

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

Vladimir PARVAN

**PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI STRUCTURA DE BANDĂ
ENERGETICĂ ALE MATERIALELOR $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 ,
 AgAsS_2**

134.01 – Fizica și tehnologia materialelor

AUTOREFERAT

a tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2016

Teza a fost elaborată în Laboratorul de Comunicații Optice, catedra Telecomunicații, Facultatea Inginerie și Management în Electronică și Telecomunicații, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Conducător științific:

Nicolae SÎRBU dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ.

Consultant științific:

Veaceslav URSACHI dr. hab. în șt. fiz.-mat., conf. cercetător

Referenți oficiali:

Igor EVTODIEV – doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, șef LCS “Fotonica și Metrologie Fizică”;

Mihail IOVU – doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar, șef de laborator / Laborator de Optoelectronică “Andrei Andrieș”

Componența Consiliului Științific Specializat:

Leonid CULIUC – președinte, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei;

Dumitru ȚIULEANU– secretar științific, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei;

Dumitru NEDEOGLO – membru, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, șeful catedrei „Fizica Aplicată și Informatica”, Universitatea de Stat din Moldova;

Mihail CARAMAN – membru, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Președintele Seminarului Științific Profil, Universitatea de Stat din Moldova;

Valeriu MUȘINSCHI – membru, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Liberă Internațională din Moldova.

Susținerea va avea loc la 23 iunie 2016, la ora 15:00 în cadrul ședinței Consiliului Științific Specializat D 30.134.01-03 din cadrul Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici 60, bl. 4, aud. 122, Chișinău, MD-2009, Moldova).

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Moldova) și pe pagina web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la 20 mai 2016

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
Dumitru Țiuleanu dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ.

Conducător științific
Nicolae Sîrbu, dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ.

Consultant științific
Veaceslav Ursachi, dr. hab. în șt. fiz.-mat., conf. cercetător

Autor
Vladimir Parvan

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei

Dezvoltarea sistemelor optoelectronice și a comunicațiilor optice necesită elaborarea materialelor și structurilor noi, dar și explorarea proprietăților materialelor cunoscute, încă neexplorate. În acest sens este necesară cunoașterea valorilor exacte ale parametrilor benzilor de energie, a caracterului tranzițiilor electronice în cristale, care sunt obținute, în particular, din studiul stărilor excitonice, precum și din studiul tranzițiilor optice în adâncul benzii de absorbție. Cercetarea stărilor excitonice furnizează informații complete cu privire la principalele fenomene de propagare a undelor de lumină în cristale, care determină parametrii optoelectronici ai dispozitivelor cu diferite destinații. Conceptul excitonilor polaritonici formulat în lucrările lui S. I. Pekar [1-2] J. Hopfield [3] a fost confirmat experimental prin elaborarea modelului de propagare simultană în cristale a două sau mai multe unde de aceeași polarizare. Studiul fenomenelor de propagare a luminii în cristale și structuri își păstrează actualitatea în legătură cu dezvoltarea nanotehnologiilor și utilizarea straturilor nanometrice, grosimea cărora este comparabilă cu grosimea stratului lipsit de excitoni. O descriere teoretică detaliată a interacțiunii exciton-fotonică, care conduce la apariția efectelor de dispersie spațială, este dată în monografiile [4-8]. Studiul acestor fenomene este extrem de important îndeosebi în cristale cu proprietăți birefringente și de rotație, la care se referă cristalele cu structura tetragonală defect calcopirită din clasa $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ (cum ar fi $CdGa_2S_4$ și $CdGa_2Se_4$), cristale cu structura ortorombică de $PbGa_2S_4$ și cristalele de smithite $AgAsS_2$ cu simetrie monoclinică..

Proprietățile de birefrință în aceste cristale, în combinație cu banda interzisă largă $CdGa_2S_4$ ($E_g \sim 3,729$ eV) [16-25], $CdGa_2Se_4$ ($E_g \sim 2,829$ eV) [26-34], $PbGa_2S_4$ ($E_g \sim 3,112$ eV) [35-44] și $AgAsS_2$ ($E_g \sim 2,431$ eV) [45-54], proprietăți electro-optice, acusto-optice și optice nelineare [55-66] oferă largi oportunități de creare în baza lor a dispozitivelor cu caracteristici specifice. Explorarea acestor proprietăți conduce la dezvoltarea modulatorilor și comutatoarelor acusto-optice și electro-optice, a filrelor optice, a dispozitivelor cu unde acustice de suprafață, multiplicatoarelor de frecvență, oscilatoarelor optice parametrice etc. [9-16]. În același timp rămân o serie de probleme nerezolvate, legate de determinarea exactă a parametrilor stărilor excitonice [16, 33, 34, 62, 67], a structurii benzilor energetice, a funcțiilor optice într-un diapazon larg al energiilor fotonilor, a anizotropiei și birefringentei [9, 15], determinarea exactă a lungimilor de undă izotrope, care determină în ultimă instanță parametrii dispozitivelor optoelectronice și care constituie subiectul acestei lucrări.

Scopurile, obiectivele și obiectele de cercetare.

Scopul lucrării constă în studiul complex al fenomenului de birefrință, al stărilor excitonice și anizotropiei funcțiilor optice în regiunea absorbției fundamentale și determinarea parametrilor excitonici și ai benzilor energetice ale cristalelor de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 , AgAsS_2 promițătoare pentru domeniul optoelectronicii și comunicațiilor prin fibra optică.

În procesul de lucru, a fost necesar a rezolva următoarele obiective științifice:

1. Cercetarea anizotropiei proprietăților optice în regiunea marginii de absorbție ale cristalelor CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 , AgAsS_2 , determinarea dependențelor indicelui de refracție de polarizarea și direcția vectorului de undă a luminii în raport cu axa de anizotropie ale cristalelor și determinarea lungimii de undă izotrope (λ_0).

2. Studiarea dependențelor de polarizare a spectrelor excitonice în cristalele de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 , AgAsS_2 pe baza spectrelor de absorbție, reflecție, luminescență și reflecție modulată după lungimea de undă, la diferite temperaturi 10-300 K.

3. Efectuarea calculelor teoretice utilizând relațiile de dispersie a spectrelor polarizate ale excitonilor Frenkel și Wannier–Mott, calculelor funcțiilor optice (n , k , ϵ_1 , ϵ_2) utilizând relațiile Kramers–Kronig, definirea parametrilor de bază ai excitonilor și benzilor energetice responsabile de seriile excitonice în cristalele studiate.

4. Studiul dependențelor de polarizare a spectrelor de reflecție și reflecției modulate după lungimea de undă în regiunea spectrală de 2-6 eV ($E > E_g$) ale cristalelor CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 , AgAsS_2 , efectuarea calculelor Kramers–Kronig pentru obținerea funcțiilor optice (n , k , ϵ_1 , ϵ_2) în această regiune spectrală și identificarea tranzițiilor electronice detectate pe baza calculelor teoretice ale structurii benzilor energetice a acestor cristale.

În calitate de obiect de studiu au fost selectate monocristalele de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 cu suprafețe oglindă și monocristale stratificate PbGa_2S_4 , AgAsS_2 crescute din faza gazoasă și prin tragerea din topitură.

Noutatea științifică a rezultatelor

În cristalele de $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, AgAsS_2 și PbGa_2S_4 au fost depistate stările de bază și cele excitate ale excitonilor, inclusiv stările $n = 3$, ceea ce a permis determinarea precisă a parametrilor benzilor energetice în punctul Γ al zonei Brillouin, desplicarea benzilor de valență cauzată de câmpul cristalin și de interacțiunea spin-orbitală, simetria benzilor, energia de legătură a excitonilor, masele efective ale electronilor și golurilor, constantele dielectrice de fond. În premieră a fost determinată anizotropia tranzițiilor inter-bandă la marginea de absorbție

a acestor cristale asociată cu regulile de selecție a tranzițiilor electronice și dispersia spațială asociată cu anizotropia maselor de translație a excitonilor. În cristalele de PbGa_2S_4 a fost demonstrată prezența a două tipuri de excitoni: excitoni Frenkel și Wannier–Mott, excitonii Frenkel fiind stabili la temperatura camerei.

În premieră a fost efectuat un studiu complex al birefringenței în cristale cu diferite structuri cristalografice, fiind determinate cu mare precizie lungimile de undă ale punctelor izotrope și s-a demonstrat crearea filtrelor optice cu benzi de trecere înguste. Au fost determinate funcțiile optice pentru aceste cristale în interval energetic 1-6 eV prin calculele spectrelor de reflecție efectuate în baza relațiilor Kramers–Kronig, a fost descifrată structura benzilor energetice în minimul intervalului inter-bandă (centrul zonei Brillouin) și s-a propus modelul tranzițiilor optice responsabile de particularitățile spectrelor de reflecție în adâncimea benzii de absorbție.

