

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

MAȘNIC ALISA

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

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2023

Teza a fost elaborată în Laboratorul de Comunicații Optice, Departamentul Telecomunicații și Sisteme Electronice, Universitatea Tehnică a Moldovei

Conducători științifici:

URSACHI Veaceslav, doctor habilitat în științe fizico-matematice, conf. cerc., m. c.

SÎRBU Nicolae, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar

Referenți oficiali:

CARAMAN Mihail – doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova;

CULIUC Leonid – doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician, Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova;

Componenta consiliului științific specializat:

BUZDUGAN Artur, președinte, doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar;

RAILEAN Serghei, secretar științific, doctor în științe tehnice, conferențiar universitar;

NEDEOGLO Dumitru, doctor habilitat în șt. fizico-matematice, profesor universitar;

RUSU Emil, doctor habilitat în științe tehnice, conferențiar cercetător;

MONAICO Eduard, doctor în șt. fizico-matematice, conferențiar cercetător.

Sușinerea va avea loc la 04 septembrie 2023, blocul 1-205, ora 15:00 în ședința Consiliului științific specializat D 134.01-23-14 din cadrul Universității Tehnice a Moldovei, bd. Ștefan cel Mare, 168, Chișinău MD-2004.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la biblioteca Universității Tehnice a Moldovei și pe pagina web a ANACEC.

Autoreferatul a fost expediat la „ ” iulie, 2023

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
RAILEAN Serghei, dr. în șt. tehnice, conf. univ. _____

Conducător științific,
URSACHI Veaceslav, dr. hab. în șt. fiz.-mat., conf. cerc., m. c. _____

Autor
MAȘNIC Alisa _____

Reperetele conceptuale ale cercetării

Actualitatea și importanța temei abordate

Compușii $A^I B^{III} C^{VI}_2$ sunt considerați ca o extensie a materialelor $A^{II} B^{VI}$ cu structura zincblende, din punct de vedere a structurii cristaline, ei fiind o împachetare alternantă a două celule zincblende cu doi cationi A^I și B^{III} în loc de cationul A^{II} . Diversitatea compoziției materialelor $A^I B^{III} C^{VI}_2$ lărgeste considerabil posibilitățile de aplicații practice.

Înlocuirea cationilor A^{II} cu cationi A^I și B^{III} are ca rezultat formarea unei structuri ne-centrosimetrice cu proprietăți optice anizotrope. În particular, prezintă un interes deosebit birefringența inerentă acestor materiale, care le face potrivite pentru elaborarea filtrelor optice [1-3]. În afară de aceasta, materialele de tipul $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ cu bandă interzisă mai îngustă sunt pe larg utilizate în celule fotovoltaice [4], iar perspectivele de aplicații în optica nelinară a fost demonstrată pentru compușii cu banda interzisă mai largă, precum $AgGaS_2$ și $AgGaSe_2$ [5,6]. Compușii $A^I B^{III} C^{VI}_2$ sunt de asemenea utilizați în dispozitive emițătoare de lumină și fotocataliză [7].

Parametrii acestor materiale sunt influențați într-o mare măsură de structura benzilor energetice, care este determinată de structura lor cristalină. Structura benzilor energetice a fost calculată pentru un spectru larg al compozițiilor compușilor ternari $A^I B^{III} C^{VI}_2$ [8]. Din punct de vedere experimental, structura benzilor energetice a fost investigată prin analiza tranzițiilor electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin (ZB) în soluții solide $CuAl_xIn_{1-x}Se_2$, $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$, $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$, $CuAl_xIn_{1-x}Se_2$ [9,10]. Totodată, lipseau date cu privire la tranzițiile electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin în soluții solide $CuAl_xGa_{1-x}(S,Se)_2$ și în compozițiile ternare ale acestor soluții solide, care au o bandă interzisă mai largă și o perspectivă de elaborare a dispozitivelor optoelectronice pentru diapazonul lungimilor de undă vizibile și ultraviolete a spectrului electromagnetic.

De o mare importanță este determinarea parametrilor excitonilor și polaritonilor, precum frecvența de rezonanță a excitonului, energia de legătură, despicarea transversal-longitudinală (ω_{LO}), masa de translare (M) și masa redusă (μ) a polaritonilor. Una dintre cele mai eficiente metode pentru determinarea acestor parametri s-a dovedit a fi analiza conturului liniilor de reflexie optică. Cunoșcând frecvența de rezonanță și energia de legătură a excitonilor poate fi calculată lărgimea benzii interzise a semiconductorului, iar cunoașterea masei de translare și masei reduse a polaritonilor permite calcularea maselor efective ale electronilor în banda de conducție și ale golurilor în benzile de valență, adică a principalilor parametri, cunoașterea cărora este imperativă pentru elaborarea și designul diverselor dispozitive electronice și optoelectronice.

Cât privește anizotropia proprietăților optice și birefringența menționată mai sus, ele au fost bine explorate în unele materiale din acest grup, precum $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$, $CuGaS_2$ și $CuGaSe_2$,

precum și soluțiile solide $\text{AgIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, însă ele erau slab studiate în cristale de CuAlS_2 , CuAlSe_2 și soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, în pofida faptului că prin schimbarea compoziției poate fi ajustată poziția spectrală a punctului izotrop și, respectiv, poate fi ajustată trece-banda sau stop-banda filtrului.

Scopul și obiectivele lucrării:

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

Pentru atingerea acestui scop au fost formulate următoarele obiective:

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

Problema științifică soluționată constă în determinarea parametrilor excitonilor și purtătorilor de sarcină, structurii benzilor energetice și tranzițiilor electronice în punctele critice ale zonei Brillouin, anizotropiei proprietăților optice și birefringenței în soluții solide din grupul materialelor calcopirite cu anioni de sulf și seleniu și cationi de cupru, galiu și aluminiu pentru aplicații electronice, optice și optoelectronice.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Cristalele investigate de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au fost crescute prin transport chimic din vapori cu utilizarea iodului în calitate de transportor. Parametrii excitonilor și polaritonilor excitonici în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ au fost determinați din studiul spectrelor de reflexie. Dintre metodele experimentale pentru studiul structurii benzilor energetice, spectroscopia optică este cea mai

versatilă, ne-destructivă și simplă metodă de studiu. Analiza contururilor spectrelor de reflexie este o metodă eficientă pentru determinarea parametrilor excitonilor și polaritonilor, precum frecvența de rezonanță a excitonilor (ω_0), masa de translare a excitonului (M), desplicarea longitudinal-transversală (ω_{LT}) și factorul de atenuare (γ). Pentru determinarea stărilor excitate ale excitonilor au fost măsurate spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă, care asigură o rezoluție mult mai bună decât măsurarea spectrelor ne-modulate. Măsurătorile au fost efectuate la temperaturi joase de 10K. Cunoscând masa de translare M și masa redusă μ a excitonilor, au fost calculate masele efective ale electronilor m_c^* și golurilor m_v^* .

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

Pentru studiul filtrelor optice în baza cristalelor birefringente $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au fost preparate plăci cristaline de diferite grosimi cu suprafețe oglindă paralele axei optice. Aceste plăci au fost montate între un polarizator și un analizator (prisme Glan–Thomson). Într-un astfel de sistem, spectrul de transmisie în regiunea lungimii de undă izotropă va avea caracteristica unui filtru trece-bandă cu centrul la lungimea de undă izotropă pentru configurația încrucișată a polarizatorului și analizatorului, sau caracteristica unui filtru stop-bandă pentru configurația paralelă a polarizatorului și analizatorului.

Noutatea științifică a rezultatelor

- În premieră a fost efectuată o analiză comparativă a parametrilor excitonici, desplicării benzilor de valență în rezultatul acțiunii câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbită în materialele $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, puterii efectului polaritonic, maselor efective ale purtătorilor de sarcină și legăturii lor cu parametrii cationilor.
- A fost propusă o metodă inedită de identificare a tranzițiilor electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin în baza analizei ratei de deplasare a picurilor în spectrele de reflexie cu schimbarea compoziției soluțiilor solide.
- Tranzițiile inter-bandă în diferite puncte critice ale zonei Brillouin au fost interpretate în baza unei diagrame de bandă generică pentru compușii $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$, dedusă din calcule teoretice.
- În premieră au fost identificate punctele izotrope în soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2(\text{S}_2)$, care au fost explorate pentru elaborarea filtrelor optice.

Valoarea aplicativă a lucrării

- Rezultatele obținute pot fi utilizate la elaborarea dispozitivelor optice, electronice și optoelectronice, cunoașterea parametrilor excitonilor, purtătorilor de sarcină și a structurii benzilor energetice fiind necesară pentru aceste aplicații.
- Filtrele optice elaborate pot fi implementate în diferite aplicații, inclusiv în spectroscopia Raman.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

1. Sub-benzile de valență despicate în centrul zonei Brillouin în rezultatul acțiunii câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbită în materialele $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au simetria în următoarea consecutivitate $\Gamma_7(\text{V}_1)$, $\Gamma_6(\text{V}_2)$, $\Gamma_7(\text{V}_3)$, iar cuplarea golurilor din aceste benzi de valență cu electronii din banda de conducție cu simetria Γ_6 conduce la formarea excitonilor $\Gamma_4(\text{A})$, $\Gamma_5(\text{B})$ și $\Gamma_5(\text{C})$.
2. Puterea efectului polaritonic crește în consecutivitatea $\text{CuGaSe}_2 - \text{CuAlSe}_2 - \text{CuGaS}_2 - \text{CuAlS}_2$.
3. Energia de legătură a excitonilor (constanta Rydberg), masa redusă a excitonilor, masa de translare a excitonilor și masele efective ale golurilor în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ sunt mai mici decât în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$, ceea ce indică că raza de curbură a benzilor de valență în $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ este mai mică decât în $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$. Totodată, masele efective ale golurilor m_{v1}^* și m_{v2}^* sunt cu aproximativ 50% mai mari în cristale de CuGaS_2 decât în cristale de CuGaSe_2 , ceea ce sugerează că raza de curbură a benzilor de valență este mai mare în CuGaS_2 decât în CuGaSe_2 .
4. Pentru majoritatea compozițiilor (CuGaSe_2 , CuAlSe_2 și CuAlS_2) despicarea între benzile V_1 și V_2 este mai mică decât despicarea între benzile V_2 și V_3 , cu excepția CuGaS_2 , în care relația este inversă. Cea mai mare diferență între despicările benzilor E_{BA} și E_{CB} se înregistrează în CuGaS_2 ($E_{\text{BA}}/E_{\text{CB}} = 12$) și CuAlSe_2 ($E_{\text{CB}}/E_{\text{BA}} = 6$), în cristale de CuGaSe_2 și CuAlS_2 diferența fiind nesemnificativă ($< 15\%$).
5. Banda interzisă a soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ este mai largă decât a $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, iar energia de legătură a excitonilor este mai joasă. La substituția cationilor de Ga cu cationii de Al energia de legătură a excitonilor descrește, iar la substituția cationilor de Ga cu cationii de In energia de legătură a excitonilor crește. Totodată, înlocuirea galiului cu aluminiu are ca rezultat creșterea maselor efective, iar înlocuirea cu indiu conduce la descreșterea maselor efective.
6. Tranzițiile interbandă în diferite puncte critice ale zonei Brillouin în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ se interpretează în baza unei diagrame de bandă generice pentru compușii $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ dedusă din calcule efectuate prin metoda FP-LMTO. Pentru depășirea dificultății de atribuire univocă a picurilor observate în spectrele de reflexie anumitor tranziții electronice, în cazul valorilor apropiate ale intervalelor energetice din diagrama de bandă generică, a fost propusă o metodă de identificare a tranzițiilor electronice în baza analizei ratei de deplasare a picurilor la schimbarea compoziției x .

