

ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ МОЛДОВЫ

На правах рукописи

УДК: 621.315.592

ТЫРОН Андрей

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

$ZnAl_2Se_4$, XIn_2S_4 ($X = Zn, Hg$), $TlGaSe_2$

134.01 – ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физических наук

КИШИНЁВ, 2024

Диссертация была выполнена в **Лаборатории «Оптической спектроскопии и телекоммуникаций» Национального центра по изучению и тестированию материалов, Технический Университет Молдовы.**

Научный руководитель:

ТИГИНЯНУ Ион Доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, академик, президент Академии Наук Молдовы.

Официальные оппоненты:

КАРАМАН Михаил Доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, МолдГУ.

СИРКЕЛИ Вадим Доктор физ.-мат. наук, доцент, МолдГУ.

Состав специального научного совета:

ТРОНЧУ Василе Доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, ТУМ.
Председатель специального научного совета.

КРЕЦУ Василий Доктор физ. наук, доцент, ТУМ,
Учёный секретарь специального научного совета.

ШИКИМАКА Ольга Доктор физ.-мат. наук, доцент, Институт Прикладной Физики, МолдГУ.

НЕДЕОГЛО Дмитрий Доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, МолдГУ.

СПРИНЧАН Вячеслав Доктор физ.-мат. наук, доцент, МолдГУ.

Защита состоится «28» февраля 2024 в 15:00 на заседании Специального Научного Совета D 134.01-23-89 при Техническом Университет Молдовы, ул. Студенческая 9/7, корп. 3, ауд. 3-414, МД-2068, Кишинев, Молдова

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Библиотеке Технического Университета Молдовы и на web странице ANACEC (www.anacec.md).

Учёный секретарь

Специального Научного Совета:

Доктор физ. наук, доцент _____ **КРЕЦУ Василий**

Научный руководитель:

Доктор хабилитат физ.-мат. наук,
профессор, академик _____ **ТИГИНЯНУ Ион**

Автор: _____ **ТЫРОН Андрей**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Распространение и развитие систем связи на базе оптических кабелей и оптоэлектронных систем требует более детального изучения оптических и электронных свойств как уже изученных материалов, так и получения новых материалов и структур на их основе. При разработке оптоэлектронных систем и приборов необходимо знать параметры и свойства материала, который будет использован в будущих приборах. Например, основным параметром, характеризующим оптические свойства материала, является зависимость диэлектрической проницаемости от длины волны (частоты). Для определения оптических свойств материала так же необходимо знать характер электронных переходов и структуру энергетических зон. Эта информация может быть получена неразрушающими методами оптической спектроскопии путем изучения экситонных состояний и электронных переходов в глубине полосы поглощения и изучения анизотропии оптических свойств материалов. Изучение экситонных состояний позволяет определить фундаментальные параметры материала, что в свою очередь позволяет понять особенности распространения света в изучаемом материале, что является определяющим при разработке оптоэлектронных приборов. При взаимодействии экситона со светом образуется новая частица экситонный поляритон или экситон-поляритон. Концепция экситон-поляритонов впервые была предложена в работах С.И. Пекара [1-2], дополнена Дж. Хопфилдом [3] и получила экспериментальное подтверждение в работах последнего при разработке модели для описания прохождения в кристалле двух и более поляризованных световых волн. Несмотря на развитие нанотехнологий и соответственно влияния квантооразмерных эффектов на физические или в частном случае оптические свойства, изучение явлений распространения и взаимодействия света с веществом (даже если это наноразмерные объекты или слои, толщины которых сопоставимы с размерами экситона) все еще остается актуальным. В частности в монографиях [4-8] проведен подробный теоретический анализ экситон-фотонного взаимодействия, что приводит к возникновению эффектов пространственной дисперсии и в частности такого явления как двулучепреломление. Особенно изучение природы и законов этих явлений важно для кристаллов, обладающих двулучепреломляющими и гирационными свойствами. К таким материалам можно отнести дефект-халькопиритные тетрагональные кристаллы $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ например $ZnIn_2Se_4$, $ZnAl_2Se_4$, $HgGa_2S_4$, кристаллы тетрагональной симметрии $TlGaSe_2$, кубические с моноклинной симметрией кристаллы $HgIn_2S_4$ а так же кристаллы гексагональной симметрии $ZnIn_2S_4$ и $HgGaInS_4$.

Нелинейно-оптические, электрооптические, акустические, и особенно двулучепреломляющие свойства позволяют использовать вышеперечисленные кристаллы в качестве основ для различных оптоэлектронных приборов и устройств [9-19]. Изучение оптических и оптоэлектронных свойств данных материалов приводит к разработке на их основе параметрических, электрооптических и акустооптических модуляторов, оптических фильтров, устройств работающих на поверхностных акустических волнах, умножителей частот и других приборов используемых в оптических линиях передачи данных [19-26]. Однако, несмотря на активное исследование данных материалов, остается ряд нерешенных задач и противоречивых экспериментальных результатов в частности противоречивое определение параметров экситон-поляритонных состояний [15, 27, 28], структуры энергетических зон (определение величины зазоров между зонами) [28-30], оптических функций [30] в широком диапазоне длин волн, двулучепреломления и анизотропии оптических свойств [19, 26]. Например, для изготовления оптических фильтров очень важны положения изотропных точек в конкретном материале, что и определяет на какой длине волны будет работать такой фильтр.

Цель работы заключается во всестороннем и комплексном исследовании экситонных состояний и их параметров, анизотропии оптических свойств в области края собственного поглощения и явления двулучепреломления. Так же будут определены параметры энергетических зон и экситонных состояний в изучаемых кристаллах $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ и $HgGaInS_4$.

В процессе работы необходимо было решить следующие научные задачи:

1. Исследование экситонных особенностей в спектрах поглощения, отражения, люминесценции, модулированного по длине волны отражения и пропускания в кристаллах $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ и $HgGaInS_4$ измеренных в широком диапазоне температур (10-300 K) при различных поляризациях света.
2. Определение основных параметров экситонов в монокристаллах $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ и $HgGaInS_4$ путем подгонки экспериментально измеренных контуров поляризованных спектров отражения с теоретически рассчитанными с использованием дисперсионных соотношений контурами.
3. Исследование двулучепреломления и анизотропии оптических свойств, определение зависимостей показателей преломления от поляризаций относительно оптической и кристаллографической осей и выявление изотропных длин волн (λ_0) в кристаллах $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$, и $HgGaInS_4$.
4. Анализ особенностей наблюдаемых в поляризованных спектрах отражения и модулированного по длине волны отражения в области собственного поглощения ($E > E_g$)

и интерпретация обнаруженных электронных переходов на основе теоретических расчетов зонной структуры этих кристаллов. Расчет оптических функций (n , k , ϵ_1 , ϵ_2) в широком диапазоне энергий (1 - 6 эВ) посредством анализа Крамерса–Кронига.

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы $ZnAl_2Se_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ с зеркальными поверхностями и слоистые монокристаллы $ZnIn_2S_4$, $HgGaInS_4$, выращенные из газовой фазы и методом вытягивания из расплава.

Научная новизна результатов

Обнаружены основные ($n = 1$) и возбужденные ($n = 2$) состояния трех экситонных серий в кристаллах $ZnAl_2Se_4$ и $TlGaSe_2$, анализ оптических спектров позволил определить параметры экситонов и энергетических зон в центре зоны Бриллюэна. Были так же определены энергии связи экситонов, расщепление валентных зон, вызванное кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием, эффективные массы электронов и дырок, фоновые диэлектрические проницаемости. Впервые определены анизотропии трансляционных масс экситонов и межзонных переходов в области собственного поглощения.

В кристаллах $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, и $HgIn_2S_4$ обладающих различной кристаллической структурой проведено всестороннее исследование явления двулучепреломления, с большой точностью были определены длины волн изотропных точек и продемонстрирована возможность создания узкополосных оптических фильтров.

Были определены оптические функции для кристаллов $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, и $HgIn_2S_4$ в диапазоне энергий 1 - 6 эВ путем расчета из экспериментально измеренных спектров отражения с помощью соотношений Крамерса-Кронига, обнаруженные оптические переходы интерпретированы в рамках теоретически рассчитанной зонной структуры.

Тезисы, представленные для защиты

1. В кристаллах $ZnAl_2Se_4$ наблюдаются три экситонные серии А, В и С обладающие энергиями континуума 3,6823 эВ; 3,7379 эВ; 4,0629 эВ и энергиями связи ~100 мэВ, ~80 мэВ и ~90 мэВ, соответственно. Для этих трех экситонных серий приведенные массы равны $0,6m_0$; $0,55m_0$ и $0,55m_0$, а трансляционные массы достигают величин $3,2m_0$; $2,5m_0$ и $2,5m_0$, соответственно. Эффективная масса электронов в точке Γ равна $0,8m_0$. Эффективные массы дырок m_{v1}^* , m_{v2}^* и m_{v3}^* в трех валентных зонах V_1 , V_2 и V_3 равны $2,4m_0$; $1,7m_0$ и $1,7m_0$, соответственно.
2. В соединении $ZnIn_2S_4$ наблюдается пересечение спектральных зависимости показателя преломления n для двух поляризаций при энергии $E_0 \sim 2,8$ эВ. Валентная зона расщеплена на 4 подзоны с параметрами расщепления зон V_1-V_2 и V_3-V_4 равными 78 мэВ, а энергетическое расщепление между валентными подзонами V_2 и V_3 равно 185 мэВ.

3. В кристаллах HgIn_2S_4 ширина запрещенной зоны формируется непрямыми переходами из точки L в точку Г и составляет величину 1,66 эВ (300 К) и 1,78 эВ (10 К). Коэффициент температурного смещения края поглощения равен $4,3 \times 10^{-3}$ эВ/К. Прямой энергетический интервал в точке Г равен 1,821 эВ. Верхние валентные зоны в точке Г расщеплены на 28 мэВ. В спектрах отражения в области энергии квантов 1 - 6 эВ наблюдаются особенности $a_1 - a_7$, которые приписываются соответствующим электронным переходам происходящим в актуальных точках зоны Бриллюэна согласно теоретически рассчитанной зонной структуре.
4. В кристаллах TlGaSe_2 наблюдается линии экситонов симметрии B_{2u} разрешенные в поляризации E_{IIa} и экситоны симметрии B_{3u} разрешенные в поляризации E_{IIb} . Для А экситонов симметрии B_{2u} , при фоновой диэлектрической постоянной $\epsilon_b = 6,2$ и энергии связи $R = 28$ мэВ, приведенная масса экситона равна $\mu^* = 0,082m_0$, тогда как трансляционная масса M меньше единицы и приблизительно равна $0,5m_0$. Рассчитанные эффективные массы электронов и дырок равны $m_{c1}^* = 0,1m_0$ и $m_{v1}^* = 0,4m_0$. Для экситонов В серии симметрии B_{3u} , при $\epsilon_b = 6,8$ и энергии связи $R = 24$ мэВ, приведенная масса экситона равна $\mu^* = 0,08m_0$. Эффективная масса дырок $m_{v1}^* = 0,4m_0$, а масса электронов $m_{c1}^* = 0,1m_0$. Для экситонов С серии, при $\epsilon_b = 6,4$ и энергии связи $R = 28$ мэВ, приведенная масса экситона равна $\mu^* = 0,08m_0$. Эффективная масса дырок $m_{v1}^* = 0,4m_0$, а масса электронов $m_{c1}^* = 0,1m_0$.
5. Явление двойного лучепреломления в кристаллах ZnAl_2Se_4 приводит к существованию изотропных точек со следующими изотропными длинами волн: λ_0 (500 нм), λ_{01} (476 нм), λ_{02} (417 нм) и λ_{03} (380 нм). Наличие изотропных точек позволяет реализовать фильтры с узкой полосой пропускания на основе этих двулучепреломляющих кристаллов. Узкие полосы, появляющиеся в спектрах отражения кристаллов в параллельных и скрещенных поляризаторах при изотропных длинах волн, имеют полуширину $\sim 7 - 15 \text{ \AA}$.