Teze înaintate spre susținere

1. Fenomenul birefringenței în cristale de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 și AgAsS_2 conduce la existența punctelor izotrope cu următoarele lungimi de undă izotrope: $\lambda_0 = 485,7$ nm în cristale de CdGa_2S_4 ; $\lambda_0 = 546$ nm și $\lambda_1 = 450$ nm în cristale de CdGa_2Se_4 ; $\lambda_0 = 488$ nm, $\lambda_1 = 436$ nm și $\lambda_2 = 387$ nm în cristale de PbGa_2S_4 ; și $\lambda_0 = 674$ nm, $\lambda_1 = 636$ nm, $\lambda_2 = 603$ nm și $\lambda_3 = 576$ nm în cristale de AgAsS_2 . Existența punctelor izotrope permite realizarea filtrelor cu benzi de trecere înguste în baza acestor cristale birefringente. Un filtru optic construit prin plasarea unui cristal de AgAsS_2 între două polarizoare cu orientare reciproc perpendiculară este practic opac în regiunea spectrală $E < 1,8$ eV și transparent la lungimile de undă izotrope.

2. În cristalele de CdGa_2Se_4 , în rezultatul despicerii benzii de valență cauzată de câmpul cristalin, care este egală cu 49 meV, și a despicerii cauzate de interacțiunea spin-orbitală de 351 meV se formează trei serii excitonice A, B și C cu energia de legătură a excitonilor de (44-47) meV, (36-38) meV și 36 meV, respectiv; și cu energia continuului de 2.829 eV, 2.860 eV și 3.198 eV, respectiv. Masa redusă este egală cu $0.12m_0$, iar masa de translație este egală cu $(0.9-1.2)m_0$ pentru aceste trei serii excitonice. Masa efectivă a electronilor în punctul $k=0$ în ambele polarizări este egală cu $0.14m_0$. Masa efectivă a golurilor m_{v1}^* este anizotropă, ea variind de la $0.84m_0$ în polarizarea Ellc, kllb până la $1.15m_0$ în polarizarea Ellc, klla. Masa efectivă a golurilor m_{v2}^* este egală cu $0.76m_0$, iar m_{v3}^* este egală cu $0.94m_0$.

3. În cristalele de PbGa_2S_4 concomitent sunt excitați în polarizările Ellc și E \perp lc excitonii Frenkel și excitonii Wannier–Mott. Energia de legătură și despicerea longitudinal-transversală a excitonului Frenkel ($R=291$ meV, $\Delta\omega_{LT}=51$ meV) depășește cu mult valoarea acestor parametri

pentru excitonul Wannier–Mott ($R=70$ meV, $\Delta\omega_{LT}=11$ meV), iar raza Bohr a excitonului Frenkel de 10 \AA este mult mai mică decât cea a excitonului Wannier–Mott de 70 \AA . Masa redusă este egală cu $1.134m_0$ și $0.352m_0$ pentru excitonii Frenkel și Wannier–Mott, respectiv, iar masa de translație este egală cu $5m_0$ și $3m_0$, respectiv.

4. În cristalele de AgAsS_2 seriile excitonice A și C posedă simetria $\Gamma_2^-(z)$ și sunt active în polarizarea E_{llc} , iar seria B are simetria $2\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$ și este activă în polarizarea $E_{\perp c}$. Energia de legătură a excitonilor pentru seriile A, B, și C este egală cu 50 meV, 36 meV și 31 meV, respectiv; iar masa redusă este de $0.44 m_0$, $0.23 m_0$ și $0.18 m_0$, respectiv, masa de translație fiind egală cu $(2.4-2.5)m_0$ pentru aceste trei serii excitonice.

5. În cristale de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 , și AgAsS_2 minimurile interbandă sunt formate de tranziții electronice directe în benzile excitonice în punctul $k=0$ al zonei Brillouin. Particularitățile observate în dependențele spectrale ale funcțiilor optice n , k , ϵ_1 , ϵ_2 calculate după relațiile Kramers–Kronig în aceste cristale în diapazonul energiei cuantelor de $1-6$ eV corelează totalmente cu particularitățile depistate în spectrele de reflecție și ele sunt determinate de tranzițiile electronice în punctele critice ale zonei Brillouin.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

Semnificația rezultatelor obținute din punct de vedere teoretic și practic constă în obținerea informației complet noi cu privire la proprietățile cristalelor semiconductoare anizotrope, care sunt promițătoare pentru crearea dispozitivelor optoelectronice cu principii de funcționare în baza luminii polarizate. În baza cristalelor de PbGa_2S_4 este posibilă realizarea dispozitivelor optoelectronice cu funcționare la temperatura camerei, principiul de lucru al cărora este bazat pe interacțiunea luminii cu excitonii, deoarece unda excitonică există în aceste cristale la temperatura camerei. Cristalele birefringente de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 și AgAsS_2 plasate între polarizoare cu orientare reciproc perpendiculară prezintă filtre optice în spectru vizibil și infraroșu (IR) apropiat cu parametri ajustabili. S-a demonstrat că în baza acestor cristale pot fi realizate filtre cu benzi de trecere înguste cu diapazonul dinamic de 40 dB și filtre gradient. Astfel de dispozitive pot fi utilizate ca elemente de separare a modurilor pentru sisteme de comunicații prin fibre optice, în particular pentru operația de interliving a impulsurilor optice în fibră cu funcționare în domeniul infraroșu al spectrului.

Aprobarea rezultatelor

- The 4th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Technical University of Moldova, September 15-17, 2005

- Scientific and Technical conference of PhD students and students, Technical University of Moldova, November 17, 2005
- Scientific and Technical conference of PhD students and students, Technical University of Moldova, December 10-12, 2009
- 3rd International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, ICTEI 2010, Technical University of Moldova, May 20-23, 2010
- Scientific and Technical conference of PhD students and students, Technical University of Moldova, November 17-19, 2010
- International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering ICNBME 2011, State Medical and Pharmaceutical University "Nicolae Testemitanu" of the Republic of Moldova, 7-8th of July, 2011
- 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, Technical University of Moldova, ICTEI 2012
- 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, Technical University of Moldova, May 2012
- 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Moldova, September 11-14, 2012
- 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chişinău, Republic of Moldova, April 18-20, 2013

Rezultatele lucrului științific au fost publicate în 15 lucrări științifice în reviste din țară și străinătate, 7 din care sunt publicate în reviste cu factor de impact. Cercetările efectuate au fost premiate cu două medalii de argint la expoziții internaționale, o diplomă de excelență. A fost câștigată bursa nominală „Sergiu Rădăuțanu” pentru doctoranzi oferită de Guvernul Republicii Moldova.

CONȚINUTUL TEZEI

În introducere se justifică actualitatea temei tezei, se formulează scopul și obiectivele lucrării, noutatea științifică, importanța practică și tezele înaintate spre susținere.

În capitolul unu sunt analizate datele bibliografice cu privire la cristalele cercetate, metodele experimentale de cercetare a birefringenței și a proprietăților optice, a spectrelor

excitonice în lumina polarizată la temperaturi joase și a tranzițiilor electronice în adâncimea benzii de absorbție fundamentală la temperatură joasă. Sunt studiate particularitățile calculului spectrelor optice cu ajutorul relațiilor de dispersie și a integralului Kramers–Kronig.

Capitolul doi este dedicat cercetării fenomenului de birefrință în cristalele de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 și AgAsS_2 . Sunt cercetate spectrele de interferență a acestor cristale în lumina polarizată. Este studiată anizotropia indicilor de refracție n_o și n_e în regiunea marginii de absorbție ale cristalelor menționate și este arătată legătura cu particularitățile structurii benzilor energetice. Se arată că în toate aceste cristale spectrele constantelor dielectrice în polarizările corespunzătoare și semnul birefrinței sunt determinate de regulile de selecție a tranzițiilor electronice și de dispersia spațială în regiunea de transparență. Se demonstrează că valoarea diferită a puterii oscilatorului tranziției electronice duce la creșterea rapidă a indicelui de refracție în una din polarizări și la o creștere mai lentă în polarizarea perpendiculară.

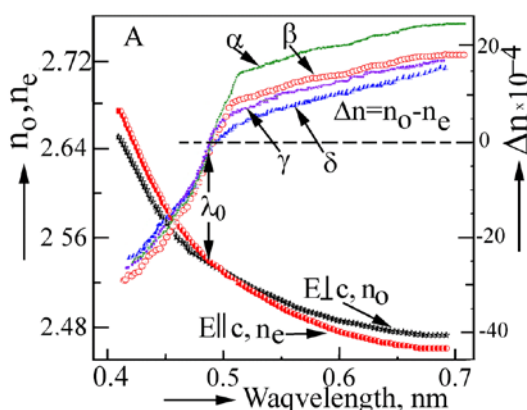


Fig. 1. Dependența spectrală a indicelui de refracție $n_o(E_{\perp}c)$, $n_e(E_{\parallel}c)$ și diferența indicilor de refracție $\Delta n = n_o - n_e$ a cristalelor de CdGa_2S_4 cu grosimea $d=3$ mm (α), 1,1 mm (β), 0,75 mm (γ) și 0,45 mm (δ)

Sunt cercetate dependențele spectrale ale n_o , n_e în toate cristalele, este depistată lungimea de undă λ_0 la care cristalul este izotrop (Fig. 1). Este determinată lungimea de undă izotropă $\lambda_0=485,7$ nm (300 K) în cristalele de CdGa_2S_4 . Sunt cercetate spectrele de interferență a transparenței cristalelor de CdGa_2S_4 plasate între două polarizoare perpendiculare în intervalul de temperaturi 300-10 K. Este determinată dependența de temperatură a lungimii de undă izotrope λ_0 și dependența spectrală $\Delta n = n_o - n_e$.