7. În soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2(\text{S}_2)$ se înregistrează două tipuri de puncte izotrope: unele din apropierea marginii de absorbție (λ_0) și altele din regiunea de transparență a cristalelor (λ_{01}), care au fost explorate pentru elaborarea filtrelor optice trece-bandă sau stop-bandă cu lățimea benzii de câțiva angstromi și cu valoarea contrastului în jur de 20.

Publicații la tema tezei: Rezultatele sunt publicate în 13 lucrări științifice, dintre care 3 articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS, 5 lucrări în reviste naționale din categoria B, 5 lucrări în culegerile conferințelor. Dintre acestea, 2 articole sunt de un singur autor. Rezultatele de bază ale lucrării au fost prezentate la 4 conferințe.

Conținutul tezei

În *Introducere* este argumentată actualitatea și importanța temei de cercetare, sunt formulate scopul și obiectivele lucrării, ipoteza de cercetare, sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese. De asemenea, sunt formulate rezultatele științifice principale înaintate spre susținere și este descris conținutul sumar al capitolelor tezei.

În *primul capitol* al tezei este analizată situația în domeniu și sunt prezentate rezultatele obținute pe plan mondial în studiul proprietăților optice ale compușilor semiconductorilor $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ în vederea elucidării structurii benzilor energetice și tranzițiilor electronice în centrul zonei Brillouin și în alte puncte de simetrie înalte ale zonei Brillouin, sunt determinați parametrii excitonilor liberi și polaritonilor, anizotropia proprietăților optice și, în special, birefringenței. Este analizată structura cristalină a acestor materiale în raport cu structura zincblende a materialelor binare $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ și efectelor de structură, care conduc la apariția proprietăților optice anizotrope. Sunt descrise avantajele și dezavantajele diferitor modele teoretice de calcul a structurii benzilor energetice, printre care metoda bazei mixte cu variații de potențial (PVMB), metoda DFT în schema combinației lineare a orbitalelor atomice (LCAO), metoda undelor plane completate linear cu potențialul complet (FP-LAPW) și metoda orbitalelor lineare Muffin-Tin cu potențialul complet (FP-LMTO). În rezultatul acestei analize este identificată metoda de calcul, care conduce la elaborarea unei diagrame de bandă generice aplicate pe larg la interpretarea datelor experimentale cu referire la tranzițiile electronice în acest grup de materiale.

Sunt descrise detaliat datele experimentale cu privire la tranziții electronice în centrul zonei Brillouin (punctul Γ), la dependența benzii interzise, parametrilor rețelei cristaline și anizotropiei indicelui de refracție al unor soluții solide de compoziția lor chimică. O atenție deosebită este acordată spectroscopiei optice a excitonilor liberi și a polaritonilor excitonici, inclusiv spectroscopia de reflexie și de luminescență. În particular, sunt prezentate cercetările legate de interferența undelor adiționale în spectrele de reflexie și de luminescență, luminescența exciton-fononică și spectroscopia Raman de rezonanță și informația cu referire la parametrii excitonilor și polaritonilor extrasă din aceste investigații.

Un compartiment special este dedicat datelor cu privință la anizotropia proprietăților optice și birefringenței în cristale $A^I B^{III} C^{VI}_2$, care le face aplicabile pentru dezvoltarea filtrelor optice. În baza analizei contribuției anizotropiei tranzițiilor electronice la birefringență este formulat un criteriu de aplicabilitate a materialelor semiconductoare calcopirite pentru filtrele optice stop-bandă și trece-bandă. Sunt prezentate exemple de utilizare a unor materiale cu puncte izotrope în calitate de filtre optice trece-bandă și stop bandă.

În baza sintezei bibliografice efectuate au fost evidențiate problemele insuficient cercetate, totodată fiind formulate obiectivele principale și scopul general ale lucrării.

Al doilea capitol este dedicat determinării parametrilor excitonilor și structurii benzilor energetice în centrul zonei Brillouin a materialelor $CuAlS_2(Se_2)$, $CuGaS_2(Se_2)$ și soluțiilor solide $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ din analiza spectrelor de reflexie și spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă.

În prima parte a acestui capitol este prezentată tehnica experimentului și metodele de calcul ale spectrelor de reflexie, care conține informație despre tehnologia pregătirii probelor, instalațiile experimentale utilizate și metodele de calcul a conturului spectrului de reflexie pentru determinarea parametrilor polaritonilor excitonici și metodele de calcul a indicilor de refracție n și de extincție k , precum și părțile reale ε_1 și imaginare ε_2 ale funcției dielectrice din spectrul experimental de reflexie cu utilizarea relațiilor *Kramers – Kronig* [11].

Instalațiile experimentale includ instalațiile pentru studiul spectrelor de reflexie și de transmisie, inclusiv a spectrelor modulate după lungimea de undă și instalația pentru studiul filtrelor optice prin plasarea unei plăci cristaline a cristalului birefringent între un polarizator și un analizator (prisme Glan–Thomson).

Cristale de $CuAl_xGa_{1-x}Se(S)_2$ sub formă de ace sau prisme cu lungimea de 15 – 20 mm, sau sub formă de plăcuțe cu dimensiuni în jur de $10 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ au fost crescute prin transport chimic din vapori cu utilizarea iodului în calitate de transportor. Forma cristalelor depinde de selectarea parametrilor tehnologici, precum diferența de temperatură dintre sursă și zona de reacție, diametrul intern al fiolei și concentrația iodului. Pentru creșterea cristalelor cu Al au fost utilizate fiole grafitizate sau creuzete din BN, cu scopul de a evita reacția aluminiului cu pereții fiolei din cuarț sau cu creuzeta.

Pentru determinarea parametrilor polaritonilor excitonici, precum frecvența de rezonanță ω_0 , desplicarea longitudinal-transversală ω_{LT} , factorul de atenuare γ și masa de translare a excitonului M , conturul spectrului de reflexie a fost simulat ținând cont de dispersia spațială, condițiile adiționale Pekar și existența stratului “mort” (lipsit de excitoni). Masa redusă a excitonului a fost determinată din poziția energetică a stării de bază și a stărilor excitate ale excitonului. Cunoscând masa de

translare și masa redusă a excitonului au fost calculate masele efective ale electronului în banda de conducție și masele efective ale golurilor în benzile de valență.

În continuare sunt prezentate rezultatele experimentale din care sunt determinați parametrii excitonilor, desplicarea benzii de valență și masele efective ale purtătorilor de sarcină în cristale de $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$. Rezultatele experimentale sunt corelate cu calculele teoretice ale structurii benzilor energetice, conform cărora banda interzisă a cristalelor $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$ este formată din tranziții electronice directe în centrul zonei Brillouin. Aceste tranziții au loc între banda de valență triplu desplicată datorită interacțiunii spin-orbită și a câmpului cristalin V_1 , V_2 și V_3 , cu simetria Γ_7 , Γ_6 și Γ_7 , respectiv, și banda de conducție cu simetria Γ_6 . Prin urmare, se formează trei serii excitonice A, B și C. Interacțiunea unui gol din banda de valență Γ_7 cu un electron din banda de conducție Γ_6 este determinată ca produsul reprezentărilor grupului $\Gamma_6 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ [12]. Această interacțiune conduce la formarea excitonilor cu stările de bază cu simetria Γ_4 și Γ_5 . Tranziția excitonică Γ_4 este permisă în polarizarea EIIc, tranziția excitonică Γ_5 este permisă în polarizarea E \perp c, iar tranziția excitonică Γ_3 este interzisă în ambele polarizări. Interacțiunea unui gol din banda de valență Γ_6 cu un electron din banda de conducție Γ_6 conduce la formarea excitonilor cu stările de bază cu simetria Γ_1 , Γ_2 și Γ_5 . Conform regulilor de selecție, tranziția excitonică Γ_5 este permisă în polarizarea E \perp c, iar tranzițiile excitonice Γ_1 și Γ_2 sunt interzise.

Rezultatele cu privire la parametrii excitonilor pentru cristalele de CuGaS_2 și CuGaSe_2 deduși din simularea conturului spectrelor de reflexie sunt prezentate sumar în Tabelul 1, iar parametrii maselor efective ale purtătorilor de sarcină determinați din valoarea constantelor Rydberg și din masa de translare a excitonilor sunt prezentați în Tabelul 2. Din aceste tabele se constată că constantele Rydberg și, respectiv, masele reduse ale excitonilor și cele ale electronilor sunt aproximativ egale în aceste materiale, iar masa efectivă a golurilor este mai mare cu aproximativ 50% în CuGaS_2 în comparație cu CuGaSe_2 , ceea ce sugerează că curbură benzilor de valență este mai mare în CuGaS_2 decât în CuGaSe_2 .

Tabelul 1. Parametrii excitonilor pentru cristale de CuGaS_2 și CuGaSe_2 .

CuGaS₂				CuGaSe₂			
Starea excitonică	A(eV)	B(eV)	C(eV)	Starea excitonică	A(eV)	B(eV)	C(eV)
n = 1	2.5015	2.6212	2.6310	n = 1	1.7368	1.8215	2.022
n = 2	2.5303	2.6485	2.6550	n = 2	1.7650	1.8483	
R	0.0384	0.0364	0.0320	R	0.037	0.036	
E _g (n=∞)	2.5399	2.6576	2.6630	E _g (n=∞)	1.7738	1.8575	

Tabelul 2. Masele efective ale excitonilor și ale purtătorilor de sarcină în benzile de conducție și de valență ale cristalelor de CuGaS₂ și CuGaSe₂.

Materialul	M _A	M _B	μ _A	μ _B	m* _{c1}	m* _{v1}	m* _{v2}
CuGaS ₂	2m ₀	2m ₀	0.14m ₀	0.13m ₀	0.14m ₀	1.86m ₀	1.86m ₀
CuGaSe ₂	1.4m ₀	1.4m ₀	0.13m ₀	0.13m ₀	0.14m ₀	1.26m ₀	1.26m ₀

Măsurătorile pentru diferite polarizări arată că consecutivitatea benzilor de valență este Γ_7 pentru banda de valență V₁, Γ_6 pentru banda de valență V₂ și Γ_7 pentru banda de valență V₃, pentru ambele compoziții CuGaS₂ și CuGaSe₂. Însă, despicarea în cristalele de CuGaSe₂ este mai mare decât în cele de CuGaS₂, deși banda interzisă este mai îngustă. Totodată, despicarea între banda V₁ și V₂ pentru CuGaS₂ (E_{BA} = 120 meV) este mai mare decât despicarea între benzile V₂ și V₃ (E_{CB} = 10 meV), iar în cristale de CuGaSe₂ – vice-versa, despicarea între banda V₁ și V₂ (186 meV) este mai mică decât despicarea între benzile V₂ și V₃ (200 meV).

S-a constatat că aceeași consecutivitate a benzilor de valență se realizează și în cristale de CuAlS₂(Se₂). Spectrul de reflexie al cristalelor de CuAlSe₂ este ilustrat în Figura 1a. Stările excitonice excitate se înregistrează mai bine în spectrele modulate după lungimea de undă (Figura 1b). Rezultatele generalizate ale calculelor contururilor spectrelor de reflexie pentru cristale de CuAlS₂(Se₂) sunt prezentate în Tabelul 3.

