

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

Vladimir PARVAN

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

134.01 – Fizica și tehnologia materialelor

Teza de doctor în științe fizice

Conducătorul științific: _____ Nicolae Sîrbu

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

Consultant științific: _____ Veaceslav Ursachi

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

Autorul: _____ Vladimir Parvan

CHIȘINĂU, 2016

© Vladimir Parvan, 2016

CUPRINSUL

ADNOTARE.....	5
LISTA ABREVIERILOR	8
INTRODUCERE	9
Caracteristici generale.....	9
Actualitatea temei.....	9
Scopurile, obiectivele și obiectele de cercetare.....	10
Noutatea științifică a rezultatelor	10
Teze înaintate spre susținere	11
Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării.....	12
Aprobarea rezultatelor.....	13
Rezumatul tezei.....	13
1. PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE MATERIALELOR DE $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 ȘI AgAsS_2 (REVISTA BIBLIOGRAFICĂ).....	18
1.1. Structura cristalină a compușilor $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$	18
1.2. Structurale cristalelor de $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ investigate în teză.....	19
1.3. Proprietățile optice ale cristalelor de $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$	23
1.4. Proprietățile optice ale cristalelor de PbGa_2S_4	30
1.5. Proprietățile optice ale cristalelor de AgAsS_2	35
1.6. Concluzii la capitolul 1	42
2. BIREFRINGENȚA ÎN CRISTALELE $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 și AgAsS_2	43
2.1. Metoda de măsurare a spectrelor de transmisie optică.....	43
2.2. Procedura de calcul a indicelui de refracție din spectrele de interferență a transmisiei	44
2.2.1. Dispersia indicelui de refracție.....	44
2.2.2. Procedura de calcul a indicelui de refracție	48
2.3. Birefringența în cristalele CdGa_2S_4	52
2.4. Spectrele de interferență ale cristalelor de CdGa_2Se_4	57
2.5. Birefringența în cristalele de PbGa_2S_4	59
2.6. Interferența undelor de lumină în cristalele AgAsS_2	66
2.7. Concluzii la capitolul 2	70
3. EXCITONII FRENKEL ȘI WANNIER–MOTT ÎN CRISTALE BIREFRINGENTE ...	72
3.1. Instalațiile experimentale și metodele de calcul al spectrelor polariton-excitonice în cristale.....	72

3.1.1. Instalațiile experimentale pentru măsurarea spectrelor de reflecție, absorbție și luminescență	72
3.1.2. Metodele de calcul pentru spectrele polariton-excitonice în cristale	73
3.2. Excitonii Frenkel în cristalele de PbGa_2S_4	79
3.3. Excitonii Wannier–Mott în cristalele CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4	92
3.3.1. Spectrele excitonice în cristalele CdGa_2S_4	92
3.3.2. Spectrele excitonice în cristalele CdGa_2Se_4	96
3.4. Stările excitonice în cristalele AgAsS_2	106
3.5. Concluzii la capitolul 3	114
4. STRUCTURA DE BANDĂ ENERGETICĂ A CRISTALELOR $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 și AgAsS_2	116
4.1. Metoda de măsurare a spectrelor de reflecție în domeniul 2-6 eV	116
4.2. Tranzițiile electronice în adâncimea benzii de absorbție fundamentală în cristalele de CdGa_2S_4	119
4.3. Tranzițiile electronice în adâncimea benzii de absorbție fundamentală în cristalele de CdGa_2Se_4	122
4.4. Structura de bandă energetică a cristalelor PbGa_2S_4	127
4.5. Structura de bandă energetică a cristalelor AgAsS_2	132
4.6. Concluzii la capitolul 4	136
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	137
BIBLIOGRAFIE.....	139
ANEXE	147
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	148

ADNOTARE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

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

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

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

Основная цель работы состояла в комплексном исследовании фундаментальных свойств $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2 ; их оптических параметров n , k , ε_1 , ε_2 ; параметров экситонных состояний R , E_g , M , μ , ε_b , m_c , m_v , ω_{LT} , Δ_{cf} , Δ_{so} , и определение энергетических зон, ответственных за переходы в глубине основной полосы поглощения.

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

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

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

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

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

SUMMARY

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

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

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

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

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

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

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

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

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

LISTA ABREVIERILOR

- LO – componenta optică longitudinală
- TO – componenta optică transversală
- IR – spectru infraroșu
- DS – dispersia spațială
- SM – stratul mort
- FL – fotoluminescență
- CL – catodoluminescență
- PI – punctul izotrop
- PLD – Pulsed Laser Deposition
- EDX – Energy Dispersive X ray
- RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry
- ERDA – Elastic Recoil Detection Analysis
- EDXA – Energy-Dispersive X-ray Analysis

INTRODUCERE

Caracteristici generale

Cuvinte-cheie – birefringență, dispersie spațială, proprietățile optice, exciton, polariton, structura benzilor energetice.

Actualitatea temei

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

Proprietățile de birefringență în aceste cristale, în combinație cu banda interzisă largă $CdGa_2S_4$ ($E_g \sim 3,729$ eV) [9-18], $CdGa_2Se_4$ ($E_g \sim 2,829$ eV) [19-27], $PbGa_2S_4$ ($E_g \sim 3,112$ eV) [28-37] și $AgAsS_2$ ($E_g \sim 2,431$ eV) [38-47], proprietăți electro-optice, acusto-optice și optice nelineare [48-59] oferă largi oportunități de creare în baza lor a dispozitivelor cu caracteristici specifice. Explorarea acestor proprietăți conduce la dezvoltarea modulatorilor și comutatoarelor acusto-optice și electro-optice, a filrelor optice, a dispozitivelor cu unde acustice de suprafață, multiplicatoarelor de frecvență, oscilatoarelor optice parametrice etc. [59-66]. În același timp rămân o serie de probleme nerezolvate, legate de determinarea exactă a parametrilor stărilor excitonice [9, 26, 27, 55, 67], a structurii benzilor energetice, a funcțiilor optice într-un diapazon

larg al energiilor fotonilor, a anizotropiei și birefringentei [59, 66], determinarea exactă a lungimilor de undă izotrope, care determină în ultimă instanță parametrii dispozitivelor optoelectronice și care constituie subiectul acestei lucrări.

Scopurile, obiectivele și obiectele de cercetare

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

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

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

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

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

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

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

Noutatea științifică a rezultatelor

În cristalele de $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, AgAsS_2 și PbGa_2S_4 au fost depistate stările de bază și cele excitate ale excitonilor, inclusiv stările $n = 3$, ceea ce a permis determinarea precisă a

parametrilor benzilor energetice în punctul Γ al zonei Brillouin, despicarea benzilor de valență cauzată de câmpul cristalin și de interacțiunea spin-orbitală, simetria benzilor, energia de legătură a excitonilor, masele efective ale electronilor și golurilor, constantele dielectrice de fond. În premieră a fost determinată anizotropia tranzițiilor inter-bandă la marginea de absorbție a acestor cristale asociată cu regulile de selecție a tranzițiilor electronice și dispersia spațială asociată cu anizotropia maselor de translație a excitonilor. În cristalele de PbGa_2S_4 a fost demonstrată prezența a două tipuri de excitoni: excitoni Frenkel și Wannier–Mott, excitonii Frenkel fiind stabili la temperatura camerei.

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

Teze înaintate spre susținere

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

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

polarizarea E_{llc} , k_{llb} până la $1.15m_0$ în polarizarea E_{llc} , k_{lla} . Masa efectivă a golurilor m_{v2}^* este egală cu $0.76m_0$, iar m_{v3}^* este egală cu $0.94m_0$.

3. În cristalele de $PbGa_2S_4$ concomitent sunt excitați în polarizările E_{llc} și $E_{\perp c}$ excitonii Frenkel și excitonii Wannier–Mott. Energia de legătură și despicarea longitudinal-transversală a excitonului Frenkel ($R=291$ meV, $\Delta\omega_{LT}=51$ meV) depășește cu mult valoarea acestor parametri pentru excitonul Wannier–Mott ($R=70$ meV, $\Delta\omega_{LT}=11$ meV), iar raza Bohr a excitonului Frenkel de 10 \AA este mult mai mică decât cea a excitonului Wannier–Mott de 70 \AA . Masa redusă este egală cu $1.134m_0$ și $0.352m_0$ pentru excitonii Frenkel și Wannier–Mott, respectiv, iar masa de translație este egală cu $5m_0$ și $3m_0$, respectiv.

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

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

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

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

comunicații prin fibre optice, în particular pentru operația de interliving a impulsurilor optice în fibră cu funcționare în domeniul infraroșu al spectrului.

Aprobarea rezultatelor

- The 4th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Technical University of Moldova, September 15-17, 2005.
- Scientific and Technical conference of PhD students and students, Technical University of Moldova, November 17, 2005.
- Scientific and Technical conference of PhD students and students, Technical University of Moldova, December 10-12, 2009.
- 3rd International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, ICTEI 2010, Technical University of Moldova, May 20-23, 2010.
- Scientific and Technical conference of PhD students and students, Technical University of Moldova, November 17-19, 2010.
- International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering ICNBME 2011, State Medical and Pharmaceutical University "Nicolae Testemitanu" of the Republic of Moldova, 7-8th of July, 2011.
- 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, Technical University of Moldova, ICTEI 2012.
- 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, Technical University of Moldova, May 2012.
- 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Moldova, September 11-14, 2012.
- 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chișinău, Republic of Moldova, April 18-20, 2013.

Rezumatul tezei

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

În capitolul unu sunt analizate datele bibliografice cu privire la cristalele cercetate, metodele experimentale de cercetare a birefringenței și a proprietăților optice, a spectrelor excitonice în lumina polarizată la temperaturi joase și a tranzițiilor electronice în adâncimea

benzii de absorbție fundamentală la temperatură joasă. Sunt studiate particularitățile calculelor spectrelor optice cu ajutorul relațiilor de dispersie și a integralului Kramers–Kronig.

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

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

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

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

În cristalele de AgAsS_2 sunt observate patru lungimi de undă izotrope 1,841 eV ($\lambda_0=674$ nm), 1,948 eV ($\lambda_{01}=636$ nm), 2,055 eV ($\lambda_{02}=603$ nm) și 2,151 eV ($\lambda_{03}=576$ nm). Lungimea de undă a acestor maxime corespunde lungimilor de undă, la care are loc intersecția indicilor de refracție. La aceste valori ale lungimilor de undă, cristalul este izotrop. Datele experimentale mărturisesc că radiația ce trece prin cristal rămâne polarizată liniar în punctul izotrop ale

cristalului. Este cercetat contrastul structurii polarizor – AgAsS₂ – analizator la valori ale lungimii de undă $\lambda_x < \lambda_0$ (1,8 eV) și la lungimi de undă $\lambda_y > \lambda_{03}$ (2,2 eV). Variația grosimii duce la variația transparenței în intervalul dintre lungimile de undă izotrope. Este arătat că între polarizoare perpendiculare transmisia între lungimile de undă λ_0 , λ_{01} , λ_{02} și λ_{03} poate fi micșorată până la valoarea zero.

În capitolul trei sunt cercetate spectrele excitonice ale cristalelor de CdGa₂S₄, CdGa₂Se₄, PbGa₂S₄ și AgAsS₂. În cristalele de PbGa₂S₄ sunt depistate stările excitonice n=1, 2 și 3 a excitonului Frenkel cu energia de legătură R=291 meV și ($\Delta\omega_{LT}$ =75 meV) puterea mare a oscilatorului. Excitonii sunt activi în polarizările E||c și E⊥c. Sunt determinați parametrii excitonilor, care, în ambele polarizări, practic coincid. Creșterea temperaturii (10 - 300 K) duce la creșterea constantei dielectrice de fond (ϵ_b), la creșterea factorului de atenuare (Γ) și a altor parametri ai excitonului Frenkel. Sunt determinați parametrii excitonilor: masa redusă $\mu^* = 1,134m_0$, masa de translație $M = (5 \pm 0,1)m_0$ și raza Bohr 10 Å. La temperatura de 10 K energia continuumului (E_∞) este egală cu 3,617 eV(E||c) și 3,610 eV(E⊥c). Mărimea despicării longitudinal-transversale $\Delta\omega_{LT}$ a excitonului B în polarizările E||c și E⊥c este egală cu 50 și 52 meV.

În cristalele de PbGa₂S₄ la temperatura de 10 K sunt depistate stările n=1, 2 ale excitonului Wannier–Mott (seria A). Raza Bohr a stării fundamentale este egală cu 70 Å. Sunt efectuate calculele contururilor de reflecție a spectrelor excitonice și sunt determinați parametrii de bază și benzile responsabile pentru tranzițiile excitonice: constanta dielectrică de fond $\epsilon_b = 7,6$ (E||c) și 7,0 (E⊥c), masa redusă $\mu^* = 0,352m_0$, masa de translație $M = (3 \pm 0,1)m_0$, constanta Rydberg R=70meV. Valoarea benzii interzise la temperatura de 10 K este egală cu 3,112 eV. Prin intermediul calculelor spectrelor excitonice, s-a stabilit că parametrii seriilor excitonice în polarizările E||c și E⊥c coincid. Excitonii se formează în centrul zonei Brillouin, la aceeași valoare a vectorului de undă k. Excitonii cu simetria Γ_2^- sunt dipol activi în polarizările E⊥c, E||b (k||a, k||c), excitonii cu simetria Γ_3^- sunt activi în polarizarea E||c, (k||a, k||b), iar excitonii cu simetria Γ_4^- sunt dipol activi în polarizarea E⊥c, E||a, (k||b, k||c). Este propus modelul structurii benzilor energetice în punctul k=0. Excitonii seriei A sunt formați de perechea benzilor (V_1-C_1) cu simetria $\Gamma_5^\pm - \Gamma_5^\mp$, iar seria B este formată de perechea benzilor (V_2-C_2) cu simetria $\Gamma_5^\pm - \Gamma_5^\mp$. Benzile C₁ și C₂ în punctul k=0 sunt degenerate. Benzile de valență V₁ și V₂ în centrul zonei Brillouin sunt despicate din cauza interacțiunii spin-orbitale cu valoarea $\Delta_{so} = 0,42$ eV.

Sunt studiate spectrele de fotoluminescență ale cristalelor PbGa₂S₄ excitate de linia laserului de argon la temperaturile 20 K, 70 K, 100 K și 200 K, sunt observate linii înguste de

luminescență la 2,9312 eV(x1); 2,9771 eV(x2); 3,0534 eV(ω_L^A) și 3,3613 eV(ω_L^B). S-a stabilit că liniile x1 și x2 au caracter de impurități, la creșterea temperaturii intensitatea lor scade. Maximele de luminescență 3,0534 eV și 3,3613 eV sunt determinate de radiația de pe ramura superioară a polaritonului excitonic din seria A (ω_L^A) și seria B (ω_L^B).

Sunt studiați excitonii Wannier–Mott în cristalele de CdGa₂S₄ și CdGa₂Se₄. La temperatura de 10 K în cristalele de CdGa₂S₄ sunt observate stările fundamentale și cele excitate a trei serii excitonice: A, B și C cu energiile de legătură 53 meV, 51 meV și 46 meV, respectiv. Sunt calculate contururile spectrelor excitonice de reflecție și sunt determinați parametrii de bază ai excitonilor și ai benzilor în punctul k=0. Pentru seria excitonică A, energia de legătură R=53 meV, $E_g(n=\infty)=3,729$ eV, masa redusă $\mu^*=0,15m_0$, masa de translație M=0,8 m_0 . Masa efectivă a electronilor în punctul k=0 în polarizarea Elc, m_c^\parallel este egală cu 0,21 m_0 , iar în polarizarea E \perp c m_c^\perp este egală cu 0,19 m_0 . Masa efectivă a golurilor $m_{v1}^*=0,59m_0$. În polarizarea E \perp c sunt observate stările n=1 și 2 ale seriei B. Energia continuumului $E_g(n=\infty)=3,742$ eV, energia de legătură R=51 meV, masa redusă $\mu^*=0,14m_0$, masa de translație M=0,9 m_0 . Masa efectivă a electronilor în punctul k=0 în polarizarea E \perp c m_c^\perp este egală cu 0,19 m_0 . Masa efectivă a golurilor $m_{v2}^*=0,71m_0$. În regiunea lungimilor de undă scurte în cristalele de CdGa₂S₄ sunt identificate stările n=1 la energia de 3,814 eV, n=2 la energia de 3,864 eV a seriei excitonice C. Sunt determinați parametrii seriei excitonice C: $E_g(n=\infty)=3,860$ eV, R=46 meV, masa redusă $\mu^*=0,14m_0$, masa de translație M=0,9 m_0 . Masa efectivă a electronilor în punctul k=0 în polarizarea Elc m_c^\parallel este egală cu 0,19 m_0 , iar masa efectivă a golurilor $m_{v3}^*=0,71m_0$. Mărimea despicării cauzată de câmpul cristalin este egală cu 21-24 meV, iar cea datorită interacțiunii spin-orbitale este de 130-123 meV.

În cristalele de CdGa₂Se₄ la 13 K sunt observate stările fundamentale și cele excitate a trei serii excitonice: A, B și C. Seria excitonică A este observată în polarizarea Elc,k \parallel a și Elc,k \parallel b. Starea fundamentală n=1 a seriei excitonice A se observă la energia de 2,787 eV, starea n=2 este la energia 2,822 eV și starea n=3 este la energia 2,828 eV. Sunt determinați parametrii seriei excitonice, așa ca energia de legătură R=43-44 meV, energia continuumului $E_g(n=\infty)=2,829$ eV, masa redusă $\mu^*=0,12m_0$. Este arătat că masa de translație M a seriei A în polarizarea Elc,k \parallel a este egală cu 1,29 m_0 , iar în polarizarea Elc,k \parallel b ea este egală cu 0,98 m_0 . Masa efectivă a electronului în punctul k=0 în ambele polarizări este egală cu 0,14 m_0 . A fost stabilită anizotropia maselor efective a golurilor m_{v1}^* , care în polarizarea Elc,k \parallel a este egală cu 1,15 m_0 , iar în polarizarea Elc,k \parallel b ea este egală cu 0,84 m_0 . Raza Bohr este egală cu $2,73 \times 10^{-7}$ cm. Seria excitonică B se observă în polarizarea E \perp c,k \parallel a la energia de 2,824eV(n=1), 2,853 eV(n=2) și 2,858 eV(n=3). Sunt determinați parametrii seriei excitonice B: $E_g(n=\infty)=2,860$ eV, energia de legătură

$R=36-38$ meV, masa redusă $\mu^*=0,12m_0$, masa de translație $M=0,9m_0$. Masa efectivă a electronului în punctul $k=0$ în polarizarea $E\parallel c$ m_c^\parallel este egală cu $0,14m_0$, iar masa efectivă a golurilor este $m_{v2}^*=0,76m_0$. În cristalele de $CdGa_2Se_4$ în polarizarea $E\perp c$, klla sunt depistate liniile $n=1$ și 2 ale seriei C, este determinată constanta Rydberg $R=36$ meV și $E_g=3,251$ eV. Sunt calculate contururile spectrelor excitonice de reflecție pentru starea $n=1$. Sunt obținuți următorii parametri: $\epsilon_b=6,8$; $\omega_0=3,162$ eV, $\omega_{LT}=1,6$ meV, $\gamma=0,7$ meV, $M=1,09m_0$ și $L=17$ Å. Masa redusă a seriei excitonice C μ^* este egală cu $0,12m_0$. Este determinată masa efectivă a electronului m_{C1}^* și masa efectivă a golurilor m_{v3}^* , care este egală cu $0,14m_0$ și $0,94m_0$. Este determinată valoarea despiciării benzilor de valență în centrul zonei Brillouin, cauzată de câmpul cristalin ($\Delta_{cf}=49$ meV) și de interacțiunea spin-orbitală ($\Delta_{so}=351$ meV).

În cristalele de $AgAsS_2$ sunt studiate spectrele de reflecție și spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă ($dR/d\lambda$). Sunt depistate patru serii excitonice A, B, C. În polarizarea $E\parallel c$ sunt depistate stările $n=1$ ($2,4175$ eV) și $n=2$ ($2,4275$ eV) ale seriei excitonice A cu simetria $\Gamma_2^-(z)$. Energia despiciării longitudinal-transversale este egală cu 1 meV, constanta Rydberg este egală cu $13,3$ meV și energia continuumului $E_g(n=\infty)=2,4108$ eV. În polarizarea $E\parallel c$ în spectre $dR/d\lambda$ sunt observate stările $n=1$ ($2,4396$ eV), $n=2$ ($2,4642$ eV) și $n=3$ ($2,4682$ eV) ale seriei excitonice B cu simetria $\Gamma_2^-(z)$. Constanta Rydberg $R=32,8$ meV, energia continuumului $E_g(n=\infty)=2,4724$ eV, masa redusă $\mu^*=0,129m_0$. Seria excitonică C se observă în polarizarea $E\perp c$ în spectre $dR/d\lambda$ $n=1$ ($2,5089$ eV), $n=2$ ($2,5199$ eV) și $n=3$ ($2,5201$ eV). Conform regulilor de selecție, seria este determinată de stările orto-excitonului cu simetria $2\Gamma_1^-+\Gamma_2^-$. Energia de legătură a excitonului C este egală cu $14,6$ meV, iar $E_g(n=\infty)=2,5235$ eV.

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

1. PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE MATERIALELOR DE $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 ȘI AgAsS_2 (REVISTA BIBLIOGRAFICĂ)

1.1. Structura cristalină a compușilor $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_4$.

Compușii $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ se cristalizează, în majoritatea lor, în structuri de două tipuri: tetraedrică (grupa spațială S_4^2 sau D_{2d}^{11}) și spinel (grupa spațială O_h^7). Deși există și excepții, cum ar fi PbGa_2S_4 , care se cristalizează în singonia ortorombică (grupa spațială $Fddd \rightarrow D_{2h}^{24}$). În structura spinel, anionii formează o structură cubică densă, care conține goluri tetraedrice și octaedrice, acestea parțial sunt umplute cu atomii de metal, care formează subrețeaua cationică [68-69]. Compușii cu coordonarea tetraedrică a atomilor fac parte din clasa materialelor de tip diamant cu defecte stoichiometrice [70] care conțin locuri vacante (sau, cum sunt denumite mai des, vacanțe stoichiometrice) în subrețeaua cationică. În astfel de compuși, concentrația golurilor stoichiometrice constituie 25% din numărul total de noduri cationice. Concentrarea electronilor (cantitatea electronilor de valență per atom) în compușii $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ prezintă 4,57 e/atom. Luând în calcul această concentrație, putem să le considerăm ca analog al compușilor binari de tip $\text{A}_3^{\text{IV}}\text{B}_4^{\text{V}}$, a cărora concentrare a electronilor este egală cu 4,5 e/atom [71]. Structurile tetraedrice S_4^2 și D_{2d}^{11} au celula tetragonală elementară cu două unități de formulă (Fig. 1.1). Structura S_4^2 este numită "tiogalat", deoarece pentru prima dată a fost găsită în tiogalatul de cadmiu (CdGa_2S_4) [68]. Structura cristalină a tiogalatului de cadmiu poate fi dedusă din structura zinc blendă. Dublând celula blendei și înlocuind doi atomi din grupa a treia a sistemului lui Mendeleev cu atomii din grupa a doua sau a patra, se poate de obținut celula calcopiritei. Pentru a obține celula tiogalatului, este necesar de realizat înlocuirea, în așa fel ca atomul din grupa a treia să treacă în locul unuia din atomii grupei a doua, în timp ce locul altui atom din grupa a treia trebuie să fie gol. Structura dedusă diferă de structura calcopiritei prin prezența a două vacanțe în nodurile cationice în celula elementară, de aceea se numește calcopirită defectă (DC). Trebuie de remarcat că structura D_{2d}^{11} diferă de rețeaua tiogalatului prin aceea că cationii A și B sunt distribuiți alternant de-a lungul axei Z (Fig. 1.1) și se numește staniță defectă (DS). Aceasta sugerează că structura D_{2d}^{11} are o simetrie mai înaltă în comparație cu S_4^2 .

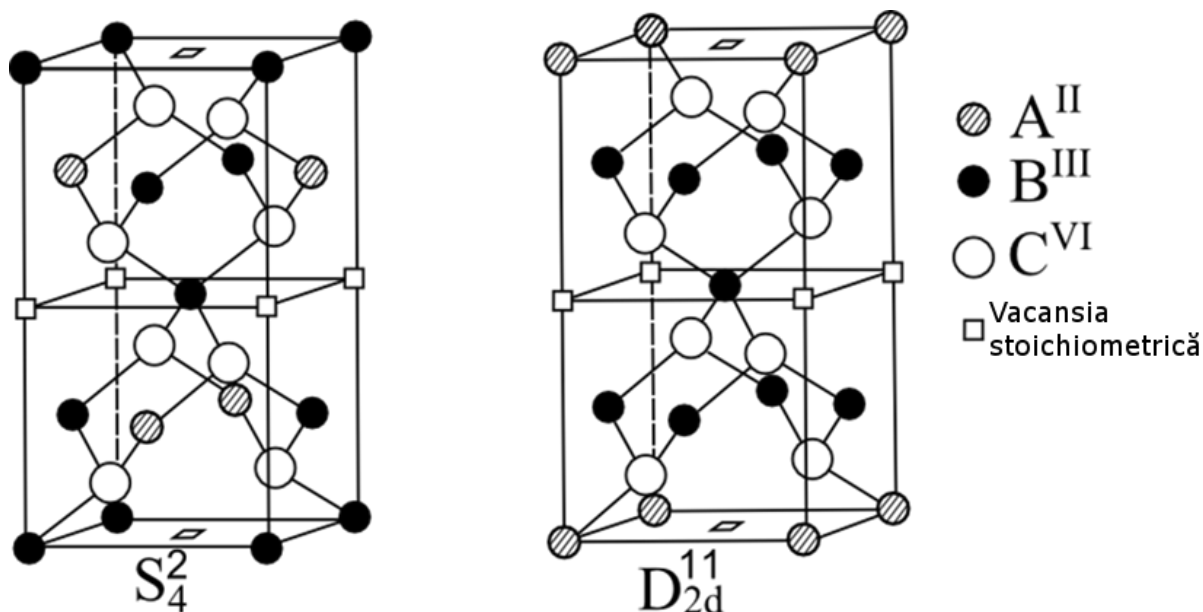


Fig. 1.1. Modificațiile structurale ale compușilor $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, care corespund grupelor spațiale de simetrie S_4^2 și D_{2d}^{11}

1.2. Structurale cristalelor de $CdGa_2S(Se)_4$ investigate în teză

În lucrarea [72], autorii au efectuat un studiu amplu, legat de modificarea structurii rețelei cristaline sub influența presiunii înalte și au demonstrat rezultate legate cu deplasarea modurilor de oscilație a rețelei cristaline sub influența presiunii hidrostatice (Fig. 1.2).

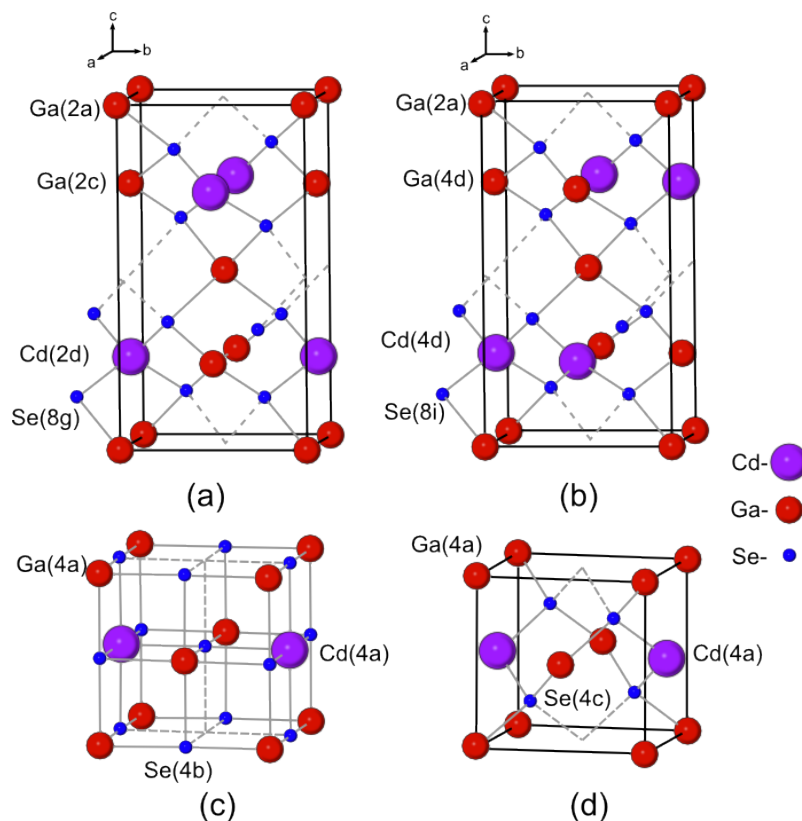


Fig. 1.2. (a) Structura calcopiritei defecte $CdGa_2Se_4$; (b) stanitei defecte $CdGa_2Se_4$; (c) sării de bucătărie defecte $CdGa_2Se_4$; (d) zinc blendă defectă $CdGa_2Se_4$

De asemenea, a fost investigată deplasarea modurilor de vibrație a rețelei cristaline sub influența presiunii hidrostatice, a fost determinat pragul presiunii, la care are loc modificarea structurii cristaline a materialului. S-a demonstrat că structura inițială de tip calcopirită defecă sau staniță defectă, la aplicarea presiunii hidrostatice trece în structura de tipul sării de bucătărie defecte, care este Raman neactivă (vezi dispariția modurilor de vibrație în Fig. 1.3). Rezultate similare au fost obținute în lucrarea [72] pentru CdGa_2S_4 (Fig. 1.3b).

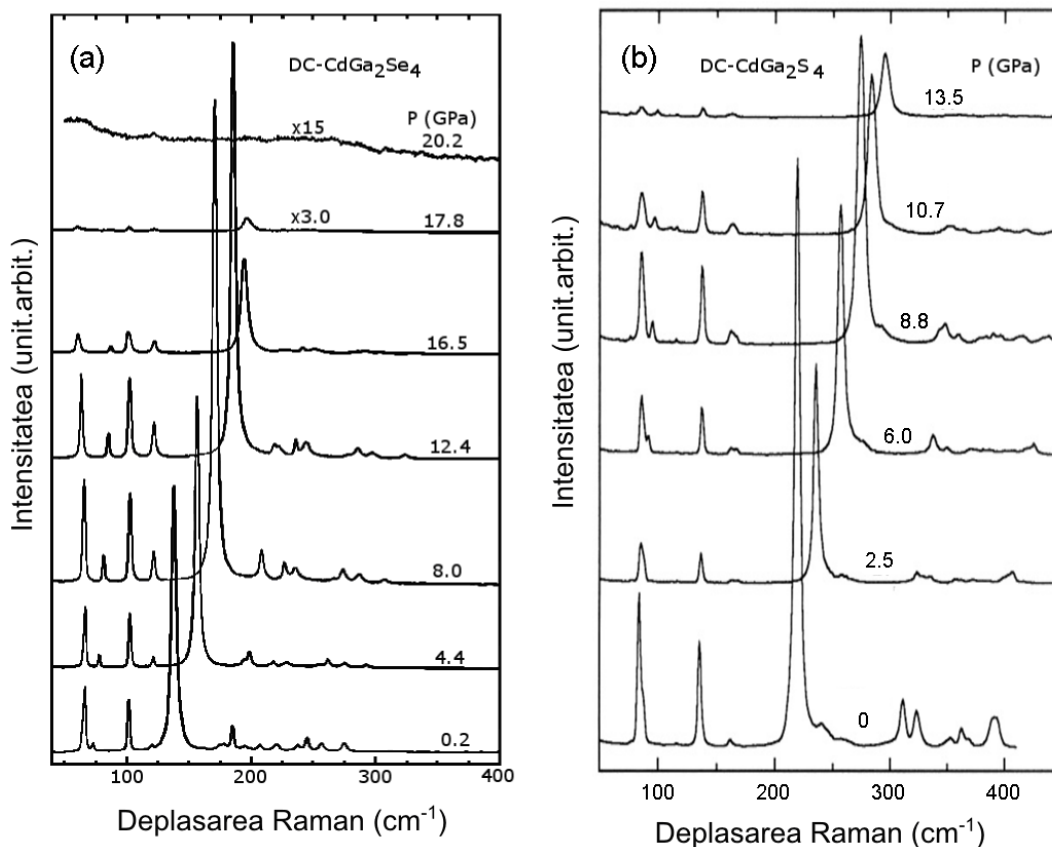


Fig. 1.3. Spectrele Raman măsurate la temperatura camerei cu aplicarea presiunii hidrostatice în $\text{DC-CdGa}_2\text{Se}_4$ (a) [72] și $\text{DC-CdGa}_2\text{S}_4$ (b) [73]

La decompresie (micșorarea presiunii), structura de tipul sării de bucătărie defecte, obținută la presiuni hidrostatice înalte, nu trece în structura inițială de tipul calcopirită defectă, dar se formează o structură nouă de tipul zinc blendă defectă. Zinc blenda (ZnS) are o structură de tip diamant, cu poziția atomilor asemănătoare cu cea a diamantului. Diferă prin aceea că poziția atomilor de zinc și sulf în structura de tip diamant nu are localizare precisă, probabilitatea prezenței în nodurile rețelei cristaline a acestor atomi este 50/50. Spectrele Raman ale structurilor de tip zinc blendă defectă, obținute după decompresie în CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , precum și în HgGa_2S_4 , HgGa_2Se_4 sunt prezentate în Fig. 1.4, din care se vede asemănarea acestor

spectre pentru diferite compoziții și, totodată, diferența vădită a lor de spectrele structurii calcopiritei defecte.

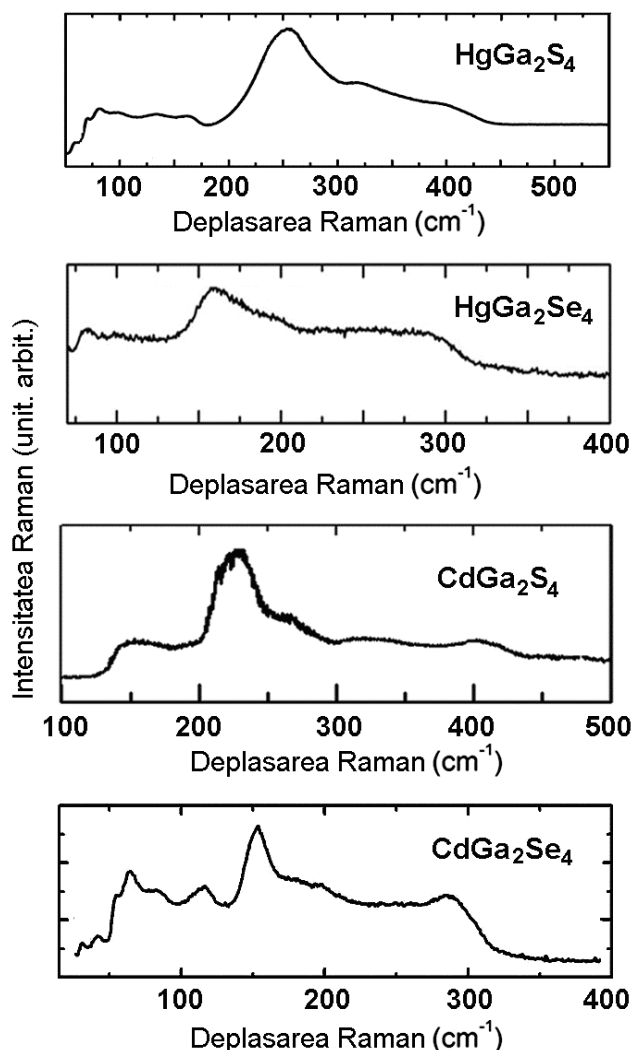


Fig. 1.4. Spectrele Raman ale cristalelor HgGa₂S₄, HgGa₂Se₄, CdGa₂S₄ și CdGa₂Se₄ cu structura zinc blendă defectă, obținută după decompresie de la presiuni mai înalte decât presiunea de tranziție de la structura calcopiritei defecte către structura de tipul sării de bucătărie defecte [72, 74, 75]

Pentru a determina structura cristalină a probelor de CdGa₂Se₄ și CdGa₂S₄ investigate în această teză, au fost studiate spectrele Raman. În Fig. 1.5 este reprezentată o comparație a spectrelor Raman ale cristalelor CdGa₂Se₄ și CdGa₂S₄ investigate în această teză cu spectrele Raman ale cristalelor respective cu structura zinc blendă defectă, obținută după decompresie de la presiuni mai înalte decât presiunea de tranziție de la structura calcopiritei defecte către structura de tipul sării de bucătărie defecte.

Spectrul cristalelor de CdGa₂Se₄ măsurat în diapazonul de la 125 cm⁻¹ până la 280 cm⁻¹ constă din 12 linii Raman, care sunt identificate în Tabelul 1.1, în comparație cu cele măsurate anterior în lucrările [72]. Identificarea simetriei modurilor este luată din lucrarea [72], ceea ce

demonstrează că poziția liniilor Raman și simetria lor corespunde structurii defect-calcopirită cu grupa spațială S_4^2 . Spectrul împrăștierii Raman de ordinul întâi pentru structura calcopiritei defecte constă din 13 moduri Raman active în centrul zonei Brillouin, și anume, $3A+5B+5E$, dintre care modurile B și E sunt, de asemenea, active și în spectroscopia în domeniul infraroșu. Modurile de vibrație nepolare cu simetria A corespund oscilațiilor anionilor, iar modurile polare B și E corespund vibrațiilor atât ale cationilor, cât și ale anionilor. Modurile cu simetria B și E exercită o despicare LO-TO. Modurile cu deplasare Raman joasă E^1 , E^2 și B^1 , B^2 sunt în afara diapazonului măsurat (Fig. 1.5).

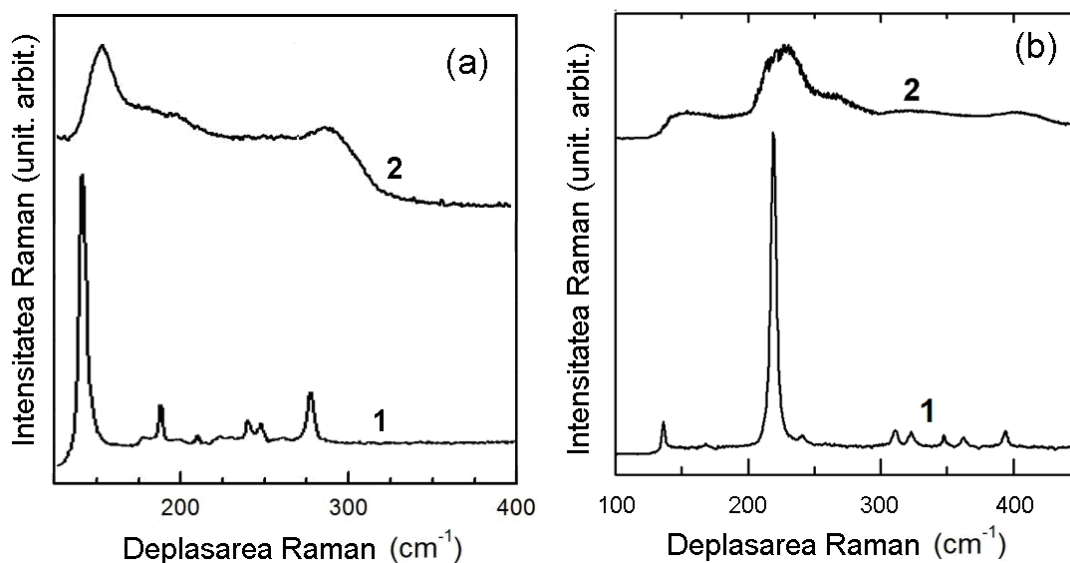


Fig. 1.5. Spectrele Raman ale cristalelor de $CdGa_2Se_4$ (a) și $CdGa_2S_4$ (b) investigate în această teză (curbele 1) în comparație cu spectrele Raman ale acestor cristale cu structura zinc blendă defectă (curbele 2)

Tabelul 1.1. Liniile Raman în cristalele de $CdGa_2Se_4$ cu structura calcopiritei defecte

Poziția liniei Raman	138	174	178	185	195	207	220	227	237	245	258	275
În comparație cu Ref.[72]	137	173	177	184	194	206	220		237	244	257	274
În comparație cu Ref.[73]	138	176		185	194	207	221	226	238	245	258	275
Simetria modului de vibrație	A^1	E_{TO}^3	E_{LO}^3	A^2	B^3	A^3	B_{TO}^4		E_{TO}^4	E_{TO}^5	B_{TO}^5	$(E+B)_{LO}^5$

Spre deosebire de spectrul structurii calcopiritei defecte, spectrul Raman al cristalului $CdGa_2Se_4$ cu structura zinc blendă defectă (curba 2 din Fig. 1.5 (a)) prezintă niște linii mai largi plasate la 149.5; 177.0; 199.5; și 284.6 cm^{-1} [72].

Rezultate similare au fost obținute pentru cristalele de CdGa₂S₄, iar poziția liniilor în spectrul prezentat de curba 1 din Fig. 1.5 (b) este comparată cu cea măsurată anterior în lucrarea [72], datele fiind prezentate în Tabelul 1.2.

Tabelul 1.2. Liniile Raman în cristalele de CdGa₂S₄ cu structura calcopiritei defecte.

Poziția liniei Raman	136	168	219	241	260	311	207	348	362	388	394
În comparație cu Ref. [76]	136	168	219	242	261	311	323	351	362	389	394
Simetria modului de vibrație	E _{TO} ² + E _{LO} ²	B _{LO} ²	A ¹	E _{TO} ³ + E _{LO} ³	B _{TO} ³ + B _{LO} ³	A ²	B _{TO} ⁴ + B _{LO} ⁴	E _{TO} ⁴ + E _{LO} ⁴	A ³	E _{LO} ⁵	B _{LO} ⁵

Această analiză demonstrează că cristalele de CdGa₂Se₄ și CdGa₂S₄ investigate în această teză au structura calcopiritei defecte.

1.3. Proprietățile optice ale cristalelor de CdGa₂S(Se)₄

Structura energetică a excitonilor în cristalele de CdGa₂S₄ a fost investigată în lucrarea [76]. În Fig. 1.6 sunt prezentate spectrele de reflecție modulate după lungime de undă, măsurate la temperaturile 10 și 80 K. În spectrul măsurat la temperatura de 10 K, sunt observate două picuri negative, înguste cu lărgimea aproximativă de 4 meV, situate la energia de 3,735 eV și 3,747 eV, și picuri mai slabe la valori de 3,77 eV și 3,81 eV. Poziția primelor două picuri este în concordanță cu poziția energetică a excitonilor [76], notate de către autori ca excitonul A și respectiv B. Din analiza formei liniilor excitonice efectuată, de către autorii lucrării [76], s-a menționat că stările fundamentale ale excitonilor A și B sunt prezente la energii cu 1 meV mai mari decât poziția picurilor în spectrul modulat după lungimea de undă a coeficientului de reflecție, dar ar trebui să fie invers. Autorii au observat picuri ale excitonilor A și B și la temperatura de 80 K (Fig. 1.6, linia punctată), care sunt poziționate la energiile de 3,722 eV și 3,734 eV, respectiv. Coeficientul de deplasare a picurilor excitonice cu temperatura este egal cu $\frac{dE}{dT} = -1,9 \frac{10^{-4} eV}{K}$. În Fig. 1.7 sunt prezentate spectrele electroreflecției cristalelor de CdGa₂S₄ măsurate la temperatura de T=80 K, pe care sunt văzute două picuri negative: unul îngust la energia de 3,74 eV, care, după părerea autorilor [77], este determinat de excitonii A și B, și un pic mai larg situat la energia de 3,83 eV. Cu creșterea câmpului exterior aplicat la cristal, semnalul electroreflecției crește fără deplasări observabile ale picurilor, ceea ce este în contradicție cu efectul Franz–Keldysh așteptat. Autorii au comparat particularitățile observate în spectrele de reflecție ale cristalelor de CdGa₂S₄ cu structurile energetice ale cristalelor înrudite

de tipul $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ cu structura calcopiritei. Se știe că în cristalele de tip calcopirită banda de valență este despicată în trei subbenzi din cauza influenței câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbitale. În acest context, autorii au observat că în spectrele optice sunt prezente trei tranziții electronice A, B și C [78], care corespund tranzițiilor din trei benzi de valență V_1 , V_2 și V_3 în zona de conducție C_1 (Fig. 1.6).

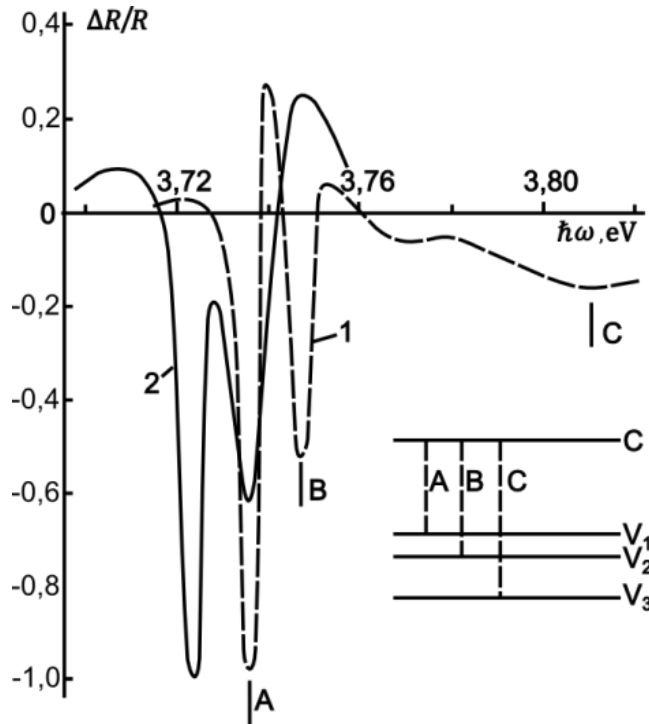


Fig. 1.6. Spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă ale cristalelor de $CdGa_2S_4$ măsurate la temperaturile 10 K (1) și 80 K (2) și structura benzilor energetice în punctul $k=0$

Excitonul A al tiogalatlului de cadmiu se formează între benzile C_1 și V_1 . Excitonul B este determinat de benzile C_1 și V_2 . Particularitățile observate în regiunea 3,81 eV în spectre de reflecție modulate după lungimea de undă (Fig. 1.6) și picul situat la 3,83 eV în spectrul de electroreflecție (Fig. 1.7) au fost atribuite de către autori excitonului, care se formează între benzile C_1 și V_3 (convențional numit C). A fost estimată energia de legătură R a excitonului A și masa lui redusă μ . Energia de legătură a fost determinată ca diferența dintre limita de ionizare a excitonului E_∞ și poziția energetică a stării fundamentale $R=E_\infty-E(n=1)=0,034$ eV. Masa redusă este calculată din relația $E_i = R \frac{\mu}{m_0 \varepsilon_0^2}$. În lucrare, de asemenea, este estimată valoarea medie a permitivității dielectrice $\varepsilon_0 = \sqrt{\varepsilon_0^\parallel \varepsilon_0^\perp}$, unde prin ε_0^\parallel și ε_0^\perp sunt notate permitivitățile dielectrice statice de-a lungul axei optice a cristalului și perpendicular ei.