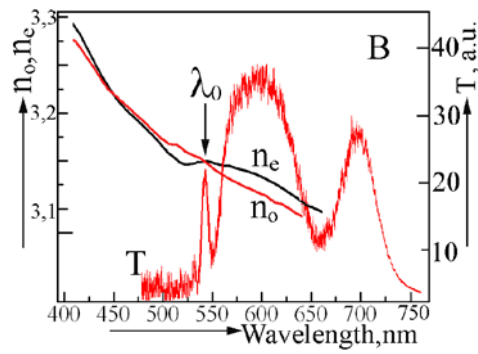


Fig. 2. Spectrele de transmisie (T) ale cristalului de grosimea $d=178 \mu\text{m}$ plasat între polarizoare perpendiculare măsurate la temperatura 300 K, și dependența spectrală a indicilor de refracție n_o și n_e în cristale CdGa_2Se_4

În cristalele de CdGa_2Se_4 dependența spectrală n_o , n_e se intersectează la lungimi de undă de 546 nm și 450 nm (Fig. 2). Este determinată dependența spectrală $\Delta n = n_o - n_e$. Se arată că la valori $\lambda > \lambda_0$ Δn este pozitiv, iar la valori $\lambda < \lambda_0$ Δn este negativ. Mărimea $\Delta n = n_o - n_e$ la aceste valori ale lungimii de undă este egală cu zero. Cristalele de CdGa_2Se_4 plasate între două polarizoare perpendiculare posedă benzi de transmisie la valoarea lungimii de undă $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$ (300 K).

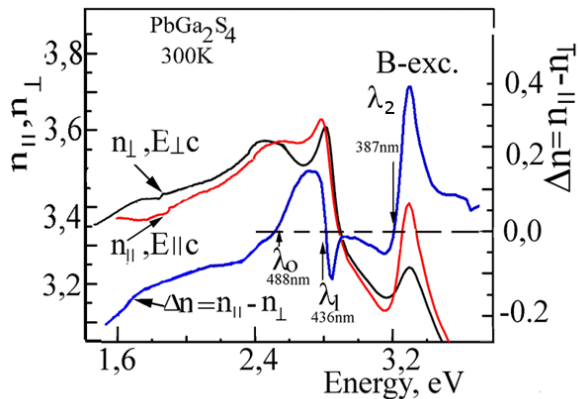


Fig. 3. Dependența spectrală $n_{||}$, n_{\perp} și Δn a cristalelor PbGa_2S_4 (indicii de refracție sunt determinați din spectrele de reflexie prin metoda Kramers–Kronig)

Sunt studiate dependențele spectrale ale indicilor de refracție pentru cristalele de PbGa_2S_4 obținute în diferite partide tehnologice (Fig. 3). Dependențele spectrale posedă gradientе practic identice pentru polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$. Din dependențele spectrale ale indicelui de refracție $n_{||}$ ($E_{||c}$) și n_{\perp} ($E_{\perp c}$) este determinată dependența spectrală $\Delta n = n_{||}(E_{||c}) - n_{\perp}(E_{\perp c})$. În cristalele de PbGa_2S_4 dependența spectrală a diferenței indicilor de refracție $\Delta n = n_{||}(E_{||c}) - n_{\perp}(E_{\perp c})$ se intersectează la valori ale lungimii de undă $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$, $\lambda_1 = 436 \text{ nm}$ și $\lambda_2 = 387 \text{ nm}$ (lungimile de undă izotrope).

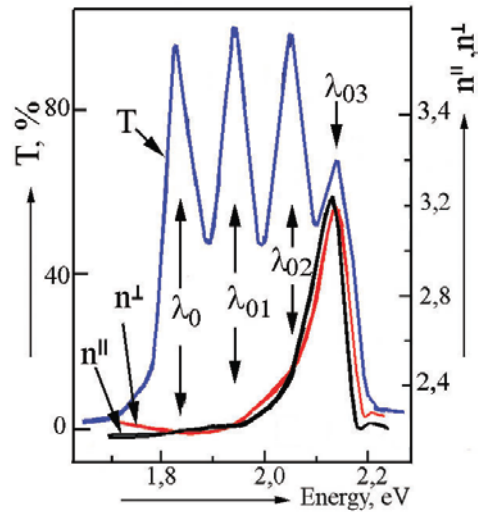


Fig. 4. Spectrele de transmisie a cristalelor AgAsS_2 cu grosimea $d=75 \mu\text{m}$ plasate între două polarizoare perpendiculare și dependența spectrală a indicilor de refracție $n_{||}$ ($E_{||c}$) și n_{\perp} ($E_{\perp c}$)

În cristalele de AgAsS_2 sunt observate patru lungimi de undă izotrope 1,841 eV (λ_0 -674 nm), 1,948 eV (λ_{01} -636 nm), 2,055 eV (λ_{02} -603 nm) și 2,151 eV (λ_{03} -576 nm) (Fig. 4). Lungimea de undă a acestor maxime corespunde lungimilor de undă, la care are loc intersecția indicilor de refracție. La aceste valori ale lungimilor de undă, cristalul este izotrop. Datele experimentale mărturisesc că radiația ce trece prin cristal rămâne polarizată liniar în punctul izotrop al cristalului. Este cercetat contrastul structurii polarizor – AgAsS_2 – analizator la valori ale lungimii de undă $\lambda_x < \lambda_0$ (1,8 eV) și la lungimi de undă $\lambda_y > \lambda_{03}$ (2,2 eV). Variația grosimii duce la variația transparenței în intervalul dintre lungimile de undă izotrope. Este arătat că între polarizoare perpendiculare transmisia între lungimile de undă λ_0 , λ_{01} , λ_{02} și λ_{03} poate fi micșorată până la valoarea zero.

În capitolul trei sunt cercetate spectrele excitonice ale cristalelor de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 și AgAsS_2 . În cristale de PbGa_2S_4 sunt depistate stările excitonice $n=1, 2$ și 3 a excitonului Frenkel cu energia de legătură $R=291 \text{ meV}$ și puterea mare a oscilatorului ($\Delta\omega_{LT}=75 \text{ meV}$). Excitonii sunt activi în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$. Sunt determinați parametrii excitonilor, care în ambele polarizări practic coincid. Creșterea temperaturii (10 K - 300 K) duce la creșterea constantei dielectrice de fond (ϵ_B), la creșterea factorului de atenuare (Γ) și altor parametri ai excitonului Frenkel. Sunt determinați parametrii excitonilor: masa redusă $\mu^*=1,134m_0$, masa de translație $M=(5\pm 0,1)m_0$ și raza Bohr 10 \AA . La temperatura de 10 K energia continuumului (E_∞) este egală cu 3,617 eV($E_{||c}$) și 3,610 eV($E_{\perp c}$). Mărimea despicării longitudinal-transversale $\Delta\omega_{LT}$ a excitonului B în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ este egală cu 50 și 52 meV.

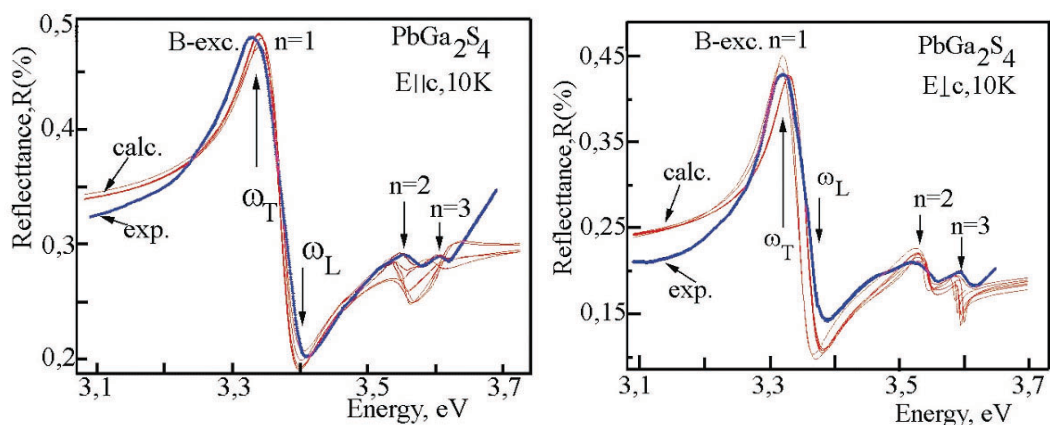


Fig. 5. Spectre de reflexie obținute experimental (exp.) și calculate după relația de dispersie (cal.) a cristalelor PbGa_2S_4 în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ măsurate la temperatura de 10 K