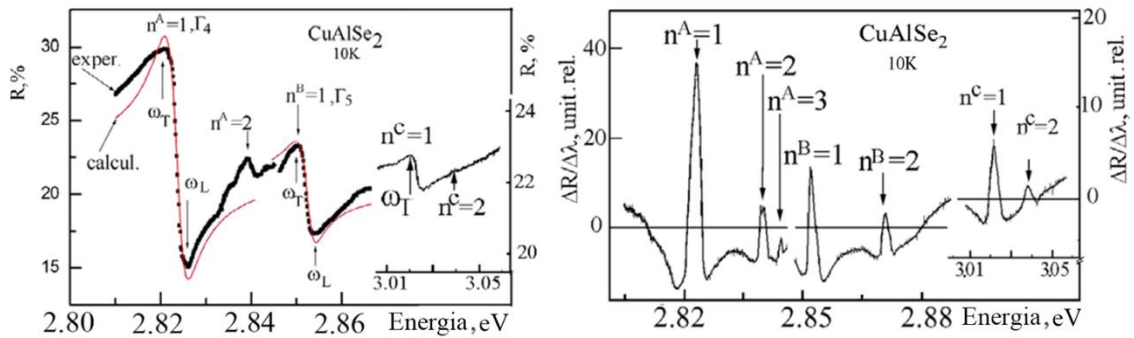


Fig. 1. Spectrele de reflexie nedomulate și modulate după lungimea de undă ale cristalelor de CuAlSe₂ [13,14]

Tabelul 3. Parametrii excitonilor pentru cristale de CuAlS₂ și CuAlSe₂.

CuAlS ₂				CuAlSe ₂			
Starea excitonică	A(eV)	B(eV)	C(eV)	Starea excitonică	A(eV)	B(eV)	C(eV)
n = 1	3.544	3.668	3.813	n = 1	2.822	2.852	3.023
n = 2	3.570	3.688		n = 2	2.840	2.869	3.039
R	0.035	0.027		R	0.024	0.023	0.021
E _g (n=∞)	3.578	3.695		E _g (n=∞)	2.846	2.875	3.044

S-a dovedit că despicarea longitudinal-transversală ω_{LT} pentru CuAlSe_2 dedusă din calculul conturului spectrelor de reflexie este de aproximativ 1.5 ori mai mare decât în CuGaSe , ea fiind în jur de 3 meV pentru ambii excitoni A și B. Întrucât factorul de atenuare γ este aproximativ același în cristale de $\text{CuAlS}_2(\text{Se}_2)$ și $\text{CuGaS}_2(\text{Se}_2)$, el aflându-se în diapazonul (3÷5) meV, s-a concluzionat că în CuAlSe_2 și CuGaSe_2 se manifestă un efect polaritonic moderat, totuși el este mai puternic în CuAlSe_2 . Comparând despicarea longitudinal-transversală pentru CuAlS_2 și CuGaS_2 , s-a constatat, că în CuGaS_2 aceasta despicare este mai mare pentru excitonul B (4.8 meV) decât pentru excitonul A (2.7 meV). În CuAlS_2 situația este vice-versa, despicarea este mai mare pentru excitonul A (9 meV) decât pentru excitonul B (4 meV). Prin urmare, excitonul $\Gamma_4(\text{A})$ manifestă un efect polaritonic puternic în cristale de CuAlS_2 . Aceste date experimentale sugerează că puterea efectului polaritonic în cristale de CuAlSe_2 și CuGaSe_2 este determinată în mare măsură de cationul B^{III} , în cazul dat de Al sau Ga. Aceste concluzii completează datele obținute anterior pentru cristale de CuAlS_2 și CuAlSe_2 .

Cât privește masele efective ale excitonilor și ale purtătorilor de sarcină în benzile de conducție și de valență, masa de translare a excitonilor în CuAlS_2 și CuAlSe_2 este aproximativ de două ori mai mică decât în CuGaS_2 și CuGaSe_2 . Totodată, masele de translare ale excitonilor A și B sunt diferite în CuAlS_2 și CuAlSe_2 , iar ele sunt egale în CuGaS_2 și CuGaSe_2 . Masa de translare a excitonului A ($1.1m_0 - 1.2m_0$) este mai mare cu aproximativ 50% decât cea a excitonului B ($0.7m_0 - 0.8m_0$) în CuAlS_2 și CuAlSe_2 (Tabelul 4). Aceste constatări sunt valabile și pentru masele efective ale golurilor în benzile de valență m_{v1}^* și m_{v2}^* .

Tabelul 4. Masele efective ale excitonilor și ale purtătorilor de sarcină în benzile de conducție și de valență ale cristalelor de CuAlS_2 și CuAlSe_2 .

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

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

Cât privește despicările benzilor de valență în cristale de CuAlSe_2 și CuGaSe_2 s-a dovedit că despicările benzilor de valență sunt similare (despicarea E_{CB} este mai mare decât E_{BA}). Însă, aceste

despicări nu diferă foarte mult în CuGaSe_2 (200 meV pentru E_{CB} contra 186 meV pentru E_{BA}), iar în CuAlSe_2 despicarea E_{CB} (171 meV) este de aproximativ 6 ori mai mare decât E_{BA} (30 meV).

Utilizând relațiile Kramers-Kronig, din spectrele de reflexie, au fost calculate funcțiile optice ale cristalele CuAlS_2 în proximitatea punctului Γ , iar din calculul conturilor spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă ale cristalele de CuAlSe_2 și CuGaSe_2 (Figura 2) s-a extras informație referitoare la interacțiunea exciton-fononică.

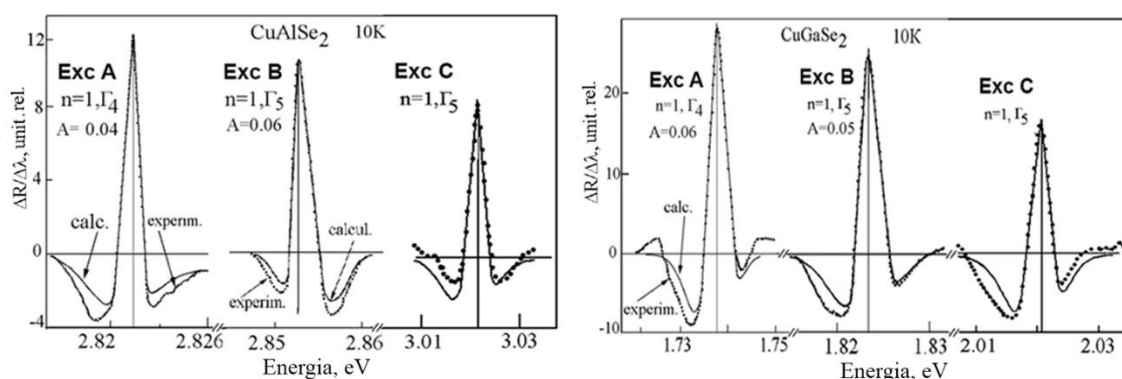


Fig. 2. Spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă experimentale și calculate pentru stările excitonice de bază ale cristalele de CuAlSe_2 și CuGaSe_2 [13]

Analiza factorului de asimetrie A arată că interacțiunea exciton-fononică este slabă pentru excitonii $\Gamma_4(A)$, $\Gamma_5(B)$ în aceste cristale, iar excitonii $\Gamma_5(C)$ manifestă o interacțiune exciton-fononică mai puternică, în raport cu excitonii $\Gamma_4(A)$ și $\Gamma_5(B)$. Analiza conturilor spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă completează informațiile obținute din analiza spectrelor ne-modulate, îndeosebi pentru excitonii C, deoarece calculul conturilor spectrelor ne-modulate pentru acești excitoni este dificilă, din cauza semnalului mai slab în comparație cu semnalul de la excitonii A și B.

Au fost investigate și spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă pentru soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (Figura 3), care au fost utilizate pentru analiza comportamentului benzilor interzise și energiei de legătură a excitonilor în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$. Această analiză a arătat că banda interzisă a soluțiilor solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ este mai îngustă, iar energia de legătură a excitonilor este mai mare. Rezonanțele excitonice se deplasează către energii mai înalte ale fotonilor la trecerea de la materialele cu anionul de Se către cele cu anionul de S.

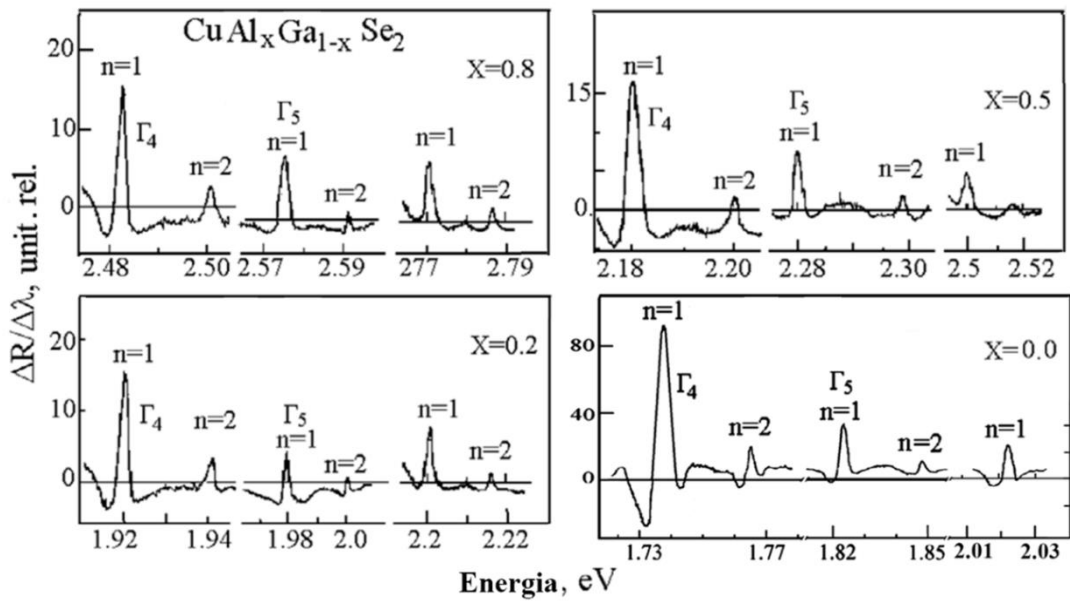


Fig. 3. Spectrele de reflexie modulate după lungimea de undă ale cristalelor soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ [13]

La substituția cationilor de Ga cu cationi de Al energia de legătură a excitonilor descrește, iar la substituția cationilor de Ga cu cationii de In energia de legătură a excitonilor crește (Figura 4). Aceste regularități au fost explicate prin influența razelor cationilor B^{3+} în compușii $A^I B^{III} X^{VI}_2$ asupra energiei de legătură a excitonilor.