Теоретическая значимость и прикладная ценность работы

С теоретической и практической точек зрения значимость полученных результатов состоит в получении новой информации о свойствах анизотропных полупроводниковых кристаллов, перспективных для создания оптоэлектронных устройств, чей принцип работы основан на поляризационных эффектах. Другим важным результатом является получение параметров экситонов, электронов и дырок, а также структуры энергетических зон кристаллов, что может быть использовано при разработке оптических и оптоэлектронных приборов. Двулучепреломляющие кристаллы ZnAl_2Se_4 помещенные между поляризаторами с взаимно перпендикулярной ориентацией, представляют собой оптические фильтры с регулируемыми параметрами в видимом и ближнем ультрафиолетовом спектральных

диапазонах. Показано, что на основе этих кристаллов можно создавать фильтры с узкой полосой пропускания. Такие устройства могут быть использованы в качестве разделительных элементов мод для волоконно-оптических систем связи, в частности для работы по перемежению оптических импульсов в волокне, работающем в видимом диапазоне спектра. Другим применением может служить использование данного устройства в качестве фильтра с очень узкой полосой пропускания при возбуждении комбинационного рассеяния света.

Апробация результатов

- **ICNBME 2019** 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering Chisinau, Moldova, September 18-21, 2019
- **ICTEI 2018** The 6-th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" Chisinau, Moldova, September 11-14, 2018.
- **MSCMP 2018** 9th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Moldova, September 25-28, 2018.
- **ICMCS-2017** The 9th International Conference "Microelectronics and Computer Science" & The 6th Conference of Physicists of Moldova. October 19-21, 2017, Chisinau, Republic of Moldova.
- **MSCMP 2016** The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 12–16 September 2016, Chisinau, Republic of Moldova.
- **ICNBME-2015** 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering., September 23-26, 2015, Chisinau, Republic of Moldova
- **MSCMP 2014** 7th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics) September 16-19, Chisinau, Moldova.

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 15 научных работах: 7 статей в реферируемых международных журналах с импакт фактором, одна статья в национальном научном журнале и 7 тезисов докладов на международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа написана на русском языке и состоит из введения, четырех глав, общих выводов, и списка цитируемой литературы. Работа содержит 160 страниц, включая 89 рисунков, 11 таблиц, 74 формулы и 156 ссылок на цитируемые публикации, в том числе 15 работ с результатами данной диссертации.

Ключевые слова: оптическая спектроскопия, экситон, поляритон, структура энергетических зон, двулучепреломление, пространственная дисперсия, спектры отражения модулированные

по длине волны, параметры экситонных состояний, постоянная Ридберга экситона, показатель преломления, изотропная точка, коэффициент экстинкции, реальная и мнимая часть диэлектрической проницаемости, эффективная масса электронов и дырок, приведенная и трансляционная массы экситона.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и выносимые на защиту тезисы. Кратко описана структура диссертации.

В первой главе анализируются библиографические данные по исследованным кристаллам ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , TlGaSe_2 , HgIn_2S_4 и HgGaInS_4 . В частности собирается информация о кристаллической структуре, экспериментальных методы исследования двулучепреломления и оптических свойств, экситонных спектрах в поляризованном и неполяризованном свете при низких температурах и электронных переходах в глубине основной полосы поглощения, а так же об существующих теоретических расчётах зонной структуры.

Во второй главе описываются экспериментальные установки, используемые для измерения спектров отражения, пропускания, фотолюминесценции, модулированных по длине волны отражения и пропускания и комбинационного рассеяния света, а также особенности расчета оптических экспериментально измеренных экситонных спектров отражения с помощью дисперсионных соотношений и определения спектров оптических констант посредством анализа Крамерса-Кронига.

В третьей главе исследуются спектры поглощения, отражения и модулированного по длине волны отражения в кристаллах ZnAl_2Se_4 . В спектрах поглощения кристаллов ZnAl_2Se_4 в области края при температуре 300 К в неполяризованном свете обнаруживается изменение коэффициента поглощения от 10^2 до 10^4 см^{-1} (рисунок 1).

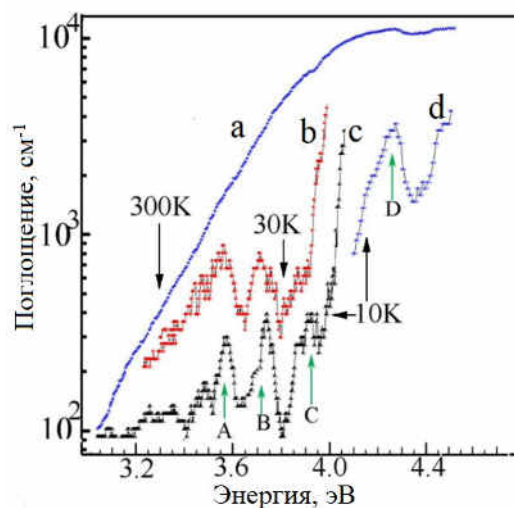


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов $ZnAl_2Se_4$ при температурах 300 К, 30 К и 10 К в неполяризованном свете [28,29]

При понижении температуры до 30 К в спектрах поглощения выделяются максимумы А и В. При температуре 10 К кроме максимумов А (3,581 эВ) и В (3,658 эВ) обнаруживается полосы С и D при энергиях 3,971 эВ и 4,253 эВ, соответственно, рисунок 1. Максимумы А, В и С при температуре 30 и 10 К имеют скорее всего экситонную природу.

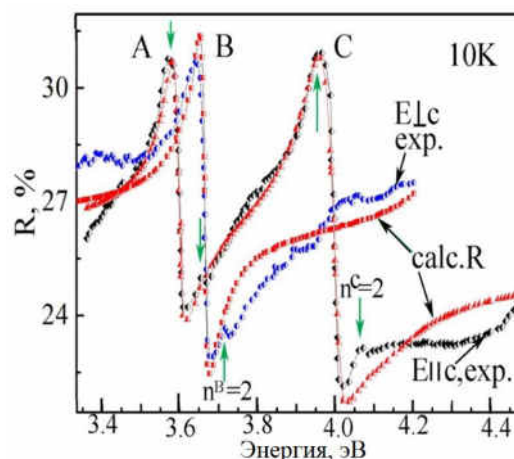


Рис. 2. Спектры отражения кристаллов $ZnAl_2Se_4$ в поляризациях $E_{||c}$ и $E_{\perp c}$ измеренные (exp.) при температуре 10 К и контуры спектров отражения рассчитанные по дисперсионным соотношениям (calc.) [28, 29]

Для уточнения природы обнаруженных максимумов поглощения (А, В и С) измерены спектры отражения этих кристаллов, рисунок 2. В спектрах отражения в кристаллах $ZnAl_2Se_4$ при температуре 10 К в поляризации $E_{||c}$ обнаруживается максимумы А и максимум С. В этой же поляризации проявляются слабые особенности при энергиях 3,656 эВ и 4,039 эВ, которые приписываются нами к возбужденным состояниям $n = 2$ экситонов А и С серии. В поляризации $E_{\perp c}$ присутствует интенсивный максимум отражения при энергии 3,658 эВ и

слабый пик при энергии 3,712 эВ, которые являются основным ($n = 1$) и возбужденным ($n = 2$) состояниями экситонной серии В.

Контурсы основных состояний измеренных спектров отражения (рисунок 2, exp.) экситонов А, В и С рассчитаны на основании дисперсионных соотношений (рисунок 2, calc.). Расчеты контура спектров отражения проведен в рамках теории, учитывающей пространственную дисперсию (ПД), при условии существования на границе кристалла «мертвого» слоя (МС) Томаса-Хапфилда, на внутренней границе которого справедливы дополнительные граничные условия Пекара. Метод расчета экситонных контуров спектров отражения более подробно обсужден в работах [30,31].

Соответствие расчетных и измеренных контуров спектров отражения показаны на рисунке 2. Из этих расчетов получена величина трансляционной массы M значения которой для трех экситонных серий отражено в таблице 1. Параметры экситонов такие как фоновая диэлектрическая постоянная (ϵ_b), энергия экситона (ω_0), продольно-поперечное расщепление (ω_{LT}), фактор затухания (γ) и трансляционная масса (M) для трех экситонных серий А, В и С так же показаны в таблице 1. Постоянная Ридберга (R) была оценена из положения основных и возбужденных состояний трех вышеперечисленных экситонных серий (см. таблицу 1).

Таблица 1. Параметры экситонов кристалла $ZnAl_2Se_4$ [28, 29]

		А (эВ), E c	В (эВ), E⊥c	С (эВ), E c	Δ_{cf} (мэВ)	Δ_{so} (мэВ)
Экситонные состояния	$n = 1$	3,581	3,658	3,971	93	344
	$n = 2$	3,656	3,712	4,039		
	ω_{LT}	0,006	0,005	0,007		
R		0,101	0,079	0,091		
$E_g (n = \infty)$		3,682	3,737	4,062	136	329
ϵ_b		6,3	9,9	6,6		
μ^*, m_0		0,6	0,55	0,55		
M, m_0		3,2	2,5	2,5		
m_c^*, m_0		0,8	0,8	0,8		
m_{v1}^*, m_0		2,4				
m_{v2}^*, m_0			1,7			
m_{v3}^*, m_0				1,7		

В кристаллах $ZnAl_2Se_4$ согласно теоретическим расчетам зонной структуры [32, 33] минимум межзонного промежутка формируется прямыми электронными переходами в центре зоны Бриллюэна (ЗБ). Таким образом обнаруженные максимумы А и С обусловлены экситонами симметрии Γ_4 разрешены в поляризации E||c и формируются между зонами V_1 с симметрией Γ_7 и зоной проводимости C_1 с симметрией Γ_6 . Максимум обозначенный как В проявляется в поляризации E⊥c обусловлен экситоном симметрии Γ_5 и формируются зонами V_2 с симметрией Γ_6 и зоной C_1 с симметрией Γ_6 [28, 29].

Исходя из полученных данных и учитывая, что $M = m_v^* + m_c^*$ и $1/\mu = 1/m_v^* + 1/m_c^*$, где m_c^* , m_{v1-3}^* - эффективные массы зоны проводимости и валентных зон $\Gamma_7(V_1)$, $\Gamma_6(V_2)$,

$\Gamma_7(V_3)$, определены эффективные массы носителей в зоне проводимости и трех вышеупомянутых валентных зон. Результаты этих расчетов отражены в таблице 1.

Параметры Γ_5 экситонов незначительно отличаются от параметров Γ_4 экситонов. При трансляционной массе $M = 2,5m_0$, энергии связи B экситона $R = 79,6$ мэВ и приведенной эффективной массе $\mu^* = 0,55m_0$ эффективная масса электронов равна $0,8m_0$, а эффективная масса дырок $m_{v_2}^*$ равна $2,4m_0$. Для C экситонной серии приведенная эффективная масса равна $\mu^* = 0,55m_0$, масса $M = 2,5m_0$ и массе $m_C^* = 0,8m_0$ масса дырок $m_{v_3}^*$ равна $1,7m_0$. В таблице 1 приведены расчетные величины Δ_{cf} и Δ_{so} полученные нами из энергетических положений линий основных ($n = 1$) состояний A , B и C экситонов и пороговых значений энергий ширин запрещенных зон ($E_g (n=\infty)$) [28, 29].

В спектрах отражения кристаллов $ZnAl_2Se_4$ в собственной области обнаружены 3 группы максимумов. Наиболее длинноволновая группа сформирована экситонными переходами (A , B и C), рисунок 3. При комнатной температуре экситонные состояния разрушаются, но происходят электронные переходы из зон V_1, V_2, V_3 в зону C_1 . Они проявляются в виде широких максимумов в области энергий $E < 4$ эВ (рисунок 3). Вторая группа максимумов находится в интервале энергий $4,0 - 6,5$ эВ. Они обозначены $A_1 - A_7$ ($E_{\perp c}$) и $B^1 - B_7$ ($E_{\parallel c}$) в зависимости от поляризации при которой производились измерения.

