci sau sute de micrometri, care sunt mai convenabile în utilizare decât cristalele cu grosimi mai mici decât un micrometru, necesare pentru filtrele cu funcționare în baza punctelor izotrope din regiunea de absorbție fundamentală.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere

1. Sub-benzile de valență despicate în centrul zonei Brillouin în rezultatul acțiunii câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbită în materialele $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au simetria în următoarea consecutivitate $\Gamma_7(\text{V}_1)$, $\Gamma_6(\text{V}_2)$, $\Gamma_7(\text{V}_3)$, iar cuplarea golurilor din aceste benzi de valență cu

electronii din banda de conducție cu simetria Γ_6 conduce la formarea excitonilor Γ_4 (A), Γ_5 (B) și Γ_5 (C).

2. Puterea efectului polaritonic crește în consecutivitatea $\text{CuGaSe}_2 - \text{CuAlSe}_2 - \text{CuGaS}_2 - \text{CuAlS}_2$.
3. Energia de legătură a excitonilor (constanta Rydberg), masa redusă a excitonilor, masa de translare a excitonilor și masele efective ale golurilor în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ este mai mică decât în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$, ceea ce indică că raza de curbură a benzilor de valență în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ este mai mică decât în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$. Totodată, masele efective ale golurilor m_{v1}^* și m_{v2}^* sunt cu aproximativ 50% mai mari în cristale de CuGaS_2 decât în cristale de CuGaSe_2 , ceea ce sugerează că raza de curbură a benzilor de valență este mai mare în CuGaS_2 decât în CuGaSe_2 .
4. Pentru majoritatea compozițiilor (CuGaSe_2 , CuAlSe_2 și CuAlS_2) desplicarea între benzile V1 și V2 este mai mică decât desplicarea între benzile V2 și V3, cu excepția CuGaS_2 , în care relația este inversă. Cea mai mare diferență între desplicările benzilor E_{BA} și E_{CB} se înregistrează în CuGaS_2 ($E_{BA}/E_{CB} = 12$) și CuAlSe_2 ($E_{CB}/E_{BA} = 6$), în cristale de CuGaSe_2 și CuAlS_2 diferența fiind nesemnificativă ($< 15\%$).
5. Banda interzisă a soluțiilor solide $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ este mai largă decât a $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, iar energia de legătură a excitonilor este mai joasă. La substituția cationilor de Ga cu cationii de Al energia de legătură a excitonilor descrește, iar la substituția cationilor de Ga cu cationii de In energia de legătură a excitonilor crește. Totodată, înlocuirea galiului cu aluminiu are ca rezultat descreșterea maselor efective, iar înlocuirea cu indiu conduce la creșterea maselor efective.
6. Tranzițiile interbandă în diferite puncte critice ale zonei Brillouin în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ se interpretează în baza unei diagrame de bandă generică pentru compușii $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$ dedusă din calcule efectuate prin metoda FP-LMTO. Pentru depășirea dificultății de atribuire univocă a maximelor observate în spectrele de reflexie anumitor tranziții electronice, în cazul valorilor apropiate ale intervalelor energetice din diagrama de bandă generică, a fost propusă o metodă de identificare a tranzițiilor electronice în baza analizei ratei de deplasare a maximelor la schimbarea compoziției x .
7. În soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2(\text{S}_2)$ se înregistrează două tipuri de puncte izotrope: unele din apropierea marginii de absorbție (λ_0) și altele din regiunea de transparență a cristalelor (λ_{01}), care au fost explorate pentru elaborarea filtrelor optice trece-bandă sau stop-bandă cu lărgimea benzii de câțiva angstromi și cu valoarea contrastului în jur de 20.

Aprobarea rezultatelor științifice

Rezultatele de bază ale lucrării au fost prezentate și discutate la 4 conferințe: ediția a doua a conferinței internaționale *International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 2013 și edițiile *Conferinței Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*, organizate de Universitatea Tehnică a Moldovei în 2010, 2011, 2017.

Publicații la tema tezei

Rezultatele sunt publicate în 13 lucrări științifice, dintre care 3 articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS cu factor de impact (2 lucrări în *Journal of optics* și o lucrare în *Optical Materials*);

5 lucrări în reviste naționale din categoria B (3 lucrări în *Moldavian Journal of the Physical Sciences* și 2 lucrări în *Journal of Engineering Science*); 5 lucrări în culegerile conferințelor. Dintre acestea, 2 articole sunt de un singur autor.

Volumul și structura tezei

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 150 titluri, 145 pagini text (134 pagini text compartimentele de bază), 68 figuri, 15 tabele, 71 formule. Aceasta conține 5 anexe cu 46 pagini text.

Sumarul capitolelor tezei

În **capitolul 1** este analizată situația în domeniu și sunt prezentate rezultatele obținute pe plan mondial în studiul proprietăților optice ale compușilor semiconductorilor $A^I B^{III} C^{VI}_2$ în vederea elucidării structurii benzilor energetice și tranzițiilor electronice în centrul zonei Brillouin și în alte puncte de simetrie înaltă ale zonei Brillouin, sunt determinați parametrii excitonilor liberi și polaritonilor, anizotropia proprietăților optice și, în special, birefringența. Este analizată structura cristalină a acestor materiale în raport cu structura zinc blende a materialelor binare $A^{II} B^{VI}$ și efectelor de structură, care conduc la apariția proprietăților optice anizotrope. Sunt descrise avantajele și dezavantajele diferitor modele teoretice de calcul a structurii benzilor energetice și este identificată metoda de calcul, care conduce la elaborarea unei diagrame de bandă generice aplicate pe larg la interpretarea datelor experimentale cu referire la tranzițiile electronice în acest grup de materiale. Un compartiment special este dedicat datelor cu privire la anizotropia proprietăților optice și birefringenței în cristalele $A^I B^{III} C^{VI}_2$, care le face aplicabile pentru dezvoltarea filtrelor optice. În baza sintezei bibliografice efectuate au fost evidențiate problemele insuficient cercetate, totodată fiind formulate obiectivele principale și scopul general ale lucrării.

În **capitolul 2** sunt determinați parametrii excitonilor și structurii benzilor energetice în centrul zonei Brillouin a materialelor $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$, $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$ și soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ din analiza spectrelor de reflexie și spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă.

În prima parte a acestui capitol este prezentată tehnica experimentului și metodele de calcul ale spectrelor de reflexie, care conține informație despre tehnologia pregătirii probelor, instalațiile experimentale utilizate și metodele de calcul a conturului spectrului de reflexie pentru determinarea parametrilor polaritonilor excitonici ținând cont de dispersia spațială, condițiile adiționale Pekar și existența stratului “mort” (lipsit de excitoni) și metodele de calcul a indicilor de refracție n și de extincție k , precum și părțile reale ε_1 și imaginare ε_2 ale funcției dielectrice din spectrul experimental de reflexie cu utilizarea relațiilor *Kramers – Kronig*. Cunoscând masa redusă a excitonului, determinată din poziția energetică a stării de bază și stările excitate ale excitonului, și masa de translație determinată din calculul conturului spectrului de reflexie, sunt calculate masele efective ale electronului în banda de conducție și masele efective ale golurilor în benzile de valență.

În continuare sunt prezentate rezultatele experimentale, din care sunt determinați parametrii excitonilor, despicarea benzii de valență și masele efective ale purtătorilor de sarcină în cristale de $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$. Rezultatele experimentale sunt corelate cu calculele teoretice ale structurii benzilor energetice. Este identificată consecutivitatea benzilor de valență în aceste cristale. Rezultatele generalizate ale calculelor contururilor spectrelor de reflexie sunt prezentate sub formă de tabele. Reieșind din despicarea longitudinal-transversală a polaritonilor excitonici este estimată și analizată puterea efectului polaritonic în funcție de compoziția materialului și sunt formulate sugestii cu privire la factorii care determină puterea efectului polaritonic. Sunt analizate masele efective ale excitonilor și ale purtătorilor de sarcină în benzile de conducție și de valență și sunt formulate sugestii cu privire la curbura benzilor de valență în aceste materiale. Sunt analizate despicările benzilor de valență în funcție de compoziția materialului.

Din calculul contururilor spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă ale cristalelor este extrasă informație despre puterea efectului polaritonic și interacțiunea exciton-fononică. Se arată că analiza contururilor spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă completează informațiile obținute din analiza spectrelor nemondate, în deosebi pentru excitonii cu un semnal slab în spectrele de reflexie modulate.

În rezultatul studiului spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă pentru soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ este analizat comportamentul benzilor interzise și energiei de legătură a excitonilor în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$. Sunt formulate sugestii cu privire la influența anionilor asupra benzilor interzise, precum și influența cationilor asupra

energiei de legătură a excitonilor, maselor excitonilor și a purtătorilor de sarcină în aceste soluții solide.

Din analiza deplasării rezonanțelor excitonice și din calculul contururilor spectrelor de reflexie în funcție de unghiul de incidență este extrasă informație despre dispersia indicelui de refracție, masa de translare a excitonilor și anizotropia maselor de translare M_{\parallel} și M_{\perp} .

În **capitolul 3** sunt prezentate rezultatele investigațiilor spectrelor de reflexie în diapazonul energiei fotonilor mai mari decât valoarea benzii interzise $E > E_g$ pentru cristale de CuAlSe_2 , CuAlS_2 și soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, adică pentru energii ale cuantelor corespunzătoare tranzițiilor electronice în alte puncte de simetrie înaltă ale zonei Brillouin decât punctul Γ , analizat în capitolul 2. Spectrele de reflexie au fost măsurate la temperatura de 77 K în intervalul de energii de la 2.0 până la 6.5 eV în lumină polarizată și au fost prelucrate cu relațiile Kramers-Kronig.

Structură fină de benzi de reflexie observată în spectrele de reflexie măsurate în polarizarea $E\parallel c$ și $E\perp c$, precum și în dependențele spectrale ale funcțiilor dielectrice calculate din aceste spectre utilizând relațiile Kramers-Kronig este interpretată în baza unei diagrame de bandă generică pentru compuzii $A^{\text{IB}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ dedusă din calcule efectuate prin metoda FP-LMTO. Pentru o evidențiere mai clară a structurii fine în spectrele de reflexie, sunt analizate dependențele spectrale ale derivatelor secunde ale funcțiilor dielectrice $d^2\varepsilon_1/dE^2$ și $d^2\varepsilon_2/dE^2$. Anizotropia proprietăților optice se evidențiază din compararea dependenței spectrale a indicelui de refracție calculat cu relația Kramers-Kronig din spectrele de reflexie măsurate în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$, iar punctele izotrope sunt determinate din intersecția curbilor dependențelor spectrale ale indicilor de refracție $n_o(E\parallel c)$ și $n_e(E\perp c)$.

Informația cu privire la tranzițiile electronice, care conduc la apariția structurii fine în spectrul de reflexie al cristalelor de CuAlS_2 și al soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ este prezentată cumulativ în formă de tabele. Pentru identificarea tranzițiilor electronice în cazul când energiile intervalelor dintre benzile de valență și cele de conducție sunt foarte aproape unele de altele, este propusă o metodă de identificare a tranzițiilor electronice în baza analizei comportamentului maximelor înregistrate în spectrele de reflexie ale soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ în funcție de variația compoziției x , și anume, în baza analizei ratei de deplasare a maximelor la schimbarea compoziției x . Compararea comportamentului maximelor în spectrele de reflexie măsurate în diferite polarizări dă informație și despre anizotropia optică a cristalelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Pentru elucidarea proporțiilor intervalelor energetice dintre benzile de valență și banda de conducție în diferite puncte critice ale zonei Brillouin este efectuată o analiză comparativă a structurii benzilor energetice în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$.

În capitolul 4 sunt expuse rezultatele investigațiilor anizotropiei spectrelor de transmisie și birefrința în regiunea de transparență a cristalelor, adică în regiunea spectrală $E < E_g$, care largesc diapazonul spectral de explorarea a proprietăților optice ale cristalelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$. În acest diapazon spectral, cristale cu grosimi de ordinul zecilor sau sutelor de micrometri sunt transparente, spre deosebire de intervalul spectral $E > E_g$, în care coeficientul de absorbție are valori destul de ridicate (de obicei mai mari decât 10^4 cm^{-1}), astfel ca cristalele cu grosimea mai mare decât $1 \mu\text{m}$ sunt opace. Anizotropia cristalelor a fost evidențiată din analiza spectrelor de transmisie optică și a dependențelor spectrale ale indicilor de refracție și extincție n, k și a funcțiilor dielectrice $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ calculate cu relațiile Kramers-Kronig din spectrele de reflexie măsurate la temperatura camerei.

Sunt identificate două tipuri de puncte izotrope în cristale de CuGaS_2 și CuAlS_2 de diferite grosimi: unul din apropierea marginii de absorbție (λ_0) și altul din regiunea de transparență (λ_{01}). Puterea oscilatorului la lungimi de undă mai mari decât lungimea de undă λ_0 la temperatura camerei este determinată de proprietățile intrinseci ale materialului (tranzițiile banda de valență – banda de conducție și rezonanțele excitonice), iar la lungimi de undă mai mici decât λ_0 ea este influențată de condițiile tehnologice de creștere a cristalelor, de devierea de la stoichiometrie, de prezența impurităților în cristal etc. Este explorată ipoteza că poziția punctului izotrop este influențată de concentrația impurităților în cristale, inclusiv a celor ne-controlate.

Este investigat semnul birefrinței ($n_e - n_o$) în diferite diapazoane spectrale, și anume, la lungimi de undă mai mari decât λ_0 , mai scurte decât λ_{01} și în diapazonul spectral dintre punctele izotrope ($\lambda_{01} < \lambda < \lambda_0$).

Poziția punctului izotrop λ_0 în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ este determinată din măsurătorile benzilor de interferență cu două polarizatoare în configurația polarizator-cristal-analizator, care s-a dovedit a fi o metodă sensibilă și eficientă pentru determinarea birefrinței în cristale și identificarea lungimilor de undă izotrope. Este investigată dependența punctului izotrop λ_0 de compoziția soluției solide și sunt elucidate posibilitățile de explorare a acestei dependențe pentru dezvoltarea filtrelor optice, în particular a filtrelor trece-bandă și stop-bandă pentru spectroscopia Raman.

Sunt prezentate rezultatele de elaborare a filtrelor optice stop-bandă și trece-bandă în baza cristalelor de CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , CuAlS_2 și CuGaS_2 plasate între polarizatoare paralele sau încrucișate. Sunt investigați parametrii acestor filtre, precum lărgimea benzilor de transmisie sau de rejecție și contrastul filtrului.

1. PROPRIETĂȚILE OPTICE, STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE, EXCITONII LIBERI ȘI BIREFRINGENȚA CRISTALELOR $A^I B^{III} C^{VI}_2$

1.1. Structura cristalină și structura benzilor energetice ale semiconductorilor $A^I B^{III} C^{VI}_2$

Cunoașterea structurii benzilor energetice a materialelor semiconductoare este importantă atât din punct de vedere fundamental cât și pentru diverse aplicații practice. La rândul său, structura benzilor energetice este determinată de compoziția chimică și de aranjamentul atomilor în rețeaua cristalină a materialelor. Compușii $A^I B^{III} C^{VI}_2$ și soluțiile lor solide cristalizează în structura calcopirită cu grupul spațial tetragonal I-42d (D_{2d}^{12}) cu patru unități de formula în celula elementară. De exemplu, structura cristalină a soluțiilor solide $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$ pentru $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$, și 1.0 , este arătată în Figura 1.1 [30].

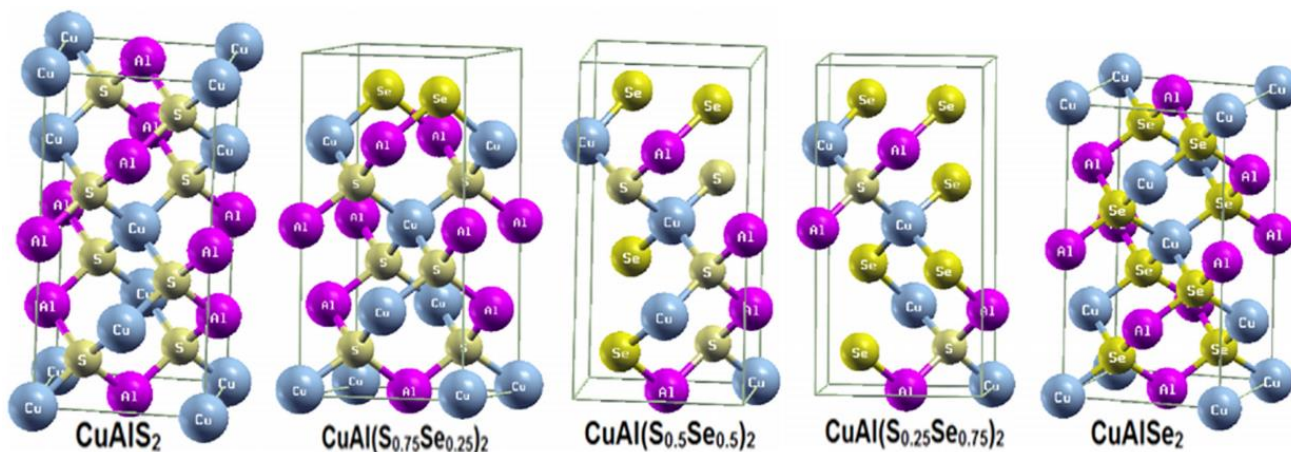


Fig. 1.1. Structura cristalină a soluțiilor solide $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$ [30]

Această structură este analogică structurii diamant și poate fi privită ca o suprarețea (sau suprastructură) a structurii zinc blende. Ca și în structura zinc blende, fiecare atom al compușilor ternari (sau cuaternari) este coordonat tetraedral cu patru atomi vecini. Atomii de Cu sunt situați la $(0, 0, 0)$, $(0, 0.5, 0.25)$, cei de Al – la $(0, 0, 0.5)$, $(0, 0.5, 0.75)$, iar cei de calcogen (S, Se, Te) – la $(x, 0.25, 0.125)$, $(-x, 0.75, 0.125)$, $(0.75, x, 0.875)$, $(0.25, -x, 0.875)$, unde x este egal cu $0.275, 0.269, 0.250$ pentru $CuAlS_2, CuAlSe_2, CuAlTe_2$, respectiv [31]. Dar sunt trei diferențe esențiale în raport cu structura zinc blende. În primul rând, sunt două subrețele cationice în loc de una, ceea ce conduce la existența a două legături chimice a vecinilor apropiați A-X și B-X, care în general sunt diferite $R_{AX} \neq R_{BX}$. În al doilea rând, celula elementară este distorsionată tetragonal cu parametrul de distorsiune $\eta = c/2a \neq 1$. În al treilea rând, anionii sunt deplasați cu o mărime u de la poziția tetraedrică ideală. Cele două distanțe de legătură ale vecinilor apropiați sunt date de expresiile:

$$R_{AX} = a[u^2 + (1 + \eta^2)/16]^{1/2}, \quad (1.1)$$

$$R_{BX} = a \left[\left(u - \frac{1}{2} \right)^2 + (1 + \eta^2)/16 \right]^{1/2}, \quad (1.2)$$

unde a este constanta rețelei cubice.

Diferența lungimii legăturilor chimice este egală cu:

$$\alpha = R_{AX}^2 - R_{BX}^2 = \left(1 - \frac{1}{4} \right) a^2 \quad (1.3)$$

și ea devine egală cu zero pentru o subrețea anionică nedistorsionată de tipul zinc blende, unde $u=1/4$.

Datorită gradelor de libertate adiționale structurale (η, u) și chimice ($A=B$) în comparație cu analogii binari, cei 36 de compuși ternari ABX_2 demonstrează un spectru larg de proprietăți fizice și chimice.

Reshak ș. a. [30] au optimizat structura compușilor $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$ utilizând modulul CASTEP din Materials Studio [32]. Calculul constantelor rețelei cristaline pentru $CuAlS_2$ ($a^{1/4}$ 5.2868 Å°, $c^{1/4}$ 10.4268 Å°), $CuAl(S_{0.75}Se_{0.25})_2$ ($a^{1/4}$ 5.3655 Å°, $c^{1/4}$ 10.5652 Å°), $CuAl(S_{0.5}Se_{0.5})_2$ ($a^{1/4}$ 5.4449 Å°, $c^{1/4}$ 10.7171 Å°), $CuAl(S_{0.25}Se_{0.75})_2$ ($a^{1/4}$ 5.5278 Å°, $c^{1/4}$ 10.8398 Å°), și $CuAlSe_2$ ($a^{1/4}$ 5.5559 Å°, $c^{1/4}$ 11.0291 Å°) au arătat o coincidență foarte bună cu datele experimentale pentru $CuAlS_2$ ($a^{1/4}$ 5.3336 Å°, $c^{1/4}$ 10.4440 Å°) [33], $CuAl(S_{0.5}Se_{0.5})_2$ ($a^{1/4}$ 5.46 Å°, $c^{1/4}$ 10.67 Å°) [34], și $CuAlSe_2$ ($a^{1/4}$ 5.606 Å°, $c^{1/4}$ 10.90 Å°) [35]. Ulterior, utilizând aproximația gradientului general Perdew-Becke-Ernzerh a fost calculată dispersia funcțiilor optice ϵ_1^{xx} , ϵ_1^{yy} , ϵ_1^{zz} , ϵ_2^{xx} , ϵ_2^{yy} , ϵ_2^{zz} [30].

Unul dintre primele calcule self-consistente ale structurii benzilor energetice ale compușilor ternari $A^I B^{III} X^{VI}_2$ cu $A = Cu, Ag$; $B = Al, Ga, In$ și $X = S, Se$ a fost efectuat de către Jaffe și Zunger în cadrul teoriei funcționale a densității (DFT) [36]. Utilizând metoda bazei mixte cu variații de potențial (PVMB), au fost analizate tendințele în structura benzilor energetice, densitatea sarcinii electronice, densitatea stărilor energetice și legăturile chimice.

Figura 1.2 prezintă structura benzilor energetice ale compușilor $CuAlS_2$, $CuAlSe_2$, $CuGaS_2$ și $CuGaSe_2$, obținută prin calcule self-consistente. Deoarece a fost utilizată teoria funcțională a densității pentru descrierea interacțiunii interelectronice în sistem, corectitudinea calculului energiilor de excitare uni-electronice nu este garantată. Ca rezultat, benzile interzise optice calculate sunt cu aproximativ 1 eV mai mici decât cele observate experimental.

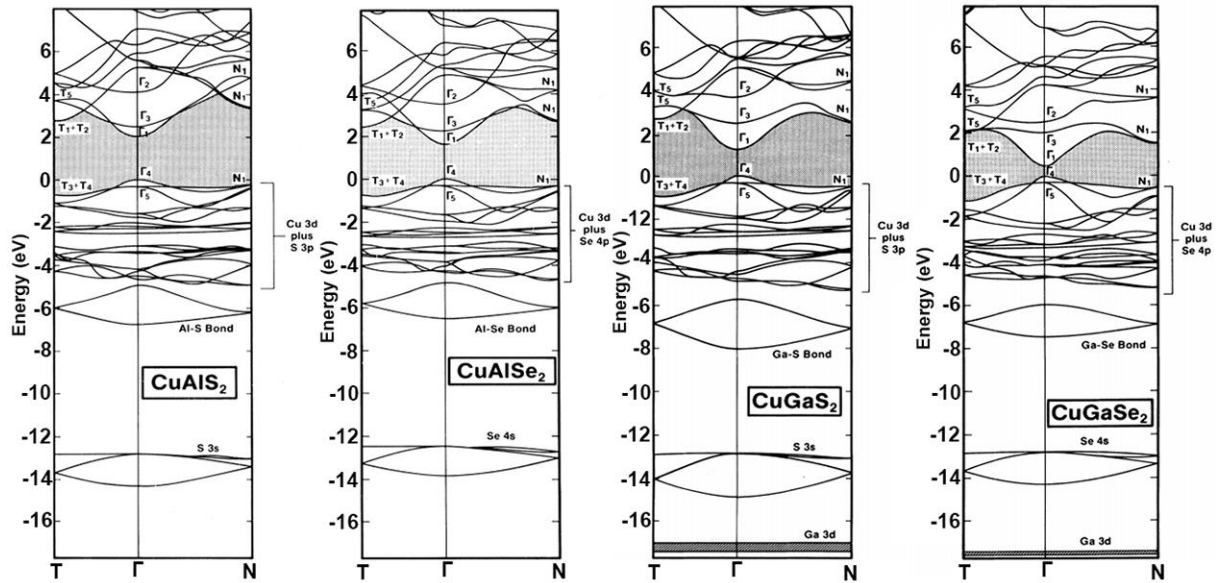


Fig. 1.2. Structura benzilor energetice a semiconductorilor ternari CuAlS_2 , CuAlSe_2 , CuGaS_2 și CuGaSe_2 cu structura cristalină calcopirită calculată prin metoda PVMB [36]

Pentru compuşii cu In, utilizând această metodă de calcul a fost obținută banda interzisă egală cu 0 (Figura 1.3a,b). În timp ce tendințele chimice în structura electronică pot fi studiate cu utilizarea densității locale, investigarea variațiilor benzilor interzise (de exemplu în funcție de parametrii structurali) necesită cunoașterea valorii fizice corecte. Acest deziderat poate fi atins prin scalarea coeficientului de schimb α . În mod empiric s-a constatat că cu valoarea $\alpha = 1.0 - 1.1$ pot fi obținute valorile corecte ale benzilor energetice pentru acești compuşii. În Figura 1.3c este arătată structura benzilor energetice ale compusului CuInSe_2 obținute cu valoarea $\alpha = 1.1$.

Structura benzilor energetice și densitatea de stări pentru compuşii CuAlX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) au fost calculate cu utilizarea metodei undelor plane completate linear cu potențialul complet (FP-LAPW) [31]. Calculele au arătat că acești compuşii au banda interzisă directă, valoarea căreia descrește la înlocuirea sulfurii cu seleniu sau înlocuirea seleniului cu telur, în concordanță cu datele experimentale. Totodată, aceste calcule au dat valori ale benzilor energetice de 2.7, 2.1, și 1.6 eV pentru CuAlS_2 , CuAlSe_2 și CuAlTe_2 , respectiv, care sunt mai aproape de valorile experimentale, în comparație cu calculele anterioare, datorită utilizării potențialului complet. S-a arătat că structura electronică a benzii superioare de valență este dominată de interacțiunile Cu-d și X-p, iar existența stărilor Cu-d în banda superioară de valență are un efect semnificativ asupra benzii optice interzise. Hibridizarea dintre stările Cu-d și X-p devine mai slabă cu trecerea de la S către Se și Te. Descreșterea benzii interzise în aceste materiale de la cele cu S către cele cu Te a fost relevată și prin calcule DFT în baza undelor plane pseudo-potențiale [37].

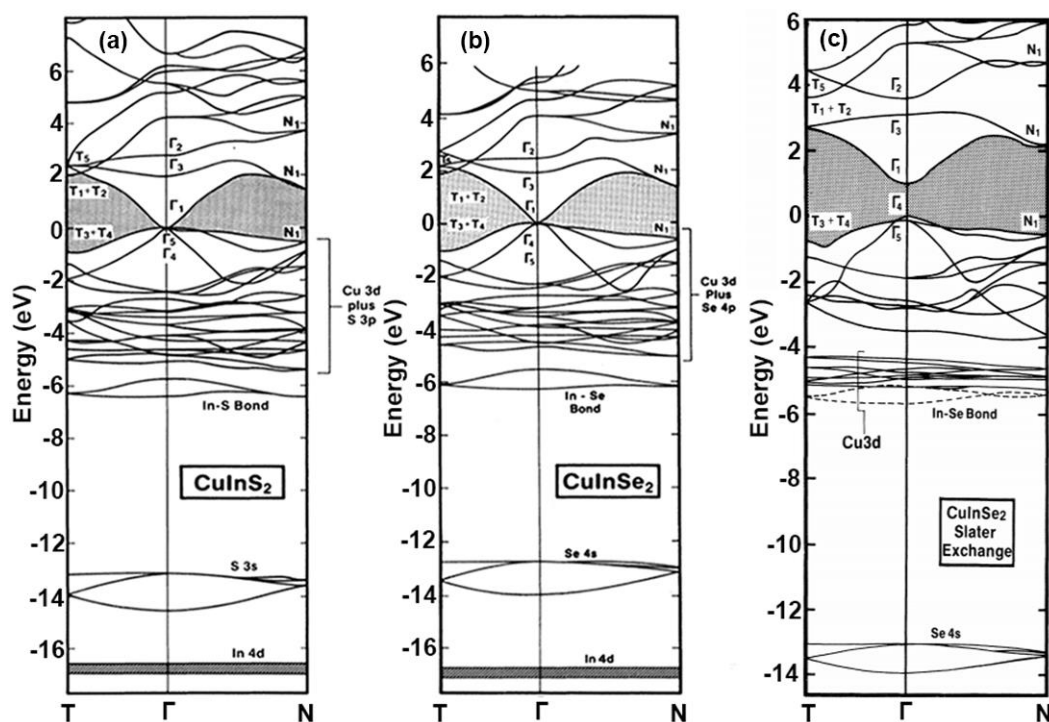


Fig. 1.3. Structura benzilor energetice a semiconductorilor ternari CuInS_2 și CuInSe_2 cu structura cristalină calcopirită calculată prin metoda PVMB fără scalarea coeficientului de schimb (a,b) și cu coeficientului de schimb $\alpha = 1.1$ [36]

Utilizând metoda FP-LAPW în cadrul aproximației gradientului generalizat (GGA) cu potențialul de schimb-corelare de tipul Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) au fost investigate proprietățile optice și structura electronică ale compușilor CuAlX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) [38]. Componentele tensorului dielectric și coeficientul de absorbție al acestor materiale au fost determinate în vederea utilizării acestor materiale în celule solare.

Proprietățile optice și structurale ale materialelor CuAlX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) au fost investigate teoretic prin calcule ab initio self-consistente utilizând metoda orbitalelor lineare Muffin-Tin în aproximația electronilor strâns legați (TBLMTO) și densității locale, cu scopul de a monitoriza schimbarea benzii interzise și tranzițiile de fază la aplicarea presiunii hidrostatice [39]. Structura electronică și energia totală a acestor compuși a fost calculată în funcție de volumul redus. Valorile calculate ale parametrilor rețelei cristaline sunt în bună concordanță cu rezultatele experimentale. Distanța interatomică scade la aplicarea presiunii hidrostatice datorită scăderii volumului, conducând la schimbări importante ale legăturilor, structurii și proprietăților. La presiuni înalte a fost observată o tranziție de fază de la structura calcopirită (bct) către structura cubică a sării de bucătărie (fcc), după cum este indicat de către calculele structurii benzilor energetice de-a lungul

direcțiilor Z–G–X ale structurii bct și de-a lungul direcțiilor L–G–X ale structurii fcc (Fig. 1.4). Calculele au arătat că tranziția de fază are loc la presiunea de 18.01, 14.4 și 8.29 GPa în CuAlS_2 , CuAlSe_2 , și CuAlTe_2 , respectiv. Calculele structurii benzilor energetice în funcție de presiunea hidrostatică au arătat caracterul metalic al fazei de presiune înaltă (Figura 1.4). Ca și în cazul calculelor în cadrul teoriei (DFT) [36], valorile calculate ale benzilor interzise au fost mai joase decât cele observate experimental, datorită hibridizării nivelelor d ale metalului nobil cu nivelele p ale altor atomi, care formează banda de valență superioară. Banda de conducție derivă din stările s ale cationului.

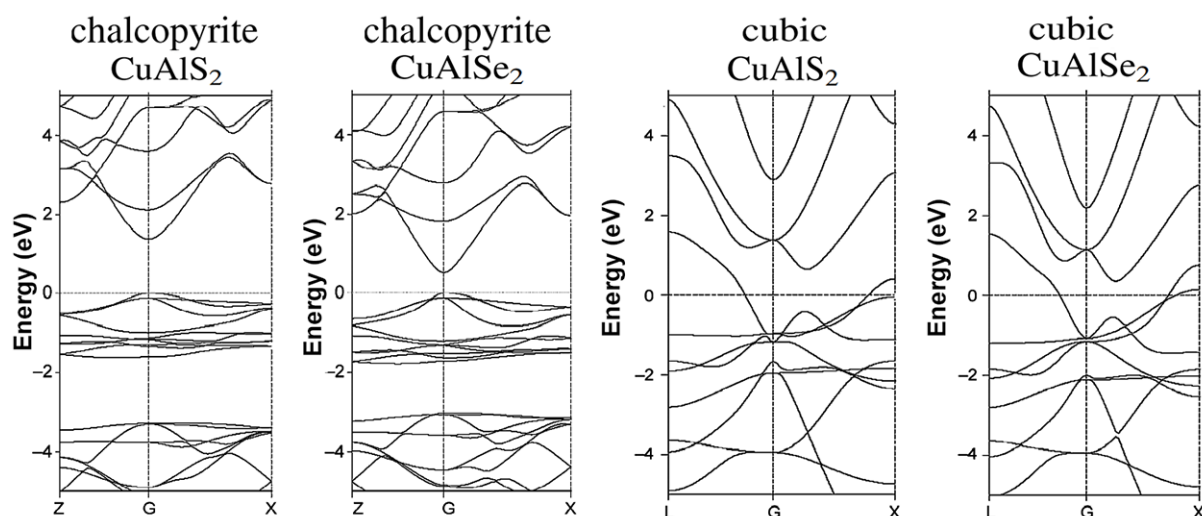


Fig. 1.4. Structura benzilor energetice a semiconductorilor ternari CuAlS_2 și CuAlSe_2 cu structura cristalină calcopirită și cubică [39]

Metoda FP-LAPW a fost aplicată și pentru calculul structurii benzilor energetice ale compușilor CuGaS_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 și CuInSe_2 în comparație cu metoda DFT în schema combinației lineare a orbitalelor atomice (LCAO) [40,41]. În baza acestor calcule au fost determinate dependențele spectrale ale funcțiilor dielectrice, coeficientului de absorbție și indicelui de refracție, care au fost interpretate în termenii tranzițiilor electronice în cadrul benzilor electronice. De exemplu, picul cu cea mai joasă energie în spectrul funcției dielectrice al compusului CuGaSe_2 a fost asociat cu tranziția interbandă de la Ga/Se-4p către Ga-4s, iar pentru CuInSe_2 este asociat cu tranziția de la Se-4p către In-5s.

Structura benzilor energetice, densitatea stărilor, funcțiile dielectrice și spectrul de reflexie ale compusului CuGaS_2 au fost calculate și prin metoda orbitalelor lineare Muffin-Tin cu potențialul complet (FP-LMTO) [42]. Deși valoarea obținută pentru banda interzisă a fost cu

aproximativ 1 eV mai joasă decât cea măsurată experimental, calculele au fost în bună concordanță cu spectrele experimentale, atunci când ele au fost deplasate cu 1 eV.

Calculele teoretice ab-initio DFT în cadrul aproximației gradientului generalizat (GGA) dar cu utilizarea funcționalului hibrid Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) în loc de funcționalul Perdew–Burke–Ernzerhof au fost utilizate și pentru studiul sistematic al stabilității termodinamice, structurii electronice și proprietăților optice ale materialelor $A^I B^{III} X^{VI}_2$ dopate cu metale de tranziție ($M = Ti, V, \text{ și } Fe$), în exemplul materialului $CuAlSe_2$ [43], cu scopul de a identifica posibilități de introducere a unei benzi intermediare localizate în structura electronică a materialelor, care ar îmbunătăți absorbția optică depășind limita Shockley-Queisser pentru celulele solare în baza acestor materiale. S-a evidențiat că $CuAlSe_2$ stabil, dopat cu metale de tranziție, există doar în cazul când metalul de tranziție substituie Al în rețeaua cristalină, fiind totodată elaborate recomandări tehnologice pentru creșterea unor astfel de materiale. S-a arătat că doparea cu Ti este optimală pentru introducerea benzii intermediare localizate în structura energetică a cristalelor de $CuAlSe_2$.

Din punct de vedere experimental, tranzițiile electronice în alte puncte critice ale zonei Brillouin, în afară de punctul Γ (centrul zonei Brillouin) au fost investigate în probe policristaline ale soluțiilor solide $CuAl_x In_{1-x} Se_2$ [44,45] și în probe monocristaline ale compușilor $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$ și $CuGaS_2$ [46] prin elipsometria spectrometrică. Structura observată în spectrele funcțiilor dielectrice a fost analizată prin simularea numerică a spectrelor diferențiale $d^2 \langle \epsilon \rangle / d\omega^2$ cu forma analitică a liniilor în punctele critice și a fost corelată cu tranzițiile interbandă conform calculelor teoretice pentru punctele Γ , T și N. Aceste date experimentale au fost utilizate pentru comparație în calculele structurii benzilor energetice efectuate în lucrările Soni ș. a. [40,41]. Ahuja ș. a. [42] au comparat calculele structurii benzilor energetice cu datele experimentale din spectrele de reflexie măsurate cu radiația sincrotron [47].

Structura benzilor energetice în punctele Γ , T și N ale soluțiilor solide $CuIn_{1-x} Ga_x S_2$ și $CuIn_{1-x} Ga_x Se_2$ a fost analizată în baza spectrelor experimentale de reflexie măsurate în diapazonul energiei fotonilor (1.2 – 6.2) eV [48]. Cât privește alte puncte critice ale zonei Brillouin, structura benzilor energetice a fost investigată în punctele Z, X, P, N ale cristalelor $CuInS_2$, $CuGaS_2$, $CuGaSe_2$ [49,50], în baza spectrelor de reflexie, calculelor funcțiilor dielectrice din aceste spectre cu aplicarea relațiilor Kramers-Kronig și în comparație cu modelul teoretic calculat de Ahuja ș. a. [42].

Tranzițiile electronice în diapazonul energiilor de 2.5 – 6 eV a fost investigată în monocristale de $CuAl(S_{0.5}S_{0.5})_2$ prin măsurători de termorelectanță (TR) la temperatura camerei

[51]. Structurile observate în spectrele de termoreflectanță au fost atribuite tranzițiilor electronice între diferite benzi de valență și benzi de conducție în punctul Γ (centrul zonei Brillouin).

Cât privește proprietățile electrice, ele au fost pentru prima dată recapitulate într-o lucrare din anul 1975 [52], în care au fost analizate proprietățile de transport electronic în materialele cu sulf și selenium în condiții de tratament termic în diferite atmosfere.

1.2. Tranziții electronice în centrul zonei Brillouin (punctul Γ)

Structura electronică a materialelor $A^I B^{III} X^{VI}_2$ a fost studiată de mai bine de jumătate de secol [53]. În Figura 1.5a este prezentat spectrul de electroreflectanță al unei probe selectate de $CuInSe_2$ [54], în care se evidențiază structurile A, B, și C. S-a observat că structura la banda de energie joasă A este predominantă în polarizarea $E \perp z$, ceea ce este caracteristic pentru un cristal cu structura calcopirită cu dilatare incorporată ($c > 2a$), spre deosebire de situația obișnuită cu compresie incorporată. Despicarea măsurată pentru maximele A și B este de 3.8 eV. În această probă a fost clar rezolvată și structura C, în plus la dubletul A, B. Din aceste date a fost determinat parametrul spin-orbită de 0.233 eV. Banda interzisă determinată din aceste măsurători pentru $CuInSe_2$ este de 1.013 eV la temperatura de 77 K, ceea ce este cu ~ 1.3 eV mai joasă decât analogul binar $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$. Rezultate similare au fost obținute pentru $CuGaSe_2$ (Figura 1.5b) [55].

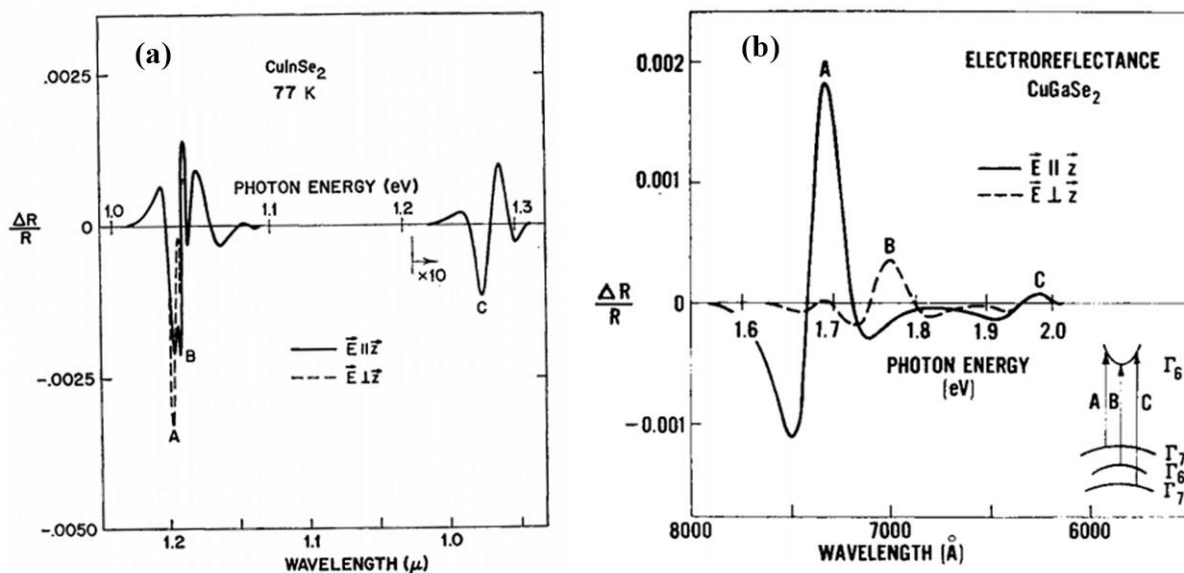


Fig. 1.5. Spectrele de electroreflectanță în electrolit ale cristalelor de $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$ în regiunea benzii interzise directe [54,55]

Banda interzisă (1.68 eV) este cu ~ 1 eV mai joasă decât analogul binar $ZnSe$, iar valoarea parametrului spin-orbită de 0.23 eV este mult mai joasă decât cea măsurată în ZnS (0.43 eV). O

asemenea deplasare în jos a benzii interzise și a despiciții spin-orbită în comparație cu analogii binari a fost observată și în alți compuși $A^I B^{III} X^{VI}_2$. Ambele efecte rezultă din prezența nivelelor d ale metalelor nobile în banda interzisă.

Shay și Wernick au menționat că trei benzi de valență nu au fost observate în spectrele de electroreflectanță ale calcopiritelor cu sulf, spre deosebire de cele cu selenium [52], după cum este arătat în Figura 1.6. Pentru cristalele $CuGaS_2$ și $CuAlS_2$ au fost observate tranziții din două benzi de valență, una dintre care se observă doar în polarizarea $E \perp z$, iar cealaltă a fost observată doar în polarizarea $E \parallel z$. Pentru $CuInS_2$, a fost observat un singur spectru independent de polarizare la temperatura de 300 K. Însă, la temperaturi joase s-a observat că banda interzisă a cristalelor de $CuInS_2$ este dependentă de polarizare și a fost dedusă o despicare a dubletului de 10 meV. În mod similar, o despicare a dubletului de ~ 14 meV a fost rezolvată în spectrele de reflectanță ale cristalelor de $CuGaS_2$ măsurate la temperaturi joase [52]. Prin urmare, s-a presupus că fenomenul, care reduce despicierea spin-orbită în selenide (în comparație cu analogii binari), conduce la reducerea despiciții spin-orbită în sulfide până la o valoare aproape de zero.

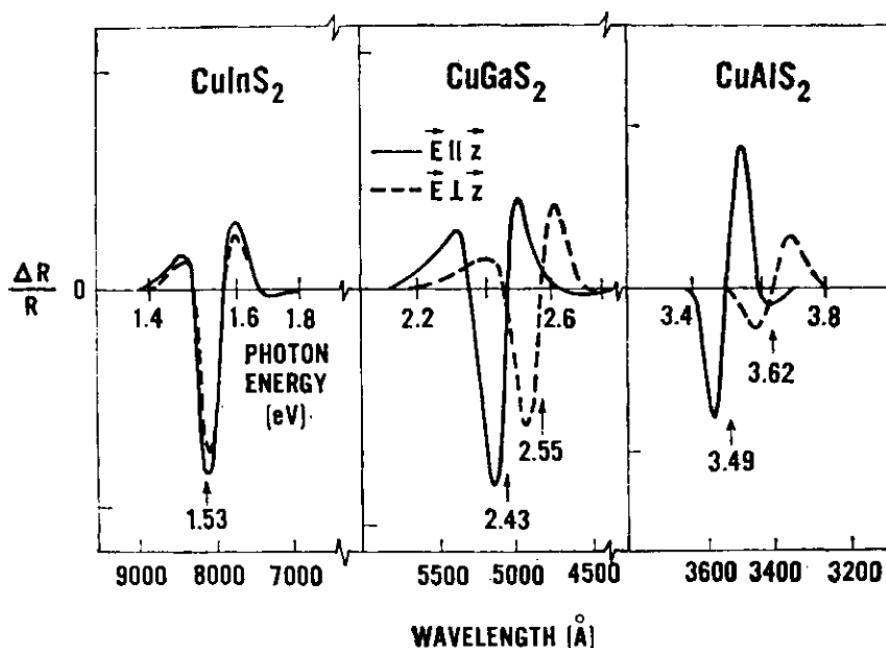


Fig. 1.6. Spectrele de electroreflectanță în electrolit ale cristalelor de $CuInS_2$, $CuGaS_2$, și $CuAlS_2$ în regiunea benzii interzise directe [55]

Tranzițiile electronice la marginea benzii interzise a monocristalelor de $CuAl(Se_{0.5}S_{0.5})_2$ crescute prin transport chimic cu ICl_3 ca agent de transport au fost investigate prin măsurători de termorelectanță la temperatura camerei [51]. Au fost înregistrate trei tranziții interbandă notate ca E_1 , E_2 și E_3 în Figura 1.7. Energiile determinate pentru aceste tranziții în $CuAl(Se_{0.5}S_{0.5})_2$ au fost E_1

= 2.96 eV, $E_2 = 3.05$ eV și $E_3 = 3.202$ eV. Figura 1.7 compară pozițiile energetice ale acestor tranziții pentru cristale de CuAlS_2 , $\text{CuAl}(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_2$ și CuAlSe_2 . Liniile punctate din figură corespund spectrelor măsurate, iar cele solide sunt pentru simulările prin metoda celor mai mici pătrate efectuate cu funcții de tipul Lorentz conform expresiilor:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[\sum_{i=1}^m A_i e^{j\varphi_i} (E - E_i + j\Gamma_i)^{-n} \right], \quad (1.4)$$

unde i este tranziția respectivă, A_i și φ_i sunt amplitudinea și faza formei liniei, E_i și Γ_i sunt energia și parametrul de lărgire pentru tranzițiile interbandă în cristalele calcopirite, valoarea n este egală cu 2.

Valorile energetice pentru E1-E3 arată o creștere în raport cu creșterea conținutului de S în soluțiile solide $\text{CuAl}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 1$), datorită descreșterii constantei rețelei cristaline. Poziția tranziției E1 este plasată la 2.53 eV pentru CuAlSe_2 , 2.96 eV pentru $\text{CuAl}(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_2$, și 3.486 eV pentru CuAlS_2 . S-a constatat că structura de la marginea benzii interzise în CuAlS_2 este determinată în principal de X $p \rightarrow p$, care aparțin tranzițiilor „intra-atomice” [36], responsabile de coeficienții mari de absorbție ale acestor materiale, care le fac de perspectivă pentru aplicații în celule solare. Banda de valență superioară este dominată de interacțiunile hibride Cu- d și X- p , iar banda de conducție include contribuții de la X- s/p , Cu- s/p , și Al- s/p , evidențiate prin calcule ale densității de stări [56]. Separarea energetică între E1 și E3 este de 0.154 eV pentru CuAlS_2 , 0.242 eV pentru $\text{CuAl}(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_2$ și 0.301 eV pentru CuAlSe_2 . Creșterea despicării cu creșterea conținutului de Se a fost explicată prin diferența dimensiunilor atomilor de S și Se.

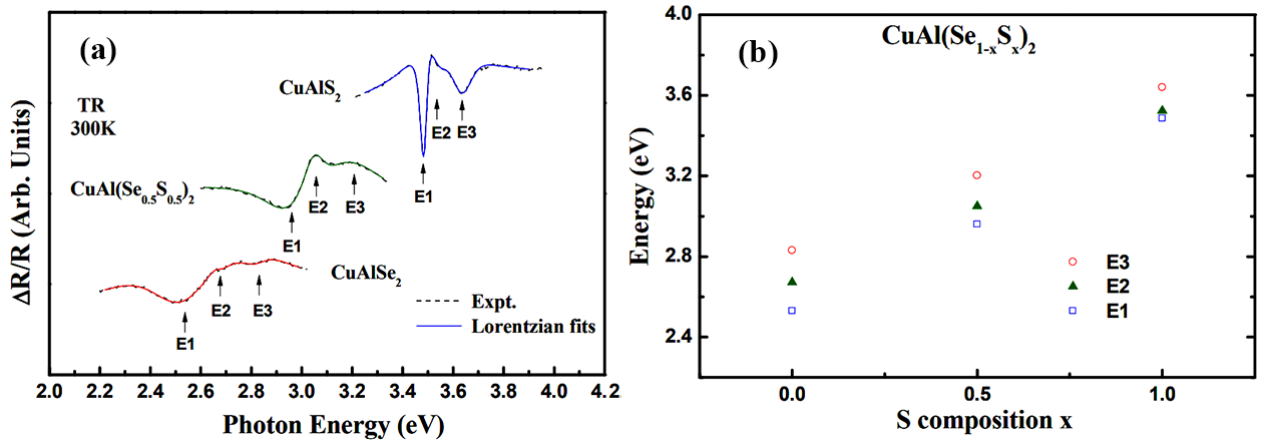


Fig. 1.7. (a) Spectrele experimentale de TR ale cristalelor de CuAlS_2 , $\text{CuAl}(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_2$ și CuAlSe_2 măsurate pe planele cristaline $\{112\}$ la 300 K. (b) Valorile energetice E1, E2, și E3 pentru trei compuși cu structura calcopirită [51]

Dependența benzii interzise, parametrilor rețelei cristaline și anizotropia indicelui de refracție al acestor materiale de compoziția soluțiilor solide a fost calculată pentru întregul diapazon al concentrației seleniului de la $x = 0$ până la $x = 1$ și comparată cu datele experimentale accesibile pentru $x = 0, 0.5$, și 1.0 [57]. A fost observat că acești parametri se schimbă linear cu concentrația de Se (Figura 1.8a). Calculele au fost efectuate ab-initio utilizând modulul CASTEP din Materials Studio [32]. Efectele de schimb-corelare au fost considerate în cadrul aproximației gradientului generalizat (GGA) cu funcționalul Perdew–Burke–Ernzerhof [58]. Un operator foarfece a fost utilizat, care deplasează banda de conducție cu 1.5 eV, astfel ca banda interzisă să corespundă datelor experimentale. Valorile calculate ale indicelui de refracție pentru CuAlS_2 sunt de $n_a = 2.30$ și $n_c = 2.25$, care sunt aproape de valoarea experimentală de 2.378. Și valoarea calculată de 2.57 pentru CuAlSe_2 este aproape valoarea experimentală de 2.6.

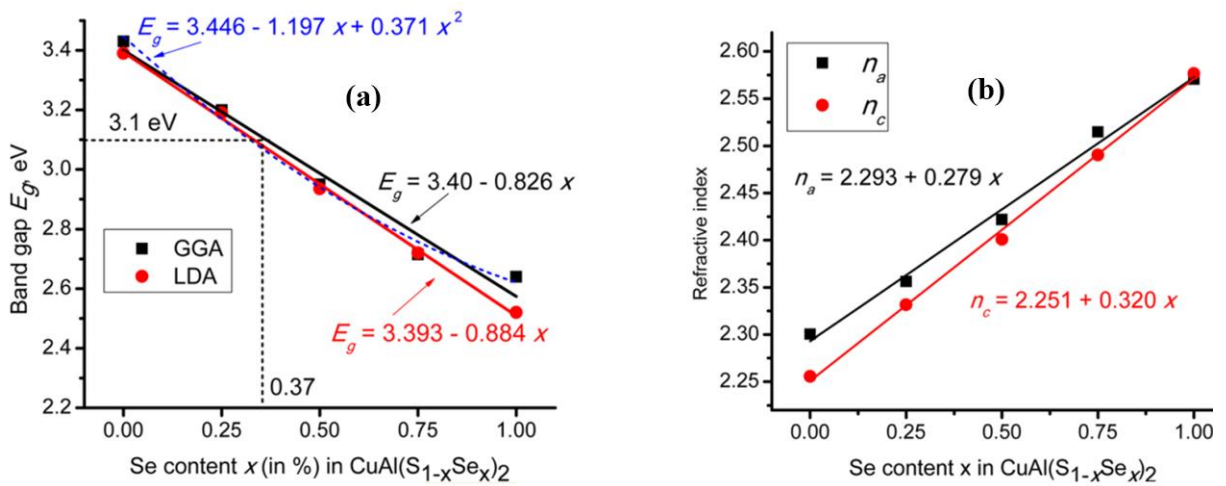


Fig. 1.8. (a) Valorile calculate ale benzii interzise ale soluțiilor solide $\text{CuAl}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ (simboluri) și fitarea datelor experimentale cu dependențe lineare și pătratică. Sunt arătate și ecuațiile respective. Concentrația Se de 0.37 corespunde marginii de absorbție de 3.1 eV. (b) Indicii de refracție pentru diferite polarizări [57]

1.3. Spectroscopia optică a excitonilor liberi

Parametrii excitonilor și polaritonilor au fost investigați în materialele calcopirite $\text{A}^{\text{IB}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_2$ prin spectroscopia optică de reflexie, absorbție și luminescență. Spectrele de reflexie și de luminescență au fost investigate la temperatura de 4.2 K în regiunea excitonică în monocristale de CuInS_2 crescute prin cristalizare orientată. În spectrele de reflexie au fost înregistrate două maxime ale rezonanțelor excitonice: maximul A nedegenerat la energia de 1.5356 eV și maximul BC dublu degenerat la 1.5567 eV (Figura 1.9a) [59], din care a fost dedusă desplicarea spin-orbită $\Delta_{\text{SO}} \approx 21$ meV. Ținând cont de forma liniei destul de înguste a rezonanței excitonului A s-a tras concluzia că

factorul de amortizare este destul de redus pentru acest exciton și, respectiv, durata de viață a excitonului este destul de mare.

În spectrele de luminescență excitate cu linia de 514 nm a unui laser cu Ar a fost înregistrat semnalul de la excitonii liberi și excitonii legați. Banda de luminescență de la 1.5361 eV a fost atribuită ramurii de sus a polaritonului excitonic A (A_{UPB}), iar cea de la 1.5347 a fost asociată cu ramura de jos (A_{LPB}). Semi-lățimea acestor benzi a fost estimată a fi în jur de 1 meV. S-a constatat că poziția spectrală a liniei A_{UPB} coincide cu minimumul înregistrat în spectrul de reflexie, iar linia A_{LPB} este aproape de poziția maximumului în spectrul de reflexie. Forma asimetrică a acestor benzi de fotoluminescență cu o extindere în regiunea energiilor mari ale fotonilor a fost considerat a fi un indiciu al recombinării polaritonilor excitonici, caracteristici observate anterior în alți semiconductori cu bandă interzisă directă, precum ZnO, ZnSe ș. a. Despicierea dintre liniile A_{UPB} și A_{LPB} varia între 1.5 meV și 0.8 meV în funcție de unghiul Θ dintre vectorul de undă al fotonilor emiși și axa C a cristalului, atunci când spectrele de luminescență au fost măsurate în polarizarea $E||c$ și $E\perp c$ a luminii. Au fost observate și liniile excitonilor legați la 1.5336, 1.5321, și 1.5309 eV.

În alte cristale de $CuInS_2$ a fost înregistrată o singură linie asociată cu recombinarea excitonilor la 1.5355 eV, fiind observate și liniile stărilor excitate ale excitonului A la 1.5494 eV și 1.5532 eV pentru stările excitate $n = 2$ și $n = 3$, respectiv. Din poziția energetică a acestor linii a fost estimată energia de legătură a excitonului A în jur de 18.5 meV. Spectrele de luminescență au fost măsurate și în câmpuri magnetice de până la 10 T, din care a fost determinată deplasarea diamagnetică a stării de bază a excitonului A în jur de $5.1 \times 10^{-6} \text{ eV/T}^2$, în baza căreia a fost estimată raza Bohr a excitonului A $a_B \approx 39.1 \text{ \AA}$ și energia de legătură a excitonului de 18.8 meV. Din poziția liniei $E_{A(n=1)} \approx 1.5355 \text{ eV}$ și energia de legătură a excitonului a fost calculată banda interzisă a semiconductorului $CuInS_2$ la temperatura de 4.2 K $E_g \approx 1.554 \text{ eV}$. În altă lucrare a acestor autori a fost investigată dependența de temperatură a maximelor excitonice în diapazonul de temperaturi de la 4.2 K până la 300 K [60], care a fost analizată în baza expresiei Bose-Einstein:

$$E(T) = E(0) - \alpha / [\exp(\Theta/T) - 1], \quad (1.5)$$

unde α este puterea medie de interacțiune exciton-fonon, iar Θ este temperatura medie a fononilor. Din fitarea datelor experimentale au fost determinați parametrii $E_A(80 \text{ K}) = 1.5382 \text{ eV}$, $\alpha = 0.169 \text{ eV}$, și $\Theta = 672 \text{ K}$ pentru excitonul A, și $E_{BC}(80 \text{ K}) = 1.5562 \text{ eV}$, $\alpha = 0.160 \text{ eV}$, și $\Theta = 667 \text{ K}$ pentru excitonii BC.

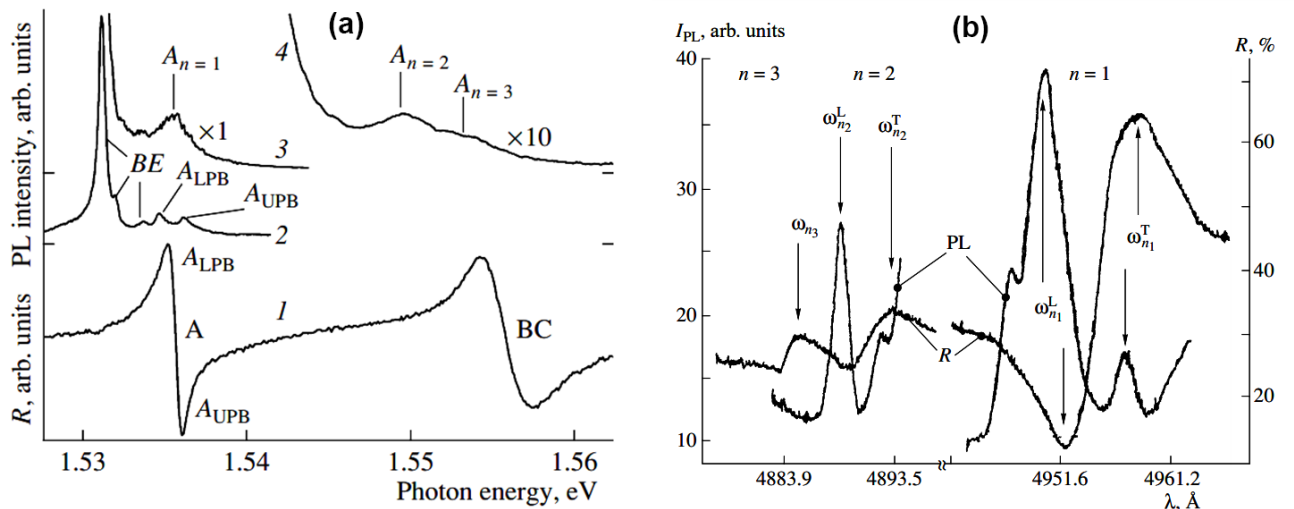


Fig. 1.9. (a) Spectrele de reflexie (1) și de luminescență (2-4) ale cristalelor de CuInS₂ măsurate la temperatura de 4.2 K [60]. (b) Spectrele de reflexie (R) și de luminescență (PL) ale cristalelor de CuGaS₂ măsurate la temperatura de 8 K în polarizarea E||c, k⊥c [61]

Spectrele de reflexie și de luminescență în regiunea rezonanțelor excitonice au fost investigate și în cristale de CuGaS₂ [61]. În rezultatul cercetărilor au fost identificate stările $n = 1, 2, 3$ pentru excitonii A și stările $n = 1, 2$ pentru excitonii B și C. În spectrul de reflexie în regiunea spectrală $n = 1$ a fost observat un maximum la 2.49914 eV și un minimum la 2.50305 eV (Figura 1.9b), care sunt tipice pentru spectrele excitonice și ele reprezintă excitonii transversali și longitudinali, respectiv. Din aceste date a fost estimată despicarea longitudinal-transversală a excitonilor A cu simetria Γ_4 în jur de 3.9–4.4 meV. Maximele observate în spectrul de luminescență la excitare cu linia $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ a unui laser cu argon au fost atribuite recombinării polaritonilor excitonici pe ramura de sus ω_{n1}^L și de jos ω_{n1}^T , care sunt în concordanță cu datele experimentale anterioare [62,63]. Relațiile de dispersie spațială a polaritonilor excitonici de suprafață în comparație cu polaritonii fononici au fost discutate extensiv de către Lagois și Pischer, ținând cont de condițiile de graniță Maxwell și de condițiile de graniță adiționale [64].

În spectrele de reflexie măsurate în regiunea energiilor mari a fotonilor au fost înregistrate un maximum la 2.53373 eV și un minimum la 2.53473 eV asociate cu starea excitată $n = 2$ a excitonului A, precum și un maximum la 2.53774 eV atribuit stării $n = 3$. Din aceste date au fost determinate constanta Rydberg de $R = 0.03247 \text{ eV}$ pentru seria excitonică A și energia benzii interzise ($E_g, n = \infty$) de 2.54135 eV. Cu această valoare R, a fost calculată masa redusă a excitonului $A \mu = \frac{\epsilon_b^2 R}{R_{H2}} = 0.117 m_0$, unde ϵ_b este constanta dielectrică de fond egală cu 7, iar R_{H2} este constanta Rydberg a atomului de hidrogen egală cu 13.6 eV.