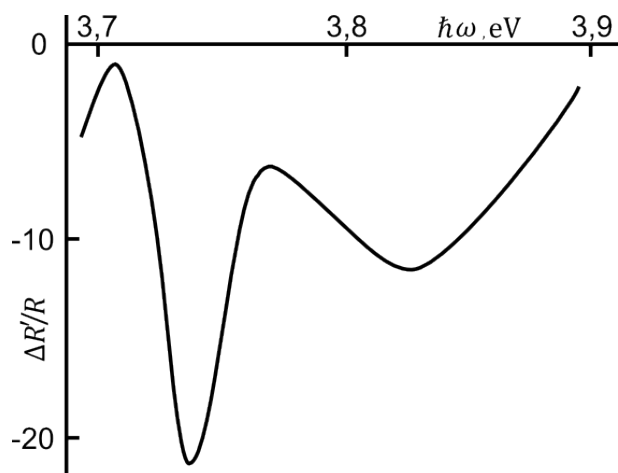


Fig. 1.7. Spectrele electroreflecției CdGa₂S₄ în regiunea excitonică la temperatura de T=80 K

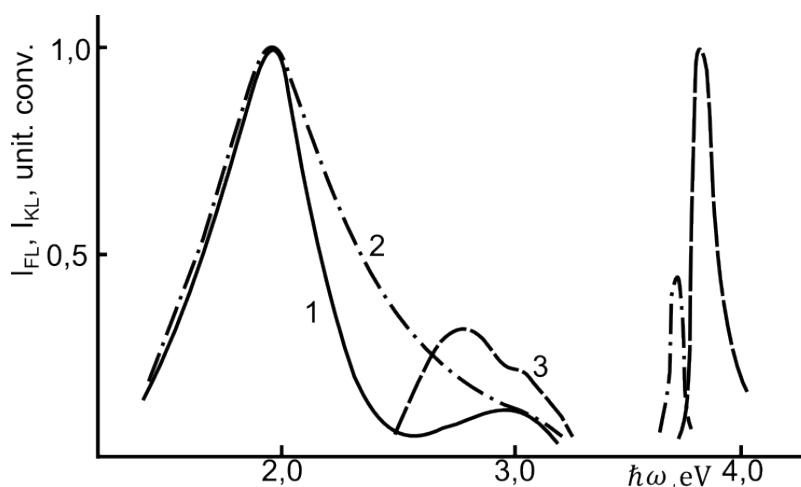


Fig. 1.8. Spectrele de fotoluminescență (1), catodoluminescență (2) și excitare a benzii roșii de FL (3) pentru cristale CdGa₂S₄ măsurate la temperatura de T=80 K

Autorii lucrării [79] au remarcat, că valoarea energiei de legătură a excitonului A, găsită în datele experimentale prin metoda descrisă mai sus, este în concordanță cu valorile teoretice, și este egală cu 36 meV. Toate aceste date sunt aproximative, deoarece în spectrele experimentale nu au fost identificate stările excitate ale excitonilor ($n=2, n=3\dots$) și nu este calculată masa redusă a excitonilor μ^* . Forma liniilor stării fundamentale ($n=1$) nu este analizată, ca rezultat nu este identificată valoarea masei de translație a excitonului $M=m_c^*+m_v^*$.

Autorii lucrării [79] au cercetat spectrele de catodoluminescență (CL) și fotoluminescență (FL) ale tiogalatlui de cadmiu în regiunea marginii de absorbție la temperatura de 80 K. Condițiile experimentului au fost următoarele: CL s-a excitat cu electroni cu energia de 50 keV, iar FL a fost excitată cu lampa de mercur HBO-500 utilizând linia 313 nm. În spectrele de CL, în afară de o bandă largă în regiunea vizibilă, a fost identificat un pic îngust (semilărgimea căruia este egală cu ≈ 40 meV la o rezoluție spectrală de 20 meV) cu maximul la 3,72 eV (Fig. 1.8, curba I). Acest pic, după părerea autorilor, corespunde recombinării radiative a excitonului,

deoarece poziția maximului coincide cu poziția liniei excitonului A în spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă (Fig. 1.6). Autorii remarcă că, la fotoexcitarele cristalelor de CdGa_2S_4 , picurile de FL în regiunea excitonică lipsesc (Fig. 1.8, curba 2), ceea ce se explică prin valoarea mai mică a nivelului de excitare a cristalului, în comparație cu condițiile de măsurare a CL. În Fig. 1.8 curba 3, este arătat spectrul de excitare a benzii roșii de FL în cristalele de CdGa_2S_4 , (maximul este localizat la valoarea $\sim 1,9$ eV) CdGa_2S_4 . Măsurările au fost efectuate cu ajutorul lămpii de xenon ДКЦИИ-500. Se observă că banda dată este excitată atât cu lumina din regiunea 2,5-3,2 eV, dar și de radiația cu energia tranzițiilor interbandă. Maximul benzii de excitare interbandă FL în CdGa_2S_4 este localizat la energia de 3,80 eV. Extrapolând excitarea FL la marginea de absorbție, autorii au estimat valoarea benzii interzise pentru CdGa_2S_4 . Valoarea obținută este de 3,76 eV ($T=80$ K). Luând în calcul coeficientul dE_g/dT (egal $1,9 \cdot 10^{-4}$ eV/K), putem constata că valoarea obținută corelează bine cu valoarea $E_g = 3,77$ eV, identificată din spectrele de reflecție modulată după lungimea de undă la temperatura de 10 K.

În Fig. 1.9 sunt prezentate spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă măsurate la temperatura de 4,2 K în CdGa_2Se_4 pentru două orientări ale vectorului E față de axa optică a cristalului. Este remarcat, că în cazul $E \parallel \langle \bar{111} \rangle$ doar 64% din intensitatea luminii incidente posedă polarizarea $E \parallel c$. În ambele polarizări sunt observate câte trei picuri negative cu minime localizate la energii de 2,710; 2,802 și 3,19 eV. Curbele în Fig. 1.9 sunt normalizate, în realitate picul la energia de 2,802 eV este de 1,4 ori mai intens în polarizarea $E \parallel \langle \bar{111} \rangle$ decât în polarizarea $E \perp c$.

Cele trei picuri obținute în spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă a selenogalatului de cadmiu sunt interpretate de către autori, după analogie cu CdGa_2Se_4 , ca manifestare a trei serii excitonice A, B și C cu tranziții electronice corespunzătoare din trei subzone de valență V_1 , V_2 și V_3 , care au apărut ca rezultat al despicării benzii de valență din cauza influenței câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbitale. Semilărgimea picurilor este egală cu 28, 55 și 160 meV pentru excitonii A, B și C, respectiv. Spre deosebire de CdGa_2S_4 , unde semilărgimea picurilor excitonice A și B sunt aproximativ egale (~ 4 meV [80]), în CdGa_2Se_4 picul excitonului B este aproape de două ori mai lat decât în cazul excitonului A. Autorii au sugerat că acest lucru se datorează faptului că excitonul B al selenogalatului de cadmiu, împreună cu excitonul C, este localizat după limita de ionizare a excitonului după formula $E_i = R(\mu/m_0 \epsilon_0^2)$.

În lucrarea [77], pentru estimarea valorii masei reduse μ^* , este utilizată formula empirică Kane [76], conform căreia valoarea masei efective a electronului în Γ minimul benzii de conducție este proporțional cu E_g (în eV): $m_e^*/m_0 \approx 0.05E_g$

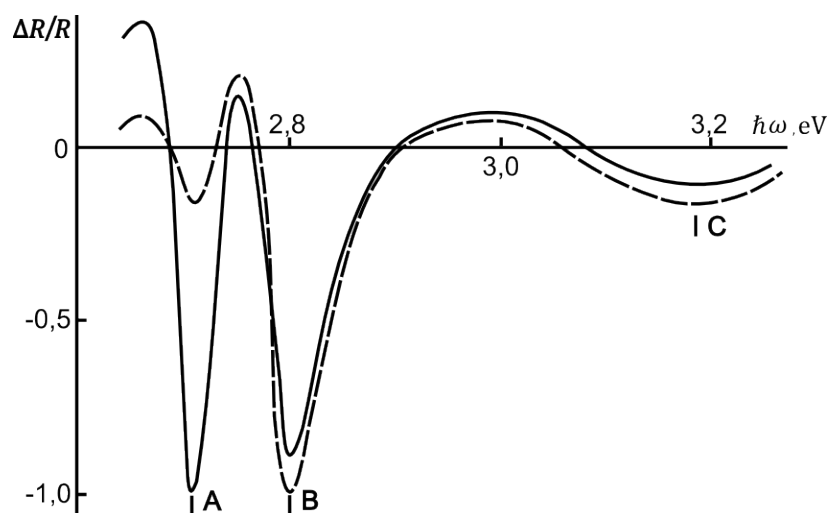


Fig. 1.9. Spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă măsurate în CdGa_2Se_4 la temperatura de 4,2 K pentru două orientări ale vectorului E față de axa optică a cristalului: $E \perp c$ (curba continuă); $E \parallel c$ (curba punctată) [26, 27].

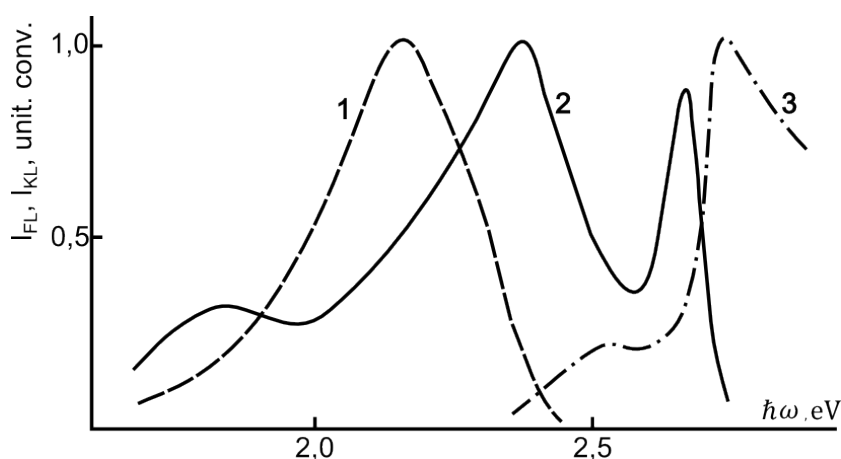


Fig. 1.10. Spectrele de FL (1), CL(2) și excitarea FL (3) măsurate în CdGa_2Se_4 la temperatura $T = 77$ K [77]

În aceleași lucrări [77] sunt prezentate rezultatele calculelor pentru cristalele de CdGa_2Se_4 : $E_g \approx 2,8 \text{ eV}$, $m_e^* \approx 0,14 m_0$. Utilizând această valoare μ (ceea ce este justificat în cazul $m_e^* \ll m_R^*$ și valoarea $\epsilon_0 \approx 10$, din $E_i = R(\mu/m_0 \epsilon_0^2)$, obținem $E_i = 19 \text{ meV}$. După părerea autorilor, seriile excitonice A și B au stările fundamentale localizate la energia 2,710 și 2,802 eV, iar seria excitonică B nimereste în continuumul seriei excitonice A (adică la energia $\hbar\omega > E_g \approx 2,73 \text{ eV}$). Pentru comparație este prezentată valoarea teoretică a energiei de legătură a excitonului în CdGa_2Se_4 : $E_i^T = 40 \text{ meV}$ [79]. Sunt menționate două particularități în spectrul de reflecție modulat după lungimea de undă în CdGa_2Se_4 , care au fost depistate de Batsevich [81] la energii de 2,673 și 2,757 eV ($T=90 \text{ K}$). Aceste valori corespund excitonilor A și B, depistați la temperatura heliului lichid. Aceasta permite a estima valoarea dE_g/dT a selenogalatului de cadmiu, care este egală cu $-4,3 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$.

În Fig. 1.10 din lucrarea [77] sunt prezentate spectrele de FL (curba 1) și CL (2) ale monocristalelor de CdGa_2Se_4 măsurate la temperatura de 77 K. Spectrul de FL constă dintr-o singură bandă largă cu un maxim la 2,18 eV, în timp ce spectrul CL conține mai multe picuri, inclusiv un pic relativ îngust (semilărgimea de ~ 70 meV, la rezoluția spectrală de 10 meV) cu maximumul la 2,68 eV. Poziția energetică a acestui pic este corelată cu energia liniei excitonului A în spectrul de reflecție modulată după lungimea de undă în CdGa_2Se_4 (2,673 la 90 K [81] și 2,710 eV la 4,2 K [82]). Autorii consideră că, având în vedere lățimea mică a picului, el este cel mai probabil asociat cu luminescența excitonică. Absența unui pic analog în spectrele de FL poate fi explicată prin excitarea semnificativ mai slabă a cristalului decât la măsurarea CL. În Fig. 1.10 este, de asemenea, arătat spectrul de excitare a FL la 77 K în CdGa_2Se_4 (curba 3). Se observă că FL se excită atât cu lumina din regiunea 2,4-2,6 eV, cât și cu fotoni cu energie care corespunde tranzițiilor interbandă. Valoarea E_g este determinată după semiînălțimea picului din aripa lungimilor de undă lungi, care este egală cu 2,70 eV și cu 20 meV mai mare decât energia maximumului benzii ce corespunde luminiscentei excitonice. Aceasta confirmă ipoteza de mai sus că excitonii B și C ai selenogalatului de cadmiu se încadrează în continuumul excitonului A.

Tabelul 1.3. Energia excitonilor și valoarea despicerii datorită câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbitale Δ_{cf} și Δ_{so} în compușii $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$

Compușii	T, K	Excitonii			Δ_{cf} eV	Δ_{so} eV
		A	B	C		
CdGa_2S_4	10	3,735	3,747	3,81	0,012	0,063
CdGa_2Se_4	4,2	2,710	2,802	3,19	0,13	0,42
HgGa_2Se_4	10	2,115	2,181	2,229	0,066	0,048

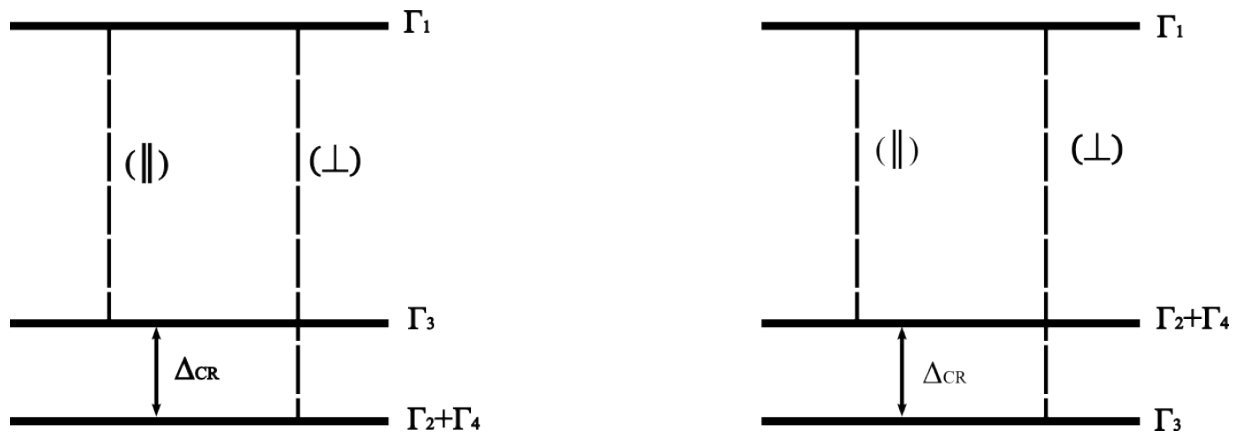


Fig. 1.11. Structura benzilor energetice în compușii $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ pentru despiceră pozitivă (a) și negativă (b) a benzii de valență [26, 27]

Conform calculelor structurii benzilor energetice ale compușilor $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ cu grupa spațială S_4^2 realizat de Paniutin și alții [105, 106], pentru despiceră pozitivă a benzilor de valență cauzată de câmpul cristalin în CdGa_2S_4 , adică în absența interacțiunii spin-orbitale ($\Delta_{so}=0$), nivelul $\Gamma_2+\Gamma_4$ dublu degenerat este poziționat sub nivelul degenerat Γ_3 . Aceeași poziție relativă a

subbenzilor de valență superioare apare în cristale cu structura calcopirită [68, 83]. Pe de altă parte, în conformitate cu lucrările [105, 106], în compuşii $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ cu structura tiogalatalui trebuie să se observe desplicarea negativă a benzii de valență. Structura benzilor energetice în tiogalați cu desplicare pozitivă și negativă a benzilor de valență este prezentată în Fig. 1.11 a, b.

În lucrarea [84] se remarcă că valoarea desplicării cauzate de câmpul cristalin Δ_{cf} în compuşii cu structura calcopirită și în tiogalate depinde de trei factori: de diferență pseudopotențială a cationilor, de gradul comprimării tetragonale a rețelei cristaline τ și de deplasarea anionilor din poziția caracteristică pentru compuşii cu rețeaua de tip blendă. Dintre acești factori, doar compresia tetragonală duce la desplicarea pozitivă a benzii de valență [84]. Informația despre structura benzilor energetice ale cristalelor $CdGa_2S(Se)_4$ la valoarea vectorului de undă $\kappa=0$ este obținută în urma analizei dependenței reflecției în diferite polarizări și a reflecției modulată după lungimea de undă. În conformitate cu lucrarea [9], în compusul $CdGa_2S_4$, pentru care valoarea compresiei tetragonale este maximală ($\tau=0,17$), are loc desplicarea pozitivă a benzilor de valență. Această concluzie este confirmată de datele obținute de Suslicov și alții [61, 23], în care a fost cercetată influența compresiei uniaxiale asupra anizotropiei marginii de absorbție în $CdGa_2S_4$. În ceea ce privește cristalele de $CdGa_2Se_4$ (Fig. 1.9) și $HgGa_2Se_4$ [26], în ele se observă desplicarea negativă a benzii de valență. Acest lucru sugerează că aportul deplasării anionilor în desplicarea benzii de valență a probelor de $CdGa_2Se_4$ și $HgGa_2Se_4$ depășește contribuția determinată de compresia tetragonală a rețelei cristaline.

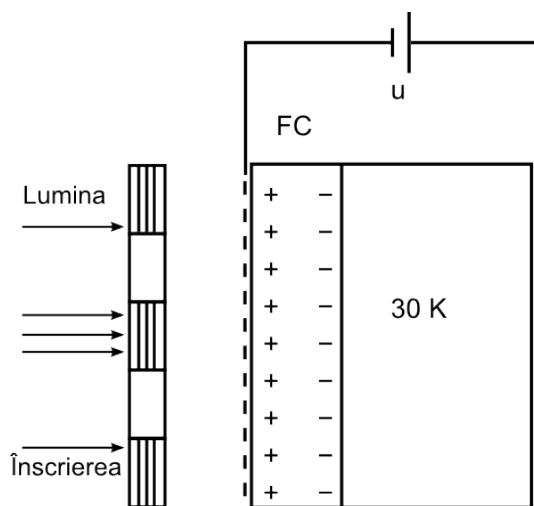


Fig. 1.12. Schema structurii stratificate fotoconductor – cristal electrooptic

În lucrările [87-91] este studiată de către autori fotoconductivitatea mono-cristalelor $CdGa_2S_4$ și $CdGa_2Se_4$, și proprietățile fotoelectrice ale straturilor amorfă. Datorită sensibilității înalte în domeniul vizibil și ultraviolet, prezintă un interes deosebit în producerea componentelor optoelectronice și pot fi utilizate în calitate de comutatoare de memorie, detectoare de radiație

din domeniul vizibil și ultraviolet. În Fig. 1.12 este prezentată schema structurii stratificate fotoconductor – cristal electrooptic, utilizată în calitate de memorie.

1.4. Proprietățile optice ale cristalele de PbGa_2S_4

Pentru prima dată, tiogalatul de plumb PbGa_2S_4 a fost sintetizat de către autorii lucrărilor [84] prin topirea amestecurilor PbS și Ga_2O_3 luate în proporții stoichiometrice, în fluxul de hidrogen sulfurat. S-a stabilit că PbGa_2S_4 se cristalizează în singonia ortorombică (grupa spațială $Fddd \rightarrow D_{2h}^{24}$) cu parametrii $a=20,706\text{Å}$; $b=20,380\text{Å}$; $c=12,150\text{Å}$. Din amestecul inițial utilizând metoda de transport prin stare gazoasă au fost crescute cristalele de dimensiuni mici. În aceste lucrări, PbGa_2S_4 policristalin a fost obținut prin topirea componentelor inițiale. Monocristalele de PbGa_2S_4 au fost obținute prin metoda cristalizării direcționate vertical având gradient de temperatură de 20-30 K/cm și viteza de tragere de 2-0,3 mm/oră [84]. Cristalele ușor se despică în direcția [100] obținând suprafețe netede, care nu necesită prelucrări mecanice. În lucrările [85, 86] a fost analizată absorbția optică și fotoconductivitățile cristalele de PbGa_2S_4 .

Pentru cercetarea dependențelor spectrale ale coeficientului de absorbție, a fost măsurată transparența și reflecția probelor cu grosimea de 20-2000 μm .

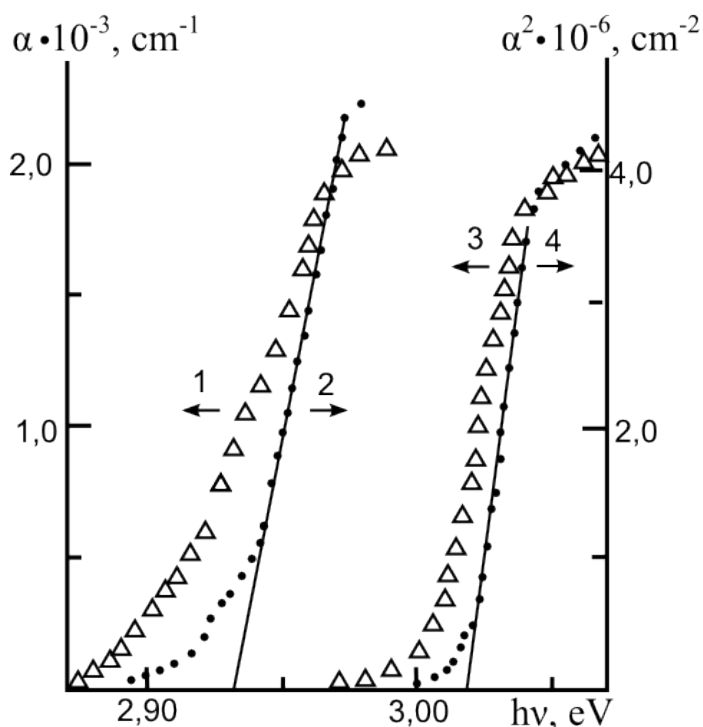


Fig. 1.13. Spectrele de absorbție ale cristalele de PbGa_2S_4 măsurate la temperatura camerei (1, 2) și 77 K (3, 4); dependența - $\alpha = f(h\nu)$ (1, 3) și $\alpha^2 = \varphi(h\nu)$ (2, 4)

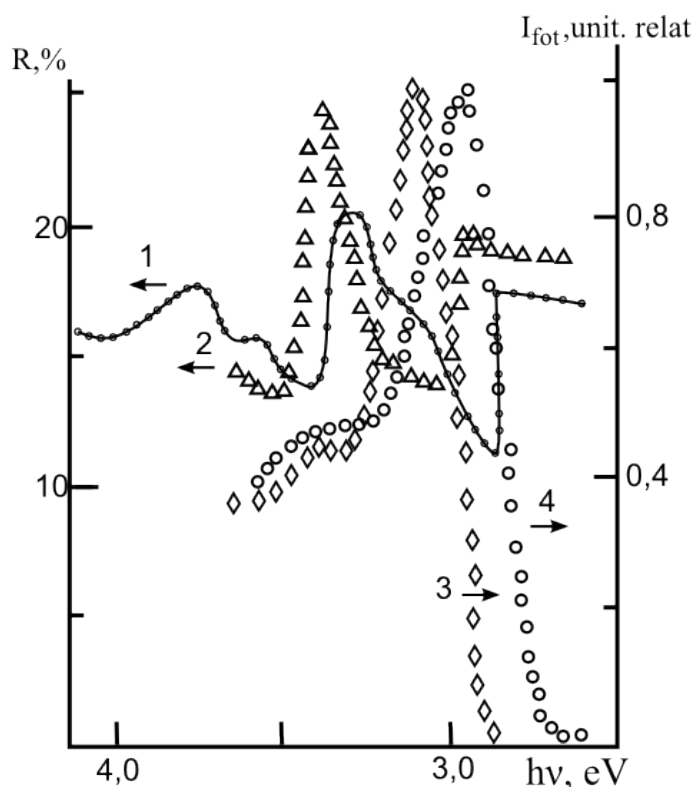


Fig. 1.14. Spectrele de reflecție măsurate la temperaturile de 300 (1), 77 K (2) și fotoconductivitatea măsurată la temperaturile de 77 (3), 300 K (4) ale cristalelor de PbGa_2S_4

Conform lucrării [85], din spectrele de absorbție ale cristalelor de PbGa_2S_4 măsurate la temperatura de 80 și 300 K Fig. 1.13, se observă că absorbția fundamentală este poziționată în regiunea $\lambda < 450\text{nm}$. În domeniul lungimilor de undă mai lungi, cristalul este transparent ($T \approx 62\%$) până la $12,5 \mu\text{m}$. Potrivit autorilor, dependența spectrală a coeficientului de absorbție bine se aproximează cu relația $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ (Fig. 1.13), ceea ce este caracteristic pentru tranziții directe în cristale, unde E_g este valoarea benzii interzise, egală cu $2,93 \text{ eV}$ la temperatura $T=300 \text{ K}$. Din figură se observă că răcirea cristalului până la 80 K duce la deplasarea marginii de absorbție din regiunea lungimilor de undă lungi în direcția lungimilor de undă scurte. Energia de prag a tranzițiilor permise este egală cu $3,02 \text{ eV}$. Deplasarea curbei de absorbție în direcția lungimilor de undă scurte sugerează că cea mai mare contribuție în modificarea benzii interzise ($\frac{dE_g}{dT} = 4 * 10^{-4} \text{ eV}$) cu scăderea temperaturii provine de la interacțiunea electronfononică.

În Fig. 1.14 sunt prezentate spectre de reflecție și fotoconductivitate ale cristalelor PbGa_2S_4 măsurate la temperaturile de 80 și 300 K . Coeficientul de reflecție a fost măsurat la unghiul de incidență $\varphi=8^\circ$ în regiunea benzii de absorbție fundamentală. În regiunea spectrală a lungimilor de undă lungi adiacentă marginii de absorbție, autorii lucrării [85] au depistat o structură constituită din două picuri ascuțite, localizate la energiile de $3,20$ și $2,86 \text{ eV}$ și un pic mai puțin ascuțit, localizat la energia de $3,74 \text{ eV}$. Cu scăderea temperaturii, toate cele trei picuri se deplasează în direcția lungimilor de undă mai scurte și la 80 K picurile ascuțite din regiunea

lungimilor de undă lungi sunt observate la energii de 3,32 și 2,92 eV. În ceea ce privește picul din regiunea lungimilor de undă lungi, după poziția spectrală, el este localizat în apropierea marginii de absorbție fundamentale. Autorii consideră că apariția lui este legată de creșterea contribuției în coeficientul de reflecție a radiației reflectate de la cea de a doua față a cristalului, datorită absorbției slabe în această regiune a spectrului.

Valoarea fotocurentului este diferită de zero în adâncimea benzii de absorbție (vezi Fig. 1.14). Prezența fotocurentului în cristalul de PbGa_2S_4 , probabil, este cauzată de viteza scăzută a recombinării de suprafață, condiționată de puritatea înaltă a suprafeței la despicare. Vitezele mici de recombinare sunt caracteristice cristalelor stratificate $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$. În distribuția spectrală a fotocurentului, în afară de maximul principal situat în apropierea marginii de absorbție, se observă al doilea pic, poziția spectrală a căruia corelează bine cu poziția picului de energie înaltă ($\hbar\omega=3,26$ eV) în spectrul de reflecție.

Conform lucrărilor [58, 93], numărul modurilor de vibrație ale fiecărei simetrii nu a fost evaluat teoretic, deoarece coordonatele atomilor Pb, Ga și S în cristalele de PbGa_2S_4 sunt necunoscute. Studiul structurii prin intermediul razelor X este dificil de implementat din cauza absorbției puternice a atomilor de Pb. Astfel, numărul modurilor de vibrație pentru fiecare simetrie este determinat aproximativ. Autorii lucrării [92] presupun că celula primitivă în PbGa_2S_4 conține trei unități de formulă. În așa caz, numărul modurilor de vibrație trebuie să fie egal cu 63 (60 de vibrații optice și 3 vibrații acustice). Astfel, pot exista aproximativ 9 moduri de vibrație pentru fiecare dintre aceste simetrii. Anume acest număr de moduri este observat în experimente [58, 93]. Conform regulilor de selecție, în cristalele de PbGa_2S_4 trebuie să existe moduri cu simetriile 24A_g , 24A_u , 24B_{1g} , 24B_{2g} și 24B_{3g} , care sunt active în împrăștierea Raman, iar modurile cu simetriile 23B_{1u} , 23B_{2u} și 24B_{3u} sunt active în spectrele IR de reflecție și de absorbție. Fononii cu simetria 24A_u sunt interziși atât în spectroscopia IR, cât și în împrăștierea Raman.

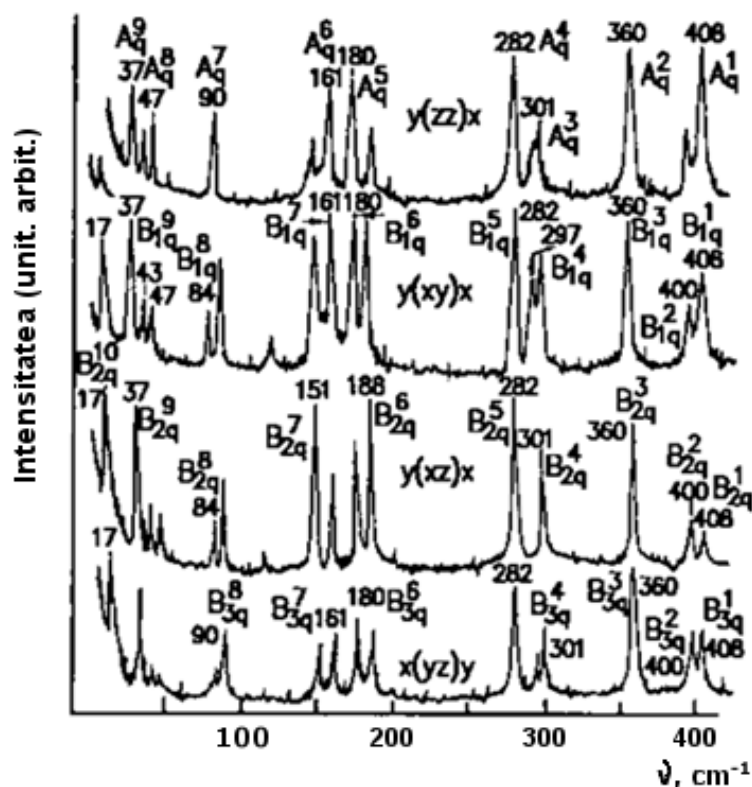


Fig. 1.15. Spectrul împrăștierei Raman în cristalele de PbGa_2S_4 la temperatura 77 K

În Fig. 1.15 sunt prezentate spectrele împrăștierei Raman pentru diferite geometrii de măsurare la temperatura de 77 K. În geometria $y(zz)x$, cele mai intense moduri sunt $A_g^1 - A_g^9$. Modurile de frecvență înaltă, localizate la 408 cm^{-1} , sunt observate în toate geometriile, intensitatea scăzută este caracteristică pentru geometriile $y(xz)x$ și $x(yz)y$. Banda poziționată la 360 cm^{-1} este observată aproape cu aceeași intensitate în toate orientările. Modurile de oscilație situate la 400 cm^{-1} au intensitate înaltă pentru trei simetrii B_{1g} , B_{2g} și B_{3g} . În toate orientările sunt observate liniile la 282 cm^{-1} și 301 cm^{-1} cu simetriile A_g , B_{1g} , B_{2g} și B_{3g} . La 297 cm^{-1} este identificat modul B_{1g}^4 . În diapazonul de la 150 până la 200 cm^{-1} , au fost identificate patru linii, care apar sub forma a două perechi. La temperatura camerei, dependențele de polarizare a acestor linii pot fi văzute în următoarea ordine: liniile 151 cm^{-1} și 186 cm^{-1} au cea mai înaltă intensitate pentru geometriile $y(xz)x$, în timp ce liniile 161 cm^{-1} și 180 cm^{-1} au intensitatea înaltă în cele trei geometrii. La temperatura de 77 K Fig. 1.15, toate cele patru linii sunt permise pentru toate configurațiile experimentale, dar ele au intensități diferite. În baza acestor observații, autorii lucrării [92] consideră că liniile 151 cm^{-1} și 188 cm^{-1} au simetria B_{2g} , în timp ce simetriile liniilor 161 cm^{-1} și 180 cm^{-1} sunt A_g , B_{2g} și B_{3g} , respectiv. Banda observată la 90 cm^{-1} este asociată cu modurile A_g^7 și B_{3g}^8 , iar banda la 84 cm^{-1} cu modurile B_{1g} și B_{2g} . În

regiunea frecvențelor joase, se observă liniile 17, 37, 43 și 47 cm^{-1} , care, de asemenea, au intensități diferite pentru diferite orientări.

În spectrele de reflecție ale cristalelor de PbGa_2S_4 în diapazonul de la 50 până la 500 cm^{-1} pentru polarizări $E \parallel C$ și $E \perp C$ ($E \parallel a$), sunt observate nouă și opt benzi, respectiv (Fig. 1.16).

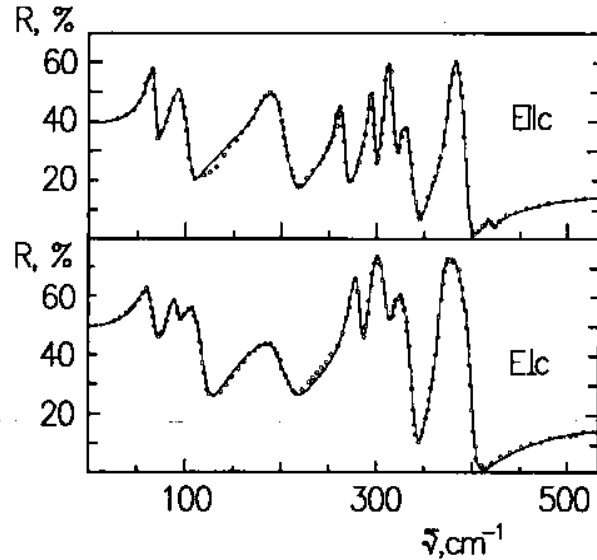


Fig. 1.16. Spectrul de reflecție ale cristalelor de PbGa_2S_4 pentru polarizările $E \parallel c$ și $E \perp c$ (date experimentale: cercuri; rezultate teoretice: linia continuă)

Sub influența câmpului electric macroscopic are loc despicarea vibrațiilor optice cu simetriile B_{1u} , B_{2u} și B_{3u} în moduri longitudinale (LO) și transversale (TO) [58, 93]. Din contururile spectrelor de reflecție, utilizând relațiile de dispersie, au fost calculați parametrii fononilor (frecvența, puterea oscilatorului, coeficientul de atenuare și constantele dielectrice).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{4\pi f_j \omega_{\text{TO}j}^2}{\omega_{\text{TO}j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}; \quad (1.1)$$

Unde ε_∞ este constanta dielectrică de frecvență înaltă; $\omega_{\text{TO}j}$ – frecvența transversală a fononului ($\omega=2\pi\nu/c$); γ_j – atenuarea; j – numărul oscilației; f_j – puterea oscilatorului; și $\omega_{\text{LO}j}$ se calculează din partea imaginară a constantei dielectrice $\text{Im}(-\varepsilon(\omega)^{-1})$. Constanta dielectrică ε_∞ în regiunea frecvențelor înalte se calculează din relația:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (1.2)$$

unde R este valoarea amplitudinii coeficientului de reflecție în diapazonul de frecvențe de la 3000 până la 4000 cm^{-1} pentru polarizarea corespunzătoare a unei de lumină.

După părerea autorilor, contururile spectrelor de reflecție, calculate din relațiile de dispersie, sunt într-o concordanță bună cu spectre experimentale. Valorile ω_{TOj} , f_j și γ_j sunt alese în așa mod, ca contururile calculate ale spectrelor de reflecție să coincidă cât mai bine cu contururile spectrelor de reflecție măsurate. Valoarea permitivității dielectrice a fost calculată ca suma puterilor oscilatorilor, $\epsilon_0 = \epsilon_\infty + 4\pi f_j$.

1.5. Proprietățile optice ale cristalelor de $AgAsS_2$

Sunt cunoscute multe încercări de a sintetiza $AgAsS_2$, printre primii a fost Beland 1948, care a sintetizat din soluție apoasă alcalin-sulfuroasă cristalul de Smithit. Încercările de a precipita Trechmannite au eșuat. În anul 1966 Hall, care utiliza tehnica de călire a tubului de cuarț, a raportat despre sintetizarea a trei modifiții ale $AgAsS_2$: o modifiție cubică de temperatură înaltă, notată (α - $AgAsS_2$), care este stabilă doar în intervalul de temperaturi de la 415-421°C (punctul de topire al $AgAsS_2$); smithit (β - $AgAsS_2$), stabil în intervalul de temperaturi 320-415°C; și o formă de temperatură joasă, cu simetria nedeterminată (γ - $AgAsS_2$), stabilă mai jos de 320±5°C.

Primele descrieri ale modifiției cristalografice $AgAsS_2$ de tip trechmannit, care posedă rețea cristalină romboedrică, au fost făcute de Solly în 1905. Testul chimic calitativ a fost făcut de Smith și Prior în 1907 care au identificat prezenta Ag și As ca elemente majoritare și au presupus corect că trechmannitul reprezintă sulfarsenite de argint. În 1921 a fost evidențiat de către Larsen că trechmannitul este un polimorf de temperatură joasă a smithitei ($AgAsS_2$), care a observat schimbări la încălzire. Nowake și Bahezre în 1963, analizând ambele modifiții smithit și trechmannit cu ajutorul microscopului electronic, a confirmat compoziția identică ($AgAsS_2$).

În lucrarea [94], este descrisă procedura de sinteză a ambelor modifiții ale $AgAsS_2$ smithitului și trechmannitului. Prima modifiție se obține prin cristalizarea rapidă de la temperaturile de 320-420 °C. Radiografia produsului obținut prin cristalizarea rapidă de la temperatura mai joasă de 320 °C arată reflecții adăugătoare care nu sunt compatibile cu smithitul dar sunt caracteristice structurilor romboedrice.

În această lucrare, au fost raportate rezultatele măsurării dimensiunilor celulei elementare a trechmannitului sintetic.

Tabelul 1.4. Dimensiunile celulei elementare a trechmannitului sintetic și natural

	Trechmannitei sintetică [94]	Trechmannitei naturală (Nowacki and Kunz, 1961)
a_{hex}	$13,967 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$14,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$
c_{hex}	$9,135 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$9,15 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$	$0,6540 \pm 0,0002$	$0,653 \pm 0,001$
a_{rh}	$8,619 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$8,65 \pm 0,01 \text{ \AA}$
α_{rh}	$108^{\circ}14' \pm 4'$	$108^{\circ}17' \pm 7'$

În lucrarea [95] este efectuată sinteza și caracterizarea structurilor solide dintre miargyrit (AgSbS_2) și smithit (AgAsS_2) unde este descrisă procedura de sinteză a două forme polimorfe existente ale AgAsS_2 . În lucrare se face referință bibliografică la anul 1968, când Rolland a sintetizat trechmannitul prin coacerea smithitului la temperatura de 290°C timp de 315 ore și a arătat că trechmannitul are o rețea cristalină hexagonală. Hall în 1966 și Rolland în 1970 au identificat temperatura de echilibru a inversiei dintre stările polimorfe (smithit – trechmannit). Importanța acestei lucrări constă în prezentarea diagramei fazelor polimorfe, care descrie regimul de temperaturi la sinteza fazei polimorfe necesare.

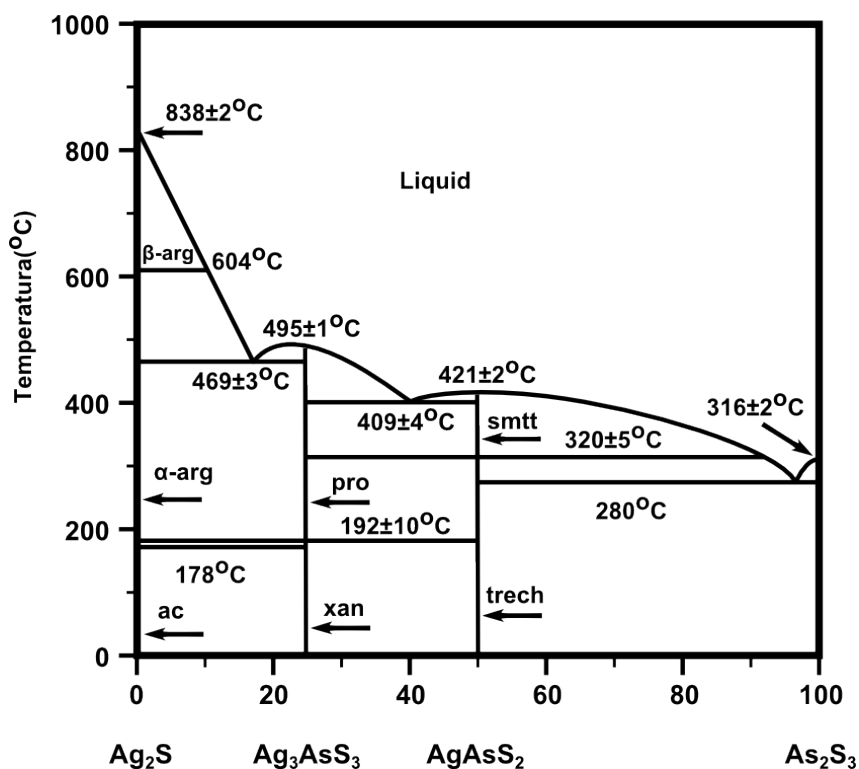


Fig.1.17. Diagrama fazelor polimorfe
 abrevierile: ac = acanthit; arg = argentit, xan = xanthoconit,
 pro = proustit, smt = smithit, trech = trechmannit

În lucrarea [96] sunt prezentate rezultatele calculelor spectrelor indicelui de refracție, care prezintă interes din punctul de vedere al comparației cu rezultatele expuse în această teză. Menționăm că în lucrare lipsesc informații despre componentele ordinare și extraordinare ale indicelui de refracție. Ca rezultat, lipsește complet informația referitoare la dependența indicelui de refracție de polarizare și la punctele izotrope, care este necesară pentru descrierea proprietăților optice ale materialului.

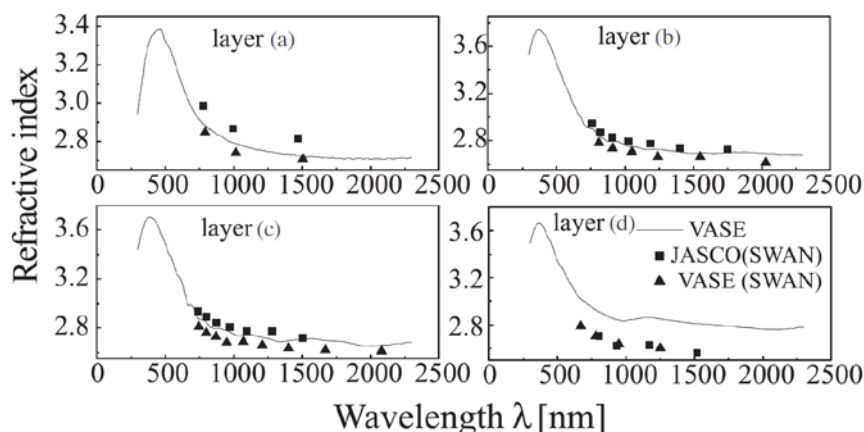


Fig. 1.18. Spectrele indicilor de refracție pentru diferite condiții de obținere a peliculelor AgAsS_2 utilizând metoda de depunere cu laser în impuls PLD [96]

În Fig. 1.19 sunt prezentate rezultatele măsurării spectrelor de transmisie utilizând elipsometrul VASE. Curbele a, b, c și d corespund diferitelor probe ai căror parametri sunt prezentați în Tabelul 1.5.

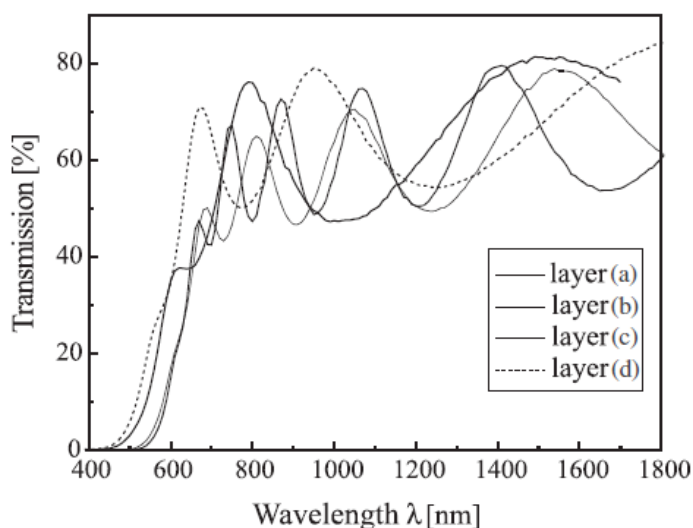


Fig. 1.19. Spectre de transmisie măsurate cu elipsometrul VASE [96]

În lucrarea [96] este descrisă sintetizarea materialului AgAsS_2 prin metoda PLD, care constă dintr-o cameră vidată și un sistem optic cu laser. Laserul operează la lungimea de undă 248 nm, cu energia de 200mJ/impuls, durata impulsului de 30ns, și frecvența 20Hz. Densitatea

energiei pe probă constituie 0,5-1J/cm². Fascicolul lovește ținta sticlei calcogenice sub un unghi de 45°. Temperatura substratului, pe care se depune materialul evaporat, este încălzit la temperatura de 40°C. În calitate de substrat este utilizată sticla de cuarț. Analiza calitativă a straturilor obținute a fost efectuată prin metoda dispersiei energiei razelor X (EDX). În Tabelul de mai jos sunt prezentate condițiile de realizare a depunerii PLD.