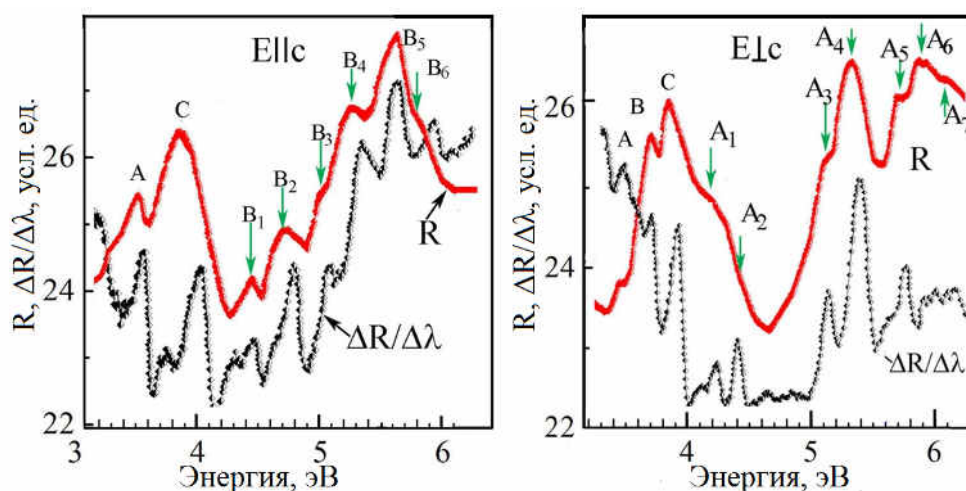


Рис. 3. Спектры отражения (R) и модулированного по длине волны отражения ($\Delta R/\Delta\lambda$) кристаллов $ZnAl_2Se_4$ в поляризациях $E_{\parallel c}$ и $E_{\perp c}$ измеренные при комнатной температуре [28]

Положение наблюдаемых максимумов $A_1 - A_7$ ($E_{\perp c}$) и $B^1 - B_7$ ($E_{\parallel c}$) в спектрах отражения и модулированного по длине волны отражения собраны в таблице 2. Эти максимумы связаны с электронными переходами, происходящими в других критических точках зоны Бриллюэна.

Таблица 2. Прямые переходы, выявленные по спектрам отражения (R) и модулированного по длине волны отражения ($\Delta R/\Delta\lambda$) в кристаллах $ZnAl_2Se_4$ [28]

Индекс	Поляризация E c 300 К		Поляризация E⊥c 300К			Переходы
	R, эВ	$\Delta R/\Delta\lambda$, эВ	Индекс	R, эВ	$\Delta R/\Delta\lambda$, эВ	
			A ₁	4,295	4,339	N(V ₁) → N(C ₁)
			A ₂		4,402	N(V ₂) → N(C ₁)
B ₁	4,435	4,465				N(V ₂) → N(C ₁)
B ₂	4,714	4,740				I(V ₁) → I(C ₁)
B ₃	4,983	4,982				I(V ₂) → I(C ₁)
			A ₃	5,128	5,230	I(V ₃) → I(C ₁)
B ₄	5,246	5,283	A ₄	5,322	5,382	N(V ₁ , V ₂ , V ₃) → N(C ₂)
			A ₅	5,726	5,835	
B ₅	5,634	5,660	A ₆	5,913	5,929	I(V ₁ , V ₂ , V ₃) → I(C ₂)
B ₆	5,803	5,905	A ₇	6,116		

Теоретические расчеты зонной структуры кристаллов $ZnGa_2S_4$ и $ZnGa_2Se_4$ выполнены в актуальных точках ЗБ в таких как Γ , T, H, C, N, P и I [32]. Для интерпретации обсуждаемых спектров отражения, на основе зонной структуры полученной теоретическими расчетами в работе [32] проведено увеличение фрагмента зонной диаграммы в минимуме межзонного промежутка (рисунок 4) с сохранением масштаба для всех точек ЗБ.

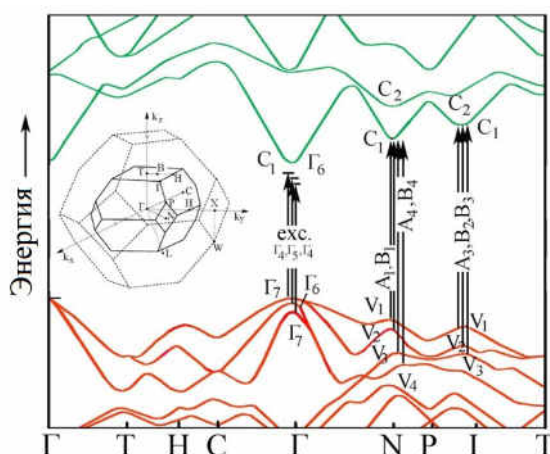


Рис. 4. Фрагмент зонной структуры кристаллов $ZnAl_2Se_4$ в области минимума межзонных интервалов, во вставке показана зона Бриллюэна [32]

Структура энергетических зон в рассматриваемых кристаллах имеет максимумы валентных зон в актуальных точках зоны Бриллюэна Γ , N, I и T, рисунок 4. В этих же точках зоны Бриллюэна располагаются и минимумы нижайших зон проводимости. Исходя из того, что в спектрах отражения наблюдаются только прямые разрешенные переходы максимумы спектров отражения идентифицируются прямыми переходами в тех точках зоны Бриллюэна где наблюдается максимумы валентной зоны и минимумы зоны проводимости при одних и тех же значениях волнового вектора. Как отмечалось выше минимальные энергетические интервалы обусловлены экситонными состояниями A, B и C локализованы в центре зоны Бриллюэна. Согласно теоретическим расчетам [32] следующий по мере увеличения энергии

энергетический интервал наблюдается в точке N. Следовательно максимумы A_1 , B_1 обусловлены переходами между зонами V_1 , V_2 в зону проводимости C_1 . Согласно теоретическим расчетам энергетические интервалы V_1 , $V_2 - C_1$ в окрестности точки I больше чем энергетические интервалы в точке N (V_1 , $V_2 - C_1$) и меньше чем интервалы в других точках зоны Бриллюэна. Следовательно максимумы B_2 , A_3 , B_3 вероятнее всего обусловлены электронными переходами в точке I (рисунок 4) зоны Бриллюэна из валентных зон V_1 , V_2 в зону проводимости C_1 . Электронные переходы A_4 , B_4 , обнаруженные в более высокоэнергетической области полагаем, что происходят в точке N из валентных зон V_3 , V_4 в зону проводимости C_1 . Самые высокоэнергетические переходы A_5 , B_6 , A_6 , A_7 обнаруженные нами в области 5,7 - 6,2 эВ происходят между тремя верхними валентными зонами и зоной проводимости C_2 в точке N зоны Бриллюэна. Предложенная нами интерпретация наблюдаемых особенностей в спектрах отображена в таблице 2 и в виде стрелочек переходов на рисунке 4.

Расчетами контуров спектров отражения на основе соотношений Крамерса–Кронига определены оптические постоянные (n , k , ε_1 , ε_2) в интервале 2 - 6 эВ. На рисунке 5 А представлены спектральные зависимости показателей преломления в интервале 2 - 3,6 эВ для поляризаций $E||c$ и $E \perp c$. Из полученных данных видно, что спектры показателей преломления для разных поляризациях пересекаются при длинах волн λ_0 (500 нм), λ_{01} (476 нм), λ_{02} (417 нм) и λ_{03} (380 нм).

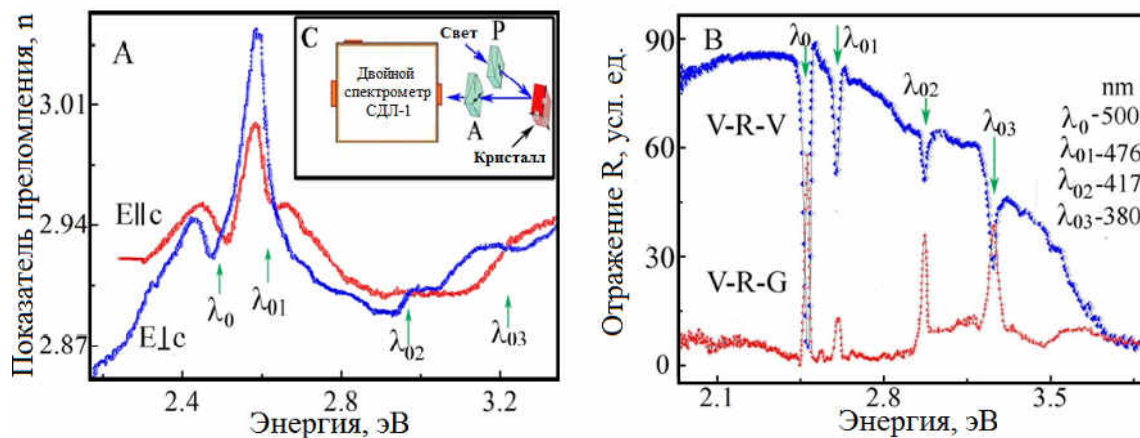


Рис. 5. А - Спектральная зависимость показателя преломления для поляризаций $E||c$ и $E \perp c$, В - спектры отражения кристаллов в параллельных и скрещенных поляризаторах и С - схема измерений [34, 35]

При измерении спектров отражения кристаллов, помещённых между двумя параллельными поляризаторами (геометрия V-R-V на рисунке 5 В), обнаруживаются узкие линии с резким уменьшением коэффициента отражения при энергиях 2,479 эВ; 2,600 эВ; 2,973 эВ и 3,265 эВ. Схема эксперимента показана на рисунке 5 С. При этих же длинах волн в геометрии V-R-G (скрещенные поляризаторы) наблюдаются узкие максимумы спектров

отражения. Эти длины волн (λ_0 , λ_{01} , λ_{02} и λ_{03}) являются изотропными длинами волн, при которых кристалл не различает поляризацию света. Аналогичные спектры наблюдаются в бидифрактивных кристаллах CdGa_2S_4 [36]. В других материалах изотропные длины волн обнаружены при нескольких длинах волн [47]. Полосы в спектрах отражения кристаллов в параллельных и скрещенных поляризаторах при изотропных длинах волн имеют полуширину $\sim 7 - 15\text{\AA}$. Наличие изотропных длин волн в коротковолновой области видимого спектра, а именно в области собственного поглощения бидифрактивных кристаллов позволяет создавать узкополосные фильтры для приборов оптоэлектроники.

Исследованиями спектров интерференции кристаллов ZnIn_2S_4 различных толщин (7,5 - 900 мкм) определены спектральные зависимости показатели преломления n^a (Ella) и n^b (Ellb) для световых волн.

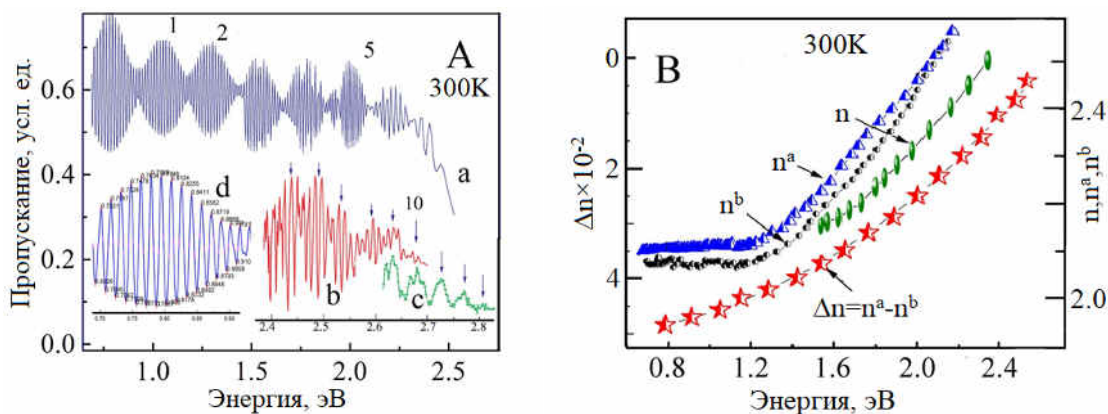


Рис. 6. А - Спектры пропускания Т кристаллов ZnIn_2S_4 толщиной 47 мкм (а, d), 27 мкм (в) и 17 мкм (с) при температуре 300 К и спектральные зависимости показателя преломления в поляризациях Ella (n^a) и Ellb (n^b), в неполяризованном свете (n) и разность показателей преломления $\Delta n = n^a - n^b$ при 300 К [38, 39]

На рисунке 6, А представлены спектры пропускания кристаллов толщиной 47 мкм (а) при температуре 300 К на которых видна тонкая структура интерференции Фабри-Перо, которые сгруппированы в более крупные пакеты полос (отмечены 1, 2, ...). Из определённых данных энергетического положения максимумов (минимумов) рассчитывалась спектральная зависимость показателя преломления на основании соотношения интерференции [38].