Din spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă măsurate în polarizarea $E||c$ la temperatura de 8 K (Figura 1.10b) au fost determinate stările $n = 1$ și $n = 2$ ale excitonilor B și C. De unde au fost calculate constantele Rydberg $R_B = 0.0412$ eV și $R_C = 0.04$ eV, precum și masele efective de $0.148m_0$ și $0.144m_0$, pentru excitonii B și C, respectiv. Din analiza detaliată a formei liniilor de reflexie a fost determinată masa de translație a excitonilor, care împreună cu masa redusă a excitonilor a permis calcularea maselor efective ale electronilor în banda de conducție m_{C1}^* și ale gurilor m_{V1}^* , m_{V2}^* , m_{V3}^* în benzile de valență. A fost evidențiată o anizotropie puternică a masei efective a gurilor în banda superioară de valență: $m_{V1}^* = (0.7 - 0.8)m_0$ pentru polarizarea $k||c$ și $m_{V1}^* = 1.87m_0$ pentru polarizarea $k\perp c$.

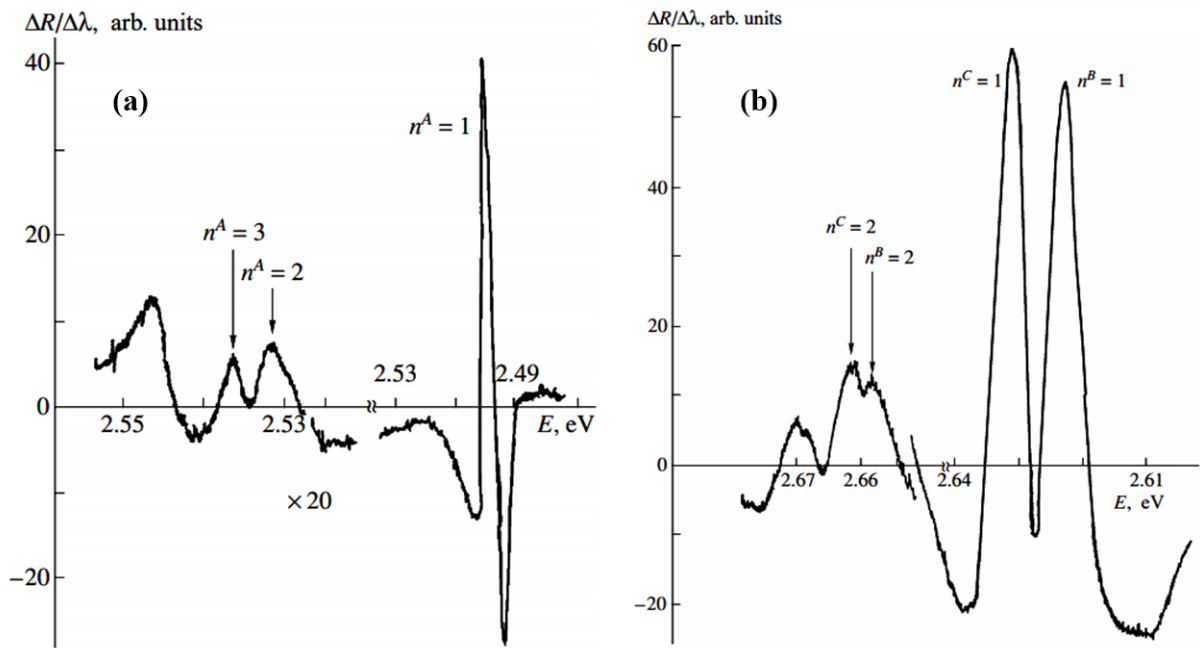


Fig. 1.10. Spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă măsurate pe cristale de CuGaS₂ la temperatura de 8 K în regiunea excitonilor A (a) și B,C (b) [61]

Excitonii A de simetria Γ_5 au fost înregistrați și în spectrele de absorbție ale cristalelor CuGaS₂ cu grosimea de $1.5 \mu\text{m}$ măsurate în polarizarea $E\perp c$, în care excitonii cu simetria Γ_5 sunt permisi [65]. Puterea de oscilație a excitonilor Γ_5 este de 2500 de ori mai mică decât cea a excitonilor Γ_4 , astfel că cristalul cu grosimea de $1.5 \mu\text{m}$ este opac pentru excitonii Γ_4 și este transparent pentru excitonii Γ_5 . În spectrele de absorbție excitonii Γ_5 s-au manifestat prin trei linii de absorbție: $n = 1$ la 2.5001 eV, $n = 2$ la 2.5242 eV și $n = 3$ la 2.53072 eV. Constanta Rydberg calculată pentru excitonii Γ_5 este de 30.5 meV.

Tell și Bridenbaugh [66] au înregistrat rezonanțele excitonice ale stărilor de bază ale excitonilor A, B și C în spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă ale cristalelor

CuGaS₂ la 2.502 eV, 2.627 eV și 2.638 eV, respectiv. De unde a fost calculată desplicarea câmpului cristalin $\Delta_{cf} = -130$ meV și desplicarea spin-orbită $\Delta_{so} = 17$ meV.

Tranzițiile excitonice directe au fost investigate și în spectrele de absorbție ale soluțiilor solide CuGa(S_xSe_{1-x})₂ măsurate la temperatura de 77 K [67]. Din analiza datelor experimentale a fost determinată energia de legătură a excitonilor, puterea de oscilație, masa redusă. S-a arătat că cuplarea exciton-fononică este slabă și forma liniei de absorbție este determinată de o funcție Lorentz simetrică. S-a dedus că masa redusă a excitonilor crește de la 0.04m₀ până la 0.10m₀ cu creșterea valorii X de la 0 până la 1, iar puterea de oscilație scade de la 0.015 până la 0.005. S-a depistat că dependența puterii de oscilație de valoarea benzii interzise poate fi explicată în aproximația dipol, în care puterea de oscilație pentru tranzițiile electronice directe din banda superioară de valență către marginea de jos a benzii de conducție este dată de relația $f_{cv} \approx E_p/3E_g$ [39], unde E_p este o constantă aproximativ aceeași pentru toate aceste soluții solide. Valoarea E_p a fost estimată a fi egală cu 160 meV, care este cu două ordine de mărime mai joasă decât în materialele semiconductoare binare cu structură cubică [68].

În rezultatul studiului spectrelor de reflexie și a spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă ale cristalelor CuGaSe₂ măsurate la temperatura nitrogenului lichid au fost evidențiate stările n = 1, n = 2 și n = 3 ale seriilor excitonice A, B, și C [69]. Au fost determinate energiile de legătură ale excitonilor și valorile benzilor interzise pentru intervalele energetice $\Gamma_7^{V1} - \Gamma_6^{C1}$, $\Gamma_6^{V2} - \Gamma_6^{C1}$ și $\Gamma_7^{V3} - \Gamma_6^{C1}$. În tabelul 1.1 sunt prezentate energiile stărilor excitonice determinate din spectrele modulate după lungimea de undă în lucrarea Syrbu ș. a. [69] și valorile raportate de către Tell și Bridenbaugh [66]. În baza acestor date Syrbu ș. a. au calculat desplicarea $\Delta_{cf} = 55$ meV și desplicarea spin-orbită $\Delta_{so} = 170$ meV, care conduc la desplicarea benzilor $\Gamma_7^{V1} - \Gamma_6^{V2} = 53$ meV și $\Gamma_6^{V2} - \Gamma_7^{V3} = 194$ meV, după cum este ilustrat în Figura 1.11. Trebuie de notat că Tell și Bridenbaugh [66] au calculat valorile $\Delta_{cf} = -112$ meV și $\Delta_{so} = 231$ meV pentru CuGaSe₂. Totodată, Levchenko ș. a. [50] au determinat aceste valori ca fiind egale cu $\Delta_{cf} = -113$ meV și $\Delta_{so} = 226$ meV.

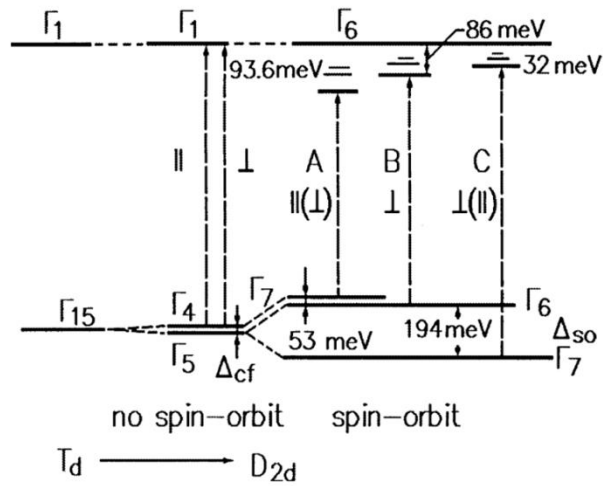


Fig. 1.11. Structura benzilor energetice în centrul zonei Brillouin (punctul Γ), care ilustrează tranziția de la structura zinc blende către structura calcopirită CuGaSe_2 [69]

Tabelul 1.1. Parametrii excitonici deduși din spectrele modulate după lungimea de undă în cristale de CuGaSe_2

Seria	Rezultatele din [66]		Rezultatele din [69]	
	Starea excitonică	Energia (eV)	Starea excitonică	Energia (eV)
A	n=1	1,729	n=1	1,748
			n=2	1,844
			n=2	1,857
			n= ∞	1,867; R=0,0936
			$\Gamma_7^{V1} - \Gamma_6^{C1}$	
B	n=1	1,813	n=1	1,833
			n=2	1,898
			n=3	1,9104
			n= ∞	1,920; R=0,086
			$\Gamma_6^{V2} - \Gamma_6^{C1}$	
C	n=1	2,016	n=1	2,050
			n=2	2,088
			n= ∞	2,114; R=0,064
			$\Gamma_7^{V3} - \Gamma_6^{C1}$	

Seriile excitonice A, B, și C au fost investigate prin spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă și în soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ cu valorile x de la 0 până la 1, din care au fost determinate pozițiile energetice ale liniilor $n = 1$, $n = 2$ și $n = 3$, energiile de legătură ale excitonilor A, B și C, despicarea Δ_{cf} și Δ_{so} . Din analiza formei liniilor excitonice în spectrele de reflexie au fost determinate masele reduse și masele de translare ale excitonilor, masele efective ale purtătorilor de sarcină în banda de conducție și în benzile de valență, toate aceste date fiind tabulate în funcție de valoarea x [48].

Structura energetică a stărilor excitonice raportate în literatură au fost reexaminată și recapitulate utilizând calculele stărilor proprii de tipul atomului de hidrogen în contextul anizotropiei structurii benzilor și anizotropiei constantelor dielectrice [70]. Au fost propuse valorile, care se ajustează cel mai bine la datele experimentale și au fost integrate în interdependențele dintre energiile Rydberg și valorile benzilor interzise pentru compușii semiconductori binari cu structura zinc blende și wurtzite și compușii ternari cu structura calcopirită, care sunt ilustrate în Figura 1.12.

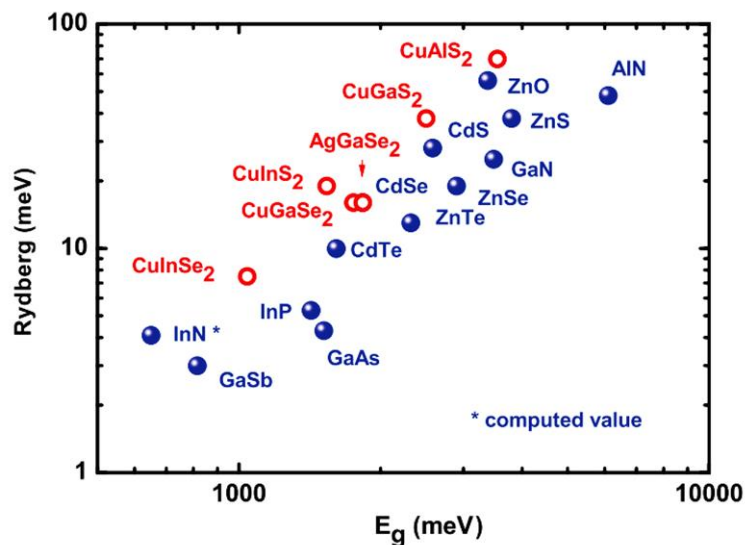


Fig. 1.12. Dependența dintre energia de legătură a excitonilor și banda interzisă pentru compușii semiconductori III-V și II-VI (cercuri albastre) și compușii semiconductori cu structura calcopirită (cercuri roșii)

1.4. Interferența undelor adiționale în spectrele de reflexie și interferența în spectrele de luminescență a polaritonilor

O altă particularitate a polaritonilor studiată în compușii semiconductori $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_2$ este interacțiunea dintre diferite ramuri polaritonice, care conduce la interferența undelor adiționale. Interferența undelor adiționale ale polaritonilor interziși excitați de către polaritonii permiși a fost investigată în cristale de CuGaS_2 [65]. În spectrele de reflexie ale plăcilor subțiri cu grosimea de 1.5

μm măsurate în polarizarea E \perp c a fost observată interferența Fabry-Perot (Figura 1.13a). După cum s-a menționat în paragraful precedent, deoarece cristalele cu grosimea de 1.5 μm sunt opace pentru excitonii Γ_4 , în spectrele de reflexie se observă interferența undelor polaritonice Γ_5 . Săgeata în Figura 13a notează frecvența $\omega_L(\Gamma_5)$, din partea dreaptă și stângă a căreia se observă interferența undelor excitonice. Structura fină din spectru corespunde condițiilor de interferență Fabry-Perot a polaritonilor excitonici din ramura inferioară. Valorile minime ale acestor benzi sunt notate cu numerele N (6–38). Structura în spectrul din partea lungimilor de undă scurtă a rezonanței este mai complicată $\omega_L(\Gamma_5)$. Pot fi observate două serii de interferență a oscilațiilor în acest diapazon spectral. Oscilațiile de perioadă lungă (benzile de interferență 2 – 12) sunt cauzate de interferența undelor din banda superioară a polaritonilor. Pe fundalul acestor oscilații pot fi observate oscilații de perioadă scurtă, asociate cu interferența mutuală a polaritonilor din ramura de sus și ramura de jos.

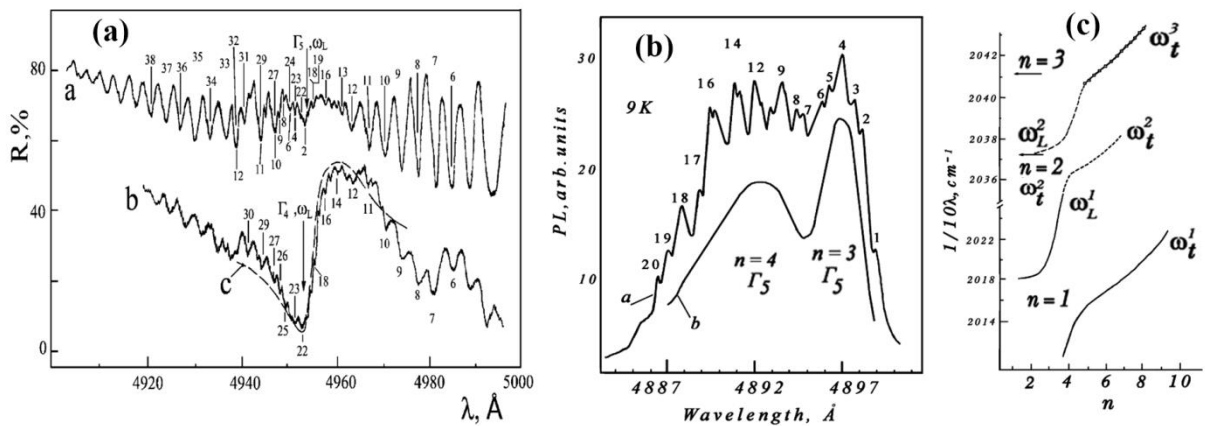


Fig. 1.13. (a) Interferența în spectrele de reflexie ale plachetei subțiri de CuGaS $_2$ (1.5 μm) măsurate în E \perp c polarizarea (curba a), polarizarea E \parallel c (curba b) și ale cristalelor masive măsurate în polarizarea E \parallel c la 9 K (curba c) [65]. (b) Interferența în spectrele de luminescență ale plachetei subțiri (0.6 μm) de CuGaS $_2$ excitate cu linia de 488 nm a unui laser cu Ar $^+$ (curba a) și spectrul de luminescență a unui cristal masiv (curba b). (c) Legea de dispersie pentru ramurile polaritonice n = 1, n = 2 și n = 3 ale excitonului Γ_5 în cristale de CuGaS $_2$

Benzile de interferență din Figura 1.13a satisfac condiției $2n'_r d = \lambda N$, unde d este grosimea cristalului, n'_r este componenta reală a indicelui de refracție asociat cu polaritonii excitonici n_r ($r = 1, 2$ pentru ramurile polaritonice de jos și sus, respectiv), λ este lungimea de undă, iar N este numărul benzii de interferență respective. Trebuie de menționat că distanța dintre benzile de interferență și amplitudinea lor descrește cu creșterea grosimii cristalului. Benzile de interferență au fost observate

și în spectrele măsurate în polarizarea $E||c$. Benzile de interferență practic corespund cu cele înregistrate în polarizarea $E\perp c$, însă spectrul total de reflexie corespunde liniei $n = 1$ a excitonului Γ_4 cu puterea de oscilare mare, care este permis în polarizarea $E||c$. Interferența undelor adiționale ale excitonului Γ_4 nu poate avea loc, deoarece ele sunt absorbite totalmente în cristal (cristalul este opac pentru aceste unde). Evident că benzile de interferență observate în polarizarea $E||c$ sunt cauzate din nou de undele adiționale polaritonice ale excitonului Γ_5 , deoarece cristalul cu această grosime este transparent pentru aceste unde. Ținând cont de aceasta s-a tras concluzia că undele adiționale ale excitonului Γ_5 cu puterea de oscilație joasă sunt excitate de către excitonul Γ_4 cu puterea mare de oscilație. Repomparea oscilațiilor între stările excitonice a fost observată anterior și în cristale $A^{II}B^{VI}$. În baza acestor date au fost reprezentate grafic ramurile polaritonilor excitonici în cristale de $CuGaS_2$ [65].

Interferența undelor adiționale a fost observată și în spectrele de luminescență a plachetelor subțiri de $CuGaS_2$ excitate cu linia laser de 488 nm a unui laser cu Ar^+ [71]. În plachete subțiri, în spectrul de radiație din regiunea stărilor $n = 3$ și $n = 4$ ale excitonului Γ_5 a fost observată o structură fină (Figura 1.3b). Distanța spectrală dintre benzile observate este mult mai mică decât energia fononilor în centrul zonei Brillouin (punctul Γ) sau decât diferența dintre energiile diferitor fononi. Această structură fină a fost explicată din nou prin interferența luminescenței în plachete subțiri, iar ea a fost legată de efectele de rezonanță, deoarece structura fină practic nu a fost observată la excitare cu linia laser de 476.5 nm, intensitatea benzilor de luminescență fiind foarte joasă. Energia liniei de 488 nm (2.5402 eV) este în rezonanță cu linia $n = 2$ a excitonului Γ_4 .

O altă particularitate observată în spectrul de luminescență a fost descreșterea intensității benzilor 3, 2, și 1 cu creșterea lungimii de undă de la banda centrală de la 2.5307 eV. Intensitatea benzilor de interferență (benzile 19 și 20) descrește și în partea lungimilor de undă scurte, cu descreșterea lungimii de undă relativ cu banda de la 2.5332 eV. Interferența are loc atunci când energia liniei $n = 4$ a excitonului Γ_5 coincide cu energia liniei $n = 3$ și are loc transferul de energie între ramurile polaritonice, adică are loc schimbul între starea ω_t $n = 3$ a excitonului Γ_4 și starea ω_t (sau ω_L) $n = 4$ a excitonului Γ_5 . Interferența a fost observată și în plachete cu grosimea de 1.2 μm . Ținând cont de valoarea coeficienților de absorbție a excitonilor Γ_4 și Γ_5 , s-a argumentat că pentru cristalele cu grosimea de 0.1 – 1.5 μm interferența Fabry-Perot are loc doar pentru undele excitonice Γ_5 , deoarece cristalul este opac pentru undele excitonului Γ_4 . În baza acestor date a fost interpretată grafic legea de dispersie pentru ramura $n = 3$ a polaritonilor excitonici Γ_5 în cristale de $CuGaS_2$, care este arătată prin simboluri pătrate în Figura 1.13c, de rând cu ramurile inferioare construite în baza datelor anterioare din literatură.

1.5. Luminescența exciton-fononică și spectroscopia Raman de rezonanță

Interacțiunea exciton-fononică în cristale a fost investigată prin împrăștierea Raman de rezonanță într-o serie de lucrări. Stările excitonice acționează ca stări intermediare în procesele de împrăștiere Raman de rezonanță. Eficiența împrăștierii Raman de rezonanță depinde de energia fotonilor de excitare și de energia stării intermediare. În cazul când excitonii acționează în calitate de stări intermediare, eficiența împrăștierii Raman de rezonanță este determinată de numitorul tensorului Raman [72]:

$$I \propto \left| \frac{1}{(E_i - E_{ex})(E_s - E_{ex})} \right|^2, \quad (1.6)$$

unde E_{ex} este energia excitonilor, E_i și E_s sunt energiile fotonilor incidenti (de excitare) și a fotonilor împrăștiați. Această expresie primește valori maxime atunci când $E_i = E_{ex}$ sau $E_s = E_{ex}$.

27 de linii de împrăștiere Raman de rezonanță au fost înregistrate în cristale de CuGaS_2 excitate cu liniile laser de 476.5 nm și 488.0 nm la temperatura de 8.6 K [73], care au fost interpretate ca procese Raman de ordinul unu, doi și trei cu combinarea unui fonon de simetria A_1 și 5 fononi de simetrie E: $E(L)_i$ ($i = 1 - 5$). Sumarul cu atribuirea liniilor Raman la diferite combinații fononice este prezentat în Tabelul 1.2. Cea mai puternică amplificare a liniilor multi-fononice a fost observată la excitare cu linia de 488.0 nm, în regiunea spectrală foarte aproape de energia excitonilor liberi în CuGaS_2 . Totodată unele linii multi-fononice au fost puternic amplificate rezonant în regiunea liniilor de luminescență cu spargerea regulilor de selecție pentru fononii E longitudinali. Acest efect a fost explicat prin interacțiunea intrabandă de tip Froehlich.

Stările intermediare relevante pentru procesele de împrăștiere Raman de rezonanță la excitarea cristalelor de CuGaS_2 cu linia laser de 476.5 nm au fost discutate de către Tsuboi ș. a. [74]. Au fost observate două linii de împrăștiere Raman de rezonanță la 2.504 eV și 2.509 eV. S-a concluzionat că linia de la 2.502 eV corespunde procesului de împrăștiere Raman cu trei fononi în rezonanță cu ramura superioară a polaritonilor excitonici, iar linia de la 2.509 eV corespunde procesului de împrăștiere Raman cu doi fononi în rezonanță cu ramura superioară a polaritonilor excitonici.

Tabelul 1.2. Atribuirea a 6 linii care corespund procesului Raman de ordinul unu, 11 linii care corespund procesului Raman de ordinul doi și 10 linii care corespund procesului Raman de ordinul trei.

Linia, n	Deplasarea Raman, cm ⁻¹	Atribuire
1	100	E(L) ₁
2	172	E(L) ₂
3	198	E(L) ₁ + E(L) ₁
4	276	E(L) ₃
5	314	A ₁
6	351	E(L) ₄
7	387	E(L) ₅
8	449	E(L) ₂ +E(L) ₃
9	488	E(L) ₂ +A ₁
10	522	E(L) ₂ +E(L) ₄
11	554	E(L) ₂ + E(L) ₅ , E(L) ₃ + E(L) ₃
12	593	E(L) ₃ +A ₁
13	628	E(L) ₃ +E(L) ₄ , A ₁ +A ₁
14	668	E(L) ₃ + E(L) ₅ , A ₁ +E(L) ₄
15	705	E(L) ₄ + E(L) ₄ , A ₁ + E(L) ₅
16	743	E(L) ₄ + E(L) ₅
17	786	E(L) ₅ + E(L) ₅
18	842	E(L) ₃ + E(L) ₃ +A ₁
19	885	E(L) ₃ +A ₁ +A ₁
20	917	E(L) ₃ + E(L) ₃ +E(L) ₄ , A ₁ +A ₁ +A ₁
21	942	E(L) ₃ + E(L) ₃ +E(L) ₅ , E(L) ₃ +A ₁ +E(L) ₄
22	978	E(L) ₃ + E(L) ₄ +E(L) ₄ , E(L) ₃ +A ₁ +E(L) ₅ , A ₁ +A ₁ +E(L) ₄
23	1015	E(L) ₃ + E(L) ₄ +E(L) ₅ , A ₁ +E(L) ₄ + E(L) ₄ , A ₁ +A ₁ +E(L) ₅
24	1055	E(L) ₃ + E(L) ₅ +E(L) ₅ , A ₁ +E(L) ₄ + E(L) ₅ E(L) ₄ +E(L) ₄ +E(L) ₄
25	1095	E(L) ₄ + E(L) ₄ +E(L) ₅ , A ₁ +E(L) ₅ +E(L) ₅
26	1136	E(L) ₄ + E(L) ₅ +E(L) ₅ ,
27	1178	E(L) ₅ + E(L) ₅ +E(L) ₅ ,

Împrăștierea Raman de rezonanță la excitare cu un diapazon larg al energiei cuantelor asigurat de 8 linii ale laserului cu Ar a fost investigată de către Susaki ș. a [72]. Din nou a fost înregistrată o amplificare puternică la rezonanța energiei fononilor împrăștiați cu energia excitonilor liberi. Caracteristicile de polarizare ale acestor moduri Raman s-au dovedit a avea aceleași reguli de selecție ca și excitonii liberi. Comportamentul a fost atribuit interacțiunii intrabandă de tip Froehlich pentru modurile longitudinale E ale fononilor polari. Împrăștierea de rezonanță cu acest mecanism s-a dovedit a manifesta o amplificare dependentă de temperatura corelată cu deplasarea termică și lărgirea energiei excitonilor liberi. Pe de altă parte s-a demonstrat că dependența de temperatură este mult mai slabă pentru modul nepolar A_1 , care are o valoare mare a potențialului de deformare.

Împrăștierea Raman de rezonanță a fost investigată și în cristale de CuGaSe_2 la excitare cu un larg diapazon de energii (1.54–1.66 eV) [75]. Au fost înregistrate 7 maxime Raman atribuite unui mod A^1 la 185 cm^{-1} , unui mod $B_2(L)$ la 195 cm^{-1} și cinci moduri $E(L)$ la 60, 80, 153, 227 și 274 cm^{-1} . S-a constatat că amplificarea maximelor Raman are loc datorită rezonanței mediate de către perechile donor-acceptoare, care se manifestă printr-o bandă de luminescență. Spargerea regulilor de selecție Raman pentru modurile $B_2(L)$ și $E(L)$ a fost atribuită efectelor de rezonanță. Dependența de temperatură a intensității liniilor Raman de asemenea a sugerat că stările de tranziție ale perechilor donor-acceptoare joacă rolul stărilor intermediare ale împrăștierii Raman de rezonanță. Împrăștierea Raman în materialele $A^I B^{III} X^{VI}_2$ poate avea loc nu doar prin intermediul stărilor excitonice sau stările de tranziție ale perechilor donor-acceptoare, dar și prin intermediul tranzițiilor intra-centrale în impuritățile donoare sau acceptoare, după cum s-a demonstrat în exemplul compusului CuGaS_2 [76,77].

Cât privește împrăștierea Raman de rezonanță prin intermediul stărilor excitonice, poziția liniilor Raman unifonice la excitarea cristalelor CuGaS_2 la temperatura de 9 K cu linia laser de 488.0 nm (Figura 1.14a) sau cu linia laser de 476.5 nm (Figura 1.14b) a fost utilizată pentru reprezentarea grafică a relaxării de cascadă a polaritonilor excitonici în legătură cu liniile fononice 1LO (Figura 1.14c) și cu liniile fononice 2LO (Figura 14d) [78,79].

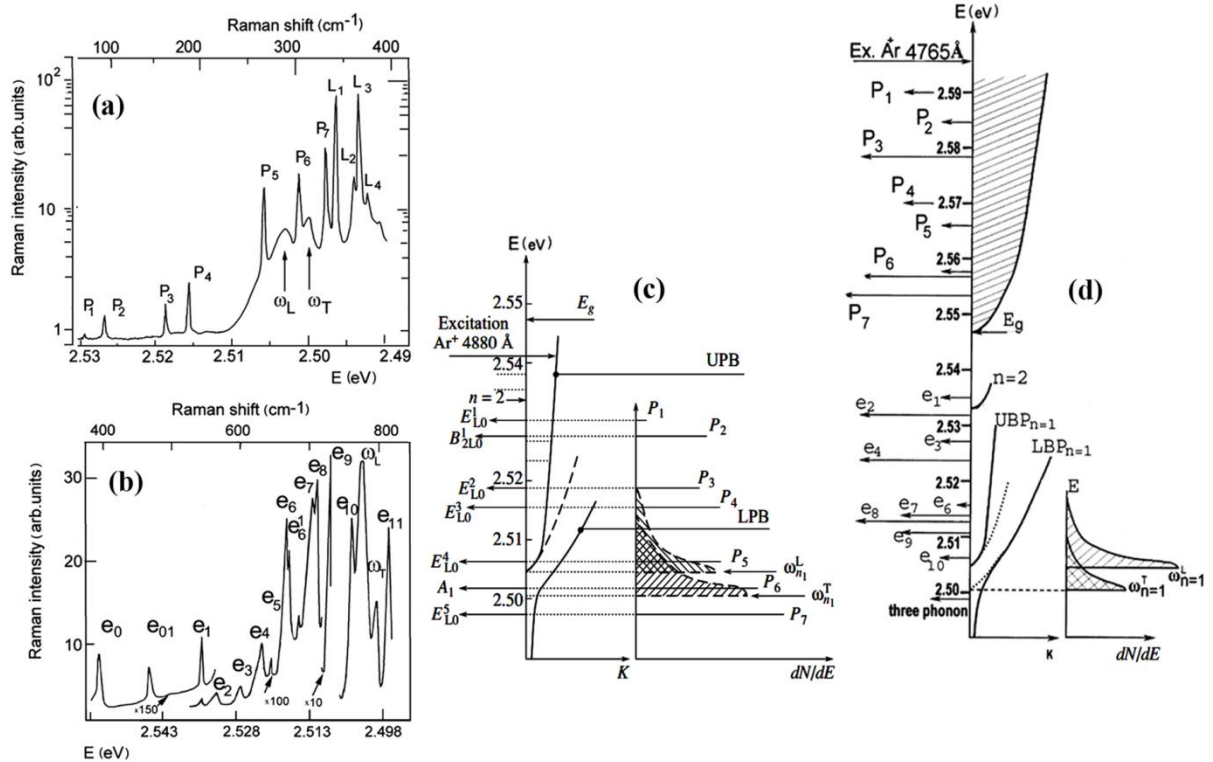


Fig. 1.14. Împrăștierea Raman de rezonanță în regiunea polaritonilor excitonici a cristalelor de CuGaS₂ măsurată în geometria x(zz)-x (împrăștierea înapoi) la temperatura de 9 K la excitare cu linia 488.0 nm (a) și 476.5 nm (b) ale unui laser Ar⁺. Reprezentarea grafică a relaxării de cascadă a polaritonilor excitonici în legătură cu liniile fononice 1LO la excitare cu linia laser 488.0 nm (b) și liniile fononice 2LO la excitare cu linia laser 476.5 nm (c) [78,79]

S-a observat că intensitatea benzii de luminescență ω_{n1}^T este mai mare decât intensitatea ω_{n1}^L la excitare cu linia laser de 488.0 nm. În baza acestor observații s-a tras concluzia că densitatea stărilor este mai mare pe ramura inferioară a polaritonilor excitonici pentru împrăștierea Raman uni-fonică, după cum se vede din partea dreaptă a Figurii 1.14c. Prin înălțimea liniilor P₁ – P₇ este indicată intensitatea liniilor de împrăștiere Raman. În partea stângă a Figurii 1.14c, în afară de ramurile polaritonice, este indicată poziția liniei excitate n = 2 și poziția benzii interzise a compusului CuGaS₂. La excitare cu lungimea de undă de 476.5 nm predomină împrăștierea Raman bi-fonică (Figura 1.14b), iar raportul intensității benzilor de luminescență ω_{n1}^T și ω_{n1}^L , precum și densitățile stărilor sunt inverse (Figura 1.14c). După cum se vede din Figura 1.14d, liniile uni-fononice ale împrăștierii Raman la excitare cu lungimea de undă de 476.5 nm nimeresc în regiunea continuumului. În Figura 1.14a, în afară de liniile împrăștierii Raman de rezonanță, au fost

înregistrate și benzile de luminescență asociate cu recombinarea excitonilor legați pe impurități $L_1 - L_4$.

Un studiu analogic a fost efectuat pentru soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ cu valorile x de 0.05 și 0.10 [79]. De obicei, pentru asigurarea condițiilor de rezonanță în formula (6) este schimbată lungimea de undă a unui laser ajustabil astfel ca energia cuantelor de excitare E_i să fie în rezonanță cu energia excitonilor E_{ex} . O altă posibilitate demonstrată în lucrarea [79] este ajustarea energiei excitonilor prin schimbarea compoziției x a soluției solide. Poziția liniilor de împrăștiere Raman, a excitonilor ω_L și ω_T , a energiei de excitare a laserului și dispersia ramurilor polaritonice pentru soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ cu valorile x de 0.05 și 0.10 sunt ilustrate în Figura 1.15.

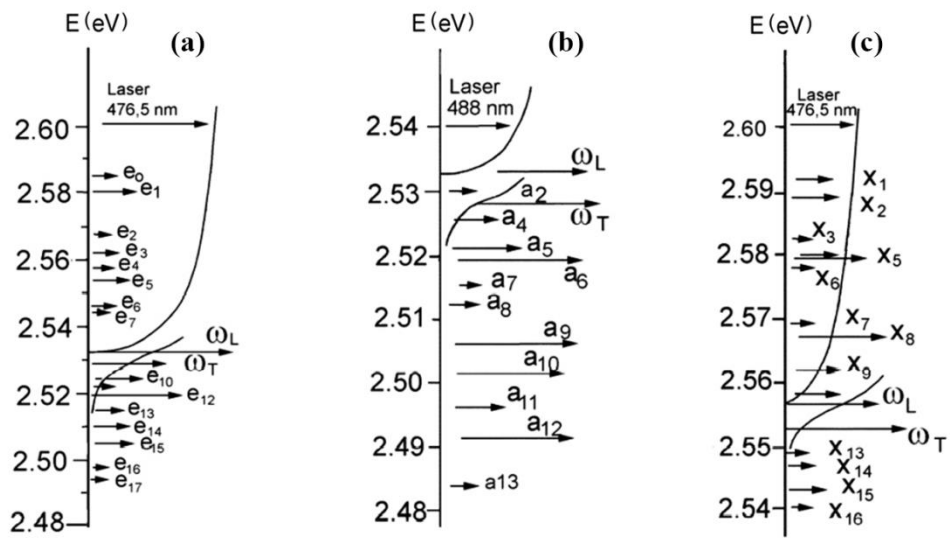


Fig. 1.15. Reprezentarea grafică a relaxării de cascadă a polaritonilor excitonici în legătură cu liniile fononice 2LO la excitare cu linia laser 476.5 nm în cristale de $\text{CuGa}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{S}_2$ (a), cu liniile fononice 1LO la excitare cu linia laser 488.0 nm în cristale de $\text{CuGa}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{S}_2$ (b) și liniile fononice 2LO la excitare cu linia laser 476.5 nm în cristale de $\text{CuGa}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{S}_2$ (c) [79]

Interacțiunea exciton-fononică în compușii semiconductori $A^I\text{B}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_2$ se manifestă nu doar prin împrăștierea Raman de rezonanță, dar și prin replicile fononice ale benzilor de luminescență provenite din recombinarea polaritonilor excitonici. De exemplu, o serie de 18 replici fononice au fost înregistrate în spectrele de luminescență ale cristalelor de CuGaSe_2 măsurate la temperatura de 9K la excitare cu linia de 623.8 nm a unui laser He-Ne [80].

1.6. Anizotropia proprietăților optice și birefringența în cristale $A^I B^{III} C^{VI}_2$

După cum s-a menționat anterior, compușii semiconductori $A^I B^{III} X^{VI}_2$ pot fi priviți ca o extensie a materialelor $A^I B^{VI}$ cu structura zinc blende, ei fiind formați dintr-o împachetare cu două celule elementare zinc blende cu doi cationi A^I și B^{III} în loc de cationul A^{II} . Această schimbare conduce la o structură non-centrosimetrică cu proprietăți optice anizotrope. În particular, un interes deosebit îl prezintă birefringența inerentă a acestor materiale, care le face aplicabile pentru dezvoltarea filtrelor optice.

Activitatea optică este inerentă majorității cristalelor birefringente. Conform simetriei cristalului, 15 grupuri punctuale ale cristalelor din numărul total de 32 manifestă activitate optică, totodată, doar două dintre aceste 15 grupuri punctuale cu activitate optică nu manifestă birefringență [81]. Prin urmare, cristalele calcopirite, care fac parte din grupul punctual $-42m$, manifestă atât birefringență cât și activitate optică. De obicei, diferența de fază indusă de birefringență este mult mai mare decât diferența de fază cauzată de activitatea optică.

Horinaka ș. a. au propus un criteriu de aplicabilitate ale materialelor semiconductoare calcopirite pentru filtrele optice stop-bandă în baza analizei contribuției anizotropiei tranzițiilor electronice la birefringență [82]. S-a stabilit că efectul benzii interzise directe E_g asupra birefringenței este proporțional cu $E_g^{-1.5}$. Pe de altă parte, birefringența la lungimi de undă mai lungi este influențată de efectul mediu al diferitor benzi interzise și depinde de tensiunile mecanice ale rețelei cristaline $(1 - c/2a)$. În Figura 1.16a este prezentată dependența $E_g^{-1.5}$ de $-(1 - c/2a)$ pentru 18 compuși semiconductori. Simbolurile cu cercuri deschise arată compușii care posedă lungimi de undă izotrope, adică lungimi de undă la care indicii de refracție ordinari și extraordinari au valori egale, iar pătratele închise sunt pentru compușii fără puncte izotrope. Cercurile închise mici sunt pentru compușii în care existența punctelor izotrope este incertă. Valorile din paranteze denotă raportul $\Delta E/E_g$, unde ΔE este diferența dintre energia fotonilor în punctul izotrop λ_0 și banda interzisă E_g .

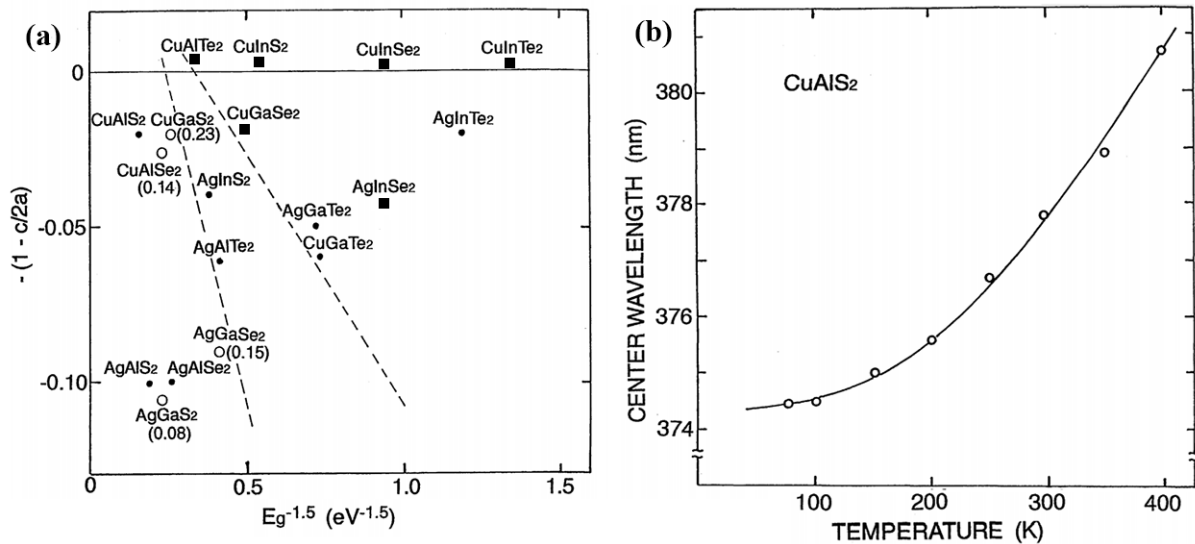


Fig. 1.16. (a) Compuși semiconductori $A^I B^{III} X^{VI}_2$ cu puncte izotrope (o), fără puncte izotrope (■) și compuși cu situația incertă (●). (b) Dependența de temperatură a lungimii de undă izotrope în $CuAlS_2$

S-a sugerat de a diviza compușii în trei grupuri în conformitate cu poziția lor în raport cu graficul $E_g^{-1.5}$ ca funcție de $-(1 - c/2a)$. Compușii situați la valori joase ale $E_g^{-1.5}$ și valori înalte ale $|(1 - c/2a)|$ au o probabilitate mare de a poseda lungimi de undă izotrope. Deplasarea punctului izotrop λ_0 de la marginea fundamentală de absorbție E_g se mărește odată cu creșterea $E_g^{-1.5}$ și descreșterea $-(1 - c/2a)$, astfel că în final punctul izotrop dispare. Conform acestei analize, toți compușii cu Cu și In, precum și majoritatea compușilor cu Te nu posedă lungimi de undă izotrope. Toți compușii cu Ag, Al, Se și cei cu Ag, Ga, Se posedă puncte izotrope. Cât privește cristalele cu Cu, (Al sau Ga) și (Se sau S), s-a sugerat că compușii $CuAlS_2$, $CuAlSe_2$, și $CuGaS_2$ trebuie să posede puncte izotrope accidentale, spre deosebire de $CuGaSe_2$. Într-adevăr, s-a observat experimental că $CuGaSe_2$ nu posedă punct izotrop accidental, iar compușii $CuAlSe_2$, și $CuGaS_2$ – posedă. Cât privește cristalele de $CuAlS_2$, situația rămânea incertă.

Birefrința cristalelor de $CuAlS_2$ a fost cercetată din analiza benzilor de interferență [82]. S-a observat că minimele în spectrul de interferență se deplasează cu devierea unghiului de incidență de la direcția normală la suprafața (112) a cristalului, în afară de minimul λ_0 . S-a găsit că punctul izotrop este situat la 378 nm la temperatura de 300 K, iar dependența punctului critic de temperatură este ilustrată în Figura 1.16b.

Birefrința cristalelor de $CuAlS_2$ a fost studiată prin calcule DFT în baza undelor plane pseudo-potențiale, care au demonstrat că $CuAlS_2$ este un material uniaxial negativ, însă nu au fost găsite indicii de existență a punctelor izotrope [83]. Pe de altă parte, calculele prin această metodă

a proprietăților optice ale cristalele CuAlX_2 ($X=\text{S, Se, Te}$) au indicat prezența a câtorva lungimi de undă izotrope (în care funcțiile n_o și n_e se intersectează) în diapazonul spectral 0 – 15 eV [84], după cum este ilustrat în Figura 1.17 pentru CuAlS_2 și CuAlSe_2 . Dependența spectrală a indicilor de refracție ordinari și extraordinari conform ecuațiilor Sellmeier satisfac relațiile:

$$n_o^2 = 6.24161 + \frac{0.15225}{\lambda^2 - 0.04259}, \quad n_e^2 = 6.16529 + \frac{0.14963}{\lambda^2 - 0.04455}, \quad \text{pentru } \text{CuAlS}_2,$$

$$n_o^2 = 6.44375 + \frac{0.21825}{\lambda^2 - 0.07722}, \quad n_e^2 = 6.39389 + \frac{0.21549}{\lambda^2 - 0.09024}, \quad \text{pentru } \text{CuAlSe}_2.$$

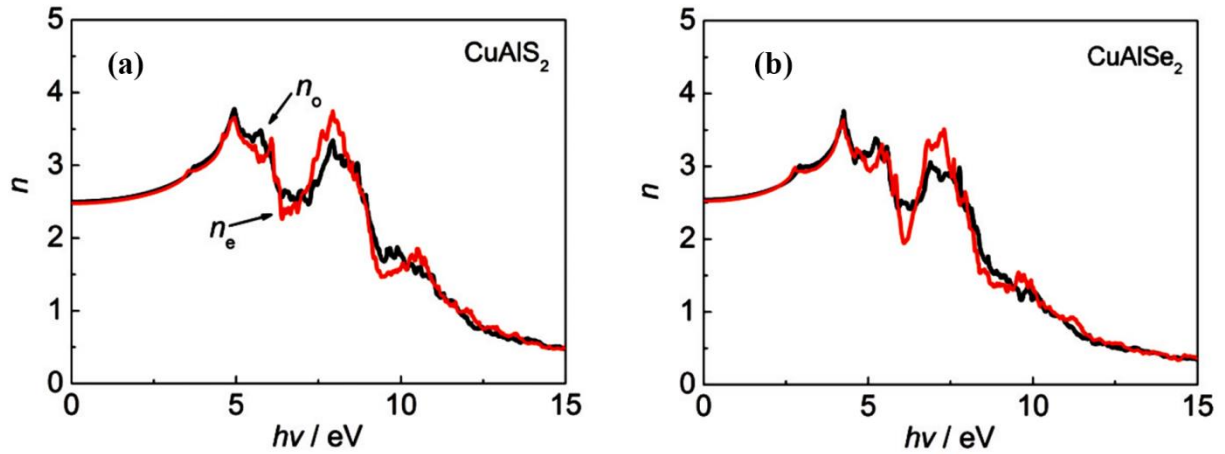


Fig. 1.17. Dependența spectrală a indicilor de refracție ordinare și extraordinare ale cristalelor CuAlS_2 și CuAlSe_2

Din analiza benzilor de interferență în spectrele de transmisie optică măsurate în polarizările $E||c$ și $E \perp c$ a fost determinată și dependența spectrală a indicilor de refracție n_o , n_e și $\Delta n = n_o - n_e$ pentru cristalele de CuGaS_2 . [85]. Indicii de refracție au fost determinați din spectrele de interferență utilizând expresia

$$n = \frac{1}{2d \left(\frac{1}{\lambda_a} - \frac{1}{\lambda_b} \right)}, \quad (1.7)$$

unde λ_a și λ_b sunt pozițiile a două minime adiacente în spectrele de transmisie.

Intersecția indicilor de refracție n_o , n_e a fost observată la două lungimi de undă la temperatura de 300 K și 10 K (Figura 1.18).

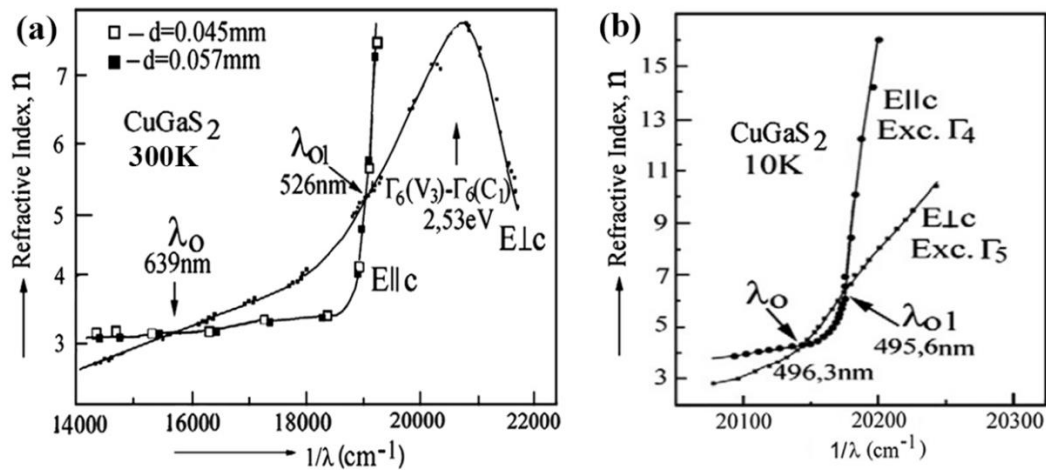


Fig. 1.18. Indicii de refracție în funcție de lungimea de undă în polarizările E||c și E⊥c pentru cristale de CuGaS₂ la temperatura de 300 K (a) și 10 K (b)

S-a observat că indicele de refracție în polarizarea E||c crește gradual în diapazonul spectral 15.000–19.000 cm⁻¹ și crește rapid mai sus de 19.000 cm⁻¹. Dependența spectrală a indicelui de refracție în polarizarea E⊥c este diferită de cea înregistrată în polarizarea E||c, fiind observat un maximum la frecvența în jur de 20,400 cm⁻¹ (2,53 eV). Acest maximum este determinat de tranzițiile electronice Γ₆–Γ₆ în polarizarea E⊥c și este între benzile V₃–C₁. S-a tras concluzia că intersecția indicilor de refracție în acest cristal are loc la lungimile de undă de 631 nm și 526 nm.

S-a argumentat că poziția spectrală a punctului izotrop în cristal depinde de valoarea absorbției pentru polarizarea respectivă în regiunea lungimilor de undă mari, precum și de rata de creștere a indicelui de refracție (Figura 1.18). Absorbția în polarizarea E||c este mai mare decât în polarizarea E⊥c în regiunea λ > λ₀, iar în regiunea λ < λ₀ – vice-versa. Valoarea absorbției este determinată de puterea oscilatorului tranzițiilor electronice în polarizările E||c și E⊥c. Absorbția în regiunea undelor lungi depinde de tehnologia de creștere a cristalelor, de devierea de la stoichiometrie, de absorbția pe impurități și de rata de creștere în dependența spectrală. Pe de altă parte, factorii externi ca temperatura și presiunea influențează valoarea absorbției și a constantei dielectrice ε₂ atât la lungimi de undă scurte cât și la lungimi de undă lungi în raport cu punctul λ₀. S-a menționat că datele din literatură arată o deviere a punctului izotrop de (1 – 5) nm pentru diferite cristale.

Două puncte izotrope au fost observate la 496,3 nm (2,499 eV) și 495,6 nm (2,501 eV) la temperatura de 10 K în cristale de CuGaS₂ (Figura 1.18b). Rata de creștere a indicelui de refracție la temperatura de 10 K este similară cu cea înregistrată la temperatura de 300 K. Punctul izotrop λ₀ la 2,499 eV a fost asociat cu tranzițiile electronice ale excitonilor transversali Γ₄ și longitudinali Γ₅,

iar punctul izotrop λ_{01} la 2.501 eV – cu tranzițiile electronice ale excitonilor longitudinali Γ_4 . Totodată, transferul de energie în punctele izotrope a fost asociat cu transferul de energie între polaritonii excitonici Γ_4 și Γ_5 la lungimile de undă de rezonanță. Patru puncte izotrope au fost înregistrate în CuGaS_2 în regiunea tranzițiilor electronice inter-bandă la energii ale cuantelor $E > E_g$ în jur de 2.7 eV; 3.7 eV; 4.1 eV și 4.8 eV (Figura 1.19) [46,49].

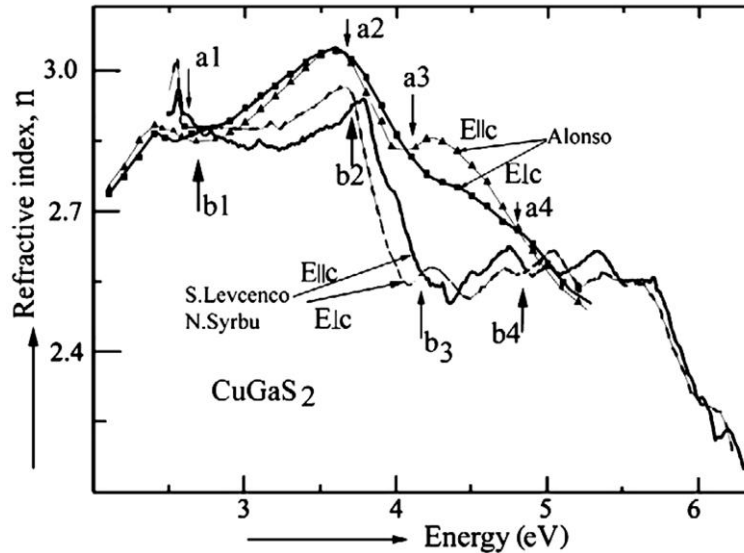


Fig. 1.19. Dependentele spectrale ale indicilor de refracție ordinar și extraordinar ai cristalelor de CuGaS_2 calculate din spectrele de reflexie cu relațiile Kramers-Kronig [46,49]

Au fost identificate patru regiuni spectrale în adâncul benzii de absorbție notate ca a1 – a4, b1- b4 în Figura 1.19, în care curbele indicilor de refracție în polarizarea $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ se intersectează, punctele de intersecție reprezentând lungimile de undă izotrope. Apariția punctelor izotrope în cristale are loc datorită anizotropiei proprietăților optice și regulilor de selecție pentru tranzițiile inter-bandă. Regulile de selecție determină caracterul tranzițiilor electronice, adică faptul ca tranzițiile electronice să fie permise sau interzise în diferite polarizări ale radiației în respect cu axa optică a cristalului. S-a arătat că rata de creștere sau descreștere a dependenței spectrale a indicelui de refracție este influențată de regulile de selecție a tranzițiilor electronice și de proprietățile cristalului măsurate în diferite direcții. S-a presupus că caracterul legăturilor chimice în diferite direcții cristalografice joacă un rol important în rata de evoluție a dependenței spectrale a indicelui de refracție.

Exemple de utilizare a materialelor cu puncte izotrope (în cazul dat AgGaS_2) în calitate de filtre optice trece-bandă și stop bandă sunt ilustrate în Figura 1.20a [86]. S-a arătat că monocristale de AgGaS_2 pot fi utilizate ca filtre trece-bandă și stop bandă în jur de 499 nm cu o semi-lățime a benzii de 5 nm, făcând posibilă rejecția împrăștierii Rayleigh în spectroscopia Raman cu mai mult

de trei ordine de mărime atât pentru componentele Stokes, cât și anti-Stokes. O astfel de rejecție dă posibilitatea de a efectua măsurări ale împrăștierii Raman cu un singur filtru și un monocromator ordinar. În cazul dat, transmisia filtrului este în jur de 60%, datorită pierderilor de reflexie, dar s-a sugerat că transmisia poate fi mărită considerabil prin utilizarea acoperirilor anti-reflexie.

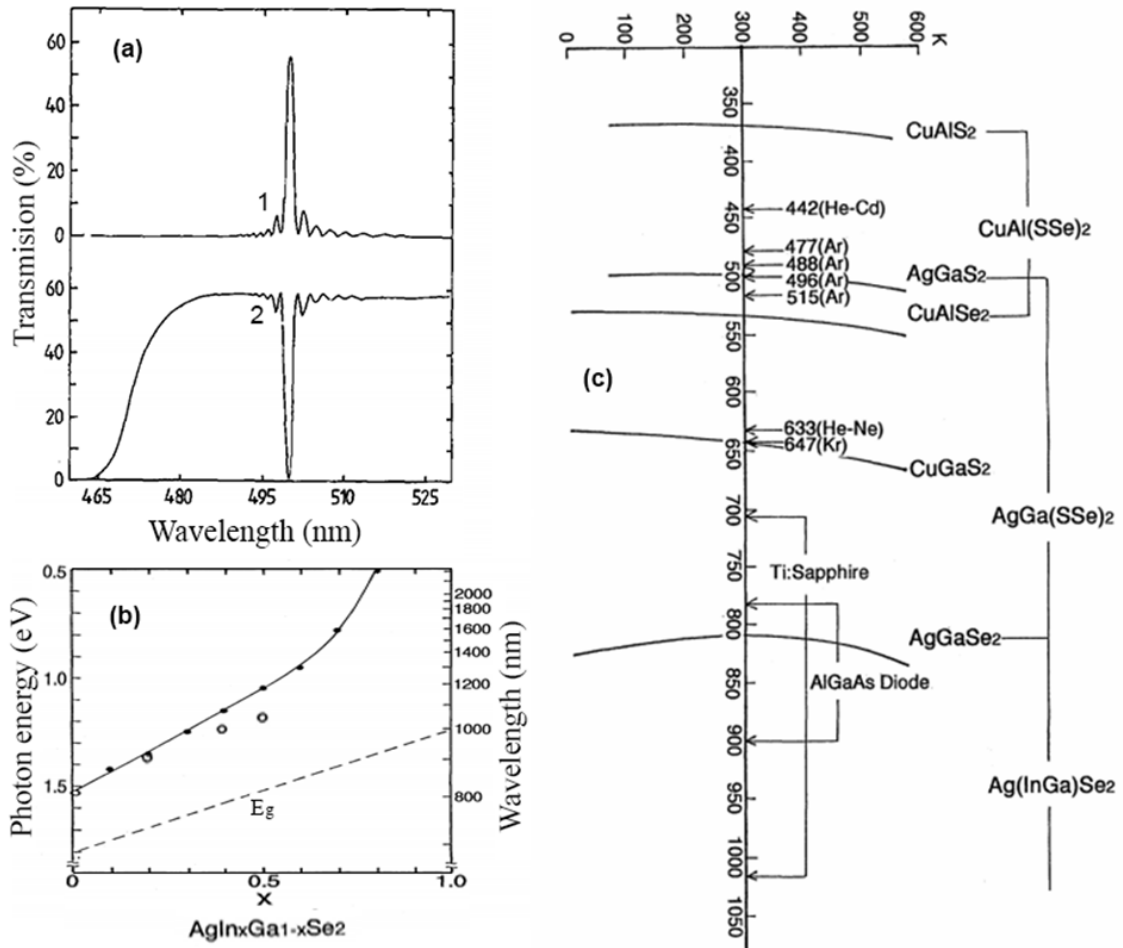


Fig. 1.20. (a) Caracteristicile tipice de transmisie ale filtrelor trece-bandă și stop-bandă. (b) Lungimea de undă izotropă a cristalelor de $\text{AgIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ în funcție de compoziția x . (c) Lungimea de undă centrală pentru filtre optice cu bandă îngustă în baza materialelor semiconductoare calcopirite și a soluțiilor solide

Utilizarea diferitor materiale calcopirite precum și a soluțiilor lor solide face posibilă ajustarea lungimii de undă centrală a filtrului într-un diapazon foarte larg. Ajustarea acestei lungimi de undă prin schimbarea compoziției soluțiilor solide $\text{AgIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ a fost demonstrată de către Horinaka ș. a. (Figura 1.20b) [82].

Dispersia birefringenței acestor soluții solide a fost calculată luând în considerare benzile interzise E_{g1} , E_{g2} și E_{g3} dintre banda de conducție și trei benzi de valență despicate datorită câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbită, conform ecuației:

$$\Delta n = A' \sum_{i=1}^3 \left(|M_{e,i}|^2 - |M_{o,i}|^2 \right) \frac{1}{E_{g,i}^{1.5}} f(x_i) + B \quad (1.8)$$

unde $|M_{e,i}|^2$ și $|M_{o,i}|^2$ sunt intensitățile tranzițiilor electronice pentru undele extraordinare și ordinare, respectiv, $A' = A/2n$ și B reprezintă efectul mediu de la benzile superioare.

$$A = \frac{2e^2(2m^*)^{1.5}}{m^2h}. \quad (1.9)$$

Valoarea A' se consideră a fi aceeași pentru trei benzi interzise, datorită faptului că masa efectivă a densității de stări m^* este determinată în principal de masa efectivă a electronilor în banda de conducție.

Pentru $i = 1$ sau 3 , anizotropia intensității tranzițiilor $|M_{e,i}|^2 - |M_{o,i}|^2$ este dată de expresia:

$$|M_{e,i}|^2 - |M_{o,i}|^2 = \frac{3E_i^2 + 4\Delta E_i + \Delta^2}{3E_i^2 + 4\Delta E_i + 2\Delta^2}, \quad (1.10)$$

unde $E_1 (= E_{g0} - E_{g1})$ și $E_2 (= E_{g2} - E_{g1})$ reprezintă desplicarea benzii de valență, iar Δ este desplicarea spin-orbită.

Pentru $i = 2$ avem: $|M_{e,i}|^2 - |M_{o,i}|^2 = -0.5$.

Despicările datorită câmpului cristalin δ și spin orbită Δ au fost calculate din valorile experimentale E_1 și E_2 . Valorile calculate ale poziției punctului izotrop în funcție de compoziția soluțiilor solide sunt arătate cu cercuri închise în Figura 1.19b, iar cercurile deschise reprezintă rezultatul măsurătorilor experimentale pentru cristalele de $\text{AgIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ crescute prin metoda Bridgman din Ag_2Se , Ga_2Se_3 și In_2Se_3 .

În această lucrare a fost analizată și lungimea de undă centrală a unei serii de filtre în baza materialelor calcopirite precum și dependența de temperatură a acestei lungimi de undă în raport cu liniile de emisie a laserelor (Figura 1.20c). Lungimea de undă centrală a filtrelor variază într-un diapazon de la 387 nm până la 1064 nm ca rezultat al utilizării compușilor CuAlS_2 și $\text{AgIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ în plus la materialele calcopirite utilizate în lucrările anterioare.

1.7. Concluzii la capitolul 1

1. Structura cristalină a cristalelor $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$ inclusiv a cristalelor $\text{CuAl}(\text{Ga})\text{S}_2$ și $\text{CuAl}(\text{Ga})\text{Se}_2$ este bine stabilită și investigată. Aceste materiale cristalizează în structura calcopirită cu grupul spațial tetragonal I-42d (D_{2d}^{12}), care reprezintă o extensie a materialelor $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ cu structura zinc blende. Spre deosebire de structura zinc blende, structura calcopirită este una non-centrosimetrică cu proprietăți optice anizotrope. În particular, birefringența deschide posibilități pentru aplicarea acestor materiale în dezvoltarea filtrelor optice.