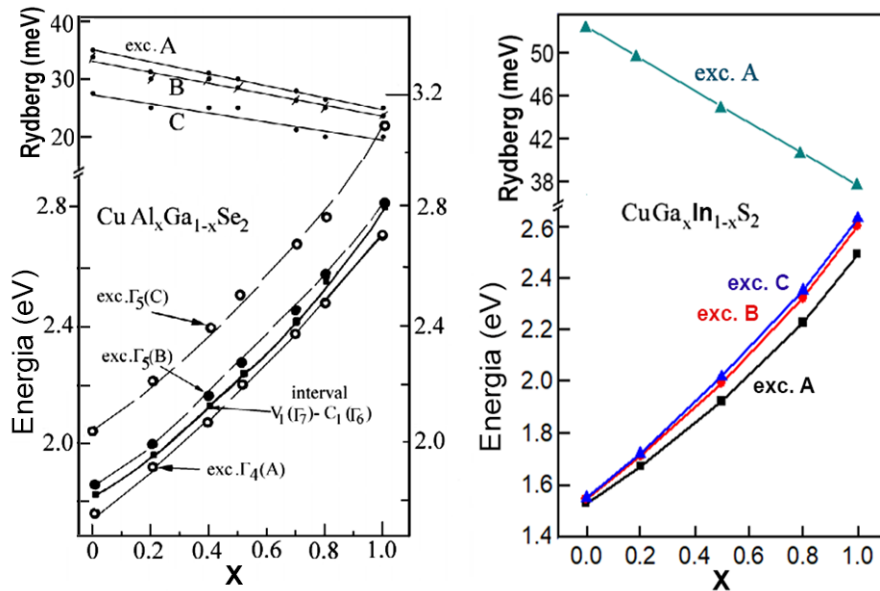


Fig. 4. Dependența rezonanțelor excitonice, energiei de legătură a excitonilor și a benzii interzise a soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ de compoziția x la temperatura $T = 10 \text{ K}$ [13,15]

Prin diferența razei cationilor în aceste soluțiile solide au fost explicate și efectele asupra maselor excitonilor și a purtătorilor de sarcină. Înlocuirea galiului cu aluminiu are ca rezultat

creșterea maselor efective, iar înlocuirea cu indiu conduce la descreșterea maselor efective (Figura 5).

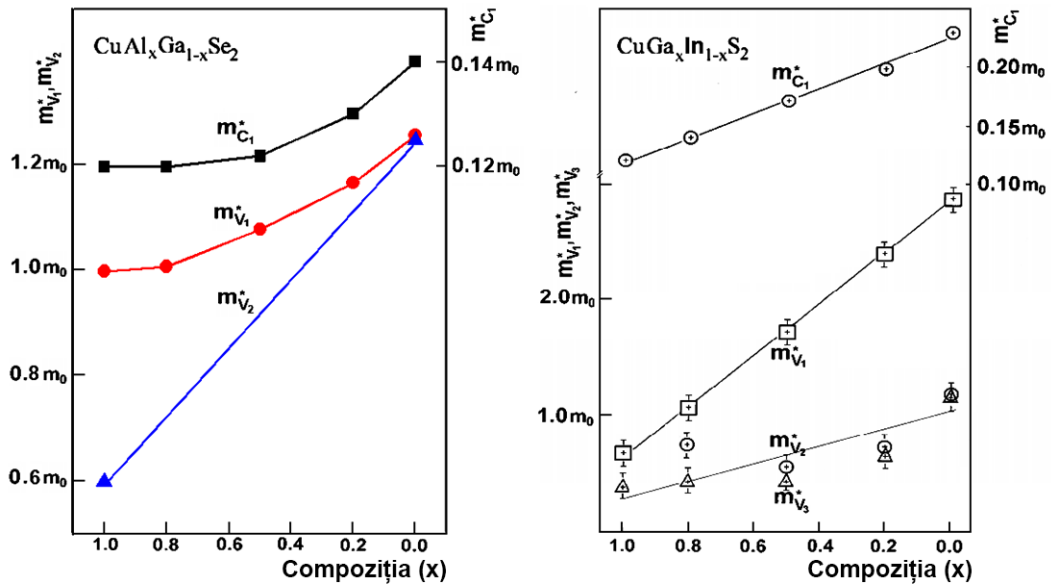


Fig. 5. Dependența maselor efective ale purtătorilor de sarcină a soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ de compoziția x [13,15]

Din analiza deplasării rezonanțelor excitonice în funcție de unghiul de incidență a fost extrasă informație despre dispersia indicelui de refracție, iar calculul conturilor spectrelor de reflexie pentru diferite unghiuri de incidență a arătat că masa de translare a excitonilor M se schimbă odată cu schimbarea direcției vectorului de undă k în raport cu axa optică a cristalului c , ceea ce demonstrează anizotropia maselor de translare M_{\parallel} și M_{\perp} .

În *al treilea capitol* sunt prezentate rezultatele investigațiilor spectrelor de reflexie în diapazonul energiei fotonilor mai mari decât valoarea benzii interzise $E > E_g$ pentru cristale de CuAlSe_2 , CuAlS_2 și soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, adică pentru energii ale cuantelor corespunzătoare tranzițiilor electronice în alte puncte de simetrie înaltă ale zonei Brillouin decât punctul Γ , analizat în primul capitol. Calcularea spectrelor de reflexie cu relațiile Kramers-Kronig într-un diapazon mai larg de frecvențe (de energii a fotonilor) asigură o precizie mai înaltă a rezultatelor analizei, dă informație despre anizotropia proprietăților optice și despre existența punctelor izotrope într-un diapazon larg al lungimilor de undă, care asigură o bază pentru elaborarea filtrelor optice. Spectrele de reflexie au fost măsurate la temperatura de 77 K în intervalul de energii de la 2.0 până la 6.5 eV în lumină polarizată și au fost prelucrate cu relațiile Kramers-Kronig.

O structură fină de benzi de reflexie a fost observată în spectrele de reflexie măsurate în polarizarea $E||c$ și $E\perp c$, respectiv, care este asociată cu tranzițiile interbandă în diferite puncte ale zonei Brillouin. Această structură fină observată experimental în spectrele de reflexie și în

dependențele spectrale ale funcțiilor dielectrice calculate din spectrele de reflexie utilizând relațiile Kramers-Kronig a fost interpretată în baza unei diagrame de bandă generică pentru compușii $A^I B^III C^{VI}_2$ dedusă din calcule efectuate prin metoda FP-LMTO [16].

Anizotropia proprietăților optice ale cristalele $CuAlS_2$ se evidențiază clar în compararea dependenței spectrale a indicelui de refracție calculat cu relația Kramers-Kronig din spectrele de reflexie măsurate în polarizările $E||c$ și $E\perp c$. Curbele dependențelor spectrale ale indicelui de refracție $n_o(E||c)$ și $n_e(E\perp c)$ se intersectează la trei energii ale cuantelor de lumină de 2.76 eV, 4.30 eV și 5.43 eV, care corespund punctelor izotrope.

Pentru o evidențiere mai clară a structurii fine în cristale de $CuAlS_2$, au fost analizate dependențele spectrale ale derivatelor secunde ale funcțiilor dielectrice $d^2\varepsilon_1/dE^2$ și $d^2\varepsilon_2/dE^2$ (Figura 6).

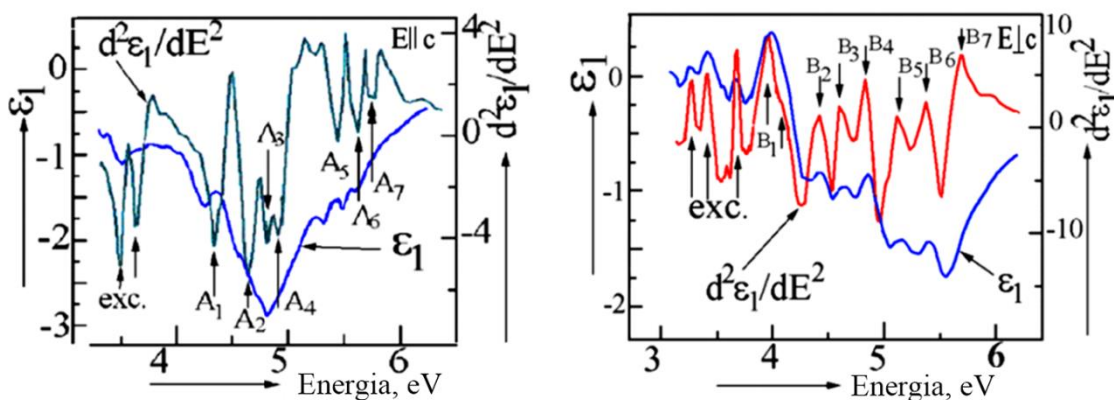


Fig. 6. Dependența spectrală a componentei reale a funcției dielectrice și a derivatei secunde calculate conform relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie (R) măsurate în polarizarea $E||c$ și $E\perp c$ în cristale de $CuAlS_2$ [17]

Informația cu privire la tranzițiile electronice, care conduc la apariția structurii fine în spectrul de reflexie al cristalele de $CuAlS_2$ în regiunea spectrală $E > E_g$ este prezentată cumulativ în Tabelul 5. Atât în cristale de $CuAlS_2$, cât și în soluțiile solide $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$, energiile intervalelor dintre benzile de valență și cele de conducție în punctele critice Z și P ale zonei Brillouin sunt foarte aproape unele de altele. De asemenea apropiate sunt și intervalele energetice în punctele critice P și X. În aceste condiții, atribuirea univocă a picurilor observate în spectrele de reflexie anumitor tranziții electronice este dificilă. Pentru depășirea acestei dificultăți a fost propusă o metodă de identificare a tranzițiilor electronice în baza analizei comportamentului picurilor înregistrate în spectrele de reflexie ale soluțiilor solide $CuAl_xGa_{1-x}Se_2$ în funcție de variația compoziției x , și anume, din analiza ratei de deplasare a picurilor la schimbarea compoziției x .

Tabelul 5. Tranzițiile electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin ale cristalelor CuAlS₂

Poziția picului	R, eV	ϵ_2 , eV	$d^2\epsilon_2/dE^2$, eV	Poziția picului	R, eV	ϵ_2 , eV	$d^2\epsilon_2/dE^2$, eV	Tranziții
A1	4,199	4,148	4,196	B1	4,224	4,215	4,220	$\Gamma_7(V_1)-\Gamma_7(C_2)$
A2	4,489	4,442	4,473	B2	4,531	4,517	4,527	$\Gamma_6(V_2)-\Gamma_7(C_2)$
A3	4,650	4,603	4,615	B3	4,730	4,717	4,723	Z(V ₁)-Z(C ₁), Z(V ₂)-Z(C ₁)
A4	4,777	4,763	4,880	B4	4,971	4,959	4,963	P(V ₁)-P(C ₁), P(V ₂)-P(C ₁)
A5	5,290	5,273	5,254	B5	5,222	5,210	5,218	X(V ₁)-X(C ₁), X(V ₂)-X(C ₁)
A6	5,461	5,447	5,467	B6	5,512	5,490	5,505	N(V ₁)-N(C ₁)
A7	5,587	5,582	5,590	B7	5,870	5,867	5,865	N(V ₂)-N(C ₁)

În Figura 7 sunt prezentate spectrele de reflexie măsurate la temperatura de 77 K în polarizarea E||c și E⊥c pentru cristalele soluțiilor solide CuAl_xGa_{1-x}Se₂ cu schimbarea compoziției de la x = 0 (CuGaSe₂) până la x = 1 (CuAlSe₂).

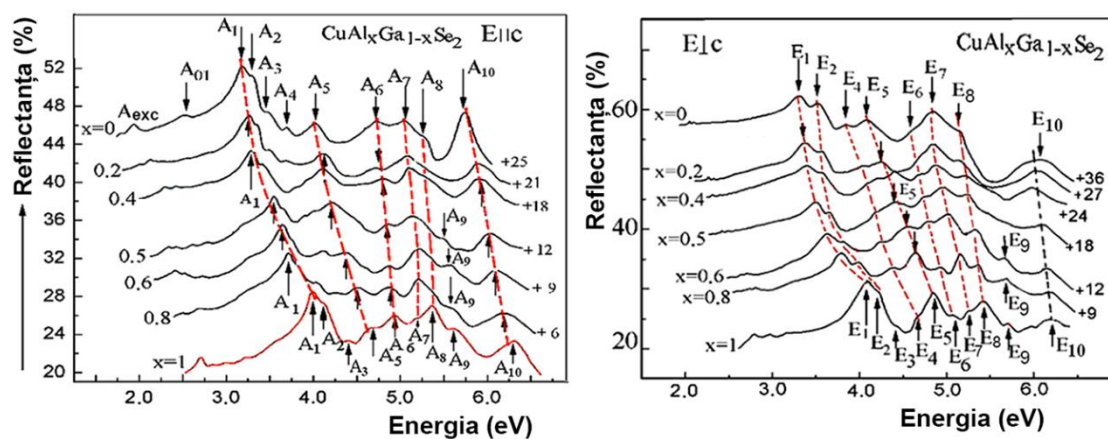


Fig. 7. Spectrele de reflexie optică măsurate la temperatura de 77 K în polarizarea E||c și E⊥c pentru cristalele soluțiilor solide CuAl_xGa_{1-x}Se₂ [18]

Pozițiile spectrale ale picurilor A₁ – A₁₀ și E₁ – E₁₀ sunt prezentate cumulativ în Tabelul 6 și Tabelul 7, respectiv.