Tabelul 1.5. Condițiile de realizare a PLD și rezultatele analizei compoziției, grosimea peliculelor a fost calculată din măsurători cu elipsometrul VASE

Sample	Thickness [nm]	KrF laser intensity [J/cm ²]	PLD time [min]	Method	Ag [at. %]	As [at. %]	S [at. %]	H [at. %]	H in SiO ₂ [at. %]
a	276	1	5	RBS	32.1	24.9	43.0	–	–
				ERDA	25.1	25.6	39.8	9.5	0.7
				EDXA	35.5	24.1	40.4	–	–
b	643	1	10	RBS	32.9	25.3	41.8	–	–
				ERDA	29.8	22.9	37.8	9.5	3.6
				EDXA	33.0	25.8	41.2	–	–
c	798	1	15	RBS	30.0	21.9	48.1	–	–
				ERDA	26.4	19.3	42.3	12.0	–
				EDXA	30.7	27.5	41.8	–	–
d	453	0.5	20	RBS	28.5	29.2	42.3	–	–
				ERDA	22.6	23.0	33.4	21.0	1.8
				EDXA	25.3	30.1	44.6	–	–

În lucrarea [97] sunt prezentate spectrele de absorbție a mai multor minerale ternare sulfide. Interesul pentru această lucrare constă în comparația datelor din ea cu cele obținute și prezentate în teză dată. În această lucrare a fost determinată banda interzisă a materialului egală cu 1,92eV, însă precizia acestor date este foarte joasă din cauza metodei imperfecte folosite, care asigură o precizie de zeci de procente. Pentru determinarea exactă a benzii interzise este nevoie de observarea unei structuri fine de natură excitonică în spectrele optice măsurate în regiunea marginii de absorbție, care nu a fost realizată în această lucrare. Astfel de investigații au fost efectuate în teza dată și sunt prezentate în capitolele următoare.

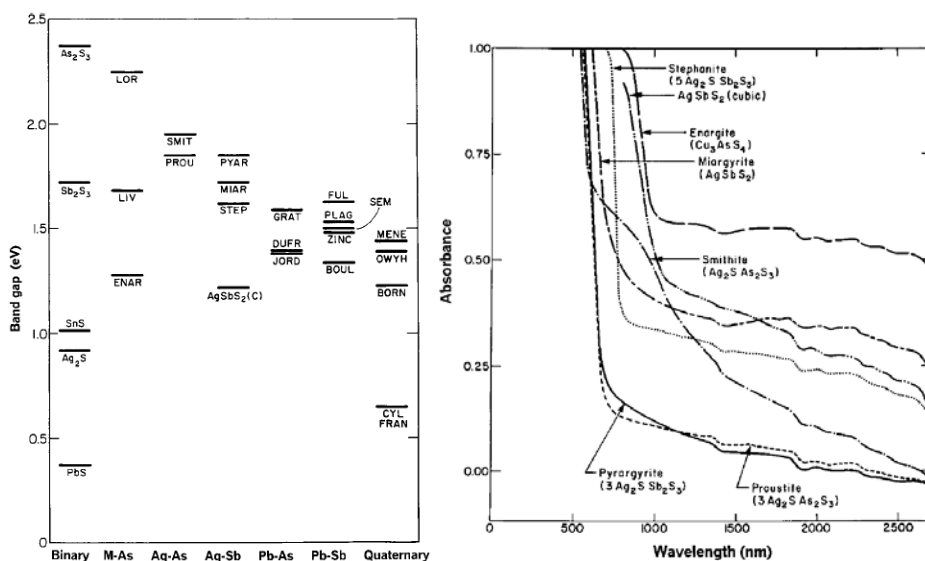


Fig. 1.20. Comparația benzilor interzise ale diferitelor materiale și spectrele optice în regiunea marginii de absorbție a compușilor ternari Ag-As-S și altor materiale

Informația referitoare la investigarea spectrelor Raman ale cristalele naturale cu structura smithitului AgAsS_2 poate fi găsită în lucrările [98, 99].

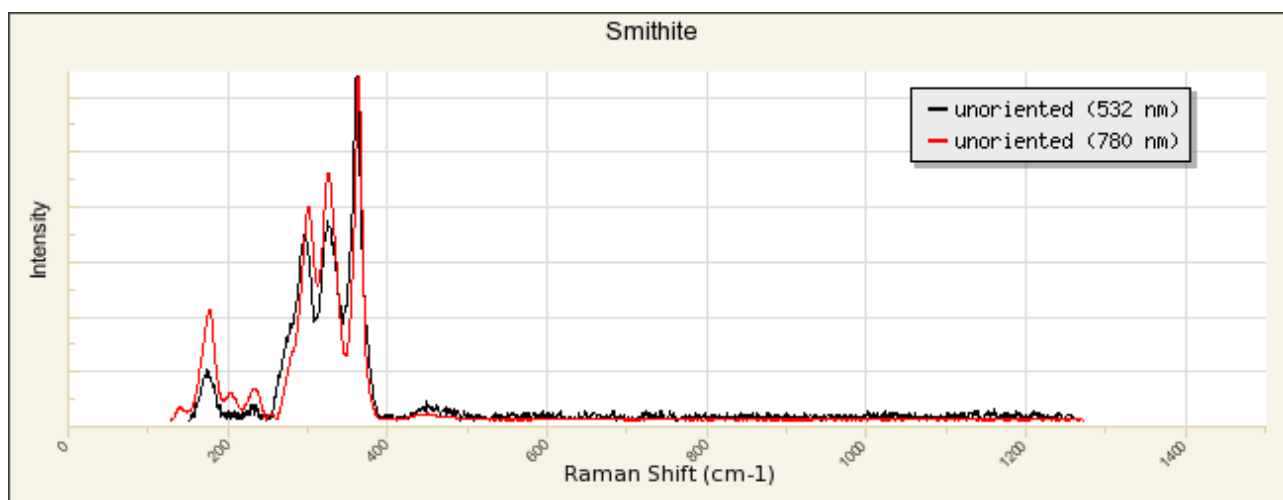


Fig. 1.21. Spectrul Raman al cristalului de smithită AgAsS_2 [99]

La o analiză mai minuțioasă a structurii cristalele AgAsS_2 se evidențiază două structuri: piramidale AsS_3 , asemănătoare cu As_2S_3 , și forme liniare Ag-S. Atomul de As este înconjurat octaedric de atomii de S (având forma octaedrului deformat), care formează piramide trigonale cu forma neregulată. Trei piramide formează o moleculă de As_3S_6 , în care trei atomi de S aparțin la doi atomi de As. Astfel de molecule posedă legături puternice prin atomii de Ag în planul yz, dar în direcția x legătura este mai slabă.

Tabelul 1.6. Parametrii rețelei și poziția atomilor în celula elementară a cristalului Smithite

	Grupul de simetrie	Parametrii rețelei, Å/grad				Bazis (unit. subrețelei)			
		a	b	c	β	Atom	x	y	z
AgAsS_2	$C2/c(C_{2h}^6)$	17,23	7,78	15,19	101,2	Ag1	0,856	0,62	0,091
						Ag2	0,932	0,12	0,419
						Ag3	0,0	0,888	0,25
						Ag4	0,0	0,374	0,25
						As1	0,753	0,864	0,266
						As2	0,673	0,623	0,422
						As3	0,908	0,624	0,414
						S1	0,908	0,412	0,101
						S2	0,93	0,914	0,086
						S3	0,627	0,174	0,221
						S4	0,643	0,664	0,286
						S5	0,783	0,968	0,388
S6	0,707	0,945	0,072						

În baza mecanicii cuantice, în lucrarea [100] au fost calculate cu ajutorul programului FEFF 8 densitățile stărilor electronice în materialul AgAsS_2 [100]. Rezultatele calculelor sunt prezentate în Fig. 1.22.

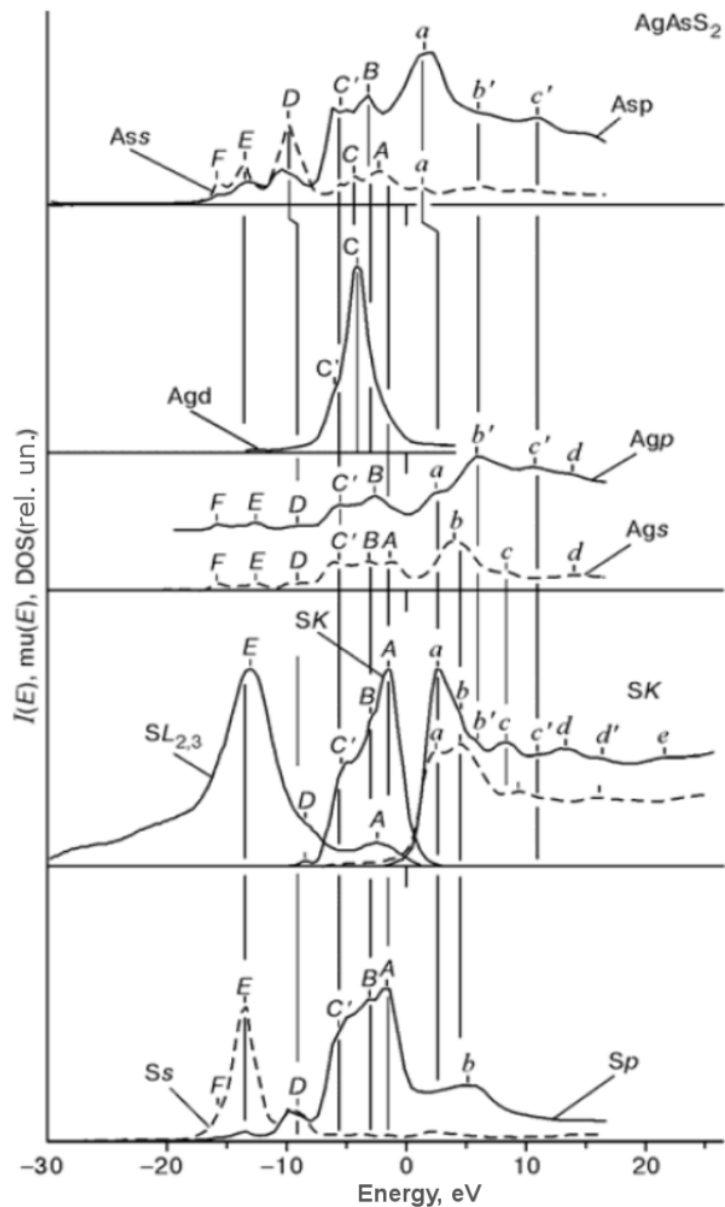


Fig. 1.22. Densitatea stărilor electronice în AgAsS_2 prezentată în unități relative, în comparație cu spectrele de emisie și de absorbție Roentgen a sulfului

Valoarea zero a energiei corespunde maximului benzii de valență. Densitatea stărilor **s** și **p** a As este mărită de 2 ori, iar densitatea stărilor **d** a Ag este micșorată de 4 ori, comparativ cu densitatea **s** și **p** a sulfului.

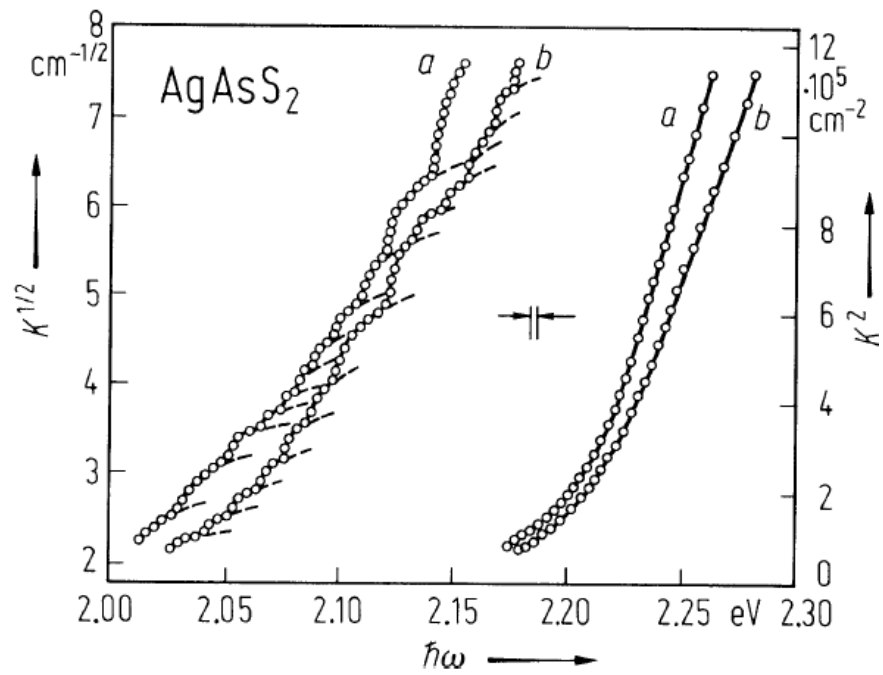


Fig. 1.23. Spectre de absorbție ale cristalelor AgAsS_2

În Fig. 1.23, este prezentată structură fină a marginii de absorbție pentru tranzițiile indirecte (în partea stângă), și marginea de absorbție pentru tranzițiile directe (în partea dreaptă). Curba (a) corespunde polarizării perpendiculare, iar curba (b) corespunde polarizării paralele, măsurate la temperatura de 295 K [101].

1.6. Concluzii la capitolul 1

1. Rezultatele analizei efectuate demonstrează necesitatea cercetării anizotropiei proprietăților optice în regiunea marginii de absorbție a cristalelor CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 , AgAsS_2 , și determinarea dependenței indicelui de refracție de polarizarea și direcția vectorului de undă a luminii în raport cu axa optică a cristalelor și determinarea lungimii de undă izotropă (λ_0) pentru elaborarea filtrelor optice.

2. S-a constatat necesitatea cercetării dependenței de polarizare a spectrelor excitonice în cristalele de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 , AgAsS_2 cu o rezoluție sporită față de măsurătorile efectuate până la momentul începerii lucrărilor asupra disertației date, pentru identificarea benzii interzise și parametrilor stărilor excitonice, utilizând ca bază spectrele de absorbție, reflecție, luminescență și reflecție modulată după lungimea de undă, la diferite temperaturi din diapazonul 10-300 K, precum și necesitatea calculării funcțiilor optice (n , k , ϵ_1 , ϵ_2) în regiunea stărilor excitonice.

3. S-a constatat absența completă a datelor cu referință la dependența de polarizare a spectrelor de reflecție și reflecției modulate după lungimea de undă în regiunea spectrală de 2-6 eV ($E > E_g$) pentru cristale de CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , PbGa_2S_4 , AgAsS_2 , care la moment lipsesc complet în publicații. Aceste date prezintă un interes deosebit pentru identificarea structurii benzilor energetice, tranzițiilor electronice și obținerea funcțiilor optice (n , k , ϵ_1 , ϵ_2) prin calcule Kramers–Kronig.

2. BIREFRINGENȚA ÎN CRISTALELE $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 și AgAsS_2

2.1. Metoda de măsurare a spectrelor de transmisie optică

În Fig. 2.1 este prezentată o schemă tipică a instalației spectroscopice cu un fascicul utilizată pentru măsurarea spectrelor de transmisie. Pentru înregistrarea semnalului de la detectorul de radiație, este utilizată metoda detectării cu sensibilitate de fază. Lumina de la o sursă de bandă largă (de obicei, o lampă cu halogen cu fir de wolfram) este modulată de un obturator rotativ cu viteză unghiulară constantă. Viteza de rotație a obturatorului este determinată de un circuit electronic special conectat la un optocuplu montat pe modulator. În calitate de detector de radiație este folosit un tub fotomultiplicator.

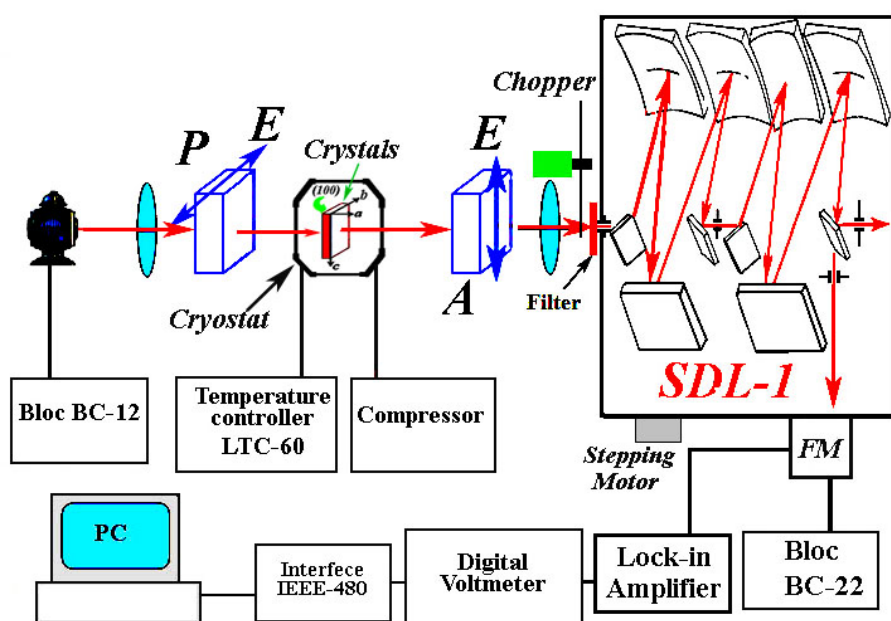


Fig. 2.1. Instalația experimentală pentru măsurarea transmisiei optice la temperaturi joase

Ulterior, fluxul de lumină este focalizat pe probă, iar fluxul de lumină divergent de la probă este colectat de al doilea condensor, care îl îndreaptă spre fanta de intrare a monocromatorului. Modulatorul este instalat în imediata apropiere a lămpii. În așa caz, este expusă modulării doar lumina de la sursa de radiație. Dacă modulatorul este instalat în apropierea fantei de intrare a monocromatorului, atunci se va modula atât radiația de la lampă, cât și radiația de fond. De regulă, atunci când se utilizează o sursă de lumină de bandă largă, în calea fasciculului de lumină este plasat un filtru, care nu permite trecerea luminii, lungimea de undă a căreia este mai mică decât o anumită valoare limită λ_x , iar permite trecerea luminii cu lungimi de undă mai mare. Acest filtru este destinat să elimine din spectru lungimile de undă, care corespund ordinilor superioare ale rețelei de difracție (ordinul al doilea, al treilea etc.). În

rezultat, domeniul de măsurare disponibil este de la λ_x până la $2\lambda_x$. Pentru domeniul vizibil și infraroșu apropiat, se utilizează filtre dintr-un set standard de sticlă optică colorată.

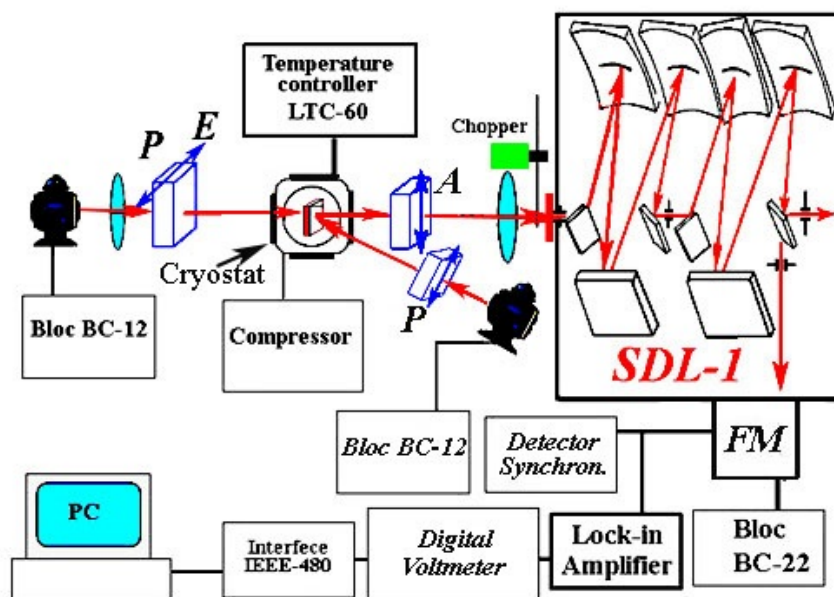


Fig. 2.2. Instalația experimentală pentru măsurarea spectrelor în lumina polarizată cu cristalul plasat între doi polarizori cu polarizări paralele sau perpendiculare

Această metodă prevede măsurarea a două spectre – primul spectru se măsoară în absența probei, al doilea spectru se măsoară în prezența probei. Spectrul măsurat în absența probei se numește spectru de referință (de reper, de fond). Condiția obligatorie este ca geometria experimentului să fie identică pentru ambele măsurări ale spectrului. Spectrul de transmisie rezultat se calculează ca raportul dintre spectrul măsurat în prezența probei și spectrul de referință.

2.2. Procedura de calcul a indicelui de refracție din spectrele de interferență a transmisiei

2.2.1. Dispersia indicelui de refracție

Dispersia indicelui de refracție n_o și n_e în domeniul marginii de absorbție este determinată de particularitățile structurii benzilor energetice. Regulile de selecție a tranzițiilor electronice determină caracterul (permis sau interzis) al acestor tranziții [103]. De ele depind valorile absorbției și constantei dielectrice în polarizări corespunzătoare și, ca rezultat, semnul birefrinței. Aceste particularități, pe măsura apropierei de marginea de absorbție fundamentală, conduc la creșterea rapidă a indicelui de refracție în una din polarizări și creșterea mai lentă în a doua polarizare. Acest fenomen este explicat prin anizotropia marginii de absorbție a cristalului în polarizarea corespunzătoare.

Partea imaginară a constantei dielectrice complexe se determină din relația

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\hbar\omega}{E_0^2\omega\varepsilon_0} W_{CV}, \quad (2.1)$$

unde W_{CV} este probabilitatea tranziției electronice

$$W_{CV} = \frac{4\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m^2} \frac{A_0^2}{(2\pi)^3} \int |\Pi_{CV}^e|^2 \delta(E_C - E_V - \hbar\omega) d^3k, \quad (2.2)$$

iar A este potențialul vectorial

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = A_0 \vec{e} \cdot \omega_0 \sin(\vec{k}\vec{r} - \omega t). \quad (2.3)$$

Rezultă că partea imaginară a constantei dielectrice complexe este egală cu

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{m^2 \omega^2 \pi^2 \varepsilon_0} \int_{\Omega} |\Pi_{CV}^e|^2 \delta(E_{CV} - \hbar\omega) d^3\vec{k}, \quad (2.4)$$

unde δ – funcția în această formulă determină îndeplinirea legii conservării energiei. Tranzițiile electronice pot avea loc, atunci când energia fotonului este egală cu intervalul energetic $E_C - E_V$. Aceasta reprezintă prima condiție (legea de selecție) pentru realizarea tranziției electronice. În afară de aceasta, $\varepsilon_2(\omega)$ depinde de elementul matriceal $|\Pi_{CV}^e|^2$, valoarea căruia este determinată de funcția de undă a stării inițiale și finale a tranziției. Pentru cristale anizotrope, aceste relații trebuie să fie analizate la fiecare polarizare aparte. În polarizarea permisă, coeficientul de absorbție și $\varepsilon_2(\omega)^{\text{perm}}$ depășesc semnificativ valoarea în polarizarea interzisă $\varepsilon_2(\omega)^{\text{interz.}}$ ($\varepsilon_2(\omega)^{\text{perm}} \gg \varepsilon_2(\omega)^{\text{interz.}}$).

În zona de transparență a cristalului, absorbția este mică și este determinată de mai multe mecanisme, așa ca activitatea optică naturală sau benzile de absorbție locale în diferite polarizări, determinate de impurități, defecte etc. Existența în cristal a două tipuri de unde (ordinare și extraordinare), care posedă doi indici de refracție n_o și n_e , este determinată de tensorul permitivității dielectrice $\varepsilon(\omega, k)$, care depinde de frecvența ω și de vectorul de undă k . Dispersia spațială, cu alte cuvinte, dependența constantei dielectrice de vectorul de undă k , determină apariția elementelor nondiagonale ale tensorului permitivității dielectrice ε_{zz} . Astfel, la multe cristale anizotrope în domeniul marginii de absorbție indicele de refracție este $n_o > n_e$, iar în

domeniul transparenței $n_o < n_e$. Este posibilă și varianta opusă. Undele reciproc perpendiculare cu indicii de refracție n_o și n_e pot interfera în cristal.

Propagarea undelor electromagnetice în mediul transparent este descrisă de ecuațiile de undă, obținute din ecuațiile lui Maxwell:

$$\Delta E = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}, \quad (2.5)$$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

unde E este vectorul intensității câmpului electric; ε – permitivitatea dielectrică a cristalului, care se descrie în sistemul principal de coordonate prin tensorul simetric de ordinul doi; ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} – componentele independente și diferite de zero ale constantei dielectrice. Secțiunea transversală a planului optic perpendicular pe axa X a radiației, ce se propagă în direcția axei X a unui cristal uniaxial, prezintă o elipsă cu semiaxele ε_{yy} și ε_{zz} . În așa caz, ecuația (5) are următoarea formă matriceală:

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} \begin{pmatrix} E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \frac{\omega^2}{C^2} \begin{pmatrix} \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Forma diagonală ((2.6) a constantei dielectrice a cristalului poate fi obținută neglijând interacțiunea dintre undele polarizate în plane reciproc perpendiculare. Dacă interacțiunea există, atunci relația este descrisă de elemente non-diagonale diferite de zero ale matricei tensorului permitivității dielectrice:

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} \begin{pmatrix} E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \frac{\omega^2}{C^2} \begin{pmatrix} \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

În cazul lipsei interacțiunii, adică $\varepsilon_{yz} = 0$, ecuația ((2.8) are soluții, care sunt caracterizate de valori $K_o = (2\pi n_o/\lambda)$ și $K_e = (2\pi n_e/\lambda)$, unde K_o și K_e sunt valorile vectorului de undă pentru undele ordinare și extraordinare.

$$N_o^2 = \varepsilon_{yy}, n_e^2 = \varepsilon_{zz} \quad (2.9)$$

În caz că $\varepsilon_{yz} \neq 0$, soluția ecuației ((2.8) duce la următoarele rezultate [4]:

$$K_+ = 2\pi n^+ / \lambda, \quad K_- = 2\pi n^- / \lambda, \quad (2.10)$$

$$n^+ - n^- = [1 + Y2(\lambda)] / 2\epsilon_{yz} / n, \quad (2.11)$$

unde $n = (n_e + n_o) / 2$ este valoarea medie a indicelui de refracție; $Y(\lambda) = n(n_e - n_o) / \epsilon_{yz} = (n_e^2 - n_o^2) / 2\epsilon_{yz}$.

Existența în cristal a undelor ordinare și extraordinare, pentru care există indicii de refracție n_o și n_e , va duce la apariția interferenței între aceste unde. Dacă indicii de refracție n_o și n_e se intersectează la o lungime de undă, atunci are loc un schimb de energie între aceste unde. Aceasta lungime de undă este numită lungimea de undă izotropă (sau punct izotrop). Valoarea Y suferă o schimbare bruscă la trecerea prin PI. Dacă $\epsilon_{yz} = 10^{-6}$ [61], atunci Y se modifică de la 0 până la 10^3 pe când $\Delta n = n_e - n_o$ se modifică de la 0 până la 10^{-3} . La îndepărtarea de la λ_o valoarea Y posedă valori mari, dar se modifică nesemnificativ cu schimbarea λ . În această regiune, din (2.11) se obține $n^+ - n^- = n_e - n_o$. Astfel, în vecinătatea λ_o , care este limitată de intervalul spectral cu variație bruscă a parametrului Y , noțiunea de undă ordinară și extraordinară pierde sensul propriu și îl recapătă în afara acestui interval. Aceeași concluzie rezultă din analiza undelor polarizate cu n^+ și n^- atunci când ne îndepărtăm de la PI [66].

Din punct de vedere fizic, acest lucru înseamnă că cele mai efective interacțiuni ale modurilor, adică transferul de energie dintr-o undă în alta, se realizează în PI al cristalului, unde interacțiunea este determinată de elementul de legătură între moduri ϵ_{yz} . Atunci când $|n_e - n_o| \gg \epsilon_{yz}$, în cristal se propagă două unde, care practic nu interacționează, cu indici de refracție n_o și n_e . Ponderele energiei care este transferată din modul polarizat de-a lungul axei Y în modul polarizat de-a lungul axei Z, după distanța parcursă X în cristal, este determinată de relația (2.12) [15].

$$J_T(X, \lambda) = [J_y(x)J_z(x)]^{0.5} |\beta|^2 \frac{\sin^2 \left[\left(|\beta|^2 + \left(\frac{\Delta K}{2} \right)^2 \right)^{0.5} X \right]}{|\beta|^2 + \left(\frac{\Delta K}{2} \right)^2} \quad (2.12)$$

În ecuația (2.7), în lipsa interacțiunii dintre moduri, $J_y(x)$ reprezintă intensitatea modului polarizat de-a lungul axei Y, după distanța X parcursă în cristal; $J_z(x)$ reprezintă intensitatea respectivă pentru modul polarizat de-a lungul axei Z, β este parametrul de interacțiune, proporțional cu ϵ_{zz} .

$$\beta = \pi \epsilon y z / n \lambda, \Delta k = k e - k o = 2 \pi (n e - n o) / \lambda, \quad (2.13)$$

În regiunea de transparență a cristalului, absorbția este mică. Produsul intensităților modurilor polarizate de-a lungul axelor Y și Z este egală cu intensitatea radiației ce cade pe cristal J_0 adică, $J_y(x)J_z(x) = J_0^2$. În PI al cristalului, unde $\Delta k = 0$, se îndeplinește condiția:

$$J_T(x, \lambda_0) = J_0 \sin^2 |\beta| x, \quad (2.14)$$

În cristalele CuGaS₂ intersecția indicilor de refracție n_o și n_e în apropierea marginii de absorbție are loc la câteva lungimi de undă. De asemenea, are loc intersecția indicilor de refracție în adâncimea benzii de absorbție.

2.2.2. Procedura de calcul a indicelui de refracție

Utilizând dependenta transmisiei de lungimea de undă, care este prezentată în figura de mai jos, ne vom conduce de următoarea procedură de calcul a coeficientului de refracție din spectrele de reflecție:

1. Din fișierul de date obținut în urma măsurării spectrelor de transmisie, tabelul cu date inițiale format din două coloane, energia în eV și valoarea coeficienților de transmisie, se construiește spectrul de transmisie (Fig. 2.3). Din spectrul de interferență a transmisiei se calculează indicele de refracție.

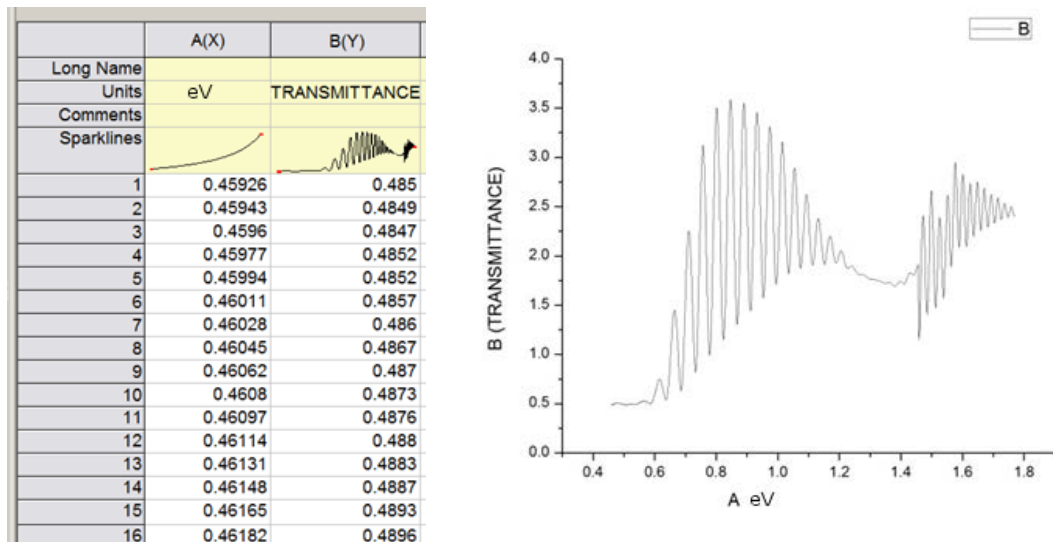


Fig. 2.3. Tabelul cu date inițiale și graficul interferenței format după date inițiale

2. Pentru calculul coeficienților de refracție, urmează a fi găsită poziția maximurilor în spectrul de reflecție. Trebuie de menționat că, atunci când coloana lungimilor de undă sau a

energiilor în tabelul cu date inițiale are caracter descrescător, programul Origin nu va găsi maximurile și va indica mesajul de eroare.

3. Există două variante de transformare a consecutivității crescătoare și descrescătoare: prima constă în manipularea cu date din coloane în fișierul Excel, iar a doua constă în transformarea lungimii de undă în energia cuantelor, și invers.

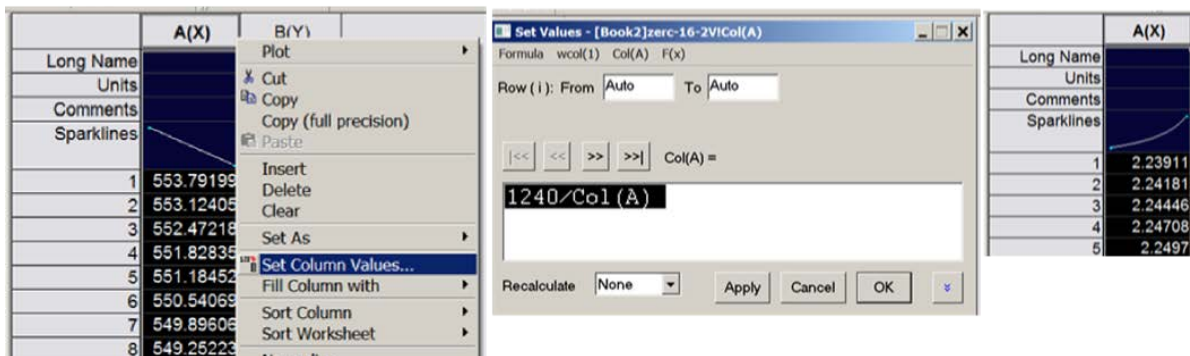


Fig. 2.4. Inițierea operației matematice asupra coloanelor și rezultatul operației

4. Procedura de căutare a extremelor spectrului:

- se selectează ambele coloane (x și y);
- se deschide opțiunea Analysis, Spectroscopy, Baseline and Peaks, Open Dialog, ok;

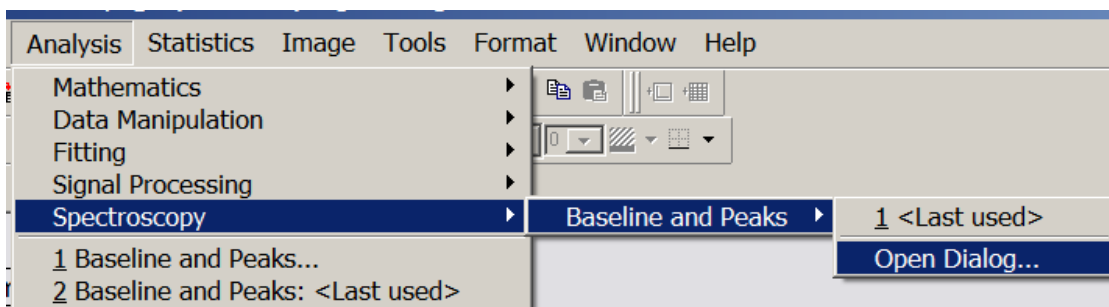


Fig. 2.5. Inițierea operației de căutare a extremelor

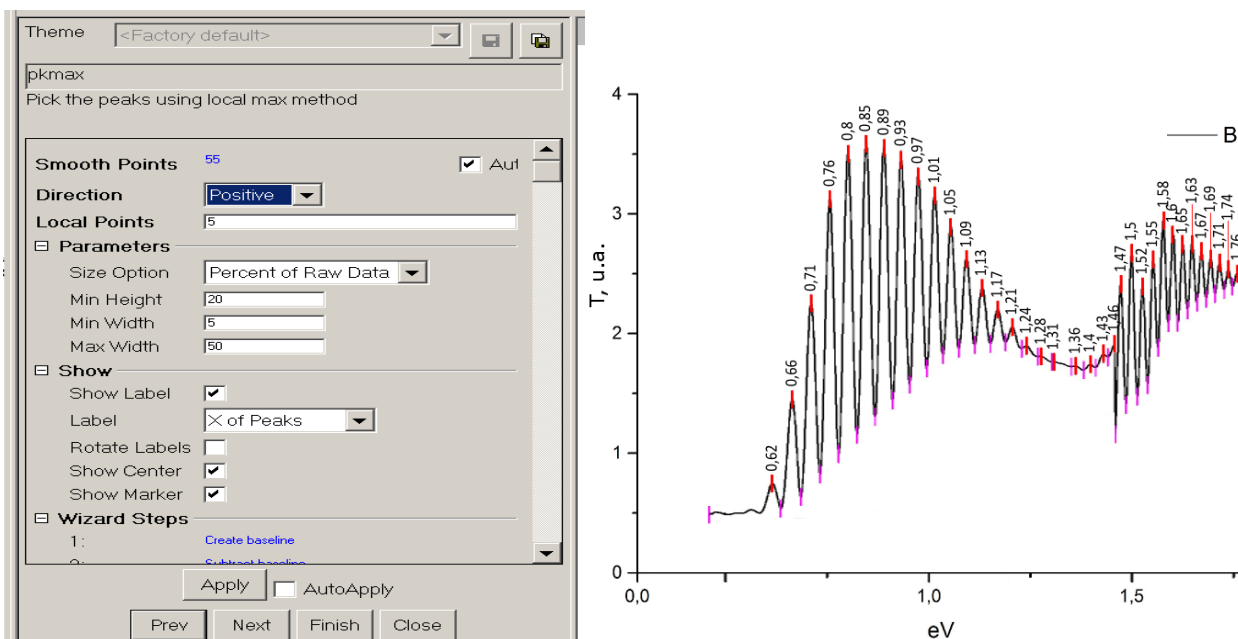


Fig. 2.6. Condițiile de căutare a maximurilor și rezultatul lor

- la această etapă, este posibil de configurat condițiile de căutare a extremelor. În dependență de spectrul avut, după apăsarea „Next” va fi prezentat graficul cu poziția maximurilor pe grafic, dacă rezultatul satisface, se tastează “Finish”, dacă nu – „Prev” pentru revenirea la etapa de ajustare.

După finalizarea căutării, în tabelul de date inițiale se obține informația necesară cu denumirea PeaksInfo.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)
Long Name				
Units	NANOMETER	TRANSMITTANCE	E	Refraction
Comments			eV	n
Sparklines				
1	0.4592	0.485	0.615	2.117
2	0.4594	0.4849	0.664	2.224
3	0.4596	0.4847	0.710	2.247
4	0.4597	0.4852	0.756	2.296

29-V-Pb-G_T \ PeaksInfo1 \ Integration_Report1 \ Integrated_C

Fig. 2.7. Tabelul cu rezultate de căutare a extremelor

5. În stânga, la structura documentului se face click dreapta, se alege New Window, Excel, se va deschide o pagină de Excel în care trebuie introdusă coloana B(X1) PeakX care reprezintă poziția maximurilor pe axa X.

B4		=1.239644/(2*\$D\$2*((A5)-(A4)))					
	A	B	C	D	E	F	G
1	PeakX			d=6mkm			
2		n=1/(2d(Y2-Y1))		6			
3	Peak						
4	0.61538	2.117312					
5	0.66417	2.224934					
6	0.7106	2.247686					

Fig. 2.8. Fereastra de calcul a indicelui de refracție în Excel

- Formula de calcul $[=1.239644/(2*\$D\$2*((A5)-(A4)))]$ a indicelui de refracție $\{ \$D\$2 \}$ – elementul dat este constanta grosimii cristalului.
- Se formează coloana cu valori a coeficienților de refracție, care sunt ulterior copiați în tabelul cu date inițiale.

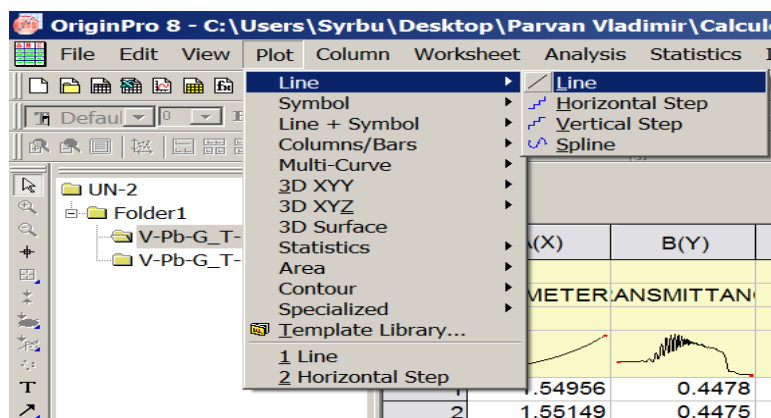


Fig. 2.9. Inițierea operației de construcție a graficelor

6. Se construiește dependența indicelui de refracție de energie: când este activ tabelul fără nici o selecție, se găsește meniul Plot, Line, Line. Cu ajutorul săgeților albastre din stânga "Hide Available Data" se aleg coloanele care vor servi la formarea graficului. Alegerea se face prin bifarea coloanelor potrivite pentru axele X și Y, apoi se tastează "Add" și ok.

Pe același grafic pot fi introduse mai multe dependențe prin tasta "Add" formând dependențe complexe. De exemplu, se formează dependența Indicelui de Refracție de Energie și a coeficientului de Reflecție.

7. A doua variantă de formare a graficelor complexe este de a copia un grafic și de a-l introduce în al doilea. Trebuie de menționat că pentru suprapunerea a două sau mai multe grafice diferite, e necesar a ajusta scările graficelor care se modifică prin dublul clic pe axa care dorim să o modificăm.

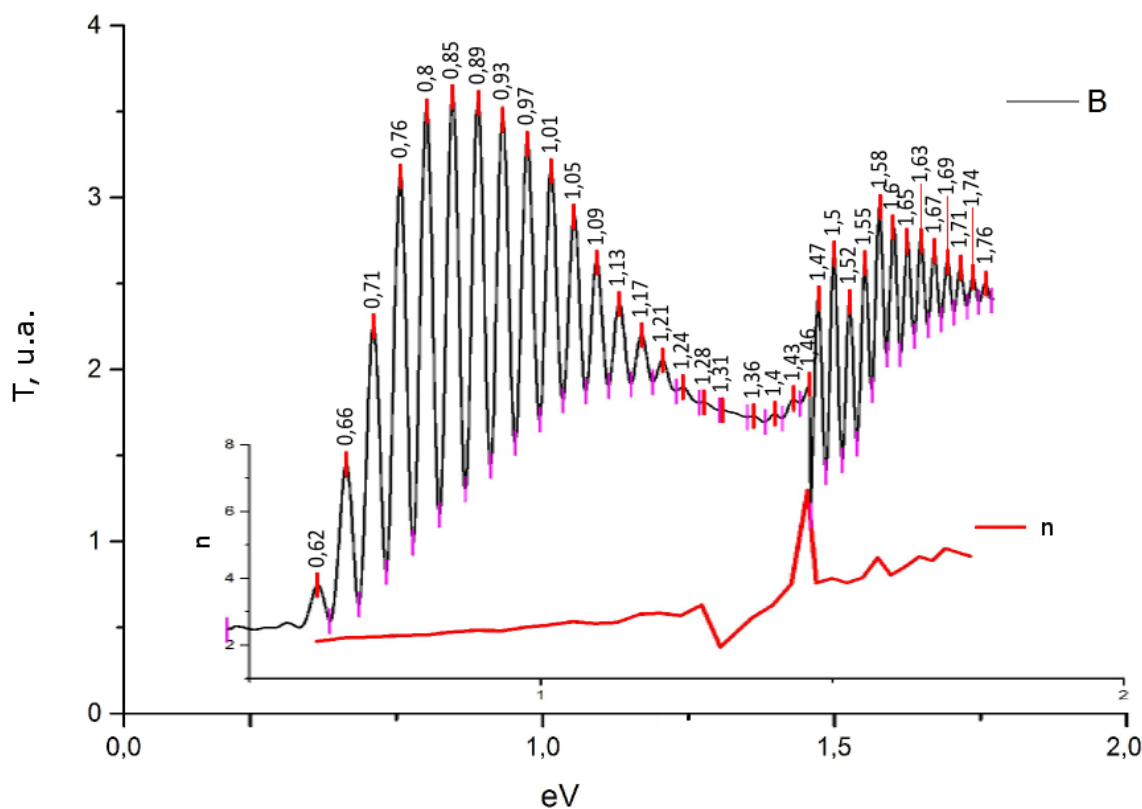


Fig. 2.10. Reprezentarea complexă a interferenței, maximurilor identificate, utilizate la calculul indicelui de refracție reprezentate pe același grafic

2.3. Birefrința în cristalele CdGa_2S_4

O trăsătură caracteristică a tiogalatului de cadmiu (CdGa_2S_4) este dispersia indicelui de refracție n_o și n_e în regiunea marginii de absorbție, care este legată de particularitățile structurii benzilor energetice. Regulile de selecție a tranzițiilor electronice determină caracterul (permis, interzis) al acestor tranziții. De tranziții depinde valoarea absorbției și valoarea constantei dielectrice în polarizări corespunzătoare și, ca rezultat, semnul birefrinței. Aceste particularități duc la creșterea unuia dintre indicii de refracție, pe măsura apropierii de marginea de absorbție fundamentală. Această particularitate determină anizotropia marginii de absorbție a cristalului în polarizarea corespunzătoare. În cristalul tiogalatului de cadmiu, se observă intersecția curbelor de dispersie (punctul izotrop – PI) în regiunea undelor lungi față de marginea de absorbție. Cercetările experimentale ale dependențelor spectrale ale coeficientului de absorbție în diferite polarizări ($E\parallel c$ și $E\perp c$), pentru lumina ce se propagă de-a lungul cristalului CdGa_2S_4 , în realitate arată că în apropierea PI α_{\parallel} și α_{\perp} (α este coeficientul de absorbție) devin apropiate după valoare. Particularitatea este că în cazul polarizării $E\perp c$ se observă o linie de absorbție, iar în polarizarea $E\parallel c$ se evidențiază o bandă de transmisie [9]. Cercetând dispersia birefrinței în cristalele CdGa_2S_4 prin metoda interferenței razelor polarizate, în lucrarea [59] și [66] a fost stabilit că punctul

izotrop $\lambda_0 = 4909 \text{ \AA}$. La trecerea prin punctul izotrop $\lambda_0 = 4909 \text{ \AA}$ birefringența schimbă semnul, de la optic pozitiv în regiunea $\lambda < \lambda_0$ pe optic negativ în regiunea $\lambda > \lambda_0$.

În spectre de transmisie ale cristalelor CdGa_2S_4 , măsurate între două polarizoare cu orientări perpendiculare, este observată prezența unei benzi înguste localizate la lungimea de undă $\lambda = 485,7 \text{ nm}$. În caz că polarizoarele sunt paralele, se observă în aceeași regiune prezența unei linii de absorbție. În spectre de transmisie ale cristalelor CdGa_2S_4 , măsurate între două polarizoare perpendiculare la temperatura de 300 K, se observă interferența (Fig. 2.11, A). Selecția grosimii cristalului a permis de a micșora numărul maximurilor secundare și obținerea pronunțată a maximumului principal la lungimea de undă λ_0 . În Fig. 2.11, B este prezentată dependența de temperatură a lungimii de undă izotrope λ_0 a cristalului studiată în lucrarea dată (curba α), iar pentru comparație este adăugată dependența unei izotrope λ_0 (curba β) în conformitate cu rezultatele lucrărilor [59] și [66]. După cum se observă, schimbarea poziției lungimii de undă izotrope în rezultatele noastre și rezultatele lucrărilor [59] și [66] sunt practic aceleași. Acest lucru indică faptul că girotopia nu este indusă, dar este proprietatea naturală a cristalului.