2. Birefrința conduce la posibilitatea existenței lungimilor de undă izotrope, în care valorile indicilor de refracție pentru undele ordinare și extraordinare sunt egale, ceea ce deschide posibilități pentru aplicarea acestor materiale în dezvoltarea filtrelor optice.
3. Spre deosebire de unele materiale din acest grup, precum CuGaS_2 și CuGaSe_2 , în care birefrința și punctele izotrope au fost bine explorate, în cristale de CuAlS_2 , CuAlSe_2 și soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ birefrința și posibilitatea elaborării filtrelor optice a fost slab studiată.
4. Cunoașterea datelor cu referință la structura benzilor energetice este un moment cheie pentru o serie de aplicații ale materialelor $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$ în elaborarea dispozitivelor microelectronice și optoelectronice. Pentru calcularea structurii benzilor energetice ale materialelor $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$ cu structura calcopirită a fost aplicată o serie de metode de calcul. Metoda bazei mixte cu variații de potențial (PVMB) dă o valoare mai joasă a benzii interzise în comparație cu valorile experimentale, dar prin scalarea coeficientului de schimb poate fi obținută valoarea corectă a benzii interzise.
5. Cea mai bună coincidență cu datele experimentale este obținută în rezultatul calculelor efectuate prin metoda orbitalelor lineare Muffin-Tin cu potențialul complet (FP-LMTO), care ține cont de interacțiunea spin-orbită.
6. Dintre metodele experimentale pentru studiul structurii benzilor energetice, spectroscopia optică este cea mai versatilă, ne-destructivă și simplă metodă de studiu. Spectroscopia optică de reflexie a fost pe larg utilizată pentru extragerea parametrilor excitonilor în centrul zonei Brillouin (punctul critic Γ) în soluțiile solide $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ și $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$, însă rămâneau neinvestigate soluțiile solide $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.
7. În soluțiile solide $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ și $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ structura electronică și tranzițiile electronice au fost investigate și în punctele critice T și N ale zonei Brillouin. În cristalele cu compoziții limită ($x = 0$ și $x = 1$), printre care CuInS_2 , CuGaS_2 , CuGaSe_2 și CuInSe_2 , structura electronică și tranzițiile electronice au fost investigate și în alte puncte critice, precum Z, X și P, inclusiv în comparație cu rezultatul calculelor teoretice efectuate prin metoda FP-LMTO. Totodată, structura electronică și tranzițiile electronice în aceste puncte ale zonei Brillouin rămâneau complet neinvestigate în soluțiile solide $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

Reieșind din această analiză, au fost formulate obiectivele lucrării, printre care următoarele:

1. Determinarea parametrilor excitonilor și polaritonilor excitonici în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și analiza acestor parametri în comparație cu soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}$.

xS_2 și cristalele de $CuGa(Al)S_2$, în rezultatul studiului spectrelor de reflexie nedomulate și modulate după lungimea de undă, dependenței spectrale a coeficienților optici și funcțiilor dielectrice calculate conform relațiilor Kramers – Kronig și dependenței spectrelor de reflexie de unghiul de incidență în regiunea marginii de absorbție.

2. Construirea schemelor benzilor interzise și despicării benzilor de valență în centrul zonei Brillouin (punctul critic Γ) pentru cristale de $CuGa(Al)Se_2$ și $CuGa(Al)S_2$.
3. Identificarea structurii benzilor energetice și tranzițiilor electronice în alte puncte de simetrie înaltă (T, N, Z, X, P) ale zonei Brillouin în cristale de $CuAlS_2(Se_2)$ și evoluția lor cu schimbarea compoziției soluțiilor solide $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ în rezultatul studiului experimental și calculului conform relațiilor Kramers – Kronig a spectrelor de reflexie nedomulate și modulate după lungimea de undă în regiunea spectrală $E > E_g$. Analiza comparativă cu evoluția în soluțiile solide $CuGa_xIn_{1-x}S_2$ și $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$.
4. Analiza anizotropiei spectrelor de transmisie, a coeficienților optici și a funcțiilor dielectrice calculate din spectrele de reflexie măsurate în regiunea de transparență a cristalelor de $CuGa(Al)S_2$ și soluțiilor solide $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$.
5. Identificarea lungimilor de undă izotrope în rezultatul studiului birefrinței în cristale de $CuGa(Al)S_2$ și soluții solide $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ și elaborarea filtrelor optice trece-bandă și stop-bandă în baza punctelor izotrope în aceste cristale.

2. PARAMETRII EXCITONILOR ȘI STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE ÎN CENTRUL ZONEI BRILLOUIN

2.1 Tehnica experimentului și metodele de calcul ale spectrelor de reflexie

2.1.1. Tehnologia pregătirii probelor și tehnica măsurătorilor

Cristale de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au fost crescute prin transport chimic din vapori cu utilizarea iodului în calitate de transportor. În calitate de materiale inițiale au fost utilizate Cu (99.999%), Al, Ga și In (99.9999%), S și Se (99.9999%), I (99.99999). Transportul chimic a fost efectuat în fiole de cuarț cu diametrul intern de la 15 până 22 mm și lungimea de 170 – 180 mm. Concentrația iodului varia între 4 și 6 mg/cm³. Fiolele erau curățate prin tratament într-o mixtură de HNO₃ și HCl (1:3), spălate cu apă distilată și tratate în vid la temperatura de 1270 K timp de 2 ore. Fiolele aveau două compartimente: unul în care erau plasate componentele inițiale, iar al doilea era format dintr-un capilar cu iod evacuat în prealabil. Ulterior, fiolele erau încărcate cu materialele sursă și evacuate până la presiunea de 10⁻³ Pa. După evacuarea fiolei, capilarul era deschis și iodul trecea în camera cu componentele inițiale. Fiolele preparate erau plasate într-o sobă orizontală cu două zone cu ajustarea independentă a temperaturii în fiecare zonă. Temperatura în ambele zone era ridicată gradual până la 900 – 1000 K timp de 4 zile, temperatura în zona de creștere fiind cu 80 – 100 K mai înaltă decât în zona sursă. După atingerea temperaturii nominale de 1000 K în zona de creștere, regimul de temperaturi era menținut constant timp de 24 de ore. Ulterior, temperatura zonei sursă era ridicată cu o viteză de 1–2 K/oră până când temperatura sursei devenea cu 50 – 100 K mai înaltă decât temperatura zonei de creștere. Creșterea cristalelor dura 5 – 6 zile. Atunci când diferența de temperatură dintre sursă și zona de reacție era de 70 – 100 K, diametrul intern al fiolei era de 15 - 18 mm, iar concentrația iodului era de 4 – 5 mg/cm³, cristalele creșteau sub formă de ace sau prisme cu lungimea de 15 – 20 mm. Atunci când diferența de temperatură era de 50 – 70 K, diametrul intern al fiolei era de 20 -22 mm, iar concentrația iodului era de 5 – 6 mg/cm³, cristalele creșteau sub formă de plăcuțe sau cristale masive cu dimensiuni în jur de 10x5x2 mm³. În cazul cristalelor cu Al erau utilizate fiole grafitizate pentru a evita reacția aluminiului cu pereții fiolei din cuarț, sau componentele inițiale erau încărcate într-un creuzet din BN plasat în zona de reacție a sobei.

Compoziția chimică a probelor preparate a fost măsurată prin metoda dispersiei energetice a razelor X (EDX) cu ajutorul modului Oxford Instruments INCA Energy atașat la microscopul electronic de scanare (SEM) VEGA TS 5130. Rezultatele măsurătorilor pentru cristalele de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ sunt prezentate în Fig. 2.1.

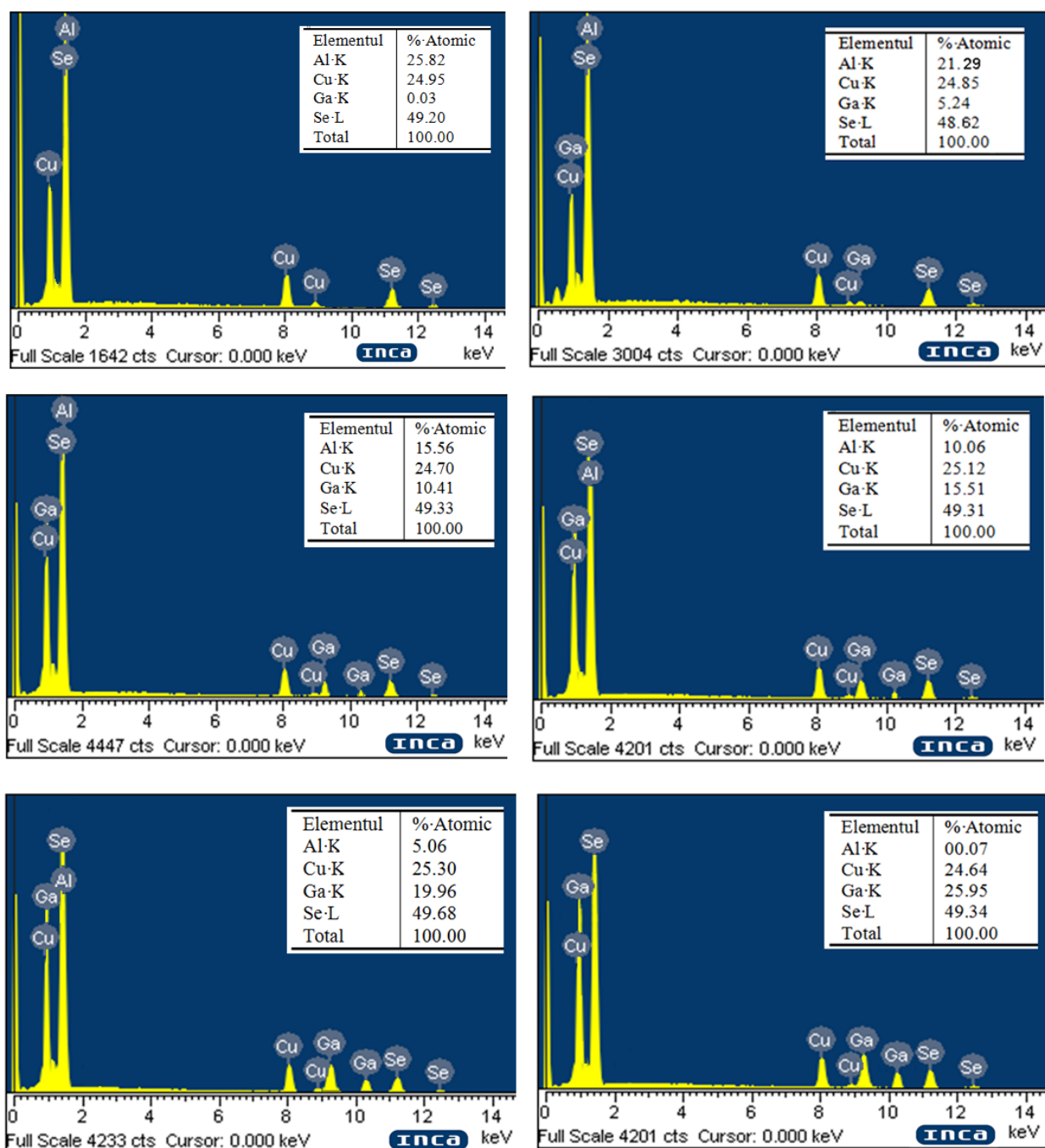


Fig. 2.1. Compoziția chimică a cristalelor de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

Schema instalației pentru măsurarea spectrelor de reflexie optică este prezentată în Figura 2.2. Cristalele studiate au fost montate pe stagiunea răcită a unui criostat operat cu un controlor de temperatură. Suprafața oglindă a cristalului, care conținea axa optică, era expusă unui flux de lumină de la o lampă cu halogen sau de la o lampă cu hidrogen (L), trecut printr-un polarizor de tipul prismei Glan–Thomson (P) și focalizat cu condensorul (C) pe suprafața probei. Lumina reflectată pe suprafața probei era modulată cu un modulator pentru a obține o formă a semnalului optic sub forma unui meandru cu frecvența determinată de viteza de rotire a discului modulatorului și de numărul

de ferestre deschise în disc. Fluxul de lumină modulat era focalizat pe fanta de intrare a spectrometrului SDL-1 cu un alt condensor (C). Semnalul optic era înregistrat cu un fotomultiplicator (PMT), filtrat și amplificat cu amplificatorul lock-in și transmis prin interfața IEEE-488 către un calculator pentru procesarea ulterioară a datelor.

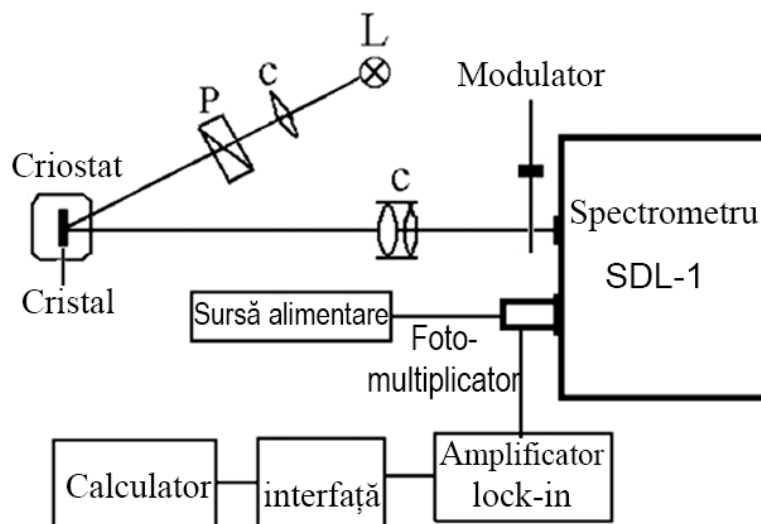


Fig. 2.2. Schema experimentală a instalației pentru studiul spectrelor de reflexie

Schema instalației pentru măsurarea spectrelor de transmisie optică era asemănătoare cu cea din Figura 2.2, dar sursa de lumină cu condensorul C și cu polarizorul P erau plasate pe axa optică a spectrometrului, astfel că lumina de la lampă trecea prin probă către fanta de intrare a spectrometrului. Spectrele de reflexie sau de transmisie înregistrate erau normalizate prin împărțirea la un spectru măsurat în condiții similare, dar fără proba montată în criostat.

Pentru studiul filtrelor optice în baza cristalelor birefringente $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au fost preparate plăci cristaline de diferite grosimi cu suprafețe oglindă paralele axei optice, de dimensiuni cca $1 \times 1 \text{ cm}^2$. O parte de plăci cristaline cu grosime mai mare au fost preparate prin șlefuire cu pastă de diamant urmată de șlefuirea pe flane specială și spălarea în acetonă și alcool. Plăcile cu grosime mai mică au fost preparate prin despicare. Grosimea plăcilor mai groase decât $10 \mu\text{m}$ a fost măsurată cu un indicator de grosime cu contact mecanic de înaltă precizie, cu o precizie mai bună decât $0.5 \mu\text{m}$, iar a celor mai subțiri – din măsurarea spectrelor de interferență, conform formulei:

$$d = 1/2n(\lambda_1^{-1} - \lambda_2^{-1}), \quad (2.1)$$

unde λ_1 și λ_2 sunt pozițiile spectrale ale două maxime (minime) adiacente în spectrele de interferență, iar n este valoarea cunoscută a indicelui de refracție al materialului.

Aceste plăci au fost montate între un polarizator și un analizator (prisme Glan–Thomson) după cum este ilustrat în Figura 2.3. Axele x și y ale sistemului optic corespund axelor

polarizatorului și analizatorului, iar axa z corespunde direcției de propagare a luminii. Suprafața de incidență a plăcii este perpendiculară axei z , iar axele principale ale tensorului dielectric formează unghiul θ cu axele x și y .

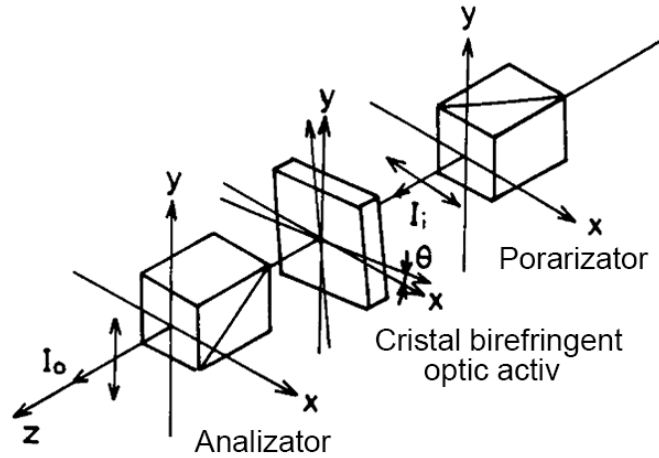


Fig. 2.3. Aranjamentul optic pentru măsurarea caracteristicilor filtrelor optice

Într-un așa sistem, raportul intensității luminii după analizator I_0 către intensitatea luminii trecute prin polarizator I_i este dată de expresia [81]:

$$\frac{I_0}{I_i} = E(\lambda, \theta) \cdot R(\lambda) \quad , \quad (2.2)$$

$$E(\lambda, \theta) = \frac{\delta_b^2 \sin^2 2\theta + \delta_g^2}{\delta_b^2 + \delta_g^2}, \quad (2.3)$$

$$R(\lambda) = \sin^2 \frac{(\delta_b^2 + \delta_g^2)^{1/2}}{2}, \quad (2.4)$$

unde $\delta_b = (2\pi/\lambda) l \cdot \Delta n$ este întârzierea cauzată de birefrință, $\delta_g = (2\pi/\lambda) l(G/\bar{n})$ este întârzierea cauzată de activitatea optică, Δn este birefrința, G este girația optică, iar \bar{n} este valoarea medie a indicelui de refracție. $E(\lambda, \theta)$ poate fi privită ca anvelopa funcției (I_0/I_i) , deoarece ea este mai puțin sensibilă la lungimea de undă, decât funcția $R(\lambda)$. Atunci când unghiul θ este egal cu zero, ecuația (2.3) devine:

$$E(\lambda, 0) = \frac{\delta_g^2}{\delta_b^2 + \delta_g^2}. \quad (2.5)$$

Deoarece Δn este egal cu zero la lungimea de undă izotropă λ_0 și crește rapid în ambele direcții de la punctul izotrop, $E(\lambda, \theta)$ va avea caracteristica unui filtru trece-bandă cu centrul la lungimea de undă λ_0 , ea devenind egală cu 1 când Δn și δ_b sunt egale cu zero. $R(\lambda)$ de asemenea

este egală cu 1 la lungimea de undă izotropă, pentru ca (I_o/I_i) să atingă valoarea maximă. Aceasta se va întâmpla atunci când grosimea cristalului l va fi aleasă astfel ca δ_g să obțină valori $(2m+1)$, unde $m = 0, 1, 2, 3...$

Spectrele optice ale filtrelor au fost măsurate la temperatura camerei cu un spectrometru dublu SDL-1, după cum este arătat în Figura 2.4. Spectrele modulate după lungimea de undă au fost măsurate cu un monocromator MDR-2.

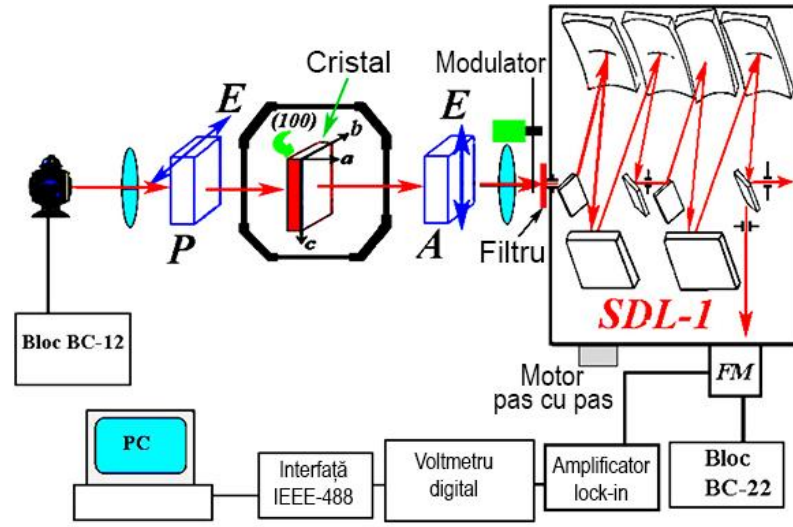


Fig. 2.4. Schema instalației experimentale pentru caracterizarea filtrelor optice

2.1.2. Calculele conturului spectrelor de reflexie

Pentru determinarea parametrilor excitonilor, contururile spectrelor de reflexie au fost analizate reieșind din următoarele formule:

$$R = \left| \frac{1-n^*}{1+n^*} \right|^2, \quad (2.6)$$

$$\varepsilon(\omega, \vec{k}) = \varepsilon_b + \frac{2\omega_0\omega_{LT}\varepsilon_b}{\omega_0^2 - \omega^2 + \frac{\hbar k^2 \omega_0}{2M} - i\omega\gamma}, \quad (2.7)$$

$$n^{*2} = \varepsilon(\omega, k), \quad \omega_{LT} = \omega_L - \omega_0, \quad M = m_C^* + m_V^*, \quad \varepsilon_b = \left| \frac{1+\sqrt{R_{IR}}}{1-\sqrt{R_{IR}}} \right|^2, \quad (2.8)$$

unde R este coeficientul de reflexie, n^* este indicele complex de refracție, $\varepsilon(\omega, k)$ este funcția dielectrică complexă, k este vectorul de undă, ε_b este constanta dielectrică de fond (în regiunea spectrală departe de rezonanța excitonică, adică în regiunea IR), M este masa de translare a excitonului, ω_{LT} este despicarea longitudinal-transversală, γ este factorul de atenuare.

Legea de dispersie este:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left[\varepsilon_b \left(1 + \frac{2\omega_{LT}/\omega_0}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{i\gamma\omega}{\omega_0^2}} \right) \right]. \quad (2.9)$$

În cazul efectului polaritonic slab, adică $M \rightarrow \infty$, $\omega_{LT} \ll \gamma$, fără dispersie spațială:

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_b + \frac{\varepsilon_b \omega_{LT}}{\omega_0 - \omega - \frac{i\gamma}{2}}, \quad (2.10)$$

$$n = n_0 \left[1 + \frac{\omega_{LT}}{\omega_0 - \omega - i\gamma} \right]^{1/2}, \quad n_0 = \sqrt{\varepsilon_b}. \quad (2.11)$$

$$R_0 = \left| \frac{n_0 - 1}{n_0 + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_b} - 1}{\sqrt{\varepsilon_b} + 1} \right|^2. \quad (2.12)$$

$$R(\omega) = R_0 \left[1 + \frac{2n_0}{n_0^2 - 1} \frac{\omega_{LT}(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2} \right]. \quad (2.13)$$

În cazul efectului polaritonic puternic, adică $M \rightarrow \infty$, $\omega_{LT} \gg \gamma$, ținând cont de dispersia spațială [87-92], condițiile adiționale Pekar [93-95] și existența stratului “mort” (lipsit de excitoni) [89,96,97], avem:

$$n^* = n_0 \left[\frac{(n^+ + n_0)e^{-2ikn_0l} - n_0 + n^+}{(n^+ + n_0)e^{-2ikn_0l} + n_0 - n^+} \right], \quad n^+ = \frac{n_1 n_2 + \varepsilon_b}{n_1 + n_2}, \quad (2.14)$$

unde l este grosimea stratului mort, iar n_1 și n_2 se determină din următoarele relații:

$$(n_1 n_2)^2 = -\varepsilon_b \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2} \right) \frac{Mc^2 \omega_0}{\hbar \omega^2} - \frac{2\omega_{LT} \varepsilon_b Mc^2}{\hbar \omega^2}, \quad (2.15)$$

$$(n_1 + n_2)^2 = \varepsilon_b - \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2} \right) \frac{Mc^2 \omega_0}{\hbar \omega^2} - 2 \left[\varepsilon_b \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2} \right) \frac{Mc^2 \omega_0}{\hbar \omega^2} + \frac{2\omega_{LT} \varepsilon_b Mc^2}{\hbar \omega^2} \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

Conform ecuațiilor (2.6), (2.14), funcția coeficientului de reflexie este:

$$R = \left| \frac{\left(\frac{1 - n_0}{1 + n_0} \right) + \left(\frac{n_0 - n^+}{n_0 + n^+} \right) e^{i2kn_0l}}{1 + \left(\frac{1 - n_0}{1 + n_0} \right) \left(\frac{n_0 - n^+}{n_0 + n^+} \right) e^{i2kn_0l}} \right|^2 \quad (2.17)$$

În cazul, când putem neglija atenuarea, $\gamma = 0$, calculele se simplifică:

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_b + \frac{\varepsilon_b \omega_{LT}}{\omega_0 - \omega + \frac{\hbar k^2}{2M}} \quad (2.18)$$

$$n_{1,2} = \left\{ \varepsilon_b + \frac{1}{2} [a \pm (a^2 + b)^{1/2}] \right\}^{1/2}, \quad (2.19)$$

$$a = \frac{Mc^2}{\hbar \omega_0 \omega^2} (\omega^2 - \omega_0^2) - \varepsilon_b; \quad b = 8 \frac{Mc^2 \varepsilon_b \omega_{LT}}{\hbar \omega^2}; \quad (2.20)$$

$$n_{1,2} = \left\{ \varepsilon_b + \frac{1}{2} \left[\left[\frac{2Mc^2(\omega - \omega_0)}{\hbar \omega_0^2} - \varepsilon_b \right] \pm \left[\left(\frac{2Mc^2(\omega - \omega_0)}{\hbar \omega_0^2} - \varepsilon_b \right)^2 + \frac{8Mc^2 \varepsilon_b \omega_{LT}}{\hbar \omega_0^2} \right]^{1/2} \right] \right\}^{1/2}. \quad (2.21)$$

Din simularea conturului spectrului de reflexie sunt determinați următorii parametri excitonici: ω_0 , ω_{LT} , γ , M . Determinând frecvențele stării de bază și a stărilor excitate ale excitonilor, au fost determinate constantele Ridberg R pentru seriile excitonice. Cunoscând constanta Ridberg a fost determinată masa redusă a excitonului:

$$\mu = \frac{\varepsilon_b^2 R}{R_{H_2}}, \quad (2.22)$$

unde R_{H_2} este constanta Ridberg a atomului de hidrogen.

Cunoscând masa de translare M și masa redusă μ , au fost calculate masele efective ale electronilor m_c^* și golurilor m_v^* .

Programul soft pentru calculul conturului spectrelor de reflexie este prezentat în Anexa 1.

2.1.3 Calculele funcțiilor optice cu relațiile Kramers – Kronig

Pentru studiul anizotropiei proprietăților optice și structurii benzilor energetice ale cristalelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ în diferite puncte critice ale zonei Brillouin, au fost măsurate spectrele de reflexie în polarizarea $E||c$ și $E\perp c$ în diapazonul energiei fotonilor mai mare decât valoarea benzii interzise a materialului (în diapazonul lungimilor de undă 190 – 600 nm). Dependențele spectrale ale părților reale ε_1 și imaginare ε_2 ale funcției dielectrice au fost calculate în baza spectrelor experimentale ale coeficientului de reflexie cu utilizarea relațiilor Kramers–Kronig, luând în considerare că

$$r = \frac{n-ik-1}{n-ik+1} = \sqrt{R}e^{-i\varphi}, \quad (2.23)$$

unde r este funcția complexă a reflectanței, R este coeficientul de reflexie măsurat, n este indicele de refracție, k este coeficientul de extincție, iar φ este unghiul de fază.

Unghiul de fază este calculat ca:

$$\varphi(\omega_0) = \frac{\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2} d\omega. \quad (2.24)$$

Coeficientul de reflexie R a fost măsurat experimental într-un diapazon spectral limitat între $a \leq \omega \leq b$. În cazul dat, măsurătorile au fost efectuate în diapazonul energiei fotonilor între 2.0 eV și 6.5 eV. În regiunea energiilor mari ale fotonilor $b \leq \omega \leq \infty$, pentru calculul funcțiilor dielectrice este utilizată o funcție analitică de aproximare a dependenței spectrale a coeficientului de reflexie, sub forma $R(\omega) = c\omega^p$, unde c și p sunt niște constante conform ref. [50]. Pentru energiile joase ale fotonilor $0 \leq \omega \leq a$ este utilizată aproximația $R(\omega) = R(a)$.

Având spectrul experimental $R(\omega)$ în diapazonul $a \leq \omega \leq b$ și funcția $\varphi(\omega)$, calculată conform ecuației (2.24), au fost calculate funcțiile optice:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \text{ și } \varepsilon_2 = 2nk, \quad (2.25)$$

unde

$$n = \frac{1-R}{1-2\sqrt{R}\cos\varphi+R}, \quad k = \frac{2\sqrt{R}\sin\varphi}{1-2\sqrt{R}\cos\varphi+R}. \quad (2.26)$$

Partea imaginară a funcției dielectrice complexe este determinată de către probabilitatea tranziției optice W_{CV} prin relația [11,12]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\hbar}{E_0^2 \varepsilon_0} W_{CV}. \quad (2.27)$$

unde E_0 este amplitudinea câmpului electric.

Probabilitatea tranziției optice W_{CV} este data de următoare expresie:

$$W_{CV} = \frac{4\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m_e^2} \frac{A_0^2}{(2\pi)^3} \int |II_{CV}^e|^2 \delta(E_C - E_V - \hbar\omega) d^3k, \quad (2.28)$$

unde A_0 este amplitudinea potențialului vectorial, asociat cu câmpul electric prin relația:

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = A_0 \vec{e} \omega \sin(\vec{k}\vec{r} - \omega t), \quad (2.29)$$

Din ecuațiile (2.27) – (2.29) reiese că:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{m_e^2 \omega^2 \pi^2 \varepsilon_0} \int |II_{CV}^e|^2 \delta(E_{CV} - \hbar\omega) d^3k, \quad (2.30)$$

unde δ -funcția implică satisfacerea legii de conservare a energiei.

Pentru ca tranzițiile electronice între banda de valență și banda de conducție să aibă loc este necesar ca energia fotonilor să fie în rezonanță cu intervalul energetic $E_C - E_V$. În plus, elementul matricial trebuie să fie diferit de zero $\Pi_{CV}^e \neq 0$ și, conform legii de conservare a impulsului, trebuie să fie $\Delta k = k_V - k_C = 0$. Componenta imaginară a funcției dielectrice complexe $\varepsilon_2(\omega)$ depinde de mărimea elementului matricial $|II_{CV}^e|^2$, care este determinat de funcțiile de undă ale stărilor inițiale și finale participante în tranziție. Aceste relații trebuie analizate separat pentru fiecare polarizare în cristalele anizotrope. Respectiv, valorile componente imaginare a funcției dielectrice complexe și a coeficientului de absorbție sunt mult mai mari pentru polarizările, în care tranzițiile sunt permise, decât pentru polarizările, în care tranzițiile sunt interzise.

Programul soft pentru calculul funcțiilor optice este prezentat în Anexa 2.

2.2. Parametrii excitonilor, desplicarea benzii de valență și masele efective ale purtătorilor de sarcină în cristale de CuGaS₂(Se₂)

Conform calculelor teoretice ale structurii benzilor energetice, banda interzisă a cristalelor CuGaS₂(Se₂) este formată din tranziții electronice directe în centrul zonei Brillouin. Aceste tranziții au loc între banda de valență triplu desplicată datorită interacțiunii spin-orbită și a

câmpului cristalin V_1 , V_2 și V_3 , cu simetria Γ_7 , Γ_6 și Γ_7 , respectiv, și banda de conducție cu simetria Γ_6 . Prin urmare, se formează trei serii excitonice A, B și C.

Interacțiunea unui gol din banda de valență Γ_7 cu un electron din banda de conducție Γ_6 este determinată ca produsul reprezentărilor grupului $\Gamma_6 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ [98]. Această interacțiune conduce la formarea excitonilor cu stările de bază cu simetria Γ_4 și Γ_5 . Tranziția excitonică Γ_4 este permisă în polarizarea E||c, tranziția excitonică Γ_5 este permisă în polarizarea E⊥c, iar tranziția excitonică Γ_3 este interzisă în ambele polarizări.

Interacțiunea unui gol din banda de valență Γ_6 cu un electron din banda de conducție Γ_6 conduce la formarea excitonilor cu stările de bază cu simetria Γ_1 , Γ_2 și Γ_5 . Conform regulilor de selecție, tranziția excitonică Γ_5 este permisă în polarizarea E⊥c, iar tranzițiile excitonice Γ_1 și Γ_2 sunt interzise.

În Figura 2.5 este prezentată o comparație a tranzițiilor excitonice înregistrate în spectrele de reflexie ale cristalelor CuGaS_2 și CuGaSe_2 măsurate la temperatura de 10 K. În polarizarea E||c, se înregistrează tranzițiile excitonice Γ_4 ale excitonului A în ambele cristale (Figura 2.5 a și 2.5 c). În afară de starea de bază $n = 1$ se observă și starea excitată $n = 2$ pentru cristalul CuGaSe_2 și stările excitate $n = 2$ și $n = 3$ pentru cristalul CuGaS_2 . În polarizarea E⊥c se înregistrează tranzițiile excitonice Γ_5 ale excitonului B (Figura 2.5 b și 2.5 d). Tranzițiile excitonului C cu simetria Γ_5 sunt în afara diapazonului spectral prezentat pentru materialul CuGaSe_2 (Figura 2.5 b), iar pentru materialul CuGaS_2 tranzițiile excitonului C cu simetria Γ_5 nu se observă, deoarece ele sunt mascate de excitonul B, deși ele nimeresc în același diapazon spectral (Figura 2.5 d). Pe de altă parte, excitonul C cu simetria Γ_4 se înregistrează în acest material în polarizarea E||c, atunci când tranzițiile excitonice ale excitonului B sunt interzise (Figura 2.5 e) și, prin urmare, nu maschează excitonul C.

Tranzițiile excitonilor $\Gamma_5(\text{B})$ și $\Gamma_5(\text{C})$ se înregistrează concomitent în spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă măsurate în polarizarea E⊥c, deoarece spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă asigură o rezoluție mai înaltă, în comparație cu spectrele nemodulate, după cum se arată în Figura 2.6 b.

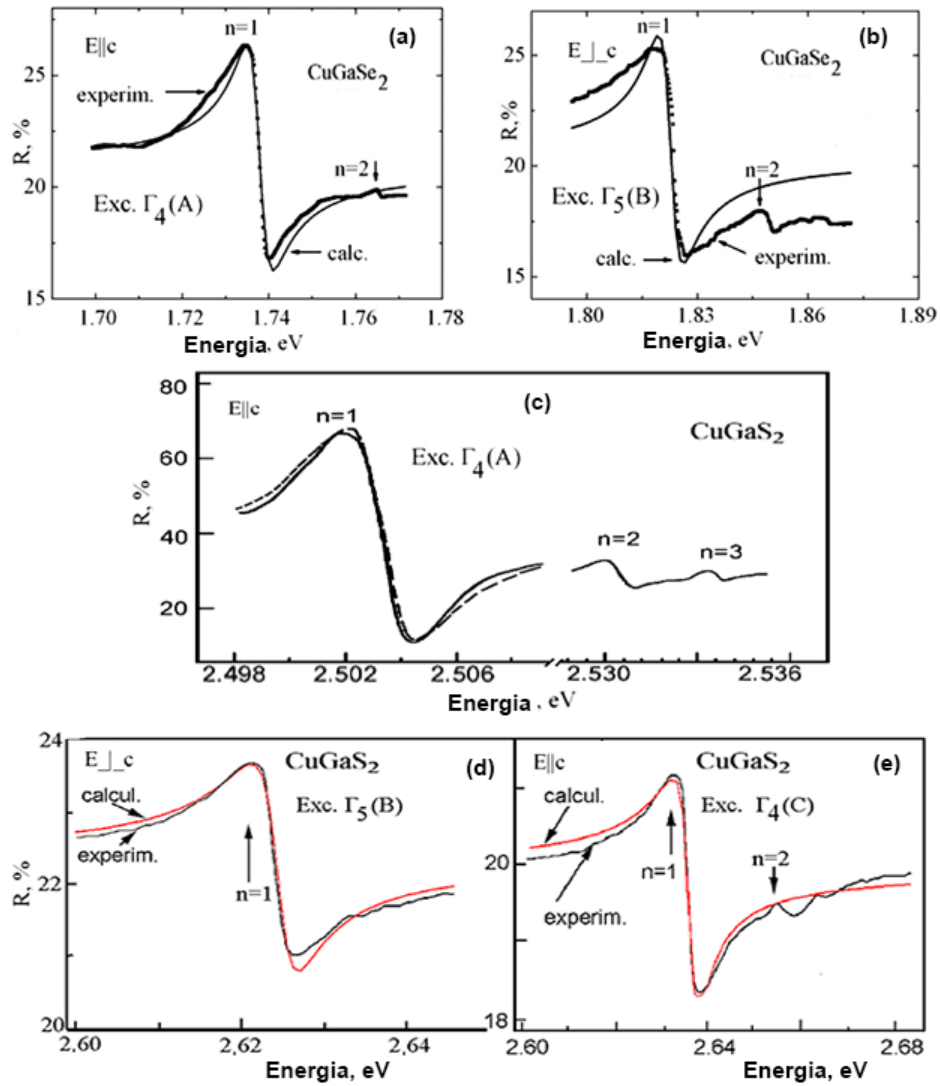


Fig. 2.5. Spectrele de reflexie măsurate în diferite polarizări la temperatura de 10 K pentru cristale de CuGaS₂ și CuGaSe₂ [99]

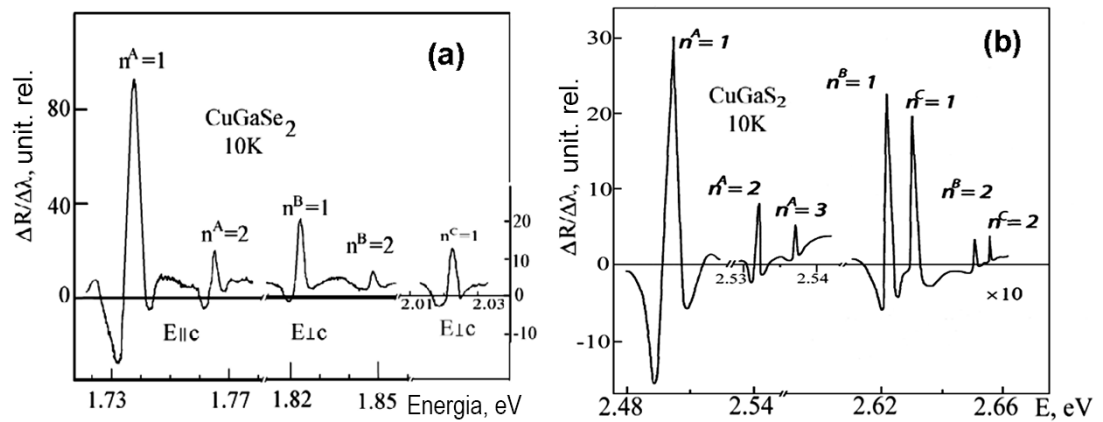


Fig. 2.6. Spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă ale cristalelor CuGaSe₂ (a) și CuGaS₂ (b) [99]

Două stări ale excitonului $\Gamma_4(A)$ se înregistrează în spectrele modulate după lungimea de undă ale cristalelor CuGaSe_2 la $1,740 \text{ eV}$ ($n=1$) și $1,766 \text{ eV}$ ($n=2$), precum și două stări ale excitonului $\Gamma_5(B)$ la $1,822 \text{ eV}$ ($n=1$) și $1,848 \text{ eV}$ ($n=2$). În plus, se observă linia S a stării excitonice C la $2,020 \text{ eV}$. După cum se știe, poziția maximumului în prima derivată a spectrului de reflexie pentru stările excitonice este situată la o energie intermediară între energia excitonului longitudinal și a celui transversal. În spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă se înregistrează schimbarea relativă a coeficientului de reflexie $\Delta R/R$. Totodată, expresiile pentru $\Delta\varepsilon_1$ și $\Delta\varepsilon_2$ ale componentelor reale (ε_1) și imaginare (ε_2) ale funcției dielectrice se obțin din considerații teoretice. Expresia pentru $\Delta R/R$ ca funcție de $\Delta\varepsilon_1$ și $\Delta\varepsilon_2$ poate fi scrisă sub forma [100-102]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\Delta\varepsilon_1 + \beta(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\Delta\varepsilon_2; \quad (2.31)$$

unde

$$\alpha = C_1[(\varepsilon_1 - 1)A_+ + \varepsilon_2 A_-], \quad \beta = C_2[(\varepsilon_1 - 1)A_+^{-1} - \varepsilon_2 A_-^{-1}] \quad (2.32)$$

$$A_{\pm} = \pm \frac{\sqrt{2}[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \pm \varepsilon_1]^{1/2}}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}}, \quad (2.33)$$

$$C_1 = [(\varepsilon_1 - 1)^2 + \varepsilon_2^2]^{-1}, \quad (2.34)$$

$$C_2 = 2\varepsilon_2/[(\varepsilon_1 - 1)^2 + \varepsilon_2^2](\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2). \quad (2.35)$$

După cum se vede din expresia (2.31), conturul spectrului de reflexie modulat după lungimea de undă este determinat de combinațiile $\Delta\varepsilon_1$ cu α și $\Delta\varepsilon_2$ cu β . Însă, de regulă, unul dintre coeficienții α și β este mult mai mare față de celălalt în regiunea absorbției fundamentale. Contururile spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă pentru excitonii $\Gamma_4(A)$, $\Gamma_5(B)$ și $\Gamma_5(C)$ au fost calculate ținând cont de dispersia spațială. O coincidență mai bună între spectrele calculate și cele înregistrate experimental este atinsă atunci, când există un mic gradient al funcției dielectrice. Acest gradient este determinat de variația constantei dielectrice de fond de la valoarea ε_F^{\min} până la ε_F^{\max} . De regulă, variația constantei dielectrice nu depășește valoare a de 0.15. Acest gradient al constantei dielectrice este determinat de interinfluența excitonilor A și B asupra funcției dielectrice. În intervalul spectral al excitonilor A există o contribuție la constanta dielectrică și din partea excitonilor B. Deoarece această contribuție nu este foarte semnificativă, variația constantei dielectrice este de asemenea nesemnificativă. Trebuie de remarcat că, deși stările excitate ale excitonilor se înregistrează mai clar în spectrele modulate după lungimea de undă (Figura 3.2), totuși eroarea de calcul a parametrilor excitonilor (masa de translare a excitonilor M și despicarea longitudinal transversală ω_{LT}) este mai mare decât în cazul calculului spectrelor de reflexie nedomulate. De aceea, spectrele de reflexie modulate după

lungimea de undă au fost utilizate preponderent pentru determinarea poziției spectrale a stărilor excitonice excitate ($n = 2$ și $n = 3$) și, respectiv, pentru calculul constantei Rydberg a excitonilor (energiei de legătură).

Calculul contururilor spectrelor de reflexie nemodulate a fost efectuat conform metodologiei descrise mai sus în conformitate cu formulele (2.6 – 2.21). Rezultatele calculului pentru cristalele de CuGaS_2 și CuGaSe_2 sunt prezentate sumar în Tabelul 2.1

Tabelul 2.1. Parametrii excitonilor pentru cristale de CuGaS_2 și CuGaSe_2 deduși din calculul conturului spectrului de reflexie

CuGaS_2				CuGaSe_2			
Starea excitonică	A(eV)	B(eV)	C(eV)	Starea excitonică	A(eV)	B(eV)	C(eV)
n = 1	2.5015	2.6212	2.6310	n = 1	1.7368	1.8215	2.022
n = 2	2.5303	2.6485	2.6550	n = 2	1.7650	1.8483	
R	0.0384	0.0364	0.0320	R	0.037	0.036	
$E_g (n=\infty)$	2.5399	2.6576	2.6630	$E_g (n=\infty)$	1.7738	1.8575	

Coincidența optimală a spectrelor calculate cu cele experimentale s-a produs pentru constanta dielectrică de fond ϵ_b în jur de 7.0 pentru ambele compoziții de CuGaS_2 și CuGaSe_2 . În cristalele de CuGaS_2 , în afară de starea excitată $n = 2$ a excitonului A, a fost înregistrată și starea $n = 3$ la 2.5357 eV. Despicierea longitudinal-transversală ω_{LT} pentru aceste cristale a fost determinată a fi de 2.7 meV pentru excitonul $\Gamma_4(A)$ și 4.8 meV pentru excitonul $\Gamma_5(B)$. Acești parametri sunt de 1.7 meV și 2.0 meV, respectiv, pentru cristalele de CuGaSe_2 . Având în vedere că factorul de atenuare este aproximativ același pentru ambele compoziții, putem concluziona că efectul polaritonic este mai puternic în cristale de CuGaS_2 în comparație cu cele de CuGaSe_2 . Aceste concluzii completează datele obținute anterior pentru cristale de CuGaS_2 [61,65,78] și CuGaSe_2 [50,69,80].

Cât privește masele efective ale excitonilor, masa de translare a excitonilor $M = m^*_c + m^*_v$ a fost determinată din calculul conturului spectrului de reflexie, iar masa redusă a excitonilor $\mu = m^*_c \cdot m^*_v / (m^*_c + m^*_v)$ a fost calculată din constanta Rydberg a excitonilor conform formulei (2.22). Cunoscând aceste valori, au fost determinate masele efective ale purtătorilor de sarcină în banda de conducție și în benzile de valență. Masa de translare a excitonilor A și B s-a dovedit a fi egală atât în cristalele de CuGaS_2 cât și cele de CuGaSe_2 , ele fiind egale cu $M_A = M_B = 2m_0$ pentru CuGaS_2 și

$M_A = M_B = 1.4m_0$ pentru CuGaS_2 . Masele reduse ale excitonilor determinate din energia de legătură a excitonilor de asemenea sunt aproximativ egale cu $0.13m_0$ pentru excitonii A și B în ambele materiale. Prin urmare, a fost determinată masa efectivă a electronilor în banda de conducție C_1 , ca fiind egală cu $0.14m_0$ pentru ambele materiale, iar masele efective ale golurilor s-au dovedit a fi în jur de $m^*_{v1} = m^*_{v2} = 1.86m_0$ pentru CuGaS_2 și $m^*_{v1} = m^*_{v2} = 1.26m_0$ pentru CuGaSe_2 . Deci, constantele Rydberg, și respectiv masele reduse ale excitonilor și masele efective ale electronilor sunt aproximativ egale în aceste materiale, iar masa efectivă a golurilor este mai mare cu aproximativ 50% în CuGaS_2 în comparație cu CuGaSe_2 (Tabelul 2.2), ceea ce sugerează că raza de curbură a benzilor de valență este mai mare în CuGaS_2 .

Tabelul 2.2. Masele efective ale excitonilor și ale purtătorilor de sarcină în benzile de conducție și de valență ale cristalelor de CuGaS_2 și CuGaSe_2

Materialul	M_A	M_B	μ_A	μ_B	m^*_{c1}	m^*_{v1}	m^*_{v2}
CuGaS_2	$2m_0$	$2m_0$	$0.14m_0$	$0.13m_0$	$0.14m_0$	$1.86m_0$	$1.86m_0$
CuGaSe_2	$1.4m_0$	$1.4m_0$	$0.13m_0$	$0.13m_0$	$0.14m_0$	$1.26m_0$	$1.26m_0$

În Figura 2.7 sunt prezentate schemele benzilor interzise și despicierea benzilor de valență pentru cristale de CuGaS_2 în comparație cu CuGaSe_2 .

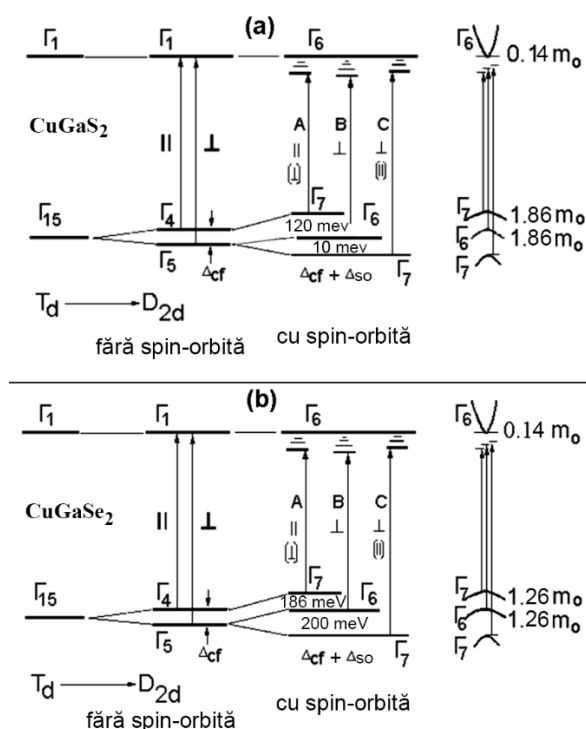


Fig. 2.7. Schemele benzilor interzise și despicierea benzilor de valență pentru cristale de CuGaS_2 în comparație cu CuGaSe_2 [103,104]

Banda de conducție trece de la simetria Γ_1 către Γ_6 la tranziția de la structura zinc-blende către structura calcopirită, iar banda de valență cu simetria Γ_{15} pentru structura diamant cu grupul spațial $Fd-3m$ (O_h^7) se despică, în rezultatul acțiunii câmpului cristalin, în două benzi cu simetria Γ_4 și Γ_5 la tranziția către structura zinc-blende cu grupul spațial $F-43m$ (T_d^2) și, respectiv, în trei benzi cu simetria Γ_7 , Γ_6 și Γ_7 , în rezultatul acțiunii combinate a câmpului cristalin și a interacțiunii spin-orbită, la tranziția către structura calcopirită cu grupul spațial $I-42d$ (D_{2d}^{12}).

Măsurătorile discutate mai sus pentru diferite polarizări arată că consecutivitatea benzilor de valență este Γ_7 pentru banda de valență V_1 , Γ_6 pentru banda de valență V_2 și Γ_7 pentru banda de valență V_3 , pentru ambele compoziții $CuGaS_2$ și $CuGaSe_2$. Însă, despicarea în cristalele de $CuGaSe_2$ este mai mare decât în cele de $CuGaS_2$, deși banda interzisă este mai îngustă. Totodată, despicarea între banda V_1 și V_2 pentru $CuGaS_2$ ($E_{BA} = 120$ meV) este mai mare decât despicarea între benzile V_2 și V_3 ($E_{CB} = 10$ meV), iar în cristale de $CuGaS_2$ – vice-versa, despicarea între banda V_1 și V_2 (186 meV) este mai mică decât despicarea între benzile V_2 și V_3 (200 meV).

Aceste despicări se produc în rezultatul acțiunii combinate a câmpului cristalin Δ_{cr} și a interacțiunii spin-orbită Δ_{so} conform următoarelor formule [50,98]:

$$E_{BA} = \frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2} - \left[\left(\frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2} \right)^2 - \frac{2}{3} \Delta_{so} \Delta_{cr} \right]^{0.5}, \quad (2.36)$$

$$E_{CA} = \frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2} + \left[\left(\frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2} \right)^2 - \frac{2}{3} \Delta_{so} \Delta_{cr} \right]^{0.5}. \quad (2.37)$$

2.3. Parametrii excitonilor, despicarea benzii de valență și masele efective ale purtătorilor de sarcină în cristale de $CuAlS_2(Se_2)$

Spetrele de reflexie ale materialelor $CuAlS_2(Se_2)$ au un caracter similar cu cel observat în materialele $CuGaS_2(Se_2)$, cu un maximum în regiunea excitonului transversal (ramura polaritonică de jos) și un minimum în regiunea excitonului longitudinal (ramura polaritonică de sus). Conform regulilor de selecție descrise mai sus, în polarizarea $E||c$, se înregistrează tranzițiile excitonice $\Gamma_4(A)$, iar în polarizarea $E \perp c$ se observă tranzițiile excitonice $\Gamma_5(B)$ și $\Gamma_5(C)$ (Figura 2.8). Pentru excitonii A și B se observă și stările excitate $n = 2$. Înregistrarea excitonului $\Gamma_4(A)$ în polarizarea $E||c$ și a excitonilor $\Gamma_5(B)$ și $\Gamma_5(C)$ în polarizarea $E \perp c$ indică aceeași consecutivitate a benzilor de valență în centrul zonei Brillouin, ca și în materialele $CuGaS_2(Se_2)$, și anume simetria Γ_7 pentru banda V_1 , simetria Γ_6 pentru banda V_2 și simetria Γ_7 pentru banda V_3 .

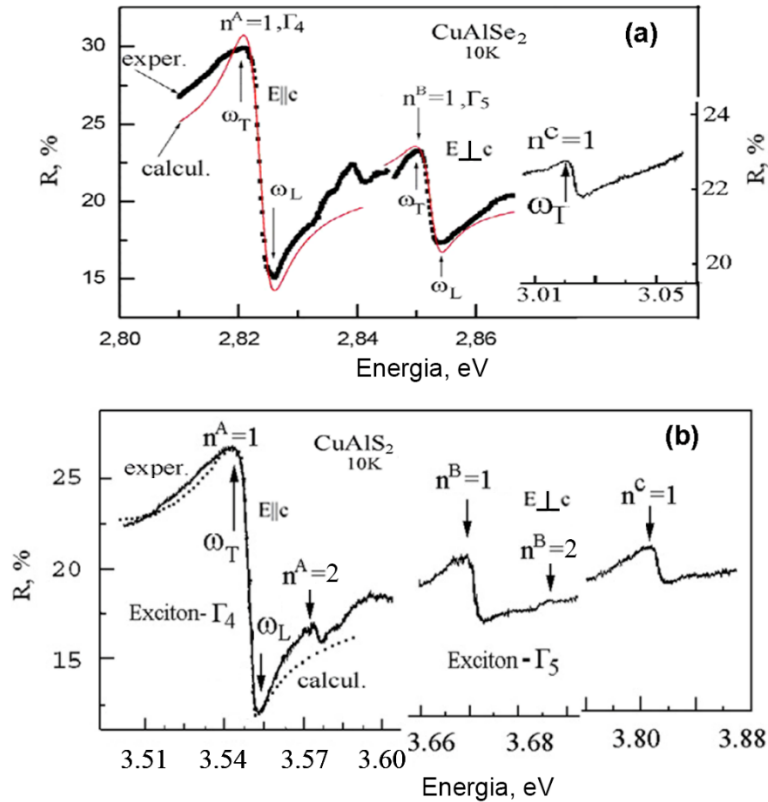


Fig. 2.8. Spectrele de reflexie măsurate în diferite polarizări la temperatura de 10 K pentru cristale de CuAlSe₂ și CuAlS₂ [99,105,106]

Stările excitonice excitate se înregistrează mai bine în spectrele modulate după lungimea de undă (Figura 2.9). În cristale de CuAlSe₂, în afară de starea de bază $n = 1$ a excitonului A la 2.824 eV se înregistrează și stările excitate $n = 2$ la 2.842 eV și $n = 3$ la 2.845 eV. Pentru excitonul B, în afară de starea de bază $n = 1$ a excitonului A la 2.854 eV se înregistrează și starea excitată $n = 2$ la 2.872 eV, iar pentru excitonul C, în afară de starea de bază $n = 1$ a excitonului A la 3.025 eV se înregistrează și starea excitată $n = 2$ la 3.041 eV.

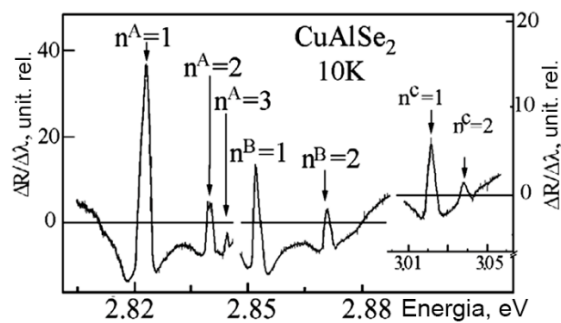


Fig. 2.9. Spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă ale cristalelor de CuAlSe₂ [99]

Ca și în cazul cristalelor de $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$, calculul contururilor spectrelor de reflexie nemodulate ale cristalelor de CuAlS_2 (Figura 2.8a) a fost efectuat conform metodologiei descrise mai sus în conformitate cu formulele (2.5 – 2.20). Coincidența optimală a spectrelor calculate cu cele experimentale s-a produs pentru constanta dielectrică de fond ϵ_b în jur de 7.0, similar cazului cristalelor de $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$. Rezultatele calculului pentru CuAlS_2 sunt prezentate în Figura 2.10.

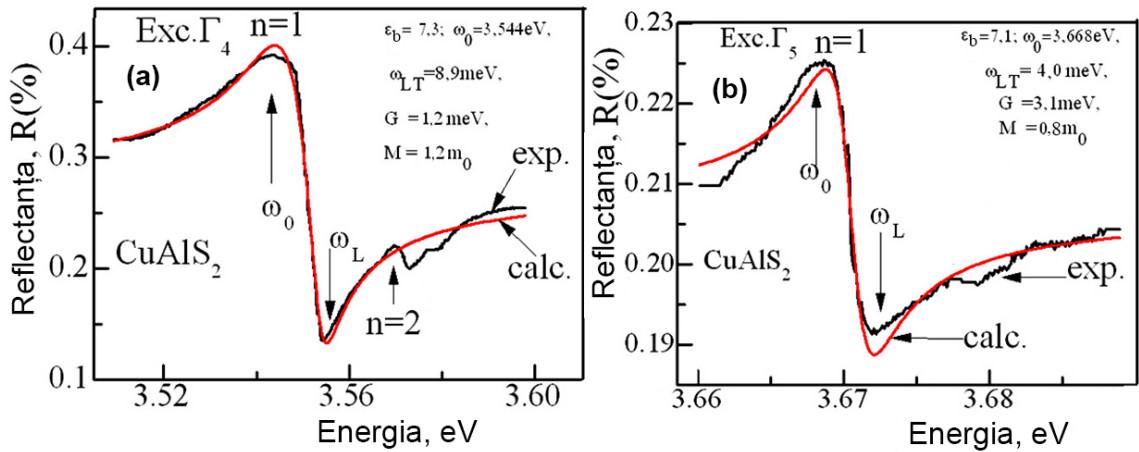


Fig. 2.10. Spectrele de reflexie măsurate la temperatura de 10 K în polarizarea E1c (a) și E1c (b) în cristale de CuAlS_2 [105,106]

Rezultatele generalizate ale calculului contururilor spectrelor de reflexie pentru cristale de $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ sunt prezentate în Tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. Parametrii excitonilor pentru cristale de CuAlS_2 și CuAlSe_2 deduși din calculul conturului spectrului de reflexie

CuAlS_2				CuAlSe_2			
Starea excitonică	A(eV)	B(eV)	C(eV)	Starea excitonică	A(eV)	B(eV)	C(eV)
n = 1	3.544	3.668	3.813	n = 1	2.822	2.852	3.023
n = 2	3.570	3.688		n = 2	2.840	2.869	3.039
R	0.035	0.027		R	0.024	0.023	0.021
$E_g (n=\infty)$	3.578	3.695		$E_g (n=\infty)$	2.846	2.875	3.044

Despicerea longitudinal-transversală ω_{LT} pentru CuAlSe_2 dedusă din calculul conturului spectrelor de reflexie s-a dovedit a fi de aproximativ 1.5 ori mai mare decât în CuGaSe , ea fiind

în jur de 3 meV pentru ambii excitoni A și B. Întrucât factorul de atenuare γ este aproximativ același în cristale de $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ și $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$, el aflându-se în diapazonul (3÷5) meV, putem concluziona ca în CuAlSe_2 și CuGaSe_2 se manifestă un efect polaritonic moderat, totuși el este mai puternic în CuAlSe_2 . Comparând desplicarea longitudinal-transversală pentru CuAlS_2 și CuGaS_2 , constatăm, că în CuGaS_2 aceasta desplicare este mai mare pentru excitonul B (4.8 meV) decât pentru excitonul A (2.7 meV). În CuAlS_2 situația este vice-versa, desplicare este mai mare pentru excitonul A (9 meV) decât pentru excitonul B (4 meV). Putem constata că excitonul $\Gamma_4(A)$ manifestă un efect polaritonic puternic în cristale de CuAlS_2 . Aceste date experimentale sugerează că puterea efectului polaritonic în cristale de CuAlSe_2 și CuGaSe_2 este determinată în mare măsura de cationul B^{III} , în cazul dat de Al sau Ga. Aceste concluzii completează datele obținute anterior pentru cristale de CuAlS_2 [47,51,55,107] și CuAlSe_2 [108-111].

Cât privește masele efective ale excitonilor și ale purtătorilor de sarcină în benzile de conducție și de valență, masa de translare a excitonilor în CuAlS_2 și CuAlSe_2 este aproximativ de două ori mai mică decât în CuGaS_2 și CuGaSe_2 . Totodată, masele de translare ale excitonilor A și B sunt diferite în CuAlS_2 și CuAlSe_2 , iar ele sunt egale în CuGaS_2 și CuGaSe_2 . Masa de translare ale excitonului A ($1.1m_0 - 1.2m_0$) este mai mare cu aproximativ 50% decât cea a excitonului B ($0.7m_0 - 0.8m_0$) în CuAlS_2 și CuAlSe_2 (Tabelul 2.4).

Tabelul 2.4. Masele efective ale excitonilor și ale purtătorilor de sarcină în benzile de conducție și de valență ale cristalelor de CuAlS_2 și CuAlSe_2

Materialul	M_A	M_B	μ_A	μ_B	m_{c1}^*	m_{v1}^*	m_{v2}^*
CuAlS_2	1.2	$0.8m_0$	$0.12m_0$	$0.10m_0$	$(0.10-0.14)m_0$	$1.1m_0$	$0.7m_0$
CuAlSe_2	$1.1m_0$	$0.7m_0$	$0.09m_0$	$0.08m_0$	$(0.11-0.13)m_0$	$1.0m_0$	$0.6m_0$

Întrucât energia de legătură (constanta Rydberg) a excitonilor este, în general, mai joasă în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ decât în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$, respectiv și masa redusă a excitonilor este mai mică. Masa efectivă a electronilor în banda de conducție a CuAlS_2 și CuAlSe_2 este în jur de $(0.10 - 0.14)m_0$. Întrucât masa efectivă a golurilor în benzile de valență este determinată de masa de translare a excitonilor și de masa efectivă a electronilor în banda de conducție ($m_v^* = M - m_c^*$), constatările discutate mai sus pentru masele de translare ale excitonilor M_A și M_B în cristale de $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ sunt valabile și pentru masele efective ale golurilor în benzile de valență m_{v1}^* și m_{v2}^* . Faptul, că masa efectivă a golurilor în banda de valență V1 este mai mare decât masa efectivă a golurilor în

banda de valență V2, sugerează că raza de curbură a benzii de valență V1 este mai mare decât cea a benzii V2. Totodată, deoarece masa efectivă a golurilor în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$ este mai mare decât în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$, putem concluziona că raza de curbură a benzilor de valență în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$ este mai mare decât în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$.

În Figura 2.11 sunt prezentate schemele benzilor interzise și desplicarea benzilor de valență pentru cristale de CuAlS_2 în comparație cu CuAlSe_2 .