Tabelul 6. Energia tranzițiilor electronice în cristalele soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ determinată din spectrele de reflexie optică și structura fină a funcției dielectrice în polarizarea $E||c$

Valoarea X		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀
1.0	R	4.01	4.12		4.40	4.68	4.94	5.21	5.36	5.63	6.31
	ϵ_2	4.02	4.13		4.42	4.65	4.90	5.19	5.35	5.63	6.21
0.8	R	3.71	3.83	4.06	4.27	4.51	4.86	5.20	5.36	5.60	6.19
	ϵ_2	3.75	3.83		4.30	4.51	4.86		5.30	5.58	6.11
0.6	R	3.65	3.75		4.10	4.38	4.87	5.18	5.36	5.56	6.11
	ϵ_2	3.67	3.77		4.17	4.40	4.87		5.27	5.56	5.95
0.5	R	3.56	3.67	3.88	4.01	4.21	4.84	5.14		5.51	6.01
	ϵ_2	3.58	3.69			4.22	4.82	5.12		5.51	5.99
0.4	R	3.28	3.42	3.59	3.81	4.10	4.80	5.11	5.32		5.93
	ϵ_2	3.31	3.38	3.54	3.75	4.14	4.73	5.09			5.86
0.2	R	3.26	3.35	3.51	3.70	4.12	4.74	5.07			5.88
	ϵ_2	3.29	3.37	3.54	3.73	4.11	4.70	5.05			5.85
0.0	R	3.19	3.29	3.48	3.69	4.02	4.71	5.03	5.27		5.75
	ϵ_2	3.21	3.32	3.50	3.71	4.03	4.71	5.01	5.27		5.70

Tabelul 7. Energia tranzițiilor electronice în cristalele soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ determinată din spectrele de reflexie optică și structura fină a funcției dielectrice în polarizarea $E\perp c$

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

Conform diagramei de bandă din Figura 8, cele mai înguste intervale inter-bandă în structura benzilor energetice, cu excepția tranzițiilor electronice din centrul zonei Brillouin care formează rezonanțele excitonice, sunt intervalele dintre benzile de valență V_1 , V_2 , V_3 și banda de conducție C_2 . Respectiv, picurile A_1 , E_1 și A_2 , E_2 pot fi atribuite tranzițiilor electronice din aceste benzi de valență către banda de conducție C_2 . După cum este ilustrat în Figura 8, despicarea dintre banda de valență V_2 și banda de valență V_1 în cristale de CuAlSe_2 este de 30 meV, iar despicarea între benzile de valență V_3 și V_2 este mai mare decât 100 meV. După cum se vede din Tabelul 6 și Tabelul 7, distanța spectrală dintre picurile $A_1 - A_2$ și $E_1 - E_2$ depășește 100 meV. Prin urmare, se poate concluziona că tranzițiile dintre benzile de valență V_2 , V_1 și banda de conducție C_2 nu se rezolvă în spectru, formând picurile A_1 , E_1 , iar picurile A_2 , E_2 provin de la tranzițiile electronice din banda de valență V_3 către banda de conducție C_2 în centrul zonei Brillouin.

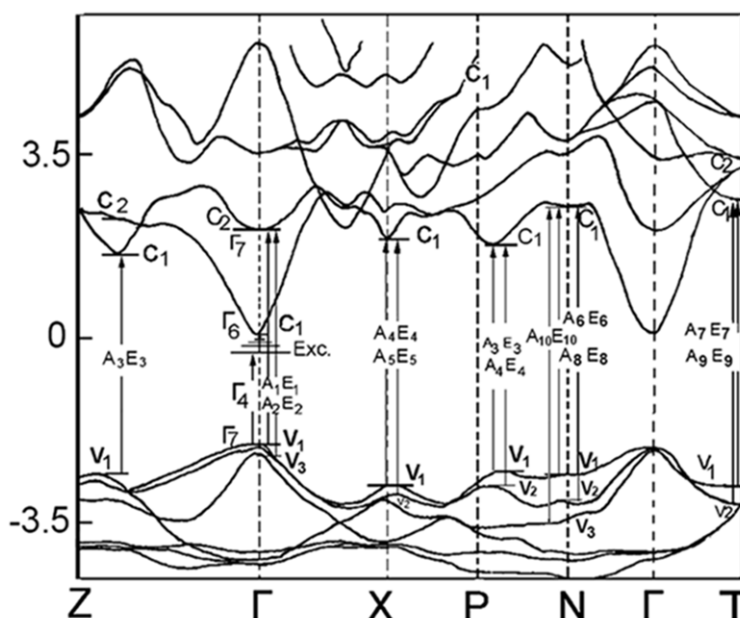


Fig. 8. Diagrama de bandă generică și tranzițiile electronice în cristale calcopirite de CuAlSe_2 [18]

Picurile A_3 , E_3 pot fi asociate cu una dintre tranzițiile electronice $Z(V_1) - Z(C_1)$ sau $P(V_1) - P(C_1)$, iar picurile A_4 , E_4 pot fi atribuite uneia dintre tranzițiile electronice $P(V_2) - P(C_1)$ sau $X(V_1) - X(C_1)$. Totodată, în lucrările publicate anterior cu referire la cristale de CuGaSe_2 [11], picurile A_5 , E_5 au fost atribuite tranzițiilor electronice din banda de valență V_1 către banda de conducție C_1 în punctul X al zonei Brillouin, iar picurile A_6 , E_6 au fost asociate cu tranzițiile din banda de valență V_2 către banda de conducție C_1 în același punct al zonei Brillouin. Însă, analiza comportamentului acestor picuri în funcție de schimbarea compoziției soluțiilor solide de la CuGaSe_2 ($x = 0$) către CuAlSe_2 ($X = 1$) sugerează că ele sunt cauzate de tranziții electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin.

Deplasarea poziției picurilor A_5, E_5 în Figura 7 cu creșterea valorii x este mult mai mare în comparație cu deplasarea picurilor A_6, E_6 , ceea ce indică la originea lor din tranzițiile electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin, întrucât rata de creștere a benzii interzise cu creșterea valorii x este diferită în diferite puncte ale zonei Brillouin. Se poate vedea că rata de deplasare a picurilor $A_1 - A_5$ și $E_1 - E_5$ este în general mult mai mare decât rata de deplasare a picurilor $A_6 - A_{10}$ și $E_6 - E_{10}$. Prin urmare, este valabilă presupunerea că picurile A_5, E_5 provin de la tranzițiile electronice în punctul X al zonei Brillouin, iar picurile A_6, E_6 sunt legate de tranzițiile electronice în punctul N. Intervalele energetice cresc în următoarea consecutivitate $[X(V_2) - X(C_1)] < [N(V_1) - N(C_1)] < [T(V_1) - T(C_1)] < [N(V_2) - N(C_1)] < [T(V_2) - T(C_1)] < [N(V_3) - N(C_1)]$, iar picurile $A_5, E_5 - A_{10}, E_{10}$ sunt atribuite acestor tranziții electronice în corespundere cu poziția lor spectrală. Corespunderea picurilor observate în Figura 7 anumitor tranziții electronice este rezumată în Tabelul 8.

Tabelul 8. Asociația dintre picurile înregistrate în spectrele de reflexie și tranzițiile electronice respective

Desemnarea picului	Tranziția electronică respectivă
A_1, E_1	$\Gamma(V_1) - \Gamma(C_2)$
A_2, E_2	$\Gamma(V_3) - \Gamma(C_2)$
A_3, E_3	$Z(V_1) - Z(C_1)$ or $P(V_1) - P(C_1)$
A_4, E_4	$P(V_2) - P(C_1)$ or $X(V_1) - X(C_1)$
A_5, E_5	$X(V_2) - X(C_1)$
A_6, E_6	$N(V_1) - N(C_1)$
A_7, E_7	$T(V_1) - T(C_1)$
A_8, E_8	$N(V_2) - N(C_1)$
A_9, E_9	$T(V_2) - T(C_1)$
A_{10}, E_{10}	$N(V_3) - N(C_1)$

Comparația comportamentului picurilor în spectrele de reflexie măsurate în diferite polarizări dă informație despre anizotropia optică a cristalelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Structura fină din Figura 7 este similară pentru polarizările $E||c$ și $E\perp c$, dar se observă o deplasare a poziției spectrale a picurilor A în raport cu picurile B cu același indice (subscript). În afară de această observație, anizotropia proprietăților optice ale soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ este indicată de către comportamentul diferit al picurilor A în raport cu picurile B la variația compoziției chimice x . De exemplu, rata de deplasare

a picurilor $E_6 - E_8$ cu creșterea valorii x este mai mare în comparație cu rata de deplasare a picurilor $A_6 - A_8$, iar rata de deplasare a picului E_{10} este semnificativ mai mică decât cea a picului A_{10} .

Din comparația diagramelor de bandă ale soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ s-a constatat că intervalele energetice dintre benzile de valență și banda de conducție C_1 în punctul N al zonei Brillouin în soluțiile solide $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ sunt mai înguste decât intervalele energetice dintre benzile de valență și banda de conducție C_2 în punctul Γ al zonei Brillouin, spre deosebire de soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, în care proporțiile sunt inverse.

Pentru lărgirea diapazonului spectral de explorare a proprietăților optice ale cristalelor $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, în al *patrulea capitol* este investigată anizotropia spectrelor de transmisie și birefringența în regiunea de transparență a cristalelor, adică în regiunea spectrală $E < E_g$. În acest diapazon spectral, cristalele cu grosimi de ordinul zecilor sau sutelor de micrometri sunt transparente, spre deosebire de intervalul spectral $E > E_g$, în care coeficientul de absorbție are valori destul de ridicate (de obicei mai mari decât 10^4 cm^{-1}), astfel ca cristalele cu grosimea mai mare decât $1 \mu\text{m}$ sunt opace.

Într-un cristal de CuGaS_2 cu grosime de $4.5 \mu\text{m}$ s-a dovedit că curbele indicilor de refracție în polarizarea $E\parallel c$ (adică indicele de refracție ordinar n_o) și $E\perp c$ (indicele de refracție extraordinar n_e) se intersectează la lungimile de undă de 526 nm (λ_0) și 637 nm (λ_{01}), care reprezintă punctele izotrope pentru acest cristal. Puterea oscilatorului la lungimi de undă mai mari decât lungimea de undă λ_0 la temperatura camerei este determinată de proprietățile intrinseci ale materialului (tranzițiile banda de valență – banda de conducție și rezonanțele excitonice), iar puterea oscilatorului la lungimi de undă mai mici decât λ_0 este influențată de condițiile tehnologice de creștere a cristalelor, de devierea de la stoichiometrie, de prezența impurităților în cristal etc. Factorii externi așa ca temperatura și presiunea influențează asupra magnitudinii absorbției, constantelor optice și funcțiilor dielectrice atât la lungimi de undă mai mari, cât și mai joase decât λ_0 .