На рисунке 6, В представлена спектральная зависимость n^a для поляризации Ella, n^b для поляризации Ellb и n для неполяризованного света. Спектральная зависимость разности показателей преломления $\Delta n = n^a - n^b$ определялась из положения максимумов (минимумов) пакетов интерференционных полос отмеченных как 1, 2 и т. д. На измеренных кристаллах при 300 К n^a и n^b с ростом энергии увеличиваются и при энергии $\approx 2,2 - 2,3$ эВ практически равны. Это подтверждается и определенными значениями разности показателей преломления $\Delta n = n^a - n^b$ минимальное значение которой также в этой области энергий.

Спектральные зависимости показателя преломления в поляризации E11a (n^a), E11b (n^b), в неполяризованном свете (n) и разность показателей преломления Δn^* , $\Delta n = n^a - n^b$ кристаллов $ZnIn_2S_4$ при 10 К представлены на рисунке 7 А. На вставке В показан фрагмент определения положения интерференционных максимумов. Спектральная зависимость Δn^* рассчитана из энергий интерференционных полос 1 - n (см. рисунок. 7, А) обнаруженных в интервале 2 - 2,6 эВ на кристаллах различных толщин (на рисунке 7 А отмечены звездочками).

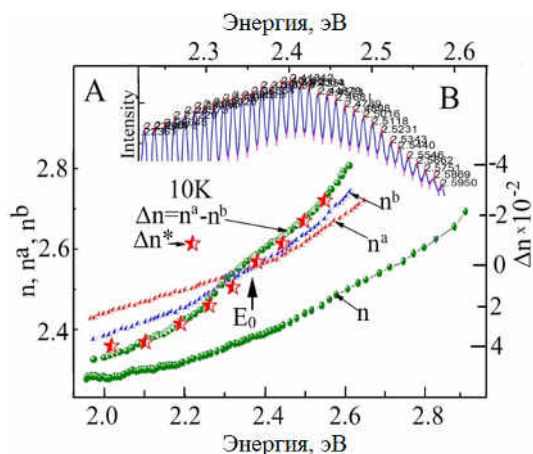


Рис. 7 А - Спектральные зависимости показателей преломления в поляризациях E11a (n^a) и E11b (n^b), в неполяризованном свете (n) и разность показателей преломления Δn^* , $\Delta n = n^a - n^b$ кристаллов $ZnIn_2S_4$ при 10 К (на вставке В показан фрагмент определения положения интерференционных максимумов) [38, 39]

Величина Δn определена как разность $n^a - n^b$. В области энергий $E < 2,38$ эВ при 10 К величина $\Delta n = n^a - n^b$ положительна, а в области $E > 2,38$ эВ величина Δn имеет отрицательное значение. Порядок изменения Δn определенной из интерференции Фабри-Перо на плоскопараллельных пластинах $ZnIn_2S_4$ и интерференции двулучепреломления (рисунок 7) практически полностью совпадают.

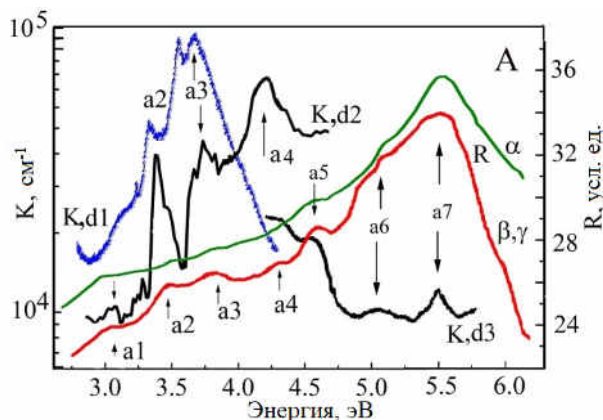


Рис. 8 Спектры поглощения К кристаллов $ZnIn_2S_4$ толщиной 620 нм (d1), 540 нм (d2) и 210 нм (d3) и спектры отражения R толстых кристаллов (1,1 мм) при 300 К [38, 39]

В области более высоких значений энергий в спектрах поглощения кристаллов $ZnIn_2S_4$ толщиной 620 нм (d1), 540 нм (d2) обнаруживаются полосы поглощения a1 - a4,

рисунок 8. На более тонких образцах (210 нм, d3) наблюдаются слабые особенности полос поглощения а5 - а7.

Спектры отражения в собственной области (2 - 6 эВ) измеренные с поверхностей толстых кристаллов (d ~ 1,1 мм) содержат максимумы отражения (а1 - а7) при энергиях совпадающих с энергиями максимумов спектров поглощения, рисунок 8. Максимумы спектров отражения, обнаруженные в области собственного поглощения, обусловлены прямыми электронными переходами между валентными зонами и зонами проводимости. Энергетическое положение наблюдаемых особенностей показано в таблице 3.

Таб. 3. Энергии максимумов спектров поглощения и отражения и ответственные за них электронные переходы [38, 39]

Индекс	Поглощение, эВ		Отражение, эВ			Переходы
	300К	10К	300К	10К	300К	
A		2,806		2,806		$\Gamma(V_1) \rightarrow \Gamma(C_1)$
B		2,851		2,845		$\Gamma(V_2) \rightarrow \Gamma(C_1)$
C,a1	3,055	3,029	3,03		2,96	$\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_1)$
D		3,107				$\Gamma(V_4) \rightarrow \Gamma(C_1)$
a2	3,404		3,425		3,56	$\Gamma(V_1, V_2) \rightarrow \Gamma(C_2)$
a3	3,548 3,779		3,763			$\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_2)$ $\Gamma(V_4) \rightarrow \Gamma(C_2)$
a4	4,615		4,278		4,7	$\Gamma(V_3, V_4) \rightarrow \Gamma(C_3)$
a5	5,165		4,563		5,1	$\Gamma(V_1, V_2) \rightarrow \Gamma(C_4)$ $\Gamma(V_3, V_4) \rightarrow \Gamma(C_4)$
a6	5,573		5,06		5,7	$A-S(V_2) \rightarrow A-S(C_1)$
a7	5,548		5,573			$\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_2)$ $\Gamma(V_4) \rightarrow \Gamma(C_2)$

Расчеты зонной структуры тиголатов $ZnIn_2S_4$ показали, что в этих кристаллах экстремумы валентной зоны и зоны проводимости, определяющие минимальную ширину запрещенной зоны, лежат в точке Γ зоны Бриллюэна [111, 112, 119].

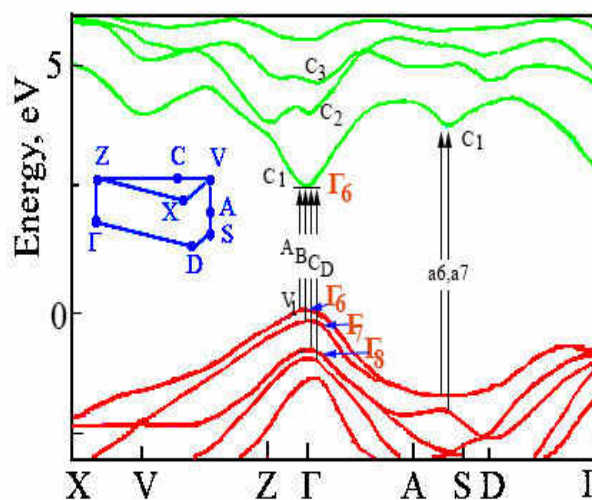


Рис. 9 Центральная часть структуры энергетических зон кристаллов $ZnIn_2S_4$ по результатам работы [40]

Теоретические расчеты зон для этих кристаллов выявили наличие экстремумов валентных и зон проводимости при одних и тех же значениях волнового вектора в основном в центре зоны Бриллюэна и в направлении точек А - S, рисунок 9. Исходя из этих данных максимумы спектров отражения a_2 и a_3 обусловлены электронными переходами в центре зоны Бриллюэна из зон V_1 , V_2 , V_3 и V_4 в зону проводимости C_2 , таблица 3. Максимумы спектров отражения a_4 , a_5 и a_6 вероятнее всего связаны с переходами из зон $V_1 - V_4$ в зоны C_3 и C_4 , таблица 3.

Исследованиями спектров люминесценции, пропускания, отражения и модулированного по длине волны пропускания и отражения титанильных кристаллов $HgIn_2S_4$ в интервале 300 - 10 К установлено, что ширина запрещенной зоны составляет 1,760 эВ (300 К) и 1,746 эВ (10 К) и формируется непрямыми переходами из точки L в точку Г.

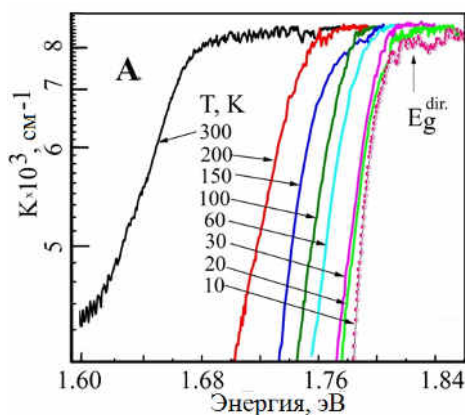


Рис. 10 Спектры поглощения кристаллов $HgIn_2S_4$ толщиной 0,5 мм измеренные при различных температурах [41]

На рисунке 10 А показано смещение спектров краевого поглощения кристаллов $HgIn_2S_4$ толщиной 0,5 мм в температурном интервале 300 - 10 К. Как видно из спектров при комнатной температуре край поглощения начинается при энергиях 1,66 эВ, а при 10 К при энергиях 1,78 эВ. Коэффициент температурного смещения края поглощения $\beta(\Delta E_g/\Delta T)$ составляет величину $4,3 \times 10^{-3}$ эВ/К.

На рисунке 11 А представлены спектры пропускания и модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) кристаллов $HgIn_2S_4$ толщиной 2,5 мм в поляризациях $E_{||a}$ и $E_{\perp a}$ при 300 К. Интенсивное крайнее поглощение начинается при энергиях 1,55 - 1,60 эВ. На рисунке 11 В представлены спектр пропускания (Т) в неполяризованном свете и модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) в поляризациях $E_{||a}$ и $E_{\perp a}$. В спектрах пропускания и модулированного пропускания наблюдаются особенности $e_1 - e_4$ которые вероятнее всего обусловлены поглощением и эмиссией фононов при не прямых межзонных переходах.