Consecutivitatea și simetria benzilor de valență în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ este aceeași ca și în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$, și anume, simetria Γ_7 pentru banda de valență V1, Γ_6 pentru banda de valență V2 și Γ_7 pentru banda de valență V3. Desplicarea între benzile V1 și V2 în CuAlS_2 ($E_{BA} = 124 \text{ meV}$) este mai mică decât desplicarea între benzile V2 și V3 ($E_{CB} = 145 \text{ meV}$), spre deosebire de CuGaS_2 , în care relația este inversă.

În cristale de CuAlSe_2 și CuGaSe_2 desplicările benzilor de valență sunt similare (desplicarea E_{CB} este mai mare decât E_{BA}). Însă, aceste desplicări nu diferă foarte mult în CuGaSe_2 (200 meV pentru E_{CB} contra 186 meV pentru E_{BA}), iar în CuAlSe_2 desplicarea E_{CB} (171 meV) este de aproximativ 6 ori mai mare decât E_{BA} (30 meV).

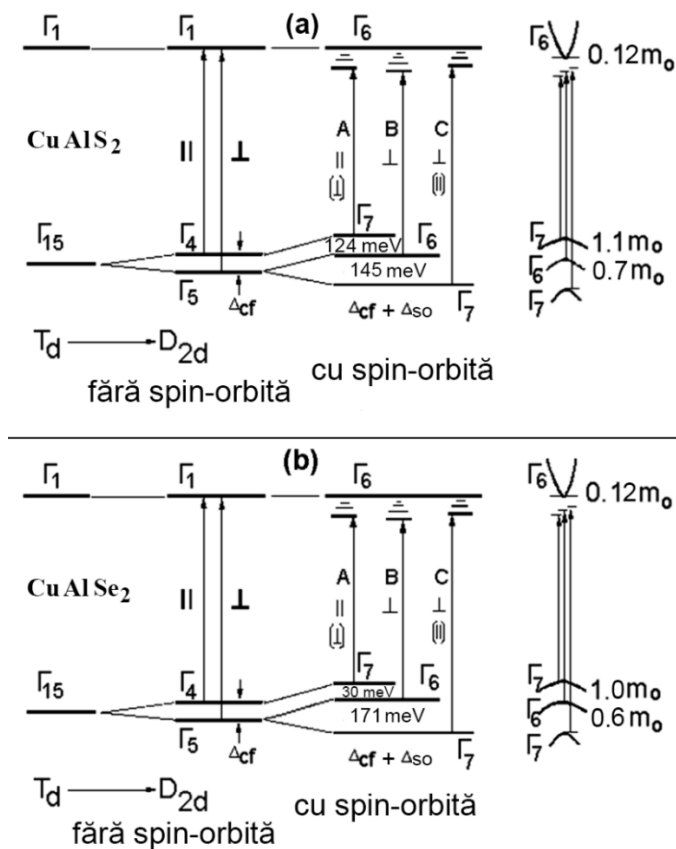


Fig. 2.11. Schemele benzilor interzise și desplicarea benzilor de valență pentru cristale de CuAlS_2 în comparație cu CuAlSe_2 [103,104]

2.4. Calcularea funcțiilor optice din spectrele de reflexie ale cristalelor de CuAlS₂

O altă metodă utilizată pentru extragerea parametrilor excitonilor și a informației cu privire la funcțiile dielectrice, coeficienții de refracție și de extincție este prelucrarea spectrelor de reflexie cu relațiile Kramers – Kronig. Calculul coeficientului de absorbție K , unghiului de fază ϕ , părții reale ε_1 și părții imaginare ε_2 , indicelui de refracție n și coeficientului de extincție k a fost efectuat conform metodologiei descrise mai sus în conformitate cu formulele (2.22 – 2.25). Rezultatele calculelor coeficientului de absorbție și a unghiului de fază pe spectrele de reflexie din regiunea excitonilor $\Gamma_4(A)$ și $\Gamma_5(B)$ sunt prezentate în Figura 2.12. Unghiul de fază manifestă o descreștere evidentă în regiunea rezonanțelor excitonice, iar coeficientul de absorbție are un maximum, care coincide cu poziția energetică a stărilor excitonice (componenta transversală ω_T). Pentru excitonul $\Gamma_4(A)$ se evidențiază starea de bază $n = 1$ la 3.544 eV și starea excitată $n = 2$ la 3.570 eV, iar pentru excitonul $\Gamma_5(B)$ se observă starea de bază $n = 1$ în jur de 3.67 eV. Banda de absorbție cauzată de excitonul $\Gamma_5(B)$ este mai îngustă decât cea legată de excitonul $\Gamma_4(A)$. Totodată, valoarea coeficientului de absorbție este cu un ordin de mărime mai înaltă pentru excitonul $\Gamma_4(A)$.

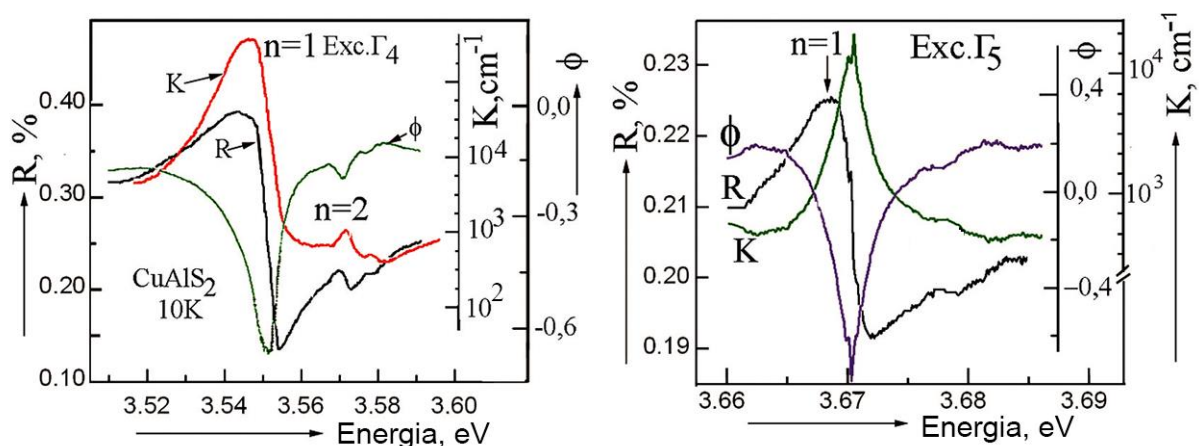


Fig. 2.12. Dependența spectrală a coeficientului de absorbție K și a unghiului de fază ϕ calculată din spectrul de reflexie R a cristalelor de CuAlS₂ [105,106]

Dependența spectrală a indicelui de refracție n , coeficientului de extincție k , părții reale ε_1 și părții imaginare ε_2 a funcției dielectrice este prezentată în Figura 2.13 pentru regiunea spectrală a excitonului $\Gamma_4(A)$ și în Figura 2.14 pentru regiunea spectrală a excitonului $\Gamma_5(B)$.

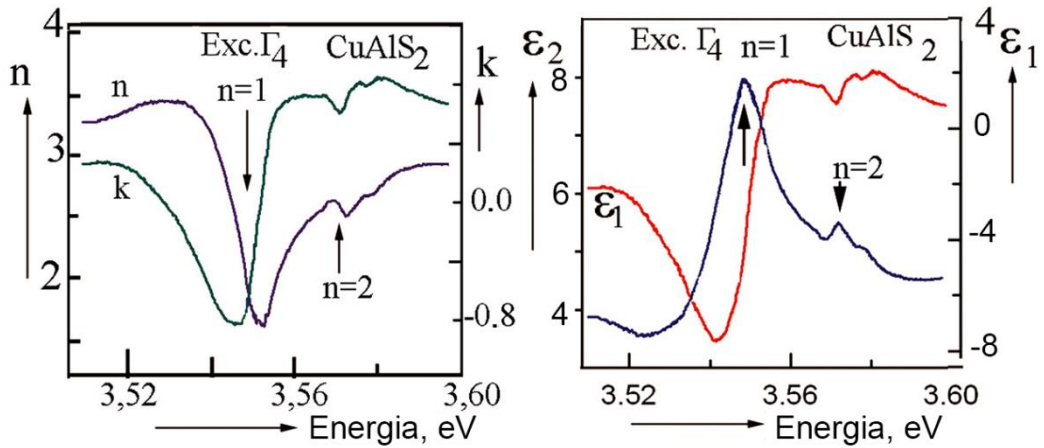


Fig. 2.13. Dependența spectrală a funcțiilor optice n , k , ϵ_1 , și ϵ_2 pentru regiunea rezonanțelor excitonice $\Gamma_4(A)$ în cristale de CuAlS_2 [105]

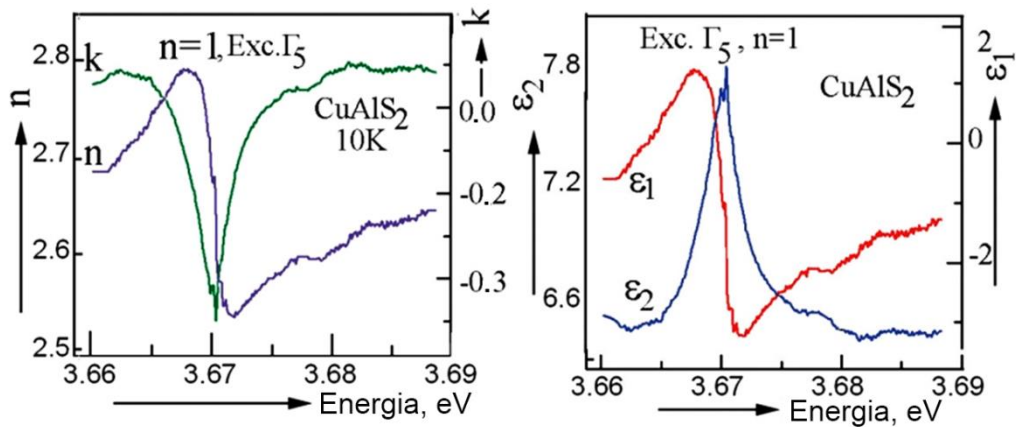


Fig. 2.14. Dependența spectrală a funcțiilor optice n , k , ϵ_1 , și ϵ_2 pentru regiunea rezonanțelor excitonice $\Gamma_5(B)$ în cristale de CuAlS_2 [105]

Forma dependenței spectrale a indicelui de refracție repetă în mare măsură forma spectrului de reflexie, iar forma coeficientului de extincție este similară formei unghiului de fază, cu o descreștere în regiunea rezonanțelor excitonice, care este mai îngustă pentru excitonii $\Gamma_5(B)$ în comparație cu excitonii $\Gamma_4(A)$. Forma dependenței spectrale a părții reale a funcției dielectrice, ca și forma spectrală a indicelui de refracție, repetă în mare măsură forma spectrului de reflexie, iar partea imaginară a funcției dielectrice demonstrează benzi cu valori maxime în regiunea rezonanțelor excitonice, aceste benzi fiind mai înguste pentru stările excitonice $\Gamma_5(B)$ în comparație cu cele ale excitonilor $\Gamma_4(A)$.

2.5. Calcularea conturului spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă ale cristalelor de CuAlSe₂ și CuGaSe₂

După cum s-a menționat mai sus, spectrele modulate după lungimea de undă asigură o rezoluție mai bună pentru înregistrarea stărilor excitonice excitate, ceea ce permite calcularea mai precisă a energiei de legătură a excitonilor (constantei Rydberg) și a structurii benzilor energetice în centrul zonei Brillouin. Constanta Rydberg și, respectiv, masa redusă a excitonilor este un parametru pentru determinarea masei efective a purtătorilor de sarcină în zonele de conducție și de valență. Masa de translare a excitonilor este al doilea parametru, iar acest parametru este determinat din calcularea conturului spectrelor de reflexie ne-modulate după lungimea de undă. Pe de altă parte, calculul formei liniei în spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă conține informație despre interacțiunea exciton-fononică, care are loc de rând cu interacțiunea exciton-fononică (efectul polaritonic). După cum s-a discutat mai sus interacțiunea exciton-fononică (efectul polaritonic) are un caracter slab până la moderat în materialele investigate CuGaS₂(Se₂) și CuAlS₂(Se₂), cu excepția excitonului $\Gamma_4(A)$ în CuAlS₂, care manifestă un efect polaritonic puternic.

Conform teoriei Hopfield și Toyozawa [95,99,100-102], coeficientul de absorbție în starea de bază a excitonului la frecvența ω este proporțional cu coeficientul asimetric Lorentz:

$$\frac{\Gamma_n + 2A_n[\hbar\omega - (E_{ex,n} + \Delta_n)]}{[\hbar\omega - (E_{ex,n} + \Delta_n)]^2 + \Gamma_n^2} \quad (2.38)$$

unde Γ_n este semilățimea benzii, care provine de la lărgirea nivelului n datorită împrăștierii pe fononi; Δ_n este contribuția la energia excitonilor $E_{ex,n}$ din partea vibrațiilor rețelei cristaline; A_n este coeficientul de asimetrie, care diferă de zero datorită dependenței slabe a densității stărilor excitonice de energie în apropierea benzii de absorbție.

Se consideră că parametrii Γ_n și A_n sunt independenți de energia fotonilor $\hbar\omega$ în intervalul $|\hbar\omega - E_{ex,n}| \leq \Gamma_n$, în cazul interacțiunii exciton-fononice slabe. În cazul interacțiunii exciton-fononice puternice, adică pentru valori ridicate ale parametrului Γ_n , conturul liniei descris de formula (2.38) se va schimba datorită dependenței valorilor Γ și A de ω în intervalul $|\hbar\omega - E_{ex,n}| \approx \Gamma_n$ și nu va manifesta o formă Lorentziană asimetrică. Forma liniei va fi Gaussiană în cazul interacțiunii exciton-fononice puternice.

După cum a sugerat Hopfield [95], mecanismul cel mai probabil, care determină forma liniei, este împrăștieria pe fononi optici. Toyozawa a efectuat o analiză mai profundă, luând în considerare tranzițiile dintre diferite stări excitonice și interacțiunea exciton-fononică (considerarea împrăștierii inter-bandă) [100-102]. S-a arătat că spectrul de absorbție excitonică poate fi considerat ca o superpoziție a benzilor de absorbție Lorentziene asimetrice individuale (legea aditivă).

Coeficientul de asimetrie este determinat în general de împrăștierea inter-bandă. Luând derivata de la părțile reale și imaginare ale funcției dielectrice ε , se obțin următoarele expresii pentru derivatele ε_1 și ε_2 :

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \omega} = \frac{(\hbar\omega - E_{ex})^2 - \Gamma^2 - 4A\Gamma(\hbar\omega - E_{ex})}{[(\hbar\omega - E_{ex})^2 + \Gamma^2]^2}, \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \omega} = \frac{2A[\Gamma^2 - (\hbar\omega - E_{ex})^2] - 2\Gamma(\hbar\omega - E_{ex})}{[(\hbar\omega - E_{ex})^2 + \Gamma^2]^2}. \quad (2.40)$$

Deosebit de importantă este analiza părții centrale a benzii excitonice prin intermediul parametrilor A și Γ , deoarece fononii LO joacă un rol primordial în formarea acestui segment. Pe acest segment are loc creșterea reflectanței de la minimum la maximum și vice-versa. Curbele teoretice sunt puternic influențate chiar și de schimbări nesemnificative ale acestor parametri, care se evidențiază prin compararea cu spectrele experimentale.

Interacțiunea excitonilor cu vibrațiile rețelei cristaline conduce la lărgirea și deplasarea benzilor excitonice. Forma liniei este Lorentziană în cazul interacțiunii slabe exciton-fononice și maselor mici ale excitonilor. Pe altă parte, ea este Gaussiană în cazul interacțiunii puternice exciton-fononice și maselor mari ale excitonilor. În cazul interacțiunii exciton-fononice slabe sau moderate, dispersia excitonilor se exprimă în felul următor:

$$\varepsilon(\omega) \cong \frac{2A-1}{\hbar\omega - E_{ex}} - i\Gamma. \quad (2.41)$$

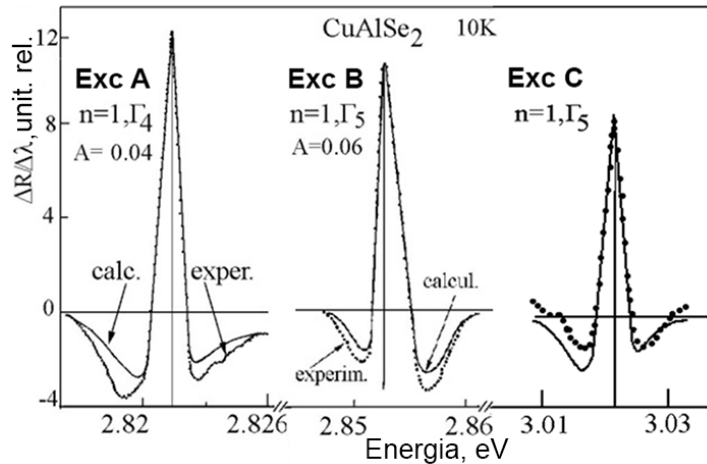


Fig. 2.15. Spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă experimentale și calculate pentru stările de bază ($n = 1$) ale excitonilor Γ_4 (A), Γ_5 (B) și Γ_5 (C) în cristale de CuAlSe_2 [99]

Figurile 2.15 și 2.16 prezintă o comparație a spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă teoretice și experimentale pentru cristale de CuAlSe_2 și CuGaSe_2 , respectiv.

Corespondența optimală între spectrele teoretice și cele experimentale se realizează în cazul oscilatorului Lorentzian clasic și în absența dispersiei spațiale. Analiza acestor spectre în cristalele investigate sugerează realizarea unui efect polaritonic slab pentru ambele compoziții, ceea ce este în concordanță cu concluziile trase din analiza contururilor spectrelor de reflexie ne-modulate.

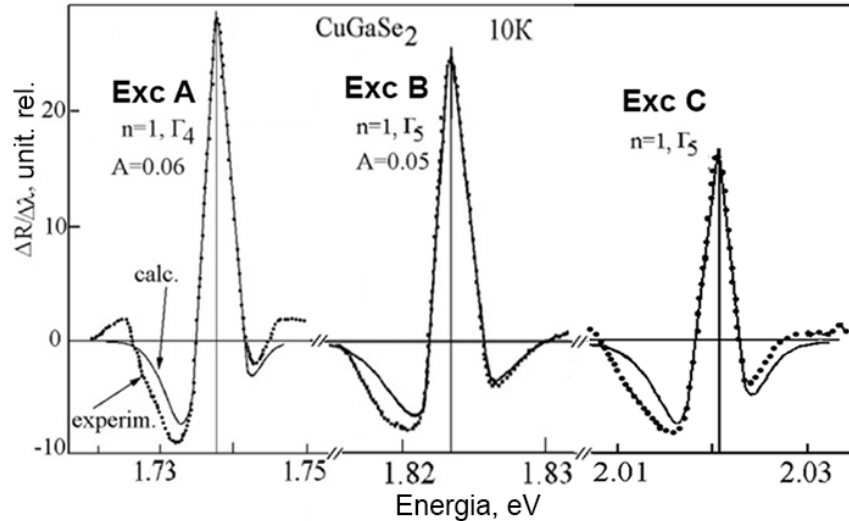


Fig. 2.16. Spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă experimentale și calculate pentru stările de bază ($n = 1$) ale excitonilor Γ_4 (A), Γ_5 (B) și Γ_5 (C) în cristale de CuGaSe_2 [99]

După cum se vede din Figura 2.15 și 2.16, spectrele calculate corespund foarte bine celor experimentale în partea centrală a rezonanțelor excitonice, dar se observă o diferență în regiunile periferice. Conform analizei teoretice efectuate de Toyozawa [100-102], câteva tipuri de oscilații contribuie la banda excitonică, și anume, fononii longitudinali LA sau LO contribuie la partea centrală, iar fononii transversali TA formează regiunile periferice. Aceste afirmații sunt valabile și pentru excitonii Γ_4 (A), Γ_5 (B) și Γ_5 (C) în cristale de CuGaSe_2 și CuAlSe_2 . Din aceste figuri se vede că liniile excitonice sunt asimetrice. Factorul de asimetrie A este egal cu 0.06 și 0.04 pentru excitonii Γ_4 (A) în CuGaSe_2 și CuAlSe_2 , respectiv. Acest parametru este egal cu 0.06 și 0.05 pentru excitonii Γ_5 (B) în CuGaSe_2 și CuAlSe_2 , respectiv. Totodată, el este în jur de 0.01 pentru excitonii Γ_5 (C) în ambele compoziții.

Această analiză arată că interacțiunea exciton-fononică este slabă pentru excitonii Γ_4 (A), Γ_5 (B) în aceste materiale, iar excitonii Γ_5 (C) manifestă o interacțiune exciton-fononică mai puternică, în raport cu excitonii Γ_4 (A) și Γ_5 (B). Analiza contururilor spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă completează informațiile obținute din analiza spectrelor de reflexie ne-

modulate, îndeosebi pentru excitonii C, deoarece calculul contururilor spectrelor ne-modulate pentru acești excitoni este dificilă, din cauza semnalului mai slab în comparație cu semnalul de la excitonii A și B.

2.6. Spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă ale soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și comparația cu $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$

Spectrele de reflexie pentru compozițiile ternare CuAlSe_2 și CuGaSe_2 au fost discutate mai sus. În afară de aceste compoziții, au fost investigate și spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă pentru soluțiile solide cuaternare $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ cu pasul schimbării parametrului x de 0.1. În Figura 2.17 sunt prezentate spectrele reprezentative pentru compozițiile $\text{CuGa}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Se}_2$, $\text{CuGa}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Se}_2$. Cu scop de comparație, în figură sunt prezentate și spectrele modulate după lungime de undă ale soluțiilor solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ cu valori similare ale compoziției x [48]. Din figură se vede că pentru toate compozițiile se înregistrează starea de bază $n = 1$ și starea excitată $n = 2$ ale excitonilor $A(\Gamma_4)$, $B(\Gamma_5)$ și $C(\Gamma_5)$.

Este cunoscut faptul, că în semiconductorii $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}X_2$ cu anionul $X = \text{S}$ banda interzisă este mai largă decât în materialele cu anionul $X = \text{Se}$. De exemplu, rezultatele prezentate mai sus arată că banda interzisă a cristalelor de CuGaS_2 este egală cu 2.5399 eV, iar cea a cristalelor de CuGaSe_2 este de 1.7738 eV, la temperatura de 10K. Respectiv, rezonanțele excitonice se deplasează către energii mai înalte ale fotonilor la trecerea de la materialele cu anionul de Se către cele cu anionul de S.

Cât privește cationii, datele din Figura 2.17 arată că substituția cationilor de Ga cu In conduce la descreșterea energiei rezonanțelor excitonice, iar substituția cationilor de Ga cu Al, din contra, conduce la creșterea energiei rezonanțelor excitonice. De exemplu, creșterea concentrației ionilor de Al de la 20 % până la 80 % în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ are ca rezultat creșterea poziției stării de bază a excitonului $A(\Gamma_4)$ de la 1.920 eV până la 2.483 eV. Totodată, energia stării excitate $n = 2$ a acestui exciton crește de la 1.943 eV până la 2.501 eV. Observăm că, deși energia rezonanțelor excitonice crește, distanța energetică dintre liniile $n = 1$ și $n = 2$ descrește de la 23 meV până la 18 meV, ceea ce înseamnă că energia de legătură a excitonului $A(\Gamma_4)$ descrește de la 30 meV până la 24 meV. O descreștere similară a constantei Rydberg are loc și pentru excitonul $B(\Gamma_5)$, iar pentru excitonul $C(\Gamma_5)$ descreșterea constantei Rydberg este mai slabă.

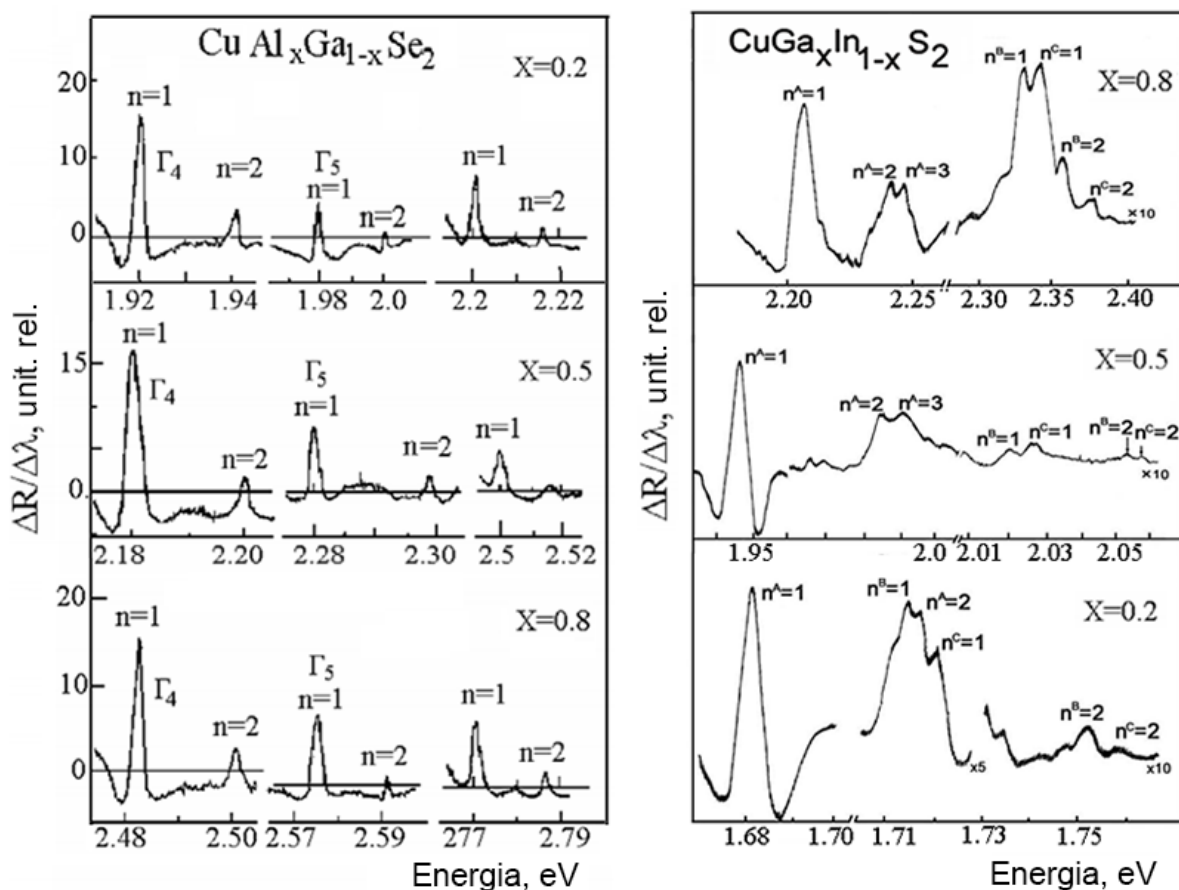


Fig. 2.17. Spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă ale cristalelor de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ cu $X = 0.8, 0.5$ și 0.2 măsurate la temperatura $T = 10 \text{ K}$ [99]

Datele complete ale pozițiilor stărilor $n = 1$ și $n = 2$, precum și constanta Rydberg (R) ale excitonilor $A(\Gamma_4)$, $B(\Gamma_5)$ și $C(\Gamma_5)$ în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, de rând cu lărgimea benzilor interzise deduse din aceste măsurători sunt prezentate sumar în Tabelul 2.5.

Pentru soluțiile solide de $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, creșterea concentrației ionilor de In de la 20 % până la 80 % are ca rezultat descreșterea poziției stării de bază a excitonului $A(\Gamma_4)$ de la 1.210 eV până la 1.681 eV. Totodată, energia stării excitate $n = 2$ a acestui exciton descrește de la 2.240 eV până la 1.718 eV. Observăm că, deși energia rezonanțelor excitonice descrește, distanța energetică dintre liniile $n = 1$ și $n = 2$ crește de la 30 meV până la 37 meV, ceea ce înseamnă că energia de legătură a excitonului $A(\Gamma_4)$ crește de la 40 meV până la 49 meV.

Această analiză arată un comportament diferit al soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$. În primul rând, deși banda interzisă a soluțiilor solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ este mai îngustă, energia de legătură a excitonilor este mai mare. În al doilea rând, la substituția cationilor de Ga cu cationii de Al energia de legătură a excitonilor descrește, iar la substituția cationilor de Ga cu cationii de In energia de legătură a excitonilor crește. Una dintre explicațiile acestor efecte poate fi influența

razelor cationilor B^{3+} în compuzii $A^I B^{III} X^{VI}_2$ asupra energiei de legătură a excitonilor. Substituția ionilor de Ga^{3+} (raza ionică de 76 pm) cu ioni de Al^{3+} cu raza ionică mai mică (68 pm) are ca rezultat descreșterea energiei de legătură a excitonilor, iar înlocuirea lor cu ioni de In^{3+} cu raza ionică mai mare (94 pm) are ca rezultat creșterea energiei de legătură a excitonilor.

Tabelul 2.5. Parametrii spectrelor excitonice ale cristalelor $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$

Compusul $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$	Starea excitonică	A –exciton <i>eV</i>	B-exciton <i>eV</i>	C-exciton <i>eV</i>
X=0 $CuGaSe_2$	n=1	1,737	1,822	2,022
	n=2	1,765	1,848	
	R	0,037	0,036	
	E_g	1,774	1,858	
X=0,2	n=1	1,920	1,980	2,200
	n=2	1,943	2,002	2,218
	R	0,030	0,029	0,024
	E_g	1,950	2,009	2,224
X=0,3	n=1	1,980	2,080	2,280
	n=2	2,002	-	-
	R	0,029	-	-
	E_g	2,009	-	-
X=0,4	n=1	2,080	2,190	2,400
	n=2	2,102	2,211	2,418
	R	0,029	0,028	0,024
	E_g	2,109	2,218	2,424
X=0,5	n=1	2,180	2,280	2,500
	n=2	2,202	2,299	2,518
	R	0,029	0,027	0,024
	E_g	2,209	2,307	2,524
X=0,7	n=1	2,480	2,522	2,680
	n=2	2,500	2,540	2,697
	R	0,026	0,024	0,023
	E_g	2,506	2,546	2,703

Compusul CuAl _x Ga _{1-x} Se ₂	Starea excitonică	A –exciton eV	B-exciton eV	C-exciton eV
X=0,8	n=1	2,483	2,575	2,770
	n=2	2,501	2,592	2,787
	R	0,024	0,023	0,022
	E _g	2,507	2,598	2,792
X=1,0 CuAlSe ₂	n=1	2,822	2,852	3,023
	n=2	2,840	2,869	3,039
	R	0,024	0,023	0,021
	E _g	2,846	2,875	3,044

În Figura 2.18 este prezentată dependența rezonanțelor excitonice, energiei de legătură a excitonilor și a benzii interzise a soluțiilor solide CuAl_xGa_{1-x}Se₂ de compoziția x . Pentru comparație este arătată și dependența rezonanțelor excitonice de compoziția x în soluțiile solide CuGa_xIn_{1-x}S₂. În afară de regularitățile discutate mai sus, din această figură se vede că energia de legătură a excitonilor se schimbă linear cu compoziția x pentru ambele soluții solide, iar dependența rezonanțelor excitonice de compoziția x diferă de una lineară, adică are loc un efect de curbură (bowing). Acest efect de curbură se descrie pentru banda interzisă prin următoarea dependență polinomială:

$$E_g(x) = E_g^1 x + E_g^2 (1-x) - Cx(x-1) \quad (2.42)$$

unde E_g^1 și E_g^2 sunt lărgimile benzii interzise pentru compozițiile ternare (CuGaSe₂ sau CuGaS₂ și CuAlSe₂ sau CuInS₂, respectiv), C este coeficientul neliniarității. Valoarea coeficientului C este în jur de 0.1 eV pentru soluțiile solide CuGa_xAl_{1-x}Se₂. În lucrările precedente s-a arătat că valoarea coeficientului C este în jur de 0.3 eV pentru CuGa_xIn_{1-x}S₂ [112] și CuAl_xGa_{1-x}S₂ [113]. În soluțiile solide CuGa_xIn_{1-x}Se₂ dependența benzii interzise de compoziția x a fost investigată prin elipsometria spectroscopică [114], însă precizia elipsometriei spectroscopice este mai joasă decât precizia spectroscopiei reflexiei optice.

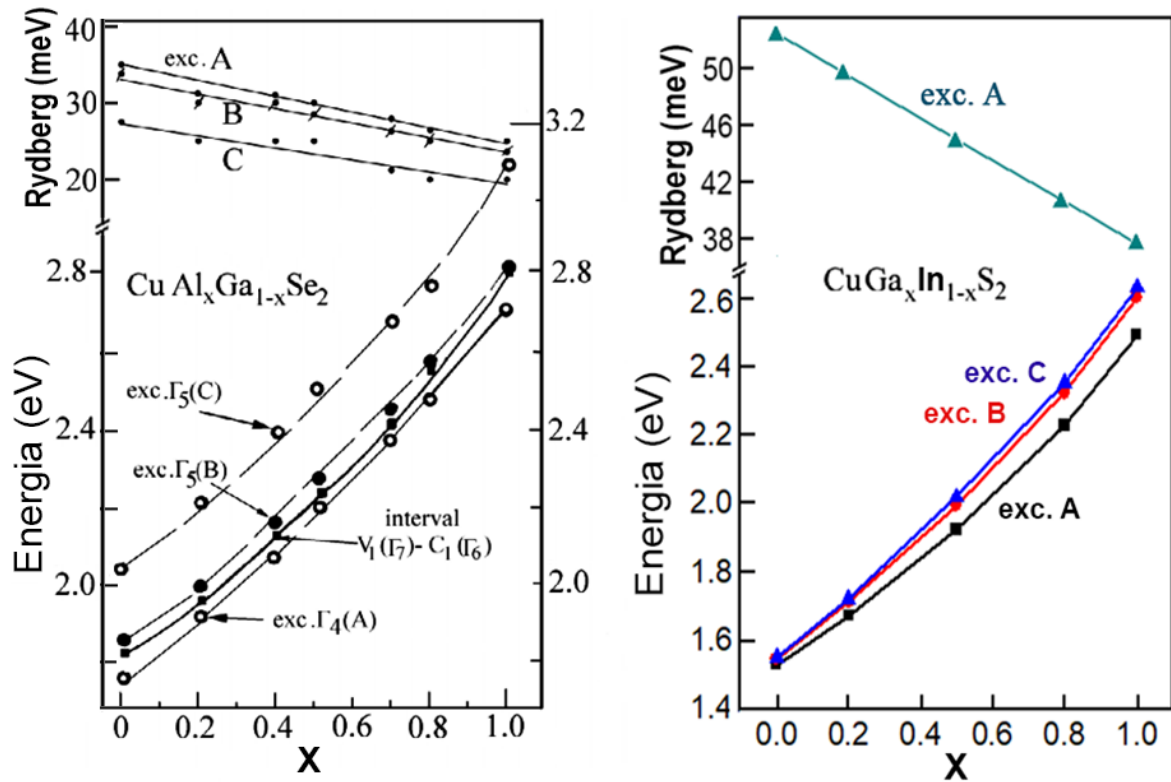


Fig. 2.18. Dependența rezonanțelor excitonice, energiei de legătură a excitonilor și a benzii interzise a soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ de compoziția x la temperatura $T = 10 \text{ K}$ [99]

Pentru analiza evoluției maselor efective ale purtătorilor de sarcină cu schimbarea compoziției soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, contururile spectrelor de reflexie nemodulate au fost calculate conform metodologiei descrise în capitolul 2.2 în conformitate cu formulele (2.6 – 2.21), iar rezultatele calculelor sunt prezentate în Tabelul 2.6 [99]. În scop de comparație, în Tabelul 2.7 sunt prezentate datele respective pentru soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ [48]. În soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, masele reduse ale excitonilor A și B descresc de la $0.13m_0$ până la $(0.08 - 0.09)m_0$ cu creșterea valorii x de la 0 până la 1, iar masele de translare ale excitonilor A descresc de la $1.26m_0$ până la $1.00m_0$. Din cauza semnalului slab în spectrele de reflexie ale soluțiilor solide $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ în regiunea spectrală a excitonilor B, nu a putut fi calculată cu precizia necesară masa de translare a excitonilor B, iar masele de translare pentru compozițiile ternare CuAlSe_2 și CuGaSe_2 sunt de $0.7m_0$ și $1.4m_0$, respectiv. O descreștere respectivă se înregistrează și pentru masele efective ale electronilor în banda de conducție și ale golurilor în benzile de valență, după cum este ilustrat în Figura 2.19.

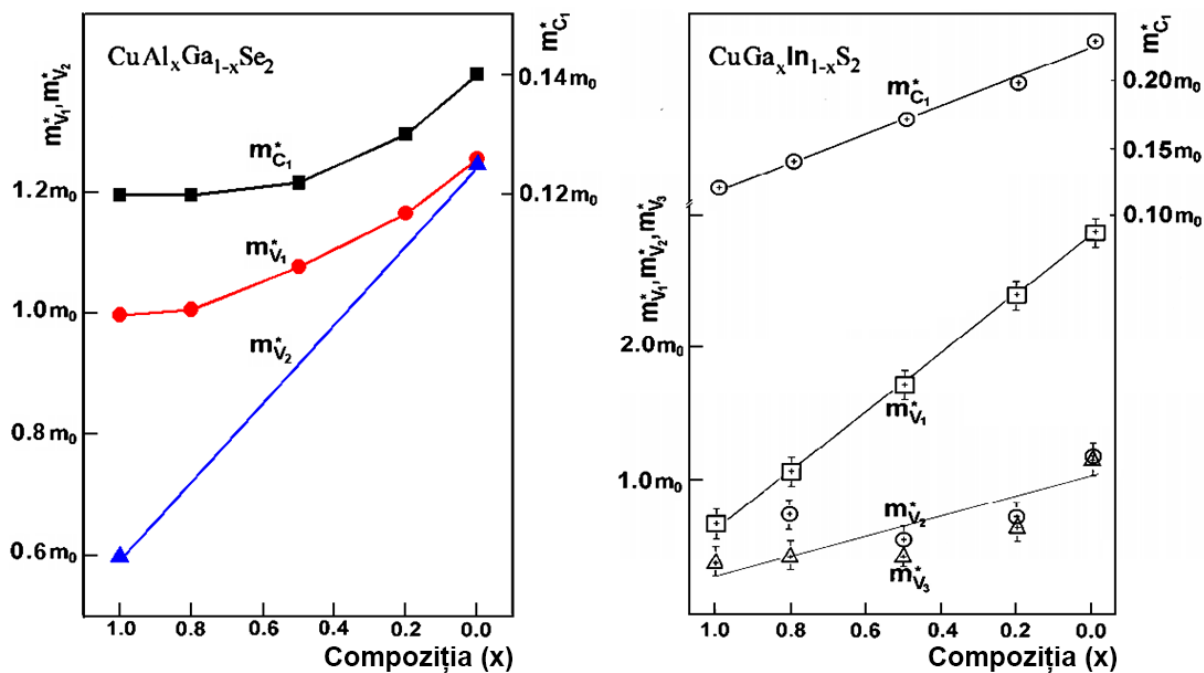


Fig. 2.19. Dependența maselor efective ale purtătorilor de sarcină a soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ de compoziția x [99]

Tabelul 2.6. Masele efective ale excitonilor și ale purtătorilor de sarcină în benzile de conducție și de valență ale soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ [99]

X	0.0	0.2	0.5	0.8	1.0
μ^A	0.13 m_0	0.11 m_0	0.11 m_0	0.09 m_0	0.09 m_0
μ^B	0.13 m_0	0.11 m_0	0.10 m_0	0.08 m_0	0.08 m_0
M_{exc}^A	1.4 m_0	1.3 m_0	1.2 m_0	1.1 m_0	1.1 m_0
M_{exc}^B	1.4 m_0	-	-	-	0.70 m_0
m_C	0.14 m_0	0.13 m_0	0.122 m_0	0.12 m_0	0.12 m_0
m_{V1}	1.26 m_0	1.17 m_0	1.08 m_0	1.01 m_0	1.00 m_0
m_{V2}	1.26 m_0	-	-	-	0.6 m_0

Tabelul 2.7. Masele efective ale excitonilor și ale purtătorilor de sarcină în benzile de conducție și de valență ale soluțiilor solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ [48]

X	1.0	0.8	0.5	0.2	0.0
μ^A	$0.105m_0$	$0.124m_0$	$0.153m_0$	$0.181m_0$	$0.230m_0$
μ^B	$0.111m_0$	$0.118m_0$	$0.132m_0$	$0.154m_0$	$0.182m_0$
M_{exc}^A	$0.9m_0$	$1.3m_0$	$2.0m_0$	$2.8m_0$	$3.0m_0$
m_C	$0.12m_0$	$0.14m_0$	$0.17m_0$	$0.20m_0$	$0.23m_0$
m_{V1}	$1.44m_0$	$0.75m_0$	$0.59m_0$	$0.72m_0$	$1.20m_0$
m_{V2}	$0.39m_0$	$0.44m_0$	$0.43m_0$	$0.68m_0$	$1.2m_0$

Această analiză arată că înlocuirea cationilor de Ga cu Al sau In în soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ are un efect opus asupra maselor excitonilor și a purtătorilor de sarcină, ca și asupra energiei de legătură a excitonilor discutată mai sus. Înlocuirea galiului cu aluminiu are ca rezultat descreșterea maselor efective, iar înlocuirea cu indiu conduce la creșterea maselor efective. Diferit este și comportamentul maselor efective ale golurilor în benzile de valență V1 și V2. În soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ masa efectivă a golurilor în banda de valență V2 se schimbă mai puternic, cu variația compoziție x , decât în banda de valență V1, iar în $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, din contra, schimbarea masei efective a golurilor în banda de valență V1 este mai semnificativă decât în banda de valență V2. Explicația acestui comportament ar putea fi din nou legată de diferența razei cationilor.

2.7. Dependența unghiulară a spectrelor de reflexie în CuGaS_2

După cum s-a menționat în capitolul 1, materialele investigate dau dovadă de proprietăți optice anizotrope, care pot fi utilizate, în particular la fabricarea filtrelor optice trece-bandă și stop bandă. Una dintre metodele de investigare a anizotropiei optice constă în studiul schimbării spectrelor de reflexie la schimbarea unghiului de incidență în diferite configurații geometrice de înregistrare. La devierea unghiului de la incidența normală (adică de la căderea luminii perpendicular pe suprafața cristalului) poate fi realizată o contribuție mixtă a excitonilor la spectrul de reflexie. În așa caz, formula (2.18) se modifică prin introducerea componentelor M_{\parallel} și M_{\perp} pentru masa de translare a excitonului:

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_b \left(1 + \frac{\omega_{LT}}{\omega_0 - \omega + \frac{\hbar k_x^2}{2M_{\parallel}} + \frac{\hbar k_z^2}{2M_{\perp}}} \right), \quad (2.43)$$

unde k_x și k_z sunt proiecțiile vectorului de undă \mathbf{k} pe axele x și z , respectiv. M_{\parallel} este masa de translare a excitonului pentru $k_{\parallel c}$, adică $k_{\parallel z}$, iar M_{\perp} este masa de translare a excitonului pentru $k_{\perp c}$, unde c este axa optică a cristalului.

În Figura 2.20 este prezentată evoluția spectrelor de reflexie ale cristalelor de CuGaS_2 la schimbarea unghiului de incidență pentru trei geometrii ale unghiului de incidență. Axele x , y și z sunt îndreptate în direcțiile a , b și c , respectiv, iar c este axa optică a cristalului. În Figura 2.20a este realizat cazul, când vectorul \mathbf{k} își păstrează orientarea $k_{\perp c}$ pentru orice unghi de incidență θ , și vectorul \mathbf{E} rămâne perpendicular pe axa optică c la schimbarea unghiului de incidență. Unghiul de incidență θ este format între vectorul \mathbf{k} și direcția b (adică axa Y). În Figura 2.20b este realizat cazul, când vectorul \mathbf{k} își păstrează orientarea $k_{\perp a}$, iar vectorul \mathbf{E} se schimbă de la polarizarea $E_{\perp c}$ spre polarizarea $E_{\parallel c}$ cu schimbarea unghiului de incidență, adică a unghiului format de vectorul \mathbf{k} cu direcția b (adică axa Y). În Figura 2.20c este realizat cazul, când vectorul \mathbf{k} își păstrează orientarea $k_{\perp b}$, iar vectorul \mathbf{E} se schimbă de la polarizarea $E_{\parallel c}$ spre polarizarea $E_{\perp c}$ cu schimbarea unghiului de incidență, adică a unghiului format de vectorul \mathbf{k} cu direcția a (adică axa X).

În geometria din Figura 2.20a poziția energetică a excitonului transversal ω_T (în jur de 2.499 eV) și a celui longitudinal ω_L (în jur de 2.502 eV) practic nu se schimbă cu schimbarea unghiului de incidență, deoarece polarizarea rămâne permanent $E_{\perp c}$, indiferent de unghiul de incidență. În această polarizare excitonul $\Gamma_5(A)$ este permis, iar excitonul $\Gamma_4(A)$ este interzis. Prin urmare, contribuția la spectrul de reflexie provine de la excitonul $\Gamma_5(A)$.

În geometria din Figura 2.20b se realizează o contribuție mixtă de la excitonii $\Gamma_5(A)$ și $\Gamma_4(A)$ la spectrul de reflexie, deoarece polarizarea se schimbă de la $E_{\perp c}$ spre polarizarea $E_{\parallel c}$ cu creșterea unghiului de incidență de la 0° spre 90° . În acest caz, la unghiul de incidență $\theta = 0^\circ$ contribuția principală la spectrul de reflexie provine de la excitonul $\Gamma_5(A)$, care este permis în polarizarea $E_{\perp c}$, iar această contribuție descrește cu creșterea unghiului de incidență, în favoarea excitonului $\Gamma_4(A)$, care este permis în polarizarea $E_{\parallel c}$. Din Figura 2.20b se vede că în acest caz poziția excitonului transversal ω_T și a celui longitudinal ω_L se deplasează spre energii joase cu creșterea unghiului de incidență θ . Poziția ω_T se schimbă de la 2.502 eV până la 2.500 eV cu creșterea unghiului de incidență de la 4° până la 65° , iar poziția ω_L se deplasează de la 2.504 eV spre 2.503 eV.

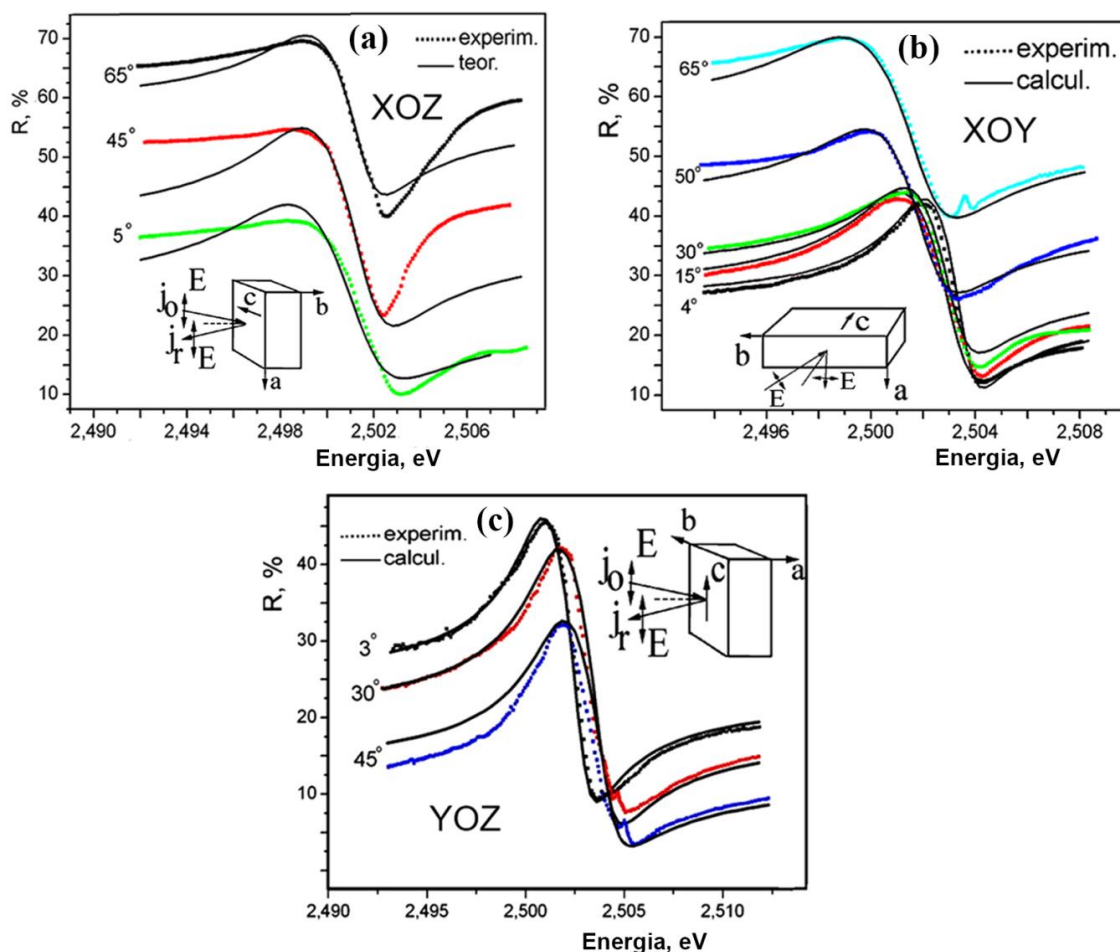


Fig. 2.20. Evoluția spectrelor de reflexie ale cristalelor de CuGaS_2 la schimbarea unghiului de incidență pentru suprafața cristalului XOZ (a), XOY (b) și YOZ (c) [115]

În geometria din Figura 2.20c de asemenea se realizează o contribuție mixtă de la excitonii $\Gamma_5(A)$ și $\Gamma_4(A)$ la spectrul de reflexie, deoarece polarizarea se schimbă de la $E\parallel c$ spre polarizarea $E\perp c$ cu creșterea unghiului de incidență de la 0° spre 90° . În acest caz, la unghiul de incidență $\theta = 0^\circ$ contribuția principală la spectrul de reflexie provine de la excitonul $\Gamma_4(A)$, care este permis în polarizarea $E\parallel c$, iar această contribuție descrește cu creșterea unghiului de incidență, în favoarea excitonului $\Gamma_5(A)$, care este permis în polarizarea $E\perp c$. Din Figura 2.20c se vede că în acest caz poziția excitonului transversal ω_T și a celui longitudinal ω_L se deplasează spre energii înalte cu creșterea unghiului de incidență θ , adică în direcție opusă celei observate în Figura 2.20b. Poziția ω_T se schimbă de la 2.501 eV până la 2.502 eV cu creșterea unghiului de incidență de la 4° până la 45° , iar poziția ω_L se deplasează de la 2.504 eV spre 2.505 eV.

Calculul conturilor spectrelor de reflexie pentru diferite unghiuri de incidență efectuat conform metodologiei descrise mai sus în conformitate cu formulele (2.6 – 2.21) a arătat că masa

de translație a excitonilor M se schimbă odată cu schimbarea direcției vectorului k în raport cu axa optică a cristalului c , adică de la direcția $k \parallel c$ spre direcția $k \perp c$ și vice-versa, ceea ce demonstrează anizotropia maselor de translație M_{\parallel} și M_{\perp} în formula (2.43).

O altă particularitate observată în Figura 2.20b constă în apariția unui maximum în regiunea excitonului longitudinal ω_L al spectrului de reflexie înregistrat la valori ridicate ale unghiului de incidență (în cazul dat la $\theta = 65^\circ$). Un astfel de maximum (spike) se atribuie, de regulă, stratului lipsit de excitoni la suprafața cristalului, mai numit și „stratul mort” [116]. Această atribuție este justificată, deoarece contribuția stratului de suprafață a cristalului la spectrul de reflexie crește odată cu creșterea unghiului de incidență, ceea ce este legat de creșterea traiectoriei luminii în acest strat odată cu creșterea unghiului de incidență. Acest spike se înregistrează și în spectrele coeficientului de refracție și a unghiului de fază, calculate din prelucrarea spectrelor de reflexie cu relațiile Kramers – Kronig, pentru unghiul de incidență de 65° (Figura 2.21).

În afară de prezența maximumului legat de prezența stratului fără excitoni la suprafața cristalului, din Figura 2.21 se observă că minimumul în dependența spectrală a unghiului de fază se deplasează spre energii joase cu creșterea unghiului de incidență, similar deplasării rezonanțelor excitonice. Și conturul indicelui de refracție se deplasează spre energii joase, iar cu creșterea unghiului de incidență mai sus de 30° , conturul indicelui de refracție se deformează și diferă de forma clasică tradițională, ceea ce de asemenea poate fi cauzat de influența stratului lipsit de excitoni.

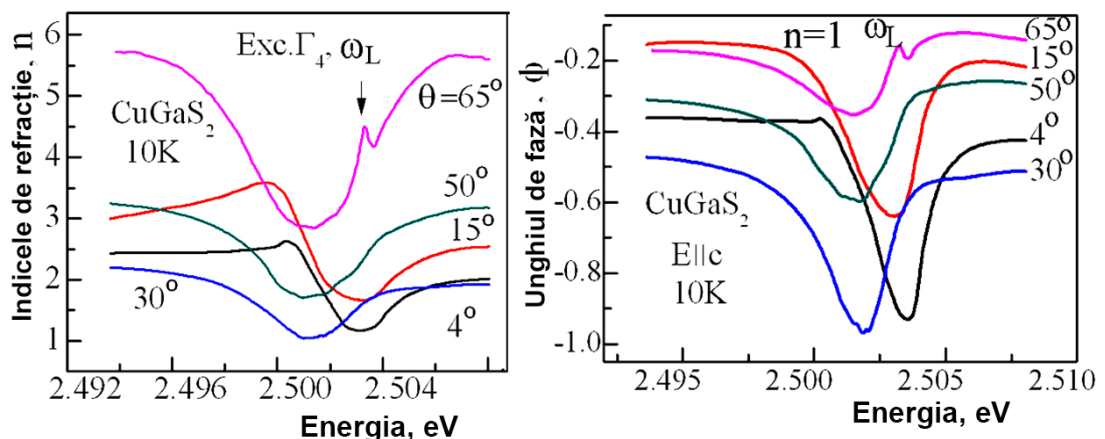


Fig. 2.21. Dependența spectrală a indicelui de refracție și a unghiului de fază calculată din spectrul de reflexie R a cristalelor de CuGaS₂ pentru diferite unghiuri de incidență în geometria ilustrată în Figura 2.20b [115]

Din analiza deplasării rezonanțelor excitonice în funcție de unghiul de incidență poate fi extrasă informație despre dispersia indicelui de refracție. În Figura 2.22 este prezentată o comparație a evoluției conturilor spectrelor de reflexie în cristale de CuGaS_2 măsurate anterior într-un diapazon mai larg al unghiurilor de incidență decât cel analizat în Figura 2.20c [116]. Dispersia indicelui de refracție dedusă din analiza acestor spectre de reflexie este prezentată în Figura 2.22b.

În afară de această analiză, dispersia indicelui de refracție pentru ramura de sus și cea de jos a polaritonilor excitonici poate fi dedusă din interferența undelor adiționale cauzată de ramurile polaritonice în cazul efectului polaritonic slab [65]. Rezultatul unei astfel de analize efectuată pentru excitonii $\Gamma_5(A)$ în cristale de CuGaS_2 foarte subțiri (cu grosimea mai mică decât $1 \mu\text{m}$) este prezentat în Figura 2.22c.

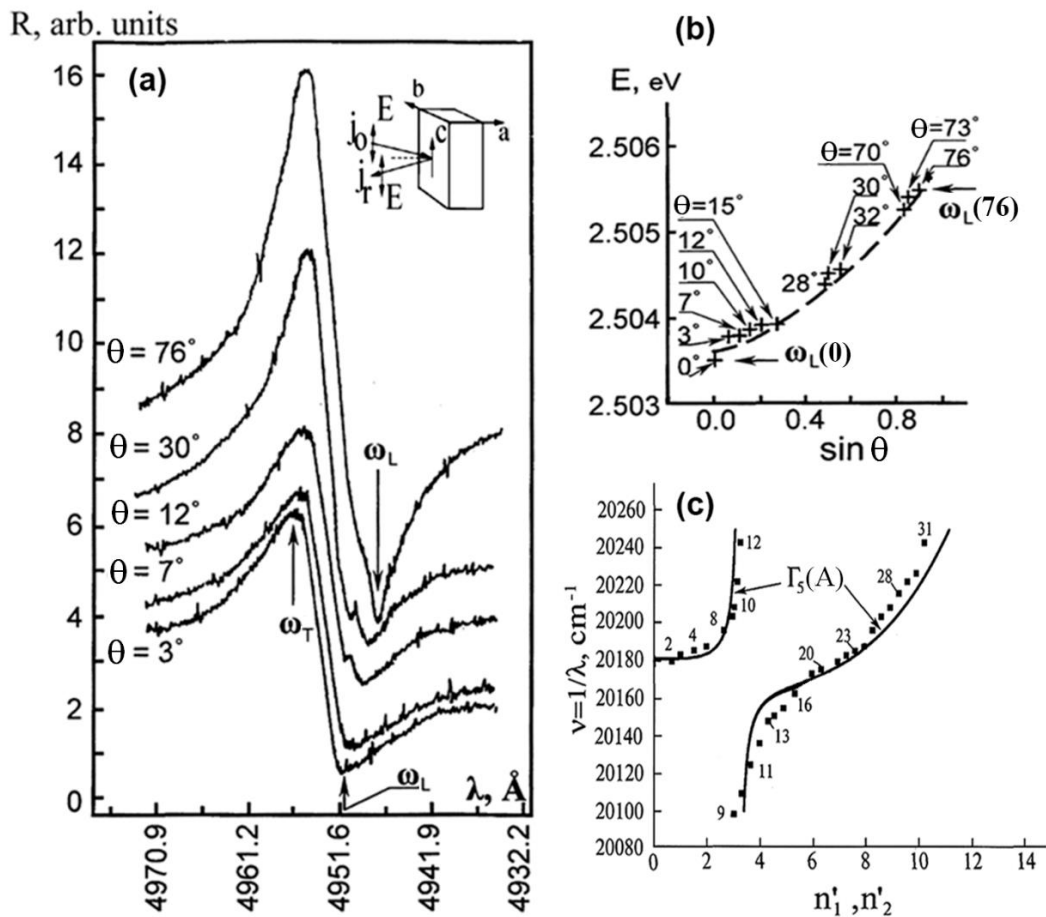


Fig. 2.22. (a) Dependența spectrelor de reflexie ale cristalelor CuGaS_2 de unghiul de incidență. (b) Dependența ω_L de $\sin \theta$. (c) Curbele de dispersie pentru ramura excitonică de sus și cea de jos ale polaritonilor excitonici $\Gamma_5(A)$ calculate din spectrele de reflexie pentru linia $n = 1$ cu parametrul $M = 0.5m_0$ (curba solidă) și din interferența undelor adiționale în cristale de CuGaS_2 (simboluri pătrate)

După cum s-a discutat în capitolul 1, în rezultatul interacțiunii dintre diferite ramuri polaritonice are loc interferența undelor adiționale ale polaritonilor interziși (excitonii Γ_5 cu puterea mică de oscilație în cazul cristalelor de CuGaS_2) excitați de către excitonii Γ_4 permiși cu puterea mare de oscilație (puterea de oscilație a excitonilor Γ_4 în cristale de CuGaS_2 este cu un factor de 2500 mai mare decât cea excitonilor Γ_5 [65,116]). În rezultatul acestor circumstanțe, în polarizarea EIIc, excitonii Γ_4 cu puterea gigantică de oscilație excită undele adiționale ale excitonilor Γ_5 cu puterea slabă de oscilație, datorită frecvențelor apropiate de rezonanță ale excitonilor. Interferența undelor adiționale ale excitonului Γ_4 nu poate avea loc în acest caz, deoarece ele sunt absorbite totalmente în cristal (cristalul este opac pentru aceste unde datorită puterii mari de oscilație a excitonului Γ_4), iar interferența undelor excitonului Γ_5 rezultă în formarea unei structuri fine în spectrul de reflexie (Figura 1.13a), analiza căreia a permis elucidarea legilor de dispersie pentru ramurile polaritonice ale excitonului Γ_5 în cristale de CuGaS_2 (Figura 2.22c).