În cristalele de PbGa_2S_4 la temperatura de 10 K sunt depistate stările $n=1, 2$ ale excitonului Wannier–Mott (seria A). Raza Bohr a stării fundamentale este egală cu 70 Å (Fig. 5). Sunt efectuate calculele contururilor de reflecție a spectrelor excitonice și sunt determinați parametrii de bază și benzile responsabile pentru tranzițiile excitonice: constanta dielectrică de fond $\epsilon_b=7,6$ ($E_{||c}$) și 7,0 ($E_{\perp c}$), masa redusă $\mu^*=0,352m_0$, masa de translație $M=(3\pm 0,1)m_0$, constanta Rydberg $R=70\text{meV}$. Valoarea benzii interzise la temperatura de 10 K este egală cu 3,112 eV. Prin intermediul calculelor spectrelor excitonice, s-a stabilit că parametrii seriilor excitonice în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ coincid. Excitonii se formează în centrul zonei Brillouin, la aceeași valoare a vectorului de undă k . Excitonii cu simetria Γ_2^- sunt dipol activi în polarizările $E_{\perp c}$, $E_{||b}$ ($k_{||a}$, $k_{||c}$), excitonii cu simetria Γ_3^- sunt activi în polarizarea $E_{||c}$, ($k_{||a}$, $k_{||b}$), iar excitonii cu simetria Γ_4^- sunt dipol activi în polarizarea $E_{\perp c}$, $E_{||a}$, ($k_{||b}$, $k_{||c}$). Este propus modelul structurii benzilor energetice în punctul $k=0$. Excitonii seriei A sunt formați de perechea benzilor (V_1-C_1) cu simetria $\Gamma_5^{\pm} - \Gamma_5^{\mp}$, iar seria B este formată de perechea benzilor (V_2-C_2) cu simetria $\Gamma_5^{\pm} - \Gamma_5^{\mp}$. Benzile C_1 și C_2 în punctul $k=0$ sunt degenerate. Benzile de valență V_1 și V_2 în centrul zonei Brillouin sunt despicate din cauza interacțiunii spin-orbitale cu valoarea $\Delta_{so}=0,42$ eV.

Sunt studiate spectrele de fotoluminescență ale cristalelor PbGa_2S_4 excitate de linia laserului de argon la temperaturile 20 K, 70 K, 100 K și 200 K, sunt observate linii înguste de luminescență la 2,9312 eV(x1); 2,9771 eV(x2); 3,0534 eV(ω_L^A) și 3,3613 eV(ω_L^B). S-a stabilit că liniile x1 și x2 au caracter de impurități, la creșterea temperaturii intensitatea lor scade. Maximele de luminescență 3,0534 eV și 3,3613 eV sunt determinate de radiația de pe ramura superioară a polaritonului excitonic din seria A (ω_L^A) și seria B (ω_L^B).

În spectrele de fotoluminescență ale cristalelor PbGa_2S_4 excitate de linia laserului de Argon, sunt observate liniile de luminescență localizate pe energiile 2,9312; 2,9771; 3,0534 și

3,3613eV. Comparația spectrelor de luminescență și a celor de reflecție ne arată că maximul din regiunea lungimilor de undă lungi ale luminescenței corespunde minimului spectrelor de reflecție determinat de componenta longitudinală (ω_L) seria excitonică A. În regiunea maximului intensiv de reflecție a seriei excitonice B, sunt observate două maximuri de luminescență (Fig. 6). Frecvențele maximurilor de luminescență corespund componentei transversale (ω_T) și longitudinale (ω_L) a seriei excitonice B care se formează între zonele V_2 - C_2 .

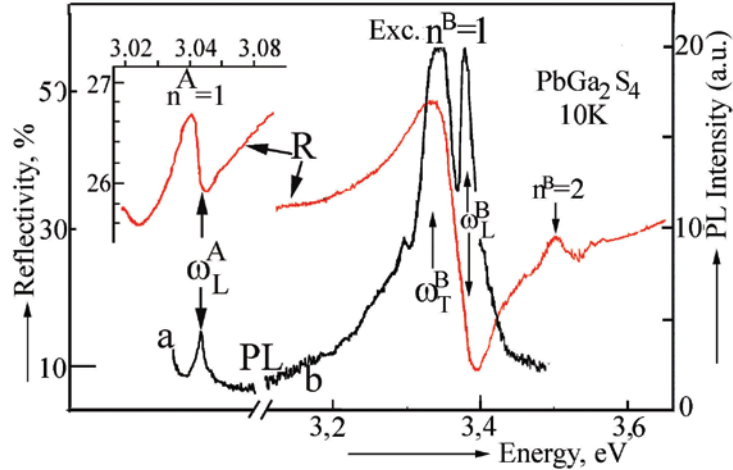


Fig. 6. Spectrele de reflexie (R) și luminescență (PL) ale cristalelor $PbGa_2S_4$ în lumina nepolarizată la temperatura de 10 K

Sunt studiați excitonii Wannier–Mott în cristalele de $CdGa_2S_4$ și $CdGa_2Se_4$. La temperatura de 10 K în cristalele de $CdGa_2S_4$ sunt observate stările fundamentale și cele excitate a trei serii excitonice: A, B și C cu energiile de legătură 53 meV, 51 meV și 46 meV, respectiv. Sunt calculate contururile spectrelor excitonice de reflecție și sunt determinați parametrii de bază ai excitonilor și ai benzilor în punctul $k=0$. Pentru seria excitonică A, energia de legătură $R=53$ meV, $E_g(n=\infty)=3,729$ eV, masa redusă $\mu^*=0,15m_0$, masa de translație $M=0,8m_0$. Masa efectivă a electronilor în punctul $k=0$ în polarizarea $E\parallel c$, m_c^\parallel este egală cu $0,21m_0$, iar în polarizarea $E\perp c$ m_c^\perp este egală cu $0,19m_0$. Masa efectivă a golurilor $m_{v1}^*=0,59m_0$. În polarizarea $E\perp c$ sunt observate stările $n=1$ și 2 ale seriei B. Energia continuumului $E_g(n=\infty)=3,742$ eV, energia de legătură $R=51$ meV, masa redusă $\mu^*=0,14m_0$, masa de translație $M=0,9m_0$. Masa efectivă a electronilor în punctul $k=0$ în polarizarea $E\perp c$ m_c^\perp este egală cu $0,19m_0$. Masa efectivă a golurilor $m_{v2}^*=0,71m_0$. În regiunea lungimilor de undă scurte în cristalele de $CdGa_2S_4$ sunt identificate stările $n=1$ la energia de 3,814 eV, $n=2$ la energia de 3,864 eV a seriei excitonice C. Sunt determinați parametrii seriei excitonice C: $E_g(n=\infty)=3,860$ eV, $R=46$ meV, masa redusă $\mu^*=0,14m_0$, masa de translație $M=0,9m_0$. Masa efectivă a electronilor în punctul $k=0$ în polarizarea $E\parallel c$ m_c^\parallel este egală cu $0,19m_0$, iar masa efectivă a golurilor $m_{v3}^*=0,71m_0$. Mărimea despicerii cauzată de câmpul

cristalin este egală cu 21-24 meV, iar cea datorită interacțiunii spin-orbitale este de 130-123 meV.

În cristalele de CdGa₂Se₄ la 13 K sunt observate stările fundamentale și cele excitate a trei serii excitonice: A, B și C. Seria excitonică A este observată în polarizarea E_{||c,k||a} și E_{||c,k||b}. Starea fundamentală n=1 a seriei excitonice A se observă la energia de 2,787 eV, starea n=2 este la energia 2,822 eV și starea n=3 este la energia 2,828 eV. Sunt determinați parametrii seriei excitonice, așa ca energia de legătură R=43-44 meV, energia continuumului E_g(n=∞)=2,829 eV, masa redusă μ^{*}=0,12m₀. Este arătat că masa de translație M a seriei A în polarizarea E_{||c,k||a} este egală cu 1,29m₀, iar în polarizarea E_{||c,k||b} ea este egală cu 0,98 m₀. Masa efectivă a electronului în punctul k=0 în ambele polarizări este egală cu 0,14m₀. A fost stabilită anizotropia maselor efective a golurilor m^{*}_{v1}, care în polarizarea E_{||c,k||a} este egală cu 1,15m₀, iar în polarizarea E_{||c,k||b} ea este egală cu 0,84m₀. Raza Bohr este egală cu 2,73x10⁻⁷ cm. Seria excitonică B se observă în polarizarea E_{⊥c,k||a} la energia de 2,824eV(n=1), 2,853 eV(n=2) și 2,858 eV(n=3). Sunt determinați parametrii seriei excitonice B: E_g(n=∞)=2,860 eV, energia de legătură R=36-38 meV, masa redusă μ^{*}=0,12m₀, masa de translație M=0,9m₀. Masa efectivă a electronului în punctul k=0 în polarizarea E_{||c} m_c^{||} este egală cu 0,14m₀, iar masa efectivă a golurilor este m_{v2}^{*}=0,76m₀. În cristalele de CdGa₂Se₄ în polarizarea E_{⊥c,k||a} sunt depistate liniile n=1 și 2 ale seriei C, este determinată constanta Rydberg R=36 meV și E_g=3,251 eV. Sunt calculate contururile spectrelor excitonice de reflecție pentru starea n=1. Sunt obținuți următorii parametri: ε_b=6,8; ω₀=3,162 eV, ω_{LT}=1,6 meV, γ=0,7 meV, M=1,09m₀ și L=17 Å. Masa redusă a seriei excitonice C μ^{*} este egală cu 0,12m₀. Este determinată masa efectivă a electronului m^{*}_{C1} și masa efectivă a golurilor m^{*}_{v3}, care este egală cu 0,14m₀ și 0,94m₀. Este determinată valoarea despicării benzilor de valență în centrul zonei Brillouin, cauzată de câmpul cristalin (Δ_{cf}=49 meV) și de interacțiunea spin-orbitală (Δ_{so}=351 meV).