În lucrările [59] și [66] lungimea de undă izotropă în cazul cristalelor CdGa_2S_4 este observată la lungimea de undă de 490,9 nm. Poziția spectrală a PI λ_0 și proprietățile giratorii ale cristalului de CdGa_2S_4 depind de tehnologia de obținere ale cristalelor, temperatură, presiune și alți factori. Influența acestor factori asupra λ_0 și proprietățile giratorii ale cristalului CdGa_2S_4 sunt analizate în lucrările [59] și [66].

Lumina ce trece prin cristal în regiunea λ_0 rămâne polarizată liniar. Rezultă că are loc interacțiunea a două unde polarizate circular opus, care la trecerea prin cristal capătă diferență de fază, ce este determinată de valoarea girației specifice ρ a cristalului. Aceasta duce la apariția interferenței. În baza interferenței măsurate ale cristalelor cercetate, din structura benzilor $a_1 - a_{11}$ și $B_1 - B_{17}$ pentru cristalul cu grosimea $d = 4,8 \text{ mm}$ a fost calculată dependența spectrală $\Delta n = n_o - n_e$ (Fig. 2.11, B).

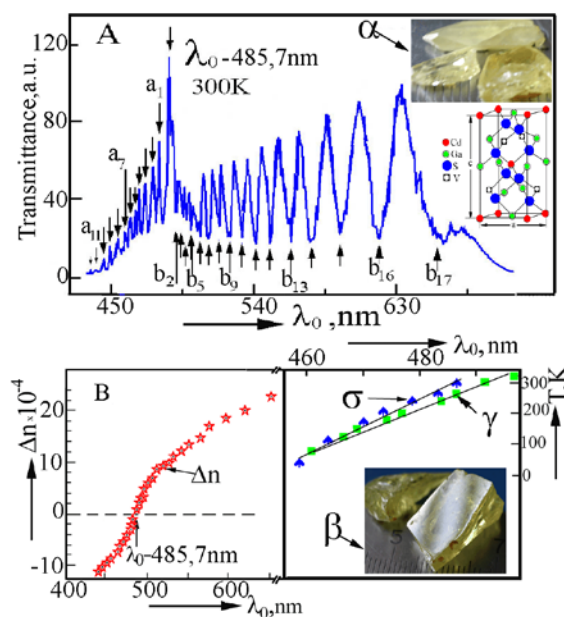


Fig. 2.11. A – Spectru de interferență a transmisiei cristalului CdGa₂S₄ plasat între două polarizoare perpendiculare la temperatura de 300 K; B – dependența de temperatură a lungimii de undă izotrope λ₀ (rezultatele lucrării date – σ și rezultatele lucrărilor de referință [59] și [66] – γ) și dependențele spectrale Δn=n_o – n_e calculate din structurile benzilor de interferență a₁ - a₁₁ și b₁ - b₁₇, pentru cristalul cu grosimea d = 4.8 mm

Cristalele de CdGa₂S₄ sunt optic active, dar din punctul de vedere al simetriei cristalului, CdGa₂S₄ nu este optic activ de-a lungul axei **c**. Activitatea optică se manifestă doar pe direcții perpendiculare axei optice, ea fiind slabă, în comparație cu birefringența liniară. Din acest motiv, prezența λ₀ permite observarea girotropiei în starea curată, fără influența birefringenței în cristale CdGa₂S₄. Valoarea specifică a girației planului de polarizare la propagarea luminii de-a lungul direcției [100] în vecinătatea λ₀ = 4909 Å a fost estimată de către autorii lucrărilor [59] și [66], ea fiind egală cu 16,87 grad/mm. Cu creșterea grosimii cristalului, cele mai apropiate de banda de transparență minime (maxime) a interferenței se deplasează unul spre altul și, la grosimea de d ~ 10 mm, se contopesc într-un singur minim (maxim), localizat pe lungimea de undă λ₀. Același lucru a fost menționat și în lucrarea [66]. Tabloul de interferență este legat de faptul că la îndepărtarea de λ₀, apare birefringența liniară și activitatea optică se manifestă ca birefringența eliptică. Diferența de fază, între două componente polarizate eliptic, căpătată pe un drum unitar, este egală cu

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \left[(\Delta n)^2 + \left(\frac{g_{11}}{n} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.15)$$

unde, Δn = n_e - n_o este birefringența cristalului CdGa₂S₄; λ – lungimea de undă; g₁₁ – componenta diferită de zero a tensorului girației la propagarea luminii în direcția [100] a cristalului CdGa₂S₄; n – valoarea medie a indicelui de refracție. Ca rezultat, lumina polarizată

liniar, propagându-se prin cristal, devine polarizată eliptic. Orientarea elipsei față de axa optică a cristalului și elipticitatea lui depind de lungimea de undă a luminii incidente. Variația intensității luminii la trecerea prin cristalul CdGa₂S₄, plasat între polarizoare perpendiculare, în regiunea spectrală în afara lui λ_0 este descris de relația, care este obținută din fenomenele interferenței analizate luând în considerație girotropia cristalului:

$$I = I_0 \rho^2 \frac{\sin^2\left\{[\rho^2 + (\pi\Delta n/\lambda)^2]^{1/2}\right\}}{\rho^2 + (\pi\Delta n/\lambda)^2}, \quad (2.16)$$

Apariția maximurilor de interferență sunt date de condiția:

$$\left[\rho^2 + \left(\frac{\pi\Delta n}{\lambda}\right)^2\right]^{1/2} d = \left(m + \frac{1}{2}\right) \pi, \quad m=0, 1, 2, \dots \quad (2.17)$$

Iar minimurile sunt date de condiția:

$$\left[\rho^2 + \left(\frac{\pi\Delta n}{\lambda}\right)^2\right]^{1/2} d = m\pi, \quad m=0, 1, 2, \dots \quad (2.18)$$

Din condițiile ((2.17) și ((2.18) rezultă că la variația grosimii cristalului poziția spectrală a maximurilor și minimurilor tabloului de interferență, care sunt observate pe ambele părți ale benzii de transmisie anomală, se deplasează în direcția unul spre altul sau în direcția opusă. Prin aceasta și se explică comportamentul maximurilor și minimurilor laterale.

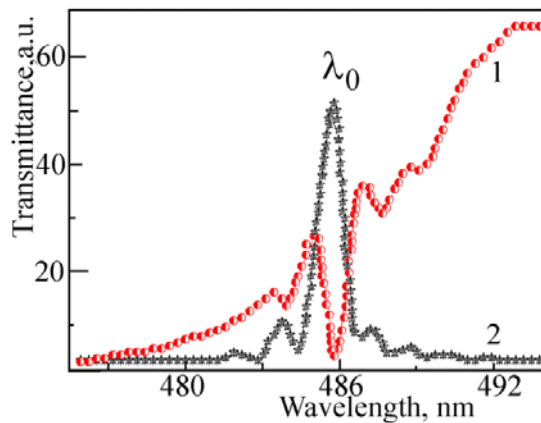


Fig. 2.12. Dependența spectrală ale cristalelor de CdGa₂S₄ plasate între două polarizoare: (1) paralele, (2) perpendiculare (rezultatele lucrării 66)

Mai sus a fost menționat că dacă se ia în calcul dispersia spațială (DS), adică dependența tensorului permitivității dielectrice de vectorul de undă, atunci se manifestă un șir de fenomene noi. Rolul (DS) crește în vecinătatea liniei de absorbție, unde indicii de refracție suferă o creștere semnificativă. Absorbția puternică deseori împiedică cercetările experimentale ale

manifestării DS. De aceea prezintă interes posibilitatea cercetării a astfel de fenomene, care semnificativ ușurează observarea lor. Unul din astfel de cristale este tiogalatul de cadmiu, particularitatea căruia este prezența intersecției curbei de dispersie (punctul izotrop PI) în vecinătatea marginii de absorbție din partea lungimilor de undă lungi. În cristalele CdGa_2S_4 , utilizate în experimentele noastre, PI este la lungimea de undă $\lambda=485,7$ nm. Cercetând dispersia birefrinței cristalului prin metoda interferenței razelor polarizate, în lucrările [59] și [66] s-a stabilit că, la tranziția punctului izotrop, birefrința schimbă semnul. Adică de la optic pozitiv în regiunea $\lambda < \lambda_0$ devine optic negativ în regiunea $\lambda > \lambda_0$.

În conformitate cu lucrările [59] și [66], ținând cont de dispersia spațială, în vecinătatea λ_0 mediul își pierde proprietatea dihroică. Cercetările experimentale ale dependențelor spectrale ale coeficientului de absorbție la diferite polarizări ($E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$) dovedesc că, în vecinătatea PI, valorile α_{\parallel} și α_{\perp} devin apropiate (Fig. 2.12). Particularitatea este că în cazul polarizării $E_{\perp c}$ se observă o linie de absorbție, iar în polarizarea $E_{\parallel c}$ se evidențiază o bandă de transmisie.

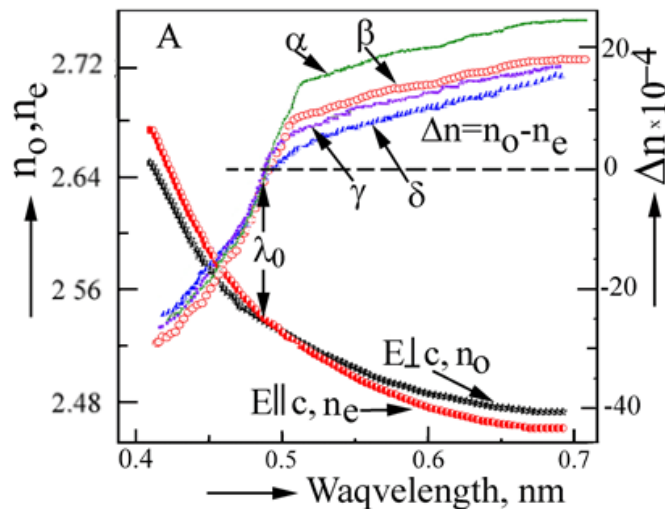


Fig. 2.13. Dependenta spectrală a indicelui de refracție $n_o(E_{\perp c})$, $n_e(E_{\parallel c})$ și diferența indicilor de refracție $\Delta n = n_o - n_e$ pentru probe cu grosimea $d=3$ mm (α), 1,1 mm (β), 0,75 mm (γ) și 0,45 mm (δ)

Din spectrele de interferență a transmisiei cristalelor CdGa_2S_4 în polarizări $E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$ este determinată dependența indicelui de refracție pentru polarizări corespunzătoare. Indicii de refracție se intersectează la lungimea de undă 485,7 nm. Această lungime de undă reprezintă lungimea de undă izotropă. Din spectrele de interferență ale cristalelor plasate între două polarizoare perpendiculare, măsurate la temperatura de 300 K, este determinată diferența indicilor de refracție Δn . Din spectre se observă că, pentru probe cu grosimi diferite, poziția

lungimii de undă izotropă este neschimbată. Grosimea cristalului birefringent influențează asupra transmisiei cristalului plasat între polarizoare perpendiculare (Fig. 2.14).

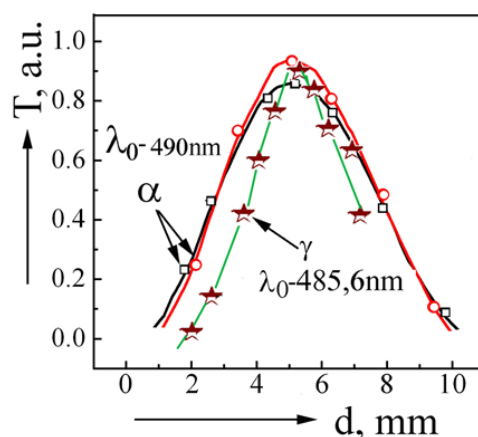


Fig. 2.14. Dependența transmisiei cristalului CdGa_2S_4 , plasat între polarizoare perpendiculare, de grosimea cristalului, în apropierea punctului izotrop: (α) – rezultate din lucrările [59] și [66], (γ) – rezultatele prezente.

Lumina ce trece prin cristal în regiunea λ_0 rămâne polarizată liniar. Rezultă că are loc interacțiunea a două unde polarizate circular opus, care la trecerea prin cristal capătă o diferență de fază, care este determinată de valoarea girației specifice ρ a cristalului. Aceasta duce la apariția interferenței.

2.4. Spectrele de interferență ale cristalelor de CdGa_2Se_4

În Fig. 2.15, A sunt prezentate spectrele de transmisie ale cristalelor de CdGa_2Se_4 cu grosimea de $27\mu\text{m}$ măsurate la temperatura camerei în polarizări E_{llc} și $E_{\perp c}$. În spectre se observă interferența în regiunea transparenței. Pentru ca structura interferenței să fie vizibilă, regiunea menționată (a) și (b) este mărită. Din spectrele de interferență s-a calculat indicii de refracție până la lungimea de undă 525 nm. În regiunea lungimilor de undă scurte, indicii de refracție sunt calculați după metoda Kramers–Kronig. Dependențele spectrale ale indicilor de refracție calculați în polarizările E_{llc} și $E_{\perp c}$ sunt notate ca n_o și n_e (Fig. 2.15, B).

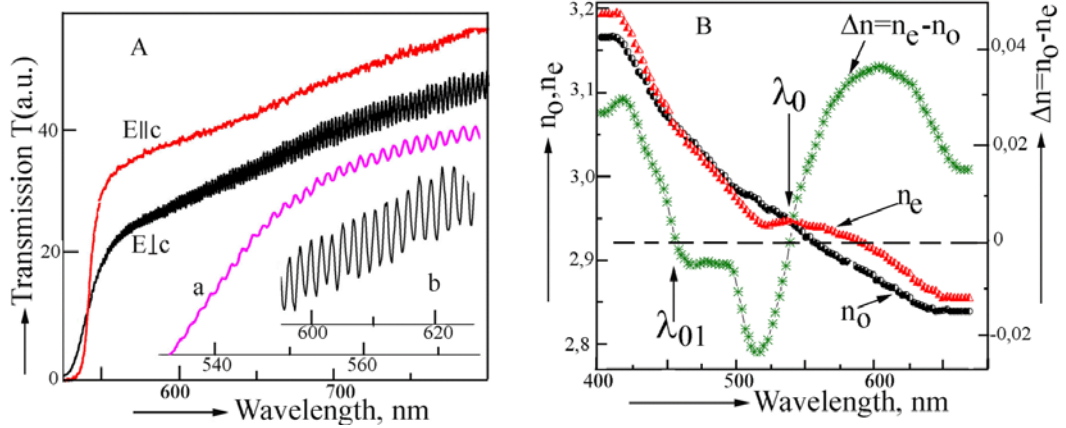


Fig. 2.15. A – Spectrele de transmisie ale cristalele CdGa_2Se_4 cu grosimea de $27 \mu\text{m}$; B – dependența spectrală a indicilor de refracție n_o , n_e și diferența lor

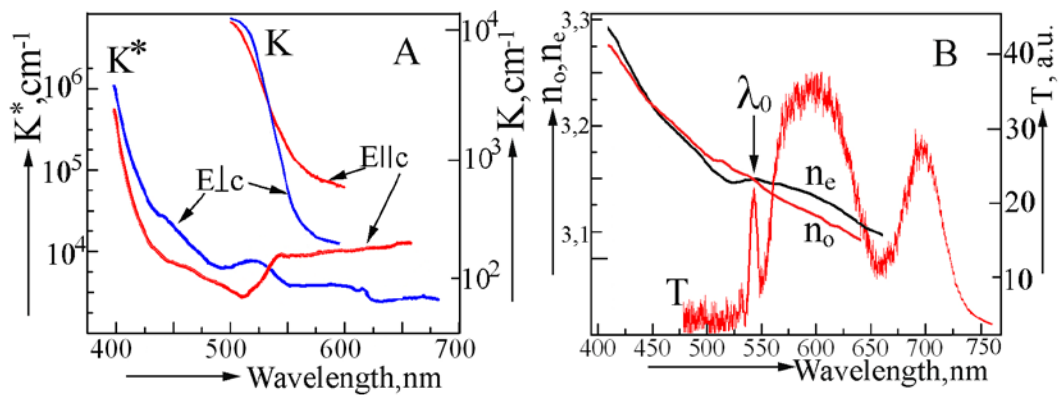


Fig. 2.16. A – Spectrele de absorbție (K) obținute din măsurările transparenței și (K^*) obținute din spectre de reflecție ale cristalele CdGa_2Se_4 ; B – Spectrele de transmisie (T) ale cristalului de grosimea $d=178 \mu\text{m}$ plasat între polarizoare perpendiculare măsurate la temperatura 300 K , și dependența spectrală a indicilor de refracție n_o și n_e

În Fig. 2.16 sunt prezentate spectrele de absorbție (K) obținute din măsurări spectrale ale coeficienților de transmisie. Dependența spectrală a coeficientului de absorbție K^* este obținută din calculule efectuate ale spectrelor de reflecție ale cristalele CdGa_2Se_4 utilizând metoda Kramers–Kronig (KK). În spectre se observă intersecția dependențelor spectrale ale absorbției pentru polarizări $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ la lungimea de undă egală cu 546 nm . În spectrele de transmisie T ale cristalului CdGa_2Se_4 de grosimea $d=178 \mu\text{m}$ plasat între două polarizoare perpendiculare, axa c a cristalului fiind paralelă polarizării unuia dintre polarizoare, este caracterizat de prezența unei benzi înguste de transmisie, localizată pe lungimea de undă $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$. Pentru comparație, în partea de jos a Fig. 2.16, B sunt prezentate dependențele indicilor de refracție n_o și n_e , care sunt determinate din spectrele de interferență. Cum a fost menționat anterior, spectrele indicilor de refracție n_o și n_e se intersectează la lungimea de undă 546 nm , confirmând în așa fel că această lungime de undă este izotropă. La astfel de lungime de undă cristalul nu percepe polarizarea undelor de lumină. În regiunea undelor scurte, unde se observă a doua intersecție a indicilor de

refracție la lungimea de undă de 450 nm, nu s-a reușit de măsurat transmisia cristalelor în polarizare perpendiculară.

2.5. Birefrința în cristalele de PbGa_2S_4

Compusul PbGa_2S_4 se cristalizează în rețea rombică cu grupa spațială D_{2h}^{24} cu parametrii $a=20.706 \text{ \AA}$, $b=20.380 \text{ \AA}$, $c=12.156 \text{ \AA}$ [7] și [8]. Primele măsurări ale absorbției și fotoconductibilității cristalelor PbGa_2S_4 au fost efectuate la temperatura de 300 K și 77 K în regiunea marginii de absorbție fundamentale în lucrările [56] și [102]. Noi am măsurat spectrele de absorbție în polarizări $E\parallel c$ și $E\perp c$ ($E\parallel a$) la temperatura de 300 și 10 K în această regiune a energiilor. Curbele de absorbție pentru polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ sunt deplasate cu valoarea de 20-25 meV una față de alta și ele corespund marginii de absorbție a semiconductorului cu tranziții directe. Marginea de absorbție se deplasează cu scăderea temperaturii în direcția energiilor înalte. Coeficientul deplasării termice a marginii de absorbție ($\beta = \Delta E / \Delta T$) la nivelul de 50 cm^{-1} este egal cu $5.74 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, iar în regiunea absorbțiilor înalte $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ coeficientul termic de deplasare β este egal cu $2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$.

Cristalele de PbGa_2S_4 pot fi clivate după fețe plane. Spectrele de transparență ale cristalului clivat de PbGa_2S_4 cu grosimea de $75 \mu\text{m}$ au fost măsurate în regiunea 3000-700 nm. Rezultatul măsurării este prezentat în Fig. 2.17. În spectrul de transmisie, se observă clar două structuri de interferență, care sunt văzute pe grafic sub forma de benzi înguste și benzi largi. Structurile de interferență dense sunt determinate de interferența Fabry–Perot, care apar datorită reflecției de la suprafețele plane paralele ale cristalelor subțiri. Densitatea acestor linii este determinată de grosimea cristalului. Pentru o ilustrare mai clară, regiunea interferențelor Fabry–Perot este mărită, iar poziția maximurilor este determinată cu ajutorul programului “Origin”. Structurile de interferență mai rare se datorează altui mecanism de interferență legat de proprietatea de birefrință ale cristalelor PbGa_2S_4 .

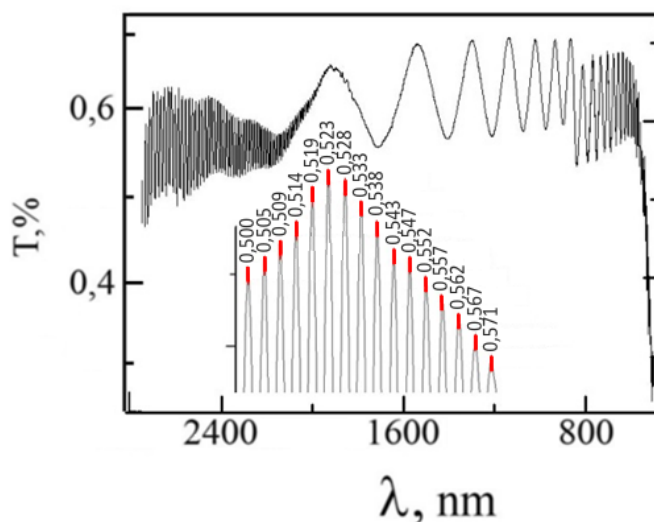


Fig. 2.17. Spectrul de transmisie al cristalului PbGa_2S_4 cu grosimea $d=75 \mu\text{m}$ în regiunea IR apropiată și poziția energetică a maximurilor determinată cu ajutorul programului “Origin”

În Fig. 2.18 sunt prezentate spectrele de transmisie ale cristalului cu grosimea $d=73 \mu\text{m}$ în regiunea 0,6-2 eV. Din spectrele de interferență este calculată dependența spectrală a indicelui de refracție n , care variază în limitele de la 2,7 până la 3. În intervalul energiilor 0,6-1,3 eV indicele de refracție variază de la 2,65 până la 2,75. La valoarea energiei 1,3 eV pe graficul indicelui de refracție este prezentă o inflexiune, unde indicele de refracție își schimbă panta. Pe intervalul 1,3-1,8 eV indicele de refracție variază de la 2,75 până la 2,95.

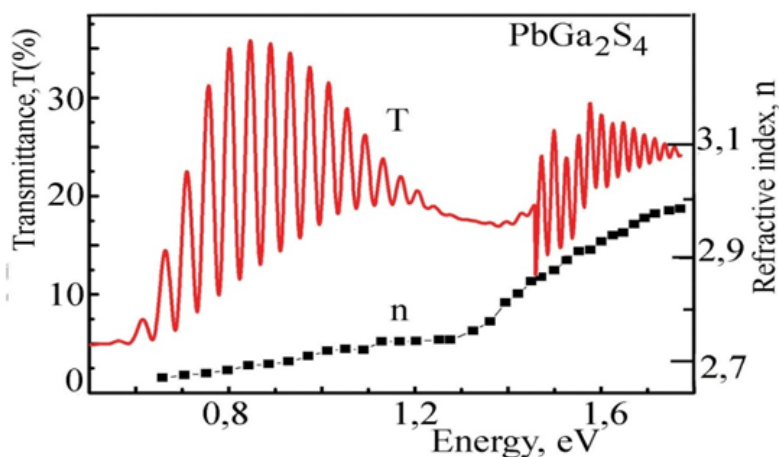


Fig. 2.18. Spectrul de transmisie (T) și indicele de refracție (n) al cristalului PbGa_2S_4

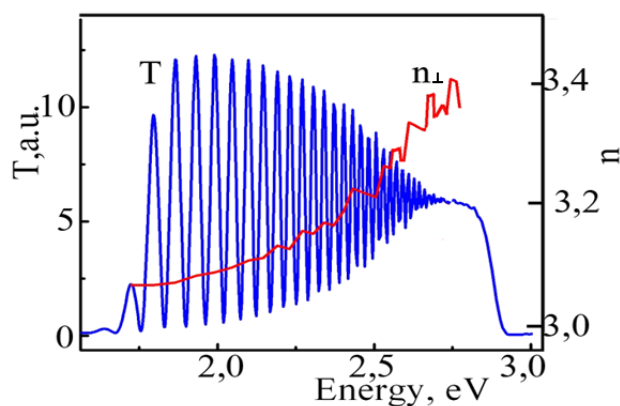


Fig. 2.19. Spectrul de transmisie (T) al cristalului PbGa_2S_4 cu grosimea de $14 \mu\text{m}$ în polarizarea $E_{\perp c}$ în cazul unghiului incident al luminii $10-12^\circ$ pe suprafața cristalului și valoarea indicelui de refracție (n_{\perp})

În Fig. 2.19 sunt prezentate spectrele de transmisie (T) ale cristalului PbGa_2S_4 cu grosimea $d=14\mu\text{m}$ în polarizarea $E_{\perp c}$ în cazul unghiului incident al luminii de $10-12^\circ$ pe suprafața cristalului și este calculată valoarea indicelui de refracție (n_{\perp}). După cum se vede, în intervalul energiilor 1,5-2,75 eV indicele de refracție variază în limitele de la 3,05 până la 3,4. Dependența spectrală a indicilor de refracție pentru cristalele de PbGa_2S_4 obținute din diferite partide tehnologice este prezentată în Fig. 2.20. Pentru claritate, graficele au fost deplasate pe verticală (curba δ este deplasată pe verticală în jos cu 0,1; curbele τ , γ_1 , γ_2 sunt deplasate în sus cu 0,2, 0,05 și 0,1 respectiv). Dependențele spectrale au practic aceeași pantă spectrală pentru polarizările $E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$. Din dependențele spectrale ale indicilor de refracție n_{\parallel} ($E_{\parallel c}$) și n_{\perp} ($E_{\perp c}$) este determinată dependența spectrală a diferenței indicelui de refracție $\Delta n = n_{\parallel} (E_{\parallel c}) - n_{\perp} (E_{\perp c})$ pentru cristale de PbGa_2S_4 (Fig. 2.21).

Dependența spectrală $\Delta n = n_{\parallel}(E_{\parallel c}) - n_{\perp}(E_{\perp c})$ intersectează axa energiei în punctele $\lambda_0=488 \text{ nm}$, $\lambda_1=436 \text{ nm}$ și $\lambda_2=387 \text{ nm}$.

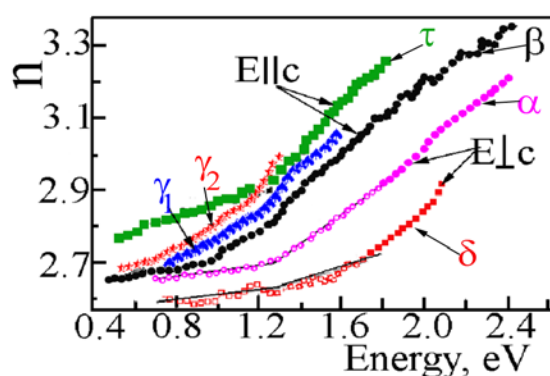


Fig. 2.20. Dependența spectrală a indicelui de refracție al cristalelor PbGa_2S_4 obținute din diferite partide tehnologice (curba δ este deplasată pe verticală în jos cu 0,1; curbele τ , γ_1 , γ_2 sunt deplasate în sus cu 0,2; 0,05 și 0,1 respectiv)

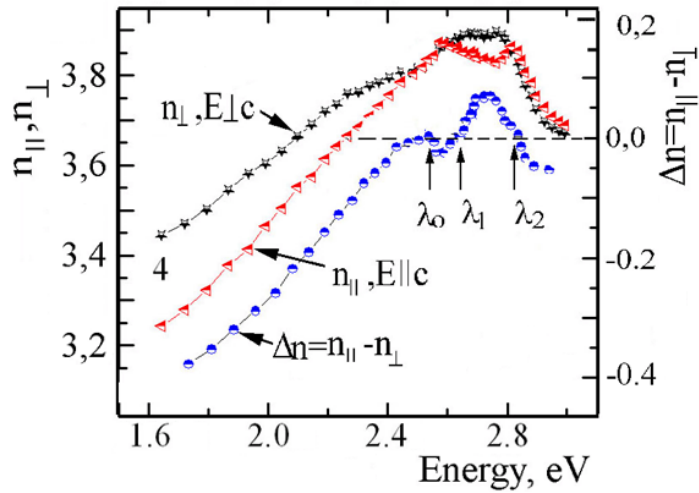


Fig. 2.21. Dependența spectrală a indicilor de refracție $n_{\parallel}(E_{\parallel}c)$, $n_{\perp}(E_{\perp}c)$ și Δn pentru cristalele de PbGa_2S_4

În Fig. 2.22 sunt prezentate spectrele de interferență a transmisiei cristalelor de PbGa_2S_4 plasate între două polarizoare perpendiculare. Axa (c) a cristalului este orientată vertical. Polarizorul are orientare $E_{\perp}c$, adică are orientare orizontală (în Fig. 2.22 este marcat prin săgeată și litera G). Analizatorul are orientare $E_{\parallel}c$, adică are orientarea verticală (în Fig. 2.22 este marcat prin săgeată și litera V).

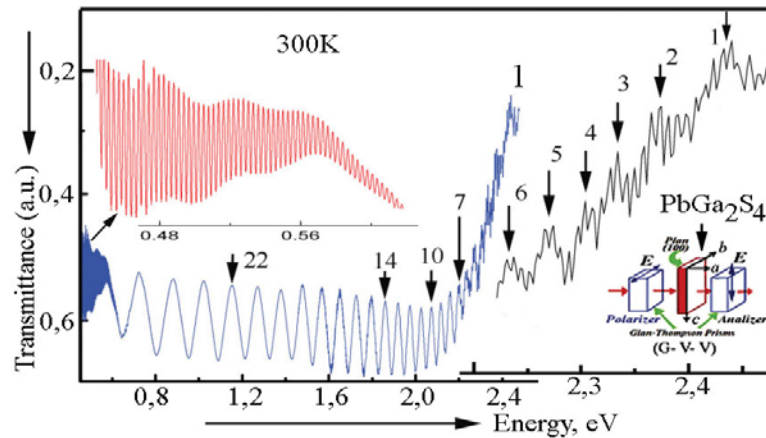


Fig. 2.22. Spectrele de interferență a transmisiei cristalelor de PbGa_2S_4 plasate între două polarizoare perpendiculare (G- PbGa_2S_4 -V, G – vectorul E este orientat orizontal, V – vectorul E este orientat vertical, axa (c) a cristalului este orientată vertical, grosimea cristalului este $d=54,7\mu\text{m}$)

În spectrele de transmisie ale cristalelor PbGa_2S_4 plasate între polarizoare perpendiculare se observă linii înguste de interferență, determinate de interferența Fabry-Perot și linii mai largi, notate prin cifre 1-25, care sunt determinate de interferența undelor ordinare și extraordinare în cristalul PbGa_2S_4 . Peste liniile de interferență determinate de birefringență se suprapun linii mai

înguste determinate de interferența Fabry–Perot. Acest lucru cel mai bine se observă pe intervalul 1-7.

În cazul diferitelor grosimi ale cristalului, caracterul benzilor de interferență se modifică în regiunea 1,8-2,5 eV. Forma interferenței se transformă într-o bandă largă de transmisie pentru grosimea $d=4,76$ mm (Fig. 2.23). La micșorarea grosimii cristalului, spectrele se apropie după forma interferenței prezentate în Fig. 2.22.

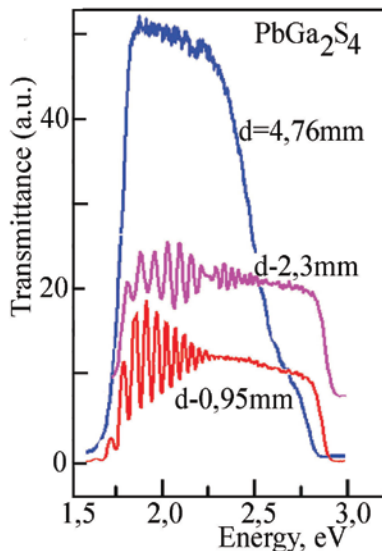


Fig. 2.23. Spectrele de transmisie (T) ale cristalelor PbGa_2S_4 cu grosimi d diferite plasate între două polarizări perpendiculare

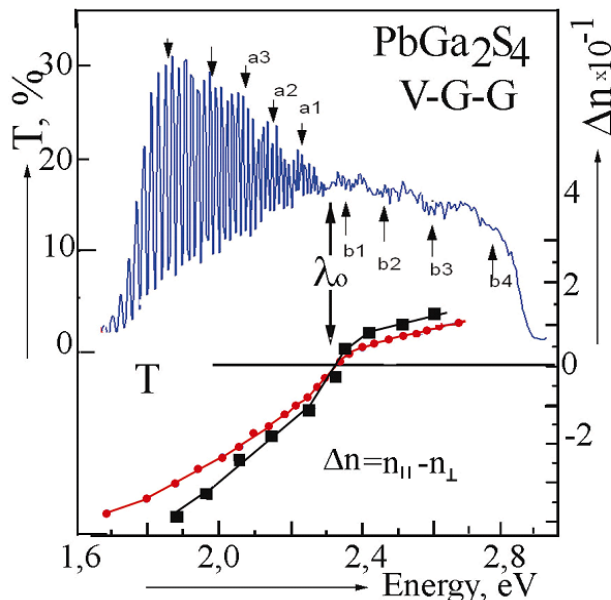


Fig. 2.24. Spectrul de transmisie (T) al cristalelor PbGa_2S_4 cu grosimea $d=0,95$ mm plasate între două polarizări perpendiculare și dependența spectrală Δn

În Fig. 2.24 este prezentat spectrul de transmisie (T) al cristalului PbGa_2S_4 cu grosimea $d=0,95$ mm plasat între polarizări perpendiculare. După cum s-a menționat anterior, în spectrele

de interferență se observă o suprapunere a liniilor înguste și a benzilor largi a1-a5 și b1-b4. Din pozițiile spectrale ale liniilor a1-a5 și b1-b4 este determinată diferența indicilor de refracție $\Delta n = n_{\parallel}(E_{\parallel c}) - n_{\perp}(E_{\perp c})$.

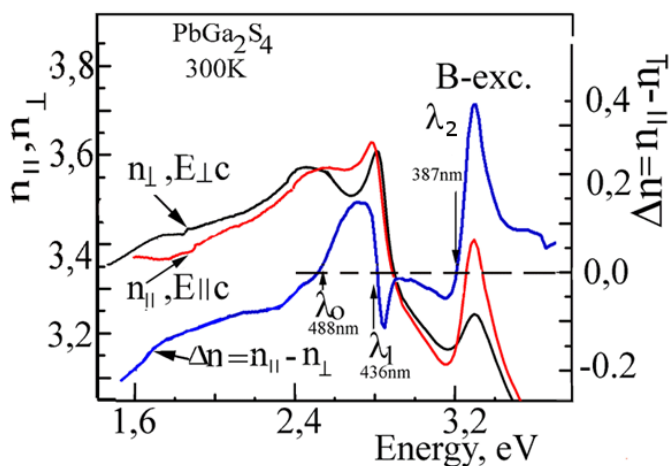


Fig. 2.25. Dependența spectrală n_{\parallel} , n_{\perp} și Δn ale cristalelor PbGa_2S_4 (indicii de refracție sunt determinați din spectrele de reflecție prin metoda Kramers–Kronig)

Dependența spectrală $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ intersectează axa energiei la lungimea de undă 488 nm. În regiunea tranzițiilor excitonice sunt măsurate spectrele de reflecție ale cristalelor PbGa_2S_4 , din care, prin metoda Kramers–Kronig, au fost calculați indicii de refracție pentru două polarizări $E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$ și a fost determinată diferența indicilor de refracție $\Delta n = n_{\parallel}(E_{\parallel c}) - n_{\perp}(E_{\perp c})$. Aceste calcule au permis identificarea intersecției Δn a axei energiei în două puncte, localizate la lungimile de undă 436 nm și 387 nm. Pornind de la aceste calcule, este posibil de concluzionat că cristalele PbGa_2S_4 posedă trei lungimi de undă izotrope.

Datele experimentale mărturisesc că radiația, care trece prin cristal, rămâne polarizată liniar în punctul izotrop al cristalului. Orice radiație polarizată liniar poate fi prezentată ca suma a două unde polarizate circular în direcții diferite. Reieșind din aceasta, sistemul polarizor–cristal–analizator (cu polarizoare perpendiculare) în punctul izotrop este determinat de interacțiunea a două unde, care după ce parcurg cristalul capătă o diferență de fază, care este determinată de coeficientul de rotație ρ al cristalului. Cunoscând valoarea lui ρ și proprietățile girotropice ale cristalului, este posibil de determinat dependența transmisiei filtrului de grosimea cristalului. Valoarea transmisiei (T) corelează cu curba teoretică, care este descrisă de relațiile:

$$T = \sin^2(\rho d) \quad (15), \quad (2.19)$$

$$\epsilon_{ij}(\omega, K \rightarrow 0) = \epsilon_{ij}(\omega), \quad (2.20)$$

$$T = \frac{\sin^2(\pi/\lambda)[(\delta n^2 + \Delta n^2)^{1/2} d]}{1 + (\Delta n/\delta n)^2}, \quad (2.21)$$

unde $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ este birefrința liniară a cristalului; $\delta n = \lambda \rho / \pi$ – birefrința circulară; d – grosimea cristalului. Din ((2.19) rezultă că grosimea cristalului ce corespunde transmisiei maxime este $d = \pi/2\rho_0$, unde $\rho_0 = \rho(\lambda_0)$. Transmisia filtrului este determinată de grosimea cristalului și de localizarea spectrală a punctului izotrop. În majoritatea cristalelor cercetate, punctul izotrop este localizat în partea lungimilor de undă lungi ale marginii de absorbție, unde este posibilă schimbarea naturii și a caracterului tranzițiilor electronice responsabile de marginea de absorbție. Trebuie de menționat că panta caracteristicii (gradientul) variației mărimii Δn în apropierea PI determină contrastul filtrelor de acest tip, iar numărul de PI determină numărul de maxime în caracteristica de transmisie, după cum s-a observat în cristalul AgAsS_2 . Pentru $d = \pi/2\rho_0$ selectivitatea este determinată de diapazonul spectral, la granița căruia, pe ambele părți ale PI, se realizează relația:

$$(\pi/\lambda)[\delta n^2 + \Delta n^2]^{1/2} d = \pi, \quad (2.22)$$

Aceasta este condiția ca diferența de fază între modurile care interacționează să fie egală cu π . Selectivitatea filtrului depinde de viteza de modificare a mărimii $[\delta n^2 + \Delta n^2]$ în timpul trecerii prin PI, cu alte cuvinte, de panta curbelor de dispersie a $\Delta n(\lambda)$ și $\delta n(\lambda)$ în vecinătatea λ_0 .

În majoritatea cristalelor $\alpha = (10-10^2)\beta$, unde $\alpha = (d\Delta n/d\lambda)_{\lambda=\lambda_0}$ și $\beta = (d\delta n/d\lambda)_{\lambda=\lambda_0}$ contribuția principală în α și β introduce dispersia indicelui de refracție.

Rezolvând ecuația ((2.22) în raport cu $(\lambda_{1/2} - \lambda_0)$, unde $\lambda_{1/2}$ este lungimea de undă ce corespunde jumătății din amplitudinea transmisiei maxime $0,5T$, putem determina semilărgimea benzii de transmisie $\Delta\lambda_{1/2}$ a conturului spectral selectat:

$$\Delta\lambda_{1/2} = (3^{1/2}\lambda_0\rho_0)/\pi\alpha, \quad (2.23)$$

Din relația de mai sus, se observă că selectivitatea filtrului depinde de raportul ρ_0/α . Pentru a îmbunătăți proprietățile selective ale filtrului, este de dorit a utiliza cristale cu raportul minimal ρ_0/α .

Caracteristica spectrală a filtrului în regiunea și în afara PI diferă prin interferența atenuantă. Extremele laterale sunt echidistante în unități ale indicelui de refracție ($n_o - n_e$), dar nu sunt la fel în unități ale lungimilor de undă, deoarece $\Delta n/d\lambda$ se modifică la îndepărtarea de la λ_0 . Contrastul filtrului se determină ca raportul transmisiei în extremele laterale către transmisia în maximul principal. Cu cât mai mic este raportul, cu atât este mai mare contrastul. Transmisia în

maximele laterale este dată de relația $[1 + (\Delta n/\delta n)^2]^{-1}$. De aceea, pentru obținerea contrastului mai bun, este necesar ca raportul $\Delta n/\delta n$ să crească brusc la îndepărtarea de la λ_0 . Pentru obținerea contrastului cel mai bun, este necesar a utiliza cristale în care se respectă condiția $\Delta n \ll \delta n$, iar panta caracteristicii dispersiei Δn este mai mare ca panta caracteristicii de dispersie δn .

2.6. Interferența undelor de lumină în cristalele AgAsS₂

Cristalele de smithit AgAsS₂, numite în onoarea lui George Frederick Smith (1872-1953), cristalograful de la British Museum, Londra, Maria Britani, fac parte din simetria monoclinică cu grupa spațială C_{2h}⁶ și posedă o anizotropie optică puternică, [122, 123, 124, 125] Parametrii rețelei sunt egali cu: $a = 17,23 \text{ \AA}$, $b = 7,78 \text{ \AA}$, $c = 15,19 \text{ \AA}$, $\beta = 101^\circ 12'$. În celula elementară sunt prezente 24 de elemente ($Z=24$), în celula primitivă Bravais $Z=12$. În cristalele de AgAsS₂ forțele de interacțiune dintre atomi sunt împărțite în puternice forțe intramoleculare (intrastraturi) și forțe mai slabe intermoleculare (interstraturi). În aceste cristale, s-a observat desplicarea modurilor, determinate de interacțiunile în interiorul stratului și între straturi, și a fost determinată desplicarea modurilor de oscilație cauzate de dubla rezonanță Davydov [126].

Spectrele de transmisie ale cristalelor de smithite în domeniul energiilor 0,6 - 2,4 eV sunt prezentate în Fig. 2.26. În spectrele de transmisie se observă evidențierea benzilor de interferență notate pe grafic cu litere a, b, c, d,... și cu cifre 1, 2, 3,... Liniile 1, 2, 3,... sunt determinate de interferența Fabry-Perot a razelor de lumină ce se reflectă de la suprafețele plane paralele ale cristalelor subțiri. Structurile de interferență mai rare a, b, c... se datorează altui mecanism de interferență legat de proprietatea de birefringență ale cristalelor de smithit. În regiunea lungimilor de undă lungi a marginii de absorbție, în unele cristale se observă benzi de absorbție la energii de 2,197; 2,237 și 2,315 eV, care sunt determinate de impurități.

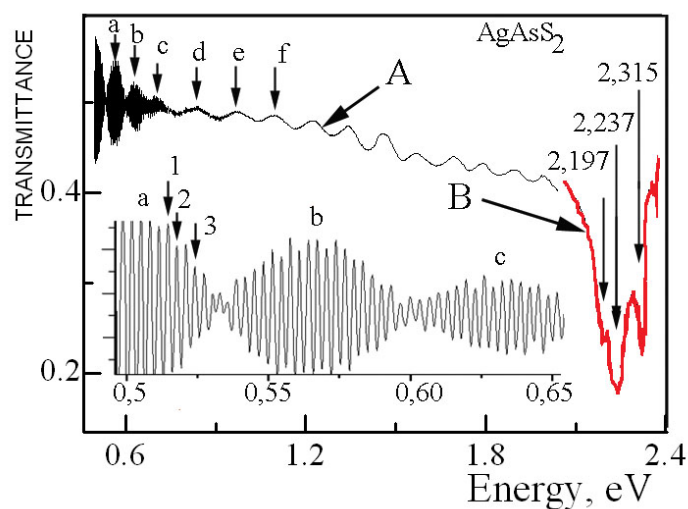


Fig. 2.26. Spectrele de transmisie în regiunea de transparență a cristalului AgAsS₂

În cristalele de AgAsS_2 , în regiunea de transparență, se observă interferența spectrelor de transmisie. Particularitatea spectrului de interferență ale cristalelor de AgAsS_2 (Fig. 2.27) se distinge prin faptul, că liniile de interferență dense (1, 2, 3,..) sunt modulate de benzi mai rare, care sunt notate (a, b, c, d...). Astfel de modulare a spectrelor are loc în cristale, care posedă proprietăți birefringente. În cristalele analizate de AgAsS_2 , spectrele de interferență în fiecare polarizare suferă de intermodulare, deoarece cristalul face parte din grupul de simetrie monoclinică și posedă proprietăți de anizotropie optică (birefrință).

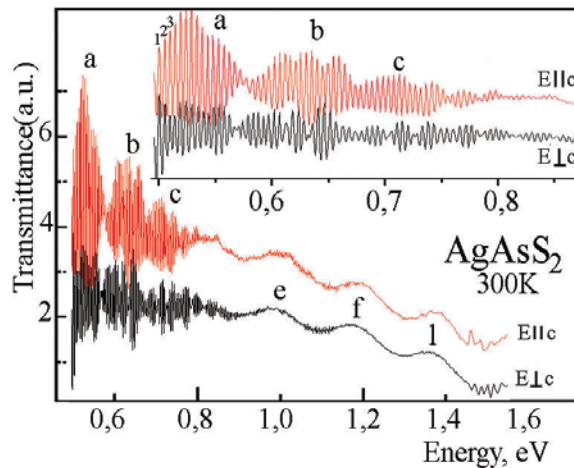


Fig. 2.27. Dependența spectrală a transmisiei cristalelor de AgAsS_2 la temperatura de 300 K în polarizarea $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$

În Fig. 2.28 sunt prezentate spectrele de interferență ale cristalelor de AgAsS_2 plasate între două polarizoare perpendiculare. Axa (C) ale cristalelor este orientată vertical. Polarizorul permite trecerea radiației polarizate în planul orizontal (în Fig. 2.28 este marcată cu săgeată și litera G). Analizatorul este orientat, în așa mod încât permite trecerea radiației polarizate în plan vertical (în Fig. 2.28 este marcată cu o săgeată și litera V).

