

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

TÎRON Andrei

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

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2024

Teza a fost elaborată în cadrul **Laboraturului de Spectroscopia Optica si Comunicatii Optice al Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei.**

Conducător științific:

TIGHINEANU Ion doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician, președinte al AȘM.

Referenți oficiali:

CARAMAN Mihail doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat a Moldovei.

SIRKELI Vadim doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat a Moldovei.

Componenta nominală a Consiliului Științific Specializat:

TRONCIU Vasile doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, *președintele CȘS.*

CREȚU Vasilii doctor în științe fizice, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, *secretarul științific al CȘS.*

ȘIKIMAKA Olga doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Institutul de Fizică Aplicată, USM, *membre al CȘS.*

NEDEOGLO Dmitrii doctor habilitat, în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat a Moldovei, *membre al CȘS.*

SPRINCEAN Veaceslav doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat a Moldovei, *membre al CȘS.*

Susținerea tezei va avea loc la **28 februarie 2024, ora 15:00**, în ședința Consiliului Științific Specializat D134.01-23-89 din cadrul Universității Tehnice, strada Studenților 9/7, bl. 3, aud. 3-414, MD-2068, Chișinău, Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Universității Tehnice a Moldovei și pe pagina web a ANACEC (www.anacec.md).

Secretar științific al Comisiei de Doctorat:

doctor în fizică, conferențiar universitar _____ CREȚU Vasilii

Conducător științific:

doctor habilitat în științe fizico-matematice,
profesor universitar, academician _____ TIGHINEANU Ion

Autor: _____ TÎRON Andrei

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei

Răspândirea și dezvoltarea sistemelor de comunicații bazate pe fibre optice și sistemele optoelectronice necesită un studiu mai detaliat al proprietăților optice și electronice ale materialelor deja studiate și obținerea de noi materiale și structuri pe baza acestora. În dezvoltarea sistemelor optoelectronice și a dispozitivelor, este necesar să cunoaștem parametrii și proprietățile materialului care va fi folosit în dispozitivele viitoare. De exemplu, un parametru crucial care caracterizează proprietățile optice ale unui material este dependența permitivității electrice de lungimea undei (frecvența). Pentru determinarea proprietăților optice ale unui material, este, de asemenea, necesar să cunoaștem caracterul tranzițiilor electronice și structura benzilor de energie. Această informație poate fi obținută prin metode nedistructive de spectroscopie optică, prin studiul stărilor excitonice și a tranzițiilor electronice în adâncimea benzii de absorbție și prin studierea anizotropiei proprietăților optice ale materialelor. Studiul stărilor excitonice permite determinarea parametrilor fundamentali ai materialului, ceea ce, la rândul său, ajută la înțelegerea particularităților propagării luminii în materialul studiat, ceea ce este crucial în dezvoltarea dispozitivelor optoelectronice. În interacțiunea excitonului cu lumină, se formează o nouă particulă, polaritonul excitonic sau exciton-polariton. Conceptul de polaritoni excitonice a fost propus pentru prima dată în lucrările lui S.I. Pekar [1-2], completat de J. Hopfield [3] și a primit confirmare experimentală în lucrările acestuia în cadrul dezvoltării unui model pentru descrierea propagării în cristal a două sau mai multe unde luminoase polarizate. În ciuda dezvoltării nanotehnologiilor și, implicit, a impactului efectelor cuantice de dimensiune asupra proprietăților fizice sau, într-un caz particular, optice, studiul fenomenelor de propagare și interacțiune a luminii cu materialele (chiar și în cazul obiectelor nanoscopice sau straturilor cu grosime comparabilă cu dimensiunile excitonului) rămâne în continuare relevant. În special, în monografiile [4-8], s-a efectuat o analiză teoretică detaliată a interacțiunii exciton-foton, care duce la apariția efectelor de dispersie spațială și, în special, a unui fenomen precum birifringența. Studiarea naturii și legilor acestor fenomene este deosebit de importantă pentru cristalele care prezintă proprietăți birifringente și giraționale. Printre aceste materiale se pot include cristalele $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ de tip defect-calcoperit, cum ar fi $ZnIn_2Se_4$, $ZnAl_2Se_4$, $HgGa_2S_4$, cristalele cu simetrie tetragonală $TlGaSe_2$ ($A^{III}B^{III}C^{VI}_2$), cristalele cubice cu simetrie monoclinică $HgIn_2S_4$, precum și cristalele cu simetrie hexagonală $ZnIn_2S_4$ și $HgGaInS_4$.

Proprietățile neliniare optice, electro-optice, acustice și în special cele birifringente permit utilizarea cristalelor menționate anterior ca bază pentru diverse dispozitive și echipamente optoelectronice [9-19]. Studiul proprietăților optice și optoelectronice ale acestor materiale duce la dezvoltarea modulatorilor parametrici, electro-optici și acusto-optici, filtrelor optice, dispozitivelor care funcționează pe unde acustice de suprafață, multiplicatoarelor de frecvență și altor dispozitive

utilizate în liniile optice de transmisie a datelor [19-26]. Cu toate acestea, în ciuda cercetărilor active asupra acestor materiale, rămân unele probleme nerezolvate și rezultate experimentale contradictorii, în special în ceea ce privește definirea contradictorie a parametrilor stărilor exciton-polariton [15, 27, 28], structura benzilor de energie (determinarea decalajelor dintre benzi) [28-30], funcțiile optice [30] într-un interval larg de lungimi de undă, birifringența și anizotropia proprietăților optice [19, 26]. De exemplu, pentru fabricarea filtrelor optice, pozițiile punctelor izotrope într-un material specific sunt foarte importante, deoarece acestea determină lungimea de undă la care filtrul va funcționa.

Scopul acestei lucrări constă într-o investigație comprehensivă și complexă a stărilor excitonice și a parametrilor acestora, a anizotropiei proprietăților optice în domeniul marginii de absorbție proprie și a fenomenului de birifringență. De asemenea, vor fi determinați parametrii zonelor de energie și a stărilor excitonice în cristalele investigate $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ și $HgGaInS_4$.

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

1. Investigarea caracteristicilor excitonice în spectrele de absorbție, reflexie, luminescență, reflexie și transmisie modulate în funcție de lungimea de undă în cristalele $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ și $HgGaInS_4$ măsurate într-un interval de temperaturi (10-300 K) la diferite polarizări ale luminii.
2. Determinarea parametrilor principali ai excitonilor în monocristalele $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ și $HgGaInS_4$ prin ajustarea conturilor calculate teoretic ale spectrelor polarizate de reflexie cu cele experimentale, utilizând relațiile de dispersie.
3. Studiul birifringenței și anizotropiei proprietăților optice, determinarea dependențelor indicilor de refracție de la polarizări față de axe optice și cristalografice, precum și identificarea lungimilor de undă izotrope (λ_0) în cristalele $ZnAl_2Se_4$, $ZnIn_2S_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ și $HgGaInS_4$.
4. Analiza caracteristicilor observate în spectrele polarizate de reflexie și în cele modulate în funcție de lungimea de undă în zona absorbției proprii ($E > E_g$) și interpretarea tranzițiilor electronice identificate pe baza calculelor teoretice ale structurii de bandă a acestor cristale. Calculul funcțiilor optice (n , k , ε_1 , ε_2) într-un interval larg de energii (1 - 6 eV) prin intermediul analizei Kramers-Kronig.

Ca obiect de studiu au fost selectate monocristalele $ZnAl_2Se_4$, $TlGaSe_2$, $HgIn_2S_4$ cu suprafețe plane și monocristalele stratificate $ZnIn_2S_4$, $HgGaInS_4$, crescute din fază gazoasă și prin tehnica tragerii din topitură.

Noutatea științifică a rezultatelor

Au fost identificate stările fundamentale ($n = 1$) și stările excitate a excitonilor ($n = 2$) a trei serii de excitoni în cristalele ZnAl_2Se_4 și TlGaSe_2 . Analiza spectrelor optice a permis determinarea parametrilor excitonilor și a zonelor de energie în centrul zonei Brillouin. De asemenea, au fost determinate energiile de legare ale excitonilor, desplicarea zonelor de valență cauzată de câmpul cristalin și interacțiunea spin-orbită, masele efective ale electronilor și ale golurilor, permittivitățile dielectrice de fond. Pentru prima dată, au fost identificate anizotropiile maselor de translație ale excitonilor și ale tranzițiilor interzona în domeniul absorbției proprii.

În cristalele ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , TlGaSe_2 și HgIn_2S_4 , care au diferite structuri cristaline, s-a efectuat o cercetare exhaustivă a fenomenului de birifringență. Cu o mare precizie, au fost determinate lungimile de undă ale punctelor izotrope și s-a demonstrat posibilitatea creării filtrelor optice cu lățime de bandă îngustă.

Au fost determinate funcțiile optice pentru cristalele ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , TlGaSe_2 și HgIn_2S_4 în intervalul de energii 1 - 6 eV prin calculul din spectrele de reflexie măsurate experimental utilizând relațiile Kramers-Kronig, iar tranzițiile optice identificate au fost interpretate în contextul structurii teoretic calculate a benzilor de energie.