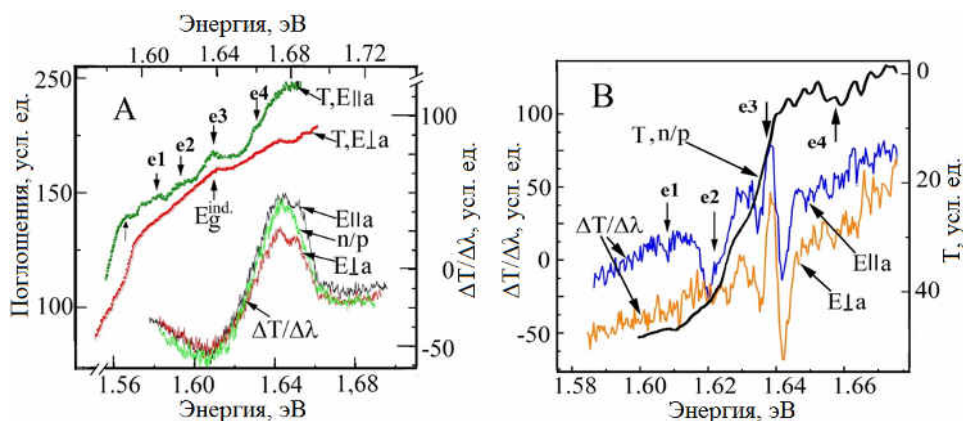


Рис. 11 А – Спектры поглощения и модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$), В - Спектры пропускания (Т) измеренный в неполяризованном свете и модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$) в поляризациях E1a и E2a кристаллов HgIn_2S_4 при 300 К [41]

В спектрах отражения в области начала краевого поглощения при 10 К наблюдается слабо заметный максимум в области 1,72 эВ (рисунок. 12 А). На кристаллах малых толщин при 10 К измерены также спектры поглощения в этой же области энергий (кривая К). Спектры поглощения имеют максимум, расположенный при энергии 1,740 эВ, который почти совпадает с максимумом спектров отражения. Предполагаем, что максимум спектров отражения обусловлен прямыми экситонными переходами в центре зоны Бриллюэна, в точке Г. На рисунке 12 В сопоставлены измеренные спектры отражения ($R_{\text{mas.}}$) и рассчитанные по одноосцилляторной модели экситонных спектров отражения ($R_{\text{cal.}}$). При расчетах получены следующие параметры - фоновая диэлектрическая постоянная $\epsilon_b = 11,5$, резонансное значение экситонного перехода $\omega_0 = 1,742$ эВ продольно поперечное расщепление $\omega_{\text{LT}} = 7$ мэВ и фактор затухание $\gamma = 50$. Учитывая эти данные можно утверждать, что максимум в спектрах поглощения (1,740 эВ) и отражения соответствует энергии поперечного экситона. На этом же рисунке представлены измеренные спектры люминесценции на этих же кристаллах при 10 К с максимумом при энергии 1,746 эВ.

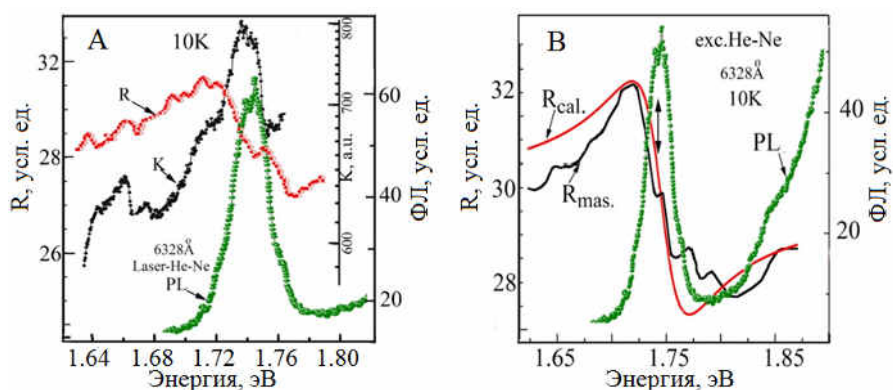


Рис. 12 Спектры отражения R, поглощения K и люминесценции PL измеренные при температуре 10 К [41]

В области энергий 1,3 - 6,2 эВ на кристаллах HgIn_2S_4 с зеркальными поверхностями измерены спектры отражения при 300 К, рисунок 13. В области энергии $E > E_g^{\text{ind}}$ в спектрах отражения обнаруживается ряд максимумов, a1 - a7 и максимумы отмеченные как E_g^{dir} (1,821 эВ) и E_{g1}^{dir} (1,849 эВ). Самые длинноволновые максимумы E_g^{dir} и E_{g1}^{dir} обусловлены прямыми электронными переходами в минимуме межзонного промежутка в точке Г. На рисунке 13 во вставке в развернутом виде представлены спектры отражения в области 1,5 - 3,5 эВ на которых наглядно выделяются переходы E_g^{dir} и E_{g1}^{dir} в минимуме межзонного промежутка из верхних валентных зон V_1 и V_2 в зону проводимости C_1 .

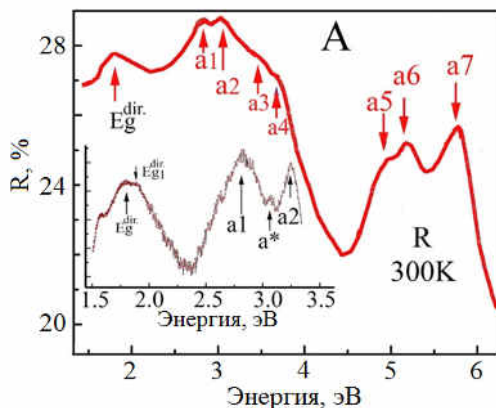


Рис. 13 Спектры отражения R при температуре 300 К кристаллов HgIn_2S_4 [41]

Энергетический интервал между E_g^{dir} и E_{g1}^{dir} составляет 28 мэВ и это расщепление вероятнее всего обусловлено расщеплением верхней валентной зоны на V_1 и V_2 из за кристаллического поля. Обнаруженные по оптическим спектрам электронные переходы локализованы на основе теоретических расчетов структуры энергетических зон [41-43], рисунок 14.

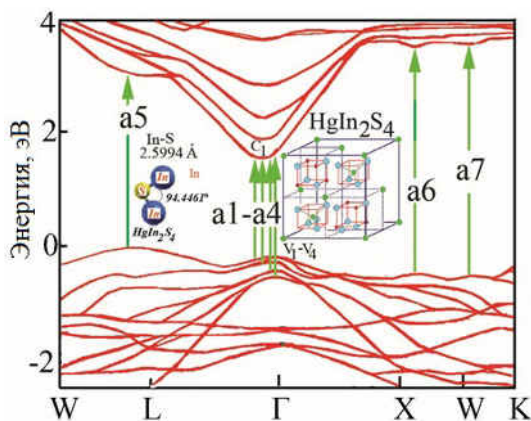


Рис. 14. Структура энергетических зон и фрагмент кристаллической структуры HgIn_2S_4 [41-43]

В четвертой главе исследуются оптические спектры кристаллов TlGaSe_2 . В модулированных по длине волны спектрах пропускания $(\Delta T/\Delta \lambda)$ кристаллов TlGaSe_2 толщиной $d = 7$ мкм в поляризации $E \parallel a$ при температуре 10 К обнаружены максимумы a1-a4,

рисунок 15А, таблица 4. В поляризации E||b обнаруживаются максимумы b1 - b4, которые за исключением b1 смещены в сторону больших энергий. В высокоэнергетической области в спектрах пропускания обнаружены также линии a5, b5, таблица 4.

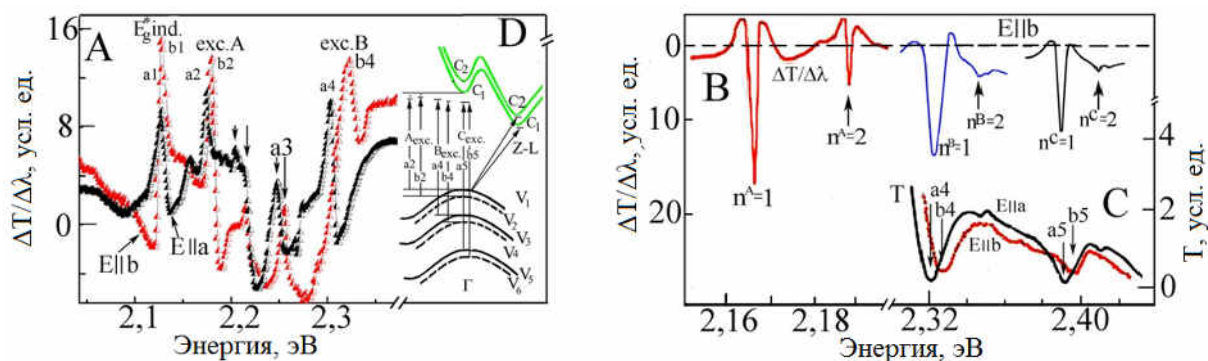


Рис. 15. Спектры модулированного по длине волны пропускания $\Delta T/\Delta\lambda$ (A, B) и пропускания T (C) кристаллов TI GaSe₂ толщиной 7 мкм в поляризациях E||a и E||b измеренные при температуре 10 К и фрагмент зонной структуры в центре зоны Бриллюэна (D) [44-46]

Обнаруженные в спектрах $\Delta T/\Delta\lambda$ максимумы обнаруживаются и в спектрах модулированного отражения $\Delta R/\Delta\lambda$ за исключением максимумов a1, b1. Поскольку узкие линии модулированного пропускания a1, b1 (2,1278 эВ) в спектрах модулированного отражения не обнаруживаются мы предполагаем, что они обусловлены непрямыми переходами в экситонную зону из точки Γ во второй минимум зоны проводимости C_2 в окрестностях точек Z - L. Ранее при температуре 5 К был обнаружен максимум при энергии 2,128 эВ, который приписан авторами работы [47] прямым экситонным переходам.

На рисунке 15В представлены спектры λ -модулированного пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$) в развернутой шкале энергий в области предполагаемых прямых экситонных серий А, В и С. В длинноволновой области наглядно видно состояние $n = 1$ и состояние $n = 2$ (А-экситоны). Для А-экситонной серии энергия связи экситонов (R) равна 28 мэВ, а ширина запрещенной зоны равна 2,196 эВ.

В спектрах пропускания (T) кристаллов TI GaSe₂ в области высоких коэффициентов поглощения, измеренные на кристаллах толщиной 7 мкм, в поляризациях E||a и E||b, обнаруживаются минимумы a4, b4 и a5, b5, рисунок 15С.

Таким образом в кристаллах TI GaSe₂ в модуляционных спектрах пропускания наблюдаются не прямые переходы E_{gx} , E_{gx}^* и переходы a1, b1. Переходы a1, b1 отнесены также к непрямым переходам так, как они обнаруживаются только в модуляционных спектрах пропускания и не выделяются в спектрах отражения. В этом случае зоны C_1 и C_2 в точке Z - L расщеплены на 84 мэВ, рисунок 15D.

Таблица 4 Энергии переходов в кристаллах $TlGaSe_2$ выявленных по спектрам пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$) и отражения ($\Delta R/\Delta\lambda$) модулированным по длине волны при температурах 10 и 30 К [44-46]

Ella				Ellb			
Обозначение		$\Delta T/\Delta\lambda$ эВ, 10K	Переход между зонами	Обозначение		$\Delta T/\Delta\lambda$ эВ, 10K	Переход между зонами
E_{gx}	Ind.	2,043	$\Gamma(V_1) \rightarrow Z-(C_1)$	E_{gx}^*	Ind.	2,046	$\Gamma(V_1) \rightarrow Z-(C_1)$
a1	Ind.	2,127	$\Gamma(V_1) \rightarrow Z-(C_2)$	b1	Ind.	2,127	$\Gamma(V_1) \rightarrow Z-(C_2)$
a2, экс. А	n=1 n=2	2,168	$\Gamma(V_1) \rightarrow \Gamma(C_1)$	b2, экс.А	n=1 n=2 R E_g	2,178 2,189 0,028 2,196	$\Gamma(V_2) \rightarrow \Gamma(C_1)$
a3, экс. D		2,216	$\Gamma(V_1) \rightarrow \Gamma(C_2)$	b3, экс. D		2,231	$\Gamma(V_2) \rightarrow \Gamma(C_2)$
a4, экс. В	n=1 n=2 R E_g	2,327 2,345 0,023 2,351	$\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_1)$	b4, экс. В	n=1	2,328	$\Gamma(V_4) \rightarrow \Gamma(C_1)$
a5, экс. С	n=1 n=2 R E_g	2,389 2,410 0,028 2,417	$\Gamma(V_5) \rightarrow \Gamma(C_1)$ или $\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_2)$	b5, экс. С	n=1	2,395	$\Gamma(V_6) \rightarrow \Gamma(C_1)$ $\Gamma(V_4) \rightarrow \Gamma(C_2)$

Высокоэнергетические максимумы a2, b2 - a5, b5 обнаруживаются в спектрах λ -модулированного пропускания и отражения. Максимумы a2, b2 обусловлены прямыми экситонными переходами из валентных зон V_1, V_2 в зону проводимости C_1 (условно обозначена как А - экситонная серия). Максимумы a3, b3 обусловлены экситонными переходами из валентных зон V_1, V_2 в зону проводимости C_2 , поскольку расщепление этих переходов равно 15 мэВ. Расщепление переходов a2, b2 равно 12 мэВ. Разная величина энергий расщепления a2 - b2 (12 мэВ) и a3-b3 (15 мэВ) связано тем, что эти переходы происходят в экситонные зоны у которых энергия связи незначительно отличаются. Высокоэнергетические максимумы a4, b4 обусловлены переходами из валентных зон V_3, V_4 в зону проводимости C_1 . При этом расщепление зон V_3-V_4 равно 26 мэВ. В коротковолновой области обнаруженные максимумы a5, b5 возможно обусловлены экситонными переходами из валентных зон V_5, V_6 в зону проводимости C_1 или переходами из зон V_3, V_4 в зону проводимости C_2 .