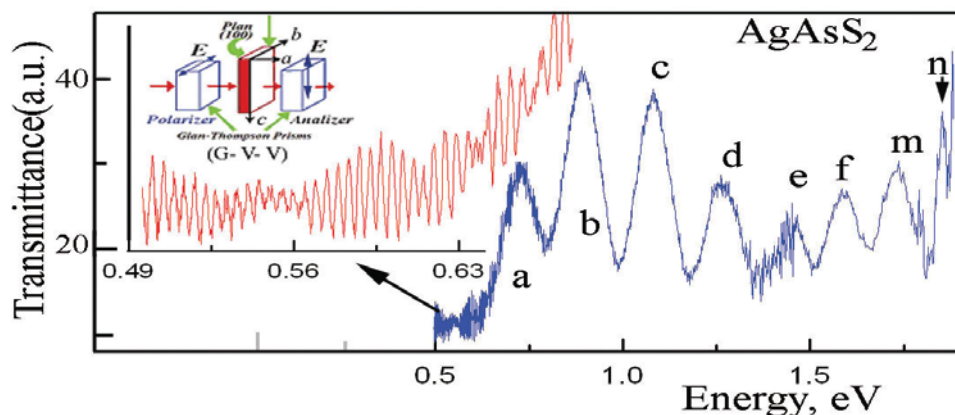


Fig. 2.28. Spectrele de interferență a transmisiei cristalelor de AgAsS_2 plasate între două polarizoare perpendiculare (G – AgAsS_2 – V, G – vectorul E este orientat orizontal, V – vectorul E este orientat vertical, axa (c) a cristalului este orientată vertical, grosimea cristalului este $d=45\mu\text{m}$)

În spectrele de transmisie ale cristaleleor AgAsS_2 , plasate între polarizoare perpendiculare se observă linii de interferență înguste, determinate de interferența Fabry–Perot și benzi de interferență mai largi notate prin literele a, b, c, d., care sunt determinate de interferență undelor ordinare și extraordinare. Se observă o suprapunere a liniilor înguste și a celor largi. Această suprapunere este mai vizibilă în regiunea lungimilor de undă lungi. Dependențele spectrale ale indicelui de refracție sunt prezentate în Fig. 2.29. Ele au fost determinate după poziția liniilor dense a interferenței, obținute în urma măsurării mai multor cristale cu grosimi diferite în două polarizări (E_{llc} și $E_{\perp c}$). Poziția energetică a liniilor a, b, c, d,... a permis determinarea diferenței indicilor de refracție a undelor ordinare și extraordinare $\Delta n = n_o - n_e$ pentru probe cu grosimi egale cu $d=45 \mu\text{m}$, $75 \mu\text{m}$ și $100 \mu\text{m}$ (curba ce corespunde cristalului cu grosimea $d=100 \mu\text{m}$ este deplasată în sus cu 0,05). Din Fig. 2.29 se observă că diferența indicilor de refracție se micșorează cu creșterea energiei undelor de lumină, apropiindu-se de valoarea zero. Dependența spectrală a indicelui de refracție pentru cristalul cu grosimea $d=100 \mu\text{m}$ în polarizarea E_{llc} și $E_{\perp c}$ diferă cu o valoare mică. În ambele polarizări, dependențele spectrale ale indicelui de refracție se micșorează cu acelaș gradient, cu creșterea energiei undelor de lumină.

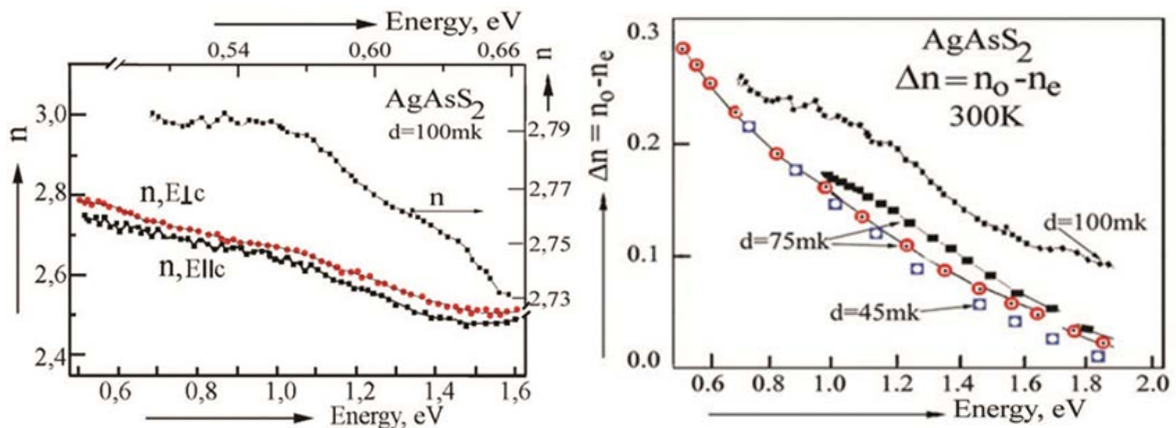


Fig. 2.29. Dependența spectrală a indicelui de refracție în două polarizări E_{llc} și $E_{\perp c}$ ale cristalelor AgAsS_2 și dependența spectrală a diferenței indicilor de refracție $\Delta n = n_{\parallel}(E_{llc}) - n_{\perp}(E_{\perp c})$ pentru probe cu grosimea $d=75 \mu\text{m}$ și $d=100 \mu\text{m}$ (curba deplasată în sus cu 0,05)

În Fig. 2.30 sunt prezentate spectrele de interferență a transmisiei (T) și indicele de refracție (n) în polarizarea E_{llc} și $E_{\perp c}$ ale cristalelor AgAsS_2 în regiunea energiilor 1,6-2 eV. Din figură se observă că indicele de refracție pentru polarizările E_{llc} și $E_{\perp c}$ se intersectează la lungimea de undă λ_o (1,86 eV). Punctul de intersecție al indicelui de refracție reprezintă lungimea de undă izotropă. La această lungime de undă, cristalul nu percepe diferență între

polarizările luminii. În regiunea lungimilor de undă lungi, adică $E < 1,86$ eV, intersecția indicilor de refracție în cristalele analizate nu s-a depistat.

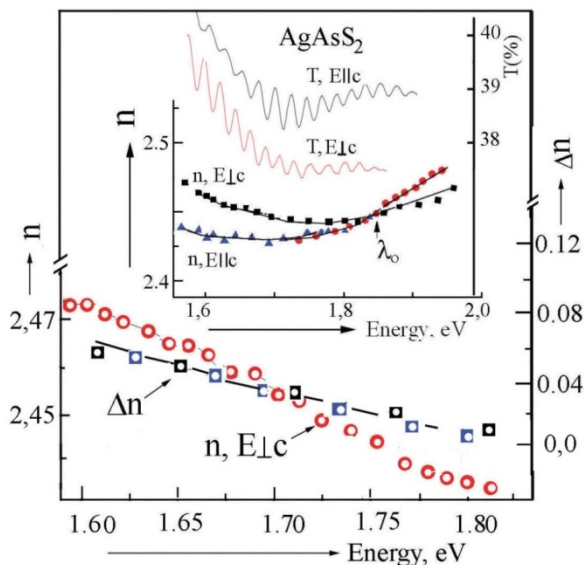


Fig. 2.30. Spectrele de interferență a transmisiei (T) și indicele de refracție (n) în polarizări Ellc și E⊥c ale cristalelor de AgAsS₂. Compararea dependențelor spectrale ale indicilor de refracție $n_o(E_{\perp c})$ și diferenței indicilor de refracție $\Delta n = n_o(E_{\perp c}) - n_e(E_{\parallel c})$

Dependențele spectrale ale indicilor de refracție $n_o(E_{\perp c})$ și diferența indicilor de refracție $\Delta n = n_o(E_{\perp c}) - n_e(E_{\parallel c})$ în regiunea energiilor 1,6-1,8 eV sunt comparate în partea de jos a Fig. 2.30. Din spectrele obținute, se observă că cu creșterea energiei indicele de refracție n_o și diferența Δn se micșorează. În cristalele analizate nu se observă stările cauzate de impurități sau alte stări în regiunea energiilor mai mici decât 1,8 eV. Dar în vecinătatea marginii de absorbție se observă benzi de absorbție localizate la energii de 2,19 eV, 2,237 eV și 2,315 eV (Fig. 2.26), care, cel mai probabil, sunt cauzate de impurități.

Dependențele spectrale ale indicilor de refracție în polarizări Ellc și E⊥c ale cristalelor AgAsS₂ sunt obținute din spectrele de reflectie prin metoda Kramers–Kronig și sunt comparate în Fig. 2.31. Din spectre se observă că în regiunea marginii de absorbție sunt prezente lungimi de undă izotrope λ_o , λ_{o1} , λ_{o2} și λ_{o3} , pentru care se observă intersecții ale dependențelor indicilor de refracție a undelor ordinare și extraordinare n_o și n_e (Fig. 2.31).

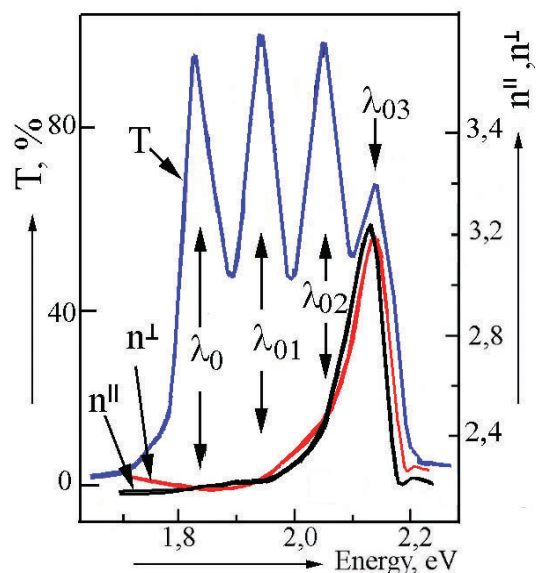


Fig. 2.31. Spectrele de transmisie ale cristalelor AgAsS_2 cu grosimea $d=75 \mu\text{m}$ plasate între două polarizoare perpendiculare și dependența spectrală a indicilor de refracție n_{\parallel} ($E\parallel c$) și n_{\perp} ($E\perp c$)

În spectrele de transmisie ale cristalelor AgAsS_2 , plasate între două polarizoare perpendiculare, se observă maxime pronunțate localizate la energii de 1,841 eV (λ_0 - 674 nm), 1,948 eV (λ_{01} - 636 nm), 2,055 eV (λ_{02} - 603 nm) și 2,151 eV (λ_{03} - 576 nm). Lungimile de undă ale acestor maxime corespund lungimilor de undă, la care au loc intersecțiile indicilor de refracție. Așadar, la aceste lungimi de undă cristalul este izotrop. Datele experimentale mărturisesc că radiația ce trece prin cristal rămâne polarizată liniar în punctul izotrop al cristalului.

2.7. Concluzii la capitolul 2

1. În cristalele de CdGa_2S_4 , care sunt plasate între polarizoare perpendiculare, a fost observată o serie de linii de interferență în vecinătatea lungimii de undă $\lambda_0 = 485,7 \text{ nm}$ (300 K), care se deplasează în direcția undelor scurte cu scăderea temperaturii. A fost determinată dependența spectrală a indicilor de refracție n_{\parallel} ($E\parallel c$) și n_{\perp} ($E\perp c$). S-a stabilit că în regiunea lungimilor de undă $\lambda > \lambda_0$ Δn este pozitiv, iar în regiunea $\lambda < \lambda_0$ Δn este negativ. S-a demonstrat că în baza cristalelor CdGa_2S_4 pot fi realizate filtre cu benzi de trecere înguste.

2. Pentru cristalele de CdGa_2Se_4 au fost determinate dependențele spectrale n_{\parallel} ($E\parallel c$) și n_{\perp} ($E\perp c$), care se intersectează la lungimi de undă de 546 nm și 450 nm. Valoarea $\Delta n = n_{\parallel} (E\parallel c) - n_{\perp} (E\perp c)$ pentru aceste lungimi de undă este egală cu zero. S-a demonstrat că cristalele CdGa_2Se_4

plasate între polarizatoare perpendiculare posedă o bandă de transmisie localizată la lungimea de undă $\lambda_0=546$ nm (300 K).

3. Au fost cercetate dependențele spectrale ale indicilor de refracție $n_{\parallel c}$ și $n_{\perp c}$ în cristalele de PbGa_2S_4 . Dependențele spectrale posedă practic aceeași pantă pentru polarizările $n_{\parallel c}$ și $n_{\perp c}$. Din dependențele spectrale ale indicilor de refracție n_{\parallel} ($n_{\parallel c}$) și n_{\perp} ($n_{\perp c}$) au fost determinate dependențele $\Delta n = n_{\parallel} (n_{\parallel c}) - n_{\perp} (n_{\perp c})$ pentru cristalele de PbGa_2S_4 . Dependența spectrală a indicelui de refracție $\Delta n = n_{\parallel} (n_{\parallel c}) - n_{\perp} (n_{\perp c})$ intersectează axa energiilor la lungimile de undă $\lambda_0=488$ nm, $\lambda_1=436$ nm și $\lambda_2=387$ nm.

4. În cristalele de AgAsS_2 , în regiunea transparenței se observă interferența spectrelor de transmisie. Particularitatea spectrelor de interferență ale cristalelor AgAsS_2 este aceea, că liniile dense sunt modulate de benzi mai rare. În spectrele de transmisie a acestor cristale, plasate între polarizatoare perpendiculare, se observă linii de interferență, determinate de interferența Fabry–Perot și benzi mai largi, determinate de interferența undelor ordinare și extraordinare. Din dependențele spectrale ale interferenței Fabry–Perot au fost determinați indicii de refracție n_{\parallel} ($n_{\parallel c}$) și n_{\perp} ($n_{\perp c}$), din care a fost determinată diferența indicilor de refracție pentru undele ordinare și extraordinare și intersecția $\Delta n = n_{\parallel}(n_{\parallel c}) - n_{\perp}(n_{\perp c})$ cu axa energiilor în punctele 1,841 eV ($\lambda_0 - 674$ nm), 1,948 eV ($\lambda_{01} - 636$ nm), 2,055 eV ($\lambda_{02} - 603$ nm) și 2,151 eV ($\lambda_{03} - 576$ nm).

3. EXCITONII FRENKEL ȘI WANNIER–MOTT ÎN CRISTALE BIREFRINGENTE

3.1. Instalațiile experimentale și metodele de calcul al spectrelor polariton-excitonice în cristale

3.1.1. Instalațiile experimentale pentru măsurarea spectrelor de reflecție, absorbție și luminescență

Spectrele experimentale au fost măsurate cu ajutorul instalației, care este construită pe baza spectrometrului SDL-1 (Fig. 3.1). Razele de lumină, cu ajutorul elementelor optice de reglaj, în funcție de efectul măsurat, au fost îndreptate pe probă în continuare la fanta de intrare a monocromatorului. La ieșirea monocromatorului, spectrul a fost înregistrat cu ajutorul fotomultiplicatorului și sistemul de înregistrare, după cum este reprezentat în Fig. 3.1. Instalația poate lucra la semnale alternativ și continuu, adică în regim de numărare de fotoni. Toată informația în final este înscrisă la calculator și în continuare este prelucrată cu programele necesare.

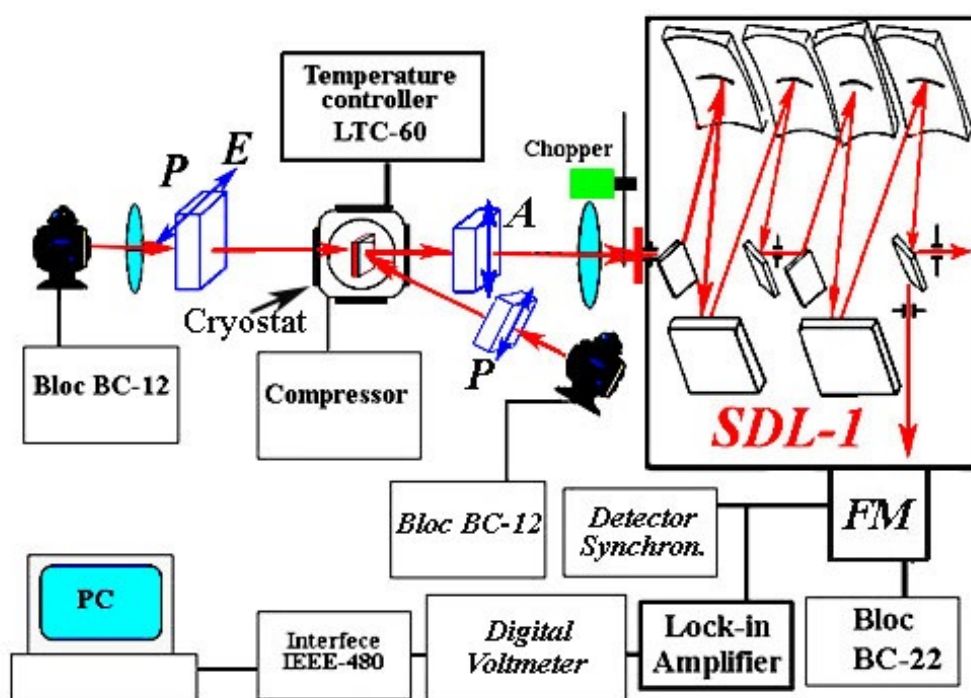


Fig. 3.1. Instalația experimentală pentru măsurarea spectrelor de reflecție și de absorbție la temperaturi joase

În Fig. 3.2 este reprezentată schema instalației pentru măsurarea spectrelor luminescente la temperaturi joase. Spectrele luminescente au fost măsurate cu ajutorul spectrometrului dublu ДФС-32. Înregistrarea spectrelor a fost efectuată cu ajutorul ФЭУ-79 cu amplificarea în regim de numărare a fotonilor. Spectrele au fost excitate cu ajutorul laserelor cu argon (4770Å).

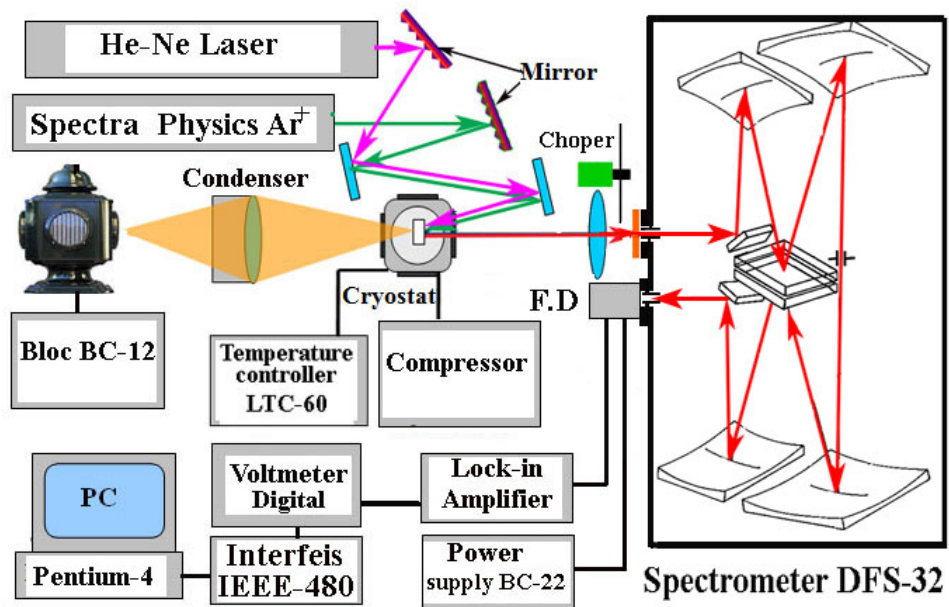


Fig. 3.2. Instalația experimentală pentru măsurarea spectrelor de luminescență la temperaturi joase.

3.1.2. Metodele de calcul pentru spectrele polariton-excitonice în cristale

La prima aproximare, excitonul în cristalul dielectric sau semiconductor poate fi analizat ca o pereche electron-gol, care sunt legați prin interacțiunea Coulomb. Excitonul posedă o masă efectivă finită, egală cu suma masei electronului și golului, și poate liber să se propage în interiorul cristalului. Proprietățile excitonului, în primul rând simetria și masa lui, sunt condiționate de caracteristicile benzii de conducție și de valență, la care se atribuie quasi-particulele, care formează excitonul [110-121].

Polaritonii excitonici reprezintă quasi particule formate prin mixarea fotonilor și excitonilor dipoli activi. Liniile punctate în Fig. 3.3 reprezintă (sub forma dependenței energiei de vectorul de undă) curbele de dispersie a fotonilor care nu interacționează (dreapta luminii $\omega = ck / \sqrt{\epsilon_b}$) și a excitonilor, pentru care în cel mai simplu caz le corespunde o curbă parabolică

$$\omega_{ex} = \omega_T + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}, \quad (3.1)$$

unde ω – frecvența fotonilor; k – valoarea vectorului de undă; ϵ_b – permeabilitatea dielectrică de fond; care influențează asupra tuturor rezonanțelor, în afară de tranziția excitonică analizată; ω_T – frecvența excitonilor pentru $k = 0$; M – masa efectivă a excitonului; \hbar – constanta Plank; c – viteza luminii în vid. Dacă excitonii dipoli activi se mixează cu fotonii,

atunci curba de dispersie a polaritonilor excitonici care apar poate fi descrisă prin următoarea ecuație implicită, care ne arată dependența funcției dielectrice de frecvență:

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon_b + \sum \frac{4\pi\beta(k)}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ex}^2(k)}}, \quad (3.2)$$

unde $4\pi\beta(k)$ – forța oscilatorului, care depinde de vectorul de undă. Conform acestei descrieri, atenuarea polaritonilor excitonici este neglijată, deoarece ea influențează foarte puțin asupra formei curbelor de dispersie. Pentru zona excitonică parabolică izolată, curba de dispersie a polaritonilor excitonici este reprezentată printr-o curbă continuă în Fig. 3.3, a. Mai sus de o oarecare energie ω_L , se pot propaga concomitent două unde de aceeași polarizare. Conform ecuației (3.3), urmează că pentru $k = 0$, valoarea $4\pi\beta(0)$ este influențată de despicierea longitudinal transversală a nivelelor excitonice în centrul zonei:

$$4\pi\beta(0) \cong \frac{2\varepsilon_b \omega_{LT}}{\omega_T}, \quad (3.3)$$

unde $\omega_{LT} = \omega_L - \omega_T$. Mult mai jos de frecvența de rezonanță a excitonului ω_T polaritonii excitonici, în general, posedă aceeași lege de dispersie echivalentă legii de dispersie a fotonilor.

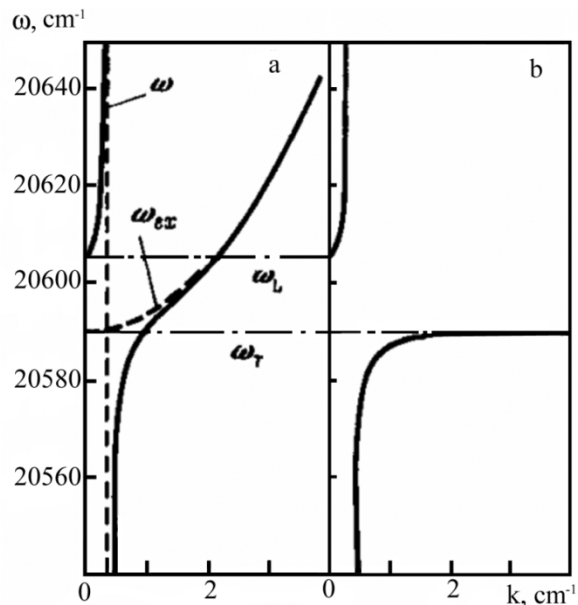


Fig. 3.3. Dependența frecvenței ω de vectorul de undă k pentru polaritonii excitonici: a – curbele de dispersie a fotonilor ($\omega = ck/\sqrt{\varepsilon_b}$) și excitonilor ($\omega_{ex} = \omega_T + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$) în lipsa interacțiunii (liniile punctate) și luând în considerație mixarea (curbele continui). Valorile

parametrilor corespund nivelului $n = 1$ al excitonului A în cristalele CdS; b – curba de dispersie a polaritonilor excitonici în lipsa dispersiei spațiale ($M = \infty$).

Cu creșterea frecvenței, nivelele polaritonice capătă un caracter excitonic bine evidențiat, iar mai sus de ω_T ele pot fi considerate de tip excitonic. Mai sus de frecvența ω_L apare o nouă ramură polaritonică interioară (sau superioară), care foarte repede capătă aceeași lege de dispersie echivalentă legii de dispersie a fotonilor, la creșterea frecvenței. Existența concomitentă la aceeași frecvență a două unde este condiționată de masa efectivă a excitonului finită M , fapt care duce la dependența energiei excitonului de vectorul de undă. Dacă masa efectivă a excitonului ar fi fost infinită (adică în lipsa dispersiei spațiale), pentru fiecare frecvență ar fi existat numai o stare polaritonică, iar între frecvențele ω_L și ω_T s-ar fi format o fantă energetică, în care undele nu ar putea să se propage. Pentru demonstrarea experimentală a existenței dispersiei spațiale în regiunea rezonanței polaritonice, minimum este necesar a stabili existența curbei ramurii inferioare a curbei de dispersie polaritonice (sau schimbarea curbei ramurii superioare). Însuși faptul de existență a ramurii superioare nu reprezintă o dovadă suficientă.

Caracterul descris al dispersiei polaritonice se îndeplinește pentru unul din cele mai cercetate sisteme, care corespunde nivelului $n = 1$ al excitonului A în cristalele CdS. Această stare este formată de electronul în banda de conducție și golul din banda de valență superioară. Însă pentru majoritatea cristalelor, există câteva subbenzi în banda de valență superioară pentru $k = 0$. Aceasta stipulează câteva serii excitonice într-un interval de energii foarte îngust. Aceste serii influențează una asupra alteia, variind conturul constantei dielectrice, corespunzător, și contururile spectrelor de reflecție. Contururile spectrelor de reflecție pot fi analizate, pornind de la următoarele relații:

$$R(\omega) = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2, \quad (3.4)$$

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_b + \frac{\varepsilon_b \omega_{LT}}{\omega_0 + \frac{\hbar k^2}{2M} - \omega - \frac{i\gamma}{2}}, \quad (3.5)$$

$$n^2 = \varepsilon(\omega, k) = \frac{c^2 k^2}{\omega^2}, \quad (3.6)$$

$$\omega_{LT} = \omega_L - \omega_0, \quad (3.7)$$

$$M = m_c^* + m_v^*, \quad (3.8)$$

Pentru un efect polariton slab, adică când au loc condițiile

$$M \rightarrow \infty, \omega_{LT} \ll \gamma, \omega_{LT} / \gamma \ll 1, \quad (3.9)$$

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_b + \frac{\varepsilon_b \omega_{LT}}{\omega_0 - \omega - \frac{i\gamma}{2}}, \quad (3.10)$$

Coeficientul de reflecție (Fig. 3.4) a polaritonilor excitonici, fără a lua în considerație dispersia spațială, pentru undele transversale, se determină conform următoarelor relații:

$$n = \frac{ck}{\omega}; n_0 = \sqrt{\varepsilon_b}; n = n_0 \left[1 + \frac{\omega_{LT}}{\omega_0 - \omega - \frac{i\gamma}{2}} \right]^{1/2}, \quad (3.11)$$

$$R_0 = \left| \frac{n_0 - 1}{n_0 + 1} \right|^2; R_0 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_b} - 1}{\sqrt{\varepsilon_b} + 1} \right|^2, \quad (3.12)$$

$$R(\omega) = R_0 \left[1 + \frac{2n_0}{n_0^2 - 1} \frac{\omega_{LT} (\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2} \right]. \quad (3.13)$$

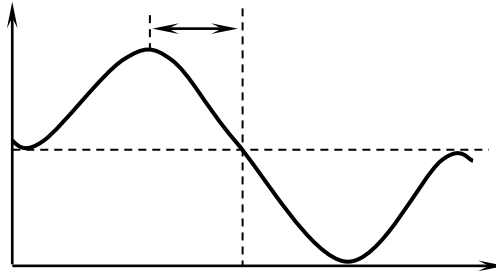


Fig. 3.4. Spectrul de reflecție în intervalul polaritonului excitonic pentru efectul polariton slab

Pentru efectul polariton puternic, fără a lua în considerație dispersia spațială, coeficientul de reflecție variază, după cum este reprezentat în Fig. 3.5 Pentru acest caz, se îndeplinesc următoarele condiții:

$$M \rightarrow \infty, \omega_{LT} \gg \gamma, \gamma = 0, \quad (3.14)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_b \frac{\omega_{LT}}{\omega_0 - \omega} = \varepsilon_b \frac{\omega_L - \omega_0}{\omega_0 - \omega} , \quad (3.15)$$

$$n = n_0 \sqrt{\frac{\omega_L - \omega_0}{\omega_0 - \omega}} . \quad (3.16)$$

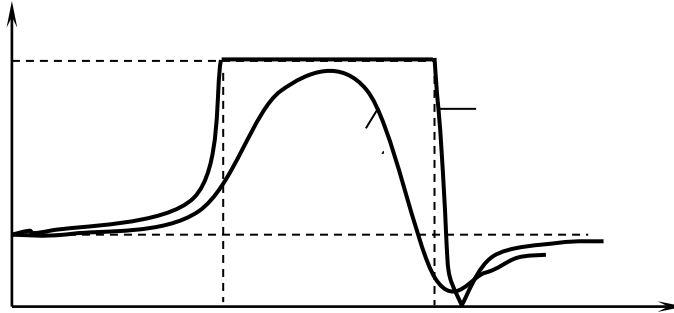


Fig. 3.5. Spectrul de reflecție în intervalul polaritonilor excitonici pentru efectul polariton puternic, fără a lua în considerație dispersia spațială

Pentru un efect polaritonic puternic cu luarea în considerație a dispersiei spațiale, coeficientul de reflecție are forma reprezentată în Fig. 3.6 Cazul dat conține condițiile

$$M, \omega_{LT} \gg \gamma , \quad (3.17)$$

1. Factorul de atenuare este egal cu zero $\gamma = 0$

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_b \left(1 + \frac{\omega_{LT}}{\omega_0 - \omega + \frac{\hbar k^2}{2M}} \right) , \quad (3.18)$$

Luând în considerație condițiile de graniță adiționale Pekar:

$$n_{1,2}(\omega) = \left\{ \varepsilon_b + \frac{1}{2} \left[a \pm (a^2 + b)^{1/2} \right] \right\}^{1/2} , \quad (3.19)$$

$$a = \frac{Mc^2}{\hbar\omega_0\omega^2} (\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma) - \varepsilon_b ; \quad b = 8 \frac{Mc^2 \varepsilon_b \omega_{LT}}{\hbar\omega^2} , \quad (3.20)$$

$$n_{1,2} = \left\{ \varepsilon_b + \frac{1}{2} \left[\frac{2Mc^2(\omega - \omega_0)}{\hbar\omega_0^2} - \varepsilon_b \right] \pm \left[\left(\frac{2Mc^2(\omega - \omega_0)}{\hbar\omega_0^2} - \varepsilon_b \right)^2 + \frac{8Mc^2\varepsilon_b\omega_{LT}}{\hbar\omega_0^2} \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (3.21)$$

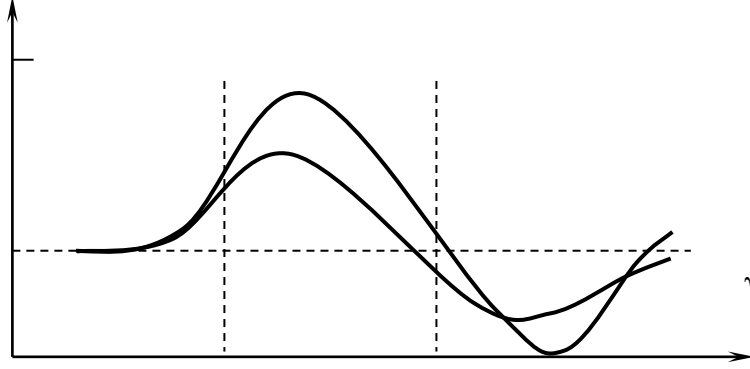


Fig. 3.6 Spectrele de reflecție a polaritonilor excitonici pentru efectul polaritonic puternic și luând în considerație dispersia spațială

2. Factorul de atenuare nu este egal cu zero $\gamma \neq 0$

$$R = \left| \frac{1 - n^*}{1 + n^*} \right|^2, \quad (3.22)$$

$$n^* = n_0 \left[\frac{(n^+ + n_0)e^{-2ikn_0l} - n_0 + n^+}{(n^+ + n_0)e^{-2ikn_0l} + n_0 - n^+} \right], \quad (3.23)$$

$$n^+ = \frac{n_1 n_2 + \varepsilon_b}{n_1 + n_2}, \quad (3.24)$$

$$n^2 = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_0 - \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2} \right) \frac{(Mc^2)\omega_0}{\hbar\omega^2} \right] \pm \left\{ \frac{1}{4} \left[\varepsilon_0 - \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2} \right) \frac{(Mc^2)\omega_0}{\hbar\omega^2} \right]^2 + 4\pi\alpha_0 \frac{Mc^2\omega_0}{\hbar\omega^2} \right\}^{1/2}, \quad (3.25)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega_{LT}\varepsilon_0}{\omega_0}, \quad \alpha = \alpha_0 \times \omega_0^2, \quad (3.26)$$

$$(n_1 \cdot n_2)^2 = -\varepsilon_b \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2} \right) \frac{Mc^2\omega_0}{\hbar\omega^2} - \frac{2\omega_{LT}\varepsilon_b Mc^2}{\hbar\omega^2}, \quad (3.27)$$

$$(n_1 + n_2)^2 = \varepsilon_b - \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2} \right) \frac{Mc^2\omega_0}{\hbar\omega^2} - 2 \left[\varepsilon_b \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2} \right) \frac{Mc^2\omega_0}{\hbar\omega^2} + \frac{2\omega_{LT}\varepsilon_b Mc^2}{\hbar\omega^2} \right]^{1/2} \quad (3.28)$$

$$R = \frac{\left| \left(\frac{1-n_0}{1+n_0} \right) + \left(\frac{n_0-n^+}{n_0+n^+} \right) e^{i2kn_0l} \right|^2}{\left| 1 + \left(\frac{1-n_0}{1+n_0} \right) \left(\frac{n_0-n^+}{n_0+n^+} \right) e^{i2kn_0l} \right|^2}, \quad (3.29)$$

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left[\varepsilon_b \left(1 + \frac{2\omega_{LT}/\omega_0}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{i\gamma\omega}{\omega_0^2}} \right) \right] \quad (3.30)$$

Luând în considerație cele menționate mai sus se poate de calcula dependența de frecvență pentru ε_b , fără a lua în considerație dispersia spațială și influența gradientilor constantei dielectrice, în intervalul $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Calculând constanta dielectrică pentru oscilatorul 2(C) conform relațiilor scrise mai sus pentru $l = 60\text{\AA}$, se obține un contur.

$$\varepsilon = \varepsilon_b + \frac{\varepsilon_b^{(1)}\omega_{LT}^{(1)}}{\omega_{01} - \omega - \frac{i\gamma_1}{2}} + \frac{\varepsilon_b^{(2)}\omega_{LT}^{(2)}}{\omega_{02} - \omega - \frac{i\gamma_2}{2}} \quad (3.31)$$

Calcululele numerice, în prezența a două serii excitonice amplasate aproape una față de cealaltă, pot fi efectuate, însă în acest interval al rezonanței 1(A) și 2(C) trebuie de luat valorile ε_{10} și ε_{20} de aproximat printr-o funcție liniară și de introdus în program în forma $\varepsilon_b = f(\omega)$ pentru fiecare oscilator în parte.

Pentru aceasta vor fi îndeplinite procedurile după cum urmează:

pentru starea „1”, de evaluat din experiment ω_{LT2} în funcție de $\omega_{\max 2} - \omega_{\min 2}$ și ω_{02}

de obținut coincidența calculului cu experimentul în punctele ω_{init} și ω_{final} , adică de determinat ε_{10} și ε_{20} de construit dependența $\varepsilon = f(\omega)$ (liniară) și de introdus în program.

3.2. Excitonii Frenkel în cristalele de PbGa₂S₄

Compusul PbGa₂S₄ se cristalizează în structură ortorombică cu grupa spațială D_{2h}^{24} cu parametrii $a=20.706\text{\AA}$, $b=20.380\text{\AA}$, $c=12.156\text{\AA}$. Rezultatele cercetărilor spectrelor de absorbție, în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ măsurate la temperatura de 300 și 10 K în regiunea începutului

marginii de absorbție, sunt prezentate în lucrarea [8]. Curbele de absorbție pentru polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ sunt despicate la valoarea de 20-25 meV și corespund cu marginea de absorbție a semiconductorului cu tranziții directe. Marginea de absorbție cu scăderea temperaturii se deplasează în direcția energiilor înalte. Coeficientul de deplasare termic al marginii de absorbție ($\beta = \Delta E / \Delta T$) la nivelul de 50 cm^{-1} egal cu $5,74 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, iar în regiunea absorbțiilor înalte $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ coeficientul termic de deplasare β este egal cu $2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$.

În probele de grosimi mici ($d < 10 \mu\text{m}$), în regiunea de transparență se observă interferența în spectre de transparență. Din spectrele de interferență a transparenței în intervalul 0,8-2,8 eV este determinată dependența spectrală a indicelui de refracție care variază în intervalul 2,7-3,8 la temperatura de 300 K și în intervalul de 2,9-4,6 la temperatura 10 K.

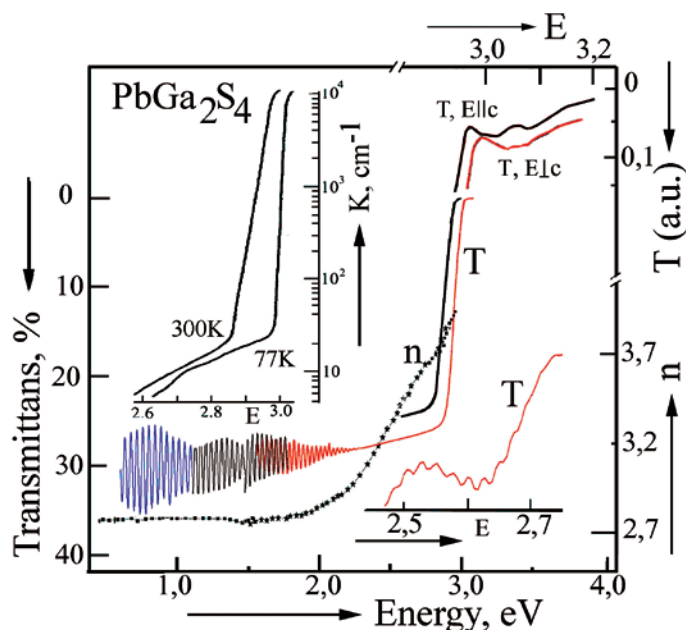


Fig. 3.7. Spectrele marginii de absorbție (K) al cristalelor PbGa_2S_4 la temperaturi de 77 K și 300 K, spectrele de interferență a transparenței (T) a cristalelor cu grosimea de $7,5 \mu\text{m}$, și dependența spectrală a indicelui de refracție calculat din spectrele de interferență a transparenței

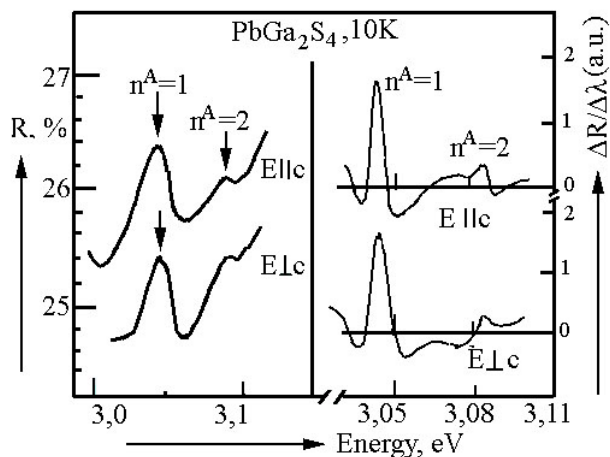


Fig. 3.8. Spectre de reflecție și reflecției modulate după lungimea de undă PbGa₂S₄ măsurate la temperatura de 10 K

În spectre de reflecție ale cristalelor de PbGa₂S₄ în regiunea minimului intervalului dintre benzi la temperatura de 10 K în polarizările $E \parallel c$ și $E \perp c$ sunt observate linii la energii 3,042 eV și 3,094 eV. Spectrele de reflecție în regiunea acestor linii au o formă tradițională, caracteristică excitonului cu maximuri și minimuri. Maximul în spectrul de reflecție localizat la energia de 3,042 eV prezintă starea fundamentală a excitonului $n=1$, maximul aflat la energia 3,094 eV prezintă starea excitată $n=2$ a seriei excitonice A (seria este notată convențional prin A). În spectrele prezentate în Fig. 3.8 se observă, de asemenea, și minime ale spectrelor de reflecție localizate pe energia 3,053 eV. Aceste particularități sunt determinate de prezența componentelor longitudinale (maximuri) și transversale (minimuri) ale excitonului. În baza acestor date, se calculează energia despicerii longitudinal-transversale a stării fundamentale a seriei excitonice A $\Delta\omega_{LT}$, care este egală cu ~ 11 meV. În partea dreaptă a Fig. 3.8 sunt prezentate spectre de reflecție modulate după lungimea de undă la temperatura de 10 K ale cristalelor PbGa₂S₄. În polarizările $E \parallel c$ și $E \perp c$ ale spectrelor de reflecție modulate după lungimea de undă, se observă linia $n = 1$ ($\omega_T=3,043$ eV) și $n = 2$ (3,096 eV).

În regiunea rezonanței excitonice coeficientul de reflecție este egal cu 0,24-0,25, și ϵ_d variază în intervalul 7,4-8,2. În calcule a fost folosită valoarea de fond a constantei dielectrice în apropierea rezonanței excitonice. La valoarea $\epsilon_d = 7,6$ și 7,0 masa efectivă redusă a seriei excitonice A este $\mu = \epsilon_b^2 R/R_H = 0,352m_0$, unde R_{H_2} – constanta Rydberg a atomului de hidrogen (13,6 eV). Constanta Rydberg R, obținută din calculul poziției liniilor $n=1$ și $n=2$ este egală cu 0,070 eV. Valoarea minimă a benzii interzise la temperatura de 10 K este egală cu 3,112 eV.

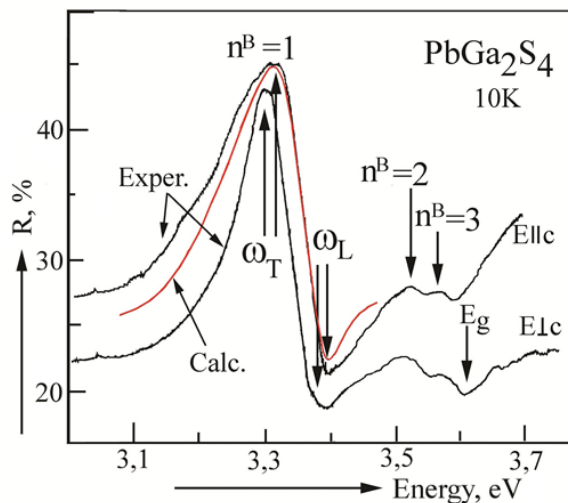


Fig. 3.9. Spectrele de reflecție ale cristalelor PbGa₂S₄ în polarizările $E \parallel c$ și $E \perp c$ măsurate la temperatura de 10 K (curba – Exper.) și conturul de reflecție calculat după relațiile de dispersie pentru polarizarea $E \parallel c$ (curba – Calc.).

În regiunea lungimilor de undă scurte față de seria excitonică A în spectrele de reflecție se observă maximuri intense la energii 3,326 eV în polarizarea $E\parallel c$ și la energia 3,317 eV în polarizarea $E\perp c$. Aceste linii reprezintă starea fundamentală $n=1$ a seriei excitonice B. În regiunea lungimilor de undă scurte, sunt observate maximuri localizate la energii 3,544 eV și 3,584 eV, care reprezintă stările excitate $n=2$ și $n=3$ ale seriei excitonice B. În spectre, de asemenea, sunt vizualizate minimurile de reflecție localizate la energii 3,382 eV și 3,408 eV. Aceste minime sunt determinate de energia componentei longitudinale a excitonului B.

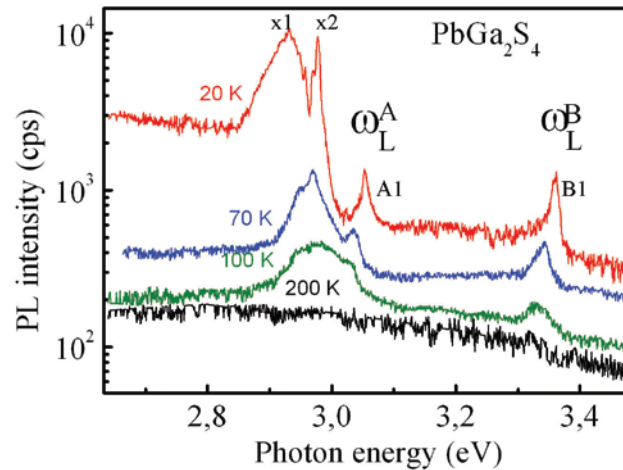


Fig. 3.10. Spectre de luminescență ale cristalelor de $PbGa_2S_4$ măsurate la temperaturile de 20 K, 70 K, 100 K și 200 K

În spectrele de fotoluminescență ale cristalelor $PbGa_2S_4$ excitate de linia a laserului de He-Cd 325 (3,815) nm(eV), se observă linii de luminescență x1, x2, A1 și B1 la energiile 422,9808 (2,9312); 416,4595 (2,9771); 406,05288 (3,0534) și 368,8578 (3,3613) nm (eV), corespunzător. Natura liniilor x1 și x2 este determinată de impurități, cu creșterea temperaturii, intensitatea lor scade (în particular intensitatea x2). Creșterea temperaturii duce la deplasarea maximuri de luminescență după poziția energetică. Gradientul de temperatură ai schimbării poziției maximurilor de luminescență pentru ω_L^B și ω_L^A în limita erorii experimentale, coincide. Gradientii de temperatură ai schimbării poziției energetice a maximurilor x1 și x2 se deosebesc (Fig. 3.11, Tabelul 3.2), ceea ce mărturisește că maximurile sunt determinate de impurități. Cel mai probabil sunt cauzate de excitonii legați.

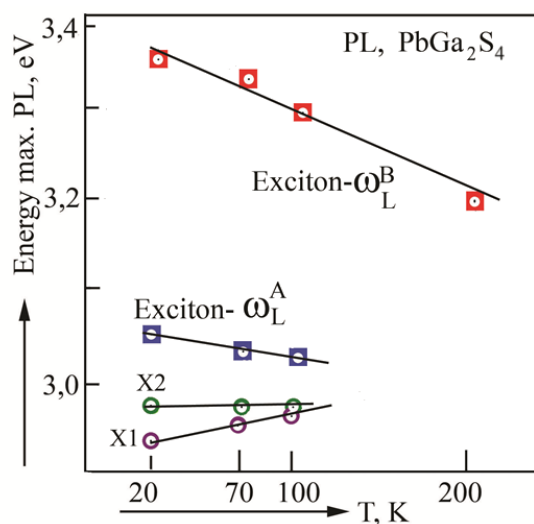


Fig. 3.11. Variația poziției energetice a maximilor de luminescență cu creșterea temperaturii cristalului

Poziția energetică a liniilor A1 și B1 corespunde mărimilor energetice ale componentelor longitudinale ale excitonilor A și B. Valoarea despărțirii longitudinal–transversale $\Delta\omega_{LT}$ a fost calculată ca diferența dintre pozițiile minimumului și maximumului spectrului de reflecție, pentru seria excitonică B a ambelor polarizări $E\parallel c$ și $E\perp c$ valorile despărțirii sunt 50 și 52 meV. Luând în calcul poziția stării fundamentale și a stării excitate a seriei excitonice B, este determinată constanta Rydberg, care are valoarea de 291 meV în polarizarea $E\parallel c$ și 292 meV în polarizarea $E\perp c$. Considerând valoarea constantei dielectrice de fundal (7,6-7,0), a fost calculată masa redusă μ a excitonului B, care are valoarea de 1,126 m_0 . Energia continuumului seriei excitonice B este egală cu 3,617 eV($E\parallel c$) și 3,610 eV($E\perp c$).