În cristalele de AgAsS₂ sunt studiate spectrele de reflecție și spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă (dR/dλ). Sunt depistate patru serii excitonice A, B, C. În polarizarea E_{||c} sunt depistate stările n=1 (2,4175 eV) și n=2 (2,4275 eV) ale seriei excitonice A cu simetria Γ₂⁻(z). Energia despicării longitudinal-transversale este egală cu 1 meV, constanta Rydberg este egală cu 13,3 meV și energia continuumului E_g (n=∞)=2,4108 eV. În polarizarea E_{||c} în spectre dR/dλ sunt observate stările n=1 (2,4396 eV), n=2 (2,4642 eV) și n=3 (2,4682 eV) ale seriei excitonice B cu simetria Γ₂⁻(z). Constanta Rydberg R=32,8 meV, energia continuumului E_g(n=∞)=2,4724 eV, masa redusă μ^{*}=0,129m₀. Seria excitonică C se observă în polarizarea E_{⊥c} în spectre dR/dλ n=1 (2,5089 eV), n=2 (2,5199 eV) și n=3 (2,5201 eV). Conform regulilor de

selecție, seria este determinată de stările orto-excitonului cu simetria $2\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$. Energia de legătură a excitonului C este egală cu 14,6 meV, iar $E_{g,(n=\infty)}=2,5235$ eV.

În capitolul patru sunt cercetate spectrele de reflexie și spectre de reflexie modulate după lungime de undă măsurate în lumina polarizată în adâncimea benzii de absorbție fundamentale (1-6 eV) a cristalelelor de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 și AgAsS_2 . Particularitățile depistate în spectrele de reflexie sunt determinate de tranzițiile electronice directe în punctele actuale ale zonei Brillouin. Prin intermediul relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie sunt determinate funcțiile optice (ϵ_1 , ϵ_2 , n , k , K , ϕ) într-o regiune largă de energii pentru toate cristalele. Este descifrată structura benzilor energetice în minimul intervalului inter-bând. Tranzițiile depistate sunt analizate în limita calculului teoretic existente a structurii benzilor energetice ale cristalelelor de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 și AgAsS_2 .

Pornind de la faptul că în spectrele de reflecție ale cristalelelor CdGa_2S_4 sunt observate doar tranziții directe, maximurile spectrelor de reflecție se identifică cu tranzițiile directe în acele puncte ale zonei Brillouin, în care se observă maximuri ale benzii de valență și minimuri ale benzilor de conducție la valori egale ale vectorului de undă. Conform calculului teoretic, următorul interval energetic după lărgimea energetică este în punctul N (Fig. 7). Ca rezultat, a_3 (b_3), a_4 (b_4) și a_5 (b_5) sunt determinate de tranzițiile în punctul N, care au loc între benzile V_1 , V_2 și C_1 C_2 . Conform calculului teoretic, intervalul energetic V_1 - C_1 în regiunea punctului I (direcția P) este mai mare decât intervalul în punctul N și mai mic decât intervalul V_1 - C_1 în alte zone Brillouin. Ca rezultat, maximuri a_6 (b_6), a_7 (b_7), cel mai probabil, sunt determinate de tranzițiile în punctele I (direcția P) ale zonei Brillouin.

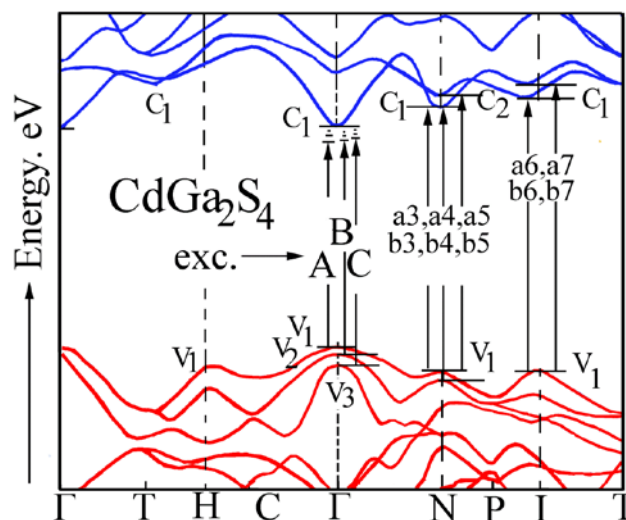


Fig. 7 Structura benzilor energetice ale cristalelelor CdGa_2S_4

În cristalele CdGa_2Se_4 , în regiunea minimului intervalului interbandă localizat în punctul $k=0$, se observă maximuri intense în spectrele de reflecție în polarizările E_{llc} și $E_{\perp c}$ determinate de seriile excitonice A, B și C. următorul interval energetic după lărgimea energetică este în punctul N (Fig. 8). Ca rezultat, maximurile a2-a4 (b2-b4), sunt determinate de tranzițiile în punctul N, care au loc între benzile V_1 , V_2 și C_1 C_2 . Conform calculelor teoretice, intervalul energetic $V_1 - C_1$ în regiunea punctului I (direcția P) este mai mare decât intervalul în punctul N și mai mic decât intervalul $V_1 - C_1$ în alte puncte ale zonei Brillouin. Ca rezultat, maximele a5 (b5), a6 (b6) și a7 (b7), cel mai probabil, sunt determinate de tranzițiile în punctul I (direcția P) ale zonei Brillouin.

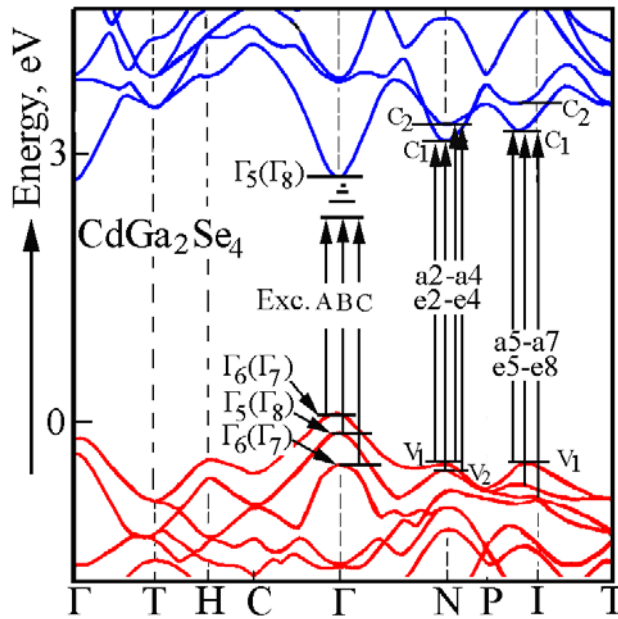


Fig. 8 Structura benzilor energetice ale cristalelor CdGa_2Se_4

În regiunea energiilor 3-6 eV, în ambele polarizări sunt depistate patru grupuri de maximuri (1, 2, 3 și 4), care, la coborârea temperaturii, se descompun în mai multe maximuri (Fig. 9). În regiunea lungimilor de undă lungi (primul grup), la temperatura camerei se evidențiază maximul localizat la energia 3,23 eV cauzat de tranzițiile excitonice B, care sunt localizate în centrul zonei Brillouin. Al doilea grup de maximuri, conform calculelor teoretice ale structurii benzilor, este localizat în punctul T al zonei Brillouin. Grupurile trei și patru sunt cauzate de tranziții ce corespund punctelor N și P ale zonei Brillouin. În baza diagramelor benzilor energetice obținute în baza calculelor teoretice, au fost determinate tranzițiile electronice identificate în spectrele de reflecție. În rezultat au fost obținută structura benzilor energetice ale cristalelor PbGa_2S_4 .