Общие выводы и рекомендации

Полученные в диссертационной работе результаты позволили сформулировать следующие общие выводы относительно параметров экситонных поляритонов, структуры энергетических зон и электронных переходов в различных точках зоны Бриллюэна в кристаллах ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и TlGaSe_2 . В данных кристаллах изучалась так же анизотропия оптических свойств, двулучепреломление и возможность использования данных материалов в качестве оптических фильтров:

- В кристаллах ZnAl_2Se_4 выявлены энергетические положения основных и возбужденных состояний трех экситонных серий А, В и С. Расчётами контура экситонных спектров отражения на основе дисперсионных соотношений определены параметры экситонов (фактор затухания, трансляционная масса и продольно поперечное расщепление экситонов). Установлено, что А и С экситоны с симметрией Γ_4 формируются в окрестностях энергетических интервалов $V_1(\Gamma_7) - C_1(\Gamma_6)$ и $V_3(\Gamma_7) - C_1(\Gamma_6)$, соответственно, а В экситоны симметрии Γ_5 формируются в окрестности зон $V_2(\Gamma_6) - C_1(\Gamma_6)$. На основе полученных величин параметров экситонов оценены эффективные массы электронов ($m_{C_1}^* = 0,8m_0$) и дырок ($m_{V_1}^* = 2,4m_0$; $m_{V_2}^* = 1,7m_0$; $m_{V_3}^* = 1,7m_0$) формирующие эти экситоны. Определены спектральные зависимости показателя преломления для обыкновенных и необыкновенных световых волн в области прозрачности. Обнаружены изотропные длины волн. В спектрах отражения кристаллов в параллельных и скрещенных поляризаторах наблюдаются узкие линии (полуширина $\sim 7-15\text{\AA}$) расположенные в изотропных точках. Такая структура может быть использован как узкополосный фильтр для соответствующих длин волн. Обнаруженные в глубине полосы поглощения электронные переходы интерпретированы на основе теоретически рассчитанной зонной структуры.
- В спектрах отражения и поглощения кристаллов ZnIn_2S_4 выявлены межзонные электронные переходы в центре зоны Бриллюэна и определены расщепление валентных зон V_1 , V_2 и V_3 , V_4 . На основе имеющихся теоретических расчетов структуры зон идентифицированы электронные переходы в интервале энергий 2 - 6 эВ. Исследованиями спектров интерференции рассчитаны спектральные зависимости показателя преломления для световых волн в различных поляризациях и наблюдается их пересечение при энергии $E_0 \sim 2,8$ эВ.
- Установлено, что ширина запрещенной зоны кристаллов HgIn_2S_4 составляет 1,760 эВ (300 К) и 1,746 эВ (10 К) и формируется непрямыми переходами из точки L в точку Г. Прямой энергетический интервал E_g^{dir} в точке Г равен 1,821 эВ и E_{g2}^{dir} равен 1,849 эВ. Верхние валентные зоны в центре зоны Бриллюэна расщеплены кристаллическим

полем на 28 мэВ. Выявлены прямые электронные переходы $a_1 - a_7$ в области 1 - 6 эВ и предложена их локализация в теоретически рассчитанной зонной структуре. Методом Крамерса-Кронига определены оптические функции (n , k , ε_1 и ε_2) во всей измеренной области энергий.

- В кристаллах TlGaSe_2 обнаружены непрямые переходы в электронные зоны C_1 и C_2 с эмиссией фононов, а так же основные и возбужденные состояния экситонных серий (А, В и С) в поляризациях E_{11a} и E_{11b} . Расчётом контуров измеренных экситонных спектров отражения определены основные параметры экситонов и зон для обнаруженных серий - энергии связи экситонов (R), приведенные эффективные массы (μ^*) массы электронов (m_c^*) и дырок (m_v^*) ответственных за экситонные переходы. Определены спектральные зависимости показателя преломления (n) с длинноволновой и коротковолновой стороны основных состояний А и В экситонов.

Сформулированные выводы свидетельствуют о том, что цель и задачи диссертационной работы полностью достигнуты. Принципиальный аспект связан с определением с высокой точностью собственных параметров экситонов, поляритонов и носителей заряда полупроводниковых соединений ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и TlGaSe_2 , идентификации электронных переходов и структуры энергетических зон этих кристаллов и получения новых сведений об анизотропии оптических свойств в различных точках высокой симметрии зоны Бриллюэна. По применению предлагаются следующие рекомендации:

- Определенные значения основного и возбужденного состояний экситонов а так же эффективные массы электронов и дырок в кристаллах ZnAl_2Se_4 и TlGaSe_2 рекомендованы к использованию при разработке оптических и оптоэлектронных приборов.
- Значения энергии электронных переходов в различных критических точках зоны Бриллюэна кристаллов ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и TlGaSe_2 определенные по поляризованным спектрам оптического отражения, полезны для разработчиков оптических приборов ультрафиолетового и видимого диапазонов.
- Предлагается использовать кристаллы ZnAl_2Se_4 помещённые между скрещенными поляризаторами в качестве режекторных и полосовых оптических фильтров с шириной полосы $\sim 7 - 15 \text{ \AA}$, работающих в четырех изотропных точках в видимом и ультрафиолетовом диапазоне (380, 410, 476 и 500 нм).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СУСЛИКОВ, Л. М., СЛИВКА, В. Ю., ЛИСИЦА, М. П. *Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах*; Киев: Интерпрес ЛТД, 1998., с. 296, Доступно: http://journal-spqeo.org.ua/users/books/Optic_filt.pdf.
2. ИСАЕВ, В. А., СЕРЕЖКИН, В. Н., АВАНЕСОВ, А. Г. О взаимосвязи оптических и кристаллических характеристик монокристаллов тройных и смешанных халькогенидов. In: *ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК НАУЧНЫХ ЦЕНТРОВ ЧЭС*. 2008, 2, с. 61-68, ISSN 1729-5459
3. GEORGOBIANI, A. N., RADAUTSAN, S. I., TIGINYANU, I. M. Wide-gap A^{II}B₂ III^{IV}C₄ VI semiconductors: optical and photoelectric properties, and potential applications, In: *Sov. Phys. Semicond.*, 1985, Vol. 19, Is. 2, p. 121–132, ISSN 0038-5700
4. RADAUTSAN, S. I., TIGINYANU, I. M. Defect engineering in II-III₂-VI₄ and related compounds, In: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, Vol 32, p. 5–9, ISSN 1347-4065, DOI: 10.7567/JJAPS.32S3.5
5. SAMANTA, L. K., GHOSH, D. K., GHOSH, P. S. Electronic and nonlinear-optical properties of some mixed thiogallates, selenogallates, and tellurogallates as candidates for laser device applications, In: *Phys. Rev. B*, 1989, Vol. 39, p. 10261–10265, ISSN 2469-9950(Print), ISSN 2469-9969, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.10261>
6. PARK, Tae-Young, LIM, Ji-Young, OH, Seok-Kyun, PARK, Kwang-Ho, SONG, Ho-Jun, KIM, Wha-Tek, CHOE, Sung-Hyu, KIM, Chang-Dae, YOON, Chang-Sun. Optical properties of ZnAl₂Se₄, ZnAl₂Se₄:Co²⁺, and ZnAl₂Se₄:Er³⁺ single crystals, In: *J. Appl. Phys.*, 1998, Vol. 84 , p 1567–1571, ISSN 0021-8979 (Print), ISSN 1089-7550 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.368224>.
7. YOU, S. H., HONG, K. J., JEONG, T. S., YOUN, C. J. Growth and electrical/optical properties of the photoconductive ZnAl₂Se₄ layers grown by hot wall epitaxy method, In: *J. Ceram. Process. Res.*, 2014, Vol. 15, Is. 1, p. 4–8, ISSN 1229-9162 (Print), ISSN 2672-152X (Online).
8. HONG, K. J., JEONG, T. S., YOUN, C. J., HONG, K. J., JEONG, T. S., YOUN, C. J. Optical properties of ZnAl₂Se₄, ZnAl₂Se₄:Co²⁺, and ZnAl₂Se₄:Er³⁺ single crystals, In: *J. Korean Phys. Soc.*, 2013, Vol. 62, Is. 4, p. 628–633, ISSN 0374-4884 (Print), ISSN 1976-8524 (Online), DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.62.628>
9. GRILLI, E. and GUZZI M. Recombination process of photoexcited carriers in ZnIn₂S₄ In: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1977, Vol. 40, p. 69-74, ISSN 1862-6300 (Print), ISSN 1862-6319 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210400109>.

10. GOMBIA, E., ROMEO, N., SPERVEGLIERI, G. and PAORICI, C. Transport properties of semiconducting $ZnIn_2S_4$, In: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1976, Vol. 34, Is. 2, p. 651-655, ISSN 1862-6300 (Print), ISSN 1862-6319 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210340228>.
11. AHRENKIEL, R. K. Modified Kramers–Kronig Analysis of Optical Spectra, In: *J. Opt. Soc. Am.*, 1971, Vol. 61, Is. 12, p. 1651-1655, ISSN 0030-3941, DOI: <https://doi.org/10.1364/JOSA.61.001651>.
12. CERRINA, F., ABBATI, I., BRAICOVICH, L., LEVY, F. and MARGARITONDO, G. Valence band photoemission spectroscopy of a ternary layered semiconductor: $ZnIn_2S_4$, In: *Solid State Commun.*, 1978, Vol. 26, Is. 2, p. 99-102, ISSN 0038-1098 (Print), ISSN 1879-2766 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90506-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90506-9).
13. MONDIO, G., SAITTA, G. and VERMIGLIO, G. Dielectric Functions in Wavelength and Thermally Modulated Spectroscopy, In: *Can J. Phys.*, 1975, Vol. 53, Is. 17, p. 1664-1671, ISSN 0008-4204 (Print), ISSN 1208-6045 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1139/p75-212>.
14. GIORGIANNI, U., GRASSO, V., MONDIO, G. and SAITTA, G. Optical properties of the layered semiconductor $ZnIn_2S_4$, In: *PHYSICS LETTERS A*, 1978, Vol. 68, Is. 2, p. 247-248, ISSN 0375-9601 (Print), ISSN 1873-2429 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(78\)90818-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(78)90818-6).
15. MUSTAFAEVA, S. N., RAMAZANZADE, V. A., ASADOV, M. M. Influence of intercalation on electrical and photoelectrical properties of ternary chain and layer semiconductors, In: *Mater. Chem. Phys.*, 1995, Vol. 40, Is. 2, p. 142-145, ISSN 0254-0584, DOI: [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(94\)01463-Q](https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)01463-Q).
16. КЕРИМОВА, Э. М., МУСТАФАЕВА, С. Н., МАГЕРРАМОВ, А. Б. Влияние примесей Ag, Cu, Sn на электрические и фотоэлектрические свойства $TlInSe_2$, В: *Неорганические материалы.*, 1997, Vol. 33, Is. 11, p. 1325-1327, ISSN:0002-337X
17. МУСТАФАЕВА, С. Н., ГАСЫМОВ, Ш. Г., КЕРИМОВА, Э. М., АСАДОВ, М. М. Анизотропия проводимости цепочечного монокристалла $TlGaTe_2$ под гидростатическим давлением, В: *ФТТ*, 2012, Vol. 54, Is. 1, p. 43-45, ISSN: 0367-3294
18. MUSTAFAEVA, S. N., GASIMOV, Sh. G., KERIMOVA, E. M., ASADOV, M. M. Electrical properties of $TlGaTe_2$ single crystals under hydrostatic pressure, In: *J. Phys. Chem. Solids*, 2011, Vol. 72, Is. 6, p. 657-660, ISSN 0022-3697 (Print), ISSN 1879-2553 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.02.007>.
19. ШЕЛЕГ, А. У, ГУРТОВОЙ, В. Г., МУСТАФАЕВА, С. Н., КЕРИМОВА, Э. М. Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические характеристики