Pentru polarizarea $E\parallel c$, constanta dielectrică de fundal ϵ_b este egală cu 7,6 și pentru $E\perp c$ egală cu 7,0 [55] În Fig. 3.10 sunt prezentate contururi ale spectrelor de reflecție ale cristalelor $PbGa_2S_4$, măsurate la temperatura de 10 K în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ calculate din relațiile de dispersie după modelul cu trei oscilatoare. Calculele teoretice ale conturilor de reflecție ale spectrelor excitonice, corelează satisfăcător cu rezultatele experimentale, obținând parametrii care sunt prezentați în Tabelul 3.1, pentru seriile excitonice A și B.

Mărimea masei reduse a excitonului B a fost calculată din relația

$$\mu_j = \frac{\epsilon_{\infty}^{E\parallel c} \times \epsilon_{\infty}^{E\perp c} \times R_j}{R_{H_2}}, \quad (3.32)$$

unde R_j – constanta Rydberg a excitonului B, R_{H_2} – constanta Rydberg a atomului de hidrogen, $\epsilon_b^{E\parallel c}, \epsilon_b^{E\perp c}$ – constanta dielectrică de fundal obținută din calcule ale spectrelor de reflecție pentru polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$. Datele din tabel ne comunică, că parametrul de atenuare

(γ) și valoarea despicării longitudinal-transversale (ω_{LT}) $n=1$, pentru seria excitonică B, practic, satisface condiția $\gamma < \omega_{LT}$. Pentru seria excitonică A, factorul de atenuare γ și valoarea despicării longitudinal-transversale ω_{LT} sunt egale. Din calculele conturilor de reflecție a fost estimată valoarea masei (M) pentru seriile excitonice A și B. Pentru seria excitonică A $M=(3\pm 0,1)m_0$, pentru seria excitonică B $M=(5\pm 0,1)m_0$. Utilizând condițiile $M = m_V^* + m_C^*$ și $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_V^*} + \frac{1}{m_C^*}$, au fost calculate masele efective ale electronilor și ale golurilor responsabile de seriile excitonice A și B Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Parametrii spectrelor excitonice de reflecție pentru cristalele de $PbGa_2S_4$ la 10 K

Seria	Ordinea	Reflecția, eV	($\Delta R/R$), eV	Constante
A E c E⊥c 10 K	n= 1	3,042	3,043	R = 0,070 eV $\mathcal{E}_\infty^{\parallel}=7.6$; $\mathcal{E}_\infty^{\perp}=7.0$ $\mu = 0,352 m_0$
	n= 2	3,094	3,096	
	n= 3			
	n= ∞	3,112	3,112	
B E c 10K	n= 1	3,326		R = 0,291 eV $\mathcal{E}_\infty^{\parallel}=7.6$; $\mathcal{E}_\infty^{\perp}=7.0$ $\mu = 1.126 m_0$
	n= 2	3,544		
	n= 3	3,584		
	n= ∞	3,617		
B E⊥c, 10 K	n = 1	3.317		R = 0,292 eV $\mathcal{E}_\infty^{\parallel}=7.6$; $\mathcal{E}_\infty^{\perp}=7.0$ $\mu = 1.126 m_0$
	n = 2	3.537		
	n = 3	3.577		
	n = ∞	3.610		

Tabelul 3.2. Poziția energetică a maximurilor de luminescență ale cristalelor $PbGa_2S_4$ la diferite temperaturi

Temperatura, K	X1, eV	X2, eV	A1, eV	B1, eV
20	2,9312	2,9771	3,0534	3,3613
70	2,9517	2,9691	3,0348	3,3411
100	2,9581	2,9723	3,0280	3,3292
200				3,3176

Valorile obținute 291-292 meV ale energiei de legătură a seriei excitonice B ale cristalelor $PbGa_2S_4$ sunt practic record pentru cristale cu banda interzisă în regiunea de 3 eV. Energiile excitonice ce depășesc valoarea de 290 meV sunt observate în cristalele de halogenuri alcaline [114]. În Tabelul 3.3 sunt prezentate valorile benzilor energetice (E_g), pozițiile energetice a stărilor fundamentale ale seriilor excitonice (E_1) și energiile de legătură a excitonilor (R) în eV al compuşilor de halogenuri alcaline. Cu se observă din tabelul cristalul NaI posedă valoarea constantei Rydberg la valoarea de 300 meV, în cristale KI energia legăturii este egală cu 400

meV. În alte cristale energia, de legătură este mai mare. Excitonii cu așa energie se referă la excitonii Frenkel[114, 115].

Tabelul 3.3. Parametrii excitonilor Frenkel în cristalele de halogenuri alcaline [114]

Cristalul	E_g	E_1	R	Cristalul	E_g	E_1	R	Cristalul	E_g	E_1	R
KI	6,3	5,9	0,4	NaI	5,9	5,6	0,3	CsF	9,8	9,3	0,5
KBr	7,4	6,7	0,7	NaBr	7,1	6,7	0,4	RbF	10,3	9,5	0,8
KCl	8,7	7,8	0,9	NaCl	8,8	7,9	0,9	LiF	13,7	12,8	1,9
KF	10,8	9,9	0,9	NaF	11,5	10,7	0,8				

Astfel stările excitonice ale seriei B depistate în cristalele de $PbGa_2S_4$ pot fi atribuite excitonilor Frenkel, dar trebuie de remarcat că cristalele de $PbGa_2S_4$ au o bandă mai îngustă a zonei interzise decât KI și NaI. Diferența benzilor interzise ale cristalelor de $PbGa_2S_4$ și KI (NaI) este de 2,3 eV.

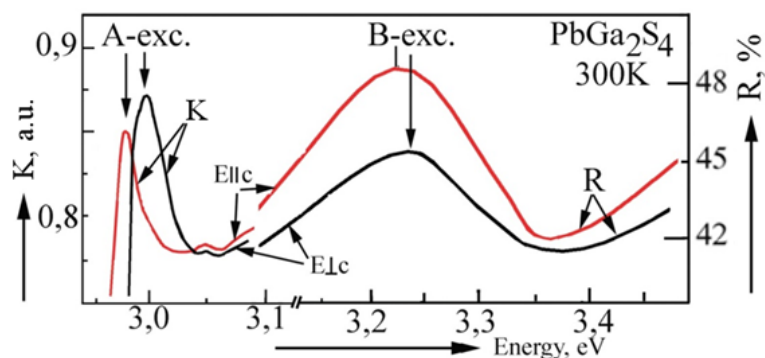


Fig. 3.12. Spectre de reflecție ale cristalelor de $PbGa_2S_4$ în polarizările $E_{||c}$ (curba este deplasată în sus cu 2 %) și $E_{\perp c}$ măsurate la temperatura de 300 K

Energia înaltă a legăturii excitonilor (în particular, a excitonului B) permite să fie observate stările fundamentale la temperatura camerei. La temperatura de 300 K, în ambele polarizări se observă maximumul $n^B=1$ la valoarea energiei 3,243 eV Fig. 3.12. Valoarea coeficientului de reflecție se modifică de la maximum până la minimumul de 8% (minimumul energiei este la valoarea de 3,363 eV). La temperatura camerei în spectre de reflecție, starea excitonului A nu se observă, în pofida faptului că energia de legătură permite acest lucru (kT la 300 K este 26 meV). Ce este legat de faptul că la temperatura de 300 K coeficientul de absorbție este determinat mai mult de aripa lungimilor de undă lungi a seriei excitonice B, decât de $n=1$ (componenta transversală a excitonului) excitonul A. În partea stângă Fig. 3.12 este reprezentată dependența spectrală a coeficientului de absorbție, care a fost obținută din calculele spectrelor optice în regiunea marginii de absorbție. Maximurile spectrelor ϵ_2 în ambele polarizări $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ se diferențiază cu aceeași valoare (20 meV), la fel cum și spectrele de absorbție care sunt prezentate în Fig. 3.7 și Fig. 3.13.

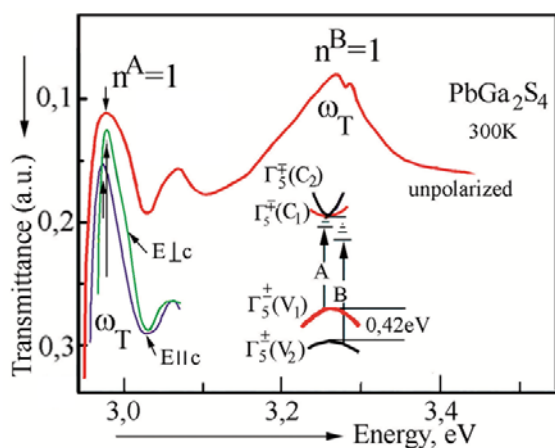


Fig. 3.13. Spectrele de transparență ale cristalele PbGa₂S₄ măsurate la temperatura de 300 K în polarizările E||c (curba este deplasată în sus cu 0,5) și E⊥c, și transparența măsurată în lumina nepolarizată (grosimea cristalului este de 17 μm)

În Fig. 3.13 sunt prezentate spectre de transparență ale cristalele PbGa₂S₄ la temperatura de 300 K măsurate în lumina polarizată și nepolarizată. În spectrele de transparență se observă stările n=1 și n=2 ale seriei excitonice A localizate pe energii 2,990 eV și 3,044 eV. Diferența în poziția localizării stării fundamentale a excitonului n=1 în polarizările E||c și E⊥c nu depășește valoarea de 20 meV. La energia 3,257 eV este observat maximul de absorbție determinat de tranziția în starea fundamentală a excitonului transversal al seriei excitonice B. Luând în considerație poziția stărilor n=1 și n=2, a fost calculată constanta Rydberg egală cu 70 meV. Această valoare coincide cu valoarea energiei de legătură determinată la temperatura de 10 K.

Tabelul 3.4. Parametrii excitonilor și benzilor obținute din calculele spectrelor de reflecție și reflecției modulate după lungimea de undă în cristalele PbGa₂S₄

Parametrii	E c, 10K, ε _∞ = 7,6		E⊥c, 10K, ε _∞ = 7,0	
	A	B	A	B
ω ₀ , eV	3,042	3,326	3,042	3,317
ω _{LT} , meV	11	50	11	52
γ, meV	0,19	60	0,16	60
t, Å	25	20	25	20
M, m ₀	3	5	3	5
R, eV	0,070	0,291	0,070	0,292
μ, m ₀	0,352	1,134	0,352	1,134
m _C [*] , m ₀	0,17	1,71	0,17	1,71
m _V [*] , m ₀	2,83	3,29	2,83	3,29

După cum se vede din Tabelul 3.4, masa efectivă a electronilor și golorilor responsabile de tranzițiile excitonice ale seriilor A și B diferă. Aceste date mărturisesc că seria excitonică A este formată de perechea benzilor V₁ – C₁, iar seria B se formează de perechea V₂ – C₂. Raza efectivă Bohr a_{ex} este calculată după formula Bohr [114, 115]: a_{ex} = a_B ε m₀ / μ,

unde a_B – raza Bohr a atomului de Hidrogen; ϵ și μ – constanta dielectrică și masa redusă a excitonului. În cristalul analizat al PbGa_2S_4 , stările excitonice fundamentale ($n=1$) posedă raze Bohr diferite. Pentru seria A $a_B=70 \text{ \AA}$, iar pentru seria B $a_B=10 \text{ \AA}$. Adică se observă două serii excitonice cu raze Bohr diferite. Excitonii A se referă la excitonii Wannier–Mott, iar seria B poate fi considerat excitonul Frenkel. Parametrii sunt prezentați în Tabelul 3.1, Tabelul 3.2, Tabelul 3.4

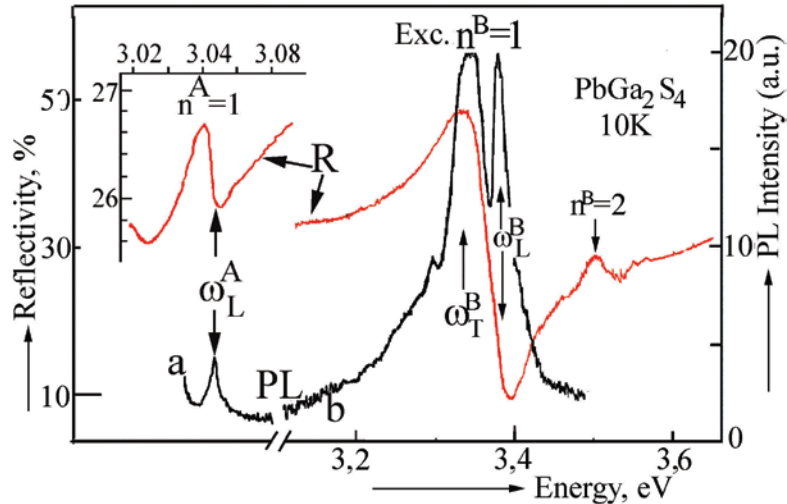


Fig. 3.14. Spectrele de reflecție (R) și luminiscentă (PL) ale cristalelor PbGa_2S_4 în lumina nepolarizată la temperatura de 10K

În spectrele de reflecție ale cristalelor PbGa_2S_4 în regiunea minimului tranziției interbandă, la temperatura de 10 K în lumina nepolarizată, a fost detectat un maxim la energia 3,042 eV și un maxim mai intensiv la energia de 3,39 eV, (Fig. 3.14). Maximul din regiunea lungimilor de undă lungi A (3,042 eV) este determinat de tranziția excitonică între zonele (V_1-C_1) cu simetria $\Gamma_5^\pm - \Gamma_5^\mp$, maximul B cu energia (3,39 eV) este format de tranziția excitonică între zonele (V_2-C_2) cu simetria $\Gamma_5^\pm - \Gamma_5^\mp$ [134, 135, 55] Spectrele de reflecție în această regiune au o formă tradițională caracteristică excitonilor cu maximuri și minimuri. Maximurile spectrelor de reflecție localizate pe energiile 3,042 eV și 3,39 eV prezintă stările fundamentale $n=1$ a două serii excitonice diferite.

În spectrele de fotoluminescență ale cristalelor PbGa_2S_4 excitate de linia laserului de Argon, sunt observate liniile de luminescență localizate pe energiile 2,9312; 2,9771; 3,0534 și 3,3613eV [55]. Comparația spectrelor de luminescență și a celor de reflecție ne arată că maximul din regiunea lungimilor de undă lungi ale luminescenței corespunde minimului spectrelor de reflecție determinat de componenta longitudinală (ω_L) seria excitonică A. În regiunea maximului intensiv de reflecție a seriei excitonice B, sunt observate două maximuri de luminescență

(Fig. 3.14). Frecvențele maximurilor de luminescență corespund componente transversale (ω_T) și longitudinale (ω_L) a seriei excitonice B care se formează între zonele V_2 - C_2 .

La analiza spectrelor de transparență ale cristalelor de $PbGa_2S_4$ măsurate între polarizoare perpendiculare, au fost identificate benzile stării fundamentale și stării excitate ale seriei excitonice A în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ (Fig. 3.15). Spectrele de transparență ale cristalelor $PbGa_2S_4$ în polarizoare perpendiculare se măsurau la temperatura de 30 K cu orientarea $E\parallel c$ a planului de polarizare a polarizorului și perpendicular a analizatorului (curba – a) și cu orientarea $E\perp c$ a planului de polarizare a polarizorului și perpendicular a analizatorului (curba – b). În spectre se observă liniile $n=1$, $n=2$ și $n=3$ localizate pe energiile 3,014 eV, 3,066 eV și 3,085 eV pentru polarizarea $E\parallel c$ și pe energiile 3,012 eV, 3,071 eV și 3,089 eV, pentru polarizarea $E\perp c$.

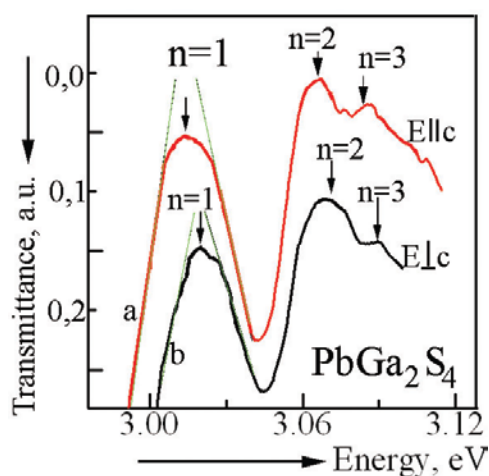


Fig. 3.15. Spectre de transparență ale cristalelor $PbGa_2S_4$ în polarizoare perpendiculare la temperatura de 30 K, curba – a corespunde polarizării $E\parallel c$ luminii incidente ce cade pe cristal și curba b – polarizarea $E\perp c$

În lucrarea [55] sunt prezentate de către noi spectre de reflecție pentru seria excitonică A, în care sunt observate benzile $n=1$ și $n=2$, unde calculele conturului stării fundamentale nu au fost prezentate. În baza poziției energetice a maximurilor (R_{max}) și minimurilor (R_{min}) în spectrele de reflecție a fost calculată valoarea de despicare longitudinal-transversală a stării fundamentale a excitonului A $\Delta\omega_{LT} \sim 11$ meV.

Această valoare este determinată mai precis din calculul conturului spectrelor de reflecție, a stării 1S a excitonului, (Fig. 3.16). Spectrele de reflecție ale cristalelor $PbGa_2S_4$ în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ sunt măsurate la temperatura 10 K (curba – exp.) și (curba – cal.) obținute prin calcul după relațiile de dispersie a modelului cu un oscilator, ajustând parametrii de calcul (Fig. 3.16). Parametrii de calcul se ajustau până la coincidența cât mai bună a conturilor experimentale cu cele de calcul. Parametrii pentru ambele polarizări sunt prezentați în Fig. 3.16.

Calcululele contururilor spectrelor de reflecție a liniilor excitonice $n=1$ pentru seriile A și B au fost efectuate cu ajutorul relațiilor prezentate în paragraful 3.1 [55, 136].

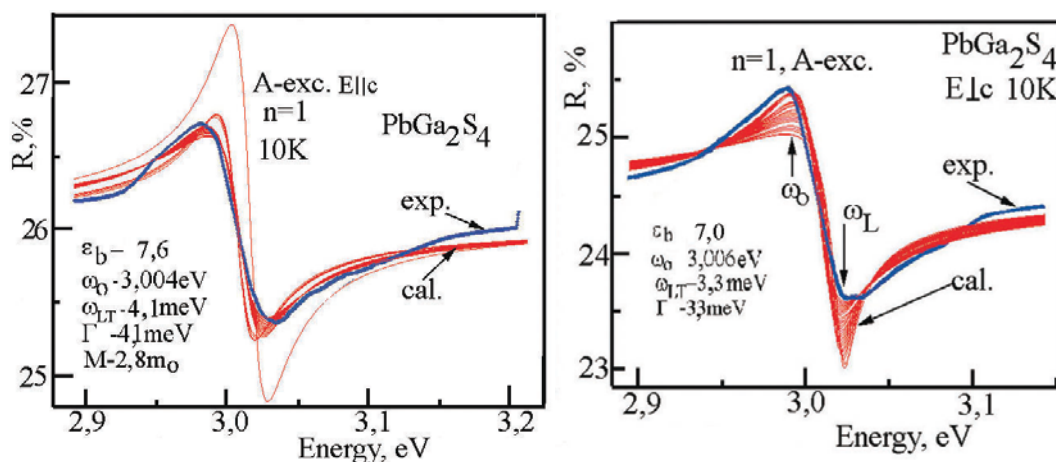


Fig. 3.16. Spectrele de reflecție ale cristalelor PbGa_2S_4 în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ măsurate la temperatura de 10 K (curbele - exp.) și (curba - cal.) obținută prin calcul după relațiile de dispersie a modelului cu un oscilator, ajustând parametrii de calcul

În regiunea lungimilor de undă lungi a excitonului A, coeficientul de reflecție în polarizare $E\parallel c$ este egal cu 0,262; iar în polarizare $E\perp c$ egal cu 0,247. În calcule se utilizează valoarea constantei dielectrice de fundal ϵ_b , în regiunea rezonanței excitonice în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ sunt egale cu 7,6 și 7,0. Aceste valori sunt nu mai mari decât valorile constantei dielectrice de fundal în regiunea IR prezentate în lucrarea [54].

La valoarea de $\epsilon_b = 7,6$ și 7,0 valoarea masei reduse a excitonului A este egală cu $\mu = \epsilon_b^2 R / R_H = 0,352 m_0$, unde R_H - constanta Rydberg a atomului de hidrogen (13,6 eV). Constanta lui Rydber R, obținută din calcule poziției liniilor $n=1$ și $n=2$ este egală 70 meV. Valoarea minimă a benzii interzise la temperatura de 10 K este de 3,112 eV [55, 102].

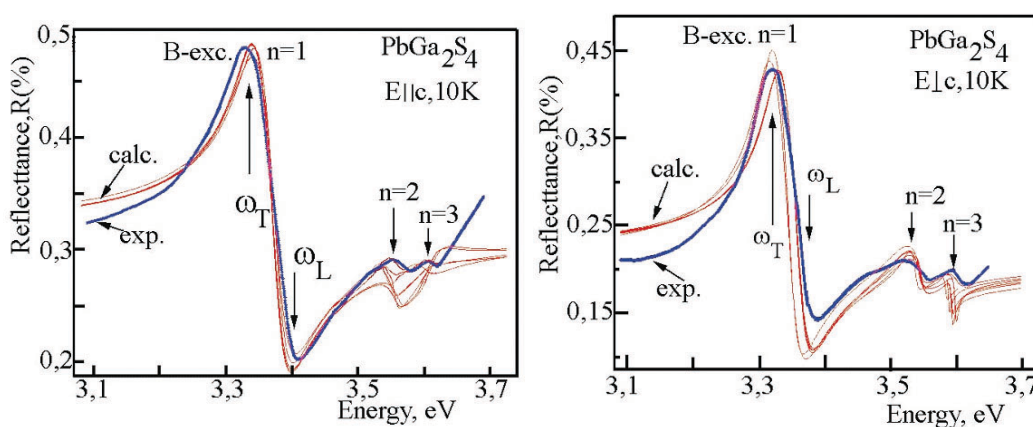


Fig. 3.17. Spectre de reflecție obținute experimental (exp.) și calculate după relația de dispersie (cal.) ale cristalelor PbGa_2S_4 în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ măsurate la temperatura de 10K

În regiunea undelor scurte a seriei A, în spectre de reflecție se observă maximuri intense localizate la energia de 3,326 eV în polarizarea $E\parallel c$ și la energia de 3,317 eV în polarizarea $E\perp c$ (Fig. 3.17). Aceste linii sunt determinate de starea fundamentală $n=1$ a seriei excitonice B. Maximurile detectate la energia 3,544 eV și 3,584 eV reprezintă stările excitate $n=2$ și $n=3$ ale seriei excitonice B. În spectre se observă minimuri de reflecție localizate pe energii 3,382 eV și 3,408 eV. Acestea minimuri sunt determinate de componentele longitudinale ale seriei excitonice B.

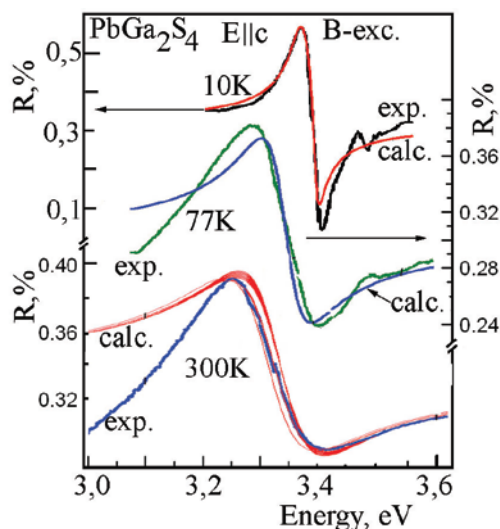


Fig. 3.18. Contururi ale spectrelor de reflecție experimentale și calculate pentru $n=1$ a seriei excitonice B măsurate în polarizarea $E\parallel c$ și temperatura de 300, 77 și 10 K.

În Fig. 3.18 sunt prezentate contururi ale spectrelor de reflecție experimentale și calculate pentru starea fundamentală a excitonului $n=1$ în polarizarea $E\parallel c$, măsurate la temperatura de 300, 77 și 10 K. Creșterea temperaturii duce la schimbarea liniei de contur a excitonului și creșterea factorului de atenuare. Pentru temperaturile de 10 K, 77 K și 300 K, factorul de atenuare este egal cu 60, 80 și 110 meV. Cu variația temperaturii se schimbă și valoarea despicării longitudinal-transversale 50 meV(10 K), 54 meV(77 K) și 58 meV (300 K). Rezultă că la analiza conturilor de reflecție, chiar și pentru excitonul Frenkel (excitonul cu puterea de oscilație înaltă), determinarea parametrilor excitonici se realizează la temperaturi joase.

Efectele excitonice, în mare măsură influențează funcția dielectrică în tot diapazonul de energii al tranzițiilor electronice. Efectele excitonice au tendința de a mări puterea oscilatorului în punctele critice Van Hove, de exemplu, M_0 și M_1 . În același timp, puterea totală a oscilatorului este proporțională cu numărul total al electronilor de valență [104]. Câștigul în puterea oscilatorului în punctele critice M_0 și M_1 , cauzate de interacțiune, se compensează prin pierderea în punctele critice M_2 și M_3 . Ca rezultat, tranzițiile optice trebuie să fie atenuate în punctele critice M_2 și M_3 [104, 137]. Dependentele spectrale, a părții reale ϵ_1 și imaginare ϵ_2 ale

constantei dielectrice complexe, se schimbă în fiecare punct critic al singularității Van Hove. Dependențele spectrale a constantelor optice pentru excitonii Wannier–Mott sunt cercetate în mai multe cristale în lucrările [6-8]. Seria excitonică B în cristalele analizate posedă puterea înaltă a oscilatorului și cum a fost menționat în lucrarea [6], poate fi analizat ca excitonul Frenkel. În cristalele PbGa_2S_4 sunt calculate contururile de reflecție a spectrelor seriei excitonice B după metoda Kramers–Kronig și sunt determinați parametrii funcțiilor optice de bază. Energia de legătură înaltă a excitonilor permite observarea stării fundamentale la temperatura camerei. La temperatura de 300 K, se observă maximum $n^B=1$ la energia de 3,243 eV. Valoarea coeficientului de reflecție se modifică de la maximum până la minimum de 8% (minimumul energiei este la valoarea de 3,363 eV). La temperatura camerei în spectrele de reflecție starea excitonului A nu se observă, în pofida faptului că energia de legătură permite acest lucru (kT la 300 K este 26 meV). Aceasta ține de faptul că la temperatura de 300 K coeficientul de absorbție este determinat mai mult de aripa lungimilor de undă lungi a seriei excitonice B decât de $n=1$ (componenta transversală a excitonului) excitonul A.

În Fig. 3.19 sunt comparate dependențele spectrale ale coeficientului de reflecție, fazei razei reflectate și dependența spectrală a coeficientului de absorbție. Coeficientul de absorbție și faza razei reflectate sunt calculate după relațiile Kramers–Kronig. Din curbele de calcul al absorbției, se observă că valoarea maximă a absorbției corespunde energiei pe care este localizată componenta transversală ω_T . În cazul stărilor excitonice excitate $n=2$ și $n=3$, coeficientul de absorbție este semnificativ mai mic, (Fig. 3.19).

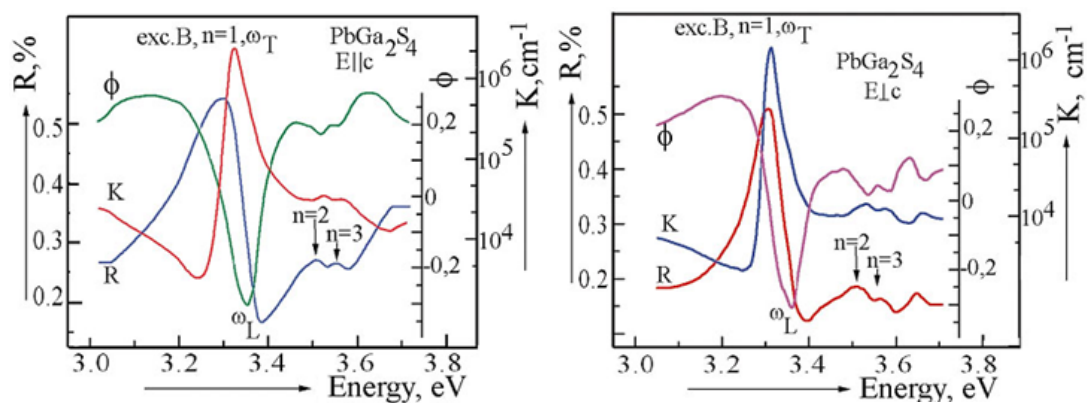


Fig. 3.19. Dependența spectrală a coeficientului de reflecție (R) a cristalelor PbGa_2S_4 în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ măsurate la temperatura de 10 K (curbele exp.) și valorile calculate ale fazei (Φ) a razei reflectate și coeficientul de absorbție (K)

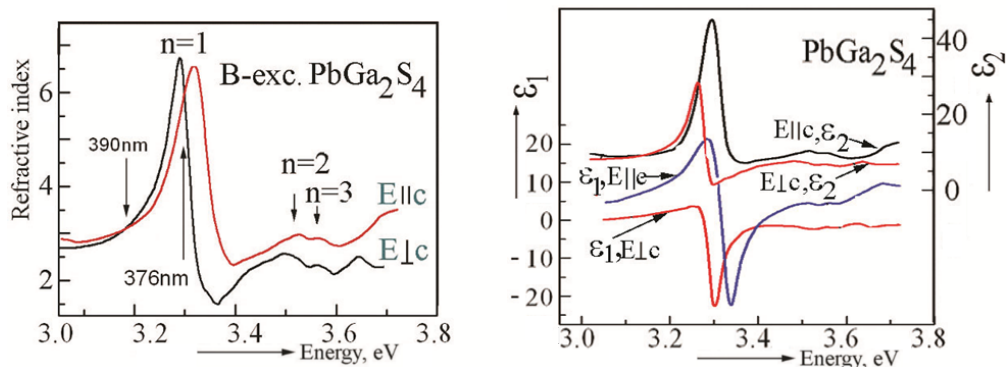


Fig. 3.20. Dependența spectrală a indicelui de refracție și dependența spectrală a părții reale și imaginare a constantei dielectrice complexe în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ ale cristalelor $PbGa_2S_4$ în regiunea B a excitonului

Dependența spectrală a indicelui de refracție și dependența spectrală a părții reale și imaginare a constantei dielectrice complexe în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ ale cristalelor $PbGa_2S_4$ în regiunea B a excitonului este prezentată în Fig. 3.20. Curba dependenței spectrale a indicelui de refracție în polarizarea $E_{||c}$ intersectează dependența spectrală a indicelui de refracție în polarizarea $E_{\perp c}$ la lungimile de undă de 390 și 376 nm. La astfel de lungimi de undă, cristalul nu percepe lumina polarizată. De asemenea, se poate de remarcat că dependența spectrală a componentelor reale și imaginare ale constantei dielectrice în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$, de asemenea, se deosebesc. Valorile negative ale ϵ_1 pentru polarizarea $E_{||c}$ sunt într-un interval de energii mai îngust 3,3-3,4 eV decât în polarizarea $E_{\perp c}$.

3.3. Excitonii Wannier–Mott în cristalele $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$

3.3.1. Spectrele excitonice în cristalele $CdGa_2S_4$

În spectrele de reflecție ale cristalelor $CdGa_2S_4$ în regiunea minimului spațiului interbandă la temperatura de 300 K în lumina polarizată și nepolarizată sunt observate maximumi localizate pe energii 3,561 eV (A) și 3,598 eV (B). În polarizarea $E_{||c}$ se observă maximumul A, conturul căruia se modifică în limitele 26-31% la temperatura de 300 K. În polarizarea $E_{\perp c}$ este observat maximumul B, conturul căruia se modifică în limitele 28,5-32,5% și un maxim slab C, (Fig. 3.21 A). În regiunea energiilor înalte, se observă maxime a3-a7 și B3-B7 în polarizări corespunzătoare $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$.

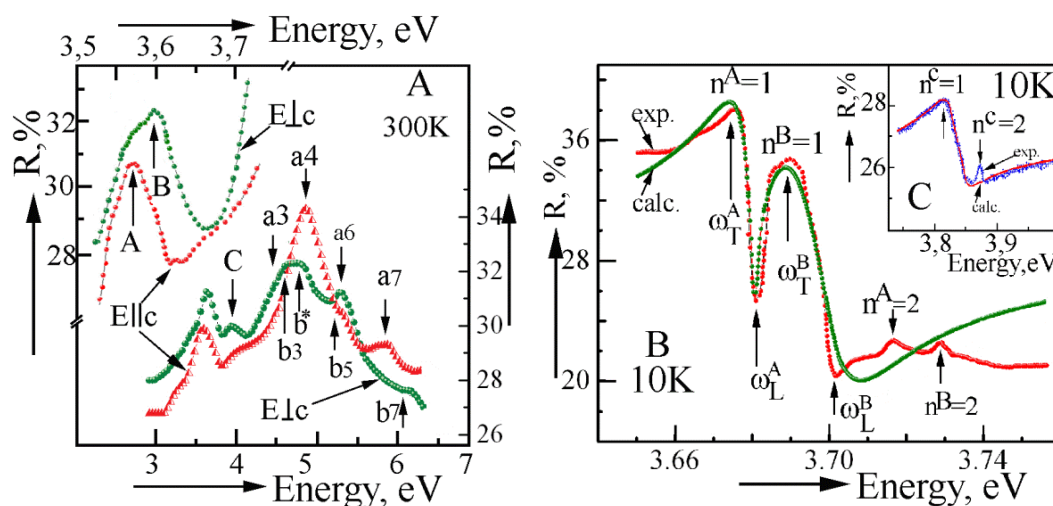


Fig. 3.21. A – spectrele de reflecție ale cristalelor CdGa_2S_4 în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ măsurate la temperatura de 300 K și spectrele de reflecție în lumina nepolarizată măsurate la temperatura de 10 K (B, C), exp. – curbele măsurate și calc. – calculate după relațiile de dispersie.

Contururile spectrelor de reflecție A, B și C la temperatura de 10 K au forma caracteristică excitonilor. În spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă se observă doar pozițiile energetice ale stărilor fundamentale ale excitonilor localizați pe energii 3,735 eV (A), 3,747 eV (B) și 3,81 eV (C) [9]. În Fig. 3.22 sunt prezentate spectrele de reflecție a acestor cristale măsurate la temperatura de 10 K în polarizările $E\parallel c$ (A) și $E\perp c$ (B și C).

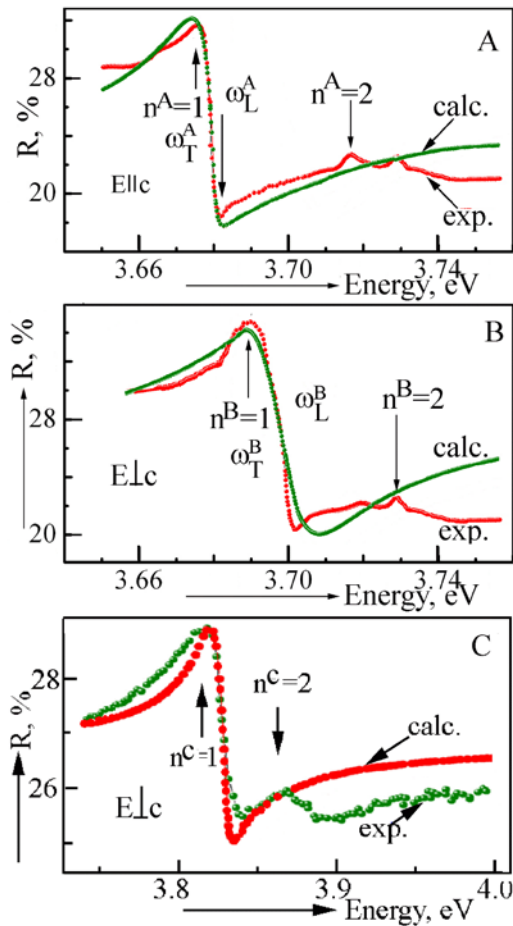


Fig. 3.22. Spectre de reflecție ale cristalelor CdGa_2S_4 în polarizările $E\parallel c$ (A) și $E\perp c$ (B, C) măsurate la temperatura de 10 K

În spectrele de reflecție ale cristalelor CdGa_2S_4 , în regiunea minimului spațiului interbandă, la temperatura de 10 K în polarizarea $E\parallel c$ se observă linia la energia de 3,676 eV și o linie mai slabă la energia de 3,716 eV. Maximul spectrului de reflecție la energia de 3,676 eV reprezintă starea fundamentală $n=1$, iar maximul 3,716 eV reprezintă starea excitată $n=2$ a seriei excitonice A (seria convențional notată prin A). În spectrele Fig. 3.21 sunt evidențiate, de asemenea, minimurile spectrelor de reflecție la energia de 3,679 eV. Aceste particularități sunt determinate de prezența componentelor transversale (maximuri) și longitudinale (minimuri) ale excitonilor. În baza acestor date, se calculează energia despicării longitudinal-transversale a stării fundamentale a seriei excitonice A care este egală cu $\Delta\omega_{LT} \sim 3$ meV.

În regiunea lungimilor de undă scurte a seriei excitonice A, în spectrele de reflecție în polarizarea $E\perp c$, se observă un maxim intens aflat pe energia 3,691 eV și unul mai slab pe energia 3,729 eV. Aceste linii sunt determinate de starea fundamentală $n=1$ și starea excitată $n=2$ a seriei excitonice B. În spectre se observă minimul de reflecție pe energia 3,696 eV, care este determinată de componenta longitudinală a excitonului B. Despicarea longitudinal-transversală a stării fundamentale a seriei excitonice B este egală cu $\Delta\omega_{LT} \sim 5$ meV, mai mare decât în cazul

seriei excitonice A (3 meV). În regiunea lungimilor de undă mai scurte, se observă maximuri la energii de 3,814 eV și 3,864 eV, care prezintă starea fundamentală și excitată $n=1$ și $n=2$ a seriei excitonice C. Luând în considerație poziția liniilor $n=1$ și 2 în spectrele de reflecție măsurate în polarizarea $E\parallel c$ ale cristalele $CdGa_2S_4$, a fost determinată constanta Rydberg a seriei excitonice A $R=53$ meV. Banda interzisă calculată din seria excitonică A $E_g=3,729$ eV. În polarizarea $E\perp c$ în baza poziției maximurilor 3,691 eV ($n^B=1$), 3,729 eV ($n^B=2$) este determinată constanta Rydberg $R=51$ meV, iar lărgimea benzii interzise $E_g=3,742$ eV. Energia de legătură a seriei excitonice C este egală cu $R=46$ meV și banda interzisă este egală cu $E_g=3,860$ eV.

Forma liniilor spectrelor excitonice de reflecție a fost calculată în baza relațiilor cunoscute pentru contururi de reflecție a spectrelor exciton-polaritonice descrise în lucrările [136, 55, 50].

În calculele conturilor spectrelor de reflecție, a fost utilizată valoarea constantei dielectrice de fundal ϵ_b în regiunea rezonanței excitonice A, B și C egale cu 6,0; 5,9 și 5,8. Utilizând valorile ϵ_b , a fost calculată valoarea masei reduse μ pentru seriile excitonice A, B și C:

$$\mu_j = \frac{\epsilon_{\infty}^{E\parallel c} \times \epsilon_{\infty}^{E\perp c} \times R_j}{R_{H_2}}$$

$\mu=0,14m_0$; $0,13m_0$; $0,11m_0$. Parametrii de calcul se ajustau până la coincidența conturilor de reflecție experimentale cu cele de calcul. În Fig. 3.21 B sunt prezentate rezultatele calculelor conturilor de reflecție a seriilor excitonice A și B măsurate în lumina nepolarizată și calculate din relațiile de dispersie după modelul cu doi oscilatori. Datele obținute se corectau cu rezultatele de calcul efectuate după metoda de calcul cu un oscilator în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ Fig. 3.22. Din calculele conturilor spectrelor de reflecție se identifica valoarea masei de translație a excitonilor M și masa efectivă a electronilor și a golurilor. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.5

Tabelul 3.5. Parametrii benzilor energetice, excitonilor și purtătorilor de sarcini deduși din spectrele de reflecție ale cristalele $CdGa_2S_4$

		A (eV), $E\parallel c$	B (eV), $E\perp c$	C (eV), $E\parallel c$	Δ_{cf} (meV)	Δ_{so} (meV)
Exciton state	$n = 1$	3,676	3,691	3,814	24	130
	$n = 2$	3,716	3,729	3,864		
	ω_{LT}	1,6	2,8	2,5		
R		0,053	0,051	0,046		
$E_g (n=\infty)$		3,729	3,742	3,860	21	123
ϵ_b		6,3	6,3	6,6		
μ^*, m_0		0,15	0,14	0,14		

M, m_0	0,8	0,9	0,9		
m_c^*, m_0	0,21	0,19	0,19		
m_{v1}^*, m_0	0,59				
m_{v2}^*, m_0		0,71			
m_{v3}^*, m_0			0,60		

Din calculele spectrelor de reflecție în polarizarea E||c a fost obținută valoarea masei de translație $M=0,8m_0$ pentru seria excitonică A. Luând în considerație valorile constantei dielectrice de fundal și energiei de legătură pentru polarizarea dată, este calculată valoarea masei electronului în $k=0$ $m_c^*=0,21m_0$, și masa efectivă a golului $m_{v1}=0,59m_0$. Prin calculele conturilor de reflecție în polarizarea E⊥c a fost identificată masa de translația excitonului B egală cu $M=0,9m_0$. Luând în considerație constanta Rydberg $R=51$ meV și constanta dielectrică de fundal 6,3 este determinată masa electronului $m_c^*=0,19m_0$ și a golului $m_{v2}=0,71m_0$. Aceste valori bine coincid cu rezultatele prezentate în lucrarea [10] $m_c^{\parallel}=0,214m_0$, $m_c^{\perp}=0,198m_0$ și $m_h^{\parallel}=0,381m_0$, $m_h^{\perp}=0,77m_0$. Coeficientul termic de deplasare a benzii interzise $\beta=\Delta E/\Delta T$ între perechea de benzi $V_1 - C_1$ egal cu $3,97 \times 10^{-4}$ eV/K și perechii de benzi $V_2 - C_1$ egal cu $3,21 \times 10^{-4}$ eV/K. În lucrarea [10] valoarea coeficientului termic de deplasare pentru perechea de benzi $V_1 - C_1$ este egală $\beta=2,44 \times 10^{-4}$ eV/K. Coeficientul termic de deplasare a benzilor $V_1 - C_1$ și $V_2 - C_1$ este determinat din poziția maximurilor excitonice observate la temperaturi joase și temperatura camerei.

3.3.2. Spectrele excitonice în cristalele CdGa₂Se₄

În spectrele de reflecție ale cristalelor CdGa₂Se₄, în regiunea minimului spațiului interbandă la temperatura de 300 K în lumina nepolarizată sunt observate maximuri localizate pe 2,560 eV(A) și 2,650 eV(B). În spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă d^2R/dE^2 , maximurile A și B sunt evidențiate mai bine și se observă desplicarea (Fig. 3.23). Cu scăderea temperaturii până la 13 K în spectrele de reflecție se evidențiază maxime intense de reflecție A, B și C pe energiile 2,787 eV, 2,824 eV și 3,162 eV, corespunzător (Fig. 3.24). Maximurile spectrelor de reflecție A, B și C la temperatura de 13 K posedă forma caracteristică excitonilor. În spectrele de fotoconductivitate a structurii CdGa₂Se₄ depuse pe suportul GaAs în lucrarea [21] se observau trei maximuri în tot intervalul de temperaturi 10-293 K. La temperatura camerei maximurile se localizau pe energiile 2,5443 eV(A), 2,6357 eV(B) și 3,0307eV(C). Cu scăderea temperaturii până la 10 K, maximurile se deplasau în regiunea energiilor mai mari – maximul A se observă pe energia 2,6391 eV, maximul B – pe energia 2,7310 eV și maximul C pe energia 3,1254 eV. Maximurile depistate 2,787 eV, 2,824 eV și 3,162 eV, sunt determinate de stările fundamentale $n=1$ a trei serii excitonice (A, B și C). Seria excitonică A, B și C se formează de electroni ai zonei C_1 cu simetria $\Gamma_5(\Gamma_8)$ și a golurilor din zona de valență V_1, V_2 și V_3 cu simetria

$\Gamma_6(\Gamma_7)$, $\Gamma_5(\Gamma_8)$ și $\Gamma_6(\Gamma_7)$, corespunzător. Poziția maximului A în spectrul de reflecție care observă pe energii 48 meV este mai mare decât maximul A observat în lucrarea [21]. Diferența în poziția maximului B este mai mare (93 meV). Poziția energetică a maxiuriilor C diferă la o valoare mai mică (37 meV). Diferența în poziția maximurilor din spectrul de fotoconductivitate și spectrelor de reflecție este că maximul fotoconductivității se formează din două mecanisme. Creșterea fotoconductivității este determinată de generarea perechilor electron-gol, iar descreșterea este cauzată de predominanța actelor de recombinare față de actele de generare a perechilor electron-gol. În acest proces, joacă un rol important calitatea suprafețelor. La energii mai înalte, în procesul de generare și recombinare participă o regiune mai îngustă a stratului de suprafață și, concomitent, influențează puterea oscilatorului tranzițiilor electronice. Acești factori influențează poziția energetică a maximurilor de fotoconductivitate.

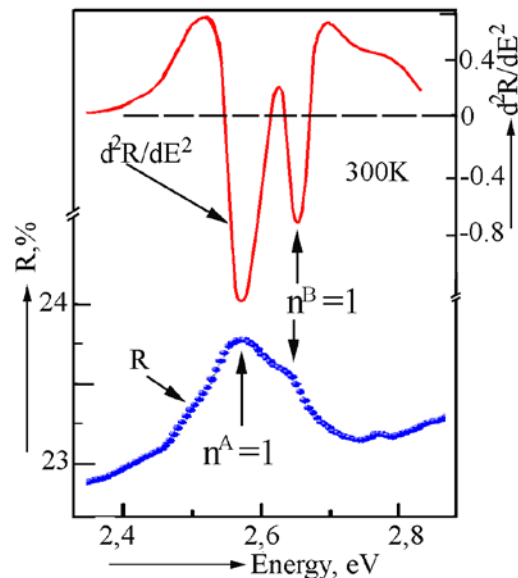


Fig. 3.23. Spectrele de reflecție R și d^2R/dE^2 ale cristalelor $CdGa_2Se_4$ în lumina nepolarizată măsurate la temperatura de 300 K

În spectrele de reflecție între stările $n^B=1$ și $n^C=1$ sunt observate liniile stărilor excitate $n^A=2$ pe energia 2,822 eV, $n^A=3$ pe energia 2,828 eV și $n^B=2$ și $n^B=3$ pe energiile 2,853 eV și 2,858 eV corespunzător (Fig. 3.24).