2.8. Concluzii la capitolul 2

1. Prin transport chimic din vapori cu utilizarea iodului în calitate de transportor pot fi crescute cristale de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ sub formă de ace sau prisme cu lungimea de 15 – 20 mm, sau sub formă de plăcuțe cu dimensiuni în jur de $10 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ în funcție de selectarea parametrilor tehnologici (diferența de temperatură dintre sursă și zona de reacție, diametrul intern al fiolei și concentrația iodului).
2. Pentru creșterea cristalelor cu Al este necesară utilizarea fiolelor grafitizate sau a creuzetelor din BN cu scopul de a evita reacția aluminiului cu pereții fiolei din cuarț sau cu creuzeta.
3. Plăcile cristaline de diferite grosimi cu suprafețe oglindă paralele axei optice, de dimensiuni cca $1 \times 1 \text{ cm}^2$, sunt utilizabile pentru studiul filtrelor optice în baza cristalelor birefringente $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, prin plasarea lor între un polarizator și un analizator (prisme Glan–Thomson) cu diferită orientare a axelor.
4. Parametrii polaritonilor excitonici, precum frecvența de rezonanță ω_0 , despicarea longitudinal-transversală ω_{LT} , factorul de atenuare γ și masa de translare a excitonului M pot fi extrase din analiza conturului spectrului experimental de reflexie ținând cont de dispersia spațială, condițiile adiționale Pekar și existența stratului “mort” (lipsit de excitoni). Masa redusă a excitonului poate fi determinată din poziția energetică a stării de bază și stările excitate ale excitonului. Cunoscând masa de translare și masa redusă a excitonului pot fi calculate masele efective ale electronului

- în banda de conducție și masele efective ale golorilor în benzile de valență. Despicarea benzii de valență are loc în rezultatul acțiunii câmpului cristalin Δ_{cr} și interacțiunii spin-orbită Δ_{so} .
5. Indicii de refracție n și de extincție k , precum și părțile reale ε_1 și imaginare ε_2 ale funcției dielectrice pot fi calculate din spectrul experimental de reflexie cu utilizarea relațiilor *Kramers – Kronig*.
 6. În spectrele de reflexie ale cristalelor de $CuAl_xGa_{1-x}Se(S)_2$ măsurate în polarizarea E||c se înregistrează tranziția excitonică $\Gamma_4(A)$, iar în polarizarea E⊥c se înregistrează tranziția excitonică $\Gamma_5(A)$, $\Gamma_5(B)$ și $\Gamma_5(C)$. Însă puterea de oscilație a excitonilor $\Gamma_4(A)$ este cu câteva ordine de mărime mai mare decât cea a excitonilor $\Gamma_5(A)$. Prin urmare, ținând cont de faptul că banda de conducție în centrul zonei Brillouin are simetria Γ_6 , studiile experimentale ale spectrelor de reflexie au demonstrat că, în toate aceste materiale, în rezultatul despicerii benzii de valență datorită acțiunii câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbită se produc trei sub-benzi de valență cu simetria în următoarea consecutivitate $\Gamma_7(V_1)$, $\Gamma_6(V_2)$, $\Gamma_7(V_3)$.
 7. Despicarea longitudinal-transversală în cristale de $CuGaSe$ este cca 2 ori mai mică decât în cristale de $CuGaS_2$. Prin urmare, ținând cont de faptul că factorul de atenuare este aproximativ același pentru ambele compoziții, se trage concluzia că efectul polaritonic este mai puternic în cristale de $CuGaS_2$ în comparație cu cele de $CuGaSe_2$.
 8. Constantele Rydberg, și respectiv masele reduse ale excitonilor și masele efective ale electronilor sunt aproximativ egale în cristale de $CuGaS_2$ și $CuGaSe_2$, iar masa efectivă a golorilor determinată din calculul conturului spectrelor de reflexie este mai mare cu aproximativ 50% în $CuGaS_2$ în comparație cu $CuGaSe_2$, ceea ce sugerează că raza de curbură a benzilor de valență este mai mare în $CuGaS_2$.
 9. Despicarea benzii de valență în cristalele de $CuGaSe_2$ este mai mare decât în cele de $CuGaS_2$, deși banda interzisă este mai îngustă. Totodată, despicarea între banda V_1 și V_2 pentru $CuGaS_2$ este mai mare decât despicarea între benzile V_2 și V_3 , iar în cristale de $CuGaSe_2$ – vice-versa, despicarea între banda V_1 și V_2 este mai mică decât despicarea între benzile V_2 și V_3 .
 10. Despicarea longitudinal-transversală pentru $CuAlSe_2$ dedusă din calculul conturului spectrelor de reflexie s-a dovedit a fi de aproximativ 1.5 ori mai mare decât în $CuGaSe$. Întrucât factorul de atenuare este aproximativ același în cristale de $CuAlS_2(Se_2)$ și $CuGaS_2(Se_2)$, s-a tras concluzia că în $CuAlSe_2$ și $CuGaSe_2$ se manifestă un efect polaritonic moderat, totuși el este mai puternic în $CuAlSe_2$. Comparând despicarea longitudinal-transversală pentru $CuAlS_2$ și $CuGaS_2$, s-a constatat că în $CuGaS_2$ ea este mai mare pentru excitonul B decât pentru excitonul A. În $CuAlS_2$ situația este vice-versa, despicarea este mai mare pentru excitonul A decât pentru excitonul B.

Deci, excitonul $\Gamma_4(A)$ manifestă un efect polaritonic puternic în cristale de CuAlS_2 . Această analiză sugerează că puterea efectului polaritonic în cristale de CuAlSe_2 și CuGaSe_2 este determinată în mare măsură de cationul B^{III} , în cazul dat de Al sau Ga.

11. Masa de translare a excitonilor în CuAlS_2 și CuAlSe_2 este aproximativ de două ori mai mică decât în CuGaS_2 și CuGaSe_2 . Totodată, masele de translare ale excitonilor A și B sunt diferite în CuAlS_2 și CuAlSe_2 , iar ele sunt egale în CuGaS_2 și CuGaSe_2 . În cristale de CuAlS_2 și CuAlSe_2 masa de translare ale excitonului A este mai mare cu aproximativ 50% decât cea a excitonului B. Această constatare este valabilă și pentru masele efective ale golurilor în benzile de valență m_{v1}^* și m_{v2}^* .
12. Energia de legătură (constanta Rydberg) a excitonilor mai joasă în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ decât în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$ indică la faptul că masa redusă a excitonilor este mai mică în cristale de $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ decât în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$.
13. Faptul, că masa efectivă a golurilor în banda de valență V_1 este mai mare decât masa efectivă a golurilor în banda de valență V_2 , sugerează că raza de curbură a benzii de valență V_1 este mai mare decât cea a benzii V_2 . Totodată, deoarece masa efectivă a golurilor în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$ este mai mare decât în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$, se trage concluzia că raza de curbură a benzilor de valență în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$ este mai mare decât în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$.
14. Despicarea între benzile V_1 și V_2 în CuAlS_2 este mai mică decât despicarea între benzile V_2 și V_3 , spre deosebire de CuGaS_2 , în care relația este inversă. În cristale de CuAlSe_2 și CuGaSe_2 despicările benzilor de valență sunt similare (despicarea E_{CB} este mai mare decât E_{BA}). Însă, aceste despicări nu diferă foarte mult în CuGaSe_2 , iar în CuAlSe_2 despicarea E_{CB} este de aproximativ 6 ori mai mare decât E_{BA} .
15. Analiză spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă în cristale de CuAlSe_2 și CuGaSe_2 arată că interacțiunea exciton-fononică este slabă pentru excitonii $\Gamma_4(A)$, $\Gamma_5(B)$ în aceste materiale, iar excitonii $\Gamma_5(C)$ manifestă o interacțiune exciton-fononică mai puternică, în raport cu excitonii $\Gamma_4(A)$ și $\Gamma_5(B)$. Analiza contururilor spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă completează informațiile obținute din analiza spectrelor de reflexie ne-modulate, îndeosebi pentru excitonii C, deoarece calculul contururilor spectrelor ne-modulate pentru acești excitoni este dificilă, din cauza semnalului mai slab în comparație cu semnalul de la excitonii A și B.
16. Analiza comportamentului benzilor interzise și energiei de legătură a excitonilor în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ arată că banda interzisă a soluțiilor solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ este mai îngustă, iar energia de legătură a excitonilor este mai mare. La substituția cationilor de

Ga cu cationii de Al energia de legătură a excitonilor descrește, iar la substituția cationilor de Ga cu cationii de In energia de legătură a excitonilor crește. Aceste regularități se explică prin influența razelor cationilor B^{3+} în compușii $A^I B^{III} X^{VI}_2$ asupra energiei de legătură a excitonilor.

17. Diferența razei cationilor în soluțiile solide $CuAl_x Ga_{1-x} Se_2$ și $CuGa_x In_{1-x} S_2$ are efecte și asupra maselor excitonilor și a purtătorilor de sarcină. Înlocuirea galiului cu aluminiu are ca rezultat descreșterea maselor efective, iar înlocuirea cu indiu conduce la creșterea maselor efective.
18. Din analiza deplasării rezonanțelor excitonice în funcție de unghiul de incidență poate fi extrasă informație despre dispersia indicelui de refracție.

3. SPECTRELE DE REFLEXIE ÎN REGIUNEA $E > E_g$ ȘI TRANZIȚIILE ELECTRONICE ÎN DIFERITE PUNCTE DE SIMETRIE ÎNALTĂ ALE ZONEI BRILLOUIN

3.1. Spectrele de reflexie, tranzițiile electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin și anizotropia proprietăților optice ale cristalelor de CuAlSe_2

Studiul spectrelor de reflexie într-un diapazon mai larg al energiei fotonilor este importantă din mai multe puncte de vedere. În primul rând, analiza acestor spectre cu relațiile Kramers-Kronig dă informație despre structura benzilor energetice în alte puncte critice ale zonei Brillouin, în plus la centrul zonei Brillouin (punctul Γ), care a fost discutată în capitolul 2 prin prisma analizei spectrelor excitonice. În al doilea rând, calcularea spectrelor de reflexie cu relațiile Kramers-Kronig într-un diapazon mai larg de frecvențe (de energii a fotonilor) asigură o precizie mai înaltă a rezultatelor analizei. În al treilea rând, analiza proprietăților optice și a funcțiilor optice într-un diapazon larg al lungimilor de undă (al energiei fotonilor) dă informație despre anizotropia acestor proprietăți, despre existența punctelor izotrope într-un diapazon larg al lungimilor de undă, care asigură o bază pentru elaborarea filtrelor optice și care va fi discutată în capitolul 4.

Spectrele de reflexie ale cristalelor de CuAlSe_2 au fost măsurate la temperatura de 77 K în intervalul de energii de la 2.5 până la 6.5 eV în lumină polarizată și au fost prelucrate cu relațiile Kramers – Kronig conform metodologiei descrise în capitolul 2 în conformitate cu formulele (2.22 – 2.25). În regiunea energiilor fotonilor mai mari decât 6.5 eV, pentru calculul funcțiilor dielectrice a fost utilizată o funcție analitică de aproximare a dependenței spectrale a coeficientului de reflexie, sub forma $R(\omega) = c\omega^p$, unde c și p sunt niște constante conform ref. [50]. Pentru energiile fotonilor mai joase decât 2.5 eV a fost utilizată aproximația $R(\omega) = R(2.5 \text{ eV})$.

O structură fină de benzi de reflexie marcate ca (a_1 - a_{10} , e_1 - e_9) a fost observată în spectrele de reflexie măsurate în polarizarea $E \parallel c$ și $E \perp c$, respectiv (Figura 3.1). Această structură este asociată cu tranzițiile interbandă în diferite puncte ale zonei Brillouin.

După cum era de așteptat, dependența spectrală a componentei reale a funcției dielectrice (ϵ_1) repetă în linii mari dependența spectrală a coeficientului de reflexie. În Figura 3.2 sunt prezentate rezultatele calculelor indicilor de refracție n și de extincție k conform relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie. Dependența spectrală a indicelui de refracție, ca și cea a componentei reale a funcției dielectrice este similară dependenței spectrale a coeficientului de reflexie. Se înregistrează aceleași maxime, iar pozițiile spectrale ale lor coincid. În spectrele indicilor de extincție se înregistrează aceleași benzi, însă poziția energetică a maximelor acestor

benzi este deplasată în raport cu poziția maximelor din spectrele coeficientului de reflexie, a componentei reale a funcției dielectrice și a indicelui de refracție.

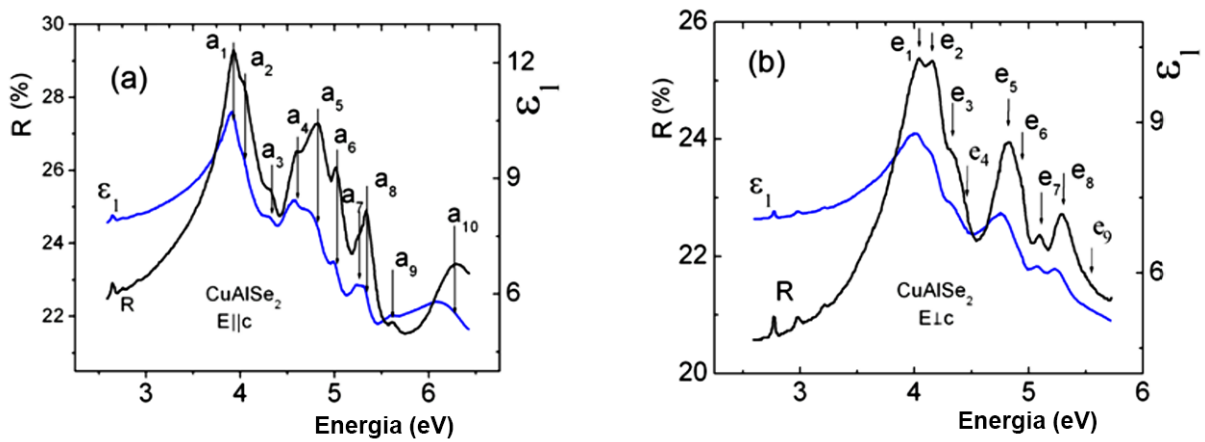


Fig. 3.1. Spectrele de reflexie (R) măsurate în polarizarea $E||c$ și $E\perp c$ și componenta reală a funcției dielectrice (ϵ_1) calculată conform relațiilor Kramers Kronig în cristale de $CuAlSe_2$ [103, 104]

Maximele din spectrul indicilor de extincție coincid cu porțiunea respectivă de descreștere în spectrele coeficientului de reflexie, a componentei reale a funcției dielectrice și a indicelui de refracție.

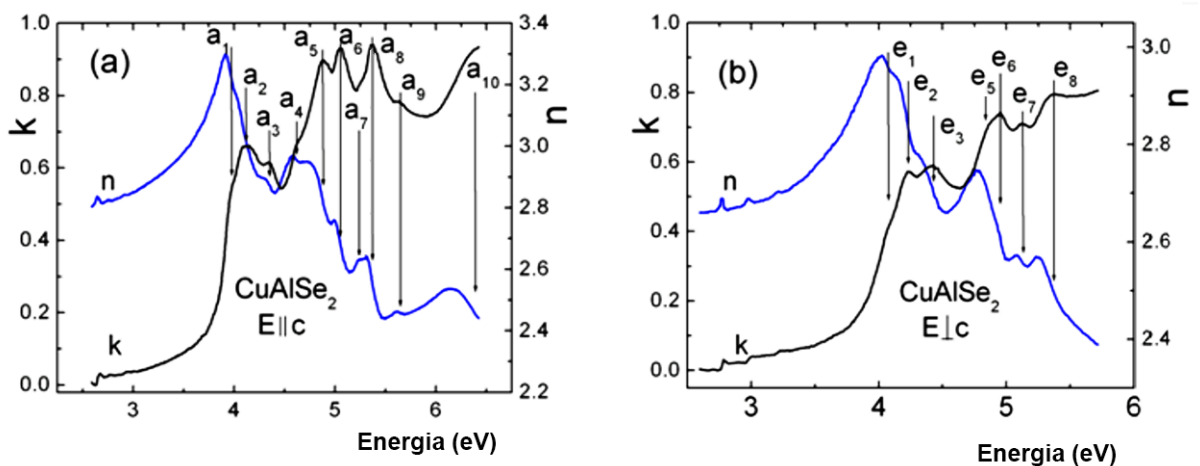


Fig. 3.2. Dependența spectrală a indicilor de refracție n și de extincție k calculate conform relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie (R) măsurate în polarizarea $E||c$ și $E\perp c$ în cristale de $CuAlSe_2$ [103, 104]

După cum s-a discutat în capitolul 1, în compușii ternari, structura electronică și tranzițiile inter-bandă au fost investigate în punctele critice T și N în CuInS_2 , CuGaS_2 , CuInSe_2 , CuGaSe_2 , și CuAlSe_2 [44,46], precum și în punctele critice Z, X, P, N în cristale de CuInS_2 , CuGaS_2 , CuGaSe_2 , [49,50]. Tranzițiile electronice, observate experimental în elipsometria spectroscopică și în spectroscopia de reflexie optică, au fost interpretate în baza calculelor teoretice ale structurii electronice. Structura electronică a semiconductorilor ternari $A^I B^{III} C^{VI}_2$ cu $A = \text{Cu}$; $B = \text{In, Ga, Al}$; și $C = \text{S, Se}$ în punctele critice T, Γ , și N ale zonei Brillouin au fost calculate utilizând metoda bazei mixte cu variații de potențial (PVMB) cu 40 de ani în urmă [36]. Ulterior, structura electronică a unor compuși a fost calculată în alte puncte ale zonei Brillouin prin metoda orbitalelor lineare Muffin-Tin cu potențialul complet (FP-LMTO) [42] și utilizând metoda DFT în schema combinației lineare a orbitalelor atomice (LCAO) sau metoda undelor plane completate linear cu potențialul complet (FP-LAPW) [40,41].

În particular, structura fină observată experimental în spectrele de reflexie și în funcțiile dielectrice calculate din aceste spectre utilizând relațiile Kramers-Kronig în CuGaS_2 , CuInS_2 și CuGaSe_2 [49,50], precum și în CuAlS_2 și CuAlSe_2 [35,36] a fost interpretată anterior în baza unei diagrame de bandă generică pentru compușii $A^I B^{III} C^{VI}_2$ dedusă din calcule efectuate prin metoda FP-LMTO [42].

Maximile $a_1(4.01 \text{ eV})$, $a_2(4.12 \text{ eV})$ și $e_1(4.10 \text{ eV})$, $e_2(4.24 \text{ eV})$ sunt legate de tranzițiile electronice în centrul zonei Brillouin (punctul Γ) din benzile de valență V_1 și V_3 către banda de conducție C_2 , respectiv, deoarece acestea sunt cele mai înguste intervale interbandă în structura benzilor energetice, cu excepția tranzițiilor electronice către banda de conducție C_1 , notate ca A_{exc} în Figura 3.1 și discutate în detalii în capitolul 2 (diagrama tranzițiilor va fi discutată în capitolul 3.3). Următoarele intervale în ordinea creșterii separării dintre benzile de valență și benzile de conducție corespunde punctelor critice Z și P, iar energiile acestor intervale sunt foarte apropiate una de alta. Aceste intervale sunt puțin mai largi, decât cele din punctul Γ , dar sunt mai înguste decât cele din punctul X. Ținând cont de valorile apropiate ale intervalelor energetice, maximele $a_3(4.30 \text{ eV})$, $e_3(4.42 \text{ eV})$ pot fi asociate cu tranzițiile $Z(V_1) - Z(C_1)$ sau $P(V_1) - P(C_1)$. În mod similar, energia tranzițiilor electronice $P(V_2) - P(C_1)$ este apropiată energiei tranzițiilor $X(V_1) - X(C_1)$. Prin urmare, maximele $a_4(4.40 \text{ eV})$, $e_4(4.68 \text{ eV})$ pot fi atribuite unei dintre aceste tranziții. O dificultate similară în atribuirea univocă a maximelor observate în spectrele de reflexie anumitor tranziții electronice a fost raportată anterior pentru cristale de CuGaSe_2 [50]. În afară de aceasta, s-a presupus că maximele $a_5(4.68 \text{ eV})$, $e_5(4.86 \text{ eV})$ sunt cauzate de tranzițiile electronice din banda de valență V_1 către banda de conducție C_1 în punctul X al zonei Brillouin, iar maximele $a_6(4.94 \text{ eV})$, $e_6(5.02 \text{ eV})$ sunt cauzate de tranzițiile din banda de valență V_2 către banda de conducție C_1 în

același punct al zonei Brillouin. Însă, analiza efectuată în capitolul 3.3 arată că maximele a_5 , e_5 sunt legate de tranzițiile electronice în punctul X al zonei Brillouin, iar maximele a_6 , e_6 provin din tranzițiile $N(V_1) - N(C_1)$ în punctul N al zonei Brillouin. Maximele $a_7(5.21 \text{ eV})$, $e_7(5.20 \text{ eV})$ pot fi asociate cu tranzițiile electronice $T(V_1) - T(C_1)$ în punctul T al zonei Brillouin, iar maximele $a_8(5.36 \text{ eV})$, $e_8(5.45 \text{ eV})$ sunt legate de tranzițiile $N(V_2) - N(C_1)$ în punctul N al zonei Brillouin. Maximele $a_9(5.63 \text{ eV})$, $e_9(5.72 \text{ eV})$ și $a_{10}(6.31 \text{ eV})$ de asemenea provin din tranzițiile în punctele T și N al zonei Brillouin, respectiv. Însă tranzițiile electronice au loc din banda de valență V_2 în loc de banda V_1 în punctul T al zonei Brillouin și din banda de valență V_3 în loc de banda V_2 în punctul N al zonei Brillouin.

Deplasarea poziției energetice a maximelor $a_1 - a_9$ înregistrate în polarizarea $E||c$ în raport cu poziția energetică a maximelor $e_1 - e_9$ înregistrate în polarizarea $E\perp c$ indică la anizotropia funcțiilor dielectrice ale cristalelor de CuAlSe_2 . Această constatare se evidențiază în Figura 3.3a, care prezintă dependențele spectrale ale componentei imaginare a funcției dielectrice ϵ_2 , calculate cu relația Kramers–Kronig din spectrele de reflexie măsurate în polarizările $E||c$ și $E\perp c$.

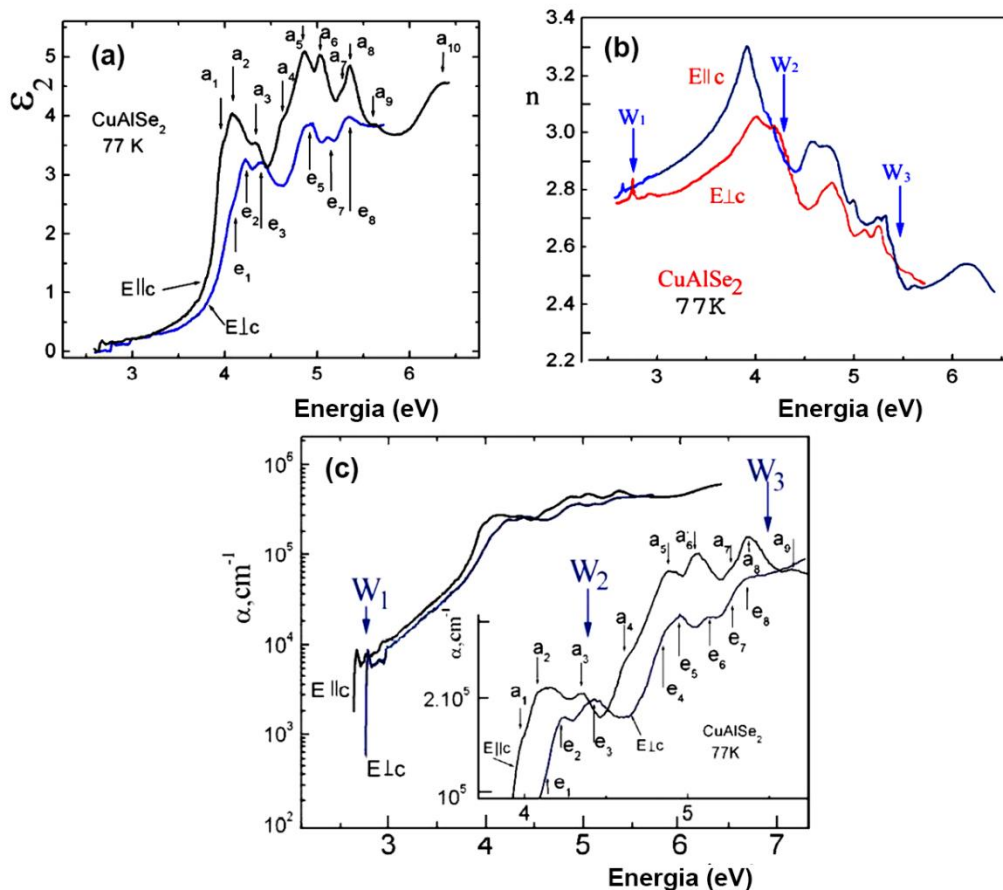


Fig. 3.3. Dependența spectrală a componentei imaginare a funcției dielectrice (a), a indicelui de refracție (b) și a coeficientului de absorbție (c) a cristalelor de CuAlSe_2 în polarizarea $E||c$ și $E\perp c$ [103, 104]

Anizotropia proprietăților optice ale cristalelor CuAlSe₂ se evidențiază clar în compararea dependenței spectrale a indicelui de refracție calculat cu relația Kramers–Kronig din spectrele de reflexie măsurate în polarizările E||c și E⊥c (Figura 3.3b). Indicele de refracție variază în diapazonul 2.5 – 3.4 în funcție de energia cuantelor de lumină în diapazonul (2.5 – 6.5) eV. Variații asemănătoare au fost observate anterior în CuGaS₂ cu schimbarea indicelui de refracție în diapazonul 2.65 – 2.85 cu variația energiei fotonilor în diapazonul (1.9 – 2.4) eV [117] și în CuInS₂ cu schimbarea indicelui de refracție în diapazonul 1.8 – 3.0 cu variația energiei fotonilor în diapazonul (0.6 – 4.0) eV [118-120].

Din Figura 3.3b se observă că curbele dependențelor spectrale ale indicilor de refracție $n_o(E||c)$ și $n_e(E⊥c)$ se intersectează la trei energii ale cuantelor de lumină notate ca W_1 , W_2 și W_3 , care corespund punctelor izotrope, după cum s-a discutat în capitolul 1 și care vor fi analizate mai profund în capitolul 4 în legătură cu elaborarea filtrelor optice în baza cristalelor de CuAlSe₂. După cum s-a arătat în capitolul 1, materialele cu structura calcopirită au o serie de avantaje din punct de vedere al birefrinței în comparație cu materialele cu structura zincblende sau wurtzite și deschid perspective mai largi în elaborarea filtrelor stop-bandă și a filtrelor trece-bandă.

Două puncte izotrope au fost observate anterior la 496.3 nm (2.499 eV) și 495.6 nm (2.501 eV) în cristale de CuGaS₂ măsurate la temperatura de 10 K în apropierea marginii de absorbție [85]. În alte lucrări au fost observate patru puncte izotrope în CuGaS₂ la energii mai mari ale fotonilor în jur de 2.7 eV; 3.7 eV; 4.1 eV și 4.8 eV [46,49]. Prezența punctelor izotrope în regiunea absorbției fundamentale este deosebit de importantă în cazul elaborării dispozitivelor optice și optoelectronice în baza nanostructurilor, deoarece filmele foarte subțiri pot absorbi eficient radiația electromagnetică doar în regiunea absorbției fundamentale, acolo unde coeficientul de absorbție atinge valori mai mari decât 10^5 cm^{-1} . Valori ridicate ale coeficientului de absorbție sunt necesare în cazul elaborării celulelor solare și a fotoreceptorilor, deoarece cu cât mai mare este coeficientul de absorbție cu atât mai mare este cantitatea de energie optică convertită în electricitate. Dezvoltarea structurilor cu nanostraturi bazată pe semiconductori cu puncte izotrope face posibilă dirijarea cu undele optice în regiunea marginii de absorbție și la energii din regiunea spectrală $E > E_g$.

Dependența spectrală a coeficientului de absorbție $\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\lambda)$ pentru cristale de CuAlSe₂ este prezentată în Figura 3.3c, din care se observă de asemenea intersecția curbelor măsurate în polarizarea E||c și E⊥c în punctele izotrope W_1 , W_2 și W_3 . Totodată, aceste investigații relevă valori destul de înalte ale coeficientului de absorbție, de până la $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Anizotropia coeficientului de absorbție și prezența punctelor izotrope în aceste materiale a fost utilizată pentru elaborarea

invertorilor de curent cu regiuni active din nanostraturi, care funcționează în regiunea punctelor izotrope [121].

3.2 Tranzițiile electronice în diferite puncte de simetrie înaltă ale zonei Brillouin deduse din spectrele de reflexie ne-modulate și modulate după lungimea de undă ale cristalelor de CuAlS_2

Spectrele de reflexie ale cristalelor de CuAlS_2 au fost măsurate la temperatura de 77 K în intervalul de energii de la 3 eV până la 6.3 eV în lumină polarizată și au fost prelucrate cu relațiile Kramers – Kronig conform metodologie descrise în capitolul 2 în conformitate cu formulele (2.22 – 2.25). În regiunea energiilor fotonilor mai mari decât 6.3 eV pentru calculul funcțiilor dielectrice a fost utilizată o funcție analitică de aproximare a dependenței spectrale a coeficientului de reflexie, sub forma $R(\omega) = c\omega^p$, unde c și p sunt niște constante conform ref. [50]. Pentru energiile fotonilor mai joase decât 3.0 eV a fost utilizată aproximația $R(\omega) = R(3.0 \text{ eV})$.

O structură fină de benzi de reflexie marcate ca (A_1 - A_7 , B_1 - B_7) este observată în spectrele de reflexie măsurate în polarizarea $E\parallel c$ și $E\perp c$, respectiv (Figura 3.4). Această structură este asociată cu tranzițiile interbandă în diferite puncte ale zonei Brillouin. Totodată, în regiunea spectrală (3.4 – 3.8) eV se observă benzile asociate cu rezonanțele excitonice.

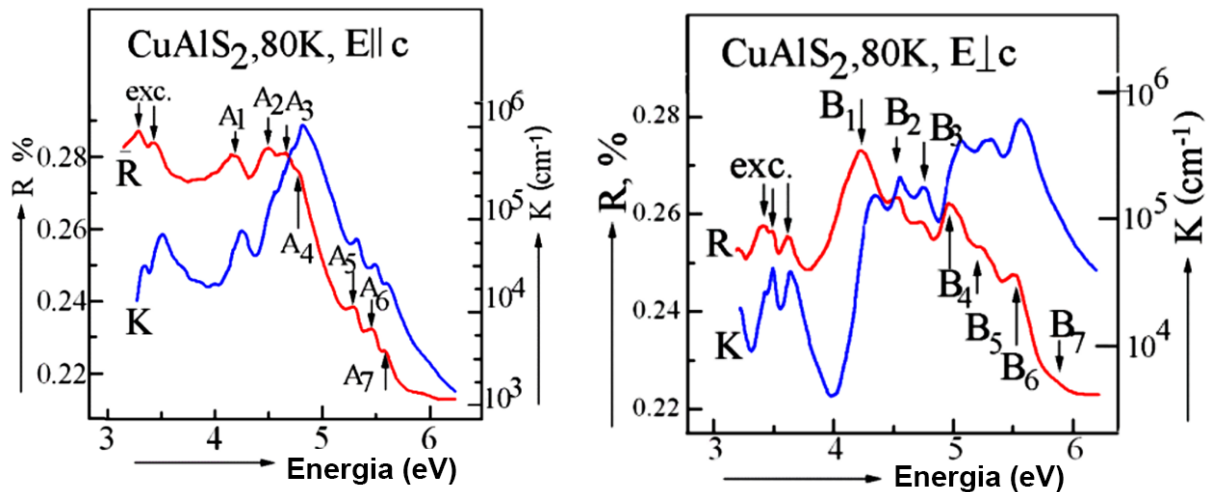


Fig. 3.4. Dependența spectrală a coeficientului de reflexie și a coeficientului de absorbție în polarizarea $E\parallel c$ și $E\perp c$ în cristale de CuAlS_2 [105]

Ca și în cazul cristalelor de CuAlSe_2 , dependența spectrală a coeficientului de absorbție repetă în linii mari dependența spectrală a coeficientului de reflexie, însă poziția maximelor în

spectrul coeficientului de absorbție este plasată în regiunea respectivă de descreștere a coeficientului de reflexie.

În Figura 3.5 sunt prezentate rezultatele calculului indicilor de refracție n și de extincție k ale cristalelor de CuAlS_2 conform relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie. În spectre se observă aceeași structură fină și, din nou, maximele A_n sunt deplasate în raport cu maximele B_n , deoarece maximele în spectrul indicelui de refracție sunt plasate în regiunea respectivă de descreștere a indicelui de extincție.

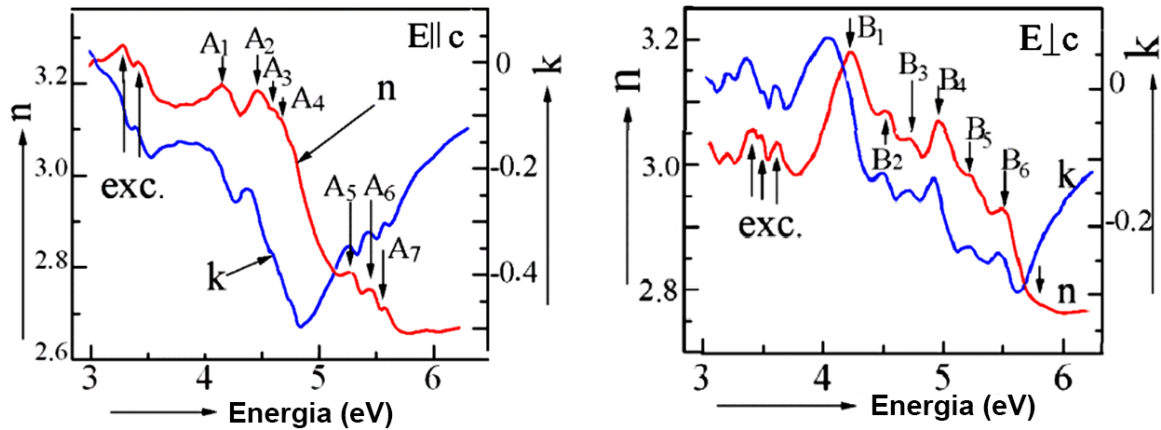


Fig. 3.5 Dependența spectrală a indicilor de refracție n și de extincție k calculate conform relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie (R) măsurate în polarizarea $E||c$ și $E\perp c$ în cristale de CuAlS_2 [105]

Maximele observate în spectrele de reflexie se manifestă și în funcțiile dielectrice ϵ_1 , ϵ_2 , iar structura fină se evidențiază mult mai clar în derivatele secundare ale funcțiilor dielectrice $d^2\epsilon_1/dE^2$ și $d^2\epsilon_2/dE^2$ pentru polarizările $E||c$ și $E\perp c$ (Figura 3.6, Figura 3.7).

Pentru identificarea tranzițiilor electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin ale cristalelor CuAlS_2 din analiza spectrelor de reflexie sunt aplicate aceleași considerente ale structurii benzilor energetice ca și în cazul cristalelor de CuAlS_2 discutate mai sus. Maximele A_1 (4.20 eV), A_2 (4.48 eV) și B_1 (4.22 eV), B_2 (4.53 eV) sunt legate de tranzițiile electronice în centrul zonei Brillouin (punctul Γ) din benzile de valență V_1 și V_2 , respectiv, către banda de conducție C_2 , deoarece acestea sunt cele mai înguste intervale interbandă în structura benzilor energetice, cu excepția rezonanțelor excitonice a golurilor din benzile de valență $\Gamma_7(V_1)$, $\Gamma_6(V_2)$ și $\Gamma_7(V_3)$ și a electronilor din banda de conducție $\Gamma_7(C_1)$ observate la 3.540 eV, 3.665 eV și 3.819 eV, respectiv.

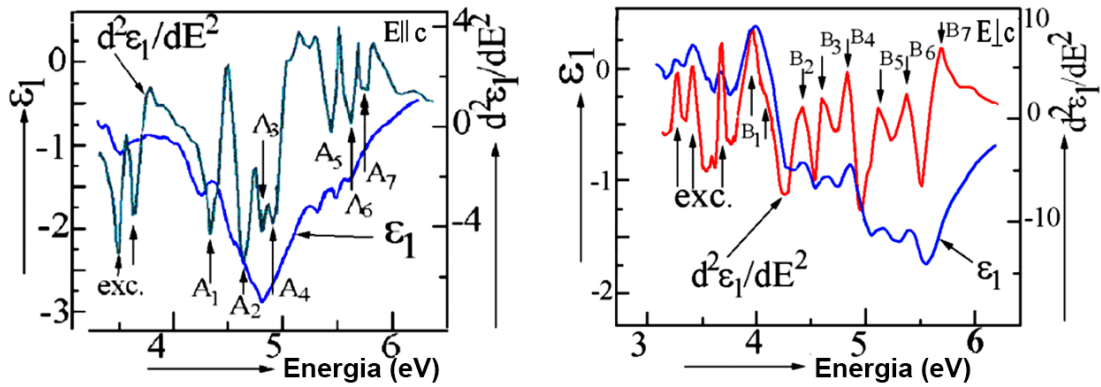


Fig. 3.6. Dependența spectrală a componentei reale a funcției dielectrice și a derivatei secunde calculate conform relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie (R) măsurate în polarizarea $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ în cristale de CuAlS_2 [105]

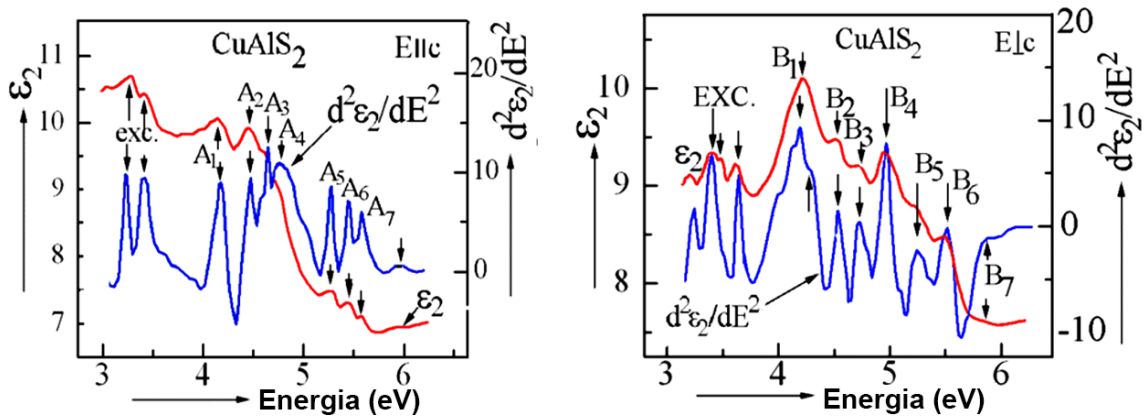


Fig. 3.7. Dependența spectrală a componentei imaginare a funcției dielectrice și a derivatei secunde calculate conform relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie (R) măsurate în polarizarea $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ în cristale de CuAlS_2 [105]

Deoarece următorul interval în ordinea creșterii separării dintre benzile de valență și benzile de conducție corespunde punctului critic Z, maximele $A_3(4.65 \text{ eV})$, $B_3(4.73 \text{ eV})$ sunt asociate cu tranzițiile din banda de valență către banda de conducție C_1 în acest punct critic. Conform calculului teoretic al structurii benzilor energetice, în vecinătatea acestui punct critic, banda de valență este degenerată și are loc desplicarea ei în sub-benzile V_1 și V_2 , datorită câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbită. Din aceste benzi de valență au loc tranzițiile electronice către banda de conducție, care formează maximele A_3 și B_3 în spectrul de reflexie. Aceste intervale energetice sunt foarte apropiate intervalelor energetice între benzile de valență și de conducție în punctul critic P, tranzițiile electronice în care formează maximele $A_4(4.77 \text{ eV})$, $B_4(4.97 \text{ eV})$ în spectrul de reflexie. Desplicarea

benzilor de valență V_1 și V_2 în acest punct critic este mai mare decât desplicarea în punctul critic Z. Respectiv, distanța spectrală dintre maximele $A_4 - B_4$ (200 meV) este mai mare decât cea dintre maximele $A_3 - B_3$ (80 meV).

Următorul interval energetic în ordinea creșterii separării dintre benzile de valență și benzile de conducție este în punctului critic X, tranzițiile electronice în care conduc la apariția maximelor A_5 (5.29 eV), B_5 (5.22 eV) în spectrul de reflexie. Deși intervalul energetic în punctul critic X este mai mare decât în punctul critic P, desplicarea benzilor de valență este mai mică în punctul critic X în comparație cu punctul critic P. Respectiv, distanța spectrală dintre maximele $A_5 - B_5$ (70 meV) este mai mică decât cea dintre maximele $A_4 - B_4$ (200 meV).

Tabelul 3.1. Tranzițiile electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin ale cristalelor CuAlS_2

Poziția picului	R, eV	ϵ_2 , eV	$d^2\epsilon_2/dE^2$, eV	Poziția picului	R, eV	ϵ_2 , eV	$d^2\epsilon_2/dE^2$, eV	Tranziții
Exc Γ_4 (A)		3,540						Γ_7 - Γ_6
Exc Γ_5 (B)						3,665		Γ_6 - Γ_6
Exc Γ_5 (C)						3,810		Γ_7 - Γ_6
A1	4,199	4,148	4,196	B1	4,224	4,215	4,220	$\Gamma_7(V_1)$ - $\Gamma_7(C_2)$
A2	4,489	4,442	4,473	B2	4,531	4,517	4,527	$\Gamma_6(V_2)$ - $\Gamma_7(C_2)$
A3	4,650	4,603	4,615	B3	4,730	4,717	4,723	Z(V_1)-Z(C_1), Z(V_2)-Z(C_1)
A4	4,777	4,763	4,880	B4	4,971	4,959	4,963	P(V_1)-P(C_1), P(V_2)-P(C_1)
A5	5,290	5,273	5,254	B5	5,222	5,210	5,218	X(V_1)-X(C_1), X(V_2)-X(C_1)
A6	5,461	5,447	5,467	B6	5,512	5,490	5,505	N(V_1)-N(C_1)
A7	5,587	5,582	5,590	B7	5,870	5,867	5,865	N(V_2)-N(C_1)

În ordinea creșterii valorilor intervalelor energetice, se sugerează că maximele $A_6(5.46 \text{ eV})$, $B_6(5.51 \text{ eV})$ sunt asociate cu tranzițiile electronice între banda de valență V_1 și banda de conducție C_1 în punctul critic N, iar maximele $A_7(5.59 \text{ eV})$, $B_7(5.87 \text{ eV})$ sunt legate de tranzițiile electronice între banda de valență V_2 și banda de conducție C_1 în același punct critic al zonei Brillouin.

Informația cu privire la tranzițiile electronice, care conduc la apariția structurii fine în spectrul de reflexie al cristalelor de CuAlS_2 în regiunea spectrală $E > E_g$ este prezentată cumulativ în Tabelul 3.1.

3.3 Evoluția spectrelor de reflexie și a structurii benzilor energetice cu schimbarea compoziției soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

Tranzițiile electronice în soluțiile solide ar putea fi investigate din analiza spectrelor de absorbție optică. Însă, coeficientul de absorbție are valori foarte mari în regiunea spectrală a tranzițiilor inter-bandă directe permise, iar pentru investigații în acest caz este nevoie de cristale foarte subțiri sau de filme subțiri depuse pe anumite suporturi transparente. Pregătirea cristalelor foarte subțiri, precum și lucrul cu ele sunt destul de dificile din cauza fragilității lor, iar filmele depuse pe suporturi din alte materiale pot fi afectate de tensiuni de interfață din cauza diferenței constatarilor rețelelor cristaline și coeficienților de dilatare termică. Ele pot fi de asemenea contaminate de difuzia impurităților din suporturi. Elipsometria spectroscopică este o metodă mai convenabilă. Însă precizia acestei metode este mai joasă decât precizia spectroscopiei de reflexie optică, dar și prin aplicarea spectroscopiei de reflexie este uneori greu de identificat univoc tranzițiile electronice, atunci când intervalele energetice ale tranzițiilor electronice inter-bandă sunt apropiate unul de altul.

După cum s-a discutat mai sus în cazul cristalelor de CuAlS_2 , energiile intervalelor dintre benzile de valență și cele de conducție în punctele critice Z și P ale zonei Brillouin sunt foarte aproape unele de altele. De asemenea apropiate sunt și intervalele energetice în punctele critice P și X. Aceste observații sunt valabile pentru toate soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. În aceste condiții, identificarea tranzițiilor electronice se face în baza creșterii intervalelor energetice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin, iar atunci când intervale sunt apropiate se propune identificarea tranzițiilor electronice în baza analizei comportamentului maximelor înregistrate în spectrele de reflexie în funcție de variația compoziției x .

În Figura 3.8 sunt prezentate spectrele de reflexie măsurate în diapazonul spectral de la 1.75 eV până la 6.30 eV la temperatura de 77 K în polarizarea $E||c$ pentru cristalele soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ cu schimbarea compoziției de la $x = 0$ (CuGaSe_2) până la $x = 1$ (CuAlSe_2). În figură

sunt de asemenea prezentate dependențele spectrale ale componentelor reale și imaginare ale funcției dielectrice calculate din prelucrarea spectrelor de reflexie cu relațiile Kramers – Kronig conform metodologie descrise în capitolul 2 în conformitate cu formulele (2.22 – 2.25).

În mod similar, în Figura 3.9 sunt prezentate spectrele de reflexie măsurate în același diapazon spectral la temperatura de 77 K în polarizarea $E \perp c$ pentru cristalele soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, de rând cu dependențele spectrale ale componentelor reale și imaginare ale funcției dielectrice.

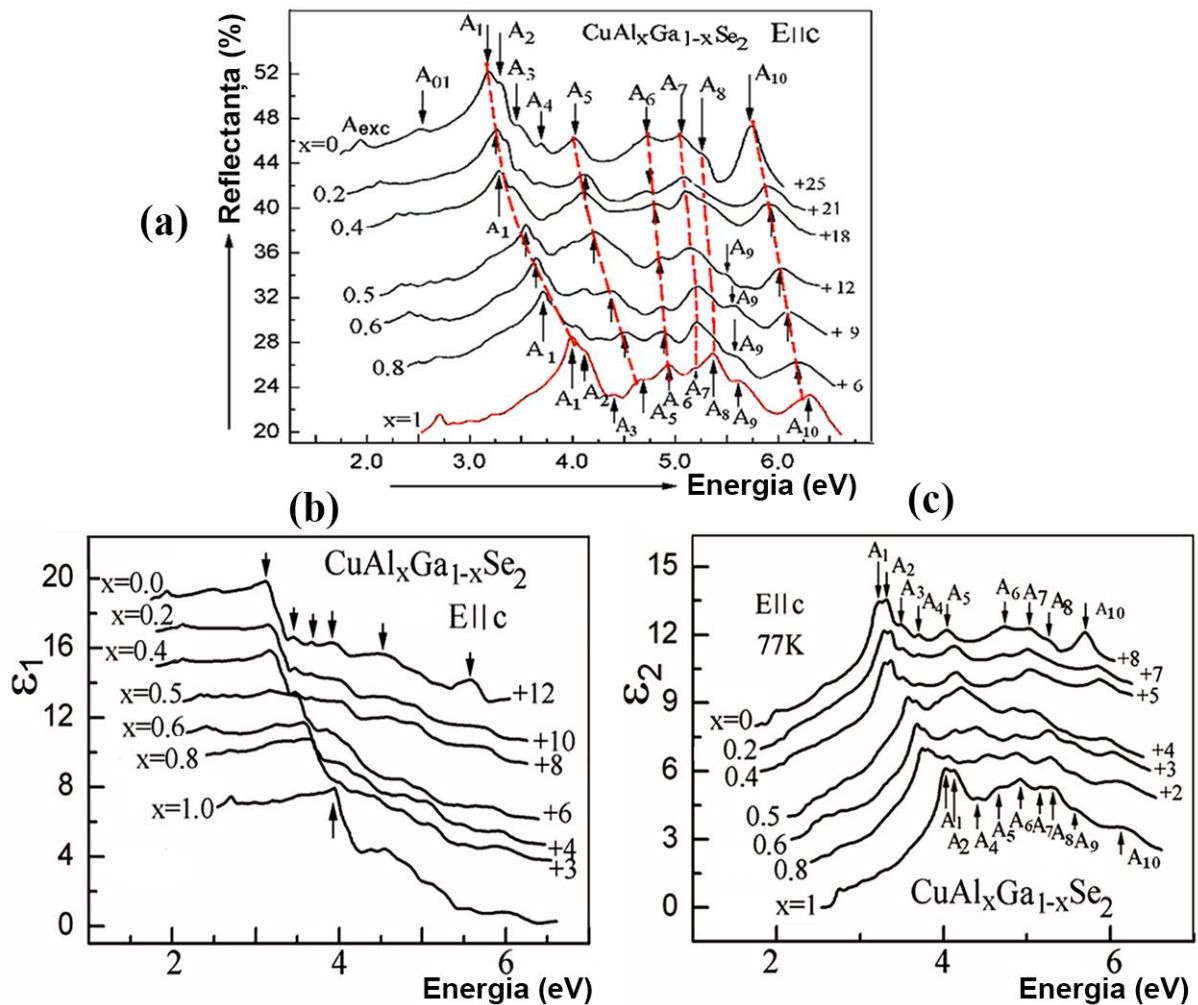


Fig. 3.8. Spectrele de reflexie optică măsurate la temperatura de 77 K în polarizarea $E \parallel c$ pentru cristalele soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și dependențele spectrale ale componentelor reale ϵ_1 și imaginare ϵ_2 ale funcției dielectrice calculate din spectrele de reflexie cu relațiile Kramers-Kronig [122]

O structură fină de benzi de reflexie marcate ca $A_1 - A_{10}$ și $E_1 - E_{10}$ este observată în spectrele din Figura 3.8 și Figura 3.9, de rând cu o structură de intensitate mai slabă în regiunea energiilor joase ale fotonilor notată ca A_{exc} , care provine de la rezonatele excitonice în centrul zonei Brillouin. Maximul A_{01} poate provine de la careva tranziții indirecte, luând în vedere intensitatea lui foarte

slabă în spectrul de reflexie. După cum s-a menționat mai sus, interpretarea acestei structuri fine din spectrele de reflexie ale soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ se poate face în baza unei diagrame de bandă generică dedusă din calcule efectuate prin metoda FP-LMTO pentru compușii $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ [42] și ilustrată în Figura 3.10a pentru cristale de CuAlSe_2 și în Figura 3.10b pentru cristale de CuAlSe_2 .

Pozițiile spectrale ale maximelor $A_1 - A_{10}$ și $E_1 - E_{10}$ sunt prezentate cumulativ în Tabelul 3.2 și Tabelul 3.3, respectiv.

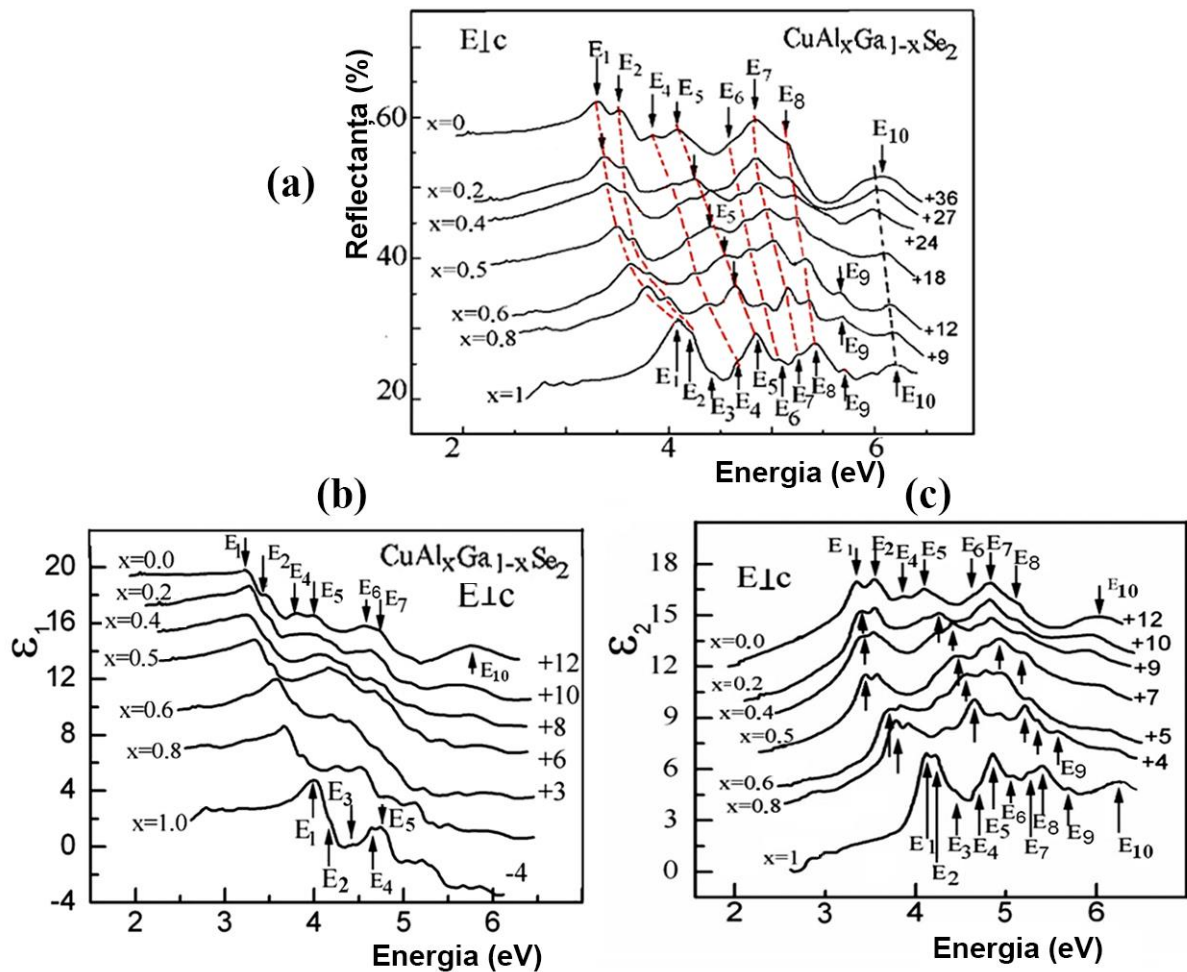


Fig. 3.9. Spectrele de reflexie optică măsurate la temperatura de 77 K în polarizarea $E_{\perp c}$ pentru cristalele soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și dependențele spectrale ale componentelor reale ϵ_1 și imaginare ϵ_2 ale funcției dielectrice calculate din spectrele de reflexie cu relațiile Kramers-Kronig [122]

Conform diagramei de bandă din Figura 3.10b, cele mai înguste intervale inter-bandă în structura benzilor energetice, cu excepția tranzițiilor electronice din centrul zonei Brillouin care formează rezonanțele excitonice, sunt intervalele dintre benzile de valență V_1 , V_2 , V_3 și banda de conducție C_2 . Respectiv, maximele A_1 , E_1 și A_2 , E_2 pot fi atribuite tranzițiilor electronice din aceste

benzi de valență către banda de conducție C_2 . După cum este ilustrat în Figura 3.10b, desplicarea dintre banda de valență V_2 și banda de valență V_1 în cristale de CuAlSe_2 este de 30 meV, iar desplicarea între benzile de valență V_3 și V_2 este mai mare decât 100 meV. După cum se vede din Tabelul 3.2 și Tabelul 3.3, distanța spectrală dintre maximele $A_1 - A_2$ și $E_1 - E_2$ depășește 100 meV. Prin urmare, se poate concluziona că tranzițiile dintre benzile de valență V_2 , V_1 și banda de conducție C_2 nu se rezolvă în spectru, formând maximele A_1 , E_1 , iar maximele A_2 , E_2 provin de la tranzițiile electronice din banda de valență V_3 către banda de conducție C_2 în centrul zonei Brillouin.

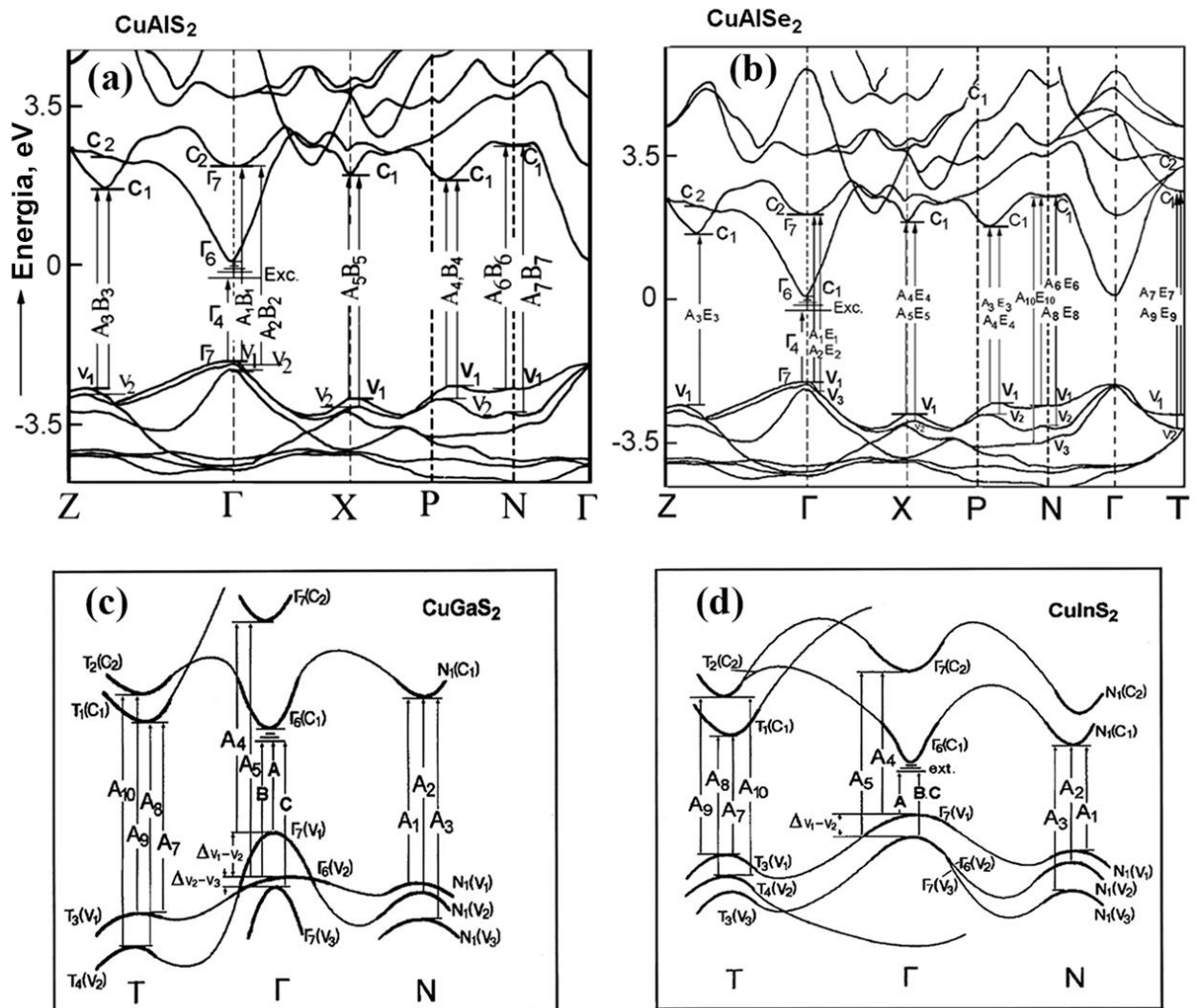


Fig. 3.10. Diagrama de bandă generică și tranzițiile electronice în diferite cristale calcopirite $A^I B^III C^{VI}_2$ [104,105,122]

După cum s-a discutat în capitolul 3.1, maximele A_3 , E_3 pot fi asociate cu una dintre tranzițiile electronice $Z(V_1) - Z(C_1)$ sau $P(V_1) - P(C_1)$, iar maximele A_4 , E_4 pot fi atribuite uneia

dintre tranzițiile electronice $P(V_2) - P(C_1)$ sau $X(V_1) - X(C_1)$. Totodată, în lucrările publicate anterior cu referire la cristale de $CuGaSe_2$ [50], maximele A_5, E_5 au fost atribuite tranzițiile electronice din banda de valență V_1 către banda de conducție C_1 în punctul X al zonei Brillouin, iar maximele A_6, E_6 au fost asociate cu tranzițiile din banda de valență V_2 către banda de conducție C_1 în același punct al zonei Brillouin. Însă, analiza comportamentului acestor maxime în funcție de schimbarea compoziției soluțiilor solide de la $CuGaSe_2$ ($x = 1$) către $CuAlSe_2$ ($X = 0$) sugerează că ele sunt cauzate de tranziții electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin.

Deplasarea poziției maximelor A_5, E_5 în Figura 3.8 și Figura 3.9 cu creșterea valorii x este mult mai mare în comparație cu deplasarea maximelor A_6, E_6 , ceea ce indică la originea lor din tranzițiile electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin, întrucât rata de creștere a benzii interzise cu creșterea valorii x este diferită în diferite puncte ale zonei Brillouin. Se poate vedea că rata de deplasare a maximelor $A_1 - A_5$ și $E_1 - E_5$ este în general mult mai mare decât rata de deplasare a maximelor $A_6 - A_{10}$ și $E_6 - E_{10}$. Prin urmare, este valabilă presupunerea că maximele A_5, E_5 provin de la tranzițiile electronice în punctul X a zonei Brillouin, iar maximele A_6, E_6 sunt legate de tranzițiile electronice în punctul N . Intervalele energetice cresc în următoarea consecutivitate $[X(V_2) - X(C_1)] < [N(V_1) - N(C_1)] < [T(V_1) - T(C_1)] < [N(V_2) - N(C_1)] < [T(V_2) - T(C_1)] < [N(V_3) - N(C_1)]$, iar maximele $A_5, E_5 - A_{10}, E_{10}$ sunt atribuite acestor tranziții electronice în corespundere cu poziția lor spectrală. Corespunderea maximelor observate în Figura 3.8 și Figura 3.9 anumitor tranziții electronice este rezumată în Tabelul 3.4.