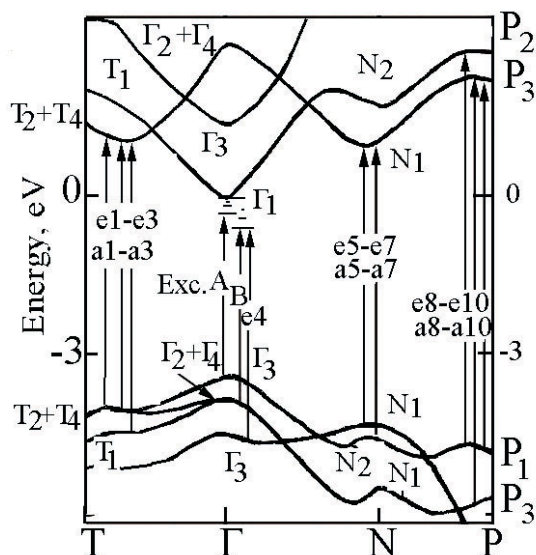


Fig. 9 Spectre de reflecție în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ la temperatura de 300 K și structura benzilor energetice ale cristalelor $PbGa_2S_4$

În spectrele de reflecție, în regiunea absorbției fundamentale, sunt observate maximurile a1-a16. Maximurile spectrelor de reflecție, practic, sunt grupate în patru grupuri. Primul grup din regiunea lungimilor de undă lungi este format în regiunea excitonică (A, B și C). Al doilea grup de maximuri este localizat în intervalul energetic 2,9-3,2 eV, următorul grup este în regiunea 4 eV și ultimul grup din regiunea lungimilor de undă cele mai scurte este localizat la 5-5,5 eV. În baza diagramelor benzilor energetice obținute în baza calculului teoretic, au fost determinate tranzițiile electronice identificate în spectrele de reflecție. În rezultat au fost obținută structura benzilor energetice ale cristalelor $AgAsS_2$ (Fig. 10).

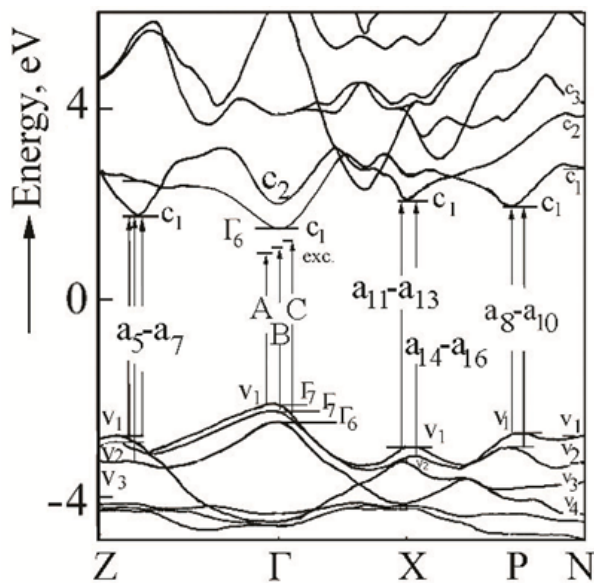


Fig. 10 Structura benzilor energetice ale cristalelor $AgAsS_2$

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. A fost cercetat fenomenul birefrinței în cristale de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 și AgAsS_2 . A fost determinată dispersia indicelui de refracție n_o și n_e în regiunea marginii de absorbție și s-a arătat că dispersia este legată de particularitățile structurii benzilor energetice. În toate cristalele investigate, spectrele constantei dielectrice în polarizările corespunzătoare și semnul birefrinței sunt determinate de regulile de selecție a tranzițiilor electronice și de dispersia spațială în regiunea de transparență a materialului. Diferența mare a puterii oscilatorului tranzițiilor electronice conduce la creșterea rapidă a indicelui de refracție într-o polarizare și la o creștere mai lentă în a doua polarizare perpendiculară.

2. Prin măsurarea spectrelor de transmisie optică, investigarea dependențelor spectrale ale indicilor de refracție n_{\parallel} ($E\parallel c$) și n_{\perp} ($E\perp c$) și măsurarea spectrelor cristalelor plasate între polarizoare perpendiculare au fost determinate lungimile de undă izotrope în cristale de CdGa_2S_4 ($\lambda_0 = 485,7$ nm), CdGa_2Se_4 ($\lambda_0 = 546$ nm și $\lambda_1 = 450$ nm), PbGa_2S_4 ($\lambda_0 = 488$ nm, $\lambda_1 = 436$ nm și $\lambda_2 = 387$ nm) și AgAsS_2 ($\lambda_0 = 674$ nm, $\lambda_1 = 636$ nm, $\lambda_2 = 603$ nm și $\lambda_3 = 576$ nm). S-a demonstrat că în baza acestor cristale birefringente pot fi realizate filtre cu benzi de trecere înguste.

3. În cristalele de PbGa_2S_4 au fost observate stări excitonice de două tipuri: excitoni Frenkel și excitoni Wannier–Mott. Excitonii Frenkel (seria–B) posedă o energie de legătură de 290 meV și o putere mare a oscilatorilor (despicarea longitudinal-transversală $\omega_{LT} = 75$ meV), raza Bohr fiind egală cu 10 Å. Excitonii Wannier–Mott (seria–a) au energia de legătură de 70 meV și raza Bohr de 70 Å. Ambii excitoni se formează în centrul zonei Brillouin (la aceeași valoare a vectorului de undă k) și sunt activi în ambele polarizări $E\parallel c$ și $E\perp c$. Excitonii seriei A sunt formați de perechea benzilor V_1-C_1 , seria B este formată de perechea benzilor V_2-C_2 . Benzile C_1 și C_2 în punctul $k=0$ sunt degenerate. Benzile de valență V_1 și V_2 în centrul zonei Brillouin sunt despicate din cauza interacțiunii spin-orbitale (Δ_{so}) egală cu 0,42 eV.

4. Minimul intervalului interbandă în cristalele de CdGa_2S_4 este format de trei serii excitonice A, B și C. Pentru toate seriile excitonice este determinată energia de legătură, masele reduse, masele de translație a excitonilor, masele efective a electronilor și golurilor. Au fost determinate lățimile benzilor (V_1-C_1 , V_2-C_1 , V_3-C_1). A fost determinat că valoare despicierii benzilor cauzată de câmpul cristalin este mai mică decât cauzată de interacțiunea spin-orbitală.

5. În cristalele de AgAsS_2 au fost depistate trei serii excitonice – A, B și C în spectrele de reflecție și spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă ($dR/d\lambda$). S-a demonstrat că excitonii A și C cu simetria $\Gamma_2^-(z)$ sunt activi în polarizarea $E\parallel c$, iar seria excitonică B cu

simetria $2\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$ este observată în polarizarea $E \perp c$ în spectrele $dR/d\lambda$. Au fost determinați parametri excitonilor: energia de legătură, energia continuumului, masa redusă.

6. Prin metoda Kramers–Kronig a fost calculat spectrul de reflecție în regiunea excitonilor A, B și C ale cristalelor $CdGa_2Se_4$ și $AgAsS_2$, precum și spectrul de reflecție în regiunea excitonului B pentru cristalele de $PbGa_2S_4$. Au fost determinate dependențele părților reale ϵ_1 și imaginare ϵ_2 ale constantei dielectrice complexe în polarizări diferite în regiunea acestor serii excitonice.

7. Au fost cercetate spectrele optice de reflecție și spectre de reflecție modulate după lungimea de undă în lumina nepolarizată în adâncimea benzii de absorbție fundamentală (1-6 eV) a cristalelor $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$, $PbGa_2S_4$ și $AgAsS_2$. Au fost determinate tranzițiile electronice directe în punctele critice ale zonei Brillouin. Prin intermediul relațiilor Kramers–Kronig, din spectrele de reflecție, au fost determinate funcțiile optice (ϵ_1 , ϵ_2 , n , k , K , ϕ) într-un diapazon larg de energii (1-6 eV). A fost descifrată structura de bandă energetică în minimul intervalului interbandă (în punctul Γ) și în alte punctele critice ale zonei Brillouin.