În spectrele modulate după energia reflectată, sunt depistate toate particularitățile observate și este depistată chiar și starea excitată $n=2$ (3,189 eV) a seriei excitonice C (Fig. 3.24), care în spectrele de reflecție nu sunt observate. Coeficientul termic de deplasare $\beta=\Delta E/\Delta T$ a perechii benzilor V_1-C_1 este egal cu $7,9 \times 10^{-4}$ eV/K și perechii V_2-C_1 este egal cu $6,1 \times 10^{-4}$ eV/K.

Contururi de reflecție a stărilor fundamentale, măsurate pentru seriile excitonice A, B și C, sunt prezentate în Fig. 3.24 (curba exp., curbele calc. sunt calculate după modelul cu două oscilatoare și cu un oscilator din relațiile de dispersie).

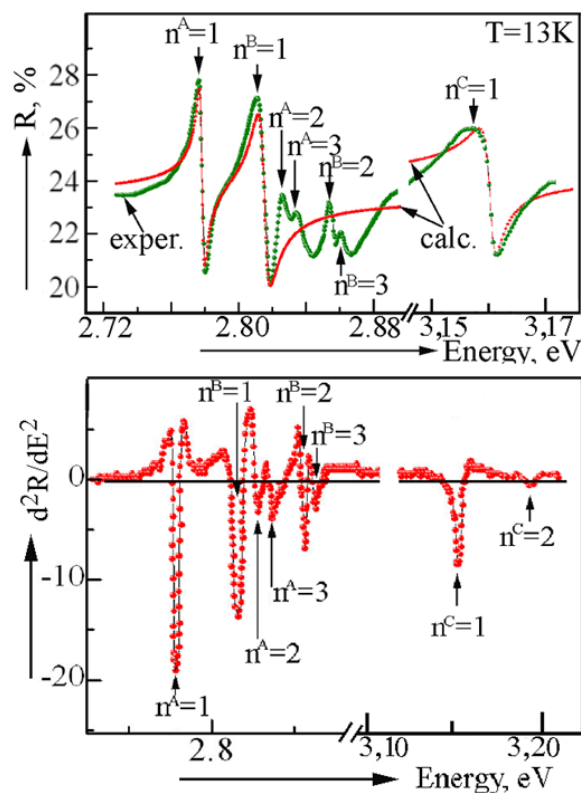


Fig. 3.24. Spectrele de reflecție R și d^2R/dE^2 ale cristalele $CdGa_2Se_4$ în lumina nepolarizată măsurate la temperatura de 13 K

Calculule contururilor de reflecție sunt efectuate în limita teoriei ce ia în calcul dispersia spațială (DS), cu condiția existenței la granița cristalului stratului "mort" (SM) Thomas–Hopfield la granița interioară sunt impuse condițiile Pekar. Permitivitatea dielectrică a mediului în vecinătatea rezonanței excitonice are forma care este descrisă detaliat în paragraful 3.1.2 și lucrările [7, 8, 136]. În calcule este utilizată valoarea constantei dielectrice de fundal în regiunea rezonanței excitonice.

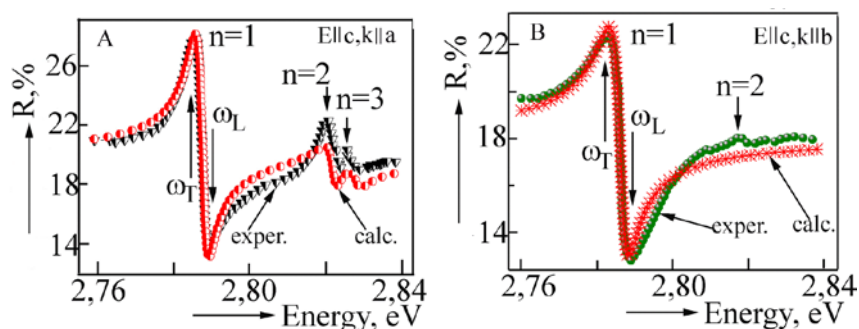


Fig. 3.25. Spectrele de reflecție ale cristalele $CdGa_2Se_4$ în polarizările $E||c,k||a$ (A) și $E||c,k||b$ (B) măsurate la temperatura de 13 K (exp.) și contururile spectrelor de reflecție calculate după relațiile de dispersie (calc.)

În spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă la temperaturi joase, în lucrările [26, 27] au fost observate două particularități care au fost asociate cu stările fundamentale ale

seriei excitonice A și B. Banda asociată seriei A în polarizarea $E\parallel c$ avea o intensitate înaltă, față de polarizarea $E\perp c$. În Fig. 3.25 sunt prezentate spectrele de reflecție ale cristalelor $CdGa_2Se_4$ măsurate la temperatura 13 K (exp.) în polarizările $E\parallel c, k\parallel a$ (A) și $E\parallel c, k\parallel b$ (B) și contururile spectrelor de reflecție calculate după relațiile de dispersie (calc.). Spectrele obținute mărturisesc că parametrii seriei excitonice A pentru ambele polarizări diferă foarte puțin, excepție fac masele de translație M a excitonilor. Masa M pentru polarizarea $E\parallel c, k\parallel a$ (A) este egală cu $1,29m_0$ și pentru polarizarea $E\parallel c, k\parallel b$ (B) este egală cu $0,98m_0$. Alți parametri coincid în limita erorii de experiment (Tabelul 3.6). În baza acestor rezultate, se poate de considerat că în ambele polarizări se observă aceeași serie excitonică. Starea fundamentală $n=1$ în ambele polarizări practic nu este despicată, ce ne vorbește de valoarea mică de despicare datorată interacțiunii de schimb. Valoarea diferită a maselor de translație M pentru ambele polarizări este legată de anizotropia maselor efective a golurilor m_{v1}^* pentru direcțiile vectorului de undă $k\parallel a$ și $k\parallel b$. Calculele contururilor spectrelor de reflecție a stării $n=1$ a seriei excitonice A ne dă o acordare satisfăcătoare a teoriei cu experiment având următorii parametri $\varepsilon_b=6,2$; $\omega_0=2,787$ eV; $\omega_{LT}=1,6$ meV, $\gamma=0,3$ meV; $M=1,29m_0$ și $L=15$ Å. Din calculele stării – S a seriei excitonice A este obținută valoarea mică a despicării longitudinal-transversale (1,6 meV) și valoarea mică a atenuării (0,3 meV). Aceste date confirmă că excitonii acestei simetrii sunt permise în apropierea (aproximarea) dipolică în polarizarea $E\parallel c$. Energia de legătură a excitonului A în polarizările $E\parallel c, k\parallel a$ a fost determinată din pozițiile liniilor $n=1$ și $n=2$ egală cu 47 meV, iar calculată din pozițiile liniilor $n=2$ și $n=3$ este egală cu 43 meV. Energia de legătură a acestor excitoni în polarizările $E\parallel c, k\parallel b$ este egală cu 44 meV. Energia continuumului (E_g) în ambele polarizări este 2,829 eV.

Calculele contururilor spectrelor de reflecție a stării fundamentale a seriei excitonice A în polarizările $E\parallel c, k\parallel b$, sunt realizate, de asemenea, în baza relațiilor de dispersie după modelul cu un oscilator. Calculele ne dau o acordare satisfăcătoare a teoriei cu experiment având următorii parametri $\varepsilon_b=6,1$; $\omega_0=2,786$ eV; $\omega_{LT}=1,7$ meV; $\gamma=0,6$ meV; $M=0,98m_0$ și $L=10$ Å. La energia 2,819 eV este prezentă starea excitată $n=2$ a excitonului A. La astfel de parametri lărgimea benzii interzise este egală $E_g=2,829$ eV.

Masa efectivă redusă μ pentru seria A în polarizările $E\parallel c, k\parallel a$ și $E\parallel c, k\parallel b$ este determinată din relația $\mu=\varepsilon_b^2 R/R_H=0,12m_0$ (R_H – constanta Rydberg a atomului de hidrogen (13,6 eV), iar R energia de legătură a excitonului).

Este cunoscut că masa M este egală cu suma masei golului și a electronului $m_v^* + m_c^*$, iar masa redusă $(1/\mu)=(1/m_v^*)+(1/m_c^*)$. Din mărimile experimentale M și μ sunt determinate masa

electronilor din zona de conducție $m_{c1}^* = 0,14m_0$. Masa golurilor m_{v1}^* în polarizările E||c, k||a este egală cu $1,15m_0$ și în polarizările E||c, k||b $m_{v1}^* = 0,84m_0$.

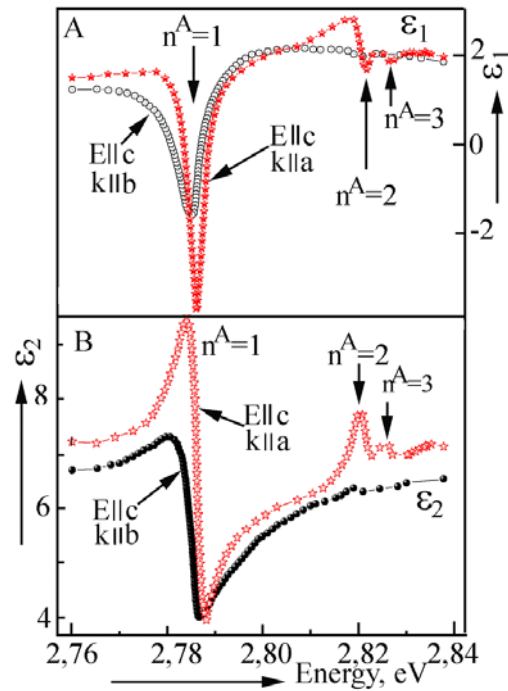


Fig. 3.26. Dependențele spectrale ale părții reale (ϵ_1) și imaginare (ϵ_2) a constantei dielectrice ale cristalelor CdGa_2Se_4 la temperatura de 13 K în polarizările E||c, k||a și E||c, k||b în regiunea seriei excitonice A

Contururile spectrelor de reflecție E||c, k||a și E||c, k||b sunt calculate în baza relațiilor Kramers–Kronig. Dependențele spectrale ale părții reale (ϵ_1) și imaginare (ϵ_2) a constantei dielectrice posedă minimumul în regiunea frecvenței longitudinale a excitonului (Fig. 3.26). Pentru polarizarea E||c, k||a și E||c, k||b minimurile diferă după energie aproximativ cu valoarea de (0,9-1,0)meV, ceea ce corespunde cu diferența energiilor obținute din spectrele de reflecție. Energia componentelor longitudinale ale excitonilor determinată din spectrele de reflecție în polarizările E||c, k||a este egală cu 2,7886 eV și în polarizarea E||c, k||b este egală cu 2,7877 eV. În regiunea energiilor componentelor transversale ale excitonilor (maximul spectrului de reflecție), spectrele părții reale (ϵ_1) și imaginare (ϵ_2) a constantei dielectrice diferă la o valoare mai mare (Fig. 3.26). Acest lucru este legat de valoarea diferită a masei translaționale M a excitonilor în polarizările E||c, k||a și E||c, k||b, care este consecința anizotropiei maselor efective ale golurilor m_{v1}^* . Raza Bohr (R_B) a stării S a excitonului A este $2,73 \times 10^{-7}$ cm și a excitonilor B și C este egală cu $2,99 \times 10^{-7}$ cm.

Tabelul 3.6. Parametrii benzilor energetice, excitonilor și purtătorilor de sarcini deduse din spectrele de reflecție ale cristalelor CdGa₂Se₄

		A(eV), E c, k a eV	A(eV), E c, k b eV	B(eV), E⊥c, k a eV	C(eV), E⊥c, k a eV	Δ _{cf} (meV)	Δ _{so} (meV)
Starea excitonului	n=1	2,787	2,786	2,824	3,162	59	353
	n=2	2,822	2,819	2,853	3,189		
	n=3	2,828		2,858			
	ω _{LT}	1,6 meV	1,7 meV	1,7 meV	1,6 meV		
R din n=1 și n=2		0,047	0,044	0,0386	0,036		
R din n=2 și n=3		0,043		0,036			
E _g (n=∞)		2,829	2,829	2,860	3,198	49	351
ε _b		6,2	6,1	6,7	6,8		
μ [*] , m ₀		0,12	0,12	0,119	0,12		
M, m ₀		1,29	0,98	0,9	1,09		
m _c [*] , m ₀		0,14	0,14	0,14	0,14		
m _{v1} [*] , m ₀		1,15	0,84				
m _{v2} [*] , m ₀				0,76			
m _{v3} [*] , m ₀					0,94		

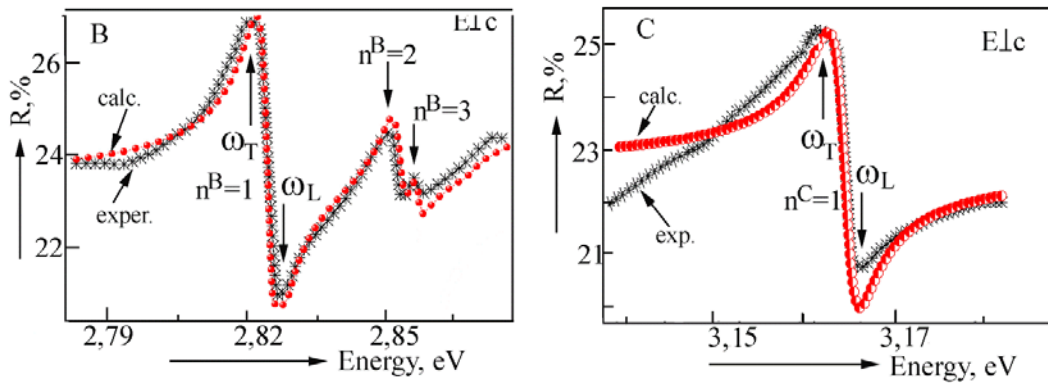


Fig. 3.27. Contururile spectrelor de reflecție, măsurate la temperatura de 13K (exp.) și contururile spectrelor de reflecție calculate după relațiile de dispersie (calc.) ale cristalelor CdGa₂Se₄ în polarizările E⊥c, k||a în regiunea B a excitonului (B) și C a excitonului (C)

În regiunea lungimilor de undă scurte a seriei excitonice A, spectrelor de reflecție în polarizarea E⊥c, se observă maxim intens pe energia 2,824 eV și mai puțin intense pe energiile 2,853 eV și 2,858 eV. Aceste linii sunt determinate de starea fundamentală n=1 și stările excitate n=2 și n=3 ale seriei excitonice B. Energia de legătură a excitonului B în polarizările E⊥c, k||a este determinată din pozițiile liniilor n=1 și n=2 și este egală cu R=38,6 meV și determinată din pozițiile liniilor n=2 și n=3 este egală cu R=36 meV. Energia continuumului (E_g) a seriei excitonice B este egală cu 2,860 eV. Calculele contururilor de reflecție pentru starea fundamentală n=1 a seriei excitonice B ne dau o acordare satisfăcătoare a teoriei cu experiment având următorii parametri ε_b=6,7; ω₀=2,824 eV; ω_{LT}=1,7 meV; γ=0,3 meV; M=0,9m₀ și L=17 Å.

Mărimea despăcii longitudinal-transversale (1,6 meV) și a factorului de atenuare (0,3 meV) în seria excitonică este apropiată valorilor seriei excitonice A. Datele experimentale confirmă că excitonii seriei B în apropierea dipolică este permisă în polarizarea $E \perp c, k \parallel a$.

În regiunea energiilor 2,88 - 3,3 eV sunt observate maximuri localizate pe energiile 3,162 eV și 3,189 eV, care reprezintă starea fundamentală și excitată $n=1$ și $n=2$ a seriei excitonice C. În baza pozițiilor liniilor $n=1$ și 2 în spectrele de reflecție în polarizarea $E \perp c, k \parallel a$ a fost determinată constanta Rydberg (R) a seriei excitonice C care este egală cu $R=36$ meV. Valoarea benzii interzise pentru seria C este egală $E_g=3,251$ eV. Din calculele contururilor spectrelor de reflecție ale cristalelor $CdGa_2Se_4$ pentru starea fundamentală $n=1$ a seriei C, sunt obținuți parametrii $\epsilon_b=6,8$; $\omega_o=3,162$ eV; $\omega_{LT}=1,6$ meV; $\gamma=0,7$ meV; $M=1,09m_0$ și $L = 17 \text{ \AA}$.

Luând în considerație valoarea constantei dielectrice de fundal ϵ_b , s-a calculat masa redusă μ a seriei C egală cu $0,12m_0$ (Tabelul 3.6). Știind valoarea masei de translație M, energiei de legătură R și constantei dielectrice de fundal ϵ_b , pentru seria C a fost calculată masa efectivă a electronului m_{c1}^* și a golului m_{v3}^* , care sunt egale cu $0,14m_0$ și $0,94m_0$ (Tabelul 3.6).

În cristalele $CdGa_2S_4$, care sunt apropiate după proprietăți cu cristalele $CdGa_2Se_4$, în lucrările [138, 139] a fost raportată informația despre anizotropia maselor efective ale electronilor și golurilor. Masele efective ale electronilor pentru cristalele $CdGa_2S_4$ în polarizările $E \parallel c$ și $E \perp c$ sunt $m_{c\parallel}^{\parallel}=0,214m_0$, $m_{c\perp}^{\perp}=0,198m_0$, iar masa efectivă a golurilor $m_{h\parallel}^{\parallel}=0,381m_0$, $m_{h\perp}^{\perp}=0,77m_0$ [138, 139].

Spectrele de reflecție R^A și R^B ale cristalelor $CdGa_2Se_4$, măsurate la temperatura de 13 K în polarizări diferite în regiunea seriei A și B sunt efectuate calcule după metoda Kramers–Kronig și determinate spectrele de absorbție $E \parallel c, k \parallel a$ (K^A), $E \parallel c, k \parallel b$ (K^{A*}) și $E \perp c, k \parallel a$ (K^B), Fig. 3.28. Dependența spectrală a coeficientului de absorbție în polarizarea $E \parallel c, k \parallel B$ (K^{A*}) este determinată din spectrele de reflecție prezentate în Fig. 3.24, B. În dependențele spectrale ale coeficienților de absorbție în regiunea stărilor fundamentale a excitonilor, se observă maximuri pe energiile ce corespund componentelor transversale ale excitonilor și în toate polarizările se observă asimetria benzilor de absorbție.

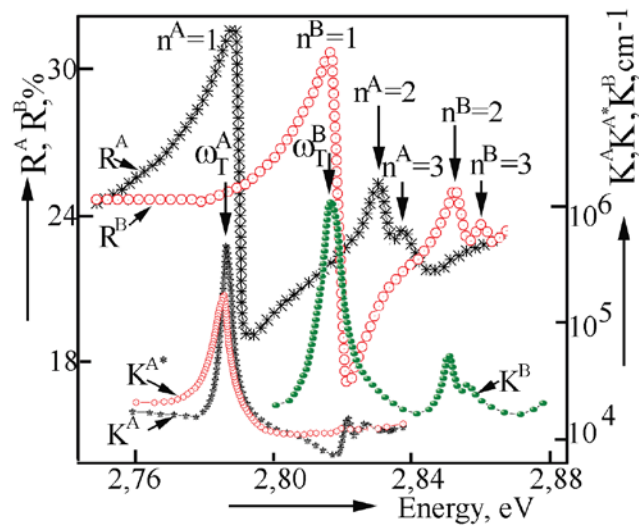


Fig. 3.28. Spectrele de reflecție R^A și R^B ale cristalelor CdGa_2Se_4 , măsurate la temperatura de 13 K în polarizările $E\parallel c, k\parallel a$ în regiunea seriei excitonice A și în polarizările $E\perp c, k\parallel a$ în regiunea seriei excitonice B și spectrele de absorbție $E\parallel c, k\parallel a$ (K^A), $E\parallel c, k\parallel b$ (K^{A*}), și $E\perp c, k\parallel a$ (K^B)

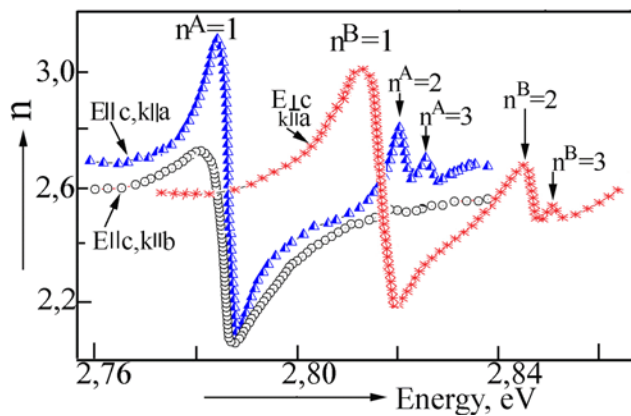


Fig. 3.29. Dependențele spectrale ale indicelui de refracție n ale cristalelor CdGa_2Se_4 , în regiunea seriei excitonice A și B în polarizările $E\parallel c, k\parallel a$, $E\parallel c, k\parallel b$ și $E\perp c, k\parallel a$

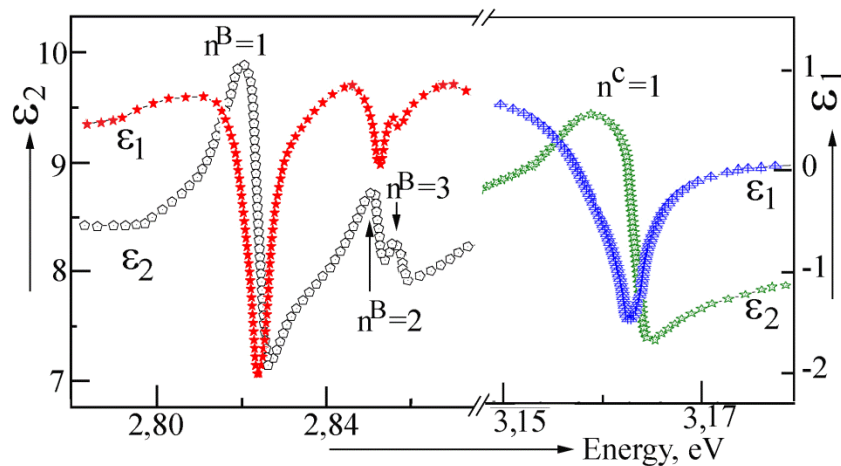


Fig. 3.30. Dependențele spectrale ale părții reale ϵ_1 și imaginare ϵ_2 ale constantei dielectrice ale cristalelor CdGa_2Se_4 , în regiunea excitonilor B și C în polarizările $E\perp c, k\parallel a$

Prin metoda Kramers–Kronig din spectrele de reflecție sunt calculate dependențele spectrale ale părții reale ε_1 și imaginare ε_2 ale constantei dielectrice ale cristalelor CdGa₂Se₄. În regiunea seriei A în polarizările E||c, κ||a și E||c, κ||b, rezultatele sunt prezentate în Fig. 3.29, iar în regiunea seriilor B și C și polarizările E⊥c, κ||a, sunt prezentate în Fig. 3.30. Asimetria este văzută în dependențele spectrale ale părților reale ale constantei dielectrice.

De asemenea, sunt determinate dependențele spectrale ale indicilor de refracție pentru polarizările E||c, κ||a și E||c, κ||b (Fig. 3.29). Dependențele spectrale se intersectează pe energiile 2,785 eV (445 nm). Acest rezultat confirmă variațiile indicelui de refracție, obținut din spectrele de interferență. În cristalele CdGa₂Se₄ în regiunea seriilor excitonice A, B și C la temperatura de 13 K, se observă asimetria spectrelor optice. Asimetria spectrelor excitonice și derivata lor după energie sunt analizate în lucrările [140-141], unde este arătată legătura asimetriei cu interacțiunile exciton-fononice și anizotropia maselor efective. Pentru analiza comportamentului sistemului electron-fononic și complexelor electron-fononice în lucrările [138, 139] au fost analizate un șir de parametri. În calitate de primul parametru se utilizează raportul $R_{exc}/\hbar\omega_0$. Al doilea parametru este mărimea ce depinde de masa efectivă a electronului și golului ce formează excitonul - $\eta=(4m_v^*m_c^*)/(m_c^*+m_v^*)^2$. Al treilea parametru ce are influență asupra spectrului excitonic este constanta legăturii efective γ legată de constanta dielectrică de fundal ε_b și constanta dielectrică statică ε_0 .

În conformitate cu teoria Toyfezawa [140, 141] la analiza dispersiei excitonice poate fi utilizată relația $\varepsilon \approx 2A i - 1 / (E - E_{exc}) + i\Gamma$, unde E – energia fotonului; E_{exc} – energia tranzițiilor excitonice; Γ – parametrul Lorenz de lărgire; A – parametrul de asimetrie. În lucrările Toyfezawa componentele reale și imaginare ale constantei dielectrice ε și diferențiate după lungime de undă au forma:

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \omega} = \frac{((\hbar\omega - E_{exc.})^2 - \Gamma^2 - 4A\Gamma(\hbar\omega - E_{exc.}))}{[(\hbar\omega + E_{exc.})^2 + \Gamma^2]^2}, \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \omega} = \frac{2A[\Gamma^2 - (\hbar\omega - E_{exc.})^2] - 2\Gamma(\hbar\omega - E_{exc.})}{[(\hbar\omega + E_{exc.})^2 + \Gamma^2]^2}, \quad (3.34)$$

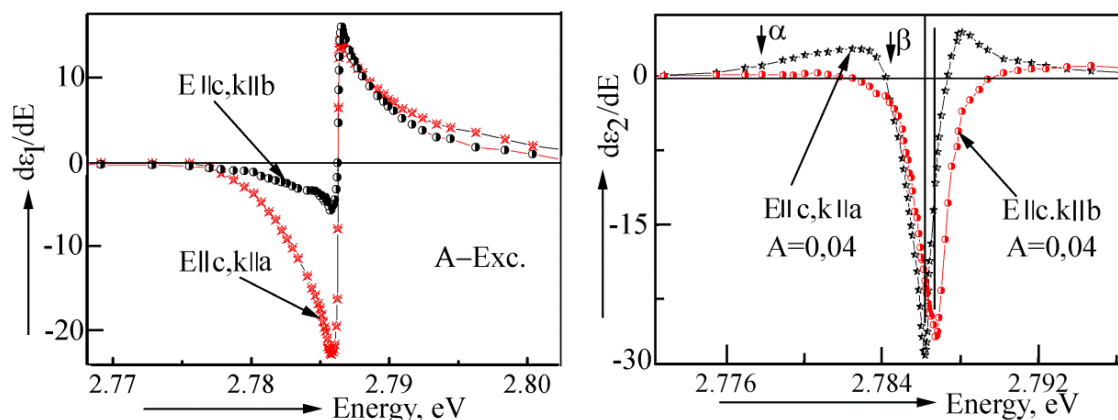


Fig. 3.31. Dependențele spectrale ale primei derivate după energia părții reale ε_1 și imaginare ε_2 constantei dielectrice în polarizările $E||c, k||a$ și $E||c, k||b$ în regiunea seriei A

În regiunea seriei excitonice A sunt prezentate dependențele spectrale ale primei derivate după energia părții reale ε_1 și imaginare ε_2 ale constantei dielectrice pentru polarizările $E||c, k||a$ și $E||c, k||b$ prezentate în Fig. 3.31. Derivata părții reale ε_1 pentru ambele polarizări, practic, coincid în regiunea ce depășește energia componentei longitudinale a excitonului (E_L) ($E > E_L = 1,786$ eV). În regiunea lungimilor de undă lungi de la energia excitonului transversal (E_T) conturile spectrelor diferă mai semnificativ pentru polarizările $E||c, k||a$ și $E||c, k||b$. În această regiune a spectrelor excitonice, influența o are anizotropia maselor efective. Spectrele derivatei după energia componentei imaginare ε_2 a constantei dielectrice complexe în polarizările $E||c, k||a$ și $E||c, k||b$ posedă asimetrie $A=0,04$ în partea centrală și într-o măsură mai mare în regiunea $E > E_L$ și $E < E_T$. Minimurile spectrale $d\varepsilon_2/dE$ pentru polarizările $E||c, k||a$ și $E||c, k||b$ nu coincid cu valoarea 1,6 eV. Această mărime este determinată de desplicarea excitonului în aceste polarizări din cauza interacțiunii de schimb.

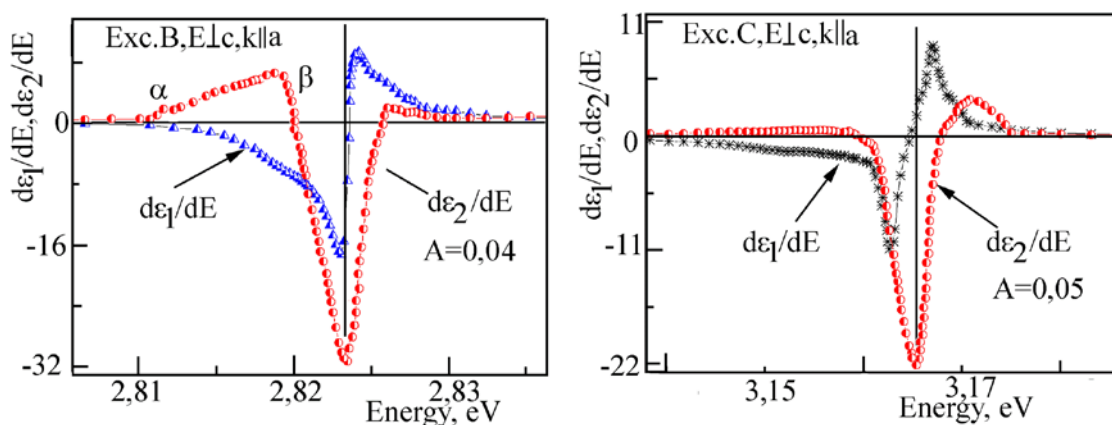


Fig. 3.32. Dependența spectrală a primei derivate după energia componentelor reale ε_1 și imaginare ε_2 ale constantei dielectrice complexe în regiunea stării fundamentale a seriei excitonice B și C

În regiunea stărilor fundamentale ale seriilor excitonice B și C dependențele spectrale ale primei derivate după energia componentelor reale ε_1 și imaginare ε_2 ale constantei dielectrice complexe, de asemenea, se observă asimetria. În partea centrală $d\varepsilon_2/dE$, banda este aproximativ egală după valoare asimetriei ($A=0,04-0,05$) pentru ambele serii B și C. În intervalul energiilor 2,81 eV și 2,82 eV (marcate în Fig. 3.32, α și β), contururile derivatei $d\varepsilon_2/dE$ diferă într-o măsură mai mare. Această particularitate este văzută bine și în contururile spectrelor de reflecție.

3.4. Stările excitonice în cristalele AgAsS₂

Marginile de absorbție ale cristalelor AgAsS₂ la temperatura camerei în polarizările E||c și E⊥c nu coincid. În polarizările E||c și E⊥c marginea de absorbție ale cristalelor AgAsS₂ la valoarea energiei $E \geq 2,3$ eV crește brusc și cristalele cu grosimea de câțiva microni devin opace (Fig. 3.33). La coborârea temperaturii, marginea de absorbție a cristalului AgAsS₂ se deplasează în direcția energiilor înalte. Coeficientul termic de deplasare $\beta = \Delta E / \Delta T$ pentru polarizarea E||c și E⊥c egal cu $3,1 \times 10^{-4}$ eV/grad. În spectrele de absorbție ale cristalelor cu grosimea $d = 5,7 \mu\text{m}$ în polarizarea E||c, se observă benzi de absorbție E_g^A și E_g^B pe energii de 2,358 eV și 2,402 eV. În polarizarea E⊥c a spectrelor de absorbție, se observă benzile de absorbție E_g^C și E_g^D pe energii 2,445 eV și 2,510 eV. Caracterul variațiilor spectrului marginii de absorbție mărturisește că marginea de absorbție se formează cu tranziții directe permise. Anizotropia marginii de absorbție este determinată de tranzițiile directe polarizate ale electronilor, care au loc în conformitate cu regulile de selecție a tranzițiilor electronice ale cristalelor din grupa de simetrie C_{2h}^6 . Cele patru maxime din spectrele de absorbție în regiunea marginii de absorbție în polarizările E||c și E⊥c sunt determinate de tranzițiile electronice din zonele de valență V_1 și V_2 în zona de conducție C_1 și C_2 a centrului zonei Brillouin. Valorile energetice 2,358 eV; 2,402 eV; 2,445 eV și 2,510 eV determină intervalele energetice minime dintre zonele V_1-C_1 , V_2-C_1 , V_1-C_2 și V_2-C_2 .

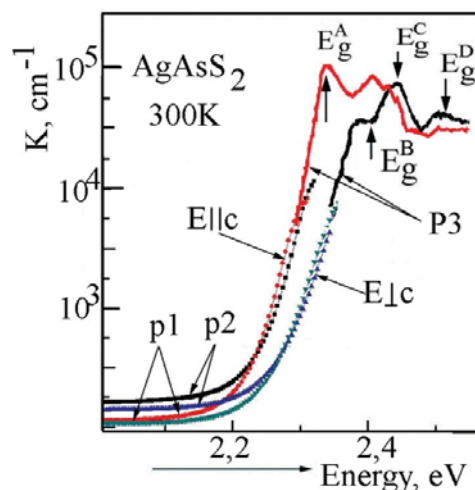


Fig. 3.33. Spectrele de absorbție în polarizarea $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$ la temperatura de 300 K ale cristalelor AgAsS_2 cu grosimea de $78 \mu\text{m}$, $54 \mu\text{m}$ – curbele p1, p2 și cu grosimea $4,5 \mu\text{m}$ – curbele p3

Spectrele de absorbție la temperatura de 300 K și 10 K mărturisesc că minimumul spațiului interbandă se formează de tranzițiile directe permise. Energia de legătură a excitonului este mică $12,3 \text{ meV}$, de aceea la temperatura camerei nu sunt observate. Anizotropia marginii de absorbție în regiunea $2,3 \text{ eV}$ este determinată de prezența tranzițiilor polarizate ale electronilor, care au loc în conformitate cu regulile de selecție a tranzițiilor electronice ale cristalelor din grupa de simetrie C_{2h}^6 [61] Tranzițiile sunt despicate din cauza câmpului cristalin. Concomitent, au loc despicările din cauza interacțiunii spin-orbitale.

Măsurările la temperatura joasă au arătat că minimumul spațiului interbandă este format de tranzițiile directe. În regiunea începutului marginii de absorbție, a fost studiată structura fină a spectrelor optice de reflecție modulate după lungimea de undă măsurate la temperatura de 10 K (Fig. 3.34). În spectre au fost depistate stările fundamentală și excitată a trei serii excitonice A, B și C. Seria A se observă în polarizarea $E_{||c}$, starea fundamentală $n=1$ la temperatura de 10 K se observă pe energia $2,415 \text{ eV}$, starea excitată $n=2$ se observă pe energia $2,465 \text{ eV}$. Seriile excitonice B și C sunt poziționate în regiunea lungimilor de undă mai scurte, (Fig. 3.34).

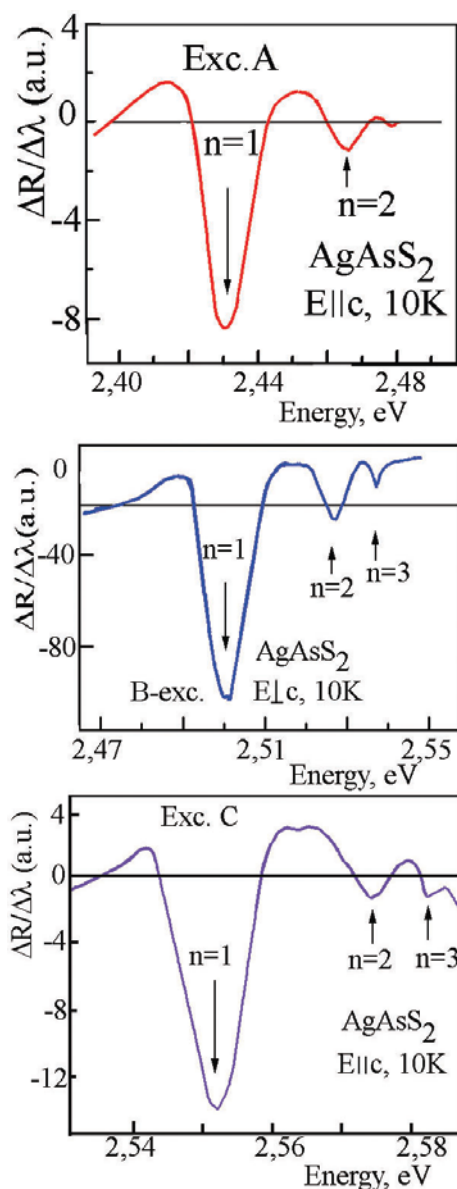


Fig. 3.34. Spectre de reflecție modulate după lungimea de undă ale cristalelor AgAsS_2 în polarizările $E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$ la temperatura de 10 K

În spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă în regiunea 2,3-2,7 eV ale cristalelor analizate sunt depistate stările excitonice A, B și C. Pentru seria A au fost identificate starea fundamentală $n=1$ pe energia 2,412 eV, starea excitată $n=2$ și $n=3$ pe energiile 2,465 și 2,478 eV. Starea fundamentală a seriei B se observă pe energia 2,500 eV și stările excitate $n=2$, $n=3$ se observă pe energiile 2,527 și 2,536 eV. Stările $n=1$ și $n=2$ ale seriei C sunt observate pe energiile 2,551 eV și 2,574 eV. În polarizarea $E_{\perp c}$ în regiunea energiilor înalte de la seria C sunt observate maxime de reflecție D și E pe energiile 2,683 și 2,755 eV.

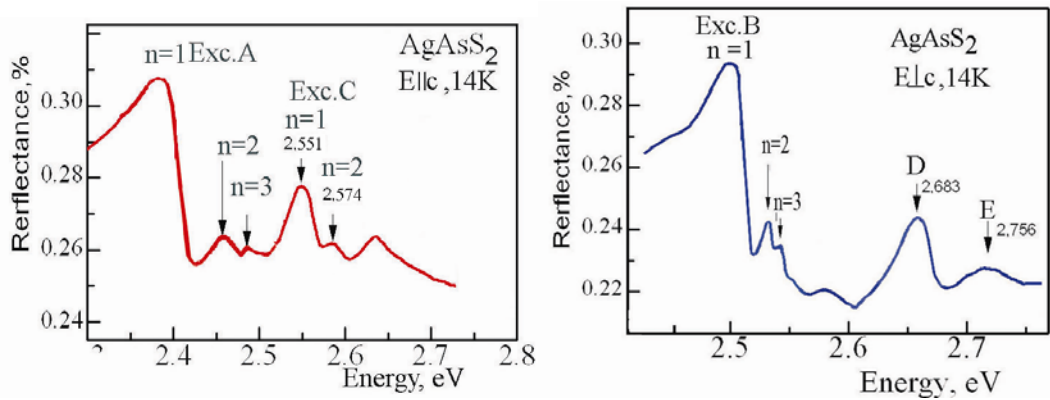


Fig. 3.35. Spectre de reflecție ale cristalele AgAsS_2 în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ la temperatura de 10 K

În Fig. 3.36 sunt prezentate contururi experimentale și de calcul ale spectrelor de reflecție în regiunea stărilor fundamentale și excitate ale seriilor excitonice A și B în cristale AgAsS_2 . În această polarizare pentru cristale cu simetria C_{2h} activă, este simetria excitonică $\Gamma_2^-(z)$ [5]. Spectrele de reflecție în regiunea liniei $n=1$ are formă caracteristică excitonilor cu maximuri și minimuri. Aceste particularități sunt determinate de prezența componentelor transversale și longitudinale ale excitonilor. În baza acestor date, poate fi estimată valoarea energiei de despicăre longitudinal-transversală a excitonului $\Gamma_2^-(z)$. Pentru determinarea mai precisă a contururilor spectrelor de reflecție se calcula după metoda descrisă în lucrarea [67]. Calculele contururilor se efectuau după modelul cu mai mulți oscilatori (numărul de oscilatori este egal cu numărul benzilor identificate în spectrul de reflecție). Pentru seria excitonică A, conturul de reflecție calculat coincide cu cel experimental având următorii parametri – constanta dielectrică de fundal $\epsilon_b=11$, energia componentei transversale a excitonului 2,430 eV, despicărea longitudinal-transversală 7,5 meV și factorul de atenuare 27 meV. Masa de translație a excitonului M este egală cu $2,5m_0$. Poziția energetică a stărilor excitate $n=2$ și $n=3$ obținute din calcul sunt egale cu 2,467 eV și 2,480 eV. Din pozițiile energetice ale liniilor $n=1$ și $n=2$, este calculată constanta lui Rydberg pentru seria excitonică $R=49$ meV. Din pozițiile $n=2$ și $n=3$ – constanta Rydberg $R=52$ meV. Luând constanta Rydberg egală cu 50 meV, energia continuumului este egală $n=\infty$, $E_g=2,480$ eV.

În polarizarea $E\perp c$ în spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă (Fig. 3.34) și spectrele de reflecție (Fig. 3.35) sunt observate maximuri determinate de starea fundamentală și cea excitată ale seriei excitonice B (convențional numite B). Această serie hidrogenică este prezentă în polarizarea $E\perp c$ conform regulilor de selecție [5] și poate fi formată de stările de simetrie orto-excitonică $2\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$ [5]. Aceste stări sunt interzise în apropierea electrică quadripolică. Pentru seria B, coincidența cea mai reușită este cea având următorii parametri: constanta dielectrică de fundal $\epsilon_b=9,3$ energia componentei transversale a excitonului 2,500 eV,

despicarea longitudinal-transversală 3,3 meV și factorul de atenuare 12 meV, (Fig. 3.36). Masa de translație a excitonului M este egală cu $2,3m_0$. Pozițiile energetice ale stărilor excitate $n=2$ și $n=3$ obținute din calcul sunt egale cu 2,527 eV și 2,536 eV. Din pozițiile energetice ale liniilor $n=1$ și $n=2$ (Fig. 3.34), este calculată constanta Rydberg pentru seria excitonică $R=36$ meV. Din pozițiile $n=2$ și $n=3$, constanta Rydberg $R=36$ meV. Luând constanta Rydberg egală cu 36 meV, energia continuumului este egală $n=\infty$, $E_g=2,536$ eV.

În polarizarea $E\parallel c$ a spectrelor de reflecție (Fig. 3.35) și a spectrelor de reflecție modulate după lungime de undă (Fig. 3.34) este observată seria excitonică C. În spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă, se evidențiază maximuri localizate pe energiile 2,552 eV; 2,474 eV și 2,582 eV, care determină stările $n=1$, $n=2$ și $n=3$ cu simetria excitonică $\Gamma_2^-(z)$. Constanta Rydberg pentru seria excitonică dată este obținută din pozițiile energetice ale stării fundamentale și excitate și este egală cu 30-32 meV. Energia continuumului $n=\infty$ este egală $E_g=2,583$ eV (Fig. 3.35, Tabelul 3.7).

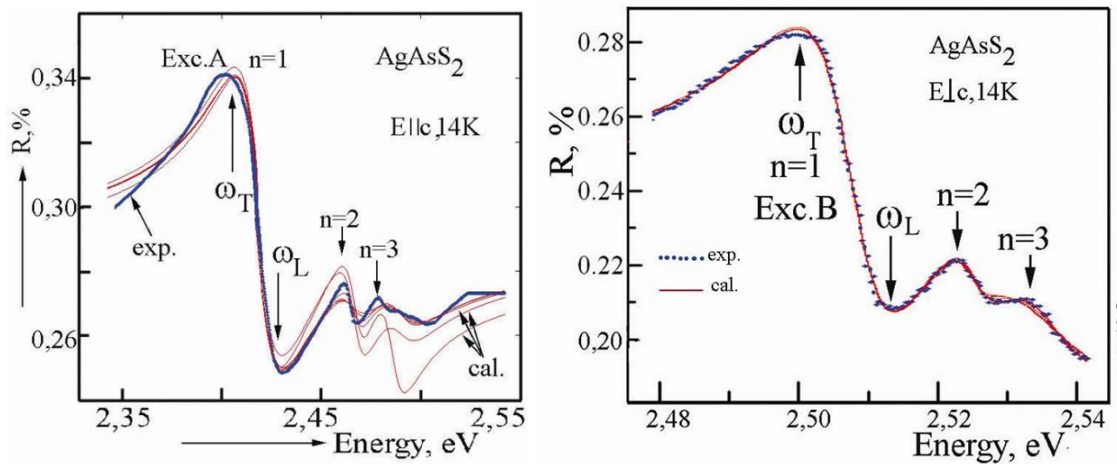


Fig. 3.36. Contururi experimentale și de calcul ale spectrelor de reflecție în regiunea stărilor fundamentale și excitate ale seriei excitonice A și B ale cristalelor $AgAsS_2$

Tabelul 3.7. Parametrii spectrelor excitonice ale cristalelor $AgAsS_2$

		A(eV)	B(eV)	C(eV)	$\Delta_{cf}(meV)$	$\Delta_{so}(meV)$
Stările Excitonice	n=1	2,430	2,500	2,552	-90	142
	n=2	2,465	2,527	2,574		
	n=3	2,478	2,536	2,582		
	R	0,050	0,036	0,031		
E_g 14K	($n=\infty$)	2,480	2,536	2,583	-72	119
$E(\text{min.T})$ 300K		2,358	2,402	2,445	-57	100

Tabelul 3.8. Parametrii excitonilor obținuți din calculele spectrelor de reflecție și spectrelor de reflecție modulate după lungimea de undă ale cristalele AgAsS₂

Parametrii	E c, 14K,	E⊥c, 14K,	E c, 14K,
Excitonii	A	B	C
ϵ_B	11	9,3	
ω_0 , eV	2,430	2,500	2,552
ω_{LT} , meV	7,4	3,3	2,0
γ , meV	27	13	
M, m ₀	2,5	2,4	
R, eV	0,050	0,036	0,031
μ , m ₀	0,44	0,23	0,18
m_C^* , m ₀	0,19	0,19	0,19
m_V^* , m ₀	2,31	2,40	2,43

În calculele conturilor spectrelor de reflecție se folosește valoarea constantei dielectrice de fundal ϵ_B . Această valoare se modifică în regiunea IR și în regiunea tranzițiilor excitonice. Pentru AgAsS₂ la distanță de rezonanță excitonică ($\nu=4000-3000 \text{ cm}^{-1}$) ϵ_B (E||c) este egală cu 6,0 și ϵ_B (E⊥c) este egală cu 5,0 [8]. În regiunea rezonanței excitonice, coeficientul de reflecție în polarizarea E||c este egal cu 0,30%, iar în polarizarea E⊥c – egal cu 0,26%. Din calculele spectrelor de reflecție pentru seria excitonică A, valoarea constantei dielectrice de fundal ϵ_B este egală cu 11. Pentru $\epsilon_B=11$, valoarea masei reduse $\mu = \epsilon_b^2 R/R_H = 0,44m_0$, unde $R=50 \text{ meV}$ – constanta Rydberg și R_H – constanta Rydberg a atomului de hidrogen (13,6 eV). Raza Bohr (a_B) a stării – S simetriei excitonice $\Gamma_2^-(z)$ este egală cu $1,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$.