- монокристаллов TlInSe_2 и TlGaTe_2 , В: *ФТТ*, 2011, Vol. 53, Is. 3, p. 443-445, ISSN: 0367-3294 (print), 1726-7498 (online).
20. МУСТАФАЕВА, С. Н., АСАДОВ, М. М., ДЖАББАРОВ, А. И. Диэлектрические свойства и перенос заряда в $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ на постоянном и переменном токе, В: *Физика твердого тела*, 2014, Vol. 56, Is. 6, p. 1055-1059, ISSN: 0367-3294 (print), 1726-7498 (online).
 21. HOSOKAWA, Shinya, KAMIMURA, Kenji, IKEMOTO, Hiroyuki, MIMURA, Kojiro, WAKITA, Kazuki and MAMEDOV, Nazim XAFS studies of TlInSe_2 and spatial fluctuations in the incommensurate commensurate phase transition range, In: *Photon Factory Activity Report 2013 #31 (2014)* B BL-9C, NW-10A/2013G123
 22. PANICH, A. M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors, In: *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, Vol. 20, p. 293202 (42 pp), ISSN 1361-648X, DOI: 10.1088/0953-8984/20/29/293202
 23. MIKAILOV, F. A., BASARAN, E., SENTÜRK, E., TÜMBEK, L., MAMMADOV, T. G., ALIEV, V. P. Phase transitions and metastable states in TlGaSe_2 , In: *Phase Transit.*, 2003, Vol. 76, Is. 12, p. 1057-1064, ISSN 0141-1594 (Print), ISSN 1029-0338 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1080/01411590310001603690>.
 24. BACH, H., ERDT, S., STAUCHE, P. Growth of single crystals of rare earth chalcogenides, In: *J. Cryst. Growth*, 1983, Vol. 62, Is. 1, p. 173–176, ISSN 0022-0248 (Print), ISSN 1873-5002 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(83\)90021-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(83)90021-0).
 25. VERLEUR, H. W. Determination of Optical Constants from Reflectance or Transmittance Measurements on Bulk Crystals or Thin Films, In: *J. Opt. Soc. Am.*, 1968, Vol. 58, Is. 10, p. 1356-1364, ISSN:0030-3941.
 26. STRIEFLER, M. E. and BOLDISH, S. I. Transverse and longitudinal optic frequencies of spinel MgAl_2O_4 , In: *J. Phys. C*, 1978, Vol. 11, p. L237-L242, ISSN 0022-3719, DOI: 10.1088/0022-3719/11/7/002.
 27. SEYIDOV, M. H. Yu., SULEYMANOV, R. A., BALABAN, E., SALE, Y. Imprint electric field controlled electronic transport in TlGaSe_2 crystals, In: *J. Appl. Phys.*, 2013, Vol. 114, Is. 9, p. 093706-1 – 093706-7, ISSN 0021-8979 (Print), ISSN 1089-7550 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4819396>.
 28. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.V.**, TIGINYANU, I.M. Exciton spectra and energy band structure of ZnAl_2Se_4 crystals; In: *Optical Materials*, 2015, Vol. 49, pp. 319-324, ISSN 0925-3467 (Print), ISSN 1873-1252 (Online) DOI: 10.1016/j.optmat.2015.09.035
 29. SYRBU, N., **TIRON, A.**, ZALAMAI, V. Optical properties of ZnAl_2Se_4 crystals, In: *ICNBME 2015 (3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical*

- Engineering*), September 23-26, Chisinau, Moldova, p. 68-71. DOI: 10.1007/978-981-287-736-9_16.
30. GROSS, E., PERMOGOROV, S., TRAVNIKOV, V., SELKIN, A. Polariton emission from crystals, In: *Solid State Commun.* 1972, Vol. 10, Is. 11, p. 1071–1074, ISSN 0038-1098 (Print), ISSN 1879-2766 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90898-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90898-8).
 31. SYRBU, N.N., URSAKI, V.V. *Exciton polariton dispersion in multinary compounds*, Randy M. Bergin (Ed.), Exciton Quasiparticles: Theory, Dynamics and Applications, Nova Science Publishers Inc, USA, 2010, pp. 1–130, ISBN: 978-1611223187.
 32. JIANG, X., and LAMBRECHT W.R.L. Electronic band structure of ordered vacancy defect chalcopyrite compounds with formula II-III₂-VI₄. In: *Physical review B*, 2004, Vol. 69, p. 035201, ISSN 2469-9950 (Print), ISSN 2469-9969 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.035201>.
 33. SURABALA, Mishra. Structural, electronic and optical properties of chalcopyrite type semiconductors, A Thesis Submitted In *Partial fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Physics*, to the Department of Physics, National Institute of Technology, Rourkelamay, 2012, p. 181.
 34. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.**, TIGINYANU, I.M. The interference of birefractive waves in ZnAl₂Se₄:Co²⁺ crystal; In: *Physica B Condensed Matter*, 2016, Vol. 487, pp. 61–67, ISSN 0921-4526 (Print), ISSN 1873-2135 (Online), DOI: 10.1016/j.physb.2016.01.031
 35. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., CHESOV, R., **TIRON, A.** Interference of birefractive waves in ZnAl₂Se₄:Co²⁺ crystals; În: *MSCMP 2016 (The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics)*, 12–16 September 2016, Chisinau, Republic of Moldova, p. 115
 36. SYRBU, N.N., **TIRON, A.V.**, PARVAN, V.I., ZALAMAI, V.V., TIGINYANU, I.M. Interference of birefractive waves in CdGa₂S₄ crystals, In: *Phys. B Condens. Matter* 2015, Vol. 463, p. 88–92, ISSN 0921-4526 (Print), ISSN 1873-2135 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.02.007>.
 37. KIZEL', V.A. Induction of gyrotropy as a new method of study in the physics of condensed media, In: *Physics-Uspekhi* 1985, Vol. 28 Is. 11, p. 1015–1030, ISSN 0038-5670, DOI: 10.1070/PU1985v028n11ABEH003979.
 38. STAMOV, I.G., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.**, SYRBU, N.N., Birefringence and optical properties of ZnIn₂S₄ layered cristal, In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, 2020, Vol. 136, p. 109016(6), ISSN 0022-3697 (Print), ISSN 1879-2553 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.013>

39. **TIRON, A.V.**, SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., RUSU, E.V., Birefringence in ZnIn₂S₄ layered crystals, In: *The 6-th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" ICTEI*, 2018, pp. 109-112, ISBN 978-9975-45-540-4.
40. STAMOV, I.G., SYRBU, N.N., URSAKI, V.V., PARVAN, V.I., ZALAMAI, V.V. Energy bandstructure and Frenkelexcitons in PbGa₂S₄. In: *Optics Communications*, 2012, Vol. 285, Is. 24, p. 5198-5204, ISSN 0030-4018 (Print), ISSN 1873-0310 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.07.041>.
41. SYRBU, N.N., **TIRON, A.** and ZALAMAI, V.V. Electronic and optical properties of HgIn₂S₄ thiospinels, In: *Materials Research Express*, 2019, Vol. 6, Is. 7, p. 076202, ISSN 2053-1591, DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab17b0>
42. CHENG, K.-W., HUANG, Ch.-M., YU, Ya-Ch., LI, Ch.-T., SHU, Ch.-K., LIU, W.-L. Photoelectrochemical performance of Cu-doped ZnIn₂S₄ electrodes created using chemical bath deposition, In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2011, Vol. 95, Is. 7, p. 1940-1948, ISSN 0927-0248 (Print), ISSN 1879-3398 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.026>.
43. JIANG, X., and LAMBRECHT W.R.L. Electronic band structure of ordered vacancy defect chalcopyrite compounds with formula II-III₂-VI₄. In: *Physical review B*, 2004, Vol. 69, p. 035201, ISSN 2469-9950 (Print), ISSN 2469-9969 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.035201>.
44. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., BEJAN, N.P., **TIRON, A.V.** Excitonic spectra of TlGaSe₂ crystals; In: *Romanian Reports in Physics*, 2015, Vol. 67, Is. 2, pp. 494-499, ISSN: 1221-1451.
45. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., **TIRON, A.V.** Excitons in TlGaSe₂ crystals; În: *MSCMP (7th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics)* 2014, September 16-19, Chisinau, Moldova, p. 90.
46. **TIRON A.** Optical properties of TlGaSe₂ crystals, În: *Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*, 2015, p. 43.
47. MUSTAFAEVA, S.N., KERIMOVA, E.M., GASANOV, N.Z. Exciton characteristics of intercalated TlGaSe₂ single crystal, In: *Semiconductors*, 1998, Vol. 32, Is. 2, p. 131-132, ISSN 1063-7826 (Print), ISSN 1090-6479 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1187331>.

СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Статьи в научных журналах

1.1. в научных журналах, включенных в базы данных *Web of Science* и *SCOPUS*

1. STAMOV, I.G., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.**, SYRBU, N.N. Birefringence and optical properties of ZnIn₂S₄ layered crystals; In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 136 (2020), p. 109016(6) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.05.013> IF: 2.752
2. SYRBU, N.N., **TIRON A.** and ZALAMAI, V.V. Electronic and optical properties of HgIn₂S₄ thiospinels; In: *Materials Research Express*, 6(7) (2019), p. 076202 DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab17b0> IF: 1.449
3. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., RUSU, E.V., **TIRON, A.**, Bejan, N.P. Up-conversion luminescence in samarium doped ZnAl₂Se₄ single crystals; In: *Material Research Express* 5 (2018), p. 066205(5) DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacb68> IF: 1.068
4. SYRBU, N.N.; **TIRON, A.V.**; ZALAMAI, V.V.; BEJAN, N.P. Resonance Raman scattering in TlGaSe₂ crystals; In: *Advances in Condensed Matter Physics* 2017, Vol. 10, Article ID 5787821, 5 pages, <https://doi.org/10.1155/2017/5787821> IF: 1.044
5. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.**, TIGINYANU, I.M. The interference of birefractive waves in ZnAl₂Se₄:Co²⁺ crystal; In: *Physica B Condensed Matter*, 487 (2016) pp. 61–67. DOI: 10.1016/j.physb.2016.01.031 IF: 1.319.
6. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., BEJAN, N.P., **TIRON, A.V.** Excitonic spectra of TlGaSe₂ crystals; In: *Romanian Reports in Physics*, 67(2) (2015), pp. 494-499 IF: 2.147
7. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.V.**, TIGINYANU, I.M. Exciton spectra and energy band structure of ZnAl₂Se₄ crystals; In: *Optical Materials* 49 (2015) pp. 319-324 DOI: [10.1016/j.optmat.2015.09.035](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.09.035) IF: 2.687

2.3. в научных журналах из *Национального Регистра с указанием категории*

- статьи в научных журналах категории **Б+**;

8. **A. Tiron**, “Optical properties of HgGaInS₄ crystals”. In: JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE, categoria B+, 2023, 30(2), p. 72–80. [https://doi.org/10.52326/jes.utm.2023.30\(2\).06](https://doi.org/10.52326/jes.utm.2023.30(2).06)

3. Статьи в научных сборниках

3.2. в материалах международных научных конференций (*Республика Молдова*)

9. **TIRON, A. V.** Refractive Index in the Region of Excitonic Resonances in TlGaSe₂ Crystals, In: *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering: Proceedings of ICNBME-2019*, Chisinau, Moldova, September 18-21, 2019, pp. 75-77.