8. Rezultatele obținute constituie o bază pentru dezvoltarea lucrărilor în această direcție de cercetare, printre care se recomandă măsurarea spectrelor de interferență la temperaturi joase pentru identificare dependenței indicelui de reflecție de temperatură în această clasă de materiale birefringente, măsurarea spectrelor de interferență sub influența presiunii hidrostatice pentru identificare dependenței indicelui de reflecție presiune, măsurarea spectrelor de interferență sub acțiunea stresului mecanic, măsurarea parametrilor fotoelectrici și utilizarea rezultatelor acestor cercetări în elaborarea dispozitivelor optice și optoelectronice, cum ar fi filtre optice cu diferite destinații, detectori de radiație în baza heterostructurilor și a straturilor nanometrice, dispozitive electro-optice și acusto-optice.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. Pekar S.I. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1957, 33, 1022 p.
2. Pekar S.I. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1958, 34, 1176 p.
3. Hopfield J.J., Thomas D.G. Phys. Rev., 1963, 132, 563 p.
4. Agranovich V.M., Ginzburg V.L. Spatial dispersion in crystal optics and the theory of excitons. Interscience, New York, Wiley, 1966.
5. Born M., Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon Press, Oxford, 1954.
6. Knox R.S. Theory of Excitons. Academ Press-New York and London, 1963.
7. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Москва: Наука, 1978, 384 p.
8. Agranovich V. M., Mills D. L. Surface Polaritons. North-Holland, Amsterdam, 1982 p.
9. Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. Львов: Выш. шк., 1989, 199 p.
10. Erandonea D., Kumar R. S., Manjon F.J., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M. Journal of Applied Physics 2008, 104, 063524 p.
11. Neumann H., Sobotta H., Syrбу N.N., Radautsan S.I., Riede V. Crystal Research and Technology 1984, 19, 709 p.
12. Vaipolin A. A., Nikolaev Yu. A., Polushina I. K., Rudi V. Yu., Rudi Yu.V., Terukov E.I., Femelius N. Semiconductors 2003, 37, 572 p.
13. Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. Львов: ГУ., 1974, 123 p.
14. Дерид Ю. О., Радауцан С. И., Тигиняну И. М. Многокомпонентные Кишинев: Штиинца, 1990, 3-36 p.
15. Suslicov L. M., Gadimasi Z. P., Kopinet I. F., Slivka V. Ju. Optica i Spectroscopia 1981, 51, 307 p.
16. Georgobiani A. N., Ozerov Yu. V., Radautsan S. I., Tiginyanu I. M. Soviet Physics— Solid State (USA) 1981, 23, 1221 p.
17. Радауцан С. И., Сырбу Н. Н., Небола И. И., ... Физика и техника полупроводников. 1977. Vol. 11, Nr. 1. P. 69-74 p.
18. Neuman H., Horig W., Nooke G., Syrбу N.N. Solid State Communications. 1988, 65, 155 p.
19. Bacewicz R., Lottici P.P., Razetti R. Solid State Physics. 1979, 12, 3603 p.
20. Syrбу N. N., Tezlevan V. E., Percicli V. I. Opticai Spectroscopia 1993, 75, 355 p.
21. Syrбу N. N., Tezlevan V. T. Physica B 1995, 210, 43 p.
22. Syrбу N. N., Nemerenco L. L., Cebotari V. Z. Crystal Research and Technology 2002, 37, 101 p.

23. Errandonea D., Kumar R S., Manjón F. J., Ursaki V. V., Tiginyanu I. M. *Journal of Applied Physics* 2008, 104, 063524 p.
24. Orlovskii Yu. V., Basiev T.T., Dmitruk L. N., Osiko V. V., Badikov D. V., ... *CLEO/QELS, Baltimore, Maryland, USA* 2005, 2, 877 p.
25. Doroshenko M. E., Basiev T. T., Osiko V. V., Badikov V. V., Badikov D. V., ... *Optics Letters* 2009, 34, 590 p.
26. Radautzan S. I., Syrbu N. N., Nebola L I., Tyrziu V. G., Berea D. M. *Fiz. Tehnika Polup.* 1977, 11, 69 p.
27. Syrbu N.N., Tezlevan V.T. *Phys. B: Condens. Matter* 1995, 210, 43 p.
28. You S. H., Hong K. J., Jeong T.S., Youn C.J., *J. Appl. Phys.* 2009, 106, 043518 p.
29. Kerimova T. G., Guliev P. A. *Semiconductors* 2011, 45, 292 p.
30. Suslicov L. M., Goldmasi Z. P., Kopinet I. F., Slivka V. Ju. *Opt Spectrosc.* 1981, 51, 307 p.
31. Sosovska S. M., Yurcienko O. M., Romanyuk Y. E., Olekseyuk I. D., Parasyuk O.V. *Chem. Met. Alloys* 2009, 2, 55 p.
32. You S. H., Hong K. J., Jeong T.S., Youn C.J. *Appl. Phys.* 2010, 108, 053520 p.
33. Georgobiani A. N., Ozerov Yu. V., Raaautsan S. I., Tiginyanu I. M. *Sov. Phys. Solid State (USA)* 1981, 23, 1221 p.
34. Georgobiani A. N., Tiginyanu I. M., Ursaki V. V. *Fiz. Tehnika Polup.* 1986, 10, 1914 p.
35. Syrbu N. N., Lvin V. E., Zadnipru I. B., Golovei V. M. *Fiz. Tekh. Poluprov.* 1991 ,25, 1721 p.
36. Neuman H., Horig W., Nooke G., Syrbu N.N. *Solid State Communications*, 1988, 65, 155 p.
37. Bacewicz R., Lottici P.P., Razetti R. *Solid State Physics* 1979, 12, 3603 p.
38. Syrbu N.N., Tezlevan V.T. *Physica B* 1995, 210, 43p.
39. Syrbu N.N., Nemerenco L.L., Cebotari V.Z. *Crystal Research and Technology* 2002, 37, 101 p.
40. Sulc J., Jeli'nkova' H., Doroshenko M.E., Basiev T.T., Osiko V.V., Badikov V.V., Badikov D.V. *Optics Letters* 2010, 35, 3051 p.
41. Doroshenko M.E., Basiev T.T., Osiko V.V., Badikov V.V., Badikov D.V., Jelinkova H., Koranda P., Sulc J. *Optics Letters* 2009, 34, 590 p.
42. Doroshenko M.E., Jeli'nkova' H., Sulc J., Jeli'nek M., Basiev T.T., Badikov V.V., Badikov D.V. *Proceedings of SPIE* 2012, 8235, 82351X.
43. Jeli'nkova' H., Nemeč M., Miyagi M., Iwai K., Takaku H., Doroshenko M., Basiev T.T., Badikov V.V., Badikov D.V. *Proceedings of SPIE* 2012, 8218, 82180R.
44. Doroshenko M.E., Basiev T.T., Osiko V.V., Jeli'nkova' H., Sulc J., Jelinek M., Fibrich M., Badikov V.V. *Proceedings of SPIE* 2010, 7578, 757825 p.
45. Hobden M.V. *Acta Crystallogr.* 1968, A24, 676 p.

46. Schwattz C., Chamla D.S., Ayrault B., Smith D.S. *Opt.Commun.* 1975, 5, 244 p.
47. Slivka V.Yu., Vysochansky Yu.M., Stepanov V.A., Chepur D.V. *Opt.Spectrosc.* 1981, 51, 5 p.
48. Golovach I.I., Slivka V.Yu., Matiashovsky V.V. *Fiz.TverdogoTela* 1976, 18, 3313 p.
49. Golovach I.I., Dovgoshei N.I., Bercha D.M. *Fiz. Electron.* 1974, 9, 33 p.
50. Golovach I.I., Gerasimenko V.S., Slivka V.Yu. *Izv.VuzovSSSR.Fiz* 1979,8, 57 p.
51. Syrbu N.N., Pasechnik F.I., *Fiz.Tekh.Poluprov.* 1992, 26, 1701 p.
52. Korpancev S.B., Zlocazova S.B., Kobelev L.Ia., Zlocazov V.B. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 33(1988)349.
53. Baranova E.P., Zlocazov V.V., Kobelev L.Ia., Melnicova N.V., Nugaeva L.L., Vorobiov A.L. *PatentRFNo.2066076(1996)*.
54. Gorin Iu.F., Melnicova, Baranova E.P., Kobeleva O.L. *PismavJTF* 23(1997)35.
55. Syrbu N.N., Cebotari V.Z., *Journal of Physics: Condensed Matter* 10(1998)3467.
56. Syrbu N.N., Lvin V.E., Zadnipru I.B., Golovei V.M. *FTP*, 25(1991)1721.
57. Syrbu N.N., Parvan V.I., Ursaki V.V., *OpticalMaterials* 34 (2012) 691.
58. Stamov I.G., Syrbu N.N., Ursaki V.V., Parvan V.I., Zalamai V.V. *Optics Communications* 2012, 285, 5198 p.
59. Neuman H., Sobotta H., Syrbu N.N., Radautsan S.I., Riede V. *Crystal Research and Technology* 1984, 19, 709 p.
60. Syrbu N.N., Cebotari V.Z. *Journal of Physics: Condensed Matter* 1998, 10, 3467 p.
61. Syrbu N.N., Lvin N.N., Zadnipru V.E., Golovei I.B. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 25(1991)1721.
62. Syrbu N.N., Parvan V.I., Ursaki V.V., *Optical Materials* 2012, 34, 691 p.
63. Karaman M.I., Muschincki V.P., Golovei V.M. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1985, 21, 1791 p.
64. Syrbu N.N., Pasechnik F.I. *Fiz. Tekh. Poluprov.* 1992, 26, 1701 p.
65. Neumann H., Sobotta H., Syrbu N.N., Radautsan S.I., Rieder V. *Crystal Res. & Technol.* 1984, 19, 709 p.
66. Bacewicz R., Lottici P.P., Razzetti C. *Solid State Phys.* 1979, 12, 3603 p.
67. Syrbu N., Dorogan A., Ursaki V., Stamov I., Tiginyanu I.M. *Opt.Commun.* 2011, 284, 3552 p.

ADNOTARE

la teza „PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI STRUCTURA DE BANDĂ ENERGETICĂ ALE MATERIALELOR $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 ”, prezentată de Vladimir Parvan în vederea obținerii gradului științific de doctor în științe fizice, Chișinău, anul 2016.

Teza este scrisă în limba română și constă din introducere, patru capitole, concluzii generale, o anexă și lista din 141 de lucrări citate. Lucrarea conține 150 de pagini de text, 113 figuri, 18 tabele și 68 de formule.