Teze înaintate spre susținere

1. În cristalele ZnAl_2Se_4 se observă trei serii de excitoni A, B și C, având energii ale continuumului de 3,6823 eV; 3,7379 eV și 4,0629 eV, și energii de legare de aproximativ 100 meV, 80 meV și 90 meV, respectiv. Masele efective sunt de $0,6m_0$; $0,55m_0$ și $0,55m_0$, iar masele de translație sunt de $3,2 m_0$; $2,5m_0$ și $2,5m_0$ pentru cele trei serii de excitoni, în ordine. Masa efectivă a electronilor în punctul Γ este de $0,8m_0$. Masele efective ale golurilor $m_{V_1}^*$, $m_{V_2}^*$ și $m_{V_3}^*$ în zonele de valență V_1 , V_2 și V_3 sunt de $2,4m_0$, $1,7m_0$ și $1,7m_0$, respectiv.
2. În compusul ZnIn_2S_4 se observă o intersecție a dependenței spectrale a indicelui de refracție n pentru două polarizații la o energie E_0 de aproximativ 2,8 eV. Zona de valență este divizată în 4 subzoni cu separații de energie V_1-V_2 și V_3-V_4 de 78 meV fiecare, iar separația energetică între subzonele de valență V_2 și V_3 este de 185 meV.
3. În cristalele de HgIn_2S_4 , lățimea benzii interzise este formată din tranziții indirecte de la punctul L la punctul Γ și este de 1,66 eV (la 300 K) și 1,78 eV (la 10 K). Coeficientul de deplasare temperatură a marginii de absorbție este de $4,3 \times 10^{-3}$ eV/K. Intervalul energetic direct în punctul Γ este de 1,821 eV. Zonele de valență superioare în punctul Γ sunt separate cu o energie de 28 meV. În spectrele de reflexie în domeniul energiei de la 1 la 6 eV se observă caracteristici a1 - a7, care sunt atribuite corespunzător tranzițiilor electronice în structura teoretic calculată a benzilor de energie.

4. În cristalele de TlGaSe_2 , se observă linii de excitoni cu simetria B_{2u} permise în polarizarea E_{11a} și excitoni cu simetria B_{3u} permise în polarizarea E_{11b} . Pentru excitonii de simetrie B_{2u} de tip A, cu o constantă dielectrică de fond $\epsilon_b = 6,2$ și o energie de legare $R = 28$ meV, masa efectivă a excitonului este $\mu^* = 0,082m_0$, în timp ce masa de translație M este mai mică de unitate și aproximativ egală cu $0,5m_0$. Masele efective calculate pentru electroni și găuri sunt $m_{c1}^* = 0,1m_0$ și $m_{v1}^* = 0,4m_0$. Pentru excitonii de simetrie B_{3u} de tip B, cu $\epsilon_b = 6,8$ și $R = 24$ meV, masa efectivă a excitonului este $\mu^* = 0,08m_0$. Masa efectivă a găurii este $m_{v1}^* = 0,4m_0$, iar masa efectivă a electronilor este $m_{c1}^* = 0,1m_0$. Pentru excitonii de simetrie C, cu $\epsilon_b = 6,4$ și $R = 28$ meV, masa efectivă a excitonului este $\mu^* = 0,08m_0$. Masa efectivă a găurii este $m_{v1}^* = 0,4m_0$, iar masa efectivă a electronilor este $m_{c1}^* = 0,1m_0$.
5. Fenomenul de dublă refracție în cristalele ZnAl_2Se_4 duce la existența punctelor izotrope cu următoarele lungimi izotrope de undă: λ_0 (500 nm), λ_{01} (476 nm), λ_{02} (417 nm) și λ_{03} (380 nm). Prezența acestor puncte izotrope permite realizarea filtrelor cu lățime de bandă îngustă pe baza acestor cristale birefringente. Benzile înguste care apar în spectrele de reflexie ale cristalelor între polarizatoarele paralele și cele încrucișate, la lungimile de undă izotrope, au o jumătate de lățime de aproximativ 7 - 15 Å.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

Importanța rezultatelor obținute atât din perspectiva teoretică, cât și din cea practică constă în obținerea de informații noi despre proprietățile cristalelor semiconductoare anizotrope, care sunt promițătoare pentru dezvoltarea dispozitivelor optoelectronice al căror principiu de funcționare se bazează pe efectele de polarizare. Un alt rezultat semnificativ constă în obținerea parametrilor excitonilor, electronilor și golurilor, precum și a structurii benzilor de energie ale cristalelor, ceea ce poate fi utilizat în dezvoltarea dispozitivelor optice și optoelectronice.

Cristalele birifringente ZnAl_2Se_4 , plasate între polarizoare cu orientare mutual perpendiculară, reprezintă filtre optice cu parametri reglabili în domeniile spectrale vizibil și ultraviolet apropiat. S-a demonstrat că pe baza acestor cristale pot fi create filtre cu lățime de bandă îngustă. Astfel de dispozitive pot fi utilizate ca elemente separate ale modurilor pentru sistemele de comunicații cu fibre optice, în special pentru manipularea impulsurilor optice în fibră, care lucrează în spectrul vizibil. O altă aplicație ar putea fi utilizarea acestui dispozitiv ca filtru cu lățime de bandă foarte mică în excitarea dispersiei combinate a luminii.

Aprobarea rezultatelor

- **ICNBME 2019** 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering Chisinau, Moldova, September 18-21, 2019
- **ICTEI 2018** The 6-th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" Chisinau, Moldova, September 11-14, 2018.

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

Principalele rezultate ale tezei de doctorat au fost publicate în 15 lucrări științifice: 7 articole în reviste internaționale recenzate cu factor de impact, un articol într-o revistă științifică națională și 7 rezumate ale prezentărilor la conferințe internaționale.

Structura și volumul lucrării

Teza de doctorat este redactată în limba rusă și este structurată într-un introducere, patru capitole, concluzii generale și o listă de literatură citată. Lucrarea conține 160 de pagini, inclusiv 89 de figuri, 11 tabele, 74 de formule și 156 de referințe la publicații citate, dintre care 15 se referă la rezultatele acestei teze.

Cuvinte cheie: spectroscopie optică, exciton, polariton, structura benzilor de energie, birefringenta dublă, dispersia spațială, spectre de reflexie modulate în funcție de lungimea de undă, parametrii stărilor excitonice, constanta Rydberg a excitonului, indicele de refracție, punct izotrop, coeficientul de absorbție, partea reală și imaginară a permittivității electrice, masa efectivă a electronilor și golurilor, masa redusă a excitonului.

CONȚINUTUL TEZEI

În **introducere** se argumentează relevanța temei tezei de doctorat, se formulează scopul și obiectivele lucrării, se evidențiază noutatea științifică, semnificația practică și tezele înaintate spre susținere.

În **primul capitol** se analizează datele bibliografice privind cristalele investigate ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , TlGaSe_2 , HgIn_2S_4 și HgGaInS_4 . În special, se colectează și se analizează informații despre structura cristalină, metodele experimentale pentru studierea birifringenței și proprietăților optice, spectrele excitonice în lumină polarizată și nepolarizată la temperaturi scăzute, și tranzițiile electronice în adâncimea benzii de absorbție, precum și despre calculul teoretic al structurii benzilor de energie.

În **al doilea capitol** sunt descrise instalațiile experimentale utilizate pentru măsurarea spectrelor de reflexie, transmitere, fotoluminescență, reflexie și transmitere modulate în funcție de lungimea de undă și dispersia combinată a luminii. De asemenea, sunt prezentate detalii despre calculul spectrelor excitonice de reflexie obținute experimental folosind relațiile de dispersie și determinarea spectrelor constantelor optice prin analiza lui Kramers-Kronig.

În **al treilea capitol** sunt investigate spectrele de absorbție, reflexie și reflexie modulate în funcție de lungimea de undă în cristalele ZnAl_2Se_4 . În spectrele de absorbție ale cristalelor ZnAl_2Se_4 în zona de margine la temperatura de 300 K, în lumină nepolarizată, se observă o schimbare a coeficientului de absorbție de la 10^2 la 10^4 cm^{-1} (figura 1).

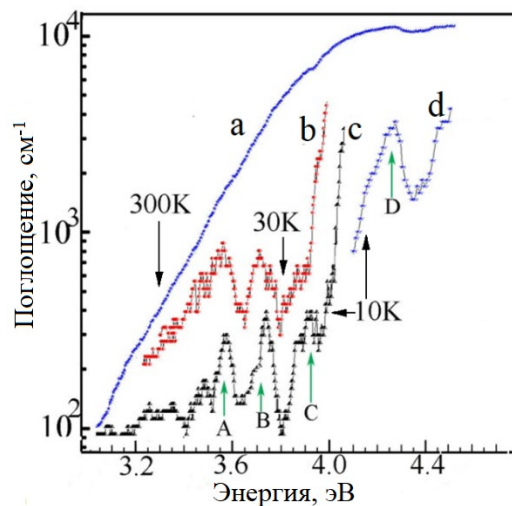


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale cristalelor ZnAl_2Se_4 la temperaturile de 300 K, 30 K și 10 K în lumină nepolarizată [28, 29].

La o scădere a temperaturii la 30 K, în spectrele de absorbție se observă maximele A și B. La temperatura de 10 K, în afară de maximele A (3,581 eV) și B (3,658 eV), se evidențiază și vârfurile C și D la energiile de 3,971 eV și 4,253 eV, respectiv (figura 1). Maximele A, B și C la temperaturile de 30 K și 10 K au o natură excitonică.

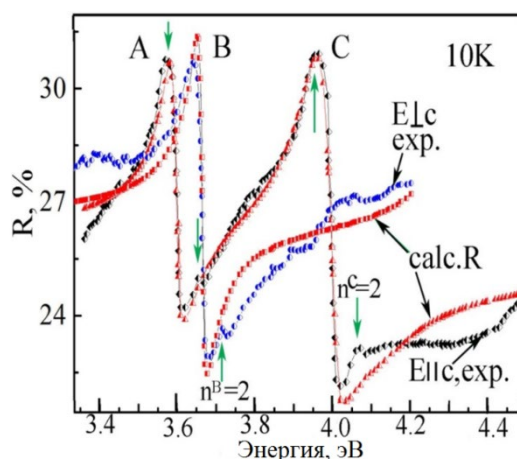


Fig. 2. Spectrele de reflexie ale cristalelor $ZnAl_2Se_4$ în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ măsurate (exp.) la temperatura de 10 K și contururile spectrelor de reflexie calculate folosind relațiile de dispersie (calc.) [28, 29].