Ca și în cazul cristalelor de CuGaS_2 , puncte izotrope au fost înregistrate și în regiunea de transparență a cristalelor de CuAlS_2 . Anizotropia cristalelor de CuAlS_2 a fost evidențiată din analiza spectrelor de transmisie optică și a dependențelor spectrale ale indicilor de refracție și extincție n , k și a funcțiilor dielectrice ϵ_1 , ϵ_2 calculate cu relațiile Kramers-Kronig din spectrele de reflexie măsurate la temperatura camerei. Dependențele spectrale ale indicilor de refracție ordinari și extraordinari pentru cristale de CuAlS_2 cu grosimea de $223 \mu\text{m}$ și $35 \mu\text{m}$ au evidențiat un punct izotrop λ_0 plasat în jur de 380 nm pentru cristale cu grosimea de $223 \mu\text{m}$ și în jur de 375 nm pentru cristale cu grosimea de $35 \mu\text{m}$. Această valoare este aproape de valoarea punctului izotrop 378 nm raportat anterior pentru cristale de CuAlS_2 [19].

În afară de punctul izotrop λ_0 , o altă lungime de undă izotropă λ_{01} este caracteristică pentru ambele cristale la lungimi de undă mai mari. Însă, diferența în poziția spectrală a acestui punct izotrop în cristale cu diferită grosime, el fiind situat în jur de 535 nm în cristale cu grosimea de 223 μm și în jur de 485 nm în cristale cu grosimea de 35 μm , este mult mai mare decât pentru punctul izotrop din regiunea lungimilor de unde scurte, adică din apropierea marginii de absorbție fundamentale. Aceste observații se explică prin faptul că poziția spectrală a punctului izotrop este influențată nu doar de giroscopia intrinsecă, dar și de alți factori, printre care concentrația impurităților, care poate fi diferită în funcție de condițiile tehnologice de creștere a cristalelor. Evident că proprietățile intrinseci nu sunt semnificativ influențate de condițiile tehnologice de creștere a cristalelor. De aceea poziția spectrală a punctului izotrop λ_0 nu diferă foarte mult în cristale cu diferită grosime, spre deosebire de lungimea de undă a punctului izotrop λ_{01} .

S-a dovedit că cristalele CuAlS_2 dau dovadă de birefrință negativă ($n_e - n_o > 0$) la lungimi de undă mai mari decât λ_0 și mai scurte decât λ_{01} , iar birefrința este pozitivă pentru diapazonul lungimilor de undă dintre punctele izotrope $\lambda_{01} < \lambda < \lambda_0$. Nu doar poziția spectrală a punctului izotrop λ_{01} este diferită în cristale cu diferită grosime, dar și valoarea birefrinței ($n_e - n_o$) este cu un ordin de mărime mai mare în cristale cu grosimea de 223 μm decât în cele cu grosimea de 35 μm . Prezența unei concentrații mari a impurităților în cristalele cu grosimea de 223 μm este demonstrată din analiza spectrelor de transmisie optică și spectrele de transmisie modulate după lungimea de undă [20].

Existența punctelor izotrope λ_0 și λ_{01} a fost demonstrată și în cristale de CuAlS_2 cu grosime de 93 μm și 15 μm . Analiza efectuată a arătat că punctul izotrop din apropierea marginii de absorbție în cristale mai groase (de 223 μm și 93 μm) este plasat în jur de 380 nm, iar în cristale mai subțiri variația poziției acestui punct izotrop este mai mare, el fiind plasat la 370 nm în cristale cu grosimea de 35 μm , sau 385 nm în cristale cu grosimea de 15 μm . Punctul izotrop din regiunea de transparență a cristalelor se deplasează de la 535 nm spre 485 nm cu schimbarea grosimii cristalului de la 223 μm către 35 nm. Însă acest punct izotrop lipsește în cristale cu grosimea de 93 μm și 15 μm . Această analiză confirmă valabilitatea presupunerii că poziția punctului izotrop este influențată de concentrația impurităților în cristale, inclusiv a celor ne-controlate, concentrația cărora poate varia ne-controlat la schimbarea nesemnificativă a condițiilor tehnologice de creștere, inclusiv a gradului de puritate al precursorilor. Această presupunere este susținută și de spectrul de transmisie optică al cristalelor cu grosimea de 93 μm măsurat la temperatura camerei într-un diapazon mai larg al lungimilor de undă.

Poziția punctului izotrop λ_0 în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (Figura 9) a fost determinată din măsurătorile benzilor de interferență cu două polarizatoare în configurația polarizator-cristal-analizator, care s-a dovedit a fi o metodă sensibilă și eficientă pentru determinarea birefrinței în cristale ($\Delta n = n_o - n_e$) și identificarea lungimilor de undă izotrope.

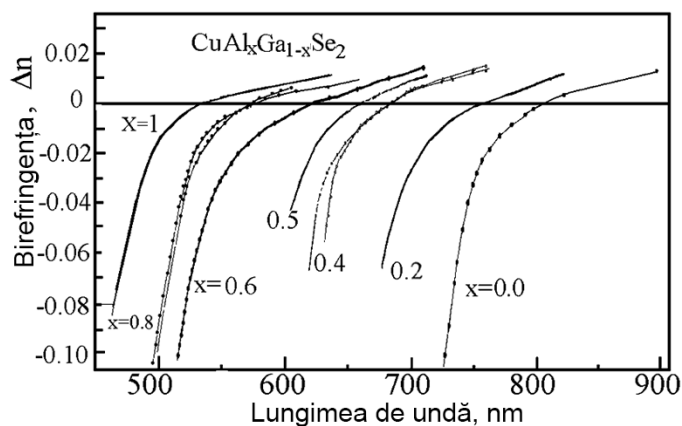


Fig. 9. Dependența spectrală a birefringenței în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ [21]

S-a dovedit că dependența punctului izotrop λ_0 de compoziția soluției solide urmărește dependența benzii interzise (Figura 10). Distanța dintre marginea benzii de absorbție (banda interzisă) și punctul izotrop λ_0 în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ descrește de la 380 meV pentru CuAlSe_2 , până la 180 meV pentru CuGaSe_2 . În soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ această distanță energetică descrește de la 270 meV pentru CuAlS_2 , până la 120 meV pentru CuGaS_2 .

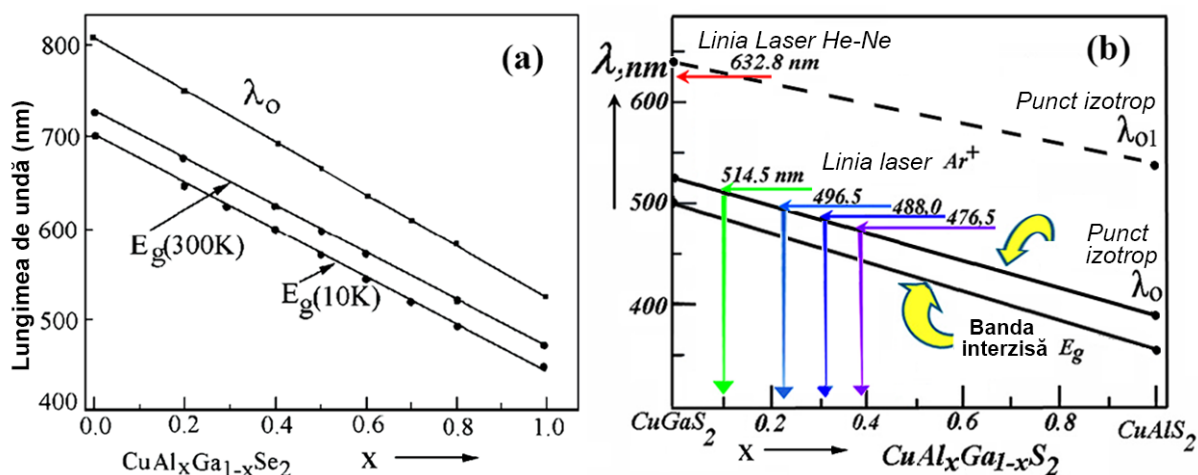


Fig. 10. Dependența poziției spectrale a lungimii de undă izotrope și a valorii benzii interzise de compoziția x a soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (a) și $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ (b) [21,22]

Posibilitatea de a ajusta poziția spectrală a punctului izotrop prin variația compoziției chimice x a soluțiilor solide este foarte importantă pentru dezvoltarea filtrelor optice. Filtrele trec-bandă și stop-bandă sunt în deosebi importante pentru spectroscopia Raman, deoarece ele pot avea o bandă spectrală foarte îngustă, ceea ce face posibilă efectuarea măsurătorilor împrăștierii Raman în apropierea liniei de excitare laser utilizând un monocromator ordinar în locul spectrometrului dublu sau triplu, ceea ce reduce substanțial costul instalațiilor. Acest lucru este îndeosebi important în cazul utilizării pentru excitare a laserelor semiconductoare, care sunt mult mai ieftine în

comparație cu laserele pe gaze, pe corp solid sau pe coloranți, însă, laserele pe semiconductori au o bandă de emisie mai largă.

Pentru utilizarea cristalelor semiconductoare în astfel de aplicații a filtrelor optice este necesar ca banda optică a filtrului să coincidă cu banda de emisie a laserului și să fie destul de îngustă. În Figura 10 este demonstrată posibilitatea utilizării soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$. Din această figură se vede că soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ cu compoziția $\text{CuAl}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$ pot fi utilizate în spectroscopia Raman în combinație cu laserul pe He-Ne cu lungimea de undă a radiației de 632.8 nm. Pentru liniile laserului cu Kr^+ cu lungimile de undă de 568 nm, 647 nm și 676 nm pot fi utilizate soluțiile solide $\text{CuAl}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_2$, $\text{CuAl}_{0.57}\text{Ga}_{0.43}\text{Se}_2$ și $\text{CuAl}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{Se}_2$, respectiv, iar pentru ajustarea la liniile laserului cu Ar^+ cu lungimile de undă între 476.5 nm și 514.5 nm pot fi utilizate soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ cu compoziția x în diapazonul 0.1 – 0.4. Punctul izotrop λ_{o1} de la 640 nm în cristale de CuGaS_2 este în apropierea liniei laser He-Ne de la 632.8 nm. Ajustarea la această linie laser ar putea fi efectuată prin controlul gradului de dopare a cristalelor, deoarece punctul izotrop λ_{o1} se deplasează în cristale crescute în diferite condiții tehnologice, după cum s-a discutat mai sus. Poziția spectrală a punctului izotrop λ_{o1} în cristale de CuAlS_2 variază în diapazonul de la 535 nm până la 485 nm, după cum s-a menționat mai sus. Prin urmare el ar putea fi utilizat pentru ajustarea la linia laserului cu neodim de la 532 nm sau la liniile laserului cu Ar^+ . Totodată, soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ pot fi utilizate în combinație cu laserele pe semiconductori cu lungimea de undă a radiației emise în diapazonul (530 – 810) nm, iar soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ – cu laserele cu lungimea de undă în diapazonul (380 – 640) nm.