Teza de doctor este consacrată 1) cercetării fenomenului birefrinței în materiale precum $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 și determinarea oportunităților potențiale de creare în baza lor a dispozitivelor; 2) cercetării stărilor excitonice, care permit obținerea de informații mai complete cu privire la principalele fenomene de propagare a undelor de lumină în cristale, de intrare și de ieșire a radiației din cristal, care determină parametrii optoelectronici ai dispozitivelor; 3) cercetarea spectrelor în adâncimea de absorbție fundamentală și determinarea experimentală a structurii benzii energetice a aceleiași serii de materiale, promițătoare pentru folosirea în diferite dispozitive optoelectronice, inclusiv în calitate de strat absorbant în convertoare de energie solară.

Scopul principal al tezei constă în investigarea complexă a proprietăților fundamentale ale compușilor $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 ; a parametrilor optici n , k , ε_1 , ε_2 , parametrilor stărilor excitonice R , E_g , M , μ , ε_b , m_c , m_v , ω_{LT} , Δ_{cf} , Δ_{so} și determinarea benzilor energetice responsabile de tranzițiile în adâncimea benzii de absorbție fundamentală.

În lucrare sunt prezentate în premieră stările $n=1$, 2, și 3 ale excitonului Frenkel și Wannier–Mott în cristalul PbGa_2S_4 , pentru restul cristalelor au fost determinate stările $n=1$, 2, și 3 ale excitonului Wannier–Mott, au fost analizate spectrele și efectuate calcule ale parametrilor stărilor excitonice în aceste materiale și determinată structura benzilor energetice.

Problema științifică principală rezolvată în teză: cercetarea anizotropiei proprietăților optice în regiunea marginii de absorbție ale cristalelor, determinarea dependențelor indicelui de refracție de polarizare, și direcția vectorului de undă a luminii în raport cu axa de anizotropie ale cristalelor și determinarea lungimii de undă izotrope (λ_0); studierea dependențelor de polarizare a spectrelor excitonice; efectuarea calculelor teoretice utilizând relațiile de dispersie a spectrelor polarizate ale excitonilor Frenkel și Wannier–Mott, calcule ale funcțiilor optice (n , k , ε_1 , ε_2) utilizând relațiile Kramers–Kronig; studiul dependențelor de polarizare a spectrelor de reflecție și reflecției modulate după lungimea de undă în regiunea spectrală de 2-6 eV ($E > E_g$) ale cristalelor $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 .

Rezultatele prezentate în teză sunt de interes pentru fizica fundamentală și știința materialelor ternari a materialelor uniaxiale și biaxiale.

Rezultatele obținute au fost publicate în 15 lucrări științifice în reviste din țară și străinătate, 6 dintre care sunt publicate în reviste cu factor de impact. Cercetările efectuate au fost premiate cu două medalii de argint la expoziții internaționale, o diplomă de excelență. A fost câștigată bursa nominală „Sergiu Rădăuțanu” pentru doctoranzi oferită de Guvernul Republicii Moldova.

Cuvinte-cheie: birefrință, dispersie spațială, proprietăți optice, exciton, polariton, structura benzilor energetice, spectre de reflecție modulate după lungimea de undă, parametrii stărilor excitonice, constanta Rydberg a excitonului, indice de refracție, punctul izotrop, coeficientul extincției, valoarea reală și imaginară a constantei dielectrice, masa efectivă a electronului și golului, masa redusă și translațională a excitonului.

АННОТАЦИЯ

диссертации Владимир Парван «ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН КРИСТАЛЛОВ $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 », представленной на соискание ученой степени доктора физических наук, Кишинэу, 2016 год.

Диссертационная работа написана на румынском языке и состоит из введения, трёх глав, общих выводов, одного приложения и списка из 141 цитируемых публикаций. Работа содержит 150 страниц текста, 113 рисунков, 18 таблиц и 68 формул.

Диссертационная работа посвящена: 1. Исследованию явления двулучепреломления в материалах $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 и определению потенциальных возможностей для создания устройств на основе исследованных материалов. 2. Исследованию экситонных состояний, которые позволяют получить более полную информацию об основных явлениях распространения световых волн в кристаллах, входного и выходного излучения в кристалле, которые определяют параметры оптоэлектронных приборов. 3. Исследованию спектров поглощения в области собственного поглощения. Определение структуры энергетических зон, той же серии кристаллов, которые представляют перспективы для использования в различных оптоэлектронных устройствах. В том числе и как поглощающий слой в солнечных преобразователях энергии.

Основная цель работы состояла в комплексном исследовании фундаментальных свойств $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 ; их оптических параметров n , k , ε_1 , ε_2 ; 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 основной полосы поглощения.

В данной работе впервые представлены экситонные состояния $n=1, 2$, и 3 экситонов Френкеля и Ванье–Мотта кристаллов PbGa_2S_4 , для остальных кристаллов определены экситонные состояния $n=1, 2$, и 3 экситонов Ванье–Мотта.

В результате проделанной работы были решены следующие научные проблемы: исследование анизотропии оптических свойств в области начала краевого поглощения, определены зависимости показателя преломления от поляризации и направления волнового вектора и выявления изотропной длины волны (λ_0). Исследование поляризационных зависимостей экситонных спектров кристаллов. Проведены теоретические расчеты по дисперсионным соотношениям поляризованных спектров экситонов Френкеля и Ванье–Мотта, рассчитаны оптические функции (n , k , ε_1 , ε_2) по соотношениям Крамерса–Кронига.

Результаты данной работы представляют интерес для фундаментальной физики и материаловедения тройных соединений одноосных и двухосных кристаллов.

Полученные результаты опубликованы в 15 научных работах, в журналах страны и за рубежом, 6 из которых опубликованы в журналах с импакт-фактором. Были получены двумя серебряными медалями на международных выставках, diploma of excellence. Была получена номинальная стипендия "Сергея Рэдэуцану" для докторантов, предоставляемая правительством Республики Молдова.

Ключевые слова: двулучепреломления, пространственная дисперсия, оптические свойства, экситон, поляритон, структура энергетических зон, 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 масса экситона.

SUMMARY

Of the thesis “OPTICAL PROPERTIES AND ENERGY BAND STRUCTURE OF CRYSTALS $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 ” presented by Vladimir Parvan for scientific degree of Doctor of Philosophy in Physics and Mathematics, Chisinau, 2016.

The thesis is written in Romanian language and includes an introduction, three chapters, general conclusions, one annexe and a list of 141 cited publications. The thesis consists of 150 text pages, 113 figures, 18 tables and 68 formulas.

The thesis is dedicated to: 1. Investigate the phenomenon of birefringence in materials $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 and identify potential opportunities to create devices based on the studied materials. 2. Study of the exciton states, which provide more complete information about the basic phenomena of propagation of light waves in crystals, the input and output of the radiation in the crystal, which define the parameters of optoelectronic devices. 3. Research of the absorption spectra in the region of the fundamental absorption. Definition of the energy bands structure of the same series of crystals, which has perspectives for use in various optoelectronic devices. Including as the absorber layer in solar energy converters.

The main objective of this work was complex study of fundamental properties of $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 ; their optical parameters n , k , ϵ_1 , ϵ_2 ; parameters of the exciton states R , E_g , M , μ , ϵ_b , m_c , m_v , ω_{LT} , Δ_{cf} , Δ_{so} , and determination of the energy bands responsible for the transitions in the depth of main absorption band.

This work presents for the first time exciton states $n = 1, 2$, and 3 of Frenkel and Wannier–Mott exciton in the crystal PbGa_2S_4 for the rest of crystals were determined states $n = 1, 2$, and 3 of Wannier–Mott exciton, were analyzed spectra parameters and were performed calculations of exciton states in these materials and determined the structure of energy bands.

As a result of this work have been resolved following scientific problems: the study of the anisotropy of the optical properties in the beginning of the absorption edge, defined dependence of refractive index from polarization and the direction of the wave vector and identified the isotropic wavelength (λ_0). Was studied polarization dependence of exciton spectra. Were made theoretical calculations by dispersion relations of polarized spectra of Frenkel excitons and Wannier–Mott, were calculated optical functions (n , k , ϵ_1 , ϵ_2) by the Kramers–Kronig relations.

The results of this study are of interest for fundamental physics and materials science of ternary compounds and uniaxial and biaxial crystals.

The results are published in 15 scientific papers in journals at home and abroad, 6 of which were published in journals with impact factor. Were obtained two silver medals at international exhibitions and diploma of excellence. Was obtained nominal scholarship "Sergei Redeutsanu" for doctoral students, provided by the Government of the Republic of Moldova.

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

Vladimir PARVAN

**PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI STRUCTURA DE BANDĂ
ENERGETICĂ ALE MATERIALELOR $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 ,
 AgAsS_2**

134.01 – Fizica și tehnologia materialelor

AUTOREFERAT

a tezei de doctor în științe fizico-matematice

Aprobat spre tipar: 20.05.2016

Formatul hîrtiei 60x84 1/16

Hîrtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 40 ex.

Coli de tipar.: 2,0

Comanda nr. 3/16

Centrul Editorial-Poligrafic al U.S.M.,
str. A. Mateevici 60, MD-2009, Chișinău