10. **TIRON, A.V.**; SYRBU, N.N.; ZALAMAI, V.V.; RUSU, E.V. Birefringence in ZnIn_2S_4 layered crystals; In: *The 6-th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" ICTEI 2018* pp. 109-112.
11. **TIRON, A.**; ZALAMAI, V.; RUSU, E.; SYRBU, N.; BEJAN, N. Radiative Transitions in Sm^{2+} Doped ZnAl_2Se_4 and KCl Crystals; In: *ICMCS-2017. Conference Proceeding. Chişinău, 2017. The 9th International Conference "Microelectronics and Computer Science" & The 6th Conference of Physicists of Moldova*. October 19-21, 2017, Chisinau, Republic of Moldova, p. 107-110. ISBN: 978-9975-4264-8-0.
12. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., CHESOV, R., **TIRON, A.** Interference of birefractive waves in $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ crystals; In: *MSCMP 2016 (The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics)*, 12–16 September 2016, Chisinau, Republic of Moldova, p. 115.
13. **TIRON, A.**; SYRBU, N.; ZALAMAI, V. Optical Properties of ZnAl_2Se_4 Crystals; In: *IFMBE Proceedings. V. 55. Springer Science + Business Media, Singapore, 2016. 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME-2015*, September 23-26, 2015, Chisinau, Republic of Moldova, p. 68-71. DOI: 10.1007/978-981-287-736-9_16.
14. **TIRON, A.** Optical properties of TlGaSe_2 crystals, In: *Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*, 2015, p. 43.
15. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., **TIRON, A.V.** Excitons in TlGaSe_2 crystals; In: *MSCMP 2014 (7th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics)* September 16-19, Chisinau, Moldova, p. 90.

АННОТАЦИЯ

диссертации Андрея ТЫРОНА «Оптические и электронные свойства халькогенидных кристаллических соединений $ZnAl_2Se_4$, XIn_2S_4 ($X = Zn, Hg$), $TlGaSe_2$ », представленной на соискание ученой степени доктора физических наук, Кишинев, 2024 год.

Диссертационная работа написана на русском языке и состоит из введения, четырех глав, общих выводов, и списка из 156 цитируемых публикаций. Работа содержит 160 страниц текста, 89 рисунков, 11 таблиц и 74 формулы. Полученные результаты опубликованы в 15 научных работах, 7 из работ опубликованы в журналах с импакт-фактором.

Ключевые слова: оптическая спектроскопия, экситон, поляритон, структура энергетических зон, двулучепреломление, пространственная дисперсия, спектры отражения модулированные по длине волны, параметры экситонных состояний, постоянная Ридберга экситона, показатель преломления, изотропная точка, коэффициент экстинкции, реальная и мнимая часть диэлектрической проницаемости, эффективная масса электронов и дырок, приведенная и трансляционная массы экситона.

Основная цель работы состояла в комплексном исследовании фундаментальных свойств $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $HgIn_2S_4$ и $TlGaSe_2$; определение их оптических параметров n , k , ϵ_1 , ϵ_2 ; определение параметров экситонных состояний R , E_g , M , μ , ϵ_b , m_c , m_v , ω_{LT} , Δ_{cf} , Δ_{so} , и определение энергетических зон, ответственных за переходы в глубине полосы собственного поглощения.

В результате проделанной работы были решены **следующие задачи**: исследование анизотропии оптических свойств в области начала краевого поглощения, определение зависимости показателя преломления от поляризации света и выявление изотропной длины волны (λ_0); исследование поляризационных зависимостей экситонных спектров кристаллов и определение параметров экситонов; расчёт оптических функций (n , k , ϵ_1 , ϵ_2) в глубине полосы собственного поглощения по соотношениям Крамерса-Кронига.

Новизна и научная оригинальность результатов: получена информация о фундаментальных параметрах кристаллов $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $HgIn_2S_4$ и $TlGaSe_2$, определены экситонные состояния, структура энергетических зон, параметры двулучепреломления в материалах $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$ и изотропные точки.

Полученные результаты способствуют решению важной научной задачи, состоящей в экспериментальном исследовании оптических спектров монокристаллов $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ и $HgGaInS_4$, определении основных параметров экситонов и оптических функций. Исследование анизотропии оптических свойств в области края поглощения, определении зависимостей показателя преломления от поляризации и определении изотропной длины волны (λ_0).

Теоретическая значимость и практическая ценность результатов состоит в получении параметров экситонов, электронов и дырок, а также структуры энергетических зон, что может быть использовано при разработке оптических и оптоэлектронных приборов. В кристаллах $ZnAl_2Se_4$ выявлено двулучепреломление со следующими изотропными длинами волн (500, 476, 417 и 380 нм). Наличие изотропных точек позволяет реализовать фильтры с узкой полосой пропускания для перечисленных длин волн.

Внедрение научных результатов: полученные результаты были внедрены в разработке узкополосных оптических фильтров с узкой полосой пропускания при изотропных длинах волн, функционирующих как в видимом, так и в ультрафиолетовом диапазонах длин волн, которые были представлены на Международной Выставке PRO INVENT и награждены золотой медалью.

ADNOTARE

Andrei Țiron

„Proprietățile optice și electronice ale compușilor calcogenizi cristalini $ZnAl_2Se_4$, XIn_2S_4 ($X = Zn, Hg$), $TlGaSe_2$ ”

Teză de doctor în științe fizice, Chișinău, anul 2024. Teza este scrisă în limba rusă și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și bibliografie din 156 de titluri. Aceasta conține 160 de pagini de text de bază, 89 figuri, 11 tabele și 74 formule. Rezultatele obținute sunt publicate în 15 lucrări științifice, dintre care 7 articole în reviste internaționale cu factor de impact.

Cuvinte-cheie: spectroscopie optică, exciton, polariton, structură de bandă energetică, birefrință, dispersie spațială, spectre de reflexie modulate după lungimea de undă, parametri ai stărilor excitonice, constanta Rydberg, indice de refracție, punct izotrop, coeficient de extincție, partea reală și imaginară a funcției dielectrice, masa efectivă a electronilor și golurilor, masa redusă și masa de translație a excitonului.

Scopul lucrării constă în studiul complex al proprietăților fundamentale ale compușilor semiconductori $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $HgIn_2S_4$ și $TlGaSe_2$; determinarea parametrilor optici n , k , ϵ_1 , ϵ_2 ; determinarea parametrilor stărilor excitonice R_y , E_g , M , μ , ϵ_b , m_c , m_v , ω_{LT} , Δ_{cf} , Δ_{so} , și determinarea benzilor energetice responsabile de tranzițiile electronice în adâncimea absorbției intrinseci.

Obiectivele cercetării: studiul anizotropiei proprietăților optice în regiunea marginii de absorbție fundamentală, determinarea dependenței indicelui de refracție de polarizarea luminii și identificarea lungimii de undă izotrope (λ_0); studiul dependențelor de polarizare a spectrelor excitonice ale cristalelor și determinarea parametrilor excitonilor; calculul funcțiilor optice (n , k , ϵ_1 , ϵ_2) în adâncimea absorbției intrinseci conform relațiilor Kramers-Kronig.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor: a fost obținută informație despre parametrii fundamentali ai cristalelor $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $HgIn_2S_4$ și $TlGaSe_2$, au fost determinate stările excitonice, structura benzilor energetice, parametrii de birefrință în cristale $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$ și punctele izotrope.

Rezultatele obținute contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante legate de studiul experimental al spectrelor optice ale monocristalelor $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ și $HgGaInS_4$, determinarea parametrilor fundamentali ai excitonilor și funcțiilor optice, studiul anizotropiei proprietăților optice în regiunea marginii de absorbție fundamentală, determinarea dependenței indicelui de refracție de polarizarea luminii și determinarea lungimii de undă izotrope (λ_0).

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în obținerea parametrilor excitonilor, electronilor și golurilor, precum și a structurii benzilor energetice, care pot fi utilizate la elaborarea dispozitivelor optice și optoelectronice; în cristale de $ZnAl_2Se_4$ a fost evidențiată birefracție cu următoarele lungimi de undă izotrope (500, 476, 417 и 380 nm), prezență cărora permite realizarea filtrelor optice cu bandă de transmisie îngustă la aceste lungimi de undă.

Implementarea rezultatelor științifice: rezultatele obținute au fost implementate la elaborarea filtrelor optice cu bandă de transmisie îngustă la lungimile de undă izotrope, care funcționează atât în diapazonul vizibil al spectrului, cât și în diapazonul undelor ultraviolete, care au fost prezentate la Expoziția Internațională PRO INVENT și au fost apreciate cu medalie de aur.

SUMMARY

Andrei Tîron

„Optical and electronic properties of crystalline chalcogenide compounds $ZnAl_2Se_4$, XIn_2S_4 ($X = Zn, Hg$), $TlGaSe_2$ ”

Thesis for scientific degree of Doctor in Physical Sciences, Chisinau, 2024. The thesis is written in Russian language and consists of an introduction, 4 chapters, general conclusions and a bibliography of 156 titles. It contains 160 basic text pages, 89 figures, 11 tables and 74 formulas. The results are published in 15 scientific papers, 7 of which in international journals with impact factor.

Keywords: optical spectroscopy, exciton, polariton, energy band structure, birefringence, spatial dispersion, wavelength-modulated reflectance spectra, parameters of excitonic states, Rydberg constant, refractive index, isotropic point, extinction coefficient, real and imaginary part of the dielectric function, effective mass of electrons and holes, reduced and translational excitonic mass.

The goal of the thesis is to perform a complex study of fundamental properties of semiconductor compounds $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $HgIn_2S_4$ and $TlGaSe_2$; to determine the optical parameters n , k , ε_1 , ε_2 , the parameters of excitonic states R_y , E_g , M , μ , ε_b , m_c , m_v , ω_{LT} , Δ_{cf} , Δ_{so} and the energy bands responsible for electronic transitions in the depth of the intrinsic absorption.

Research objectives: study of the anisotropy of optical properties in the region of fundamental absorption, determination of the dependence of the refractive index upon light polarization and identification of isotropic wavelengths (λ_0); study of the dependence of excitonic spectra of investigated crystals upon the light polarization and determination of excitonic parameters; calculation of optical functions (n , k , ε_1 , ε_2) in the depth of the intrinsic absorption according to Kramers-Kronig relations.

Scientific novelty and originality of the results: information was obtained about the fundamental parameters of $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $HgIn_2S_4$ and $TlGaSe_2$ crystals; the excitonic states, the energy band structure, the birefringence parameters, and the isotropic points have been determined for $ZnAl_2Se_4$ and $ZnIn_2S_4$ crystals.

The main scientific problem solved is related to experimental study of optical spectra of $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ and $HgGaInS_4$ single crystals, determination of fundamental parameters of excitons and of optical functions, study of anisotropy of the optical properties in the region of fundamental absorption, determination of the dependence of refractive index upon the light polarization and identification of isotropic wavelengths (λ_0).

Theoretical significance and applicative value consists in obtaining parameters of excitons, electrons and holes, as well as the energy band structure, which can be used in developing optical and optoelectronic devices; birefringence has been revealed in $ZnAl_2Se_4$ crystals with the following isotropic wavelengths (500, 476, 417 и 380 nm), which presence allows one developing of optical filters with narrow pass-band at these wavelengths.

The implementation of the scientific results: the obtained results have been implemented in the development of optical filters with narrow pass-band at isotropic wavelengths, functioning both in the visible and in the UV spectral ranges, which have been presented at the International Exhibition PRO INVENT, and have been awarded the gold medal.

ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ МОЛДОВЫ

ТЫРОН Андрей

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

ZnAl₂Se₄, XIn₂S₄ (X = Zn, Hg), TlGaSe₂

134.01 – Физика и технология материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физических наук

Принято в печать: 22.01.2024

Формат бумаги 60x84 1/16

Бумага офсет. Печать офсет.

Тираж 50 экз.

Печат. лист.: 2,18

Заказ №. 17

UTM, MD-2004, Chişinău, bd. Ştefan cel Mare şi Sfint, 168.
Editura „Tehnica-UTM”, MD-2045, Chişinău, str. Studenţilor, 9/9

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

TÎRON Andrei

**PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI ELECTRONICE ALE
COMPUȘILOR CALCOGENIZI CRISTALINI $ZnAl_2Se_4$, XIn_2S_4 (X
= Zn, Hg), $TlGaSe_2$**

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2024