La lungimi de undă izotrope în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$, datorită activității optice naturale, are loc cuplarea între moduri. Pentru realizarea transferului de energie între moduri trebuie să fie satisfăcute condițiile de ajustarea fazelor și de cuplare între moduri. Activitatea optică în aceste soluții solide este asigurată de efectele dispersiei spațiale și tranzițiile electronice inter-bandă în cazul punctelor izotrope din apropierea marginii de absorbție și de efectele absorbției pe impurități în cazul punctelor izotrope din regiunea de transparentă a cristalelor. În al doilea caz, poziția punctului izotrop este influențată de concentrația impurităților în cristale, inclusiv a celor ne-controlate, concentrația cărora poate varia la schimbarea nesemnificativă a condițiilor tehnologice de creștere, inclusiv a gradului de puritate al precursorilor.

În baza cristalelor de CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , CuAlS_2 și CuGaS_2 au fost elaborate filtre optice, care funcționează în punctul izotrop λ_o . În Figura 11 sunt prezentate o serie de filtre optice stop-bandă și trece-bandă în baza cristalelor de CuAl(Ga)Se_2 plasate între polarizatoare paralele sau încrucișate. Filtrele optice stop-bandă și trece-bandă elaborate în baza cristalelor cu grosimea de (200 – 270) μm au o lărgime a benzii de câțiva angstromi. În cristale mai subțiri se realizează

filtre optice cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene (curba A din Figura 11c), care au o lărgime a benzilor de câțiva nanometri.

Contrastul unui filtru trece-bandă este determinat de raportul valorii transmisiei în maximul principal către valoarea transmisiei în maximul lateral. Cu cât este mai mică valoarea transmisiei în maximul lateral, cu atât este mai bun contrastul. Contrastul realizat al filtrelor trece-bandă și stop-bandă are valoare în jur de 20.

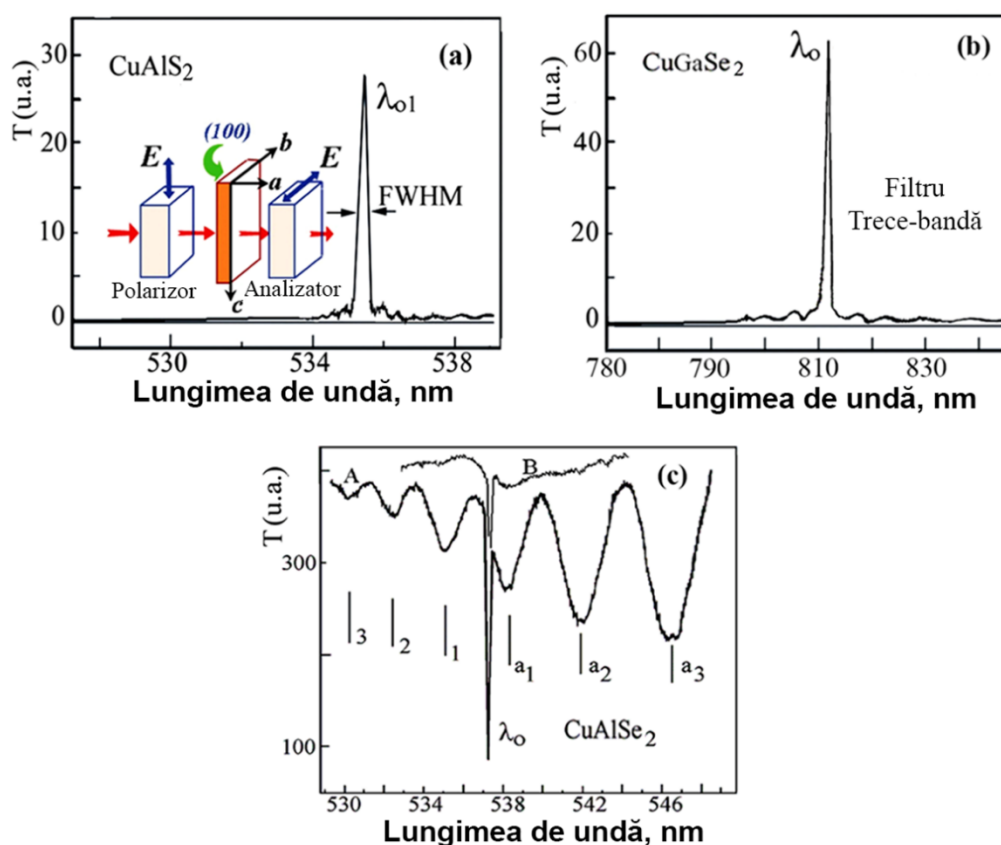


Fig. 11. Filtre trece-bandă în baza unui cristal de CuAlS_2 cu grosimea de $223 \mu\text{m}$ (a) și a unui cristal de CuGaSe_2 cu grosimea de $215 \mu\text{m}$ (b); filtru stop-bandă în baza unui cristal de CuAlSe_2 cu grosimea de $270 \mu\text{m}$ (c, curba B) și filtru cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene în baza unui cristal de CuAlSe_2 cu grosimea de $45 \mu\text{m}$ (c, curba A) [14,20,21]

CONCLUZII GENERALE

- În cadrul soluționării problemei științifice legate de determinarea parametrilor excitonilor și purtătorilor de sarcină, s-a demonstrat că în toate cristalele soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, în rezultatul despicerii benzii de valență, datorită acțiunii câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbită, se produc trei sub-benzi de valență cu simetria în următoarea consecutivitate $\Gamma_7(\text{V}_1)$, $\Gamma_6(\text{V}_2)$, $\Gamma_7(\text{V}_3)$. Au fost deduse regularitățile evoluției parametrilor excitonilor și a puterii efectului polaritonic cu schimbarea compoziției cristalelor, care au fost explicate în baza

dependenței lor de raza cationilor de Al sau Ga. Din analiza conturului spectrului experimental de reflexie au fost extrași parametrii polaritonilor excitonici $\Gamma_4(A)$, $\Gamma_5(B)$ și $\Gamma_5(C)$, precum frecvența de rezonanță ω_0 , desplicarea longitudinal-transversală ω_{LT} , factorul de atenuare γ și masa de translare a excitonului M , care au fost utilizați pentru calculul maselor efective ale electronilor în banda de conducție și masele efective ale golurilor în benzile de valență, acești parametri fiind importanți pentru elaborarea dispozitivelor optice, electronice și optoelectronice în baza soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$. Rezultatele sunt prezentate în capitolul 2. În baza acestor rezultate au fost formulate concluzii cu privire la raza de curbură a benzilor de valență ale soluțiilor solide $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$. Limitele de aplicabilitate ale acestor rezultate constau în necesitatea efectuării unei analize comparative cu parametrii deduși din măsurători ale proprietăților electrice, care lipsesc la momentul dat.

2. Tot în cadrul soluționării acestei probleme științifice au fost deduse regularitățile desplicării benzilor de valență în centrul zonei Brillouin în funcție de compoziția soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$. Din analiza spectrelor de reflexie modulate după lungimea de undă a fost estimată interacțiunea exciton-fononică pentru excitonii $\Gamma_4(A)$, $\Gamma_5(B)$ și $\Gamma_5(C)$ în funcție de compoziția cristalelor. Limitele de aplicabilitate ale concluziilor cu privire la interacțiunea exciton-fononică constau în necesitatea efectuării unei analize comparative cu rezultatele spectroscopiei în domeniul infra-roșu și a spectroscopiei Raman, care sunt limitate la momentul dat.
3. Problema științifică legată de structura benzilor energetice și tranzițiile electronice în punctele critice ale zonei Brillouin a fost soluționată prin analiza structurii fine de benzi observată în spectrele de reflexie ale cristalelor soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, precum și în dependența spectrală a indicilor de refracție n și de extincție k și a componentelor reale și imaginare ale funcției dielectrice calculate conform relațiilor Kramers-Kronig din spectrele de reflexie măsurate într-un diapazon larg al energiei fotonilor $E > E_g$. În baza acestei analize au fost identificate tranzițiile electronice în punctele critice Γ , Z , X , P , N , T ale zonei Brillouin. A fost propusă o metodă de identificare a tranzițiilor electronice în baza analizei ratei de deplasare a maximelor în spectrele de reflexie la schimbarea compoziției x a soluțiilor solide. Au fost evidențiate tendințele în evoluția structurii benzilor energetice cu schimbarea compoziției materialelor, care sunt importante pentru aplicațiile practice la elaborarea dispozitivelor optice. Rezultatele experimentale au fost prezentate în capitolul 3. Aceste rezultate reprezintă o bază pentru dezvoltarea de mai departe a metodelor teoretice de calcul, totodată interpretarea lor este limitată de precizia acestor metode teoretice și ar putea suferi pe viitor unele precizări, în funcție de perfecționarea metodelor teoretice de calcul.
4. În rezultatul soluționării problemei științifice legate de anizotropia proprietăților optice și birefringenței în soluții solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ au fost înregistrate două tipuri de puncte izotrope:

unele din apropierea marginii de absorbție (λ_0) și altele din regiunea de transparență a cristalelor (λ_{01}). S-a demonstrat că aceste soluții solide dau dovadă de birefrință negativă ($n_e - n_o > 0$) la lungimi de undă mai mari decât λ_0 și mai scurte decât λ_{01} , iar birefrința este pozitivă pentru diapazonul lungimilor de undă dintre punctele izotrope $\lambda_{01} < \lambda < \lambda_0$. Punctele izotrope înregistrate au fost explorate pentru elaborarea filtrelor optice trece-bandă sau stop-bandă în baza cristalelor cu grosimi de zeci sau sute de micrometri. Rezultatele sunt prezentate în capitolul 4. Dependența demonstrată a poziției punctului izotrop de compoziția soluției solide permite elaborarea filtrelor optice ajustate la liniile de emisie laser prin creșterea cristalelor cu compoziție selectată. Posibilitățile de ajustare exactă a filtrelor optice elaborate sunt limitate de o oarecare dependență a poziției punctului izotrop de grosimea cristalului și de gradul de contaminare cu impurități, care necesită investigații suplimentare.

RECOMANDĂRI:

1. Valorile determinate ale stărilor de bază și celor excitate ale excitonilor în cristalele $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ (prezentate în Tabelele 1 și 3) se recomandă pentru utilizare la dezvoltarea dispozitivelor optice și optoelectronice, care funcționează în baza rezonanțelor excitonice și a tranzițiilor electronice de la marginea benzii interzise.
2. Valorile determinate ale maselor efective ale electronilor și golurilor (prezentate în Tabelele 2 și 4) se recomandă pentru utilizare la elaborarea dispozitivelor electronice și optoelectronice, în particular pentru estimarea mobilității purtătorilor de sarcină, care la rândul său determină conductibilitatea materialului, la estimarea combinației temperatură-grad de dopare, la care semiconductorul devine degenerat și la elaborarea dispozitivelor, care funcționează în baza rezonanței ciclotronice.
3. Valorile energiei tranzițiilor electronice în diferite puncte critice ale zonei Brillouin ale cristalelor CuAlS_2 și soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$ determinate din spectrele de reflexie optică (prezentate în Tabelele 5 – 8) se recomandă pentru utilizare la elaborarea dispozitivelor optice și aplicațiilor care funcționează în baza efectului Raman de rezonanță.
4. Pozițiile spectrale ale punctelor izotrope determinate în soluțiile solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ și $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ (prezentate în figurile 9 și 10), care demonstrează posibilitatea de a ajusta poziția spectrală a punctului izotrop prin variația compoziției chimice x a soluțiilor solide, se recomandă a fi utilizate la dezvoltarea filtrelor optice prin plasarea plăcilor cristaline cu suprafețe oglindă de dimensiuni cca $1 \times 1 \text{ cm}^2$ între un polarizator și un analizator (prisme Glan-Thomson) cu anumită orientare a axelor.
5. Se propun pentru implementare filtrele optice stop-bandă și trece-bandă cu lărgimea benzii de câțiva angstromi, care funcționează în punctul izotrop λ_0 al cristalelor de CuAlSe_2 , CuGaSe_2 ,

CuAlS₂ și CuAlSe₂ cu grosimea de (200 – 250) μm, precum și filtrele optice cu caracteristica de frecvență în formă de pieptene cu lățimea benzilor de câțiva nanometri, care funcționează în baza cristalelor mai subțiri.