Pentru a clarifica natura maximelor de absorbție identificate (A, B și C), au fost măsurate spectrele de reflexie ale acestor cristale, așa cum este ilustrat în figura 2. În spectrele de reflexie ale cristalelor $ZnAl_2Se_4$ la temperatura de 10 K în polarizarea $E_{||c}$, se observă maximele A și C. În aceeași polarizare, se evidențiază și caracteristici slabe la energiile de 3,656 eV și 4,039 eV, pe care le atribuim stărilor excitonice de $n = 2$ ale seriei A. În polarizarea $E_{\perp c}$, există un maxim intens de reflexie la energia de 3,658 eV și un vârf slab la energia de 3,712 eV, care corespund stărilor excitonice $n = 1$ și $n = 2$ ale seriei B.

Contururile stărilor fundamentale ale spectrelor de reflexie măsurate ale excitonilor A, B și C (figura 2, exp.) au fost calculate pe baza relațiilor de dispersie (figura 2, calc.). Calculul contururilor spectrelor de reflexie ale excitonilor a fost efectuat în cadrul unei teorii care ia în considerare dispersia spațială (DS), luând în considerare existența unei "zone moarte" (ZM) Thomas-Hopfield la granița cristalului, în care se aplică condiții de frontieră suplimentare Pekar. Metoda de calcul a contururilor excitonice ale spectrelor de reflexie este detaliat descrisă în lucrările [30, 31].

Conform Figurii 2, s-a demonstrat concordanța între contururile calculate și cele măsurate ale spectrelor de reflexie. Din aceste calculi, s-a obținut valoarea masei de translație M pentru cele trei serii de excitoni, așa cum este prezentat în tabelul 1. Parametrii excitonilor, cum ar fi constanta dielectrică de fond ϵ_b , energia excitonului ω_0 , dispersia longitudinală-transversală ω_{LT} , factorul de amortizare g și masa de translație M pentru cele trei serii de excitoni A, B și C, sunt de asemenea prezenți în tabelul 1. Constanta Rydberg R a fost estimată din poziția stărilor fundamentale și a stărilor excitate ale celor trei serii enumerate mai sus (vezi tabelul 1).

Tabelul 1. Parametrii excitonilor în cristalul ZnAl₂Se₄ [28, 29].

		A (eV), Ellc	B (eV), E _⊥ c	C (eV), Ellc	Δ _{cf} (meV)	Δ _{so} (meV)
Stări excitonice	n = 1	3,581	3,658	3,971	93	344
	n = 2	3,656	3,712	4,039		
	ω _{LT}	0,006	0,005	0,007		
R		0,101	0,079	0,091		
E _g (n = ∞)		3,682	3,737	4,062	136	329
ε _b		6,3	9,9	6,6		
μ [*] , m ₀		0,6	0,55	0,55		
M, m ₀		3,2	2,5	2,5		
m _c [*] , m ₀		0,8	0,8	0,8		
m _{v1} [*] , m ₀		2,4				
m _{v2} [*] , m ₀			1,7			
m _{v3} [*] , m ₀				1,7		

În cristalele ZnAl₂Se₄, conform calculilor teoretici privind structura benzilor [32, 33], minimul între benzi se formează prin tranziții electronice directe în centrul zonei Brillouin. Astfel, maximele identificate A și C sunt cauzate de excitoni cu simetria Γ₄, care sunt permise în polarizarea Ellc și se formează între zona V₁ cu simetria Γ₇ și zona de conducție C₁ cu simetria Γ₆. Maximul denumit B apare în polarizarea E_⊥c și este cauzat de un exciton cu simetria Γ₅, care se formează între zona V₂ cu simetria Γ₆ și zona de conducție C₁ cu simetria Γ₆ [28, 29].

Pe baza datelor obținute și având în vedere că $M = m_v^* + m_c^*$ și $1/\mu = 1/m_v^* + 1/m_c^*$, unde m_c^* , m_{v1-3}^* reprezintă masele efective ale zonei de conducție și ale celor trei zone de valență menționate anterior Γ₇(V₁), Γ₆(V₂), Γ₇(V₃), au fost determinate masele efective ale purtătorilor de sarcină din zona de conducție și cele ale celor trei zone de valență. Rezultatele acestor calcule sunt prezentate în tabelul 1.

Parametrii excitonilor din seria Γ₅ prezintă diferențe minore față de parametrii excitonilor din seria Γ₄. Cu o masă de translație $M = 2,5m_0$, energia de legare a excitonului B R = 79,6 meV și o masă efectivă redusă $\mu^* = 0,55m_0$, masa efectivă a electronilor este de $0,8m_0$, în timp ce masa efectivă a golurilor m_{v2}^* este de $2,4m_0$. Pentru seria de excitoni C, masa efectivă redusă este $\mu^* = 0,55m_0$, masa de translație $M = 2,5m_0$, iar masa efectivă a golurilor m_{v3}^* este de $1,7m_0$. În tabelul 1 sunt prezentate valorile Δ_{cf} și Δ_{so} calculate din pozițiile energetice ale liniilor stărilor fundamentale (n = 1) ale excitonilor A, B și C, precum și valorile pragurilor pentru energiile benzilor interzise (E_g (n=∞)) [28, 29].

În spectrele de reflexie ale cristalelor ZnAl₂Se₄ în domeniul lor propriu, sunt identificate 3 grupuri de maxime. Grupul cu cea mai mare lungime de undă este format din tranziții excitonice (A, B și C), așa cum este prezentat în figura 3. La temperatura camerei, stările excitonice nu sunt vizibile, dar au loc tranziții electronice din zonele V₁, V₂ și V₃ în zona C₁. Acestea se manifestă sub

forma unor maxime late în domeniul de energie $E < 4$ eV (figura 3). A doua grupă de maxime se află în intervalul de energii 4,0 - 6,5 eV. Acestea sunt denumite $A_1 - A_7$ ($E_{\perp c}$) și $B_1 - B_7$ ($E_{\parallel c}$) în funcție de polarizarea la care s-au efectuat măsurările.

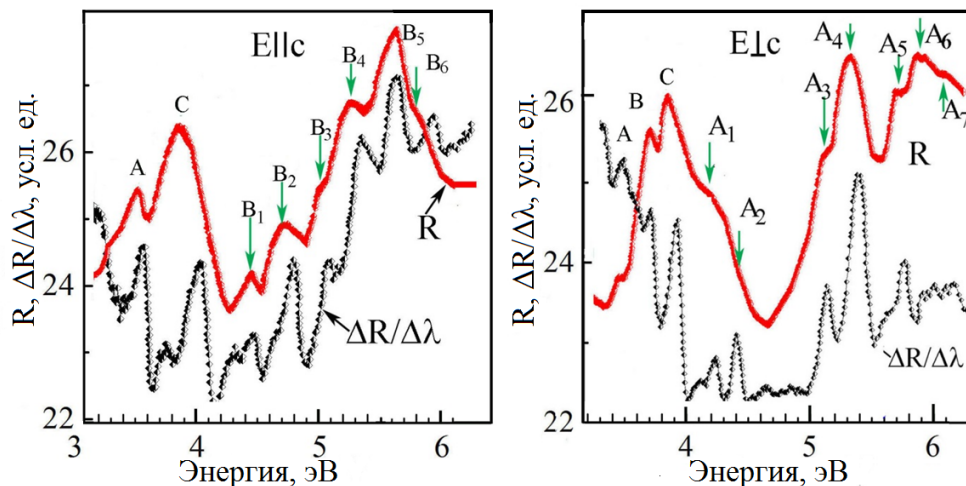


Fig. 3. Spectrele de reflexie (R) și reflexie modulată după lungimea de undă ($\Delta R/\Delta\lambda$) ale cristalelor $ZnAl_2Se_4$ în polarizările $E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$, măsurate la temperatura camerei [28].

Pozițiile maxime observate $A_1 - A_7$ ($E_{\perp c}$) și $B_1 - B_7$ ($E_{\parallel c}$) în spectrele de reflexie și reflexie modulată în funcție de lungimea de undă sunt prezentate în tabelul 2. Aceste maxime sunt legate de tranzițiile electronice care au loc în alte puncte critice ale zonei Brillouin.

Tabelul 2. Tranzițiile directe identificate în spectrele de reflexie (R) și reflexie modulată în funcție de lungimea de undă ($\Delta R/\Delta\lambda$) în cristalele $ZnAl_2Se_4$ în intervalul de energii 3 - 6 eV [28].

Indice	Polarizare $E_{\parallel c}$ 300 K		Polarizare $E_{\perp c}$ 300K			Tranziții
	R, eV	$\Delta R/\Delta\lambda$ eV	Indece	R, eV	$\Delta R/\Delta\lambda$ eV	
			A_1	4,295	4,339	$N(V_1) \rightarrow N(C_1)$
			A_2		4,402	$N(V_2) \rightarrow N(C_1)$
B_1	4,435	4,465				$N(V_2) \rightarrow N(C_1)$
B_2	4,714	4,740				$I(V_1) \rightarrow I(C_1)$
B_3	4,983	4,982				$I(V_2) \rightarrow I(C_1)$
			A_3	5,128	5,230	$I(V_3) \rightarrow I(C_1)$
B_4	5,246	5,283	A_4	5,322	5,382	$N(V_1, V_2, V_3) \rightarrow N(C_2)$
			A_5	5,726	5,835	
B_5	5,634	5,660	A_6	5,913	5,929	$I(V_1, V_2, V_3) \rightarrow I(C_2)$
B_6	5,803	5,905	A_7	6,116		

Calculul teoretic al structurii benzilor pentru cristalele $ZnGa_2S_4$, $ZnGa_2Se_4$ a fost efectuat în punctele critice ale zonei Brillouin, cum ar fi Γ , T, H, C, N, P și I [32]. Pentru a interpreta spectrele de reflexie discutate pe baza structurii benzilor obținute prin calcule teoretice, în lucrarea [32] s-a efectuat o extindere a fragmentului diagramei de bandă în zona minimului între benzi (figura 4), păstrând scala pentru toate punctele critice ale zonei Brillouin.