Tabelul 3.2. Energia tranzițiilor electronice în cristalele soluțiilor solide $CuAl_xGa_{1-x}Se$ determinată din spectrele de reflexie optică și structura fină a funcției dielectrice în polarizarea $E||c$

Valoarea X		A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}
1.0	R	4.01	4.12		4.40	4.68	4.94	5.21	5.36	5.63	6.31
	ϵ_2	4.02	4.13		4.42	4.65	4.90	5.19	5.35	5.63	6.21
0.8	R	3.71	3.83	4.06	4.27	4.51	4.86	5.20	5.36	5.60	6.19
	ϵ_2	3.75	3.83		4.30	4.51	4.86		5.30	5.58	6.11
0.6	R	3.65	3.75		4.10	4.38	4.87	5.18	5.36	5.56	6.11
	ϵ_2	3.67	3.77		4.17	4.40	4.87		5.27	5.56	5.95
0.5	R	3.56	3.67	3.88	4.01	4.21	4.84	5.14		5.51	6.01
	ϵ_2	3.58	3.69			4.22	4.82	5.12		5.51	5.99

Valoarea X		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀
0.4	R	3.28	3.42	3.59	3.81	4.10	4.80	5.11	5.32		5.93
	ϵ_2	3.31	3.38	3.54	3.75	4.14	4.73	5.09			5.86
0.2	R	3.26	3.35	3.51	3.70	4.12	4.74	5.07			5.88
	ϵ_2	3.29	3.37	3.54	3.73	4.11	4.70	5.05			5.85
0.0	R	3.19	3.29	3.48	3.69	4.02	4.71	5.03	5.27		5.75
	ϵ_2	3.21	3.32	3.50	3.71	4.03	4.71	5.01	5.27		5.70

Tabelul 3.3. Energia tranzițiilor electronice în cristalele soluțiilor solide CuAl_xGa_{1-x}Se determinată din spectrele de reflexie optică și structura fină a funcției dielectrice în polarizarea E_⊥c

Valoarea X		E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	E ₁₀
1.0	R	4.10	4.24	4.42	4.68	4.86	5.02	5.19	5.45	5.72	6.26
	ϵ_2	4.12	4.23	4.45	4.69	4.85	5.06	5.25	5.40	5.71	6.29
0.8	R	3.73	3.90		4.46	4.65	4.90	5.13	5.40	5.68	6.24
	ϵ_2	3.78	3.92		4.33	4.66	4.95	5.18	5.37	5.64	6.25
0.6	R	3.63	3.81		4.29	4.54	4.80	5.03	5.37	5.65	6.19
	ϵ_2	3.72	3.83		4.28	4.56	4.76	5.00	5.36		6.12
0.5	R	3.40	3.55		4.19	4.43	4.75	4.97	5.24		6.13
	ϵ_2	3.45	3.59		4.25	4.45	4.74	4.94	5.22		6.09
0.4	R	3.35	3.54		4.17	4.40	4.70	4.86	5.19		6.02
	ϵ_2	3.40	3.55		4.24	4.42	4.73	4.85	5.16		5.92
0.2	R	3.33	3.56		4.00	4.25	4.65	4.85	5.13		6.03
	ϵ_2	3.40	3.54		4.01	4.26	4.70	4.84	5.12		5.99
0.0	R	3.30	3.51		3.85	4.10	4.60	4.83	5.13		5.99
	ϵ_2	3.33	3.54		3.84	4.11	4.65	4.84	5.11		5.96

Tabelul 3.4. Asociația dintre maximele înregistrate în spectrele de reflexie și tranzițiile electronice respective

Desemnarea picului	Tranziția electronică respectivă
A ₁ , E ₁	$\Gamma(V_1) - \Gamma(C_2)$
A ₂ , E ₂	$\Gamma(V_3) - \Gamma(C_2)$
A ₃ , E ₃	$Z(V_1) - Z(C_1)$ or $P(V_1) - P(C_1)$
A ₄ , E ₄	$P(V_2) - P(C_1)$ or $X(V_1) - X(C_1)$
A ₅ , E ₅	$X(V_2) - X(C_1)$
A ₆ , E ₆	$N(V_1) - N(C_1)$
A ₇ , E ₇	$T(V_1) - T(C_1)$
A ₈ , E ₈	$N(V_2) - N(C_1)$
A ₉ , E ₉	$T(V_2) - T(C_1)$
A ₁₀ , E ₁₀	$N(V_3) - N(C_1)$

Comparația comportamentului maximelor în spectrele de reflexie măsurate în diferite polarizări dă informație despre anizotropia optică a cristalelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Structura fină din Figura 3.8 este similară celei din Figura 3.9, dar se observă o deplasare a poziției spectrale a maximelor A în raport cu maximele B cu același indice (subscript). În afară de această observație, anizotropia proprietăților optice ale soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ este indicată de către comportamentul diferit al maximelor A în raport cu maximele B la variația compoziției chimice x . De exemplu, rata de deplasare a maximelor E₆ – E₈ cu creșterea valorii x este mai mare în comparație cu rata de deplasare a maximelor A₆ – A₈, iar rata de deplasare a picului E₁₀ este semnificativ mai mică decât cea a picului A₁₀.

În Figura 3.11, pentru comparație cu soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, este prezentată evoluția spectrelor de reflexie ale soluțiilor solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ măsurate în lumină ne-polarizată la temperatura de 77K cu schimbarea compoziției chimice x [48]. În baza acestor măsurători a fost construită diagrama de bandă generică și tranzițiile electronice în punctele critice Γ , T și N ale zonei Brillouin, care sunt prezentate în Figura 3.10c și 3.10d pentru cristale de CuGaS_2 și CuInS_2 , respectiv. Conform datelor din Figura 3.10, intervalele energetice dintre benzile de valență și banda de conducție C₁ în punctul N al zonei Brillouin în soluțiile solide

$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ sunt mai înguste decât intervalele energetice dintre benzile de valență și banda de conducție C_2 în punctul Γ al zonei Brillouin, spre deosebire de soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$, în care proporțiile sunt inverse.

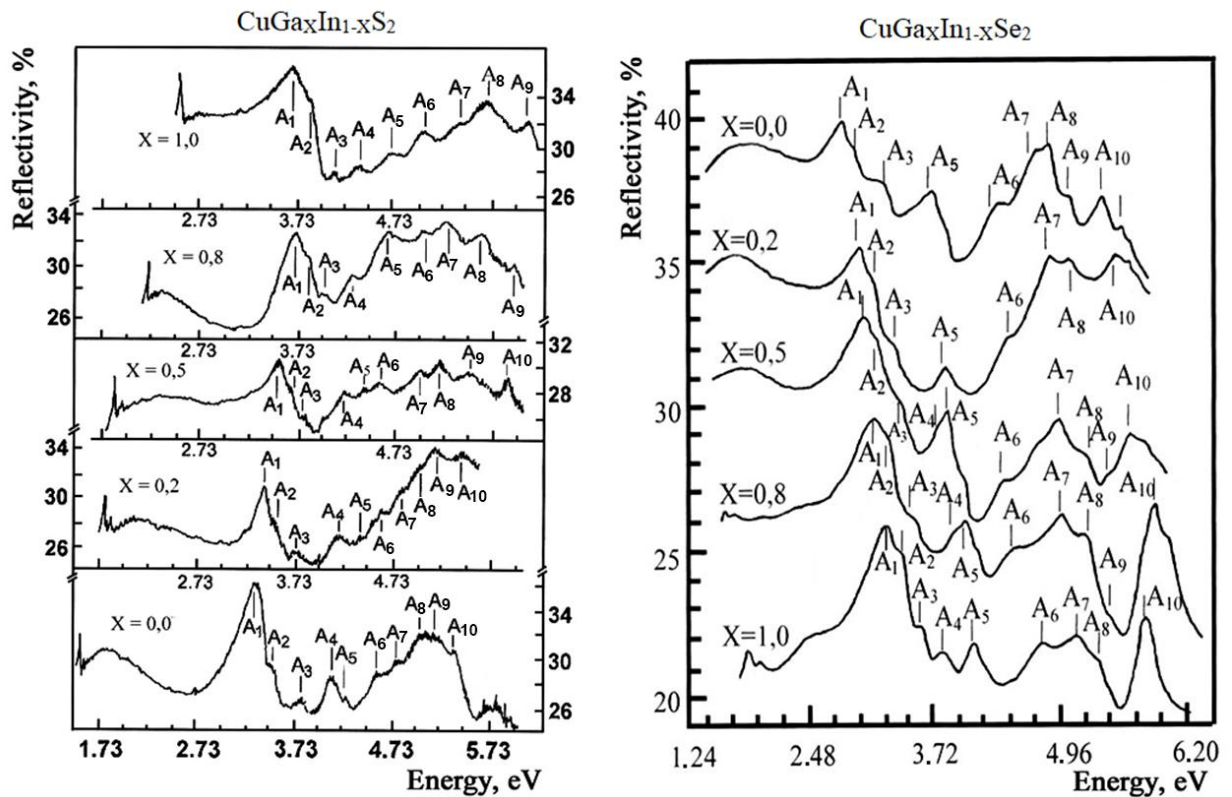


Fig. 3.11. Spectrele de reflexie optică măsurate la temperatura de 77 K în lumină nepolarizată pentru cristalele soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

3.4. Concluzii la capitolul 3

1. Structura fină de benzi observată în spectrele de reflexie ale cristalelor soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ măsurate într-un diapazon larg al energiei fotonilor $E > E_g$, precum și în dependența spectrală a indicilor de refracție n și de extincție k și a componentelor reale și imaginare ale funcției dielectrice calculate conform relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie este asociată cu tranzițiile interbandă în diferite puncte ale zonei Brillouin. Această structură fină este interpretată în baza unei diagrame de bandă generică pentru compușii $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$ dedusă din calcule efectuate prin metoda FP-LMTO.
2. Curbele dependențelor spectrale ale indicilor de refracție $n_o(E||c)$ și $n_e(E\perp c)$ în diapazonul energiei fotonilor de (2.5 – 5.5) eV se intersectează la trei energii ale cuantelor de lumină în cristale de CuAlSe_2 , care corespund punctelor izotrope.

3. Deplasarea poziției energetice a maximelor $a_1 - a_{10}$ în spectrele de reflexie ale cristalelor soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ înregistrate în polarizarea $E\parallel c$ în raport cu poziția energetică a maximelor $e_1 - e_{10}$ înregistrate în polarizarea $E\perp c$ este un indiciu al anizotropiei funcțiilor dielectrice ale cristalelor.
4. În cazul valorilor apropiate ale intervalelor energetice din diagrama de bandă generică, există o dificultate de atribuire univocă a maximelor observate în spectrele de reflexie anumitor tranziții electronice. Pentru depășirea acestei dificultăți a fost propusă o metodă de identificare a tranzițiilor electronice în baza analizei comportamentului maximelor înregistrate în spectrele de reflexie ale soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ în funcție de variația compoziției x , și anume, din analiza ratei de deplasare a maximelor la schimbarea compoziției x . În baza acestei analize au fost identificate tranzițiile electronice în punctele critice Γ , Z, X, P, N, T ale zonei Brillouin și au fost comparate cu tranzițiile electronice în soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.
5. Datele experimentale arată următoarele tendințe în evoluția structurii benzilor energetice ale soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ cu variația compoziției x : (i) rata de creștere a intervalului energetic $N(V_1) - N(C_1)$ în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ cu creșterea valorii x de la 0 până la 1 este mai joasă decât rata de creștere a intervalului $\Gamma(V_1) - \Gamma(C_2)$; (ii) rata de creștere a intervalului energetic $N(V_2) - N(C_1)$ este mai joasă decât rata de creștere a intervalului $N(V_3) - N(C_1)$; rata de creștere a intervalelor energetice $(V_1) - N(C_1)$, $T(V_1) - T(C_1)$, și $N(V_2) - N(C_1)$ cu creșterea valorii x de la 0 până la 1 este aproape aceeași.
6. S-a constatat că intervalele energetice dintre benzile de valență și banda de conducție C_1 în punctul N al zonei Brillouin în soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ sunt mai înguste decât intervalele energetice dintre benzile de valență și banda de conducție C_2 în punctul Γ al zonei Brillouin, spre deosebire de soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, în care proporțiile sunt inverse.

4. ANIZOTROPIA SPECTRELOR DE TRANSMISIE ȘI BIREFRINGENȚA ÎN REGIUNEA DE TRANSPARENTĂ A CRISTALELOR

4.1 Anizotropia spectrelor de transmisie, a indicilor de refracție și a funcțiilor optice în cristale de CuGaS_2 și CuAlS_2

În capitolele precedente au fost investigate proprietățile optice și anizotropia lor în regiunea absorbției fundamentale (în apropierea centrului zonei Brillouin) și în regiunea energiilor fotonilor mai mari decât valoarea benzii interzise, adică în alte puncte critice ale zonei Brillouin, în care intervale energetice între banda de conducție și banda de valență sunt mai mari decât banda interzisă. În toate aceste cazuri, coeficientul de absorbție are valori destul de ridicate (de obicei mai mari decât 10^4 cm^{-1}), astfel ca cristalele cu grosimea mai mare decât $1 \mu\text{m}$ sunt opace. În acest capitol vor fi investigate proprietățile optice și anizotropia lor în cristale de $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2(\text{S}_2)$ pentru energii ale cuantelor de lumină mai joase decât valoarea benzii interzise (intervalul energetic dintre banda de valență și banda de conducție în centrul zonei Brillouin), pentru care cristalele cu grosimi de ordinul zecilor sau sutelor de micrometri sunt transparente.

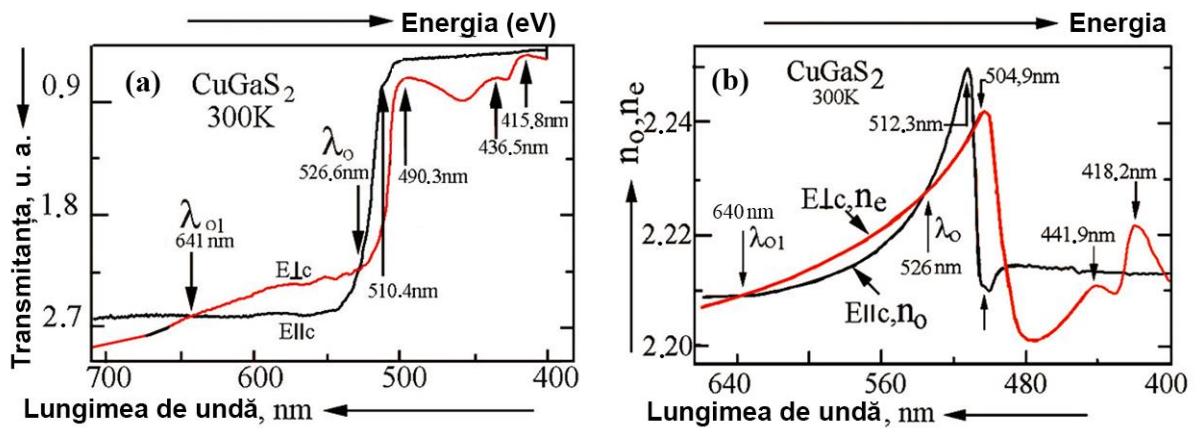


Fig. 4.1. (a) Spectrele de transmisie optică măsurate la temperatura camerei în polarizarea $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ ale cristalelor de CuGaS_2 cu grosimea de $4.5 \mu\text{m}$. (b) Dependențele spectrale ale indicelui de refracție ordinar n_o și extraordinar n_e ale acestui cristal [115]

În Figura 4.1 sunt prezentate spectrele de transmisie măsurate în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ la temperatura camerei ale unui cristal de CuGaS_2 cu grosime $4.5 \mu\text{m}$ în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$. Din figură se vede că curbele spectrelor de transmisie se intersectează în regiunea lungimii de undă de 641.9 nm (λ_{o1}) și 526.6 nm (λ_o), adică la energia cuantelor de 1.931 eV și 2.354 eV , respectiv. Indicele de refracție variază în diapazonul $2.20 - 2.24$ în diapazonul lungimilor de undă ($400 - 660$) nm, iar curbele indicilor de refracție în polarizarea $E_{||c}$ (adică indicele de refracție ordinar n_o) și

$E_{\perp c}$ (indicele de refracție extraordinar n_e) se intersectează la lungimile de undă de 637 nm (1.946 eV) și 526 nm (2.352 eV), care reprezintă punctele izotrope pentru acest cristal. Puncte izotrope la lungimile de undă de 526 nm și 639 nm au fost identificate anterior în cristale de CuGaS_2 cu grosimea de 45 μm și 57 μm [85].

Structura fină în spectrele de transmisie observată la 510.4 nm (2.42 eV) și 490.3 nm (2.53 eV) poate fi atribuită absorbției cauzată de tranzițiile electronice între benzile de valență și banda de conducție în punctul Γ (centrul zonei Brillouin). Distanța energetică dintre aceste tranziții este de 110 meV, ceea ce corespunde despicerii benzii de valență în cristale de CuGaS_2 ilustrată în Figura 2.6a, iar deplasarea marginii de absorbție de la 2.50 eV la 10 K (Figura 2.5b, Tabelul 2.1) către 2.42 eV la 300 K corespunde îngustării benzii interzise cu creșterea temperaturii de la 10 K până la 300 K. Structura fină observată în spectrele de transmisie la 436.5 nm (2.84 eV) și 415.8 nm (2.98 eV) ar putea fi cauzată de tranzițiile electronice în alte puncte critice ale zonei Brillouin, însă aceste efecte este mai rezonabil să fie studiate în spectrele de reflexie măsurate la temperaturi joase, după cum s-a discutat în capitolul 3. O structură fină similară se observă în distribuția spectrală a indicelui de refracție, iar deplasarea maximului în Figura 4.1b de la 512.3 nm în polarizarea $E_{\parallel c}$ către 504.9 nm în polarizarea $E_{\perp c}$ este un alt indiciu al anizotropiei proprietăților optice ale cristalelor de CuGaS_2 .

O structură similară se înregistrează și în dependențele spectrale ale funcțiilor dielectrice ϵ_1 și ϵ_2 (Figura 4.2), calculate din spectrele de reflexie ale cristalelor de CuGaS_2 măsurate la temperatura camerei. Din nou se observă o deplasare a maximelor din aceste spectre spre lungimi de undă mai mari cu trecerea de la polarizarea $E_{\perp c}$ către polarizarea $E_{\parallel c}$.

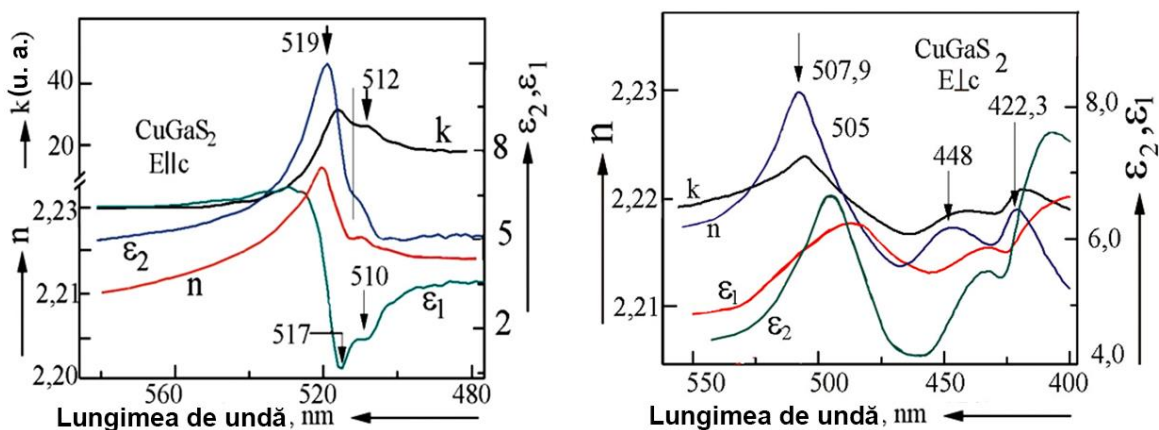


Fig. 4.2. Dependențele spectrale ale funcțiilor dielectrice ϵ_1 , ϵ_2 și ale indicilor de refracție n și de extincție k calculate din spectrele de reflexie ale cristalelor de CuGaS_2 măsurate la temperatura camerei în polarizarea $E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$ [115]

Deplasarea marginii de absorbție în funcție de polarizarea luminii a fost demonstrată anterior în cristale de CuGaS_2 cu grosimea de $45 \mu\text{m}$ [85]. Totodată s-a arătat că transmisia optică descrește mai abrupt în polarizarea $E_{\perp c}$ decât în polarizarea $E_{\parallel c}$. S-a constatat că puterea de absorbție este determinată de puterea oscilatorului tranziției electronice în polarizarea $E_{\perp c}$ și $E_{\parallel c}$. Puterea oscilatorului la lungimi de undă mai mari decât λ_0 de 526 nm (2.35 eV) la temperatura camerei este determinată de proprietățile intrinseci ale materialului (tranzițiile banda de valență – banda de conducție și rezonanțele excitonice), iar puterea oscilatorului la lungimi de undă mai mici decât λ_0 este influențată de condițiile tehnologice de creștere a cristalelor, de devierea de la stoichiometrie, de prezența impurităților în cristal etc. Factorii externi așa ca temperatura și presiunea influențează asupra magnitudinii absorbției, constantelor optice și funcțiilor dielectrice atât la lungimi de undă mai mari, cât și mai joase decât λ_0 [123-127]. Din această cauză este o diferență în datele din literatură cu referință la poziția spectrală a punctelor izotrope în cristale bi-refringente, care poate atinge valori de zeci de nanometri, îndeosebi pentru punctele izotrope din regiunea de transparență a cristalelor.

În cazul cristalelor foarte subțiri, de ordinea unui sau câțiva micrometri, absorbția luminii este determinată de tranzițiile între-bandă, de rezonanțele excitonice și de interferența undelor excitonice adiționale, după cum s-a discutat în capitolul 1. Din datele cu referire la interferența undelor excitonice adiționale în cristale de CuGaS_2 la temperaturi joase (10 K) a fost construită dependența indicilor de refracție în polarizarea $E_{\perp c}$ și $E_{\parallel c}$ și s-a depistat intersecția curbelor n_o și n_e la lungimi de undă de 496.3 nm (2.498 eV) și 495.6 nm (2.501 eV) [85]. După cum s-a discutat în capitolul 2.2, marginea de absorbție și, respectiv, puterea oscilatorului în polarizarea $E_{\parallel c}$ sunt determinate de tranzițiile electronice din banda de valență $V_1(\Gamma_7)$ către banda de conducție $C_1(\Gamma_6)$, iar în polarizarea $E_{\perp c}$ ele sunt determinate de tranzițiile electronice din banda de valență $V_2(\Gamma_6)$ către banda de conducție $C_1(\Gamma_6)$. Respectiv, și curbele dependenței spectrale ale indicilor de refracție n_o și n_e sunt diferite. Însă, utilizarea acestor puncte izotrope la 496.3 nm și 495.6 nm nu este convenabilă pentru dezvoltarea filtrelor optice din două considerente. În primul rând, ele se înregistrează la temperaturi joase, iar filtrele optice trebuie să funcționeze la temperatura camerei. În al doilea rând, pentru funcționarea lor sunt necesare cristale foarte subțiri, care sunt dificile în utilizare. Puncte izotrope au fost înregistrate în CuGaS_2 și la energia cuantelor de 2.7 eV ; 3.7 eV ; 4.1 eV și 4.8 eV din regiunea tranzițiilor inter-bandă în alte puncte critice ale zonei Brillouin [46,49]. Utilizarea acestor puncte izotrope la elaborarea filtrelor optice este afectată de aceleași impedimente.

Mult mai convenabilă este construirea filtrelor optice stop-bandă și trece-bandă în baza punctelor izotrope din regiunea de transparență a cristalelor, care vor fi analizate în capitolul 4.3. Ca și în cazul cristalelor de CuGaS_2 , puncte izotrope au fost înregistrate și în regiunea de transparență a cristalelor de CuAlS_2 . În Figura 4.3 sunt prezentate spectrele de transmisie ale cristalelor CuAlS_2 măsurate în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$. În polarizarea $E\perp c$ se observă benzile de absorbție a_3 și a_4 , iar în polarizarea $E\parallel c$ se înregistrează benzile de absorbție e_3 și e_4 . În afară de acestea, în polarizarea $E\perp c$ se observă două platouri a_1 și a_2 , precum și două maxime de transmisie m_1 și m_2 . Maximele de absorbție e_3 , e_4 sunt din nou deplasate față de maximele a_3 și a_4 , ceea ce indică la anizotropia proprietăților optice ale cristalelor de CuAlS_2 .

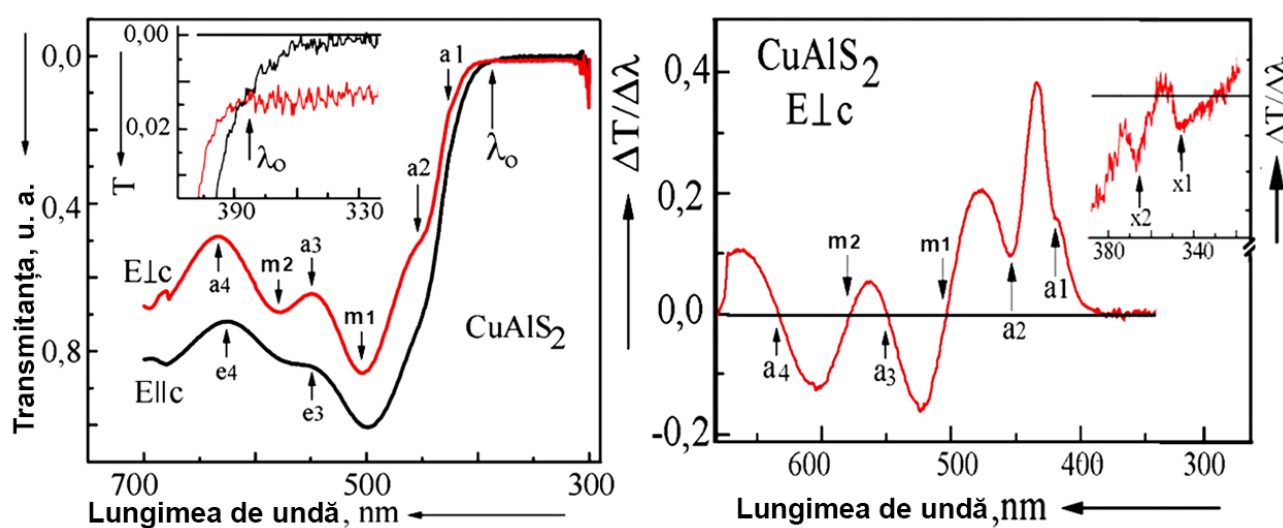


Fig. 4.3. Spectrele de transmisie optică și spectrele de transmisie modulate după lungimea de undă măsurate la temperatura camerei în polarizarea $E\parallel c$ și $E\perp c$ ale cristalelor de CuAlS_2 cu grosimea de $223 \mu\text{m}$ [128]

Pentru determinarea mai precisă a poziției benzilor de transmisie, au fost măsurate spectrele de transmisie modulate după lungimea de undă, în care maximele de absorbție corespund punctelor de intersecție cu axa absciselor ale curbelor modulate după lungimea de undă, deoarece aceste curbe reprezintă derivata pe lungimea de undă a spectrelor de absorbție. Două minime adiționale, notate ca x_1 și x_2 se observă în spectrele modulate după lungimea de undă. Maximele a_3 , a_4 și minimele m_1 , m_2 în spectrele de absorbție corespund lungimilor de undă la care curbele spectrelor modulate după lungimea de undă intersectează axa absciselor. Benzile de absorbție a_1 și a_2 nu sunt destul de pronunțate ca să rezulte în intersecția cu axa absciselor în aceste puncte a curbei modulate după lungimea de undă. Benzile de absorbție $a_1 - a_4$ sunt, cel mai probabil, cauzate de tranziții electronice asociate cu unele impurități în cristale de CuAlS_2 , iar structura spectrală marcată ca x_1 și x_2 se află

în regiunea marginii de absorbție fundamentale asociate cu tranzițiile electronice din banda de valență către banda de conducție în centrul zonei Brillouin. Lungimile de undă și energia fotonilor ale benzilor de absorbție discutate sunt prezentate în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Lungimile de undă și energia fotonilor ale benzilor de absorbție observate în Figura 4.3

Structura observată în spectrul de transmisie	a1	a2	a3	a4	m1	m2	x1	x2
Lungimea de undă (nm)	420	450	550	630	500	575	348	368
Energia fotonilor (eV)	2.95	2.76	2.25	1.97	2.45	2.14	3.56	3.37

Anizotropia marginii de absorbție este determinată de tranzițiile electronice în diferite polarizări ale luminii. În polarizarea $E||c$ marginea de absorbție este formată de către tranzițiile electronice din banda de valență $V_1(\Gamma_7)$ către banda de conducție $C_1(\Gamma_6)$, iar în polarizarea $E\perp c$ tranzițiile au loc din banda de valență $V_2(\Gamma_6)$ către banda de conducție $C_1(\Gamma_6)$. Deoarece puterea de oscilație a excitonilor Γ_4 este mult mai mare decât cea a excitonilor Γ_5 , după cum s-a discutat în capitolul 2 [65,116], absorbția în apropierea marginii fundamentale este mai mare în polarizarea $E||c$. Însă, cu deplasarea de la marginea de absorbție spre lungimi de undă mai mari, adică spre regiunea extrinsecă, absorbția devine mai puternică în polarizarea $E\perp c$. Ca rezultat, curbele de transmisie optică se intersectează la lungimi de undă în jur de 385 nm, după cum se vede din insertul în Figura 4.3 (stânga), ceea ce corespunde punctului izotrop λ_0 după cum se discută mai jos în legătură cu dependențele spectrale ale indicilor de refracție ordinari și extraordinari. Atunci când radiația cu lungimea de undă $\lambda = \lambda_0$ se propagă în cristal, are loc transferul de energie de la modurile polarizate n_o (sau n_e) către modurile polarizate n_e (sau n_o), adică are loc interacțiunea în punctul izotrop al modurilor ortogonal polarizate. Anizotropia proprietăților optice ale cristalelor de CuAlS_2 este investigată în continuare în legătură cu analiza dependențelor spectrale ale indicilor de refracție și extincție n , k și a funcțiilor dielectrice ϵ_1 , ϵ_2 calculate cu relațiile Kramers-Kronig din spectrele de reflexie măsurate la temperatura camerei.

În Figura 4.4 este arătată dependența spectrală a componentelor reale ϵ_1 și imaginare ϵ_2 ale funcției dielectrice pentru cristale de CuAlS_2 cu grosimea de 223 μm . Anizotropia proprietăților optice este clar evidentă din compararea spectrelor pentru polarizările $E||c$ și $E\perp c$.

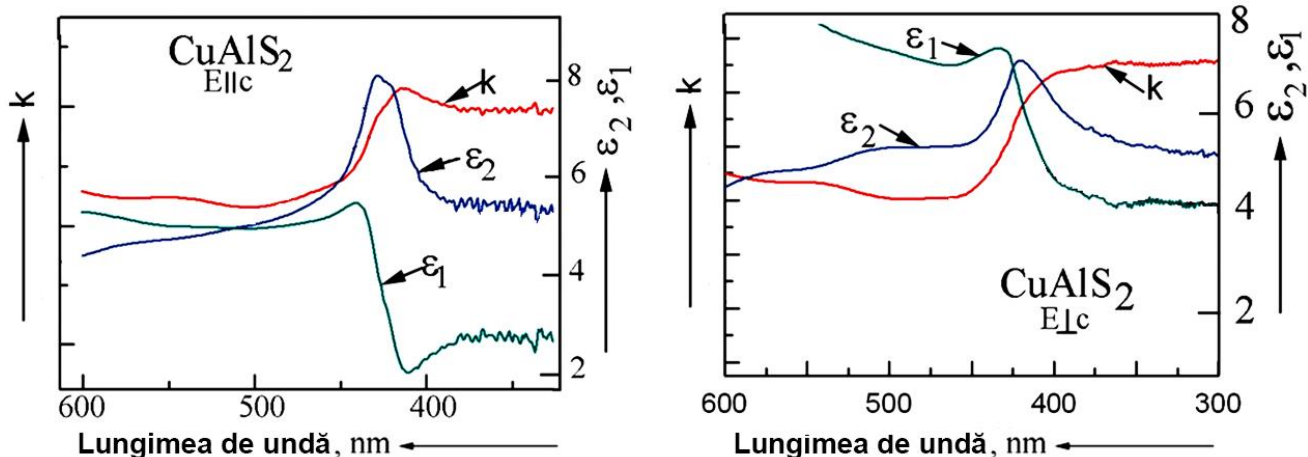


Fig. 4.4. Dependențele spectrale ale funcțiilor dielectrice ϵ_1 , ϵ_2 și indicelui de extincție k calculate din spectrele de reflexie ale cristalelor CuAlS_2 cu grosimea de $223 \mu\text{m}$ măsurate în polarizările $E||c$ și $E\perp c$ la temperatura camerei [128]

Dependențele spectrale ale indicilor de refracție ordinari și extraordinari pentru cristale de CuAlS_2 cu grosimea de $223 \mu\text{m}$ și $35 \mu\text{m}$ sunt comparate în Figura 4.5. Se poate vedea că un punct izotrop λ_0 este inerent ambelor cristale în diapazonul lungimilor de undă scurte, el fiind plasat în jur de 380 nm pentru cristale cu grosimea de $223 \mu\text{m}$ și în jur de 375 nm pentru cristale cu grosimea de $35 \mu\text{m}$. Această valoare este aproape de valoarea punctului izotrop raportat anterior pentru cristale de 378 nm [82].

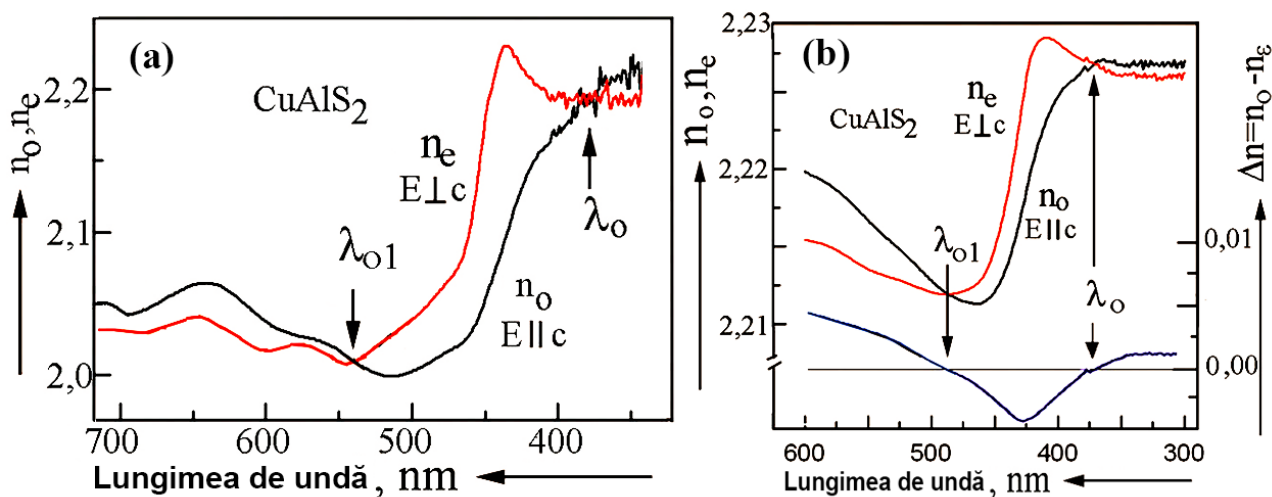


Fig. 4.5. Dependențele spectrale ale indicilor de refracție ordinari și extraordinari calculate din spectrele de reflexie ale cristalelor CuAlS_2 cu grosimea de $223 \mu\text{m}$ (a) și $35 \mu\text{m}$ (b) [128]

În afară de punctul izotrop λ_0 , o altă lungime de undă izotropă λ_{o1} este caracteristică pentru ambele cristale la lungimi de undă mai mari. Însă, diferența în poziția spectrală a acestui punct

izotrop în cristale cu diferită grosime, el fiind situat în jur de 535 nm în cristale cu grosimea de 223 μm și în jur de 485 nm în cristale cu grosimea de 35 μm , este mult mai mare decât pentru punctul izotrop din regiunea lungimilor de unde scurte, adică din apropierea marginii de absorbție fundamentale. Dependența parametrilor filtrelor optice produse în baza cristalelor cu puncte izotrope de grosimea cristalelor a fost demonstrată anterior [82,129]. Aceste observații se explică prin faptul că poziția spectrală a punctului izotrop este influențată nu doar de giroscopia intrinsecă, dar și de alți factori, printre care concentrația impurităților, care poate fi diferită în funcție de condițiile tehnologice de creștere a cristalelor. Evident că proprietățile intrinseci nu sunt semnificativ influențate de condițiile tehnologice de creștere a cristalelor. De aceea poziția spectrală a punctului izotrop λ_0 nu diferă foarte mult în cristale cu diferită grosime, spre deosebire de lungimea de undă a punctului izotrop λ_{01} .

Din Figura 4.5 reiese că cristalele dau dovadă de birefrință negativă $(n_e - n_o) > 0$ la lungimi de undă mai mari decât λ_0 și mai scurte decât λ_{01} , iar birefrința este pozitivă pentru diapazonul lungimilor de undă dintre punctele izotrope $\lambda_{01} < \lambda < \lambda_0$. Nu doar poziția spectrală a punctului izotrop λ_{01} este diferită în cristale cu diferită grosime, dar și valoarea birefrinței $(n_e - n_o)$ este cu un ordin de mărime mai mare în cristale cu grosimea de 223 μm decât în cele cu grosimea de 35 μm . Prezența unei concentrații mari a impurităților în cristalele cu grosimea de 223 μm este demonstrată prin prezența benzilor de absorbție $a_1 - a_4$ în spectrele de transmisie optică din Figura 4.3.

În Figura 4.6 sunt arătate dependențele spectrale ale funcțiilor dielectrice ale cristalelor de CuAlS_2 cu grosimea de 93 μm , adică o grosime intermediară între 35 μm și 223 μm , care de asemenea demonstrează o anizotropie semnificativă a proprietăților optice ale cristalelor de CuAlS_2 .

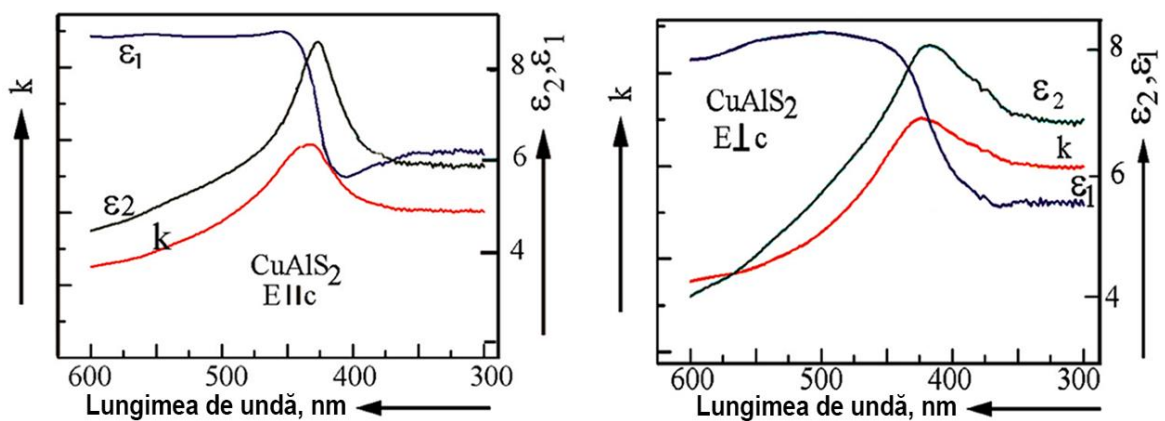


Fig. 4.6. Dependențele spectrale ale funcțiilor dielectrice ϵ_1 , ϵ_2 și indicelui de extincție k calculate din spectrele de reflexie ale cristalelor CuAlS_2 cu grosimea de 93 μm măsurate în polarizările $E||c$ și $E\perp c$ la temperatura camerei [128]

Comparația din Figura 4.7 a dependențelor spectrale ale indicilor de refracție ordinari și extraordinari ale cristalelor de CuAlS_2 cu grosimile de $93 \mu\text{m}$ și $15 \mu\text{m}$ scoate în evidență același comportament ca și comparația din Figura 4.5. Din nou se înregistrează un punct izotrop în regiunea marginii de absorbție, care este situat la lungimea de 380 nm în cristale cu grosimea de $93 \mu\text{m}$ și la 385 nm în cele cu grosimea de $15 \mu\text{m}$. Din nou, variația poziției acestui punct izotrop nu este foarte puternică (în jur de 5 nm). În cristale cu grosimea mai mică (de 15 nm) se observă un maximum la 359 nm (3.45 eV), care se asociază cu tranzițiile electronice interbandă în centrul zonei Brillouin.

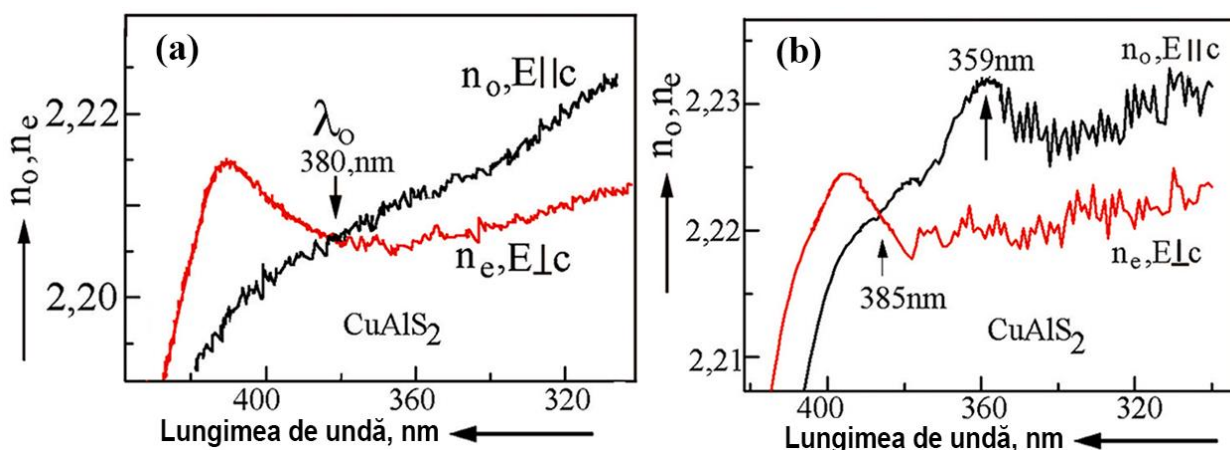


Fig. 4.7. Dependențele spectrale ale indicilor de refracție ordinari și extraordinari calculate din spectrele de reflexie ale cristalelor CuAlS_2 cu grosimea de $93 \mu\text{m}$ (a) și $15 \mu\text{m}$ (b) [128]

În ambele cristale cu grosimea de $93 \mu\text{m}$ și $15 \mu\text{m}$ nu a fost înregistrat al doilea punct izotrop în regiunea de transparență. O analiză a dependențelor spectrale din figurile 4.1-4.7 și a poziției punctelor izotrope în cristale cu diferite grosimi prezentată sumar în tabelul 4.2 arată că nu există o corelație evidentă între poziția spectrală a punctului izotrop și grosimea cristalului.

Tabelul 4.2. Poziția spectrală a punctelor izotrope în cristale de CuAlS_2 cu diferite grosimi

Grosimea cristalului (μm)	223	93	35	15
Poziția spectrală a punctului izotrop λ_0 (nm)	380	380	375	385
Poziția spectrală a punctului izotrop λ_{01} (nm)	535	-	485	-

Punctul izotrop din apropierea marginii de absorbție în cristale mai groase (de 223 μm și 93 μm) este plasat în jur de 380 nm, iar în cristale mai subțiri variația poziției acestui punct izotrop este mai mare, el fiind plasat la 370 nm în cristale cu grosimea de 35 μm , sau 385 nm în cristale cu grosimea de 15 μm . Punctul izotrop din regiunea de transparență a cristalelor se deplasează de la 535 nm spre 485 nm cu schimbarea grosimii cristalului de la 223 μm către 35 nm. Însă acest punct izotrop lipsește în cristale cu grosimea de 93 μm și 15 μm . Această analiză confirmă valabilitatea presupunerii că poziția punctului izotrop este influențată de concentrația impurităților în cristale, inclusiv a celor ne-controlate, concentrația cărora poate varia ne-controlat la schimbarea ne semnificativă a condițiilor tehnologice de creștere, inclusiv a gradului de puritate al precursorilor. Această presupunere este susținută și de spectrul de transmisie optică al cristalelor cu grosimea de 93 μm măsurat la temperatura camerei într-un diapazon mai larg al lungimilor de undă (Figura 4.8).

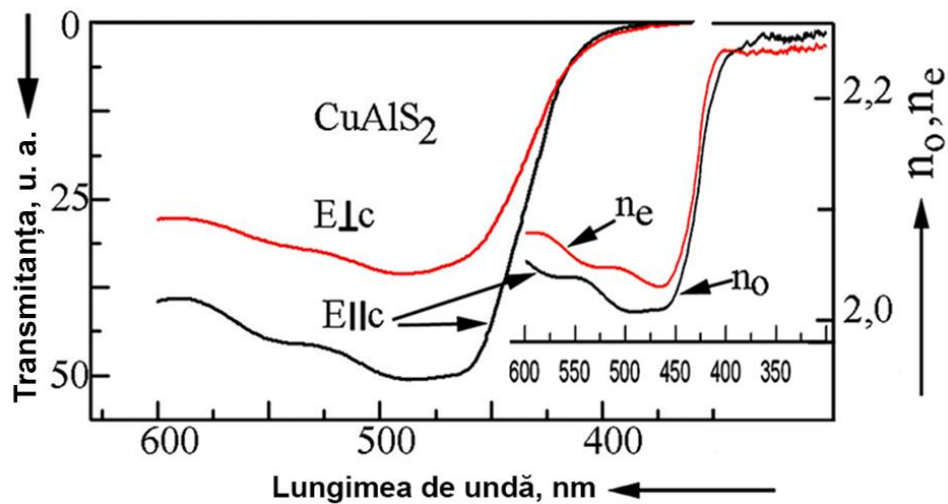


Fig. 4.8. Spectrul de transmisie optică al cristalelor de CuAlS_2 cu grosimea de 93 μm măsurat la temperatura camerei în diapazonul lungimilor de undă (300 – 600) nm la temperatura camerei și dependența spectrală ale indicilor de refracție ordinari și extraordinari [128]

Compararea spectrelor din Figura 4.3 și 4.8 arată prezenta clară a benzilor de absorbție a1 – a4 legate de impurități în cristale cu grosimea de 223 μm și absența lor practică în cristale cu grosimea de 93 μm . Totodată, În cristale cu grosimea de 223 μm se înregistrează clar punctul izotrop la 535 nm (Figura 4.5a), iar curbele dependențelor spectrale ale indicilor de refracție n_o și n_e nu se intersectează la lungimi de undă mai mari decât 400 nm în cristale cu grosimea de 93 μm (Figura 4.8).

4.2 Birefrința cristalelor soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

Soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ca și soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ dau dovadă de birefrință și de existență a lungimilor de undă izotrope, la care are loc intersecția dependențelor spectrale ale indicilor de refracție ordinari și extraordinari. La aceste lungimi de undă se produce ajustarea fazelor razelor ordinare și extraordinare, care conduce la transferul energiei între modurile ortogonal polarizate [6], adică există un element de cuplare între moduri. Transferul de energie între moduri are loc în multe cristale, iar elementul de cuplare poate fi asigurat de diferite mecanisme, după cum s-a discutat mai sus. Investigațiile anterioare au demonstrat că elementul de cuplare este asigurat de efectele dispersiei spațiale în cazul activității optice [3-10,81,130,131]. Un exemplu de transfer a energiei în cristalele compușilor semiconductori $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ prin cuplare între modurile polaritonului excitonic Γ_4 cu putere mare a oscilatorului către excitonul Γ_5 cu putere joasă a oscilatorului a fost discutat în capitolul 1. În unele cristale așa ca AgGaS_2 , AgGaSe_2 [8,131-133], CdGa_2S_4 [134-137] activitatea optică este naturală, iar în altele așa ca CdS , CdSe și ZnO [138], în care efectele giroscopice sunt interzise din considerente teoretice, activitatea optică este indusă de tensiuni interne produse în timpul creșterii [138-140].

Investigațiile în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ sugerează că cuplarea între moduri, ca și în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$, are loc datorită activității optice naturale, în mod similar cu cristalele de AgGaSe_2 [131,132]. Însă, activitatea optică în aceste soluții este asigurată de efectele dispersiei spațiale și tranzițiile electronice inter-bandă în cazul punctelor izotrope din apropierea marginii de absorbție și de efectele absorbției pe impurități în cazul punctelor izotrope din regiunea de transparență a cristalelor.

Diferența indicilor de refracție ordinari și extraordinari poate fi determinată prin înregistrarea interferenței în spectrele de transmisie sau de reflexie ale cristalelor subțiri măsurate în polarizările $E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$. La propagarea luminii prin cristalele subțiri cu suprafețe plane-paralele, are loc interferența undelor de lumină reflectate de la prima și a doua suprafață a cristalului conform următoarei condiții:

$$2\pi nd\lambda^{-1} = N\pi + \pi/2 \quad (4.1)$$

unde n este indicele de refracție, d este grosimea cristalului, iar N este numărul benzii de interferență. Determinând lungimea de undă a două maxime (minime) adiacente λ_a și λ_b din spectrele de interferență (de transmisie sau de reflexie) și cunoscând grosimea cristalului d poate fi determinat indicele de refracție. Spectrele de transmisie sau de reflexie se măsoară separat pentru polarizările $E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$, din care se determină indicele de refracție n_{\parallel} și n_{\perp} , respectiv.

$$n_{\parallel} = 1/2d(\lambda_{a\parallel}^{-1} - \lambda_{b\parallel}^{-1}) \quad \text{pentru polarizarea } E \parallel c, \quad (4.2)$$

$$n_{\perp} = 1/2d(\lambda_{a\perp}^{-1} - \lambda_{b\perp}^{-1}) \quad \text{pentru polarizarea } E \perp c, \quad (4.3)$$

Însă, măsurătorile cu două polarizatoare în configurația polarizator-cristal-analizator este mai sensibilă și mai eficientă pentru determinarea birefrinței $\Delta n = n_o - n_e$. În cristalul plasat între două polarizatoare, undele de lumină cu polarizarea $E \parallel c$ și $E \perp c$ obțin o diferență de fază și produc o serie de benzi de absorbție sau de reflexie în rezultatul interferenței. Diferența de fază este acumulată datorită vitezei diferite de propagare a undelor de lumină cu diferită polarizare, adică datorită diferenței indicilor de refracție n_o și n_e . Poziția benzilor de interferență în acest caz este determinată de grosimea cristalului și de diferența indicilor de refracție $\Delta n = n_o - n_e$. Ca exemplu, în Figura 4.9 sunt prezentate spectrele de transmisie măsurate într-un cristal cu grosimea de 45 μm și compoziția $\text{CuGa}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Se}_2$ plasat între două polarizatoare paralele.

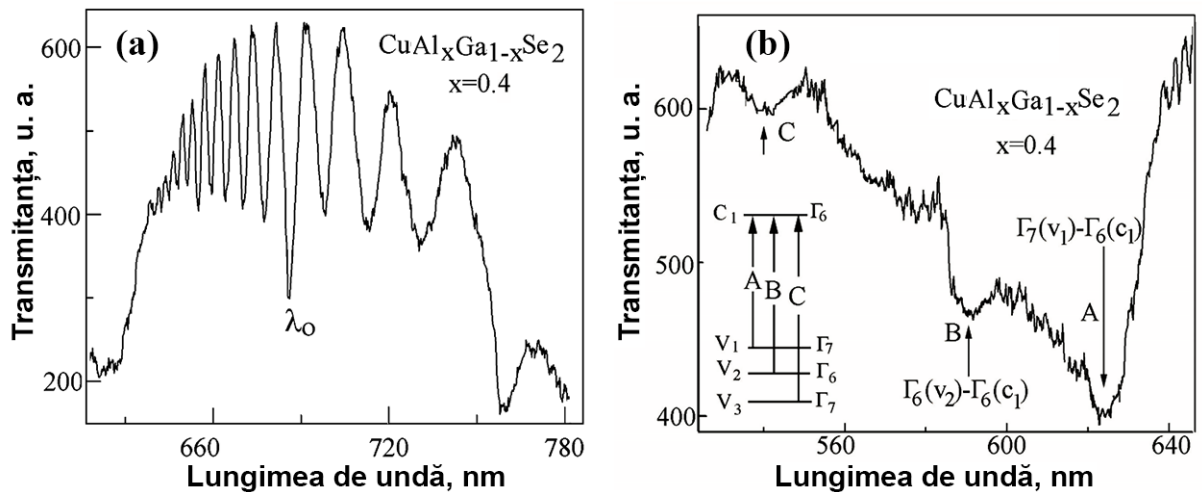


Fig. 4.9. Spectrul de transmisie optică al unui cristal $\text{CuGa}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Se}_2$ cu grosimea de 45 μm plasat între două polarizatoare paralele, măsurat în regiunea de transparență (a) și în regiunea marginii de absorbție fundamentale (b) [141]

În regiunea de transparență a cristalului (Figura 4.9a) se observă o serie de benzi de interferență, una dintre care este mai pronunțată la lungimea de undă izotropă λ_0 în jur de 690 nm. Din poziția spectrală a acestor benzi de interferență a fost determinată dependența spectrală a birefrinței $\Delta n = n_o - n_e$. În apropierea marginii de absorbție (Figura 4.9b) se înregistrează trei benzi de absorbție la lungimile de undă de 623 nm (1.99 eV), 590 nm (2.10 eV) și 540 nm (2.30 eV). Poziția energetică a acestor benzi este deplasată cu cca 100 meV în raport cu poziția excitonilor A, B și C, respectiv, dedusă din măsurătorile spectrelor de reflexie la temperatura de 10 K. Această

deplasare are loc din cauza îngustării benzii interzise cu creșterea temperaturii de la 10 K până la 300 K. Prin urmare aceste benzi de absorbție pot fi atribuite tranzițiilor electronice din benzile de valență V_1 , V_2 și V_3 către banda de conducție C_1 , după cum este ilustrat în insertul din Figura 4.9b.

În Figura 4.10 sunt prezentate spectrele de transmisie optică ale cristalelelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ cu trei compoziții diferite ($x = 0.0; 0.5; 0.8$) plasate între două polarizatoare încrucișate. Din nou se observă o serie de benzi de interferență, distanța spectrală dintre care este determinată de birefrința cristalelelor respective $\Delta n = n_o - n_e$. Însă, spre deosebire de Figura 4.9a, în care banda de interferență din apropierea punctului izotrop demonstra o descreștere mai pronunțată a transmisiei optice, în cristalele plasate între polarizatoare încrucișate, din contra, banda de interferență din apropierea punctului izotrop (580 nm pentru $x = 0.8$; 670 nm pentru $x = 0.5$ și 810 nm pentru $x = 0.0$) arată o creștere mai pronunțată a transmisiei.

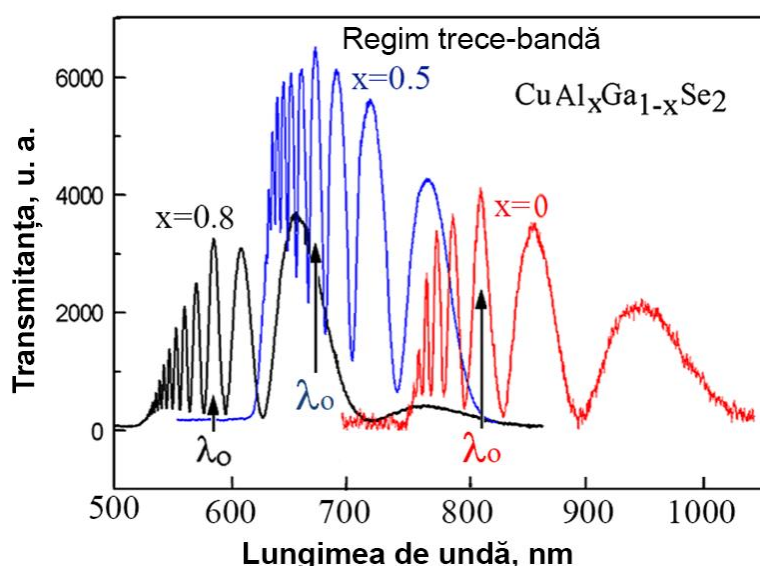


Fig. 4.10. Spectrele de transmisie optică ale cristalelelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ cu valorile x de 0.0; 0.5; 0.8 și grosimile de 109 μm ; 145 μm ; 150 μm , respectiv, plasate între două polarizatoare încrucișate [141]

Dependența spectrală a birefrinței pentru soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, dedusă din analiza spectrelor de transparență ale cristalelelor cu diferite compoziții și diferite grosimi, plasate între două polarizatoare (adică în configurația polarizator-cristal-analizator), este arătată în Figura 4.11. Lungimile de undă, la care aceste curbe intersectează axa absciselor corespunde punctelor izotrope pentru cristalul cu compoziția respectivă.

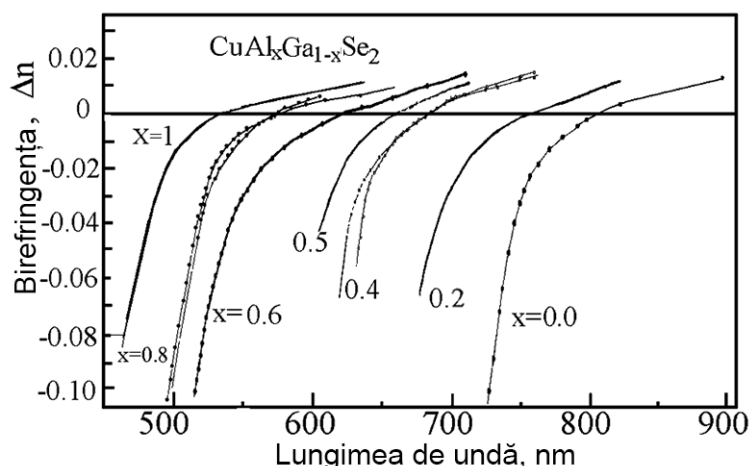


Fig. 4.11. Dependența spectrală a birefringenței în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ [141]

Utilizând datele din Figura 4.11, a fost construită dependența lungimii de undă izotrope în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ în funcție de compoziția x , care este prezentată în Figura 4.12a. În această figură este arătată și dependența lărgimii benzii interzise de compoziție la temperatura camerei și la temperatura de 10 K, fără a lua în considerare factorul de ne-linearitate al acestei dependențe, care este nesemnificativ pentru soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ cum s-a discutat în capitolul 3. Din Figura 4.12a se vede că dependența punctului izotrop λ_o de compoziția soluției solide urmărește dependența benzii interzise. Un astfel de comportament este caracteristic pentru punctele izotrope situate în regiunea de transparență a cristalelor, dar în apropierea marginii de absorbție. Astfel de puncte izotrope sunt determinate de proprietățile intrinseci ale cristalului și sunt puțin influențate de factorii extrinseci, inclusiv de contaminarea cristalului cu impurități. Un comportament asemănător îl manifestă și punctul izotrop λ_o observat în soluțiile solide de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$, care este arătat în Figura 4.12b. Distanța dintre marginea benzii de absorbție (banda interzisă) și punctul izotrop λ_o în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ descreește de la 300 meV [$\Delta E = 2.60 \text{ eV} (475 \text{ nm}) - 2.30 \text{ eV} (540 \text{ nm})$] pentru CuAlSe_2 , până la 180 meV [$\Delta E = 1.71 \text{ eV} (725 \text{ nm}) - 1.53 \text{ eV} (810 \text{ nm})$] pentru CuGaSe_2 . În soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ această distanță energetică descreește de la 270 meV [$\Delta E = 3.49 \text{ eV} (355 \text{ nm}) - 3.22 \text{ eV} (385 \text{ nm})$] pentru CuAlS_2 , până la 120 meV [$\Delta E = 2.48 \text{ eV} (500 \text{ nm}) - 2.36 \text{ eV} (526 \text{ nm})$] pentru CuGaS_2 . Totodată, un punct izotrop din regiunea de transparență a cristalelor de CuAlS_2 (λ_{o1}) a fost înregistrat la 535 nm [128] și un punct izotrop la 639 nm a fost observat în cristale de CuGaS_2 [85].

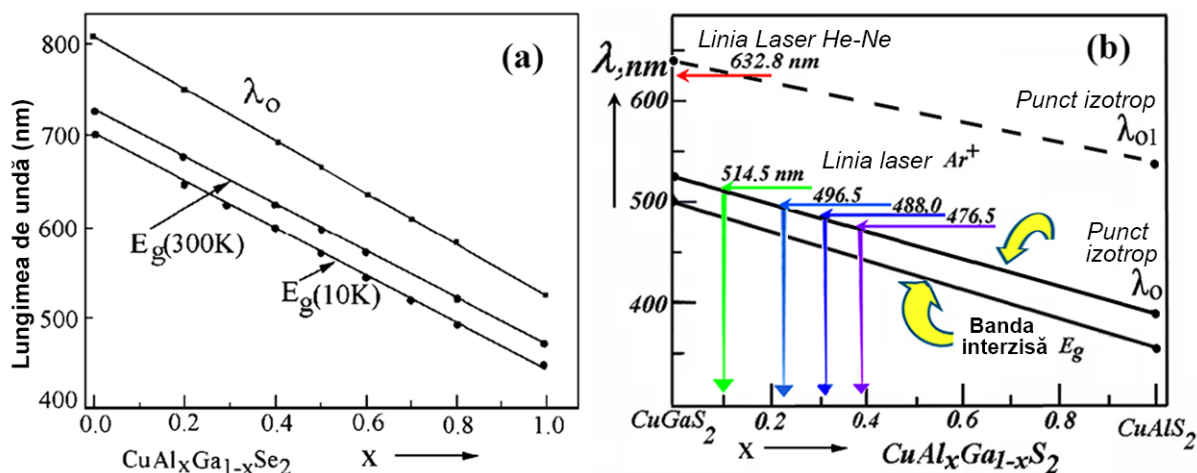


Fig. 4.12. Dependența poziției spectrale a lungimii de undă izotrope și a valorii benzii interzise de compoziția x a soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (a) și $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ (b)

[115,141,142]

Posibilitatea de a ajusta poziția spectrală a punctului izotrop prin variația compoziției chimice x a soluțiilor solide este foarte importantă pentru dezvoltarea filtrelor optice, după cum s-a menționat în capitolul 1 și se va prezenta în capitolul 4.3. Filtrele trece-bandă și stop-bandă sunt în deosebi importante pentru spectroscopia Raman, deoarece ele pot avea o bandă spectrală foarte îngustă, ceea ce face posibilă efectuarea măsurătorilor împrăștierii Raman în apropierea liniei de excitație laser utilizând un monocromator ordinar în locul spectrometrului dublu sau triplu, ceea ce reduce substanțial costul instalațiilor. Acest lucru este îndeosebi important în cazul utilizării pentru excitație a laserelor semiconductoare, care sunt mult mai ieftine în comparație cu laserele pe gaze, pe corp solid sau pe coloranți, însă, laserele pe semiconductori au o bandă de emisie mai largă.