6. Filtre optice stop-bandă cu lățimea benzii de 0.5 nm și contrastul în jur de 20, care funcționează în baza punctului izotrop λ_o poziționat la 532 nm al cristalelor de CuAlSe₂ și în baza punctului izotrop λ_{o1} poziționat la 532 nm al cristalelor de CuAlS₂ au fost aplicate în instalația destinată măsurării spectrelor de luminescență a materialelor semiconductoare la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor UTM.

BIBLIOGRAFIE

- [1] HORINAKA, H., YAMAMOTO, N., HAMAGUCHI, H. New Approach to Highly Efficient Raman Spectroscopy Using a Laser Diode and AgGaSe₂ Crystal Filter. *Appl. Spectroscopy* 46, 379-381 (1992), ISSN: 0003-7028.
- [2] SUSAKI, M., YAMAMOTO, N., HORINAKA, H., HUANG, W. Z., CHO, Y. Performance of AgGaS₂ Crystal Filter for Raman Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 1561-1564 (1994), ISSN: 0021-4922.
- [3] SYRBU, N., DOROGAN, A., URSAKI, V., STAMOV, I., TIGINYANU, I. Birefringence of CuGaS₂ crystals. *Optics Communications* 284 (2011) 3552–3557, ISSN: 0030-4018.
- [4] JACKSON, P., HARISKOS, D., LOTTER, E., PAETEL, S., WUERZ, R., MENNER, R., WISCHMANN, W., POWALLA, M. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells beyond 20%, *Prog. Photovoltaics* 19, 894-897 (2011), ISSN:1099-159X.
- [5] ROBERTS, D.A. Dispersion equations for nonlinear optical crystals: KDP, AgGaSe₂, and AgGaS₂, *Appl. Optics* 35 (1996) 4677-4688, ISSN: 1559-128X.
- [6] LUO, X., LI, Z., GUO, Y., YAO, Y., WU, Y. Recent Progress on New Infrared Nonlinear Optical Materials with Application Prospect, *J. Sol. St. Chem.* 270 (2019) 674-687, ISSN: 0022-4596.
- [7] CHEN, B., PRADHAN, N., ZHONG, H. From Large-Scale Synthesis to Lighting Device Applications of Ternary I–III–VI Semiconductor Nanocrystals: Inspiring Greener Material Emitters, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 435–445, ISSN: 1948-7185.
- [8] JAFFE, E., AND ZUNGER, A. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂, *Phys. Rev. B* 28, 5822-5847 (1983), ISSN: 2469-9950.

- [9] ALONSO, M.I., GARRIGA, M., DURANTE RINCÓN, C.A., LEÓN, M. Optical properties of chalcopyrite $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ alloys, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5796-5801, ISSN: 0021-8979.
- [10] SYRBU, N.N., TIGINYANU, I.M., NEMERENCO, L.L., URSAKI, V.V., TEZLEVAN, V.E., ZALAMAI, V.V. Exciton spectra, valence band splitting, and energy band structure of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ and $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 1974-1977, ISSN: 0022-3697.
- [11] LEVCHENKO, S., SYRBU, N. N., TEZLEVAN, V.E., ARUSHANOV, E., MERINO, J.M., LEON, M. Exciton spectra and energy band structure of CuGaSe_2 single crystal, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 055403, ISSN: 0022-3727.
- [12] KAWASHIMA, S., ADACHI, H., MIYAKE, K., SUGIYAMA. Optical constants of CuGaSe_2 and CuInSe_2 , *J. Appl. Phys.* 84 5202 (1998), ISSN: 0021-8979.
- [13] SYRBU, N. N., DOROGAN, A. V., MASNIK, A., URSAKI, V. V. Wavelength modulated optical reflectivity spectra of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ crystals. *J. Opt.* 12 (2010) 075703, ISSN: 2040-8978.
- [14] MAȘNIC, A. BIREFRINGENCE AND EXCITON SPECTRA OF CuAlSe_2 AND CuAlS_2 CRYSTALS. *Journal of Engineering Science*, Vol. XXVII, no. 1 (2020), pp. 23 – 27, ISSN 2587-3474.
- [16] SYRBU, N.N., TIGINYANU, I.M., NEMERENCO, L.L., URSAKI, V.V., TEZLEVAN, V.E., ZALAMAI, V.V. Exciton spectra, valence band splitting, and energy band structure of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ and $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 1974-1977, ISSN: 0022-3697.
- [16] AHUJA, R., AULUCK, S., ERIKSSON, O., WILLS, J.M., JOHANSSON, B. Calculated optical properties of a solar energy material: CuGaS_2 , *Solar Energy Materials and Solar Cells* 53 (1998) 357-366, ISSN: 0927-0248.
- [17] STAMOV, G., SYRBU, N. N., KORZUN, B. V., URSAKI, V. V., DOROGAN, A. V., and MASNIC, A. Calculation of optical functions of exciton and electron transitions by means of Kramers-Kronig relations in CuAlS_2 crystals. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, Vol. 12, N1-2, 2013, ISSN: 1810-648X.
- [18] MAȘNIK, A., ZALAMAI, V., URSAKI, V. Electronic transitions and energy band structure of $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ crystals. *Optical Materials* 118, 111221 (2021), ISSN: 0925-3467.
- [19] HORINAKA, H., MONONOBE, S., YAMAMOTO, N., A criterion for Applying Chalcopyrite Semiconductors to Optical Line Elimination Filters. *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 109-112 (1993), ISSN: 0021-4922.

- [20] MASNIK, A., ZALAMAI, V., URSAKI, V. Optical anisotropy and birefringence of CuAlS_2 crystals. Journal of Engineering Science 28, 25-33 (2021), ISSN: 2587-3474.
- [21] SYRBU, N. N., DOROGAN, A. V., MASNIK, A., URSAKI, V. V. Birefringence of $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ crystals. J. Opt. 13 (2011) 035703, ISSN: 2040-8978.
- [22] NEMERENCO, L., MASNIC, A., MIROVSCHII, V., IVANENCO, I. Birefringence in Anisotropic Crystals $\text{CuGa}(\text{Al})\text{S}_2$ and Based on Them Optical Filters. 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, Republic of Moldova, April 18-20, 2013, pp. 185-187, ISBN: 978-9975-62-343-8.

Lista lucrărilor publicate la tema tezei

Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1. SYRBU, N. N., DOROGAN, A. V., **MASNIK, A. A.**, URSAKI, V. V. Birefringence of $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ crystals. J. Opt. 13, 2011, 035703, ISSN: 2040-8978.
2. SYRBU, N. N., DOROGAN, A. V., URSAKI, V. V., **MASNIK, A. A.** Wavelength modulated optical reflectivity spectra of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ crystals. J. Opt. 12, 2010, 075703, ISSN: 2040-8978.
3. **MAȘNIC, A.**, ZALAMAI, V., URSAKI, V. Electronic transitions and energy band structure of $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ crystals. Optical Materials 118, 2021, 111221, ISSN: 0925-3467.

Articole în reviste naționale categoria B:

1. SYRBU, N. N., DOROGAN, A. V., **MASNIK, A. A.**, URSAKI, V. V. Exciton spectra and energy band structure of CuAlSe_2 crystals. Moldavian Journal of Physical Sciences, Vol. 10, N2, 2011, pp. 143-154, ISSN 1810-648X.
2. STAMOV, I. G., SYRBU, N. N., KORZUN, B. V., URSAKI, V. V., DOROGAN, A. V. and **MASNIK, A. A.** Calculation of optical functions of exciton and electron transitions by means of Kramers-Kronig relations in CuAlS_2 crystals. Moldavian Journal of the Physical Sciences, Vol. 12, N1-2, 2013, pp. 9-17, ISSN: 1810-648X.
3. **MAȘNIC, A.** Birefringence and exciton spectra of CuAlSe_2 and CuAlS_2 crystals. Journal of Engineering Science, Vol. XXVII, no. 1, 2020, pp. 23-27, ISSN: 2587-3474.
4. **MASNIK, A.**, ZALAMAI, V., URSAKI, V. Optical anisotropy and birefringence of CuAlS_2 crystals. Journal of Engineering Science 28, 2021, pp. 25-33, ISSN: 2587-3474.
5. **MAȘNIC, A.** and URSAKI, V. Birefringence, isotropic points, and optical filters based on $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$ crystals. Moldavian Journal of the Physical Sciences 2(20), 2021, pp. 136-144, ISSN: 1810-648X.

Articole în culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale în Republica Moldova:

1. NEMERENCO, L., **MASNIC, A.** MIROVSHII, V. IVANENCO, I. Birefringence in Anisotropic Crystals CuGa(Al)S₂ and Based on Them Optical Filters. 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, Republic of Moldova, April 18-20, 2013, pp. 185-187, ISBN: 978-9975-62-343-8.

Articole în culegeri de lucrări ale conferințelor naționale:

1. SYRBU, N.N., URSAKI, V.V., DOROGAN, A.V., **MASNIK, A.A.** Exciton spectra and energy band structure of CuAlSe₂. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, UTM 2010, pp. 50-53, ISSN: 1810-648X.
2. **MAȘNIC, A.** Filtre optice pentru multiplexoare și demultiplexoare. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, UTM 2017, Vol. I, pp. 291-293, ISBN 978-9975-45-544-2.
3. **MAȘNIC, A.,** GARCIU, S. Двулучепреломление и изотропная точка λ_0 в кристаллах CuAl_{1-x}Ga_xSe₂, Conferința Tehnico Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Decembrie 8-10, 2011, pp. 30-33, ISBN 978-9975-45-208-3.
4. NEMERENCO, L., PARVAN, V., SYRBU, N., **MASHNIC, A.** Birefringence in PbGa₂S₄ and CdGa₂S₄ crystals, Conferința Materials Science and Condensed Matter Physics 6, Chișinău, Moldova, septembrie 11-14, 2012, pp. 69, ISBN 978-9975-66-290-1.

ADNOTARE

Mașnic Alisa

„Birefringența și structura benzilor energetice ale materialelor calcopirite

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

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

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

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

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

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

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

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în determinarea parametrilor excitonilor, purtătorilor de sarcină și a structurii benzilor energetice în cristalele soluțiilor solide $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_2$, cunoașterea cărora este imperativă pentru aplicații în dispozitivele optice, electronice și optoelectronice, care acoperă un diapazon spectral de la infraroșu apropiat până la ultraviolet apropiat. Tranzițiile inter-bandă în diferite puncte critice ale zonei Brillouin au fost interpretate în baza unei diagrame de bandă generică pentru compușii $A^I B^III C^VI_2$, dedusă din calcule teoretice. Au fost elaborate filtre optice în baza a două tipuri de puncte izotrope înregistrate în cristalele investigate.

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

SUMMARY

Maşnic Alisa

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

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

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

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

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

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

Машник Алиса

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

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

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

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

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

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

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

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

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

MAȘNIC ALISA

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

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 15.06.23
Coli de tipar: 2,25
Hârtie ofset. Tipar RISO.

Formatul hârtiei 60x84 1/16
Tirajul 50 ex.
Comanda nr. 65.

MD-2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare și Sfânt, 168, UTM
MD-2045, Chișinău, str. Studenților, 9/9, Editura "Tehnica-UTM"