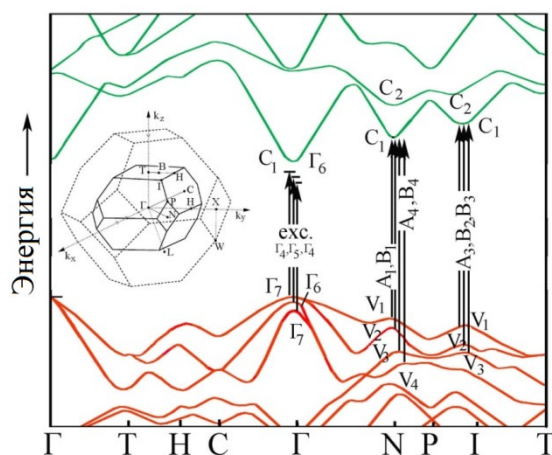


Fig. 4. Fragmentul structurii benzilor pentru cristalele $ZnAl_2Se_4$ în zona minimului între benzi, cu zona Brillouin însetată [32].

Structura benzilor de energie în cristalele analizate prezintă maxime în zonele valenței la punctele critice ale zonei Brillouin, cum ar fi Γ , N, I și T, conform Figurii 4. În aceleași puncte critice ale zonei Brillouin se găsesc și minimele benzilor de conducție Având în vedere că în spectrele de reflexie se observă doar tranziții directe permise, maximele din spectrele de reflexie sunt identificate ca fiind tranziții directe în acele puncte ale zonei Brillouin în care se găsesc maximele benzii de valență și minimele benzii de conducție la aceleași valori ale vectorului de undă. Cum s-a menționat mai sus, intervalele de energie minime sunt cauzate de stările excitonice A, B și C, localizate în centrul zonei Brillouin. Conform calculelor teoretice [32], pe măsură ce energia crește, se observă următorul interval energetic la punctul N. Prin urmare, maximele A_1 și B_1 sunt cel mai probabil cauzate de tranziții între zonele V_1 , V_2 și zona de conducție C_1 . Conform calculelor teoretice, intervalele de energie V_1 , $V_2 - C_1$ în vecinătatea punctului I sunt mai mari decât intervalele de energie din punctul N (V_1 , $V_2 - C_1$) și mai mici decât intervalele de energie din alte puncte ale zonei Brillouin. Prin urmare, maximele B_2 , A_3 și B_3 sunt probabil cauzate de tranziții electronice la punctul I (figura 4) din zonele V_1 , V_2 în zona de conducție C_1 . Tranzițiile electronice A_4 , B_4 , observate într-un domeniu de energie mai mare, sunt presupuse a avea loc la punctul N din zonele V_3 , V_4 în zona de conducție C_1 . Tranzițiile electronice cele mai înalte, A_5 , B_6 , A_6 , A_7 , observate în domeniul de energie de 5,7 – 6,2 eV, au loc între cele trei zone superioare ale benzilor de valență și zona de conducție C_2 în punctul N din zona Brillouin. Interpretarea a caracteristicilor observate în spectrele de reflexie este prezentată în tabelul 2 și sub forma săgeților de tranziții din figura 4.

Calculând contururile spectrelor de reflexie pe baza relațiilor Kramers-Kronig, au fost determinate constantele optice (n , k , ϵ_1 , ϵ_2) în intervalul de energie 2 - 6 eV. În figura 5 A sunt prezentate dependențele spectrale ale indicilor de refracție în intervalul de energie 2 - 3,6 eV pentru polarizările $E \parallel c$ și $E \perp c$. Din datele obținute, se poate observa că spectrele indicilor de refracție

pentru diferite polarizări se intersectează la lungimile de undă λ_0 (500 nm), λ_{01} (476 nm), λ_{02} (417 nm) și λ_{03} (380 nm).

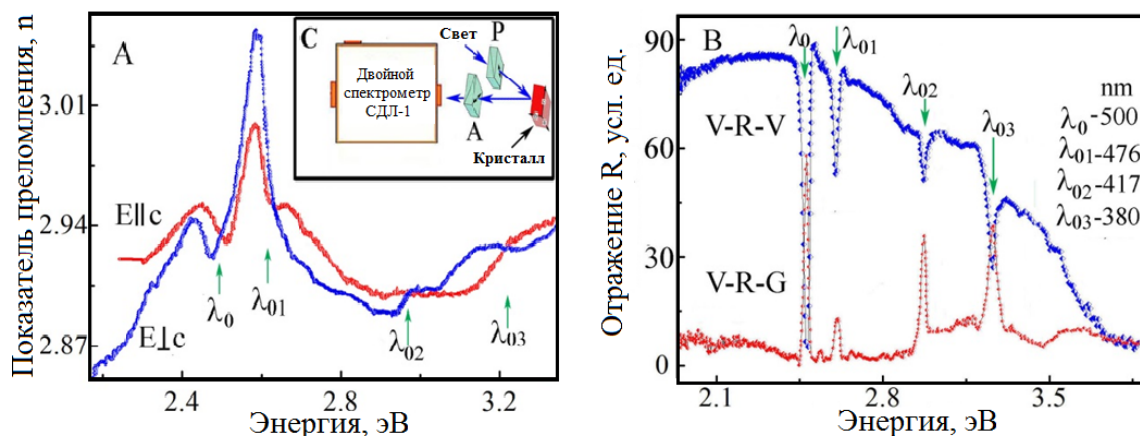


Fig. 5. A - Dependenta spectrală a indicelui de refracție pentru polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$, B - spectrele de reflexie ale cristalelor în polarizatori paraleli și încrucișați, și C - schema de măsurare [34, 35].

Când se măsoară spectrele de reflexie ale cristalelor plasate între două polarizoare paralele (geometria V-R-V în figura 5 B), se observă linii înguste cu o scădere abruptă a coeficientului de reflexie la energiile de 2,479 eV; 2,600 eV; 2,973 eV și 3,265 eV. Schema experimentului este prezentată în figura 5 C. La aceleași lungimi de undă (λ_0 , λ_{01} , λ_{02} și λ_{03}), în geometria V-R-G, se observă maxime înguste ale spectrelor de reflexie. Aceste lungimi de undă (λ_0 , λ_{01} , λ_{02} și λ_{03}) sunt lungimi de undă izotrope la care cristalul nu distinge polarizarea luminii. Spectre similare sunt observate și în cristalele birefringente de CdGa_2S_4 [36]. În alte materiale, lungimile de undă izotrope sunt găsite la mai multe lungimi de undă [47]. Benzile din spectrele de reflexie ale cristalelor în polarizoare paralele și încrucișate la lungimile de undă izotrope au o lățime de aproximativ 7 - 15 Å. Prezența lungimilor de undă izotrope în zona spectrală vizibilă, în special în zona de absorbție intrinsecă a cristalelor birefringente, permite crearea filtrelor cu lățime de bandă îngustă pentru dispozitivele nanoelectrice.

Prin studierea spectrelor de interferență ale cristalelor ZnIn_2S_4 cu diferite grosimi cuprinse între 7,5 și 900 de micrometri, au fost determinate dependențele spectrale ale indicelui de refracție pentru unde luminoase n^a ($E_{||a}$) și n^b ($E_{||b}$).

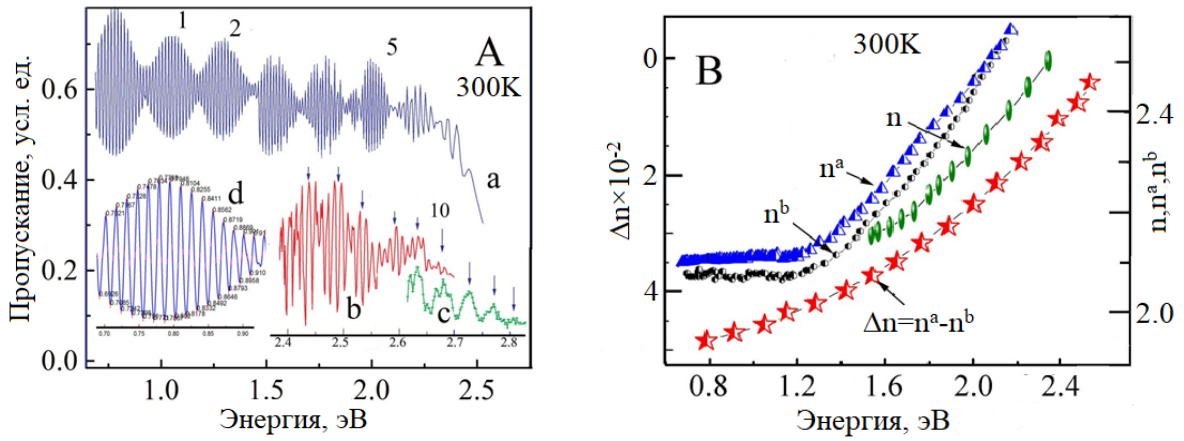


Fig. 6. A - Spectrele de transmisie T ale cristalele $ZnIn_2S_4$ cu grosimea de $47 \mu m$ (a, d), $27 \mu m$ (b) și $17 \mu m$ (c) la temperatura de $300 K$, precum și dependențele spectrale ale indicelui de refracție în polarizația E_{lla} (n^a), E_{llb} (n^b) și în lumină nepolarizată (n), și diferența indicilor de refracție $\Delta n = n^a - n^b$ la $300 K$ [38, 39].