Pentru utilizarea cristalelor semiconductoare în astfel de aplicații a filtrelor optice este necesar ca banda optică a filtrului să coincidă cu banda de emisie a laserului și să fie destul de îngustă. În Figura 4.12 este demonstrată posibilitatea utilizării soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (Figura 4.12a) și $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ (Figura 4.12b). Din această figură se vede că soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ cu compoziția $\text{CuGa}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{Se}_2$ pot fi utilizate în spectroscopia Raman în combinație cu laserul pe He-Ne cu lungimea de undă a radiației de 632.8 nm. Pentru liniile laserului cu Kr^+ cu lungimile de undă de 568 nm, 647 nm și 676 nm pot fi utilizate soluțiile solide $\text{CuGa}_{0.15}\text{Al}_{0.85}\text{Se}_2$, $\text{CuGa}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{Se}_2$, respectiv, iar pentru ajustarea la liniile laserului cu Ar^+ cu lungimile de undă între 476.5 nm și 514.5 nm pot fi utilizate soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ cu compoziția x în diapazonul 0.1 – 0.4. Punctul izotrop λ_{01} de la 640 nm în cristale de CuGaS_2 este în apropierea liniei laser He-Ne de la 632.8 nm. Ajustarea la această linie laser ar putea fi efectuată

prin controlul gradului de dopare a cristalelor, deoarece punctul izotrop λ_{o1} se deplasează în cristale crescute în diferite condiții tehnologice, după cum s-a discutat mai sus. Poziția spectrală a punctului izotrop λ_{o1} în cristale de CuAlS_2 variază în diapazonul de la 535 nm până la 485 nm, după cum s-a menționat mai sus. Prin urmare el ar putea fi utilizat pentru ajustarea la linia laserului cu neodim de la 532 nm sau la liniile laserului cu Ar^+ . Totodată, soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ pot fi utilizate în combinație cu laserele pe semiconductori cu lungimea de undă a radiației emise în diapazonul (530 – 810) nm, iar soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ – cu laserele cu lungimea de undă în diapazonul (380 – 640) nm.

4.3 Filtre optice trece-bandă și stop-bandă în baza cristalelor birefringente

$\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2(\text{S}_2)$

Radiația care trece printr-un cristal rămâne polarizată linear la lungimi de undă izotrope. Însă, orice lumină polarizată linear poate fi prezentată ca o sumă a două unde polarizate circular în direcții opuse. Prin urmare, transmisia optică a unui sistem polarizator-cristal-analizator cu polarizatoare orientate reciproc perpendicular este determinat în punctul izotrop de interacțiunea a două moduri, care acumulează o diferență de fază după trecerea prin cristal. Această diferență de fază este determinată de valoarea rotației specifice ρ a cristalului. Această ipoteză a fost verificată în particular în cristale de CuGa_2S_4 [124,140,143]. Dependența coeficientului de transmisie a filtrului de grosimea cristalului a fost calculată ținând cont de valoarea helicității și rotației specifice ρ [140,143-150]. Valorile obținute pentru transmisia T sunt în bună concordanță cu curbele teoretice, care se descriu prin expresia $T = \sin^2 \rho d$.

Propagarea radiației electromagnetice printr-un mediu transparent este descrisă de ecuațiile Maxwell:

$$\Delta E = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (4.4)$$

unde E este vectorul intensității câmpului electric al unde electromagnetice, iar ε este permitivitatea dielectrică a cristalului descrisă de către un tensor simetric de gradul doi în sistemul principal de coordonate cu componente ε_{ij} independente, diferite de zero.

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

În cazul când undele interacționează, această interacțiune este descrisă de elementele matriciale ne-diagonale diferite de zero ale tensorului permitivității dielectrice:

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} \begin{pmatrix} E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \frac{\omega^2}{C^2} \begin{pmatrix} \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Diagonalizarea tensorului permitivității dielectrice (4.5) este efectuată în supoziția că undele polarizate în planuri reciproc perpendiculare nu interacționează. Secțiunea transversală a indicelui optic în planul perpendicular pe axa X, care reprezintă direcția de propagare a radiației, pentru un cristal uni-axial este o elipsă cu semi-axele egale cu ε_{yy} și ε_{zz} . În așa caz, ecuația (4.6) va avea următoarea formă matricială:

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} \begin{pmatrix} E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \frac{\omega^2}{C^2} \begin{pmatrix} \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

În lipsa interacțiunii, adică atunci când $\varepsilon_{yz} = 0$, ecuația (4.7) are soluții caracterizate de valorile $K_o = (2\pi n_o/\lambda)$ și $K_e = (2\pi n_e/\lambda)$, unde K_o și K_e sunt valorile vectorului de undă ale undelor ordinare și extraordinare, respectiv:

$$n_o^2 = \varepsilon_{yy}, n_e^2 = \varepsilon_{zz}. \quad (4.8)$$

În cazul, când $\varepsilon_{yz} \neq 0$, ecuația (4.6) are următoarele soluții [138,139,144]:

$$K_+ = 2\pi n_+/\lambda, \quad K_- = 2\pi n_-/\lambda, \quad (4.9)$$

unde

$$n_+ - n_- = [1 + Y^2(\lambda)]^{1/2} \varepsilon_{yz}/n, \quad (5.10)$$

iar $n = (n_e + n_o)/2$ este indicele de refracție mediu și funcția $Y(\lambda)$ este legată de el prin următoare relație:

$$Y(\lambda) = n(n_e - n_o)/\varepsilon_{yz} = (n_e^2 - n_o^2)/2\varepsilon_{yz}. \quad (4.11).$$

Valoarea Y se schimbă rapid cu trecerea prin punctul izotrop. De exemplu, Y crește de la 0 până la 10^3 la schimbarea valorii $n(n_e - n_o)$ de la 0 până la 10^{-3} , atunci când $\varepsilon_{yz} = 10^{-6}$ [139].

În regiunea spectrală îndepărtată de λ_o valoarea Y este destul de mare și ea se schimbă neesențial cu schimbarea lungimii de undă λ . În această regiune, din ecuația (4.10) se obține valoarea $n_+ - n_- = n_e - n_o$. Pe de altă parte, în vecinătatea lungimii de undă izotrope λ_o , adică în intervalul spectral în care Y se schimbă rapid, noțiunea de moduri ordinare și extraordinare își pierde sensul, el fiind valid doar în afara acestui interval. Această concluzie este confirmată de analiza polarizării vibrațiilor cu n_+ și n_- în regiunea spectrală îndepărtată de λ_o [138,139].

Din punct de vedere al sensului fizic, aceasta înseamnă că interacțiunea modurilor (adică transferul de energie între moduri) are loc mai efectiv în vecinătatea punctului izotrop al cristalului. Pentru realizarea transferului de energie între moduri trebuie să fie satisfăcute două condiții, și anume (i) ajustarea fazelor și (ii) cuplarea între moduri. Prima condiție este satisfăcută în cristalele anizotrope, care posedă puncte izotrope. Îndeplinirea condiției a doua este determinată de valoarea

elementului de cuplare ε_{yz} [138, 139]. Atunci când $|n_e - n_o| \gg \varepsilon_{yz}$, în cristal practic se propagă două moduri independente cu indicii de refracție n_o și n_e , care practic nu interacționează.

Cantitatea de energie, care se transferă de la modul polarizat în direcție axei Y către modul polarizat în direcția axei Z la propagarea radiației printr-un cristal cu grosimea x este determinată de următoarea expresie [138]:

$$J_T(X, \lambda) = [J_y(x)J_z(x)]^{0.5} |\beta|^2 \frac{\sin^2 \left[\left(|\beta|^2 + \left(\frac{\Delta K}{2} \right)^2 \right)^{0.5} X \right]}{|\beta|^2 + \left(\frac{\Delta K}{2} \right)^2} \quad (4.12)$$

unde $J_y(x)$ este intensitatea modului polarizat în direcția axei Z după propagarea la adâncimea x în cristal cu condiția că modurile nu interacționează, β este parametrul de interacțiune, care este proporțional cu ε_{yz} :

$$\beta = \pi \varepsilon_{yz} / n \lambda, \Delta k = k_e - k_o = 2\pi(n_e - n_o) / \lambda. \quad (4.13)$$

Afirmații similare sunt valabile pentru $J_z(x)$.

Absorbția este slabă în regiunea de transparență a cristalului. Produsul intensităților modurilor polarizate în direcțiile axelor Y și Z este egal cu pătratul intensității radiației incidente pe cristal, adică $J_y(x)J_z(x) = J_o^2$. În punctul izotrop al cristalului, unde $\Delta k = 0$, este îndeplinită următoarea relație:

$$J_T(x, \lambda_o) = J_o \sin^2 |\beta| x \quad (4.14)$$

Apariția elementului ne-diagonal ε_{zz} al tensorului permitivității dielectrice este condiționat de dispersia spațială. Tensorul permitivității dielectrice a cristalului $\varepsilon(\omega, K)$ depinde atât de frecvență ω cât și de vectorul de undă K .

După cum s-a menționat mai sus, coeficientul de transmisie T este legat de grosimea cristalului prin următoarea relație:

$$T = \sin^2 \rho d. \quad (4.15)$$

Din comparația relațiilor (4.14) și (4.15) reiese că constanta de interacțiune este de fapt valoarea rotației specifice ρ în punctul izotrop. Prin urmare, din ecuația (4.12) poate fi determinată transmisia:

$$T = \frac{\sin^2(\pi / \lambda) \left(\delta n^2 + \Delta n^2 \right)^{0.5} d}{1 + (\Delta n / \delta n)^2} \quad (4.16)$$

unde $\Delta n = n_e - n_o$ este birefrința lineară a cristalului, $\delta n = \lambda \rho / \pi$ este birefrința circulară, d este grosimea cristalului. Din relația (4.15) rezultă că grosimea optimală a cristalului, care corespunde maximului de transparență, este egală cu $d = \pi / 2 \rho_o$, unde $\rho_o = \rho(\lambda_o)$.

Conform expresiei (4.16), pentru un cristal cu grosimea $d=\pi/2\rho_o$, selectivitatea filtrului este determinată de diapazonul spectral, la ambele granițe ale căruia, adică în ambele părți ale punctului izotrop, este îndeplinită următoarea condiție:

$$\pi = \pi[\delta n^2 + \Delta n^2]^{0.5}d/\lambda, \text{ sau } [\delta n^2 + \Delta n^2]^{0.5}d/\lambda = 1. \quad (4.17)$$

adică diferența de fază a modurilor care interacționează atinge valoarea egală cu π .

Selectivitatea filtrului depinde de viteza de schimbare a valorii $[\delta n^2 + \Delta n^2]$ la trecere prin punctul izotrop, sau, cu alte cuvinte, de panta curbelor de dispersie $\Delta n(\lambda)$ și $\delta n(\lambda)$ în vecinătatea lungimii de undă izotrope λ_o .

Notând $\alpha = (d\Delta n/d\lambda)_{\lambda=\lambda_o}$, $\beta = (d\delta n/d\lambda)_{\lambda=\lambda_o}$ și luând în considerare că în cristalele cunoscute $\alpha = (10-10^2)\beta$ [132,133], se poate afirma că contribuția principală la dependența de frecvență a argumentului din relația (4.16) provine de la dispersia Δn . Totodată, grosimea cristalului determină numărul și poziția spectrală a benzilor de interferență.

În Figura 4.13 sunt prezentate o serie de filtre optice stop-bandă și trece-bandă în baza cristalelor de CuAl(Ga)Se_2 plasate între polarizatoare paralele sau încrucișate. Filtrul trece-bandă ilustrat în Figura 4.13a a fost elaborat în baza unui cristal de CuAlSe_2 cu grosimea de 570 μm plasat între două polarizatoare încrucișate și el posedă o bandă foarte îngustă de trecere în punctul izotrop λ_o la 537.5 nm. Filtrul stop bandă în baza unui cristal mai subțire de CuAlSe_2 cu grosimea de 45 μm plasat între două polarizatoare paralele are o stop-bandă îngustă în același punct izotrop, dar mai are o serie de benzi de eliminare notate cu numerele 1 – 9 în regiunea undelor scurte de la lungimea de undă izotropă λ_o și o serie de benzi notate cu literele $a_1 - a_7$ în regiunea undelor lungi. Evident că lărgimea acestor benzi crește cu creșterea lungimii de undă, la care ele sunt plasate. Un astfel de filtru poate fi utilizat în calitate de filtru de frecvență în formă de pieptene. În Figura 4.13b este arătată caracteristica filtrului de frecvență în formă de pieptene măsurată într-un diapazon spectral mai restrâns din apropierea punctului izotrop λ_o , precum și caracteristica unui filtru stop-bandă în baza unui cristal mai gros de CuAlSe_2 cu grosimea de 270 μm plasat între polarizatoare paralele. Lărgimea benzilor filtrului de frecvență în formă de pieptene, care variază de la 1 nm până la 3 nm pentru benzile din diapazonul spectral (350 – 546) nm, este mult mai mare decât a filtrelor trece-bandă sau stop-bandă, lățimea benzilor la jumătate de intensitate (LJI) a cărora este în jur de (1 – 2) Å. Filtre optice au fost elaborate și în baza cristalelor de CuGaSe_2 . Un exemplu de filtru trece bandă în baza acestui material este prezentat în Figura 4.13c. Lărgimea benzii acestui filtru este puțin mai mare decât cea a filtrelor în baza cristalelor de CuAlSe_2 . LJI pentru acest filtru este în jur de 1 nm în comparație cu 2 Å. Însă, trebuie de ținut cont de faptul că acest filtru este pentru diapazonul infraroșu al spectrului, spre deosebire de lumina verde, caracteristică pentru filtrele în

baza cristalele de CuAlSe_2 . Trebuie de menționat că aceste filtre funcționează în baza punctului izotrop λ_0 din apropierea marginii benzii interzise a materialelor, dar filtre optice pot fi dezvoltate și în baza punctului izotrop λ_{01} din regiunea cu o transparență mai mare a cristalele.

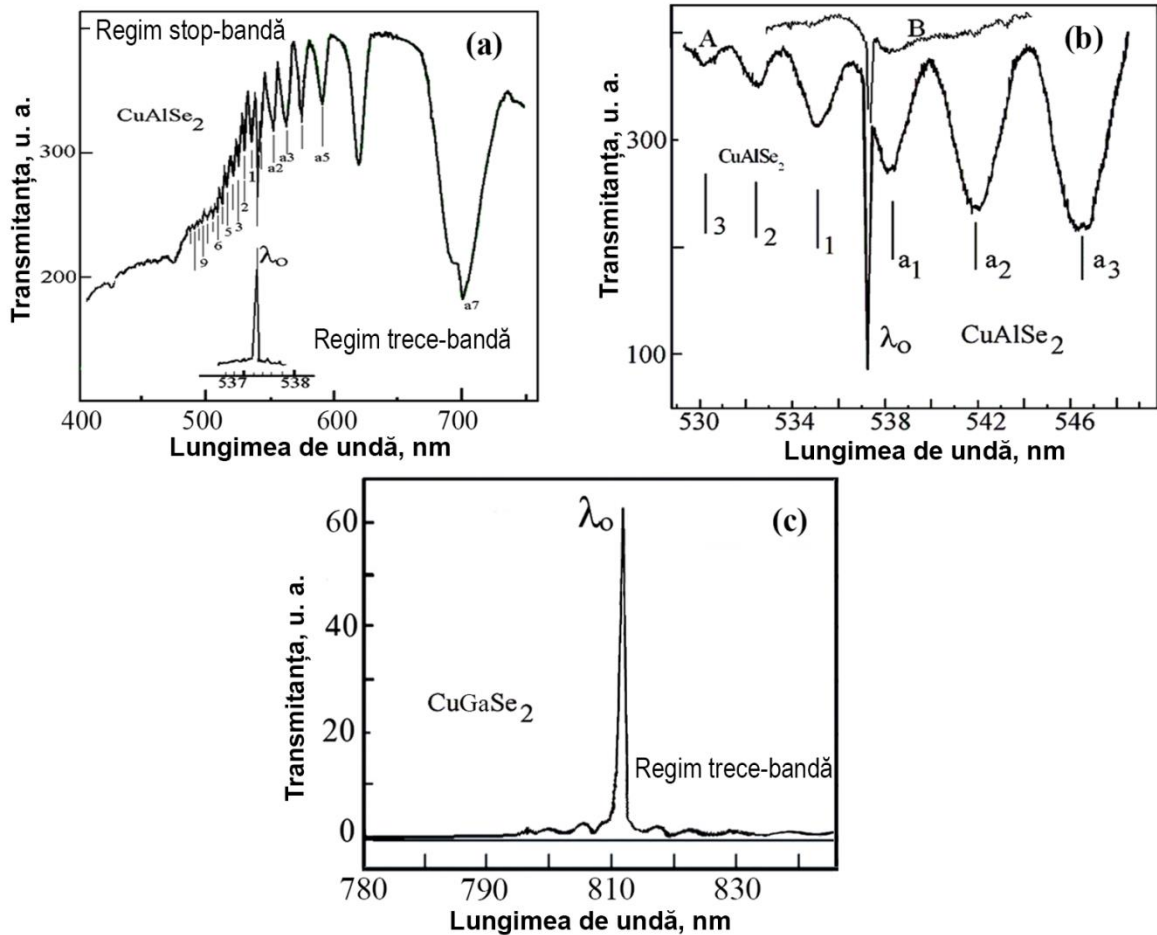


Fig. 4.13. (a) Filtru trece-bandă în baza unui cristal de CuAlSe_2 cu grosimea de $570 \mu\text{m}$ și caracteristica unui filtru în baza unui cristal de CuAlSe_2 cu grosimea de $45 \mu\text{m}$ plasat între două polarizatoare paralele. (b) Caracteristica filtrului în baza cristalului cu grosimea de $45 \mu\text{m}$ măsurată într-un diapazon restrâns al lungimilor de undă (curba A) și caracteristica unui filtru stop-bandă în baza unui cristal de CuAlSe_2 cu grosimea de $270 \mu\text{m}$ (curba B). (c) Filtru trece-bandă în baza unui cristal de CuGaSe_2 cu grosimea de $215 \mu\text{m}$ [106,128,141]

În Figura 4.13 sunt prezentate filtre optice stop-bandă și trece-bandă în baza cristalele de CuAl(Ga)S_2 , care funcționează în baza punctului izotrop λ_{01} .

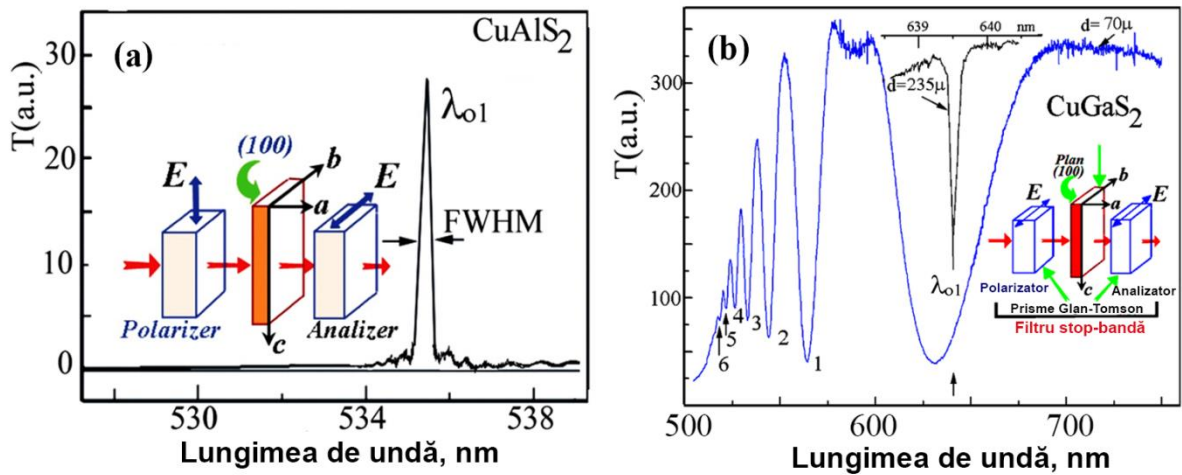


Fig. 4.14. Filtre trece-bandă în baza unui de CuAlS_2 cu grosimea de $223 \mu\text{m}$ (a) cristalelor de CuGaS_2 cu grosimea de $235 \mu\text{m}$ și $70 \mu\text{m}$ [128]

După cum au arătat rezultatele cercetărilor analizate în capitolul 4.1, un punct izotrop notat ca λ_{01} are loc în jur 535 nm în cristale de CuAlS_2 cu grosimea de $223 \mu\text{m}$. Spectrul de transmisie al acestui cristal plasat între polarizatoare încrucișate arată o bandă îngustă de trecere cu maximul la 535 nm și LJI de 3 \AA (Figura 4.14a). În afară de această bandă de trecere, în spectru se înregistrează și câteva maxime laterale cu o intensitate mult mai joasă, în mod similar cu spectrul filtrului trece-bandă din Figura 4.13c. Un punct izotrop asemănător, plasat în jur de 639 nm , în regiunea de transparență a cristalelor, a fost observat anterior în plachete de CuGaS_2 cu grosimea de $235 \mu\text{m}$. Pentru comparație, în Figura 4.14b este arătat spectrul de transmisie al unui astfel de cristal plasat între polarizatoare paralele, care demonstrează o stop-bandă cu minimul la 639.5 nm și semi-lățimea LJI de 1 \AA [85]. Pe de altă parte, un cristal de CuGaS_2 cu grosimea de $70 \mu\text{m}$ plasat între polarizatoare paralele are o bandă de absorbție mult mai largă cu LJI în jur de 50 nm în regiunea spectrală a acestui punct izotrop. În afară de această, bandă de trecere acest filtru mai are o serie de benzi de trecere mai înguste în regiunea lungimilor de undă mai scurte. După cum s-a sugerat mai sus, un astfel de cristal poate fi utilizat în calitate de filtru optic cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene.

Alte filtre optice cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene sunt ilustrate în Figura 4.15. După cum s-a discutat mai sus, pentru ca filtrele trece-bandă sau stop-bandă să funcționeze trebuie să fie satisfăcute condițiile de ajustare a fazelor și de cuplare între modurile ortogonale, iar aceste condiții sunt satisfăcute la lungimile de undă izotrope la un anumit raport al birefringenței $|n_e - n_o|$ și al elementului de cuplare ε_{yz} , care depinde și de grosimea cristalului. Atunci când aceste condiții nu sunt satisfăcute, pot fi realizate filtre optice cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene.

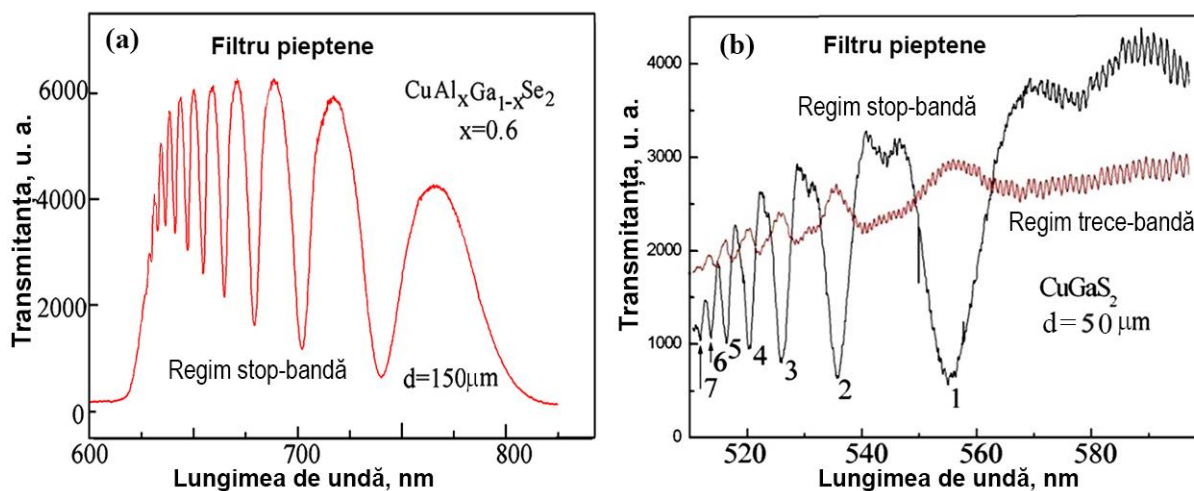


Fig. 4.15. Filtre optice cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene în baza cristalelor de $\text{CuGa}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{Se}_2$ (a) și CuGaS_2 (b) [141]

Filtrul optic realizat în baza $\text{CuGa}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{Se}_2$ cu grosimea de $150 \mu\text{m}$ plasat între polarizatoare paralele posedă o serie de benzi de eliminare în diapazonul spectral ($630 - 750$) nm cu semi-lățimea LJI de 25 nm pentru banda de eliminare cu cea mai mare lungime de undă cu minimumul la 740 nm (Figura 4.15a). Valoarea LJI descrește până la 4 nm pentru banda de eliminare de la 635 nm . Prin urmare, are loc o creștere considerabilă a rezoluției cu descreșterea lungimii de undă, dar concomitent descrește considerabil contrastul filtrului. Contrastul unui filtru cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene este determinat de raportul transmisiei în minimele (maximele) laterale către transmisia în maximele (minimele) principale. Cu cât mai mare este acest raport, cu atât este mai bun contrastul filtrului. Contrastul este egal cu 8 pentru banda de eliminare cu lungimea de undă maximală a filtrului ilustrat în Figura 4.15a.

Pentru comparație, în Figura 4.15b este prezentată caracteristica unui filtru cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene realizat în baza unui cristal de CuGaS_2 cu grosimea de $50 \mu\text{m}$ plasat între polarizatoare paralele sau încrucișate [85]. Caracteristica spectrală este mai bună pentru cristalul plasat între polarizatoare paralele [85]. Acest filtru posedă o serie de benzi de eliminare în diapazonul spectral ($510 - 570$) nm cu semi-lățimea LJI de 12 nm pentru banda de eliminare cu cea mai mare lungime de undă cu minimumul la 556 nm . Valoarea LJI descrește până la 2 nm pentru banda de eliminare de la 515 nm pentru acest filtru.

După cum s-a menționat mai sus, grosimea optimală a cristalului, care corespunde maximului de transparență, este egală cu $d = \pi/2\rho_0$. Rezultatele prezentate sugerează că valoarea optimală a grosimii pentru cristalele $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ este în jur de ($200 - 250$) μm , dar un filtru

trece-bandă a fost realizat și în baza unui cristal de CuAlSe_2 cu o grosime dublă (Figura 4.13a). Valoarea LJI a conturului spectral $\lambda_{0.5}$ este determinată de soluția ecuației (4.17) în raport cu $\lambda_{0.5} - \lambda_0$:

$$\Delta\lambda_{0.5} = \lambda_0 \rho_0 3^{0.5} / \pi\alpha \quad (4.18)$$

Deci, selectivitatea filtrului depinde de raportul ρ_0/α . Pentru îmbunătățirea selectivității se utilizează cristale cu valori minimale ale raportului ρ_0/α .

Contrastul unui filtru trece-bandă este determinat de raportul valorii transmisiei în maximul principal către valoarea transmisiei în maximul lateral. Cu cât este mai mică valoarea transmisiei în maximul lateral, cu atât este mai bun contrastul. Transmisia în maximul lateral este determinat de valoarea $[1 + (\Delta n/\delta n)^2]^{-1}$. Deci, pentru a atinge un contrast înalt, este necesară o creștere cât mai rapidă a valorii $\Delta n/\delta n$ la deplasarea de la lungimea de undă izotropă λ_0 . Pentru a avea un contrast bun, trebuie utilizate cristale în care este satisfăcută condiția $\delta n \ll \Delta n$ și care posedă o rată de schimbare mai mare a curbei de dispersie Δn în comparație cu curba de dispersie δn . Rata de schimbare a caracteristicii spectrale într-o polarizare trebuie să fie mai mare decât în polarizarea ortogonală, după cum se observă în Figura 3.3 pentru CuAlSe_2 , în Figura 4.1 pentru CuGaS_2 și în Figura 4.5 – 4.7 pentru CuAlS_2 . Raportul intensității maximului principal către maximul lateral este în jur 20 pentru filtrele trece-bandă în baza cristalelor de CuGaSe_2 și CuAlS_2 prezentate în Figura 4.13c și 4.14a, respectiv.

Anterior s-a arătat că $\Delta n/\delta n$ atinge valoarea de 10 la distanța de 70 Å de la suprafața cristalului de AgGaS_2 [133], ceea ce conduce la o descreștere a valorii $[1 + (\Delta n/\delta n)^2]^{-1}$ de 100 de ori și o atenuare de 40 dB. Același rezultat se observă și cristale de CdGa_2S_4 [124,140,144]. Deci, caracteristicile de contrast ale cristalelor de AgGaS_2 și CdGa_2S_4 sunt similare. Conform relației (4.16) cele mai apropiate maxime laterale se observă la $\Delta n/\delta n = 2.83$, iar amplitudinea relativă a lor constituie 0.1 din valoarea maximului principal.

4.4. Concluzii la capitolul 4

1. Punctele izotrope din regiunea de transparență a cristalelor de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2(\text{S}_2)$, adică pentru energii ale cuantelor de lumină mai joase decât valoarea benzii interzise, pot fi explorate pentru elaborarea filtrelor optice trece-bandă sau stop-bandă în baza cristalelor cu grosimi de zeci sau sute de micrometri și mai mult. În aceste soluții solide au fost înregistrate două tipuri de puncte izotrope: unele din apropierea marginii de absorbție (λ_0) și altele din regiunea de transparență a cristalelor (λ_{01}).
2. Măsurătorile benzilor de interferență cu două polarizatoare în configurația polarizator-cristal-analizator este o metodă sensibilă și eficientă pentru determinarea birefrinței în cristale ($\Delta n = n_o - n_e$) și identificarea lungimilor de undă izotrope.

3. Cristalele de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2(\text{S}_2)$ dau dovadă de birefringență negativă ($n_e - n_o > 0$) la lungimi de undă mai mari decât λ_0 și mai scurte decât λ_{01} , iar birefringența este pozitivă pentru diapazonul lungimilor de undă dintre punctele izotrope $\lambda_{01} < \lambda < \lambda_0$. Poziția spectrală a punctului izotrop λ_0 nu diferă semnificativ în cristale cu diferită grosime, iar cea a punctului izotrop λ_{01} , precum și valoarea birefringenței este diferită în cristale cu diferită grosime.
4. Dependența punctului izotrop λ_o de compoziția soluției solide urmărește dependența benzii interzise. Distanța dintre marginea benzii de absorbție (banda interzisă) și punctul izotrop λ_o în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ descrește de la 300 meV pentru CuAlSe_2 , până la 180 meV pentru CuGaSe_2 . În soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ această distanță energetică descrește de la 270 meV pentru CuAlS_2 , până la 120 meV pentru CuGaS_2 .
5. La lungimi de undă izotrope în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$, datorită activității optice naturale, are loc cuplarea între moduri. Pentru realizarea transferului de energie între moduri trebuie să fie satisfăcute condițiile de ajustare a fazelor și de cuplare între moduri. Activitatea optică în aceste soluții solide este asigurată de efectele dispersiei spațiale și tranzițiile electronice inter-bandă în cazul punctelor izotrope din apropierea marginii de absorbție și de efectele absorbției pe impurități în cazul punctelor izotrope din regiunea de transparență a cristalelor. În al doilea caz, poziția punctului izotrop este influențată de concentrația impurităților în cristale, inclusiv a celor ne-controlate, concentrația cărora poate varia la schimbarea ne semnificativă a condițiilor tehnologice de creștere, inclusiv a gradului de puritate al precursorilor.
6. Posibilitatea de a ajusta poziția spectrală a punctului izotrop prin variația compoziției chimice x a soluțiilor solide este importantă pentru dezvoltarea filtrelor optice. În baza cristalelor de CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , CuAlS_2 și CuGaS_2 au fost elaborate filtre optice, care funcționează în punctul izotrop λ_o . Filtrele optice stop-bandă și trece-bandă elaborate în baza cristalelor cu grosimea de (200 – 250) μm au o lărgime a benzii de câțiva angstromi. În cristale mai subțiri se realizează filtre optice cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene, care au o lărgime a benzilor de câțiva nanometri.
7. Filtre optice pot fi dezvoltate și în baza punctului izotrop λ_{o1} din regiunea cu o transparență mai mare a cristalelor.
8. Contrastele realizate al filtrelor trece-bandă și stop-bandă are valoare în jur de 20.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Rezultatele obținute în această lucrare au permis de a formula următoarele concluzii generale cu referire la parametrii excitonilor și polaritonilor excitonici, structura benzilor energetice și tranzițiile electronice în puncte de simetrie înaltă ale zonei Brillouin în cristale de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ cu o atenție deosebită asupra anizotropiei proprietăților optice, birefringenței în aceste materiale și posibilităților de elaborare a filtrelor optice:

1. În cadrul soluționării problemei științifice legate de determinarea parametrilor excitonilor și purtătorilor de sarcină, s-a demonstrat că în toate cristalele soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, în rezultatul despicerii benzii de valență, datorită acțiunii câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbită, se produc trei sub-benzi de valență cu simetria în următoarea consecutivitate $\Gamma_7(\text{V}_1)$, $\Gamma_6(\text{V}_2)$, $\Gamma_7(\text{V}_3)$. Au fost deduse regularitățile evoluției parametrilor excitonilor și a puterii efectului polaritonic cu schimbarea compoziției cristalelor, care au fost explicate în baza dependenței lor de raza cationilor de Al sau Ga. Din analiza conturului spectrului experimental de reflexie au fost extrași parametrii polaritonilor excitonici $\Gamma_4(\text{A})$, $\Gamma_5(\text{B})$ și $\Gamma_5(\text{C})$, precum frecvența de rezonanță ω_0 , despicarea longitudinal-transversală ω_{LT} , factorul de atenuare γ și masa de translare a excitonului M , care au fost utilizați pentru calculul maselor efective ale electronilor în banda de conducție și masele efective ale gurilor în benzile de valență, acești parametri fiind importanți pentru elaborarea dispozitivelor optice, electronice și optoelectronice în baza soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$. Rezultatele sunt prezentate în paragrafele 2.2; 2.3; 2.4; 2.5 și 2.6 și au fost publicate în lucrările [99,103-106]. În baza acestor rezultate au fost formulate concluzii cu privire la raza de curbură a benzilor de valență ale soluțiilor solide $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$. Limitele de aplicabilitate ale acestor rezultate constau în necesitatea efectuării unei analize comparative cu parametrii deduși din măsurători ale proprietăților electrice, care lipsesc la momentul dat.
2. Tot în cadrul soluționării acestei probleme științifice au fost deduse regularitățile despicerii benzilor de valență în centrul zonei Brillouin în funcție de compoziția soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$. Din analiza spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă a fost estimată interacțiunea exciton-fononică pentru excitonii $\Gamma_4(\text{A})$, $\Gamma_5(\text{B})$ și $\Gamma_5(\text{C})$ în funcție de compoziția cristalelor. Rezultatele sunt prezentate în paragrafele 2.2; 2.3; 2.4; 2.5 și 2.6 și au fost publicate în lucrările [99,103-106]. Limitele de aplicabilitate ale concluziilor cu privire la interacțiunea exciton-fononică constau în necesitatea efectuării unei analize comparative cu rezultatele spectroscopiei în domeniul infra-roșu și a spectroscopiei Raman, care sunt limitate la momentul dat.
3. Problema științifică legată de structura benzilor energetice și tranzițiile electronice în punctele critice ale zonei Brillouin a fost soluționată prin analiza structurii fine de benzi observată în

spectrele de reflexie ale cristalelor soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, precum și în dependența spectrală a indicilor de refracție n și de extincție k și a componentelor reale și imaginare ale funcției dielectrice calculate conform relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie măsurate într-un diapazon larg al energiei fotonilor $E > E_g$. În baza acestei analize au fost identificate tranzițiile electronice în punctele critice Γ , Z , X , P , N , T ale zonei Brillouin. A fost propusă o metodă de identificare a tranzițiilor electronice în baza analizei ratei de deplasare a maximelor în spectrele de reflexie la schimbarea compoziției x a soluțiilor solide. Au fost evidențiate tendințele în evoluția structurii benzilor energetice cu schimbarea compoziției materialelor, care sunt importante pentru aplicațiile practice la elaborarea dispozitivelor optice. Rezultatele experimentale au fost prezentate în paragrafele 3.1; 3.2 și 3.3 și au fost corelate cu rezultatele calculelor teoretice accesibile la momentul dat, rezultatele acestei analize fiind publicate în lucrările [103,104,122]. Aceste rezultate reprezintă o bază pentru dezvoltarea de mai departe a metodelor teoretice de calcul, totodată interpretarea lor este limitată de precizia acestor metode teoretice și ar putea suferi pe viitor unele precizări, în funcție de perfecționarea metodelor teoretice de calcul.

4. În rezultatul soluționării problemei științifice legate de anizotropia proprietăților optice și birefrinței în soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au fost înregistrate două tipuri de puncte izotrope: unele din apropierea marginii de absorbție (λ_0) și altele din regiunea de transparență a cristalelor (λ_{01}). S-a demonstrat că aceste soluții solide dau dovadă de birefrință negativă ($n_e - n_o$) > 0 la lungimi de undă mai mari decât λ_0 și mai scurte decât λ_{01} , iar birefrința este pozitivă pentru diapazonul lungimilor de undă dintre punctele izotrope $\lambda_{01} < \lambda < \lambda_0$. Punctele izotrope înregistrate au fost explorate pentru elaborarea filtrelor optice trece-bandă sau stop-bandă în baza cristalelor cu grosimi de zeci sau sute de micrometri. Rezultatele sunt prezentate în paragrafele 4.1; 4.2 și 4.3 și au fost publicate în lucrările [115,128,141,142]. Dependența demonstrată a poziției punctului izotrop de compoziția soluției solide permite elaborarea filtrelor optice ajustate la liniile de emisie laser prin creșterea cristalelor cu compoziție selectată. Posibilitățile de ajustare exactă a filtrelor optice elaborate sunt limitate de o oarecare dependență a poziției punctului izotrop de grosimea cristalului și de gradul de contaminare cu impurități, care necesită investigații suplimentare.

Concluziile formulate demonstrează că scopul și obiectivele lucrării au fost totalmente atinse. Aspectul fundamental ține de determinarea cu o mare precizie a parametrilor intrinseci a excitonilor, polaritonilor și purtătorilor de sarcină ai materialelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2(\text{S}_2)$, identificarea tranzițiilor electronice și structurii benzilor energetice ale acestor cristale și obținerea informației noi despre

anizotropia proprietăților optice în diferite puncte de simetrie înaltă ale zonei Brillouin. În aspect aplicativ, se propun următoarele recomandări:

1. Valorile determinate ale stărilor de bază și celor excitate ale excitonilor în cristalele $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ (prezentate în Tabelele 2.1 și 2.3) se recomandă pentru utilizare la dezvoltarea dispozitivelor optice și optoelectronice, care funcționează în baza rezonanțelor excitonice și a tranzițiilor electronice de la marginea benzii interzise.
2. Valorile determinate ale maselor efective ale electronilor și golurilor (prezentate în Tabelele 2.2 și 2.4) se recomandă pentru utilizare la elaborarea dispozitivelor electronice și optoelectronice, în particular pentru estimarea mobilității purtătorilor de sarcină, care la rândul său determină conductibilitatea materialului, la estimarea combinației temperatură-grad de dopare, la care semiconductorul devine degenerat și la elaborarea dispozitivelor, care funcționează în baza rezonanței ciclotronice.
3. Valorile energiei tranzițiilor electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin ale cristalelor CuAlS_2 și soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$ determinate din spectrele de reflexie optică (prezentate în Tabelele 3.1 – 3.4) se recomandă pentru utilizare la elaborarea dispozitivelor optice și aplicațiilor care funcționează în baza efectului Raman de rezonanță.
4. Pozițiile spectrale ale punctelor izotrope în cristale de CuAlS_2 cu diferită grosime (Tabelul 4.2) și lungimile de undă izotrope determinate în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ (prezentate în figurile 4.11 și 4.12), care demonstrează posibilitatea de a ajusta poziția spectrală a punctului izotrop prin variația compoziției chimice x a soluțiilor solide, se recomandă a fi utilizate la dezvoltarea filtrelor optice prin plasarea plăcilor cristaline cu suprafețe oglindă de dimensiuni cca $1 \times 1 \text{ cm}^2$, cu diferite grosimi, între un polarizator și un analizator (prisme Glan–Thomson) cu diferită orientare a axelor.
5. Se propun pentru implementare filtrele optice stop-bandă și trece-bandă cu lărgimea benzii de câțiva angstromi, care funcționează în punctul izotrop λ_0 al cristalelor de CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , CuAlS_2 și CuAlS_2 cu grosimea de $(200 - 250) \mu\text{m}$, precum și filtrele optice cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene cu lărgimea benzilor de câțiva nanometri, care funcționează în baza cristalelor mai subțiri.
6. Filtre optice stop-bandă cu lățimea benzii de 0.5 nm și contrastul în jur de 20, care funcționează în baza punctului izotrop λ_0 poziționat la 532 nm al cristalelor de CuAlSe_2 și în baza punctului izotrop λ_{01} poziționat la 532 nm al cristalelor de CuAlS_2 au fost aplicate în instalația destinată măsurării spectrelor de luminescență a materialelor semiconductoare la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor UTM.

BIBLIOGRAFIE

- [1] ISSHIKI, M., WANG, J., *Wide-bandgap II-VI Semiconductors: Growth and Properties*. In S. Kasap, P. Capper (eds) Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks. Springer, Cham, 2017. ISSN: 2522-8692
- [2] TAMARGO, Maria C. *II-VI Semiconductor Materials and their Applications*, CRC Press, 2002. ISSN: 1023-6619.
- [3] YEH, P. *Zero crossing birefringent filters*. Opt. Commun. 1980, 35, 15-19 p. ISSN: 0030-4018.
- [4] LOTSPEICH, J. F., STEPHENS, R.R., HENDERSON, D. M., *Electrooptic tunable filters for infrared wavelengths*. IEEE J. Quantum Electron. 1982, QE-18, 1253-1258 p. ISSN: 0018-9197.
- [5] HORINAKA, H., SONOMURA, H., MIYAUCHI, T. *Optical Band-Pass Filter Using Accidental Isotropy and Optical Activity of AgGaSe₂*. Jpn. J. Appl. Phys. 1985, 24, 463-466 p. ISSN: 0021-4922.
- [6] YAMOMOTO, T. et al *Optical Band-Pass Filter Using Accidental Isotropy and Optical Activity of AgGaSe₂ (II)*. Jpn. J. Appl. Phys. 1986, 25, 1397-1399 p. ISSN: 0021-4922.
- [7] HORINAKA, H., YAMAMOTO, N. *Optical Band-Elimination Filter Made of Optically Active Uniaxial Crystal of AgGaSe₂ for AlGaAs Semiconductor Laser*. 592 / Proc. SPIE 1990, Vol. 1319, 592 p. ISSN: 0277-786X.
- [8] HORINAKA, H., YAMAMOTO, N., HAMAGUCHI, H. *New Approach to Highly Efficient Raman Spectroscopy Using a Laser Diode and AgGaSe₂ Crystal Filter*. Appl. Spectroscopy 1992, 46, 379-381 p. ISSN: 0003-7028.
- [9] YAMAMOTO, N. et al., *Application of AgGaS₂ filter to easy Raman spectroscopy*. Analytical Sci. 1991, 7, 581-584 p. ISSN: 0910-6340.
- [10] SUSAKI, M. et al., *Performance of AgGaS₂ Crystal Filter for Raman Spectroscopy*. Jpn. J. Appl. Phys. 1994, 33, 1561-1564 p. ISSN: 0021-4922.
- [11] SYRBU, N. et al., *Birefringence of CuGaS₂ crystals*. Optics Communications 2011, 284, 3552–3557 p. ISSN: 0030-4018.
- [12] SYRBU, N. N. et al., *Birefringence of CuGa_xAl_{1-x}Se₂ crystals*. J. Opt. 2011, 13, 035703 p. ISSN: 2040-8978.
- [13] GREEN, M.A. et al., *Solar Cell Efficiency Tables (Version 20)*, Prog. Photovoltaics 2002, 10, 355-360 p. ISSN: 1062-7995.
- [14] PANTHANI, M.G. et al., *Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂, and Cu(In_xGa_{1-x})Se₂*. (CIGS) Nanocrystal ‘Inks’ for Printable Photovoltaics, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 49, 16770–16777 p. ISSN: 0002-7863.

- [15] REPINS, I. et al., *19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor*, Prog. Photovoltaics 2008, 16, 235-239 p. ISSN: 1099-159X.
- [16] JACKSON, P. et al., *New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%*, Prog. Photovoltaics 2011, 19, 894-897 p. ISSN: 1099-159X.
- [17] CHEMLA, D.S. et al., *Silver thiogallate, a new material with potential for infrared devices*, Opt. Commun., 1971, 3, 29–31 p. ISSN: 0030-4018.
- [18] SHAY, J.L. and WERNICK, J.H., *Ternary Chalcopyrite Semiconductors*. Pergamon, New York, 1975. ISBN: 9781483157924.
- [19] FAN, Y.X. et al., *AgGaS₂ infrared parametric oscillator*, Appl. Phys. Lett. 1984, 45, 313-315 p. ISSN: 0003-6951.
- [20] ROBERTS, D.A., *Dispersion equations for nonlinear optical crystals: KDP, AgGaSe₂, and AgGaS₂*, Appl. Optics 1996, 35, 4677-4688 p. ISSN: 1559-128X.
- [21] CATELLA, G.C., BURLAGE, D. *Crystal Growth and Optical Properties of AgGaS₂ and AgGaSe₂*, MRS Bulletin 1998, 23, 28-36 p. ISSN: 0883-7694.
- [22] SCHUNEMANN, P.G., SCHEPLER, K.L., BUDNI, P.A. *Nonlinear Frequency Conversion Performance of AgGaSe₂, ZnGeP₂, and CdGeAs₂*, MRS Bulletin 1998, 23, 45-49 p. ISSN: 0883-7694.
- [23] XU, Q.-T. et al., *Monoclinic gallium selenide: an AgGaS₂-type structure variant with balanced infrared nonlinear optical performance*, J. Mater. Chem. C 2019, 7, 11752–11756 p. ISSN: 2050-7534.
- [24] LUO, X. et al., *Recent Progress on New Infrared Nonlinear Optical Materials with Application Prospect*, J. Sol. St. Chem. 2019, 270, 674-687 p. ISSN: 0022-4596.
- [25] WU, J. et al., *Investigation of the Thermal Properties and Crystal Growth of the Nonlinear Optical Crystals AgGaS₂ and AgGaGeS₄*, Crystal Growth & Design, 2020, 20, 3140-3153 p. ISSN: 1528-7483.
- [26] CHEN, B., PRADHAN, N., ZHONG, H., *From Large-Scale Synthesis to Lighting Device Applications of Ternary I–III–VI Semiconductor Nanocrystals: Inspiring Greener Material Emitters*, J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 435–445 p. ISSN: 1948-7185.
- [27] KIM, J.H., YANG, H. *High-Efficiency Cu–In–S Quantum-Dot Light-Emitting Device Exceeding 7%*, Chem. Mater., 2016, 28, 6329-6335 p. ISSN: 0897-4756.
- [28] GUIJARRO, N. et al., *Bottom-up Approach toward All-Solution-Processed High-Efficiency Cu(In,Ga)S₂ Photocathodes for Solar Water Splitting*, Adv. Energy Mater. 2016, 6, 1501949 p. ISSN: 1614-6832.

- [29] FAN, X.B. et al., *Nonstoichiometric Cu_xIn_yS Quantum Dots for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution*, ChemSusChem 2017, 10, 4833-4838 p. ISSN: 1864-564X.
- [30] RESHAK, A. H., BRIK, M. G., AULUCK, S. *Dispersion of the linear and nonlinear optical susceptibilities of the $CuAl(S_{12x}Se_x)_2$ mixed chalcopyrite compounds*, J. Appl. Phys. 2014, 116, 103501 p. ISSN: 0021-8979.
- [31] RESHAK, A. H, AULUCK, S. *Electronic properties of chalcopyrite $CuAlX_2$ ($X = S, Se, Te$) compounds*. Solid State Communications 2008, 145, 571–576 p. ISSN: 0038-1098.
- [32] CLARK, S. J. et al., *First principles methods using CASTEP*. Z. Kristallogr. 2005, 220, 567–570 p. ISSN: 0044-2968.
- [33] BRANDT, G., RAUBER, A., SCHNEIDER, J. *ESR and x-ray analysis of the ternary semiconductors $CuAlS_2$, $CuInS_2$ and $AgGaS_2$* , Solid State Commun. 1973, 12, 481-483 p. ISSN: 0038-1098.
- [34] HO, C.-H., PAN, C.-C. *Optical properties of wide-band-gap chalcopyrite $CuAl(Se_{0.5}S_{0.5})_2$ evaluated by thermoreflectance spectroscopy*. Opt. Materials Express 2013, 3, 480-488 p. ISSN: 2159-3930.
- [35] HAHN, H. et al., *Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur*. Zeitschrift für Anorg. Allg. Chem. 1953, 271, 153-170 p. ISSN: 1591-3749.
- [36] JAFFE, E. and ZUNGER, A. *Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors $CuAlS_2$, $CuGaS_2$, $CuInS_2$, $CuAlSe_2$, $CuGaSe_2$, and $CuInSe_2$* , Phys. Rev. B 1983, 28, 5822-5847 p. ISSN: 2469-9950.
- [37] ZHOU, H.-G. et al., *Electronic Structures and Optical Properties of $CuAlX_2$ ($X=S, Se, Te$) Semiconductors with a Chalcopyrite Structure*. Acta Phys. -Chim. Sin. 2011, 27, 2805-2813 p. ISSN: 1000-6818.
- [38] SONI, A., GUPTA, V., ARORA, C. M. *Electronic Structure and optical properties of Solar Cell Materials $CuAlX_2$ ($X= S, Se$)*. Proc. Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference, Shanghai, China, 2012, 13015143 p. ISSN: 2157-4847.
- [39] JAYALAKSHMI, V. et al., *Electronic structure and structural phase stability of $CuAlX_2$ ($X=S, Se, Te$) under pressure*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2006, 67, 669–674 p. ISSN: 1879-2553.
- [40] SONI, A. et al., *Electronic structure and optical properties of $CuGaS_2$ and $CuInS_2$ solar cell materials*, Solar Energy 2010, 84, 1481-1489 p. ISSN: 1471-1257.
- [41] SONI, A. et al., *Electronic and Optical Modeling of Solar Cell Compounds $CuGaSe_2$ and $CuInSe_2$* , J. Electron. Mater. 2011, 40, 2197-2208. ISSN: 1543-186X.

- [42] AHUJA, R. et al., *Calculated optical properties of a solar energy material: CuGaS₂*, Solar Energy Materials and Solar Cells 1998, 53, 357-366 p. ISSN: 0927-0248.
- [43] WANG, T. et al., *Transition metals doped CuAlSe₂ for promising intermediate band materials*. Mater. Res. Express 2016, 3, 045905 p. ISSN: 2053-1591.
- [44] ALONSO, M.I. et al., *Optical properties of CuAlSe₂*, J. Appl. Phys. 2000, 88, 1923-1928 p. ISSN: 0021-8979.
- [45] ALONSO, M.I. et al., *Optical properties of chalcopyrite CuAl_xIn_{1-x}Se₂ alloys*, J. Appl. Phys. 2000, 88, 5796-5801. ISSN: 0021-8979.
- [46] ALONSO, M.I. et al., *Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, CuGaS₂*, Phys. Rev. B 2001, 63, 075203 p. ISSN: 2469-9950.
- [47] RIFE, J.C. et al., *Optical properties of the chalcopyrite semiconductors ZnGeP₂, ZnGeAs₂, CuGaS₂, CuAlS₂, CuInSe₂, and AgInSe₂*. Phys. Rev. B 1977, 16, 4491 p. ISSN: 2469-9950.
- [48] SYRBU, N.N. et al., *Exciton spectra, valence band splitting, and energy band structure of CuGa_xIn_{1-x}S₂ and CuGa_xIn_{1-x}Se₂ crystals*, J. Phys. Chem. Solids 2005, 66, 1974-1977 p. ISSN: 0022-3697.
- [49] LEVCHENKO, S. et al., *Optical spectra and energy band structure of single crystalline CuGaS₂ and CuInS₂*, J. Phys.: Condens. Matter 2007, 19, 456222 p. ISSN: 0953-8984.
- [50] LEVCHENKO, S. et al., *Exciton spectra and energy band structure of CuGaSe₂ single crystal*, J. Phys. D: Appl. Phys. 2008, 41, 055403 p. ISSN: 0022-3727.
- [51] HO, C.-H., PAN, C.-C. *Optical properties of wide-band-gap chalcopyrite CuAl(Se_{0.5}S_{0.5})₂ evaluated by thermoreflectance spectroscopy*. Opt. Materials Express, 2013, Vol. 3, No. 4, 480-488 p. ISSN: 2159-3930.
- [52] SHAY, J. L., WERNICK, J. H. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Ed. B. R. Pamplin, 1st Edition, Pergamon, 1975, chapter 7.3.2, 189-201 p. ISBN: 9781483157924.
- [53] SHAY, J. L., WERNICK, J. H. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Ed. B. R. Pamplin, 1st Edition, Pergamon, 1975, chapter 4, 110-128 p. ISBN: 9781483157924.
- [54] SHAY, J. L. et al., *Electronic Structure of AgInSe₂ and CuInSe₂*. Phys. Rev. B 1973, 7, 4485-4490 p. ISSN: 2469-9950.
- [55] SHAY, J. L. et al., *p-d Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI₂ Compounds*. Phys. Rev. B 1972, 5, 5003-5005 p. ISSN: 2469-9950.

- [56] ABDELLAOUI, A. et al., *Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX₂ (X = S, Se, Te)*, J. Alloy. Comp. 2009, 487(1-2), 206–213 p. ISSN: 0925-8388.
- [57] BRIK, M. G., PIASECKI, M., KITYK, I. V. *Structural, Electronic, and Optical Features of CuAl(S_{1-x}Se_x)₂ Solar Cell Materials*. Inorg. Chem., 2014, 53, 2645–2651 p. ISSN: 0020-1669.
- [58] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865-3868 p. ISSN: 0031-9007.
- [59] MUDRYI, A. V. et al., *Optical Spectroscopy of Free Excitons in a CuInS₂ Chalcopyrite Semiconductor Compound*. Semiconductors, 2008, Vol. 42, No. 1, 29–33 p. ISSN: 1063-7826.
- [60] YAKUSHEV, M. V. et al., *Energy of excitons in CuInS₂ single crystals*. Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 011922 p. ISSN: 0003-6951.
- [61] SYRBU, N. N. et al., *Spatial Dispersion in Polariton Spectra of CuGaS₂ Crystals*. Optics and Spectroscopy, 2002, Vol. 92, No. 3, 402–408 p. ISSN: 0030-400X.
- [62] TSUBOI, N., et al., *Resonant Raman scattering and free-exciton emission in CuGaS₂ crystals*, Physica B (Amsterdam) 1993, 185, 348-351 p. ISSN: 0030-4018.
- [63] SUSAKI, M., WAKITA, K. and YAMOMOTO, N., *Luminescence of Mixed-Mode Exciton-Polariton in CuGaS₂*, Jpn. J. Appl. Phys. 1999, 38, 2787 p. ISSN: 0021-4922.
- [64] LAGOIS, J. and PISCHER, B. *Dispersion theory of surface-exciton polaritons*. Phys. Rev. B, 1978, 17, 3814-3824 p. ISSN: 2469-9950.
- [65] SYRBU, N.N. et al., *The interference of additional waves of forbidden polaritons excited by allowed polaritons in CuGaS₂*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2003, 64, 1967–1971 p. ISSN: 1879-2553.
- [66] TELL, B. and BRIDENBAUGH, P. M. *Aspects of the band structure of CuGaS₂ and CuGaSe₂*. Phys. Rev. B 1975, 12, 3330 p. ISSN: 2469-9950.
- [67] ROA, L., et al. *Analysis of direct exciton transitions in CuGa(S_xSe_{1-x})₂*. J. Phys. Chem. Solids 1990, Vol. 51. No. 6, 551-555 p. ISSN: 0022-3697.
- [68] LAWAETZ, P. *Valence-Band Parameters in Cubic Semiconductors*. Phys. Rev. B 1971, 4, 3460-3467 p. ISSN: 2469-9950.
- [69] SYRBU, N. N. et al., *Exciton - phonon spectra and energy band structure of CuGaSe₂ crystals*. J. Phys.: Condens. Matter 1997, 9, 1217–1223 p. ISSN: 1521-3951.
- [70] BERNARD, Gil et al., *Exciton binding energies in chalcopyrite semiconductors*. Phys. Rev. B 2012, 85, 075205 p. ISSN: 2469-9950.

- [71] SYRBU, N.N. et al., *Interference of resonance luminescence of exciton polaritons in CuGaS₂ crystals*. Optics Communications 2007, 272, 124-130 p. ISSN: 0030-4018.
- [72] SUSAKI, M. et al., *Multiple-Phonon Resonant Raman Scattering in CuGaS₂*. Jpn. J. Appl. Phys. 1996, 35, 1652 p. ISSN: 0021-4922.
- [73] YAMAMOTO, N., KITAKUNI, M., SUSAKI, M. *Low Temperature Resonant Secondary Emission in CuGaS₂ by Γ Point Excitation*. Jpn. J. Appl. Phys. 1995, 34, 3019 p. ISSN: 0021-4922.
- [74] TSUBOI, N. et al., *Resonant Raman Scattering and Excitonic Polariton States in CuGaS₂*, Jpn. J. Appl. Phys. 1993, 32, 584 p. ISSN: 0021-4922.
- [75] WAKITA, K. et al., *Resonant Raman Effect on a CuGaSe₂ Crystal Grown by the Traveling Heater Method*. Jpn. J. Appl. Phys. 1999, 38, 664 p. ISSN: 0021-4922.
- [76] SYRBU, N.N. et al., *Bound exciton in CuGaS₂*. Optics Communications 2007, 280, 387–392 p. ISSN: 0030-4018.
- [77] SYRBU, N.N., NEMERENCO, L.L., TEZLEVAN, V.E. *Resonance impurity radiation in CuGaS₂ crystals*. Optical Materials 2007, 30, 451–456 p. ISSN: 0925-3467.
- [78] SYRBU, N.N. et al., *Resonance Raman Scattering by Excitonic Polaritons in CuGaS₂*, Opt. Spectrosc. 2002, 92, 395-401 p. ISSN: 1521-3951.
- [79] SYRBU, N. N., et al., *Resonance Raman scattering in CuGa_xAl_{1-x}S₂ crystals*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2008, 10, 125002 p. ISSN: 1464-4258.
- [80] SYRBU, N.N. et al., *Polariton emission from CuGaSe₂ crystals*. Physica B 2005, 365, 43–46 p. ISSN: 0921-4526.
- [81] HORINAKA, H. et al., *A New Method for Measuring Optical Activity in Crystals and Its Application to Quartz*. Jpn. J. Appl. Phys. 1985, 24, 755-760 p. ISSN: 0021-4922.
- [82] HORINAKA, H., MONONOBE, S., YAMAMOTO, N. *A criterion for Applying Chalcopyrite Semiconductors to Optical Line Elimination Filters*. Jpn. J. Appl. Phys. 1993, 32, 109-112 p. ISSN: 0021-4922.
- [83] TEMZINI, R. et al., *Natural and induced birefringence using electro optic effect; ZnS and CuAlS₂ crystals*. Optik - International Journal for Light and Electron Optics 2020, 217, 164917 p. ISSN: 0030-4026.
- [84] ZHOU, H.-G. et al., *Electronic Structures and Optical Properties of CuAlX₂ (X=S, Se, Te) Semiconductors with a Chalcopyrite Structure*. Acta Phys. -Chim. Sin., 2011, 27 (12), 2805-2813 p. ISSN: 1000-6818.
- [85] SYRBU, N. et al., *Birefringence of CuGa₂S₄ crystals*. Optics Communications 2011, 284, 3552–3557 p. ISSN: 0030-4018.

- [86] YAMAMOTO, N. et al., *Application of AgGaS₂ filter to easy Raman spectroscopy*. Analytical Sciences suppl. 1991, 7, 581-584 p. ISSN: 0910-6340.
- [87] PERMAGOROV, S.A., *Hot excitons in semiconductors*, Phys. Status Solidi (b), 1975, v.68, 9-42 p. ISSN: 0370-1972.
- [88] PERMAGOROV, S.A., SELKIN, A. V., *The transition of the radiation through the crystal boundary in the region of the exciton resonance*, Fiz. Tverd. Tela, 1973, v.15, 3025-3028 p. ISSN, 0367-3294.
- [89] HOPFIELD, J. J., THOMAS, D. G., *Theoretical and Experimental Effects of Spatial Dispersion on the Optical Properties of Crystals*, Phys. Rev., 1963, v.132, 563-572 p. ISSN: 0031-899X.
- [90] ПЕРМАГОРОВ, С.А., ТРАВНИКОВ, В.В., СЕЛЬКИН, А.В., *Эффекты пространственной дисперсии в спектрах отражения кристаллов при наклонном падении света на границу кристалла*, Fiz. Tverd. Tela, 1972, т. 14, 3642-3649 с. ISSN, 0367-3294.
- [91] АГРАНОВИЧ, В.И., ГИНЗБУРГ, В.Л., *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов*, Москва, Наука, 1979, 240 с. ISSN: 2949-2076.
- [92] AGRANOVICH, V.M., GINZBURG, V. L. *Spatial dispersion in crystal optics and the theory of excitons*, J. Wiley, New York, 1966. ASIN: B000AY77N4.
- [93] PEKAR, S. I. *Theory of the electromagnetic waves in crystals with excitons*, Zh. Eksp. Teor. Fiz, 1957, v. 33, 1022-1036 p. ISSN: 0044-4510.
- [94] PEKAR, S.I. *Theory of electromagnetic waves in a crystal with excitons*. J. Phys. Chem. Solids 1958, 5, 11-22 p. ISSN: 0022-3697.
- [95] HOPFIELD, J.J. *Theory of the contributions of excitons to the complex dielectric constants of crystals*, Phys. Rev., 1958, v.112, 1555-1567 p. ISSN: 0031-899X.
- [96] CHEREDNICENKO, A. E., KISELEV V. A. *Surface aspects of excitons in semiconductors*. Progress in Surface Science 1991, 36(3), 179-287 p. ISSN: 0079-6816.
- [97] КИСИЛЕВ, В.А., НОВИКОВ Б.В., ЧЕРЕДНИЧЕНКО А.Е., *Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников*, Ленинград, Издательство Ленинградского Университета, 1987, 160 с. ISBN: 5-288-02876-1.
- [98] KAWASHIMA, T. et al., *Optical constants of CuGaSe₂, CuGaSe₂ and CuInSe₂*, J. Appl. Phys. 1998, 84, 5202 p. ISSN: 0021-8979.
- [99] SYRBU, N.N. et al., *Wavelength modulated optical reflectivity spectra of CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ crystals*. J. Opt. 2010, 12, 075703 p. ISSN: 2040-8978.