Pe figura 6, A, sunt prezentate spectrele de transmisie ale cristalele cu grosimea de $47 \mu m$ (a) la temperatura de $300 K$, pe care se observă o structură fină de interferență Fabry-Perot, grupate în pachete mai mari de benzi (marcate cu 1, 2, 3, ...). Pe baza datelor obținute privind poziția energetică a maximelor (minimelor), a fost calculată dependența spectrală a indicelui de refracție folosind relația de interferență.

Pe figura 6, B, este prezentată dependența spectrală a indicelui de refracție n^a pentru polarizarea E_{lla} , n^b pentru polarizarea E_{llb} și n pentru lumină nepolarizată. Dependenta spectrală a diferenței indecelor de refracție $\Delta n = n^a - n^b$ a fost determinată din poziția maximelor (minimelor) pachetelor de spectre de interferență marcate cu 1, 2, etc. Pe cristalele măsurate la $300 K$, valorile lui n^a și n^b cresc odată cu creșterea energiei și devin aproape egale la energii de aproximativ $2,2 - 2,3 eV$. Acest lucru este confirmat și de valorile determinate ale diferenței indecelor de refracție $\Delta n = n^a - n^b$, a cărei valoare minimă este, de asemenea, în acest interval de energii.

Dependențele spectrale a indicelui de refracție în polarizare E_{lla} (n^a), E_{llb} (n^b), în lumină nepolarizată (n) și diferența indicelui de refracție Δn^* , $\Delta n = n^a - n^b$ pentru cristalele $ZnIn_2S_4$ la $10 K$ sunt prezentate în figura 7 A. În inserția B este prezentat un fragment al determinării poziției maximelor interferențiale. Dependența spectrală Δn^* este calculată din energiile benzilor interferențiale 1 - n (vezi figura 7, A) detectate în intervalul de la 2 la $2,6 eV$ pe cristale cu diferite grosimi (indicat cu stele pe figura 7 A).

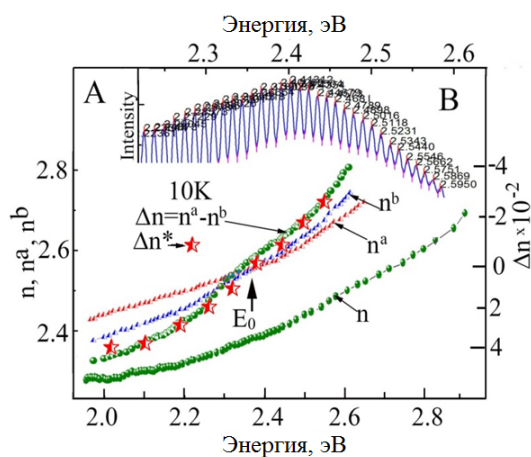


Fig. 7 A - Dependențele spectrale ale indicelui de refracție în polarizarea E_{11a} (n^a), E_{11b} (n^b) și în lumină nepolarizată (n), precum și diferența indicelui de refracție Δn^* , $\Delta n = n^a - n^b$ pentru cristalele ZnIn₂S₄ la 10 K (în insertia B este prezentat un fragment al determinării poziției maximelor interferențiale) [38, 39].

Valoarea Δn este definită ca diferența $n^a - n^b$. În domeniul de energii $E < 2,38$ eV la 10 K, valoarea $\Delta n = n^a - n^b$ este pozitivă, în timp ce în domeniul $E > 2,38$ eV, valoarea Δn devine negativă. Ordinea de schimbare a lui Δn , determinată din interferența Fabry-Perot pe plăcile plane paralele de ZnIn₂S₄ și interferența birefringente (vezi figura 7), corespunde aproape în întregime.

În domeniul valorilor mai înalte ale energiilor în spectrele de absorbție ale cristalelor ZnIn₂S₄ cu grosimi de 620 nm (d_1) și 540 nm (d_2), se observă benzile de absorbție a1 - a4, așa cum este prezentat în figura 8. Pe mostrele mai subțiri (210 nm, d_3), se pot observa caracteristici mai slabe ale benzilor de absorbție a5 - a7.

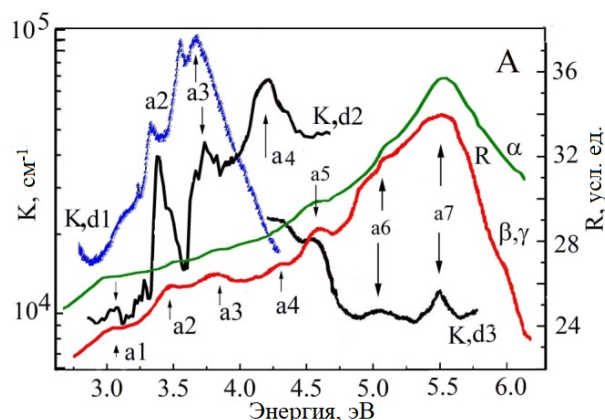


Fig. 8 Spectrele de absorbție ale nanocristalelor ZnIn₂S₄ cu grosimi de 620 nm (d_1), 540 nm (d_2) și 210 nm (d_3), precum și spectrele de reflexie R ale cristalelor groase (1,1 mm) la 300 K [38, 39].

Spectrele de reflexie în domeniul lor propriu (2 - 6 eV), măsurate de pe suprafețele cristalelor groase ($d \sim 1,1$ mm), conțin maxime de reflexie (a1 - a7) la energii care coincid cu energiile maxime ale spectrelor de absorbție, conform figurii 8. Maximele spectrelor de reflexie observate în domeniul de absorbție propriu sunt cauzate de tranziții electronice directe între zonele

de valență și zonele de conducție. Poziția energetică a caracteristicilor observate este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3. Energiile maximelor din spectre de absorbție și de reflexie și tranzițiile electronice responsabile pentru acestea [38, 39].

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

Calculurile privind structura de bandă a $ZnIn_2S_4$ au arătat că în aceste cristale extremitățile zonei de valență și ale zonei de conducție, care determină lățimea minimă a benzii interzise, se află în punctul Γ al zonei Brillouin (ZB) [111, 112, 119].

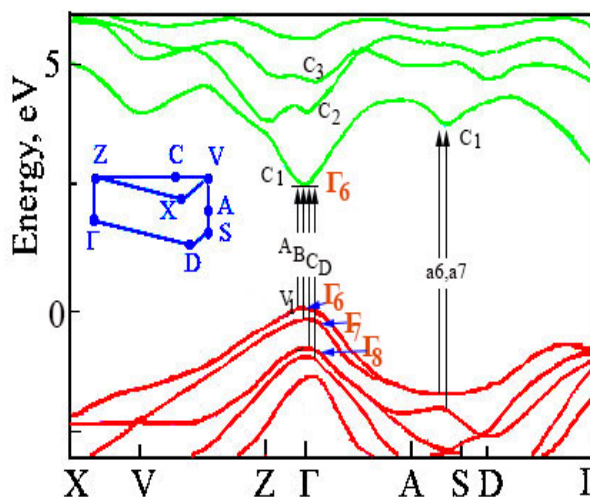


Fig. 9. Partea centrală a structurii benzilor energetice a cristalelor $ZnIn_2S_4$, conform rezultatelor lucrării [40].

Calculările teoretice ale benzilor de energie pentru aceste cristale au identificat prezența extremelor în zonele de valență și de conducție la aceleași valori ale vectorului de undă, în principal în centrul zonei Brillouin și în direcția punctelor A - S, conform figurii 9. Bazându-ne pe aceste date, maximele spectrelor de reflexie a2 și a3 sunt cauzate de tranzițiile electronice în centrul zonei Brillouin din zonele V_1, V_2, V_3 și V_4 în zona de conducție C_2 , conform tabelului 3. Maximele

spectrelor de reflexie a4, a5 și a6 sunt probabil legate de tranziții din zonele $V_1 - V_4$ în zonele C_3 și C_4 , conform tabelului 3.

Prin studiile efectuate asupra spectrelor de luminescență, transmitanță, reflexie și a spectrelor de transmitanță și reflexie modulate în funcție de lungimea de undă pentru cristalele tiospinel $HgIn_2S_4$ în intervalul de temperatură 300-10 K, s-a stabilit că lățimea benzii interzise este de 1,760 eV (la 300 K) și 1,746 eV (la 10 K) și este formată prin tranziții indirecte de la punctul L la punctul Γ . În figura 10 A se prezintă deplasarea spectrelor a marginii de absorbție cristalelor $HgIn_2S_4$ cu o grosime de 0,5 mm în intervalul de temperatură 300 - 10 K. După cum se poate observa din spectre, la temperatura camerei, marginea de absorbție începe la energii de 1,66 eV, iar la 10 K, la energii de 1,78 eV. Coeficientul de deplasare de temperatură a marginii de absorbție $\beta(\Delta E_g/\Delta T)$ are o valoare de $4,3 \times 10^{-3}$ eV/K.

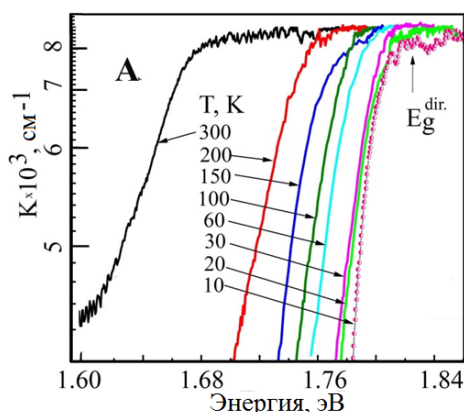


Fig. 10. Spectrele de absorbție ale cristalelor $HgIn_2S_4$ cu o grosime de 0,5 mm la diferite temperaturi [41].

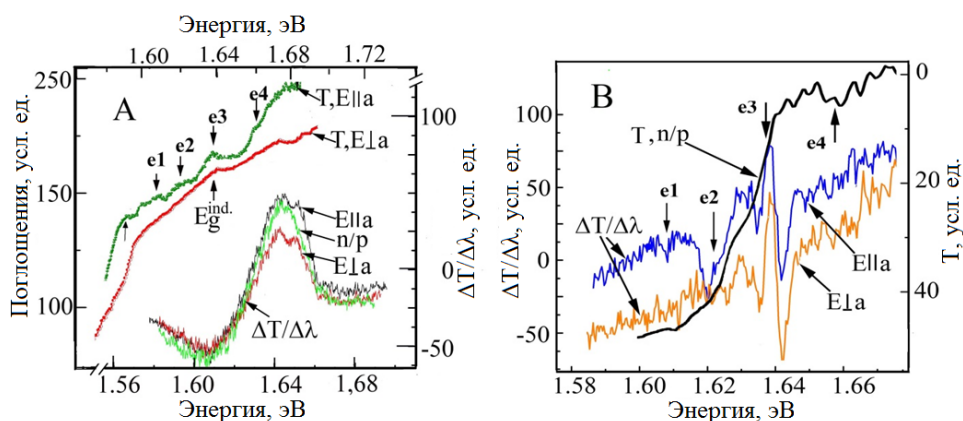


Fig. 11 A - Spectrele de absorbție și de transmitanță modulate în funcție de lungimea de undă ($\Delta T/\Delta\lambda$), B - Spectrele de transmitanță (T) și de transmitanță modulate în funcție de lungimea de undă ($\Delta T/\Delta\lambda$) ale cristalelor $HgIn_2S_4$ în polarizațiile E||a, E⊥a și în lumina nepolarizată la 300K [41].

Figura 11 A prezintă spectrele de transmisie și de transmisie modulată după lungimea de undă ($\Delta T/\Delta\lambda$) ale cristalelor $HgIn_2S_4$ cu o grosime de 2,5 mm în polarizațiile E||a, E⊥a la 300 K.

Absorbția intensivă la marginea benzii începe la energii cuprinse între 1,55 și 1,60 eV. Figura 11 B prezintă spectrele de transmisie (T) în lumină nepolarizată și de transmisie modulată după lungimea de undă ($\Delta T/\Delta\lambda$) în polarizațiile E||a, E⊥a. În spectrele de transmisie și de transmisie modulată se observă caracteristicile e1 - e4, care cel mai probabil sunt rezultatul absorbției și emisieii fononilor în tranzițiile interzonale indirecte.

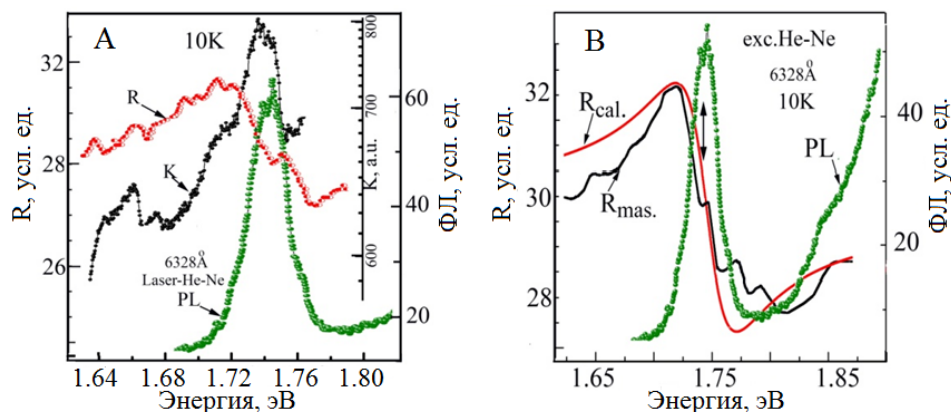


Fig. 12. Spectrele de reflexie R, de absorbție K și de luminescență PL la temperatura de 10 K [41].

În spectrele de reflexie din regiunea începutului absorbției fundamentale la 10 K, se observă un maxim slab la 1,72 eV (figura 12 A). Pe cristalele cu grosimi mici la 10 K, au fost măsurate și spectrele de absorbție în aceeași regiune de energie (curba K). Spectrele de absorbție au un maxim la energia de 1,740 eV, care coincide aproape cu maximumul din spectrele de reflexie. Se presupune că maximumul din spectrele de reflexie este determinat de tranzițiile excitonice directe în centrul zonei Brillouin în punctul Γ . Pe figura 12 B, sunt comparate spectrele de reflexie măsurate ($R_{mas.}$) cu cele calculate folosind un model cu un singur oscilator pentru spectrele de reflexie ale excitonilor ($R_{cal.}$). La calcul s-au obținut următoarele parametri: constanta dielectrică de fond $\epsilon_b = 11,5$; valoarea de rezonanță a tranziției excitonice $\omega_0 = 1,742$ eV, desplicarea longitudinal-transversală ω_{LT} este de 7 meV, iar factorul de atenuare $\gamma = 50$. Luând în considerare aceste date, se poate afirma că maximumul din spectrele de absorbție (1,740 eV) și cele de reflexie corespund energiei excitonului longitudinal-transversal. Pe aceeași figură, sunt prezentate spectrele de luminescență măsurate pe aceleași cristale la 10 K, cu un maxim la energia de 1,746 eV.

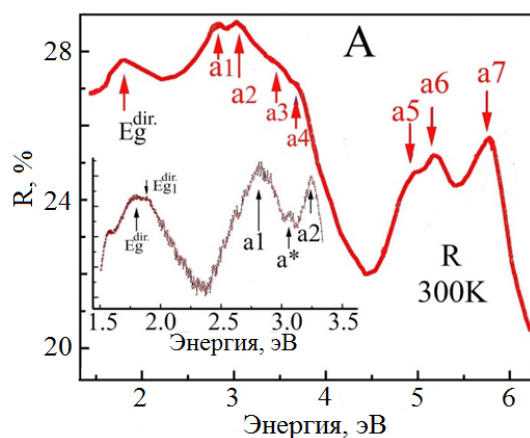


Fig. 13: Spectrele de reflexie R la temperatura de 300 K a cristalelor HgIn_2S_4 [41].

În intervalul de energie cuprins între 1,3 și 6,2 eV, s-au măsurat spectrele de reflexie pe cristalele HgIn_2S_4 cu suprafețe netede la 300 K (figura 13). În zona de energie $E > E_{g\text{ind}}$ în spectrele de reflexie se observă o serie de maxime, a1 - a7, precum și un maxim notat ca E_g^{dir} (1,821 eV) și E_{g1}^{dir} (1,849 eV). Cele mai lungi maxime E_g^{dir} și E_{g1}^{dir} sunt cauzate de tranziții electronice directe în minimul benzii de energie dintre zonele electronice în punctul Γ . Pe figura 13, în inserție, sunt prezentate detaliat spectrele de reflexie în intervalul de energie 1,5 - 3,5 eV, în care se disting în mod clar tranzițiile E_g^{dir} și E_{g1}^{dir} din minimul benzii de energie de la zonele valențe superioare V_1 și V_2 în zona Conducătoare C_1 . Intervalul energetic dintre E_g^{dir} și E_{g1}^{dir} este de 28 meV, iar această este probabil cauzată de despicierea a zonei de valență superioare în V_1 și V_2 datorită câmpului cristalin. Tranzițiile electronice detectate în spectrele optice sunt localizate în funcție de calculul teoretic al structurii benzilor de energie [41-43] (figura 14).

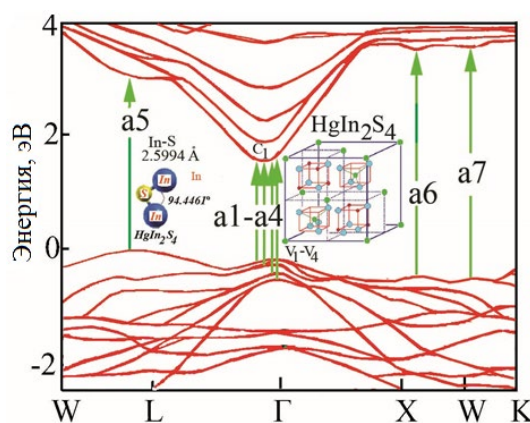


Fig. 14. Structura benzilor de energie și un fragment al structurii cristaline a spinelului HgIn_2S_4 [41-43].

În capitolul patru sunt investigați spectrele optice ale cristalelor TlGaSe_2 . În spectrele de transmisie modulate în funcție de lungimea de undă ($\Delta T/\Delta \lambda$) ale cristalelor TlGaSe_2 cu o grosime $d = 7 \mu\text{m}$, în polarizarea E_{IIa} la temperatura de 10 K, se observă maximele a1 - a4 (figura 15A, tabelul 4). În polarizarea E_{IIb} , se observă maximele b1 - b4, cu excepția lui b1, care sunt deplasate către

energii mai mari. În domeniul energetic înalt al spectrelor de transmitere, sunt detectate și liniile a5 și b5 (tabelul 5).