- [100] TOYOZAWA, Y. *The Exciton-Lattice Interaction and the Line Shape of the Exciton Absorption Band*, Progress of Theoretical Physics 1958, 19(2), 214–216 p. ISSN 0033-068X.
- [101] TOYOZAWA, Y. *Theory of Line-Shapes of the Exciton Absorption Bands*, Progress of Theoretical Physics 1958, 20(1), 53–81 p. ISSN: 0033-068X.
- [102] TOYOZAWA, Y.. *Further Contribution to the Theory of the Line-Shape of the Exciton Absorption Band*. Progress of Theoretical Physics 1962, 27(1), 89–104 p. ISSN: 0033-068X.
- [103]. SYRBU, N.N. et al., *Exciton spectra and energy band structure of CuAlSe₂*. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Conf_UTM_2010, 50-53 p. ISBN: 978-9975-45-158-1.
- [104]. SYRBU, N.N. et al., *Exciton spectra and energy band structure of CuAlSe₂ crystals*. Moldavian Journal of Physical Sciences, 2011, Vol. 10, N2, 143-154 p. ISSN: 1810-648X.
- [105]. STAMOV, I. G. et al., *Calculation of optical functions of exciton and electron transitions by means of Kramers-Kronig relations in CuAlS₂ crystals*. Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2013, Vol. 12, N1-2. ISSN: 1810-648X.
- [106]. MAȘNIC, A. *Birefringence and exciton spectra of CuAlSe₂ and CuAlS₂ crystals*. Journal of Engineering Science, 2020, Vol. XXVII, no. 1, 23 – 27 p. ISSN: 2587-3474.
- [107]. SYRBU, N.N. et al., *Exciton spectra and energy band structure of CuAlS₂ crystals*, Physica B 2010, 405, 3243-3247 p. ISSN: 1873-2135.
- [108]. BETTINI, M. *Reflection measurements with polarization modulation: A method to investigate bandgaps in birefringent materials like I-III-VI₂ chalcopyrite compounds*, Solid State Communications 1973, 15(5), 599-602 p. ISSN: 0038-1098.
- [109]. SHIRAKATA, S., MIYAKE, H. *Photoreflectance of CuAl_xIn_{1-x}Se₂ Alloys*, Jpn. J. Appl. Phys. 2002, 41, 77-78 p. ISSN: 0021-4922
- [110]. CHICHIBU, S., et al., *Preparation and characterization of CuAl_xGa_{1-x}Se₂ alloy layers grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy*, J. Appl. Phys. 1996, 80, 3338-3345 p. ISSN: 0021-8979.
- [111]. CHICHIBU, S. et al., *Growth of Cu(Al_xGa_{1-x})S₂ pentenary alloy crystals by iodine chemical vapor transport method*, Journal of Crystal Growth 1994, 140, 388—397 p. ISSN: 1873-5002.
- [112]. SHIRAKATA, S. et al., *Photoluminescence and Photoreflectance of CuGa(S_{1-x}Se_x)₂ and Cu(Ga_{1-x}In_x)S₂ Alloys*. Jpn. J. Appl. Phys. 1993, 32, suppl. 32-3, 94-96 p. ISSN: 0021-4922
- [113]. TSUBOI, N. et al., *Dependence of Energy Gap on x in CuAl_xGa_{1-x}S₂ Mixed Crystal System*. Jpn. J. Appl. Phys. 1988, 27, 972-978 p. ISSN: 0021-4922.

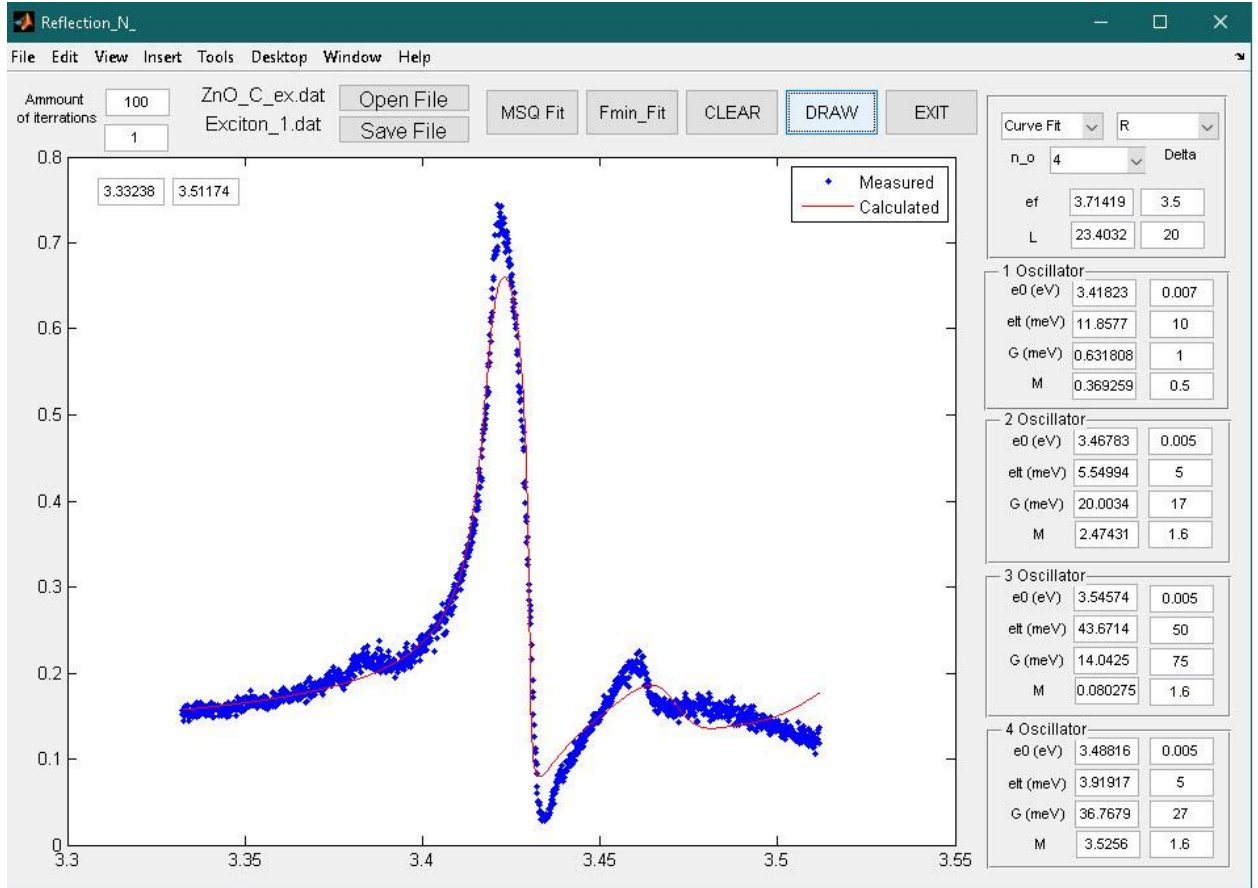
- [114]. DURANTE RINCÓN, C.A. et al., *Optical transitions near the band edge in bulk $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ from ellipsometric measurements*. Materials Chemistry and Physics 2001, 70, 300–304 p. ISSN: 0254-0584.
- [115]. NEMERENCO, L. et al., *Birefringence in Anisotropic Crystals $CuGa(Al)S_2$ and Based on Them Optical Filters*. 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, Republic of Moldova, April 18-20, 2013, 185-187 p. ISBN: 978-9975-62-343-8.
- [116]. SYRBU, N.N. and URSAKI, V.V. *Exciton Polariton Dispersion in Multinary Compounds*. In: Exciton Quasiparticles: Theory, Dynamics and Applications. Editor Randy M. Bergin © 2011, Nova Science Publishers Inc. ISBN-13: 978-1611223187.
- [117]. HONEYMAN, W. N., WILKINSON, K. H. *Growth and properties of single crystals of group I-III-VI₂ ternary semiconductors*. J. Phys. D: Appl. Phys. 1971, 4, 1182-1185 p. ISSN: 0146-3535.
- [118]. EL-NAHASS, M. M. et al., *A new computational method for determining the optical constants and its application for $CuInS_2$ thin films*. J. Materials Science lett. 1988, 7, 1050-1053 p. ISSN: 0261-8028.
- [119]. KAMOUN, N., BENNACEUR, R., FRIGERIO, J. M. *Etude des propriétdts optiques des couches minces de $CuInS_2$ et d'*ln-S* «Airless spray»*. J. Phys. III France 1994, 4, 983-996 p. ISSN: 1155-4320.
- [120]. ZRIBI, M., KANZARI, M., REZIG, B. *Optical constants of Na-doped $CuInS_2$ thin films*. Materials Letters 2006, 60, 98 – 103 p. ISSN: 1873-4979.
- [121]. STAMOV, I. G. et al., *Current sign inverter guided by polarization*. Optics Communications 2008, 281, 2459 – 2466 p. ISSN: 1873-0310.
- [122]. MAŞNIK, A., ZALAMAI, V., URSAKI, V., *Electronic transitions and energy band structure of $CuGa_xAl_{1-x}Se_2$ crystals*. Optical Materials 2021, 118, 111221 p. ISSN: 0925-3467.
- [123]. SUSLIKOV, L., KHAZITARKHANOV, Y. A., GADMASHI, Z. P. *Effect of temperature on birefringence of silver thiogallate single crystals*. Optics and Spectroscopy 1993, 74, 336-340 p. ISSN: 0030-400X.
- [124]. SUSLIKOV, L., GADMASHI, Z. P., SLOVKA, V. Yu. *Effect of temperature on birefringence of $CdGa_2S_4$ single crystals*. Optics and Spectroscopy 1984, 56, 195-198 p. ISSN: 0030-400X.
- [125]. SUSLIKOV, L. et al., *Effect of uniaxial compression on the birefringence of $CdGa_2S_4$ crystals*. Optics and Spectroscopy 1983, 54, 290-293 p. ISSN: 0030-400X.

- [126]. SUSLIKOV, L. M. et al., *Effects of spatial dispersion in CdGa₂S₄ crystals*. Opt. Spectrosc. (USSR) 1982, 51, 168-170 p. ISSN: 0030-400X.
- [127]. SUSLIKOV, L. M. et al., *Absorption edge of uniaxially deformed CdGa₂S₄ single crystals*. Sov. Phys. Semicond. 1982, 16, 86-87 p. ISSN: 0038-5700.
- [128]. MASNIK, A., ZALAMAI, V., URSAKI, V. *Optical anisotropy and birefringence of CuAlS₂ crystals*. Journal of Engineering Science 2021, 28, 25-33 p. ISSN: 2587-3474.
- [129]. SUSLIKOV, L., GADMASHI, Z. P., SLIVKA, V. Yu. *The effect of crystal thickness on the spectral parameters of optical filters at the isotropic point*. Optics and Spectroscopy 1985, 59, 670-672 p. ISSN: 0030-400X.
- [130]. YEH, P. *Gyrotropic isoindex filter*. Appl. Opt. 1982, 21, 4054-4058 p. ISSN: 1559-128X.
- [131]. HORINAKA, H., SONOMURA, H., MIYAUCHI, T. *Natural Optical Activity of AgGaSe₂*. Jpn. J. Appl. Phys. 1980, Suppl. 19-3, 111-116 p. ISSN: 0021-4922.
- [132]. BOYD, G. et al., *Linear and nonlinear optical properties of some ternary selenides*. IEEE J. Quantum Electron. 1972, 8, 900-908 p. ISSN: 0018-9197.
- [133]. BOYD, G., KASPER, H., MCFEE, J. *Linear and nonlinear optical properties of AgGaS₂, CuGaS₂, and CuInS₂, and theory of the wedge technique for the measurement of nonlinear coefficients*. IEEE J. Quantum Electron. 1971, 7, 563-573 p. ISSN: 0018-9197.
- [134]. SUSLIKOV, L. et al., *Birefringence of CdGa₂S₄ single crystals*. Optics and Spectroscopy 1980, 49, 51-54 p. ISSN: 0030-400X.
- [135]. SUSLIKOV, L. et al., *Optical activity in CdGa₂S₄ crystals*. Optics and Spectroscopy 1981, 50, 384-386 p. ISSN: 0030-400X.
- [136]. SUSLIKOV, L. et al., *Dispersion of the indices of refraction and birefringence of cadmium thiogallate*. Optics and Spectroscopy 1982, 53, 283-287 p. ISSN: 0030-400X.
- [137]. SUSLIKOV, L., GADMASHI, Z. P., SLIVKA, V. Yu. *Cadmium thiogallate optical filter*. Optics and Spectroscopy 1983, 55, 445-448 p. ISSN: 0030-400X.
- [138]. HENRY, C.H. *Coupling of Electromagnetic Waves in CdS*. Phys. Rev. 1966, 143, 627-633 p. ISSN: 0031-899X.
- [139]. LAURENTI, J. P., VAIGOT, P., ROUZEYRE, M. *Filtres optiques a couplage de modes polarises*. Rev. Phys. Appl. (Paris) 1977, 12, 1755-1766 p. ISSN 0035-1687.
- [140]. BADIKOV, V.V. et al., *Narrow-band tunable optical filter made of a CdGa₂S₄ single crystal*. Sov. J. Quantum Electron. 1981, 11, 548-421 p. ISSN: 0049-1748.
- [141]. SYRBU, N.N., et al., *Birefringence of CuGa_xAl_{1-x}Se₂ crystals*. J. Opt. 2011, 13, 035703 p. ISSN: 2040-8978.

- [142]. MAȘNIC, A. *Filtre optice pentru multiplexoare și demultiplexoare*. Conferința Tehnic-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Vol. I, Conf_UTM_2017, 291-293 p. ISBN: 978-9975-45-544-2.
- [143]. MAY, M. et al., *Natural optical activity and the anisotropic absorbing properties of CdGa₂S₄*. J. Opt. Soc. Am. A 1992, 9, 1412-1418 p. ISSN: 0740-3224.
- [144]. СУСЛИКОВ, Л. М., СЛИВКА, В. Ю., ЛИСИЦА, М. П. *Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах*. К.: Интерпрес ЛТД, 1998, 293 с. ББК: 3 854.3-01, 47.29.31.
- [145]. SUSLIKOV, L. M., KHAZITARKHANOV, Yu. A., GADMASHI, Z. P. *Birefringent interference of light in crystals with an isotropic point*. Optics and Spectroscopy 1990, 68, 371-373 p. ISSN: 0030-400X.
- [146]. SUSLIKOV, L. M., SLIVKA, V. Yu. *Angular tuning of optical filters using gyrotropic crystals with an isotropic point*. Optics and Spectroscopy 1987, 62, 263-265 p. ISSN: 0030-400X.
- [147]. SUSLIKOV, L. M., GADMASHI, Z. P., SLIVKA, V. Yu. *Aperture of optical filters made of gyrotropic crystals with an isotropic point*. Optics and Spectroscopy 1985, 59, 528-530 p. ISSN: 0030-400X.
- [148]. SUSLIKOV, L. M., GADMASHI, Z. P., SLIVKA, V. Yu. *Methods of improving spectral parameters of optical filters based on gyrotropic crystals with an isotropic point*. Optics and Spectroscopy 1985, 59, 394-396 p. ISSN: 0030-400X.
- [149]. SUSLIKOV, L. M., SLIVKA, V. Yu. *Selection criteria for gyrotropic-crystal optical filters at the isotropic point*. Optics and Spectroscopy 1984, 57, 433-435 p. ISSN: 0030-400X.
- [150]. SUSLIKOV, L. M., SLIVKA, V. Yu. *Angular tuning of optical filters using gyrotropic crystals with an isotropic point*. Optics and Spectroscopy 1987, 62, 263-265 p. ISSN: 0030-400X.

Anexa 1. Programul soft pentru determinarea parametrilor excitonilor prin calculul conturului spectrului de reflexie în baza relațiilor de dispersie

Vederea de ansamblu a programului



Programul de bază

clear all;

global no ni Open_File_Name Save_File_Name a_last ss fitt a0 d_a0 plot_handle Rn;

global min_x max_x nf;

no= 1; %amount of oscillators

ni= 1e2; %ammount of iteration

nf=1; %ammount of fitting by gradient method

fitt=0; %method of ditting if fitt=0 fit to curve if fitt=1 fit to peaks.

Mem_n=0; %for keaping the result data

Rn=0; %in case Rn=0 calculator reflection spectra in case Rn=1 calculated refraction index

%*****

Open_File_Name = 'ZnO_C_ex.dat'; %Data file open for fitting

Save_File_Name = 'bred.dat'; %Saved data file

```

%For C exciton intital values
ef0=3.8025;          %Background dielectric constant      a0(1)
L0=16.2912;         %Deth layer thickness                a0(2)
w00=[3.4188 3.4646 3.5415 3.4903]; %Resonance frequency in eV      a0(3+4*(i-1))
wlt0=[13 7 51 5];  %Longitudinal-transversal splitting in meV    a0(4+4*(i-1))
G0=[1 17 75 27];   %Damping constant in meV                a0(5+4*(i-1))
M0=[0.5 1.6 1.6 1.6]; %Exciton effective mass                a0(6+4*(i-1))
%Put all initial parameters for oscillators in one vector for accelerating process
a0=[ef0 L0 w00(1) wlt0(1) G0(1) M0(1) w00(2) wlt0(2) G0(2) M0(2) w00(3) wlt0(3) G0(3)
M0(3) w00(4) wlt0(4) G0(4) M0(4)];
%*****
%Delta for - limits for cahnging of calculated values
d_ef0=3.5;          %Background dielectric constant
d_L0=20;           %Deth layer thickness
d_w00=[0.007 0.005 0.005 0.005]; %Resonance frequency in eV
d_wlt0=[10 5 50 5]; %Longitudinal-transversal splitting in meV
d_G0=[1 17 75 27]; %Damping constant
d_M0=[0.5 1.6 1.6 1.6]; %Exciton effective mass
%Put all initial parameters in one vector for accelerating process
d_a0=[d_ef0 d_L0 d_w00(1) d_wlt0(1) d_G0(1) d_M0(1) d_w00(2) d_wlt0(2) d_G0(2)
d_M0(2) d_w00(3) d_wlt0(3) d_G0(3) d_M0(3) d_w00(4) d_wlt0(4) d_G0(4) d_M0(4)];
%*****

Reflection_N_; %Main program for spectra fitting.

```

Funcția de lucru cu interfața grafică

```

function varargout = Reflection_N_(varargin)
% REFLECTION_N_ M-file for Reflection_N_.fig
% REFLECTION_N_, by itself, creates a new REFLECTION_N_ or raises the existing
% singleton*.
%
% H = REFLECTION_N_ returns the handle to a new REFLECTION_N_ or the handle to
% the existing singleton*.
%
% REFLECTION_N_('CALLBACK',hObject,eventData,handles,...) calls the local
% function named CALLBACK in REFLECTION_N_.M with the given input arguments.

```

```

%
% REFLECTION_N_('Property','Value',...) creates a new REFLECTION_N_ or raises the
% existing singleton*. Starting from the left, property value pairs are
% applied to the GUI before Reflection_N__OpeningFcn gets called. An
% unrecognized property name or invalid value makes property application
% stop. All inputs are passed to Reflection_N__OpeningFcn via varargin.
%
% *See GUI Options on GUIDE's Tools menu. Choose "GUI allows only one
% instance to run (singleton)".
%
% See also: GUIDE, GUIDATA, GUIHANDLES

% Edit the above text to modify the response to help Reflection_N_

% Last Modified by GUIDE v2.5 27-Oct-2011 14:27:18

% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',    mfilename, ...
                  'gui_Singleton', gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn', @Reflection_N__OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn', @Reflection_N__OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn', [], ...
                  'gui_Callback', []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before Reflection_N_ is made visible.

```

```

function Reflection_N__OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% varargin   command line arguments to Reflection_N_ (see VARARGIN)

% Choose default command line output for Reflection_N_
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

% UIWAIT makes Reflection_N_ wait for user response (see UIRESUME)
% uiwait(handles.figure1);

% --- Outputs from this function are returned to the command line.
function varargout = Reflection_N__OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
% varargout  cell array for returning output args (see VARARGOUT);
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Get default command line output from handles structure
varargout{1} = handles.output;

%*****
%**  BUTTONS*****

% --- Executes on button press in Open_pushbutton.
function Open_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
global Open_File_Name ss min_x max_x;
% hObject    handle to Open_pushbutton (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
Open_File_Name = uigetfile('*.dat','Select the dat-file');

```

```

set(handles.OFile_text,'String',Open_File_Name);
ss = load(Open_File_Name);
min_x=min(ss(:,1));
max_x=max(ss(:,1));
set(handles.minX_edit,'String',min_x);
set(handles.maxX_edit,'String',max_x);
set(handles.MSQF_pushbutton,'Visible','on');
set(handles.draw_pushbutton,'Visible','on');
set(handles.clear_pushbutton,'Visible','on');
set(handles.Save_pushbutton,'Visible','on');

% --- Executes on button press in Save_pushbutton.
function Save_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0 a_last ss no Save_File_Name;
Save_File_Name = uiputfile('*.dat','Select the dat-file');
a_last=a0(1:(6+4*(no-1)));
Save_R_calck_N(a_last,ss,no);
set(handles.SFile_text,'String',Save_File_Name);

% --- Executes on button press in MSQF_pushbutton.
function MSQF_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
global no ni Open_File_Name a_last ss a0 d_a0 Rn;

a_last=Refl_calc_find_N_MSQ;
a0(1:(6+4*(no-1)))=a_last;
Draw_ResultN(a_last,ss,no,Rn);

%Set a new fitted values in edit windows
set(handles.ef_edit,'String',a0(1));
set(handles.L_edit,'String',a0(2));

set(handles.e01_edit,'String',a0(3));
set(handles.elt1_edit,'String',a0(4));
set(handles.G1_edit,'String',a0(5));
set(handles.M1_edit,'String',a0(6));

```

```

set(handles.e02_edit,'String',a0(7));
set(handles.elt2_edit,'String',a0(8));
set(handles.G2_edit,'String',a0(9));
set(handles.M2_edit,'String',a0(10));

set(handles.e03_edit,'String',a0(11));
set(handles.elt3_edit,'String',a0(12));
set(handles.G3_edit,'String',a0(13));
set(handles.M3_edit,'String',a0(14));

set(handles.e04_edit,'String',a0(15));
set(handles.elt4_edit,'String',a0(16));
set(handles.G4_edit,'String',a0(17));
set(handles.M4_edit,'String',a0(18));

set(handles.Run_pushbutton,'Visible','on');

% --- Executes on button press in Run_pushbutton.
function Run_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
global no ni Open_File_Name a_last ss Mem_n a0 d_a0 Rn nf;

a_last=a0(1:(6+4*(no-1)));
H=helpdlg('Please Wait!!','Calculation');
for ijk=1:nf
    a_last=Refl_calc_find_N_Fmin;
end;
delete(H);
a0(1:(6+4*(no-1)))=a_last;
Draw_ResultN(a_last,ss,no,Rn);

%Set a new fitted values in edit windows
set(handles.ef_edit,'String',a0(1));
set(handles.L_edit,'String',a0(2));

set(handles.e01_edit,'String',a0(3));
set(handles.elt1_edit,'String',a0(4));

```

```

set(handles.G1_edit,'String',a0(5));
set(handles.M1_edit,'String',a0(6));

set(handles.e02_edit,'String',a0(7));
set(handles.elt2_edit,'String',a0(8));
set(handles.G2_edit,'String',a0(9));
set(handles.M2_edit,'String',a0(10));

set(handles.e03_edit,'String',a0(11));
set(handles.elt3_edit,'String',a0(12));
set(handles.G3_edit,'String',a0(13));
set(handles.M3_edit,'String',a0(14));

set(handles.e04_edit,'String',a0(15));
set(handles.elt4_edit,'String',a0(16));
set(handles.G4_edit,'String',a0(17));
set(handles.M4_edit,'String',a0(18));

% --- Executes on button press in draw_pushbutton.
function draw_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
global ss no a0 Rn;
a=a0(1:(6+4*(no-1)));
Draw_ResultN(a,ss,no,Rn);

% --- Executes on button press in clear_pushbutton.
function clear_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)

cla; %clearing plot area

% --- Executes on button press in Exit_pushbutton.
function Exit_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
disp('THE Reflection_N_END')
delete(gcf);

% *****

```



```

function e04_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=4;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(3+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of e04_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of e04_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function e04_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to e04_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function elt4_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=4;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(4+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of elt4_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of elt4_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function elt4_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to elt4_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.

```

```

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function G4_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=4;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(5+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of G4_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of G4_edit as a double

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

function G4_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to G4_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

```

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.

% See ISPC and COMPUTER.

```

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function M4_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=4;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(6+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of M4_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of M4_edit as a double

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

function M4_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to M4_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB

```

```

% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function de04_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=4;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(3+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of de04_edit as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of de04_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function de04_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to de04_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function delt4_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=4;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(4+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of delt4_edit as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of delt4_edit as a double

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function delt4_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to delt4_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function dG4_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=4;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(5+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of dG4_edit as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of dG4_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function dG4_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to dG4_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function dM4_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=4;
    str = get(hObject, 'String');

```

```

    d_a0(6+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of dM4_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of dM4_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function dM4_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to dM4_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function e03_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=3;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(3+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of e03_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of e03_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function e03_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to e03_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function elt3_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=3;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(4+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of elt3_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of elt3_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function elt3_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to elt3_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function G3_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=3;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(5+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of G3_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of G3_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function G3_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to G3_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.

```

```

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function M3_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)

```

```

global a0;

```

```

    nn=3;

```

```

    str = get(hObject, 'String');

```

```

    a0(6+4*(nn-1))=str2double(str);

```

```

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of M3_edit as text

```

```

%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of M3_edit as a double

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

```

function M3_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

```

```

% hObject    handle to M3_edit (see GCBO)

```

```

% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB

```

```

% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

```

```

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.

```

```

%     See ISPC and COMPUTER.

```

```

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))

```

```

    set(hObject,'BackgroundColor','white');

```

```

end

```

```

function de03_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)

```

```

global d_a0;

```

```

    nn=3;

```

```

    str = get(hObject, 'String');

```

```

    d_a0(3+4*(nn-1))=str2double(str);

```

```

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of de03_edit as text

```

```

%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of de03_edit as a double

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

```

function de03_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

```

```

% hObject    handle to de03_edit (see GCBO)

```

```

% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB

```

```

% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function delt3_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=3;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(4+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of delt3_edit as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of delt3_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function delt3_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to delt3_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function dG3_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=3;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(5+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of dG3_edit as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of dG3_edit as a double

```



```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function dG3_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to dG3_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function dM3_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=3;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(6+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of dM3_edit as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of dM3_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function dM3_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to dM3_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function e02_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=2;
    str = get(hObject, 'String');

```

```

    a0(3+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of e02_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of e02_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function e02_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to e02_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function elt2_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=2;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(4+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of elt2_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of elt2_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function elt2_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to elt2_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function G2_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=2;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(5+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of G2_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of G2_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function G2_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to G2_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function M2_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=2;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(6+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of M2_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of M2_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function M2_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to M2_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.

```

```

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function de02_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)

```

```

global d_a0;

```

```

    nn=2;

```

```

    str = get(hObject, 'String');

```

```

    d_a0(3+4*(nn-1))=str2double(str);

```

```

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of de02_edit as text

```

```

%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of de02_edit as a double

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

```

function de02_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

```

```

% hObject    handle to de02_edit (see GCBO)

```

```

% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB

```

```

% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

```

```

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.

```

```

%     See ISPC and COMPUTER.

```

```

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))

```

```

    set(hObject,'BackgroundColor','white');

```

```

end

```

```

function delt2_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)

```

```

global d_a0;

```

```

    nn=2;

```

```

    str = get(hObject, 'String');

```

```

    d_a0(4+4*(nn-1))=str2double(str);

```

```

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of delt2_edit as text

```

```

%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of delt2_edit as a double

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

```

function delt2_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

```

```

% hObject    handle to delt2_edit (see GCBO)

```

```

% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB

```

```

% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function dG2_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=2;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(5+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of dG2_edit as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of dG2_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function dG2_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to dG2_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function dM2_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to dM2_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
global d_a0;
    nn=2;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(6+4*(nn-1))=str2double(str);

```

```

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of dM2_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of dM2_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function dM2_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to dM2_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function e01_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=1;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(3+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of e01_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of e01_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function e01_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to e01_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function elt1_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)

```

```

global a0;
    nn=1;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(4+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of elt1_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of elt1_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function elt1_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to elt1_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function G1_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=1;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(5+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of G1_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of G1_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function G1_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to G1_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))

```

```

    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function M1_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;
    nn=1;
    str = get(hObject, 'String');
    a0(6+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of M1_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of M1_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function M1_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to M1_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function de01_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=1;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(3+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of de01_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of de01_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function de01_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to de01_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

```



```

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%   See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function delt1_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=1;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(4+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of delt1_edit as text
%   str2double(get(hObject,'String')) returns contents of delt1_edit as a double

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function delt1_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject   handle to delt1_edit (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles   empty - handles not created until after all CreateFcns called

```

```

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%   See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function dG1_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0
    nn=1;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(5+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of dG1_edit as text
%   str2double(get(hObject,'String')) returns contents of dG1_edit as a double

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

```

function dG1_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to dG1_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function dM1_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;
    nn=1;
    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(6+4*(nn-1))=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of dM1_edit as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of dM1_edit as a double

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function dM1_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to dM1_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function ef_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;

    str = get(hObject, 'String');
    a0(1)=str2double(str);

```

```

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of ef_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of ef_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function ef_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to ef_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on selection change in no_popupmenu.
function no_popupmenu_Callback(hObject, eventdata, handles)
global no;

set(handles.Run_pushbutton,'Visible','off');
val = get(hObject,'Value');
str = get(hObject, 'String');
switch str{val};
case '1' % One oscillator
    no=1;
    set(handles.no1_uipanel,'Visible','on');
    set(handles.no2_uipanel,'Visible','off');
    set(handles.no3_uipanel,'Visible','off');
    set(handles.no4_uipanel,'Visible','off');
case '2' % Two oscillators
    no=2;
    set(handles.no1_uipanel,'Visible','on');
    set(handles.no2_uipanel,'Visible','on');
    set(handles.no3_uipanel,'Visible','off');
    set(handles.no4_uipanel,'Visible','off');

```

```

case '3' % Three oscillators
    no=3;
    set(handles.no1_uipanel,'Visible','on');
    set(handles.no2_uipanel,'Visible','on');
    set(handles.no3_uipanel,'Visible','on');
    set(handles.no4_uipanel,'Visible','off');
case '4' % Four oscillators
    no=4;
    set(handles.no1_uipanel,'Visible','on');
    set(handles.no2_uipanel,'Visible','on');
    set(handles.no3_uipanel,'Visible','on');
    set(handles.no4_uipanel,'Visible','on');
end
guidata(hObject,handles)

% Hints: contents = get(hObject,'String') returns no_popupmenu contents as cell array
%     contents{get(hObject,'Value')} returns selected item from no_popupmenu

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function no_popupmenu_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to no_popupmenu (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: popupmenu controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function L_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global a0;

    str = get(hObject, 'String');
    a0(2)=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of L_edit as text

```

```

%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of L_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function L_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to L_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function def_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;

    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(1)=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of def_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of def_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function def_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to def_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function dL_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global d_a0;

```

```

    str = get(hObject, 'String');
    d_a0(2)=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of dL_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of dL_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function dL_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to dL_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function ni_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global ni;

    str = get(hObject, 'String');
    ni=str2double(str);
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of ni_edit as text
%     str2dFouble(get(hObject,'String')) returns contents of ni_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function ni_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to ni_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');

```

```

end

% --- Executes on selection change in fitMode_popupmenu.
function fitMode_popupmenu_Callback(hObject, eventdata, handles)
global fitt;

val = get(hObject,'Value');
str = get(hObject, 'String');
switch str{val};
case 'Curve Fit' % Curve Fit
    fitt=0;
case 'Peak Fit' % Peack Fit
    fitt=1;
end
guidata(hObject,handles)
% Hints: contents = get(hObject,'String') returns fitMode_popupmenu contents as cell array
%     contents{get(hObject,'Value')} returns selected item from fitMode_popupmenu

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function fitMode_popupmenu_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to fitMode_popupmenu (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: popupmenu controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on selection change in Rn_popupmenu.
function Rn_popupmenu_Callback(hObject, eventdata, handles)
global Rn;

val = get(hObject,'Value');
str = get(hObject, 'String');

```

```

switch str{val};
case 'R' % Curve Fit
    Rn=0;
case 'n' % Peack Fit
    Rn=1;
end
guidata(hObject,handles)

% Hints: contents = get(hObject,'String') returns Rn_popupmenu contents as cell array
%     contents{get(hObject,'Value')} returns selected item from Rn_popupmenu

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function Rn_popupmenu_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to Rn_popupmenu (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: popupmenu controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function minX_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global ss min_x;

    str = get(hObject, 'String');
    min_x=str2double(str);

[r_ss,c_ss]=size(ss);
aa(1)=ss(1,1);
for ijk=2:r_ss-1
    aa(ijk)=ss(ijk,1);
    if (min_x<=aa(ijk-1))&(min_x>aa(ijk))
        ss1=ss(1:ijk,:);
    end;

```



```

    if (min_x>=aa(ijk-1))&(min_x<aa(ijk))
        ss1=ss(ijk:r_ss,:);
    end;
end;
ss=ss1;
min_x=min(ss(:,1));
set(handles.minX_edit,'String',min_x);

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of minX_edit as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of minX_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function minX_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to minX_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function maxX_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global ss maxX;

    str = get(hObject, 'String');
    maxX=str2double(str);

[r_ss,c_ss]=size(ss);
aa(1)=ss(1,1);
for ijk=2:r_ss-1
    aa(ijk)=ss(ijk,1);
    if (max_x<=aa(ijk-1))&(max_x>aa(ijk))
        ss1=ss(ijk:r_ss,:);
    end;

```

```

    if (max_x>=aa(ijk-1))&(max_x<aa(ijk))
        ss1=ss(1:ijk,:);
    end;
end;
ss=ss1;
max_x=max(ss(:,1));
set(handles.maxX_edit,'String',max_x);

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of maxX_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of maxX_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function maxX_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to maxX_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function nf_edit_Callback(hObject, eventdata, handles)
global nf;

    str = get(hObject, 'String');
    nf=str2double(str);

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of nf_edit as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of nf_edit as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function nf_edit_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to nf_edit (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB

```

```

% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

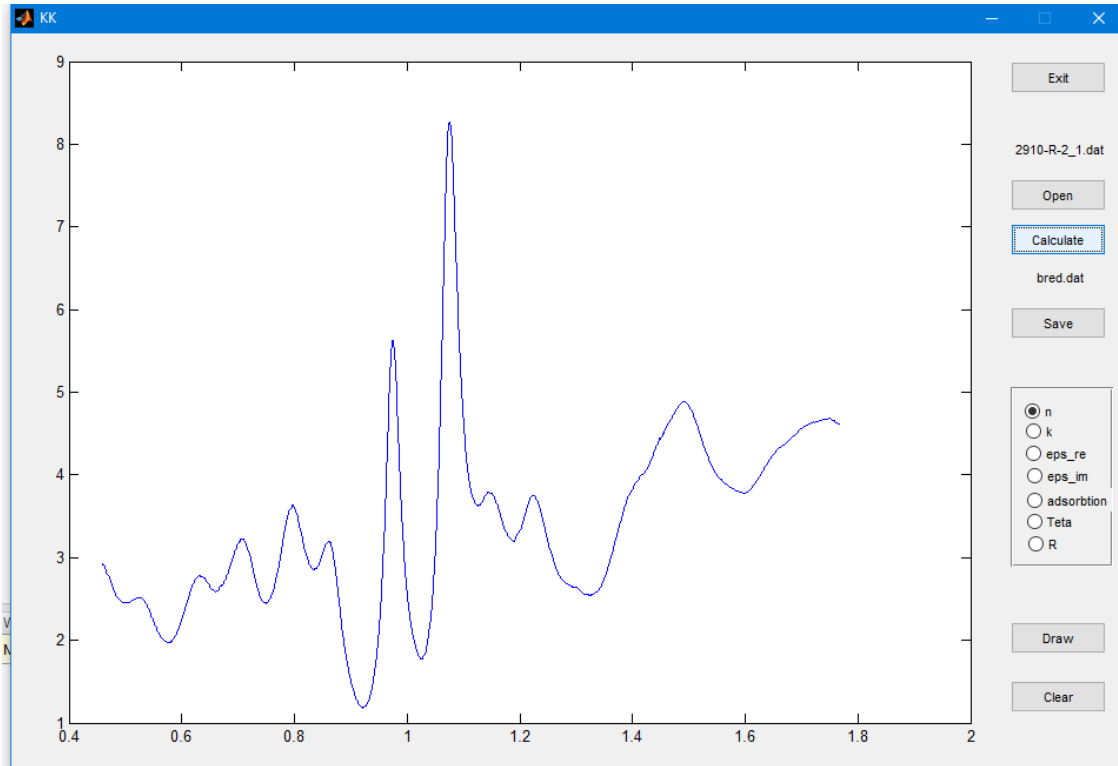
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% -----
function Untitled_1_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to Untitled_1 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

```

Anexa 2. Programul soft pentru determinarea constantelor optice (funcțiilor) (n , k , $\epsilon(\text{Re})$ și $\epsilon(\text{Im})$) din spectrele de de reflexie prin relațiile Kramers-Kronig

Vederea de ansamblu a programului:



Programul de bază:

```
clear all;
```

```
global Open_File_Name Save_File_Name sss;
```

```
Open_File_Name = '2910-R-2_1.dat'; %Data file open for calculation
```

```
Save_File_Name = 'bred.dat'; %Saved data file
```

```
KK; %main programm for calculation;
```

Programul interfeței grafice:

```
function varargout = KK(varargin)
```

```
% KK M-file for KK.fig
```

```
% KK, by itself, creates a new KK or raises the existing
```

```

% singleton*.
%
% H = KK returns the handle to a new KK or the handle to
% the existing singleton*.
%
% KK('CALLBACK',hObject,eventData,handles,...) calls the local
% function named CALLBACK in KK.M with the given input arguments.
%
% KK('Property','Value',...) creates a new KK or raises the
% existing singleton*. Starting from the left, property value pairs are
% applied to the GUI before KK_OpeningFcn gets called. An
% unrecognized property name or invalid value makes property application
% stop. All inputs are passed to KK_OpeningFcn via varargin.
%
% *See GUI Options on GUIDE's Tools menu. Choose "GUI allows only one
% instance to run (singleton)".
%
% See also: GUIDE, GUIDATA, GUIHANDLES

% Edit the above text to modify the response to help KK

% Last Modified by GUIDE v2.5 04-Oct-2011 16:15:36

% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',    mfilename, ...
                  'gui_Singleton', gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn', @KK_OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn', @KK_OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn', [], ...
                  'gui_Callback', []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout

```

```

    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before KK is made visible.
function KK_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% varargin   command line arguments to KK (see VARARGIN)

% Choose default command line output for KK
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

% UIWAIT makes KK wait for user response (see UIRESUME)
% uiwait(handles.figure1);

% --- Outputs from this function are returned to the command line.
function varargout = KK_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
% varargout  cell array for returning output args (see VARARGOUT);
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Get default command line output from handles structure
varargout{1} = handles.output;

% --- Executes on button press in Open_pushbutton.
function Open_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
global Open_File_Name

```

```

Open_File_Name = uigetfile('*.dat','Select the dat-file');
s = load(Open_File_Name);
plot(s(:,1),s(:,2));
set(handles.OpenFileName_text,'String',Open_File_Name);
set(handles.Save_pushbutton,'Visible','off');
set(handles.Draw_pushbutton,'Visible','off');
set(handles.Clear_pushbutton,'Visible','off');
set(handles.uipanel2,'Visible','off');

% --- Executes on button press in Save_pushbutton.
function Save_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
global Save_File_Name sss

    Save_File_Name = uiputfile('*.dat','Select the dat-file');
    wr_ar=sss;
    save(Save_File_Name,'wr_ar','-ASCII');
    set(handles.SaveFileName_text,'String',Save_File_Name);

% --- Executes on button press in Exit_pushbutton.
function Exit_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
disp('THE PROGRAM KRAMERS-KRONIG END')
delete(gcf);

% --- Executes on button press in Clear_pushbutton.
function Clear_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
cla; %clearing plot area

% --- Executes on button press in Run_pushbutton.
function Run_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
global Open_File_Name Save_File_Name sss;

sss=Kramers_Kronig_M;

set(handles.Save_pushbutton,'Visible','on');
set(handles.Draw_pushbutton,'Visible','on');

```

```

set(handles.Clear_pushbutton,'Visible','on');
set(handles.uipanel2,'Visible','on');

% --- Executes on button press in Draw_pushbutton.
function Draw_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
global sss;

if (get(handles.n_checkbox,'Value')==1)
    plot(sss(:,1),sss(:,3),'b');
elseif (get(handles.k_checkbox,'Value')==1)
    plot(sss(:,1),sss(:,4),'r');
elseif (get(handles.eps1_checkbox,'Value')==1)
    plot(sss(:,1),sss(:,5),'g');
elseif (get(handles.eps2_checkbox,'Value')==1)
    plot(sss(:,1),sss(:,6),'m');
elseif (get(handles.alfa_checkbox,'Value')==1)
    plot(sss(:,1),sss(:,7),'c');
elseif (get(handles.Teta_checkbox,'Value')==1)
    plot(sss(:,1),sss(:,8),'k');
elseif (get(handles.R_checkbox,'Value')==1)
    plot(sss(:,1),sss(:,2),'b');
end;

```

Funcția de calcul a constantelor optice:

```

% The program for optical constant (n, k, real and imaginar part of
% dielectric constant) calculation from measured reflection spectra by help
% of Kramers-Kronig equations 8.9.2011.
function fun=Kramers_Kronig_M
global Open_File_Name;

s = load(Open_File_Name);
s(:,1)=1234.9644./s(:,1);
ss=s(:,1); [qq,nb]=sort(ss); s=s(nb,:); % Ascending data.

for ijk=1:1

```



```

    ss1=add_points(s);
    s=ss1;
end;

Teta=Teta_calc(s); %Phase of reflected wave calculation.
nnn=n_calc(Teta,s); %Optical constant calculation
%*****
nn=size(s); nn=nn(1);
nnn1=nnn(4:nn-3,:);

% E=nnn1(:,1); %Wavelength nm
% R=nnn1(:,2); %Refractive index
% n=nnn1(:,3); %refraction coefficient
% k=nnn1(:,4); %extinction coefficient
% eps1=nnn1(:,5); %Real part of dielectirc constant
% eps2=nnn1(:,6); %Imaginary part of dielectric constant
% alfa=nnn1(:,7); %Imaginary part of dielectric constant
% Teta=nnn1(:,8); %Phase anle
%*****
plot(nnn1(:,1),nnn1(:,3));
hold on;
%*****
fun=nnn1;
end

```

Funcția de calcul a fazei:

```
function fun=Teta_calc(s)
```

```
nn=size(s); nn=nn(1);
```

```
R=s(:,2);
```

```
E=s(:,1);
```

```
aa=1; bb=nn;
```

```
a=min(E);
```

```
b=max(E);
```

```

for i=1:nn-1
    Teta11=0;
    for j=3:nn-2
        if (E(i)==E(j))
            Teta12=(1/(2*E(i)*R(i))*(((R(j-2)+R(j+2))-8*(R(j-1)-R(j+1)))));
        else
            if (j==3)||(j==nn-2)
                Teta12=(log(R(i)/R(j)))/((E(j)*E(j))-(E(i)*E(i)));
            elseif (rem(j,2))==0
                Teta12=4*(log(R(i)/R(j)))/((E(j)*E(j))-(E(i)*E(i)));
            else
                Teta12=2*(log(R(i)/R(j)))/((E(j)*E(j))-(E(i)*E(i)));
            end;
        end;
        Teta11=Teta11+(((E(j+1)-E(j))/3)*Teta12);

    end;
    Teta1(i)=(Teta11*E(i))/(pi);
    if (E(i)==a)
        Teta2(i)=0;
        Teta3(i)=0;
    else
        Teta2(i)=(1/(2*pi))*log(R(i))*log(((E(i)-a)*(b+E(i)))/((E(i)+a)*(b-E(i))));
        Teta3(i)=(1/(2*pi))*log(R(aa))*log((a+E(i))/(E(i)-a));
    end;
    Teta4(i)=-(1/(2*pi))*log(R(bb))*log((b+E(i))/(b-E(i)));
    (nn-i)
end;
Teta1(i+1)=0;
Teta2(i+1)=0;
Teta3(i+1)=0;
Teta4(i+1)=0;
Teta=Teta1+Teta2+Teta3+Teta4;
fun=Teta';
end

```

```

%Function for real part of refractiv index calculation
function fun=n_calc(Teta,s)
R=s(:,2);
E=1234.9644./s(:,1);
if Teta(25) < 0
    a=-1;
else
    a=1;
end;
n=(1-R)./(1+R-2*(sqrt(R).*cos(Teta)));
k=(2*(sqrt(R).*sin(Teta))./(1+R-2*(sqrt(R).*cos(Teta))).*a;
eps1=(n.^2)-(k.^2);
eps2=2*n.*k;
alfa=4*pi.*k./(E.*1e-9);
fun=[E R n k eps1 eps2 alfa Teta];
end

```

```

function fun=add_points(s)
nn=length(s); nn=nn(1);
for i=1:nn-1
    Ei=s(i,1)+(s(i+1,1)-s(i,1))./2;
    Ri=s(i,2)+(s(i+1,2)-s(i,2))./2;
    ss(i*2-1,:)=s(i,:);
    ss(i*2,1)=Ei;
    ss(i*2,2)=Ri;
    ss(i*2+1,:)=s(i+1,:);
end;
fun=ss;
end

```

Anexa 3. Lista lucrărilor publicate la tema tezei

Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 13 lucrări științifice dintre care 3 articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS cu factor de impact, 5 lucrări în reviste naționale din categoria B și 5 lucrări publicate în culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale și naționale:

Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1. SYRBU, N. N., DOROGAN, A. V., MASNIK, A. A., URSAKI, V. V. Birefringence of $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ crystals. J. Opt. 13, 2011, 035703 pp. ISSN: 2040-8978;
2. SYRBU, N. N., DOROGAN, A. V., URSAKI, V. V., MASNIK, A. A. Wavelength modulated optical reflectivity spectra of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ crystals. J. Opt. 12, 2010, 075703 pp. ISSN: 2040-8978;
3. MAȘNIK, A., ZALAMAI, V., URSAKI, V., Electronic transitions and energy band structure of $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ crystals. Optical Materials 118, 2021, 111221 pp. ISSN: 0925-3467.

Articole în reviste naționale categoria B:

1. SYRBU, N. N., DOROGAN, A. V., MASNIK, A. A., URSAKI, V. V. Exciton spectra and energy band structure of CuAlSe_2 crystals. Moldavian Journal of Physical Sciences, Vol. 10, N2, 2011, pp. 143-154, ISSN 1810-648X ;
2. STAMOV, I. G., SYRBU, N. N., KORZUN, B. V., URSAKI, V. V., DOROGAN, A. V. and MASNIK, A. A. Calculation of optical functions of exciton and electron transitions by means of Kramers-Kronig relations in CuAlS_2 crystals. Moldavian Journal of the Physical Sciences, Vol. 12, N1-2, 2013, pp. 9-17, ISSN: 1810-648X;
3. MAȘNIC, A. A. Birefringence and exciton spectra of CuAlSe_2 and CuAlS_2 crystals. Journal of Engineering Science, Vol. XXVII, no. 1, 2020, 23 – 27 pp. ISSN: 2587-3474;
4. MASNIK, A., ZALAMAI, V., URSAKI, V. Optical anisotropy and birefringence of CuAlS_2 crystals. Journal of Engineering Science 28, 2021, 25-33 pp. ISSN: 2587-3474;
5. MAȘNIC, A. A. and URSAKI, V. V. Birefringence, isotropic points, and optical filters based on $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ crystals. Moldavian Journal of the Physical Sciences 2(20), 2021, 136-144 pp. ISSN: 1810-648X.

Articole în culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale în Republica Moldova:

1. NEMERENCO, L., MASNIC, A. MIROVSCII, V. IVANENCO, I. Birefringence in Anisotropic Crystals $\text{CuGa}(\text{Al})\text{S}_2$ and Based on Them Optical Filters. 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, Republic of Moldova, April 18-20, 2013, pp. 185-187, ISBN 978-9975-62-343-8.

Articole în culegeri de lucrări ale conferințelor naționale:

1. SYRBU, N.N., URSAKI, V.V., DOROGAN, A.V., MASNIK, A.A. Exciton spectra and energy band structure of CuAlSe₂. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Conf_UTM_2010, 50-53 pp. ISSN 1810-648X;
2. MAȘNIC, A. Filtre optice pentru multiplexoare și demultiplexoare. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Conf_UTM_2017, Vol. I, 291-293 pp. ISBN 978-9975-45-544-2;
3. MAȘNIC, A., GARCIU, S., Двухлучепреломление и изотропная точка λ_0 в кристаллах CuAl_{1-x}Ga_xSe₂, Conferința Tehnico Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Decembrie 8-10, 2011, 30-33 pp. ISBN 978-9975-45-208-3.
4. NEMERENCO, L., PARVAN, V., SYRBU, N., MASHNIC, A., Birefringence in PbGa₂S₄ and CdGa₂S₄ crystals, Conferința Materials Science and Condensed Matter Physics 6, Chișinău, Moldova, septembrie 11-14, 2012, 69 pp. ISBN 978-9975-66-290-1.

APROB

Prorector UTM,
Vasile TRONCIU, dr. hab., prof. univ.




**ACT
DE APLICARE ÎN PROCESUL DE STUDII A
REZULTATELOR ȘTIINȚIFICE**

Comisia formată în cadrul departamentului Telecomunicații și Sisteme Electronice, UTM, în componența: șefă departament TSE dr., conf. univ. V. TÎRȘU, decană FET, dr., conf. univ. L. SAVA și dr., conf. Univ. P. NISTIRIUC a elaborat prezentul act ce confirmă aplicarea în procesul de studii a rezultatelor științifice ale prof. univ., dr. hab. N. SÎRBU și doctorandei Alisa MAȘNIC, obținute în procesul lucrului asupra tezei de doctor în știință.

Aceste rezultate sunt aplicate în formă de îndrumar pentru lucrări practice și de laborator la disciplina „Comunicații Optice” pentru studenții specialității 0714.1 „Tehnologii și Sisteme de Telecomunicații”. Îndrumarul conține informația teoretică necesară pentru efectuarea lucrărilor, exemple de rezolvare și descriere a algoritmului de utilizare și a calculului indicilor de refracție din spectre de interferență, utilizând programul *Origin* pentru ușurarea procesului de calcul. Îndrumarul este editat în anul 2012, autori prof. univ., dr. hab. N. SÎRBU și doctoranda Alisa MAȘNIC.

Utilizarea acestor lucrări în cadrul procesului de studii permite însușirea de către studenți a tehnicilor contemporane de procesare a spectrelor de interferență în domeniu și implicarea mai activă a studenților în lucrul de cercetări științifice la departament.

Membrii comisiei:

 Lilia SAVA, dr., conf. univ.
 Valentina TÎRȘU, dr., conf. univ.
 Pavel NISTIRIUC, dr., conf. univ.



ACT

**DE APLICARE ÎN PROCESUL DE CERCETARE
A REZULTATELOR ȘTIINȚIFICE**

Comisia formată în cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor din cadrul UTM, în componența: dr., conf. E. MONAICO, director de proiect al CNSTM, dr. T. BRANIȘTE, cercetător științific superior și dr. V. POSTOLACHE, cercetător științific, a elaborat prezentul act de aplicare în procesul de cercetare UTM a filtrelor optice stop bandă elaborate de Alisa MAȘNIC, lector universitar la Departamentul Telecomunicații și Sisteme Electronice, Facultatea Electronică și Telecomunicații, în procesul lucrului asupra tezei de doctor în științe fizice.

Filtrele optice în baza cristalelor de CuAlSe_2 cu grosimea de $550 \mu\text{m}$ și CuAlS_2 cu grosimea de $210 \mu\text{m}$ sunt aplicate pentru eliminarea radiației laserului LQ529A ND:YAG, armonica secundă cu lungimea de undă de 532 nm , în componența instalației de măsurare a spectrelor de luminescență. Instalația este destinată măsurării spectrelor de luminescență a materialelor semiconductoare în diapazonul de temperaturi de la 10 K până la 325 K , în diapazonul spectral de la 350 nm până la $1 \mu\text{m}$. În componența instalației intră laserul LQ529A ND:YAG în calitate de sursă de radiație pentru excitarea luminescenței, lentile optice pentru focalizarea radiației, filtre stop-bandă, monocromatorul MDR-23 în calitate de spectrometru, criostatul CS202AE-01 pentru răcirea probelor, fotomultiplicatorul FEU-106 în calitate de fotoreceptor, dispozitive electronice și calculator pentru înregistrarea și prelucrarea spectrelor de luminescență.

Filtrele optice în baza cristalelor de CuAlSe_2 și CuAlS_2 , plasate între două polarizoare paralele, sunt situate între criostat, în care sunt montate probele investigate și fanta de intrare a monocromatorului. Astfel, că radiația laser cu lungimea de undă de 532 nm , care excită spectrele de luminescență, este blocată de către filtrele optice stop-bandă, totodată radiația luminescenței cu alte lungimi de undă trece practic fără atenuare la fanta de intrare a monocromatorului. Utilizarea filtrelor stop-bandă asigură evitarea interferenței radiației laser cu radiația luminescenței de la proba investigată.

Măsurările au arătat că filtrele optice în baza cristalelor de CuAlSe_2 și CuAlS_2 au o stop-bandă centrată la lungimea de undă de 532 nm cu o lățime a benzii de $0,5 \text{ nm}$. Atenuarea radiației laser cu lungimea de undă de 532 nm , măsurată cu măsurătorul de putere laser PS-10 s-a dovedit a fi de 20 de ori. Filtrele optice stop-bandă au fost utilizate inclusiv pentru lucrările efectuate în cadrul proiectului 20.80009.5007.20 „Nanoarhitecturi în bază de GaN și matrici tridimensionale din materiale biologice pentru aplicații în microfluidică și inginerie tisulară”.

Membrii comisiei

dr., conf. Eduard MONAICO, director de proiect

dr. Tudor BRANIȘTE, cerc. șt. superior

dr. Vitalie POSTOLACHE, cerc. șt.

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe propria mea răspundere că materialele prezentate în teza de doctorat se referă la propriile activități și realizări, în caz contrar urmând să suport consecințele, în conformitate cu legislația în vigoare.

Mașnic Alisa

Semnătura:

Data:



Curriculum Vitae

Europass

Informații personale

Nume / Prenume **Mașnic Alisa**

Adresa(e) Studentilor 7/8, 39
2001 Chișinău (Moldova)

Telefon(oane) 022816878 Mobil 069349664

E-mail(uri) *alisa.masnic@tlc.utm.md, masnic.alisa27@gmail.com*

Naționalitate(-tăți) moldoveană

Data nașterii 27 a lunii decembrie 1982

Sex Femeiesc

Experiența profesională

Perioada 2006 - 2023

Funcția sau postul ocupat Lector universitar UTM, FET, Departamentul Telecomunicații 2006-2022

Numele și adresa angajatorului Universitatea Tehnică a Moldovei
Stefan cel Mare 168, MD-2004 Chisinau (Moldova)

Perioada 2007 - 2011

Funcția sau postul ocupat Profesoară Colegiul Telecomunicații

Numele și adresa angajatorului Colegiul Politehnic
Chișinău (Moldova)

Educație și formare

Perioada	2009 -2012
Calificarea/diploma obținută	Doctorat
Numele și tipul instituției de învățământ/furnizorului de formare	Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Electronică și Telecomunicații, 134.01. Fizica și Tehnologia Maerialelor Stefan cel Mare 168, MD-2004 Chisinau (Moldova)
Perioada	2006 - 2007
Calificarea/diploma obținută	Masterat
Numele și tipul instituției de învățământ/furnizorului de formare	Universitatea Tehnică a Moldovei, Domeniul de studii Electronică și comunicații, Telecomunicații Stefan cel Mare av. 168, MD-2004 Chisinau (Moldova)
Perioada	2001 - 2006
Calificarea/diploma obținută	Licențiat
Numele și tipul instituției de învățământ/furnizorului de formare	Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Radioelectronică și Telecomunicații, Specialitatea Telecomunicații Stefan cel Mare 168, MD-2004 Chisinau (Moldova)
Perioada	1997 - 2001
Calificarea/diploma obținută	Bacalaureat
Numele și tipul instituției de învățământ/furnizorului de formare	Liceul teoretic A. Mateevici (Liceul teoretic) or. Căușeni (Moldova)
Perioada	1989 - 1997
Numele și tipul instituției de învățământ/furnizorului de formare	Școala medie s. Ursoaia (Școala medie) s. Ursoaia (Moldova)

**Aptitudini și competențe
personale**

Limbi străine cunoscute

Autoevaluare <i>Nivel european</i> (*)	Înțelegere		Vorbire		Scriere
	Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
Română	C Utilizator 2 experimenta t	C Utilizator 2 experimenta t	C Utilizator 2 experimenta t	C Utilizator 2 experimenta t	C Utilizator 2 experimenta t
Rusă	B Utilizator 2 independent	B Utilizator 2 independent	B Utilizator 1 independent	B Utilizator 1 independent	B Utilizator 1 independent
Franceză	B Utilizator 1 independent	B Utilizator 1 independent	B Utilizator 1 independent	B Utilizator 1 independent	B Utilizator 1 independent
Engleză	A Utilizator 2 elementar	A Utilizator 2 elementar	A Utilizator 2 elementar	A Utilizator 1 elementar	A Utilizator 2 elementar

(*) Cadrului european comun de referință pentru limbi

Competențe și aptitudini organizatorice Spirit organizatoric, Experiență bună a managementului de proiect sau al echipei

Competențe și aptitudini de utilizare a calculatorului MS Word, MS Excel, MS Power Point, MS Access, Adobe Photoshop, Corel, Adobe PageMaker, Windows 9X-XP-NT, Rețele de calculatoare, Internet, UNIX / Linux (Fedora , Mandriva)

Permis de conducere B

- Informații suplimentare** SYRBU, N.N. , URSAKI, V.V. , DOROGAN, A.V. , MASNIC, A.A. ,
Wavelength modulated optical reflectivity spectra of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ crystals,
Journal of Optics, 12 075703, 2010;
- SYRBU, N., DOROGAN, A., URSAKI, V., MASNIC, A., TIGINYANU,
I.M., Birefringence of $\text{CuGa}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{Se}_2$ crystals, Journal of Optics, JOPT13
035703, 2011;
- SYRBU, N.N. , DOROGAN, A.V. , MASNIC, A.A. , URSAKI, V.V.,
Exciton spectra and energy band structure of CuAlSe_2 crystals, Conferința
Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților 2010;
- PARVAN, V., MIROVSCHI, V., MASNIC, A., Large Oscillator Strength
Excitons in PbGa_2S_4 Crystals, International Conference on
Nanotechnologies and Biomedical Engineering German Moldovan Workshop
Chisinau, Moldova, Technical University of Moldova, July 7-8, 2011
- SYRBU, N.N. , DOROGAN, A.V. , MASNIC, A.A. , and URSAKI, V.V. ,
Exciton spectra and energy band structure of CuAlSe_2 crystals, Meridian
ingineresc, april, 2011;
- MONAICO, E., URSAKI, V., ZALAMAI, V., MASNIC, A., SYRBU, N.,
BURLACU, A., Electrochemical Nanoconstructing of CuInS_2 Bulk
Crystals, International Conference on Microelectronics and Computer
Science, Chișinău, Moldova, september 22-24, 2011;
- MAȘNIC, A., GARCUI, S., Двухлучепреломление и изотропная точка λ_0
в кристаллах $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, Conferința Tehnico Științifică a
Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Decembrie 8-10, 2011;

MAȘNIC, A., CÎNALÎ, N., Двухлучепреломление и структура энергетических зон в кристаллах AgAsS_2 , Conferința Tehnico Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Decembrie 8-10, 2011;

PARVAN, V., NEMERENCO, L., MAȘNIC, A., Birefracție în ghidurile de undă planare, International Conference Telecommunications, Electronics and Informatics, Chisinau, May 17-20, 2012;

NEMERENCO, L., MAȘNIC, A., PARVAN, V., IVANENCO, I., MIROVSCHI, V., Интерференция обыкновенных волн в кристаллах AgAsS_2 , International Conference Telecommunications, Electronics and Informatics, Chisinau, May 17-20, 2012;

MASNIC, A., NEMERENCO, L., SYRBU, N.N., URSAKI, V.V. , ZALAMAI, V.V. , Optical Properties of TlGaS_2 Crystals, German-Moldovan WORKSHOP on Novel Nanomaterials for Electronic, Photonic and Biomedical Applications, April 2013;

NEMERENCO, L., MASNIC, A., MIROVSCHI, V., IVANENCO, I., Birefringence in Anisotropic Crystals CuGa(Al)S_2 and Based on them Optical Filters, German-Moldovan WORKSHOP on Novel Nanomaterials for Electronic, Photonic and Biomedical Applications, April 2013;

SYRBU, N., BEJAN, N., MASNIC, A., TIRON, A., ZALAMAI, V., Excitonic spectra of TlGaSe_2 crystals, Conferința Jubiliară Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Docoranzilor și Studenților consacrată celei de-a 50-a Aniversări a UTM, Chișinău, 2014;

MAȘNIC, A., Filtrele optice penru multiplexoare și demultiplexoare, International Conference Telecommunications, Electronics and Informatics ICTEI 2017;

MAȘNIC, A., Birefrința și spectrele excitonice pentru cristalele CuAlSe_2 și CuAlS_2 , Journal Engineering Science, martie 2020;

MAȘNIC, A., ZALAMAI, V., URSAKI, V., Electronic transitions and energy band structure of $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ crystals. Optical Materials 118, 11122 , 2021;

MASNIC, A., ZALAMAI, V., URSAKI, V., Optical anisotropy and birefringence of CuAlS_2 crystals. Journal of Engineering Science 28, 25-33, 2021;

MAȘNIC, A., AND URSAKI, V., Birefringence, isotropic points, and optical filters based on $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se(S)}_2$ crystals. Moldovian Journal of the Physical Sciences 2(20), 136-144, 2021.

Lucrări metodico didactice 2 manuale, 24 îndrumări metodice