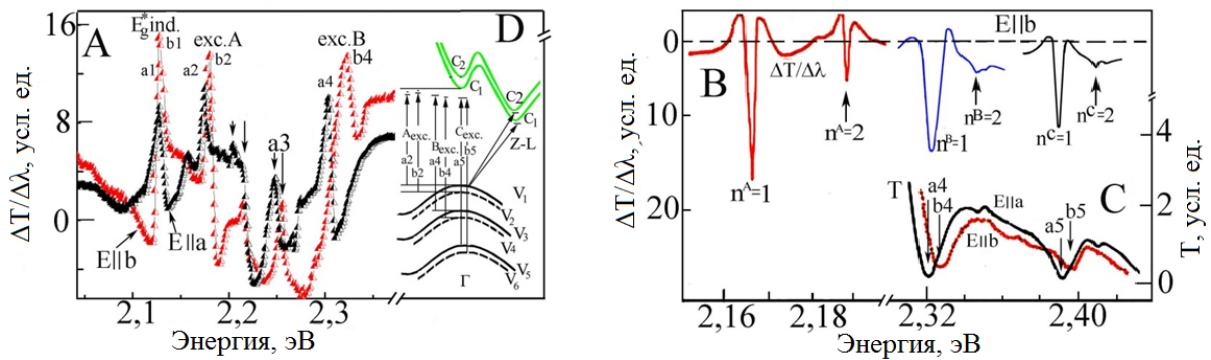


Fig. 15. Spectrele modulate după lungimea de undă ale transmisiei ($\Delta T/\Delta\lambda$) (A, B) și spectrele de transmisie (C) ale cristalelor TiGaSe_2 cu o grosime de $7 \mu\text{m}$, în polarizarea $E_{||a}$ și $E_{||b}$ la temperatura de 10 K (A), și un fragment al structurii de bandă în centrul zonei Brillouin [44-46].

Maximele detectate în spectrele $\Delta T/\Delta\lambda$ sunt de asemenea observate în spectrele de reflexie modulate $\Delta R/\Delta\lambda$, cu excepția maximelor a1 și b1. Deoarece liniile înguste de transmitere modulată a1 și b1 (2,1278 eV) nu sunt observate în spectrele modulate de reflexie, presupunem că acestea sunt cauzate de tranziții indirecte în zona excitonică din punctul Γ către al doilea minim al zonei de conducție C_2 , în vecinătatea punctelor Z - L. Anterior, la temperatura de 5 K, a fost detectat un maxim la energia de 2,128 eV, care a fost atribuit de către autorii lucrării [47] tranzițiilor excitonice directe.

Pe figura 15B sunt prezentate spectrele de transmisie λ -modulate ($\Delta T/\Delta\lambda$) într-o scală de energii extinsă în zona presupuselor serii de excitoni directe A, B și C. În domeniul cu lungimi de undă mai mari (A-Exciton), se poate observa clar starea $n = 1$ și starea $n = 2$. Pentru seria de excitoni A, energia de legare a excitonilor (R) este de 28 meV, iar lățimea benzii interzise este de 2,196 eV.

În spectrele de transmitere (T) ale cristalelor TiGaSe_2 în domeniul cu coeficienți mari de absorbție, măsurate pe cristale cu o grosime de $7 \mu\text{m}$, în polarizările $E_{||a}$ și $E_{||b}$, sunt observate minimele a4, b4 și a5, b5 (figura 15C).

Astfel, în cristalele TiGaSe_2 , în spectrele de transmisie modulate (absorbție), se observă tranziții indirecte E_{gx} , E_{gx}^* și tranzițiile a1, b1. Tranzițiile a1 și b1 sunt de asemenea considerate ca fiind indirecte, deoarece ele sunt detectate doar în spectrele de transmisie modulate și nu sunt evidente în spectrele de reflexie. În acest caz, benzile C_1 și C_2 în punctul Z - L sunt despicate cu 84 meV (figura 15D).

Tabelul 4: Energiile tranzițiilor în cristalele TlGaSe₂ identificate din spectrele de transmisie ($\Delta T/\Delta\lambda$) și de reflexie ($\Delta R/\Delta\lambda$) modulate după lungimea de undă la temperaturile de 10 și 30 K [44-46].

Ella				Ellb			
Indicativ		$\Delta T/\Delta\lambda$ eV, 10K	Tranziții între zone	Indicativ		$\Delta T/\Delta\lambda$ eV, 10K	Tranziții între zone
E_{gx}	Ind.	2,043	$\Gamma(V_1) \rightarrow Z-(C_1)$	E_{gx}^*	Ind.	2,046	$\Gamma(V_1) \rightarrow Z-(C_1)$
a1	Ind.	2,127	$\Gamma(V_1) \rightarrow Z-(C_2)$	b1	Ind.	2,127	$\Gamma(V_1) \rightarrow Z-(C_2)$
a2, exc. A	n=1 n=2	2,168	$\Gamma(V_1) \rightarrow \Gamma(C_1)$	b2, exc. A	n=1 n=2 R E_g	2,178 2,189 0,028 2,196	$\Gamma(V_2) \rightarrow \Gamma(C_1)$
a3, exc. D		2,216	$\Gamma(V_1) \rightarrow \Gamma(C_2)$	b3, exc. D		2,231	$\Gamma(V_2) \rightarrow \Gamma(C_2)$
a4, exc. B	n=1 n=2 R E_g	2,327 2,345 0,023 2,351	$\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_1)$	b4, exc. B	n=1	2,328	$\Gamma(V_4) \rightarrow \Gamma(C_1)$
a5, exc. C	n=1 n=2 R E_g	2,389 2,410 0,028 2,417	$\Gamma(V_5) \rightarrow \Gamma(C_1)$ sau $\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_2)$	b5, exc. C	n=1	2,395	$\Gamma(V_6) \rightarrow \Gamma(C_1)$ $\Gamma(V_4) \rightarrow \Gamma(C_2)$

Maximele de energie înaltă a2, b2 - a5, b5 sunt observate în spectrele de transmisie și de reflexie λ -modulate. Maximele a2, b2 sunt cauzate de tranziții excitonice directe din benzile de valență V_1, V_2 în banda de conducție C_1 (denumită convențional seria A-Excitonică). Maximele a3, b3 sunt cauzate de tranziții excitonice din benzile de valență V_1, V_2 în banda de conducție C_2 , deoarece despicierea acestor tranziții este de 15 meV. Despicierea tranzițiilor a2, b2 este de 12 meV. Diferența în valoarea despiciării a2 - b2 (12 meV) și a3 - b3 (15 meV) se datorează faptului că aceste tranziții au loc în zone excitonice cu energii de legare ușor diferite. Maximele de energie înaltă a4, b4 sunt cauzate de tranziții din benzile de valență V_3, V_4 în banda de conducție C_1 . Despicierea benzilor $V_3 - V_4$ este de 26 meV. În domeniul cu lungimi de undă scurte, maximele a5, b5 detectate ar putea fi cauzate de tranziții excitonice din benzile de valență V_5, V_6 în banda de conducție C_1 sau de tranziții din benzile V_3, V_4 în banda de conducție C_2 .

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Rezultatele obținute în teză permit formularea următoarelor concluzii generale cu privire la parametrii polaritonilor excitonici, structura benzilor de energie și tranzițiile electronice în diferitele puncte ale zonei Brillouin în cristalele ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 și TlGaSe_2 . În aceste cristale, s-a examinat, de asemenea, anizotropia proprietăților optice, birefringența și posibilitatea utilizării acestor materiale ca filtre optice:

- În cristalele ZnAl_2Se_4 au fost identificate pozițiile energetice ale stărilor de bază și stărilor excitonice ale celor trei serii (A), (B) și (C). Prin calculul conturului spectrelor de reflexie excitonice pe baza relațiilor de dispersie, au fost determinați parametrii excitonilor (factor de atenuare, masă de translatăre și desplicarea longitudinal-transversală a excitonilor). S-a constatat că excitonii A și C cu simetria Γ_4 sunt formați în apropierea intervalului de energie $V_1(\Gamma_7) - C_1(\Gamma_6)$ și $V_3(\Gamma_7) - C_1(\Gamma_6)$, respectiv, în timp ce excitonii B cu simetria Γ_5 sunt formați în apropierea benzii de energie $V_2(\Gamma_6) - C_1(\Gamma_6)$. Pe baza valorilor parametrilor excitonici obținuți, au fost estimate masele efective ale electronilor ($m_{C_1}^* = 0,8m_0$) și ale golurilor ($m_{V_1}^* = 2,4m_0$; $m_{V_2}^* = 1,7m_0$; $m_{V_3}^* = 1,7m_0$) care formează acești excitoni. De asemenea, au fost determinate dependențele spectrale ale indicelui de refracție pentru unde de lumină ordinare și extraordinare în domeniul de transparență. Au fost identificate lungimile de undă izotrope. În spectrele de reflexie ale cristalelor, atât în polarizarea paralelă, cât și în cea perpendiculară a polarizatorilor, se observă linii înguste (lățimea semilinieii $\sim 7 - 15 \text{ \AA}$) situate în puncte izotrope. O astfel de structură poate fi utilizată ca filtru cu bandă îngustă pentru lungimile de undă corespunzătoare. Tranzițiile electronice descoperite în adâncimea benzilor de absorbție au fost interpretate pe baza structurii de bandă teoretic calculate.
- În spectrele de reflexie și absorbție ale cristalelor ZnIn_2S_4 au fost identificate tranziții electronice între zone în centrul zonei Brillouin, iar desplicarea benzilor de valență V_1 , V_2 și V_3 , V_4 a fost determinată. Pe baza calculelor teoretice ale structurii benzilor, au fost identificate tranzițiile electronice în intervalul de energii cuprins între 2 și 6 eV. Prin studiul spectrelor de interferență, au fost calculate dependențele spectrale ale indicelui de refracție pentru unde luminoase în diferite polarizări, observându-se intersectarea lor la energia $E_0 \sim 2,8 \text{ eV}$.
- S-a constatat că lățimea benzii interzise a cristalelor HgIn_2S_4 este de 1,760 eV (300 K) și 1,746 eV (10 K) și este formată din tranziții indirecte de la punctul L la punctul Γ . Intervalul energetic direct E_g^{dir} în punctul Γ este de 1,821 eV, iar $E_{g_2}^{\text{dir}}$ este de 1,849 eV. Benzile de valență superioare în centrul zonei Brillouin sunt desplicate de câmpul cristalin cu 28 meV. Au fost identificate tranziții electronice directe a1 - a7 în intervalul de energii

de la 1 la 6 eV și s-a propus localizarea lor în structura de bandă teoretic calculată. Prin metoda Kramer-Kronig, au fost determinate funcțiile optice (n , k , ϵ_1 și ϵ_2) în întregul domeniu de energie măsurat.

- În cristalele TlGaSe₂ au fost identificate tranziții indirecte către benzile excitonice C₁ și C₂ cu emiterie de fononi, precum și stările de bază și stările excitate ale seriilor (A), (B) și (C) în polarizările E_{lla} și E_{llb}. Prin calculul conturului spectrelor de reflexie excitonice măsurate, au fost determinați parametrii de bază ai excitonilor și ai benzilor pentru seriile identificate - energiile de legare a excitonilor (R), masele efective (μ^*)ale electronilor (m_c^*) și ale golurilor (m_v^*) implicate în tranzițiile excitonice. De asemenea, au fost determinate dependențele spectrale ale indicelui de refracție (n) pentru stările de bază (A și B) ale excitonilor, atât în domeniul cu lungimi de undă lungi, cât și în cel cu lungimi de undă scurte.

Concluziile formulate sugerează că obiectivele și scopul disertației au fost atinse în întregime. Aspectul esențial al acestui lucru este legat de determinarea cu o precizie înaltă a parametrilor proprii ai excitonilor, polaritonilor și purtătorilor de sarcină în compușii semiconductori ZnAl₂Se₄, ZnIn₂S₄, HgIn₂S₄ și TlGaSe₂, identificarea tranzițiilor electronice și a structurii benzilor de energie ale acestor cristale și obținerea informații noi despre anizotropia proprietăților optice în diferite puncte de înaltă simetrie din zona Brillouin. În ceea ce privește aplicabilitatea, se fac următoarele recomandări:

- Valorile determinate ale stărilor de bază și a stărilor excitate, precum și masele efective ale electronilor și golurilor în cristalele ZnAl₂Se₄ și TlGaSe₂ sunt recomandate pentru utilizare în dezvoltarea dispozitivelor optice și optoelectronice.
- Valorile energiei tranzițiilor electronice în diverse puncte critice ale zonei Brillouin în cristalele ZnAl₂Se₄, ZnIn₂S₄, HgIn₂S₄ și TlGaSe₂, determinate din spectrele optice de reflexie polarizată, sunt utile pentru dezvoltatorii de dispozitive optice în domeniul ultraviolet și vizibil.
- Se propune utilizarea cristalelor de ZnAl₂Se₄ plasate între polarizatoare încrucișate ca filtre optice de trece bandă și stop bandă cu o semilățime de aproximativ 7 - 15 Å, care funcționează în patru puncte izotrope din spectrul vizibil și ultraviolet (380, 410, 476 și 500 nm).

BIBLIOGRAFIE

1. СУСЛИКОВ, Л. М., СЛИВКА, В. Ю., ЛИСИЦА, М. П. *Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах*; Киев: Интерпрес ЛТД, 1998., с. 296, Доступно: http://journal-spqeo.org.ua/users/books/Optic_filt.pdf.
2. ИСАЕВ, В. А., СЕРЕЖКИН, В. Н., АВАНЕСОВ, А. Г. О взаимосвязи оптических и кристаллических характеристик монокристаллов тройных и смешанных халькогенидов. In: *ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК НАУЧНЫХ ЦЕНТРОВ ЧЭС*. 2008, 2, с. 61-68, ISSN 1729-5459
3. GEORGOBIANI, A. N., RADAUTSAN, S. I., TIGINYANU, I. M. Wide-gap $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ semiconductors: optical and photoelectric properties, and potential applications, In: *Sov. Phys. Semicond.*, 1985, Vol. 19, Is. 2, p. 121–132, ISSN 0038-5700
4. RADAUTSAN, S. I., TIGINYANU, I. M. Defect engineering in $II-III_2-VI_4$ and related compounds, In: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, Vol 32, p. 5–9, ISSN 1347-4065, DOI: 10.7567/JJAPS.32S3.5
5. SAMANTA, L. K., GHOSH, D. K., GHOSH, P. S. Electronic and nonlinear-optical properties of some mixed thiogallates, selenogallates, and tellurogallates as candidates for laser device applications, In: *Phys. Rev. B*, 1989, Vol. 39, p. 10261–10265, ISSN 2469-9950(Print), ISSN 2469-9969, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.10261>
6. PARK, Tae-Young, LIM, Ji-Young, OH, Seok-Kyun, PARK, Kwang-Ho, SONG, Ho-Jun, KIM, Wha-Tek, CHOE, Sung-Hyu, KIM, Chang-Dae, YOON, Chang-Sun. Optical properties of $ZnAl_2Se_4$, $ZnAl_2Se_4:Co^{2+}$, and $ZnAl_2Se_4:Er^{3+}$ single crystals, In: *J. Appl. Phys.*, 1998, Vol. 84 , p 1567–1571, ISSN 0021-8979 (Print), ISSN 1089-7550 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.368224>.
7. YOU, S. H., HONG, K. J., JEONG, T. S., YOUN, C. J. Growth and electrical/optical properties of the photoconductive $ZnAl_2Se_4$ layers grown by hot wall epitaxy method, In: *J. Ceram. Process. Res.*, 2014, Vol. 15, Is. 1, p. 4–8, ISSN 1229-9162 (Print), ISSN 2672-152X (Online).
8. HONG, K. J., JEONG, T. S., YOUN, C. J., HONG, K. J., JEONG, T. S., YOUN, C. J. Optical properties of $ZnAl_2Se_4$, $ZnAl_2Se_4:Co^{2+}$, and $ZnAl_2Se_4:Er^{3+}$ single crystals, In: *J. Korean Phys. Soc.*, 2013, Vol. 62, Is. 4, p. 628–633, ISSN 0374-4884 (Print), ISSN 1976-8524 (Online), DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.62.628>
9. GRILLI, E. and GUZZI M. Recombination process of photoexcited carriers in $ZnIn_2S_4$ In: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1977, Vol. 40, p. 69-74, ISSN 1862-6300 (Print), ISSN 1862-6319 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210400109>.

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

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

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

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

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE LA TEMA TEZEI

1. Articole în reviste științifice

1.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS

1. STAMOV, I.G., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.**, SYRBU, N.N. Birefringence and optical properties of ZnIn_2S_4 layered crystals; In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 136 (2020), p. 109016(6) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.05.013> IF: 2.752
2. SYRBU, N.N., **TIRON A.** and ZALAMAI, V.V. Electronic and optical properties of HgIn_2S_4 thiospinels; In: *Materials Research Express*, 6(7) (2019), p. 076202 DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab17b0> IF: 1.449
3. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., RUSU, E.V., **TIRON, A.**, Bejan, N.P. Up-conversion luminescence in samarium doped ZnAl_2Se_4 single crystals; In: *Material Research Express* 5 (2018), p. 066205(5) DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacb68> IF: 1.068
4. SYRBU, N.N.; **TIRON, A.V.**; ZALAMAI, V.V.; BEJAN, N.P. Resonance Raman scattering in TlGaSe_2 crystals; In: *Advances in Condensed Matter Physics* 2017, Vol. 10, Article ID 5787821, 5 pages, <https://doi.org/10.1155/2017/5787821> IF: 1.044
5. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.**, TIGINYANU, I.M. The interference of birefractive waves in $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ crystal; In: *Physica B Condensed Matter*, 487 (2016) pp. 61–67. DOI: 10.1016/j.physb.2016.01.031 IF: 1.319.
6. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., BEJAN, N.P., **TIRON, A.V.** Excitonic spectra of TlGaSe_2 crystals; In: *Romanian Reports in Physics*, 67(2) (2015), pp. 494-499 IF: 2.147
7. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.V.**, TIGINYANU, I.M. Exciton spectra and energy band structure of ZnAl_2Se_4 crystals; In: *Optical Materials* 49 (2015) pp. 319-324 DOI: [10.1016/j.optmat.2015.09.035](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.09.035) IF: 2.687

1.2. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

- articole în reviste de tipul B+;

8. **A. Tiron**, “Optical properties of HgGaInS_4 crystals”. În: JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE, categoria B+, 2023, 30(2), p. 72–80. [https://doi.org/10.52326/jes.utm.2023.30\(2\).06](https://doi.org/10.52326/jes.utm.2023.30(2).06)

2. Articole în culegeri științifice

2.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

9. **TIRON, A. V.** Refractive Index in the Region of Excitonic Resonances in TlGaSe_2 Crystals, In: *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering: Proceedings of ICNBME-2019*, Chisinau, Moldova, September 18-21, 2019, pp. 75-77

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

АННОТАЦИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ADNOTARE

Andrei Tîron

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SUMMARY

Andrei Tîron

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

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

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

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

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

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

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

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

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

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

TÎRON Andrei

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

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 22.01.2024

Formatul hîrtiei 60x84 1/16

Hîrtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 50 ex.

Coli de tipar.: 2,125

Comanda nr. 17

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