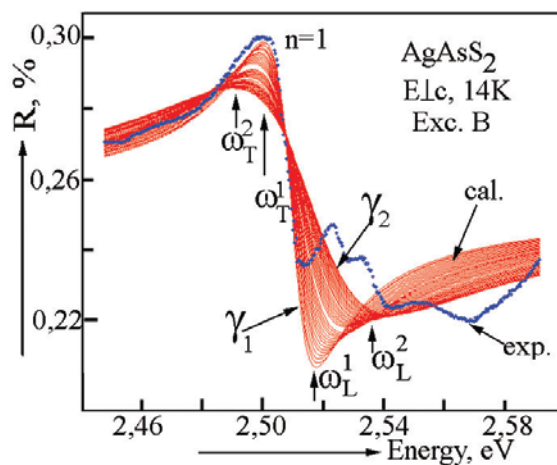


Fig. 3.37. Variația conturului n=1 a seriei excitonice B la variația factorului de atenuare γ

Pentru seria excitonică B, o coincidență mai reușită se obține având $\epsilon_b=9,3$. Posedând astfel valoarea constantei dielectrice de fundal și valoarea constantei Rydberg $R=36$ meV, s-a obținut valoarea masei reduse a excitonului pentru seria excitonică B $\mu=\epsilon_b^2 R/R_H=0,23m_0$. Raza Bohr (a_B) a stării S posedă simetria excitonică $2\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$ egală cu $2,1 \times 10^{-7}$ cm. Pornind de la aceste și luând în calcul că $M=m_v^* + m_c^*$ și $1/\mu=1/m_v^* + 1/m_c^*$, unde m_c^* , m_{v1-3}^* – masele efective ale electronilor și golurilor $\Gamma_7(V_1)$, $\Gamma_6(V_2)$, $\Gamma_7(V_3)$, sunt determinate masele efective ale benzilor de conducție și valență în centrul zonei Brillouin (Tabelul 3.8).

Calculul conturului spectrelor de reflecție în regiunea stării fundamentale $n=1$ a seriei excitonice ne arată că mărimea despicării longitudinal-transversale ω_{LT} și factorul de atenuare γ pentru seria A și B diferă (Tabelul 3.8). Pentru seria A $\omega_{LT}=7,4$ meV, iar $\gamma=27$ meV și, corespunzător parametrii pentru seria B sunt egali cu 3,3 meV și 13 meV. Pentru ambele serii excitonice, mărimea despicării longitudinal-transversale este mai mică decât factorul de atenuare, ce corespunde efectului exciton-polaritonic slab [61]. Factorul de atenuare pentru seria A este mai mare decât pentru seria B. Factorul de atenuare este influențat de perfecțiunea (calitatea) cristalului în regiunea cristalină, în care se formează excitoni polaritonici. Grosimea acestei regiuni este determinată de coeficientul de absorbție în maximul spectrului excitonic (ω_T). Pentru seria A, coeficientul de absorbție în regiunea ω_T este egal cu $\sim 10^6$ cm $^{-1}$, iar pentru seria B, această mărime este cu un ordin mai mică. Din aceste date rezultă că seria A se formează în regiunea mai îngustă a stratului de suprafață decât seria excitonică B. Anume stratul de suprafață este cel mai defectat din structura cristalină. Factorul de atenuare influențează asupra unor parametri de calcul ai excitonilor, și anume, asupra despicării longitudinal-transversale. În Fig. 3.37 sunt prezentate calculele conturilor de reflecție pentru seria excitonică B la diferite valori ale factorului de atenuare. Pentru factorul de atenuare $\gamma_1=13$ meV $\omega_T^1=2,500$ eV, $\omega_L^1=2,5033$ eV și $\omega_{LT}=3,3$ meV. Pentru factorul de atenuare γ_2 egal cu 51 meV ω_T^2 este deplasat în regiunea energiilor mai mici, iar ω_L^2 în regiunea energiilor mai mari. Ca rezultat, despicarea longitudinal-transversală ω_{LT} va fi mai mărită ~ 9 meV. Aceste date mărturisesc că suprafațele cristalelor influențează semnificativ asupra rezultatelor obținute din calculele conturilor excitonice ale spectrelor de reflecție.

Smititul aparține grupei monoclinice de cristale din grupa spațială C_{2h}^6 [14]. În celula cristalografică elementară în baza centrată, care cuprinde două straturi, sunt prezente 24 de elemente ale smititei AgAsS $_2$. Simetria stratului se determină de grupa spațială C_2^3 . În structura lui se pot evidenția complexe As $_3$ S $_6$, legate în pereche cu atomul de Ag. Complexele sunt formate de legăturile covalente puternice As-S și reprezintă trei piramide trigonale articulate AsS $_3$.

În cristalele stratificate, celula elementară a cristalului conține două sau mai multe molecule. În calculele teoretice ale spectrelor excitonilor A. S. Davydov [126] a arătat că în cristale moleculare este o despicare a nivelelor electronice în centrul zonei Brillouin. Nivelele intramoleculare sunt despicate adăugător datorită interacțiunii forțelor intermoleculare. În limita moleculelor care nu interacționează, iar în cazul cristalelor stratificate – straturilor care nu interacționează spectre de oscilație ale cristalelor moleculare vor fi formate de către stările intramoleculare degenerate. Astfel, valoarea despicerii Davydov poate servi ca o estimare raportului dintre interacțiunea forțelor între și în straturi ce au loc în cristalele stratificate. Dar în comparație cu despicarea datorită influenței câmpului cristalin au loc și perturbații ale oscilațiilor intramoleculare [1]. Conform teoriei Davydov [126], interacțiunea dintre starturi, cum a fost menționat mai sus, este o perturbare minoră, ce duce la despicarea termenelor responsabile de modele oscilante și stările electronice responsabile pentru tranzițiile excitonice în centrul zonei Brillouin.

Calculele teoretice ale structurilor energetice ale electronilor, practic a tuturor cristalelor studiate $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, calcopirita $A^I B^{III} C^{VI}_2$ și alte semiconductoare complexe [127, 132] sunt bazate pe metoda de calcul al structurii benzii energetice ale cristalelor de zinc blendă. Simetria benzilor, responsabile de tranzițiile electronice în regiunea minimului spațiului interbandă, se stabilește în baza regulilor de selecție pentru fiecare simetrie ale cristalelor și tranzițiilor optice obținute experimental.

Calculele teoretice, realizate pentru cristale cubice, dau legitățile de bază și particularitățile benzilor în aceste cristale. Precizia în determinarea intervalelor energetice în punctele de simetrie înaltă a zonei Brillouin Γ , X, L, T etc. nu este înaltă. Aceste intervale se determină mai bine din experimente. Intervalele energetice în $k=0$ și caracterul tranzițiilor electronice cu precizia înaltă sunt determinate în baza rezultatelor obținute după spectrele excitonice de absorbție, reflecție și luminescență.

Pentru interpretarea tranzițiilor electronice depistate în cristalele $AgAsS_2$, se presupune că structura energetică $AgAsS_2$ diferă de zona calcopiritei de tipul $AgInS_2$, $AgGaS_2$ doar prin valoarea intervalelor energetice între benzi menținând geneza benzilor. În centrul zonei Brillouin, adică în punctul $k=0$, nivelele energetice sunt despicate în conformitate cu teoria Davydov [126].

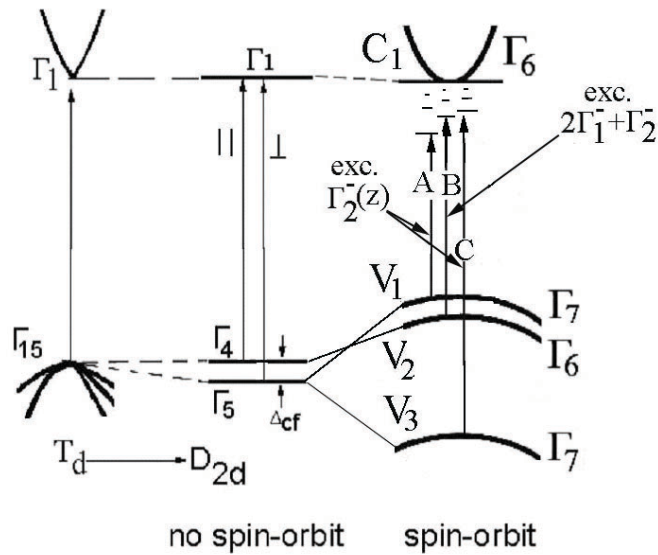


Fig. 3.38. Structura benzilor energetice ale cristalelor AgAsS₂ în punctul Γ a zonei Brillouin

În cristalele necubice triplu degenerate, stările-p la valoarea $k=0$, se despică sub influența câmpului cristalin și în acest caz în centrul zonei Brillouin, are loc despicarea tranzițiilor electronice sub influența câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbitale. În structurile de tipul calcopiritei, cu condiția că $\Delta_{cf} < E_g$, intervalele între stările $\Gamma_7(V_1) - \Gamma_6(V_2)$ sunt notate E_1 , iar în intervalul $\Gamma_6(V_2) - \Gamma_7(V_3)$ este notat prin E_2 . Aceste valori sunt deduse din matricea hamiltonianului și este determinat de relația:

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cf}) \pm \left[\frac{1}{4}(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - \frac{2}{3}\Delta_{so}\Delta_{cf} \right]^{1/2} \quad (3.35)$$

În lucrarea dată, parametrii stărilor fundamentale și excitate ale seriilor excitonice A, B și C permit a determina mărimile de despicare cauzate de câmpul cristalin (Δ_{kp}) și interacțiunea spin-orbitală (Δ_{so}) interacțiunea benzilor de valență de sus din zona Brillouin. Sunt prezentate valorile calculate ale mărimilor Δ_{cf} și Δ_{so} obținute din pozițiile liniilor stărilor fundamentale ($n=1$) ale seriilor A, B și C din valorile de prag al benzilor interzise E_g ($n=\infty$) la temperatura de 14 K și 300 K.

3.5. Concluzii la capitolul 3

1. În cristalele PbGa₂S₄ sunt observați excitonii Frenkel, excitoni ce posedă energie înaltă de legătură – 290 meV și putere înaltă a oscilatorilor (despicarea longitudinal-transversală $\omega_{LT}=75$ meV). La temperatura de 300 K, sunt observate stările fundamentale ($n=1$) și excitate

($n=2$) ale excitonului Frenkel (seria B). La temperatura de 10 K, sunt determinate stările $n=1,2,3$ ale seriei B. Raza Bohr a stării fundamentale pentru seria A este de 70 Å, iar pentru seria B este de 10 Å. Sunt determinați parametrii de bază ai excitonilor și benzilor energetice, valorile despicerii cauzate de câmpul cristalin (Δ_{cf}) și de interacțiunea spin-orbitală (Δ_{so}) interacțiunea benzilor de valență în centrul zonei Brillouin. Este propus modelul structurii benzilor energetice în punctul Γ al zonei Brillouin.

2. În cristalele $CdGa_2S_4$ la temperatura de 10 K sunt identificate stările fundamentale și excitate a trei serii excitonice – A, B și C. În baza relațiilor de dispersie sunt calculate contururile spectrelor de reflecție. Sunt calculați parametrii de bază ai excitonilor și benzilor energetice în punctul $k=0$. În punctul Γ al zonelor Brillouin, masa efectivă a electronului m_c este egală cu $0,15m_0$, iar masa golurilor m_{v1} , m_{v2} , m_{v3} este egală cu $0,59m_0$, $0,71m_0$ și $0,71m_0$. Este determinată despicerea benzilor de valență $V_1 - V_2$ cauzată de câmpul cristalin și $V_2 - V_3$ cauzată de interacțiunea spin-orbitală, egale cu $\Delta_{kp}=24$ meV și $\Delta_{so}=130$ meV.

3. La temperatura de 13 K în cristalele $CdGa_2Se_4$ sunt observate stările fundamentale și excitate a trei serii excitonice – A, B și C. În punctul Γ al zonei Brillouin, masa efectivă a electronului m_c este egală cu $0,14m_0$, iar masa golurilor m_{v2} , m_{v3} este egală $0,76m_0$ și $0,94m_0$. Masa golului m_{v1} depinde de direcția vectorului de undă k . Valoarea despicerii benzilor de valență V_1-V_2 cauzată de câmpul cristalin și V_2-V_3 cauzată de interacțiunea spin-orbitală este egală cu 49 meV și 351 meV.

4. În cristalele $AgAsS_2$ sunt observate trei serii excitonice, sunt determinați parametrii de bază ai excitonilor și benzilor energetice în punctul $k=0$. Sunt efectuate calculele conturilor de reflecție după relațiile de dispersie. Pentru excitonul cu simetria $\Gamma_2^-(z)$ (seria A) masa redusă $\mu=0,044m_0$, constanta Rydberg $R=50$ meV, raza Bohr (a_B) a stării S cu simetria excitonică $\Gamma_2^-(z)$ este egală $0,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Pentru seria B și simetria excitonică $\Gamma_2^-(z)$, masa redusă a excitonului $\mu=0,23m_0$, energia de legătură a excitonului $R=36$ meV, raza Bohr (a_B) a stării S cu simetria excitonică Γ_4^- este egală cu $0,21 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Sunt determinate masele efective ale benzilor de conducție $\Gamma_7(C_1)$, și benzilor de valență $\Gamma_7(V_1)$, $\Gamma_6(V_2)$, $\Gamma_7(V_3)$, în centrul zonei Brillouin m_c , m_{v1} , m_{v2} și m_{v3} .

4. STRUCTURA DE BANDĂ ENERGETICĂ A CRISTALELOR CdGa₂S(Se)₄, PbGa₂S₄ și AgAsS₂

4.1. Metoda de măsurare a spectrelor de reflecție în domeniul 2-6 eV

Se știe că tranzițiile electronice fundamentale sunt posibile, atunci când energia fotonului este egală cu intervalul energetic $E_C - E_V$. Aceasta este prima condiție necesară (regula de selecție) pentru realizarea tranzițiilor electronice. În cazul egalității vectorilor de undă în stările inițiale și finale ($k_v = k_c$), au loc tranziții electronice directe. Ele se observă sub formă de maximuri în spectrele de reflecție în regiunea tranzițiilor fundamentale. Analiza tranzițiilor electronice în regiunea absorbției fundamentale se realizează prin calcule teoretice ale dependențelor $\varepsilon_1(\omega)$ și $\varepsilon_2(\omega)$ obținute din spectrele de reflecție. Partea imaginară a constantei dielectrice complexe se determină din relația:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\hbar\omega}{E_0^2 \omega \varepsilon_0} W_{CV} , \quad (4.1)$$

unde W_{CV} este probabilitatea tranzițiilor electronice

$$W_{CV} = \frac{4\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m^2} \frac{A_0^2}{(2\pi)^3} \int |\Pi_{CV}^e|^2 \delta(E_C - E_V - \hbar\omega) d^3k , \quad (4.2)$$

unde A este potențial vectorial

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = A_0 \vec{e} \cdot \omega_0 \sin(\vec{k}\vec{r} - \omega t) . \quad (4.3)$$

Rezultă că partea imaginară a constantei dielectrice complexe este egală cu:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{m^2 \omega^2 \pi^2 \varepsilon_0} \int_{\Omega} |\Pi_{CV}^e|^2 \delta(E_{CV} - \hbar\omega) d^3\vec{k} , \quad (4.4)$$

unde δ este funcția care determină realizarea legii conservării energiei. În afară de aceasta, $\varepsilon_2(\omega)$ depinde de elementul matriceal $|\Pi_{CV}^e|^2$, valoarea căruia este determinată de funcțiile stării inițiale și finale ale tranziției. În cristale anizotrope, aceste relații trebuie să fie luate în considerație pentru fiecare polarizare în parte. În polarizarea permisă, coeficientul de absorbție și $\varepsilon_2(\omega)^{\text{perm.}}$ depășesc mărimile respective pentru polarizarea interzisă ($\varepsilon_2(\omega)^{\text{perm.}} \gg \varepsilon_2(\omega)^{\text{inter.}}$).

Calcululele structurii benzilor energetice ale tiogaților CdGa_2S_4 au arătat că în aceste cristale extremele benzilor de valență și de conducție, care determină valoarea benzii interzise, se află în punctul Γ al zonei Brillouin [105, 106]. În cristalele de CdGa_2S_4 , stările energetice în minimul intervalului inter-bandă sunt determinate de funcțiile de undă ale atomilor de Ga și S.

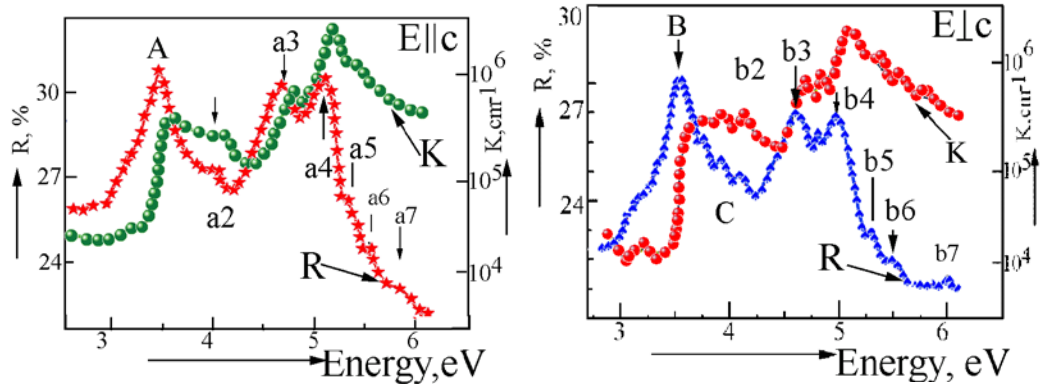


Fig. 4.1. Spectre de reflecție (R) ale cristalelor CdGa_2S_4 în polarizările $E||c$ (A) și $E\perp c$ (B) măsurate la temperatura de 80 K și dependența spectrală a coeficientului de absorbție (K) calculată din coeficientul de reflecție prin metoda Kramers–Kronig

Se știe că amplitudinea coeficientului de reflecție R este legată de faza razei reflectate φ prin următoarea relație:

$$r = \sqrt{R} e^{-i\varphi}, \quad (4.5)$$

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \left(1 + \frac{k^2}{n^2}\right) \ell^{-Kd}}{(1 - R \ell^{-Kd})^2 + 4R \ell^{-Kd} \sin^2(\alpha + \varphi)}. \quad (4.6)$$

Dependențele spectrale ale coeficientului de reflecție R și constantele optice n , k , φ , ε_1 , ε_2 sunt legate între ele prin următoarele relații:

$$\begin{cases} r = \frac{N-1}{N+1} = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \\ r = \sqrt{R} e^{-i\varphi} = \sqrt{R} (\cos \varphi - i \sin \varphi) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n = \frac{1-R}{1-2\sqrt{R} \cos \varphi + R} \\ k = \frac{2\sqrt{R} \sin \varphi}{1-2\sqrt{R} \cos \varphi + R} \end{cases} \quad (4.7)$$

Pentru fiecare valoare a lungimii de undă, trebuie determinată valoarea amplitudinii coeficientului de reflecție concomitent cu faza, adică $R \approx R(\omega)$ și $\varphi \approx \varphi(\omega)$. Faza razei reflectate are legătură cu coeficientul de reflecție prin integrala Kramers–Kronig:

$$\varphi(\omega_0) = \frac{\omega_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2} d\omega . \quad (4.8)$$

Pentru determinarea exactă a fazei razei reflectate din măsurările experimentale ale amplitudinii coeficientului de reflecție, este necesar de efectuat măsurările într-un interval infinit al frecvențelor (vezi formula (4.8)). Măsurările experimentale ale spectrelor de reflecție sunt posibile într-un interval limitat de energii ($\omega_a - \omega_b$), iar în cazul nostru sunt efectuate în intervalul 2-6 eV. Amplitudinea razei reflectate se modifică brusc și puternic doar în vecinătatea ω_0 , și se realizează calcularea integralei prin părți. Noi am utilizat metoda clasică, în care calcularea mărimii φ în regiunea energiilor înalte (unde măsurările coeficientului de reflecție nu sunt efectuate) se efectuează prin înlocuirea dependenței spectrale cu o anumită funcție (care corespunde funcției de scăderea coeficientului de reflecție). În cazul calculelor, se folosește funcția de forma $R(\omega)=C\omega^{-p}$ pentru intervalul $b \leq \omega \leq \infty$, unde C, p sunt constante. În regiunea $0 \leq \omega \leq a$ s-a utilizat aproximarea $R(\omega)=R(a)$, neglijând structura coeficientului de reflecție (R), cauzată de oscilațiile rețelei cristaline, deoarece ele nu contribuie semnificativ la valoarea lui φ la valori înalte ale energiei. Valorile calculate ale fazei φ și cele experimentale ale coeficientului de reflecție R au permis determinarea funcțiilor optice – $n, k, \varepsilon_1, \varepsilon_2$.

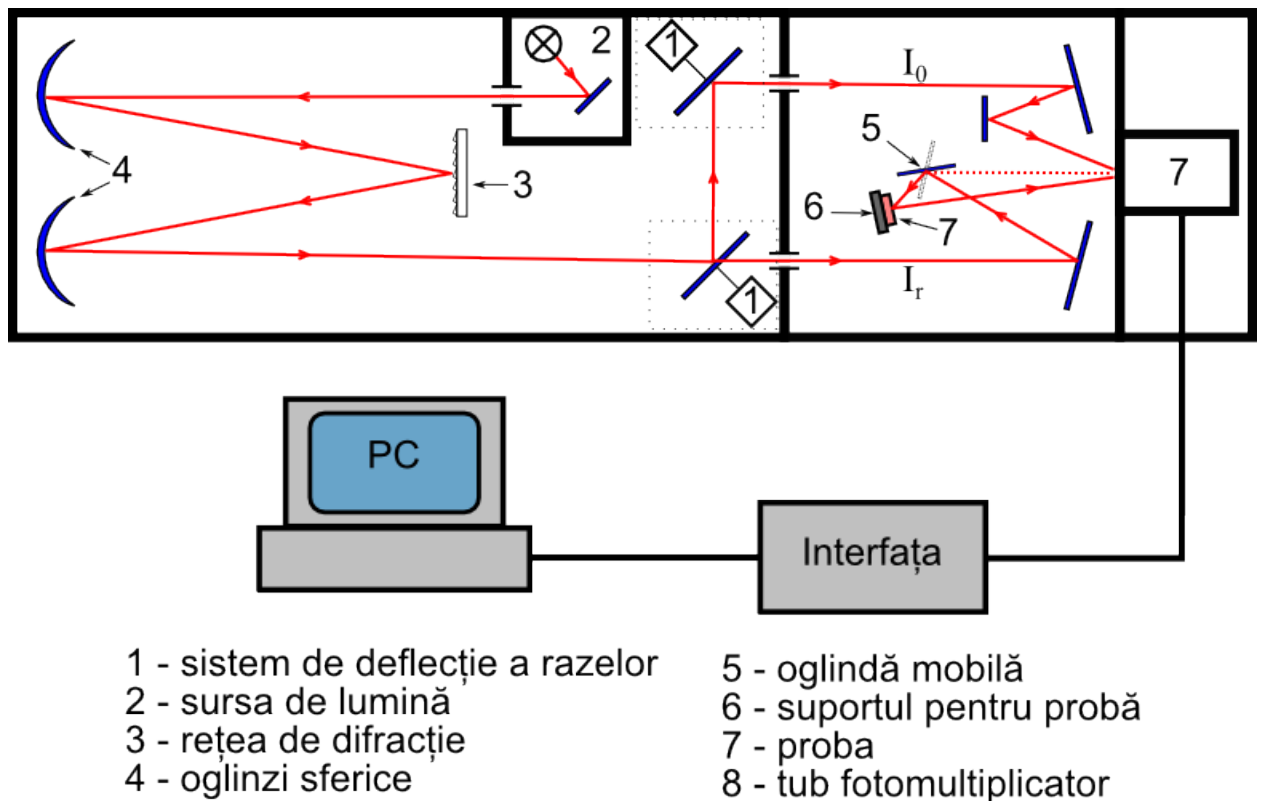


Fig. 4.2. Structura instalației de măsură a spectrelor de reflecție în domeniul 2-6eV

În Fig. 4.2 este prezentată structura instalației utilizate la măsurarea spectrelor de reflecție în domeniul 2-6 eV, care constă din spectrometrul Specord M40, structura căruia este reprezentată în figură. Care prezintă un monocromator care cu ajutorul a două sisteme de deflecție a razelor (1), care reprezintă oglinzi rotitoare, permite obținerea a două raze I_0 și I_r . Sistemele de deflecție sunt sincronizate între ele, ca rezultat ambele raze sunt obținute independent, și nu matematic.

4.2. Tranzițiile electronice în adâncimea benzii de absorbție fundamentală în cristalele de CdGa_2S_4

Dependențele spectrale ale coeficientului de reflecție al cristalelor CdGa_2S_4 măsurate la temperatura de 80 K în polarizările $E\parallel c$ (A) și $E\perp c$ (B), precum și dependențele spectrale ale coeficientului de absorbție (K) calculate din coeficientul de reflecție prin metoda Kramers–Kronig sunt prezentate în Fig. 4.1. În spectrele de reflecție, în regiunea de absorbție fundamentală sunt observate trei grupuri de maximuri. Grupul cu lungimi de undă mai lungi este localizat în regiunea tranzițiilor excitonice (A, B și C). Al doilea grup de maximuri se află în intervalul de energii 3,9-5,2 eV, următorul grup este localizat la 5,2-6,5 eV. Dependența spectrală a indicelui de refracție (n) și a coeficientului de extincție (k) în cristalele de CdGa_2S_4 , la temperatura 80 K, obținută din calculul spectrelor de reflecție prin metoda Kramers–Kronig pentru ambele polarizări, este prezentată în Fig. 4.3. De asemenea, sunt calculate dependențele spectrale ale părților reale ε_1 și imaginare ε_2 ale constantei dielectrice complexe (Fig. 4.4 și Fig. 4.5). Particularitățile ambelor funcții corelează totalmente cu particularitățile identificate în spectrele de reflecție (Tabelul 4.1).

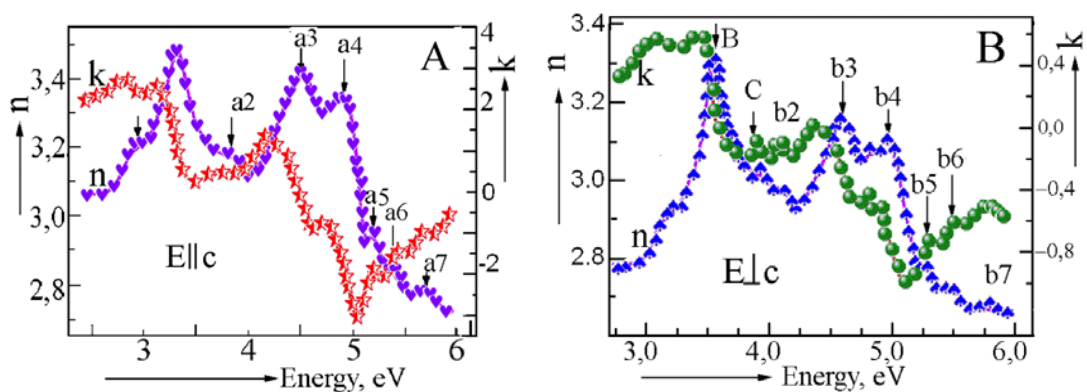


Fig. 4.3. Dependența spectrală a indicelui de refracție (n) și a coeficientului de extincție (k), în cristalele CdGa_2S_4 , la temperatura 80 K obținută din calculul spectrelor de reflecție prin metoda Kramers–Kronig

Pentru cristalele de CdGa_2S_4 , primele calcule teoretice au fost realizate în patru puncte ale zonei Brillouin, și anume, Γ , T, N și P [105, 106]. Calculele teoretice recente ale structurii benzilor energetice pentru aceste cristale au fost realizate și în alte puncte ale zonei Brillouin, așa ca Γ , T, H, C, N, P și I [105]. Particularitățile identificate în spectrele de reflecție și în spectrele constantei dielectrice ale cristalelor CdGa_2S_4 sunt discutate în baza calculelor teoretice ale diagramelor energetice ale benzilor [105] (Fig. 4.6).

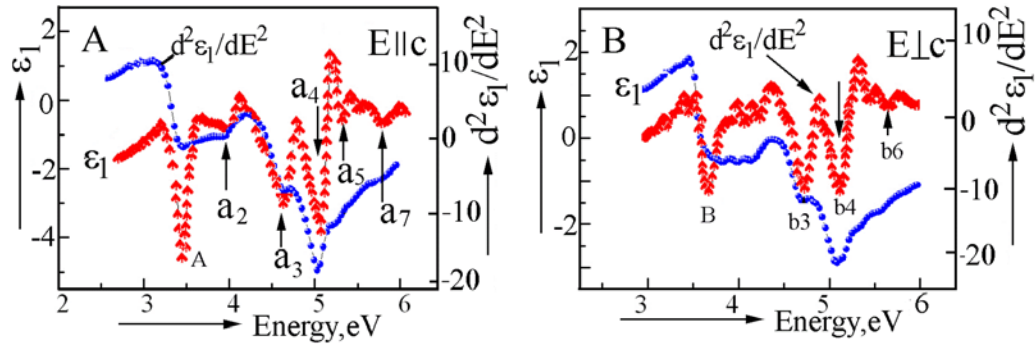


Fig. 4.4. Dependența spectrală a părții reale (ϵ_1) a constantei dielectrice și $d^2\epsilon_1/dE^2$ în cristalele CdGa_2S_4 pentru polarizarea $E_{||c}$ (A) și $E_{\perp c}$ (B) la temperatura 80 K

Calculele teoretice ale structurii benzilor energetice în vecinătatea tuturor punctelor zonei Brillouin sunt efectuate, fără a lua în vedere interacțiunea spin-orbitală și a câmpului cristalin. Benzile de valență în aceste puncte, conform aproximației, în baza căreia au fost efectuate calculele, sunt degenerate. Coborârea simetriei rețelei cristaline de la calcopirită până la S_4^2 duce la despicarea benzilor, cauzată de câmpul cristalin. Interacțiunea spin-orbitală, de asemenea, duce la despicarea benzilor. Ca rezultat, benzile degenerate sunt despicate în benzi elementare, după cum este arătat în Fig. 4.6. În cristalele de CdGa_2S_4 , în regiunea minimului intervalului interbandă localizat în punctul $k=0$, se observă maximuri intense ale spectrelor de reflecție în polarizările $E_{||c}$ și $E_{\perp c}$, determinate de seriile excitonice A, B și C. Intervalele energetice între benzile V_1 , V_2 și V_3 sunt determinate din diferența energiei continuumului seriilor excitonice A, B și C. Structurile benzilor energetice în cristalele analizate posedă maximurile benzii de valență în punctele zonei Brillouin Γ , N, H și în vecinătatea punctelor P - I (Fig. 4.6). În aceleași puncte ale zonei Brillouin, sunt poziționate și minimurile benzilor de conducție, cu excepția punctului H. Pornind de la faptul că în spectrele de reflecție sunt observate doar tranziții directe, maximurile spectrelor de reflecție se identifică cu tranzițiile directe în acele puncte ale zonei Brillouin, în care se observă maximuri ale benzii de valență și minimuri ale benzilor de conducție la valori egale ale vectorului de undă. Conform calculelor teoretice [105-108], următorul interval energetic după lărgimea energetică este în punctul N. Ca rezultat, a_3 (b_3), a_4 (b_4) și a_5 (b_5) sunt determinate de tranzițiile în punctul N, care au loc între benzile V_1 , V_2 și

C_1 C_2 . Conform calculelor teoretice, intervalul energetic V_1 - C_1 în regiunea punctului I (direcția P) este mai mare decât intervalul în punctul N și mai mic decât intervalul V_1 - C_1 în alte zone Brillouin. Ca rezultat, maximuri a_6 (b_6), a_7 (b_7), cel mai probabil, sunt determinate de tranzițiile în punctele I (direcția P) ale zonei Brillouin (Fig. 4.6).

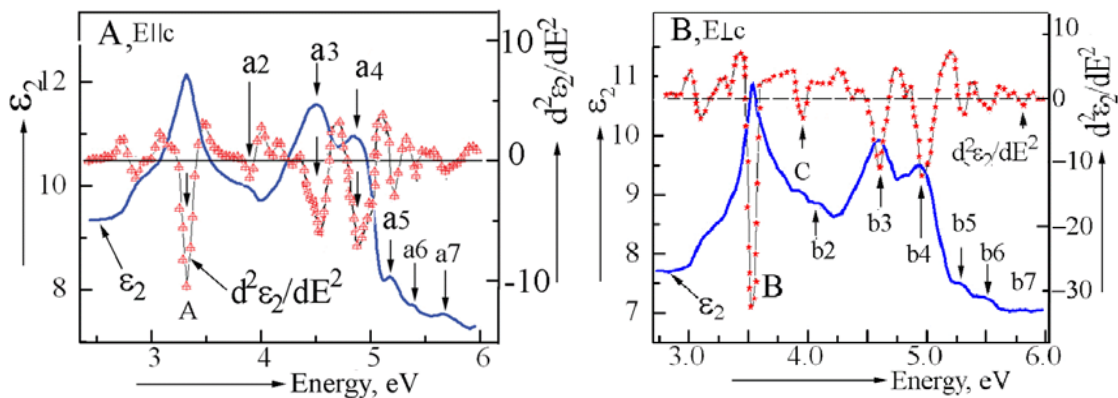


Fig. 4.5. Dependența spectrală a părții imaginare (ϵ_2) a constantei dielectrice și $d^2\epsilon_2/dE^2$ în cristalele de $CdGa_2S_4$ pentru polarizarea E_{llc} (A) și $E_{\perp c}$ (B) la temperatura, 80 K

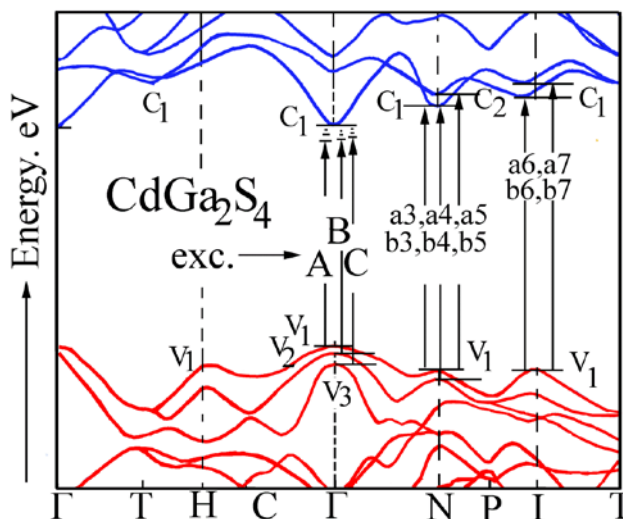


Fig. 4.6. Structura benzilor energetice ale cristalelor $CdGa_2S_4$

Tabelul 4.1. Tranzițiile directe determinate după maximurile spectrelor de reflecție ale cristalelor CdGa₂S₄ în regiunea energetică 3-6 eV și pozițiile energetice ε_1 și ε_2 obținute din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig

Polarizarea E c				Polarizarea E⊥c				Tranziția
Desemnarea	Rezultatul [6]	R, 77 K (R, 300 K)	$\varepsilon_2, d^2\varepsilon_2/dE^2$	Desemnarea	Rezultatul [6]	R, 77 K (R, 300 K)	$\varepsilon_2, d^2\varepsilon_2/dE^2$	
A	3,669	3,561						$\Gamma(V_1) \rightarrow \Gamma(C_1)$
				B	3,769	3,598		$\Gamma(V_2) \rightarrow \Gamma(C_1)$
C		3,902	3,903	C		3,814		$\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_1)$
a1	4,116			b1	4,116			
a2	4,216	4,217		b2	4,216	4,217		
a3		4,549	4,507	b3		4,603 (4,648)	4,596	$N(V_1) \rightarrow N(C_1)$
				b*	4,872	4,817 (4,781)	4,820	
a4		4,970 (4,857)	4,857	b4		4,977	4,952	$N(V_2) \rightarrow N(C_1)$
a5	5,355	5,204	5,180	b5	5,306	5,289 (5,272)	5,297	$N(V_1) \rightarrow N(C_2)$
a6	5,591	5,407 (5,303)	5,390	b6		5,495	5,494	$I(V_1) \rightarrow I(C_1)$
a7	5,913	5,670 (5,760)	5,685	b7		5,876 (6.01)	5,867	$I(V_1) \rightarrow I(C_2)$

4.3. Tranzițiile electronice în adâncimea benzii de absorbție fundamentală în cristalele de CdGa₂Se₄

Dependențele spectrale ale coeficientului de reflecție ale cristalelor CdGa₂Se₄ în polarizările E||c (A) și E⊥c (B) măsurate la temperatura de 80 K și dependențele spectrale ale coeficientului de absorbție (K) calculate din coeficientul de reflecție prin metoda Kramers–Kronig sunt prezentate în Fig. 4.7. În spectrele de reflecție, în regiunea absorbției fundamentale, sunt identificate trei grupuri de maximuri. Grupurile cu lungimi de undă mai lungi sunt localizate în regiunea tranzițiilor excitonice (A, B și C).

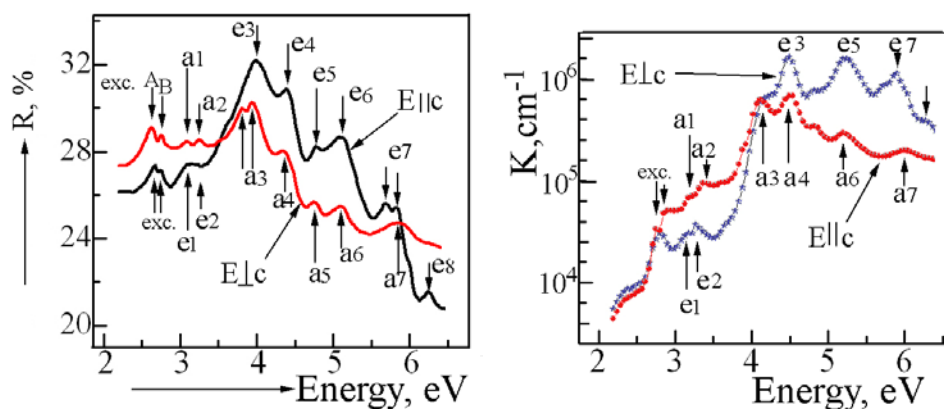


Fig. 4.7. Spectrele de reflecție (R) ale cristalele CdGa₂Se₄ în polarizările E||c și E⊥c măsurate la temperatura de 80 K și dependența spectrală a coeficientului de absorbție (K) calculat din coeficientul de reflecție prin metoda Kramers–Kronig

Seria excitonică A este formată de către golurile din banda V₁ cu simetria Γ₆(Γ₇) și electronii din banda C₁ cu simetria Γ₅(Γ₈). Seria excitonică B este formată de către golurile din banda V₂ cu simetria Γ₅(Γ₈) și de electronii din banda C₁ cu simetria Γ₅(Γ₈). Seria C din regiunea lungimilor de undă scurte este formată de către golurile benzii V₃ cu simetria Γ₆(Γ₇) și electronii din banda C₁ cu simetria Γ₅(Γ₈). Simetria benzilor este determinată din calculele teoretice ale grupurilor și măsurările în diferite polarizări [19]. Al doilea grup de maximuri se află în intervalul energetic 3,0-4,5 eV și următorul grup se află în intervalul 4,5-6,5 eV. Dependența spectrală a indicelui de refracție (n) și a coeficientului de extincție (k) în cristalele CdGa₂Se₄ la temperatura de 80 K obținută prin calculul spectrelor de reflecție prin metoda Kramers–Kronig pentru ambele polarizări este prezentată în Fig. 4.8. De asemenea, sunt calculate și dependențele spectrale ale părții reale ε₁ și celei imaginare ε₂ ale constantei dielectrice complexe (Fig. 4.9 și Fig. 4.10). Particularitățile ambelor funcții corelează totalmente cu particularitățile identificate în spectrele de reflecție (Tabelul 4.2).

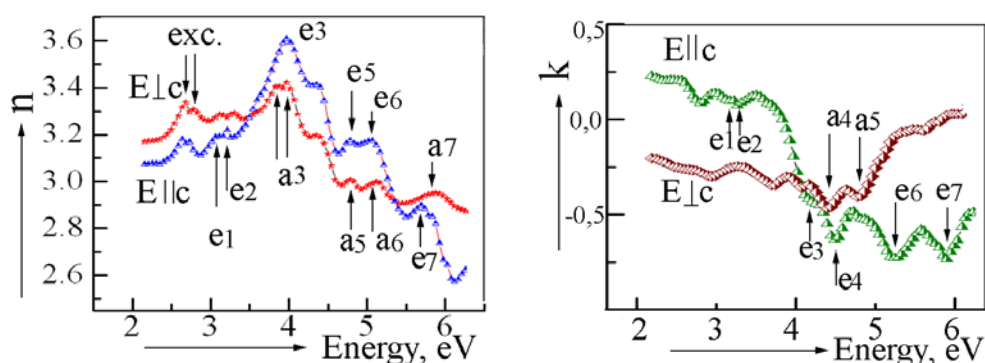


Fig. 4.8. Dependența spectrală a indicelui de refracție (n) și a coeficientului de extincție (k) în cristalele CdGa₂Se₄ la temperatura de 80K obținută prin calculul spectrelor de reflecție prin metoda Kramers–Kronig

Pentru cristalele CdGa_2Se_4 , de asemenea primele calcule teoretice au fost realizate în patru puncte ale zonei Brillouin, și anume, Γ , T, N și P [105, 106]. Cele din urmă calcule teoretice ale structurii benzilor energetice ale acestor cristale au fost realizate în alte puncte ale zonei Brillouin, așa ca Γ , T, H, C, N, P și I [107]. Particularitățile identificate în spectrele de reflecție și în spectrele constantei dielectrice ale cristalelor CdGa_2Se_4 sunt discutate în baza calculelor teoretice ale diagramelor energetice ale benzilor [107] (Fig. 4.11).

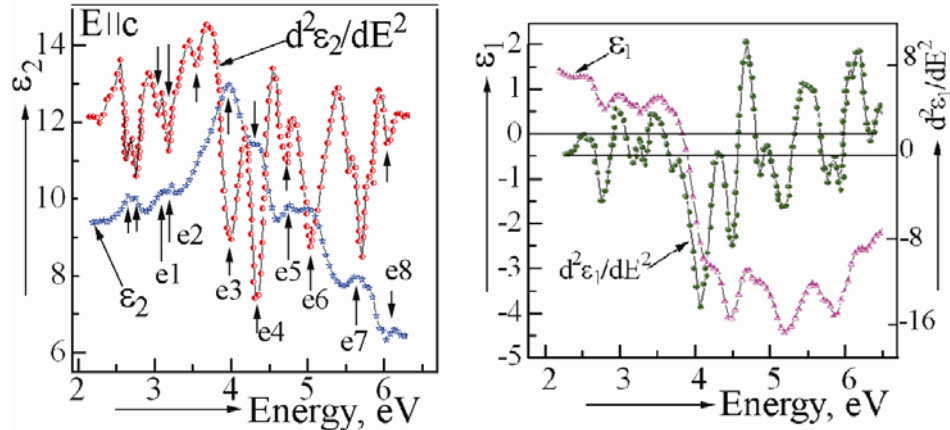


Fig. 4.9. Dependența spectrală a părții reale (ϵ_1) și celei imaginare (ϵ_2) ale constantei dielectrice și derivata lor $d^2\epsilon_1/dE^2$ și $d^2\epsilon_2/dE^2$ în cristalele CdGa_2Se_4 pentru polarizarea $E||c$ la temperatura de 80K.

Calculule teoretice ale structurii benzilor energetice în vecinătatea tuturor punctelor zonei Brillouin sunt efectuate, fără a lua în vedere interacțiunea spin-orbitală și a câmpului cristalin. Benzile de valență în aceste puncte, conform aproximației, în baza căreia au fost efectuate calculele, sunt degenerate. Coborârea simetriei rețelei cristaline de la calcopirită până la S_4^2 duce la desplicarea benzilor cauzată de câmpul cristalin. Interacțiunea spin-orbitală, de asemenea, duce la desplicarea benzilor. Ca rezultat, benzile degenerate se desplică în benzi elementare, după cum este arătat în Fig. 4.11. În cristalele CdGa_2Se_4 , în regiunea minimului intervalului interbandă localizat în punctul $k=0$, se observă maximuri intense în spectrele de reflecție în polarizările $E||c$ și $E\perp c$ determinate de seriile excitonice A, B și C. Intervalele energetice dintre benzile V_1 , V_2 și V_3 sunt determinate din diferența energiei continuumului seriei excitonice A, B și C. Structurile benzilor energetice în cristalele analizate posedă maximul benzii de valență în punctele zonei Brillouin Γ , N, H și în vecinătatea punctelor P - I (Fig. 4.7). În aceleași puncte ale zonei Brillouin sunt poziționate și minimrile benzilor de conducție, cu excepția punctului H. Considerând faptul că în spectrele de reflecție sunt observate doar tranziții directe, maximurile spectrelor de reflecție se identifică cu tranzițiile directe în aceste puncte ale zonei Brillouin, în care se observă maximuri ale benzii de valență și minimuri ale benzilor de conducție la valori egale ale vectorului de undă. Conform calculelor teoretice [105-107], următorul interval energetic după

lărgimea energetică este în punctul N. Ca rezultat, maximurile a2-a4 (b2-b4), sunt determinate de tranzițiile în punctul N, care au loc între benzile V_1 , V_2 și C_1 C_2 . Conform calculelor teoretice, intervalul energetic $V_1 - C_1$ în regiunea punctului I (direcția P) este mai mare decât intervalul în punctul N și mai mic decât intervalul $V_1 - C_1$ în alte puncte ale zonei Brillouin. Ca rezultat, maximele a5 (b5), a6 (b6) și a7 (b7), cel mai probabil, sunt determinate de tranzițiile în punctul I (direcția P) ale zonei Brillouin (Fig. 4.7).

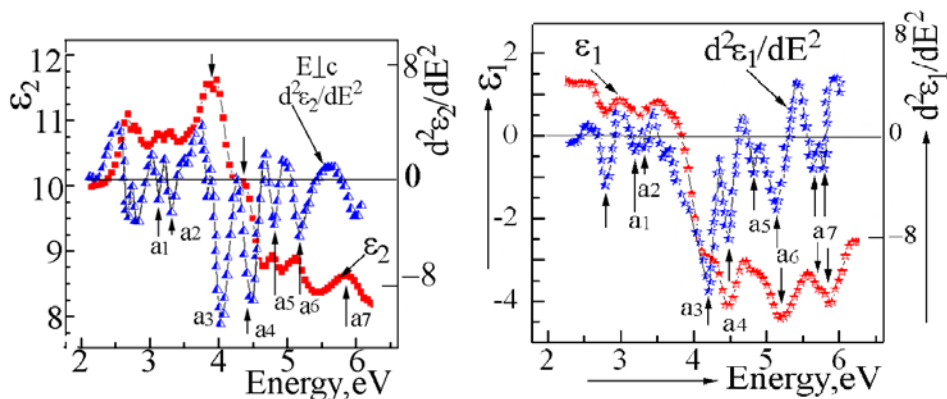


Fig. 4.10. Dependența spectrală a părții reale (ϵ_1) și cele imaginare (ϵ_2) ale constantei dielectrice și derivata lor $d^2\epsilon_1/dE^2$ și $d^2\epsilon_2/dE^2$ în cristalele $CdGa_2Se_4$ pentru polarizarea $E_{\perp c}$ la temperatura de 80 K

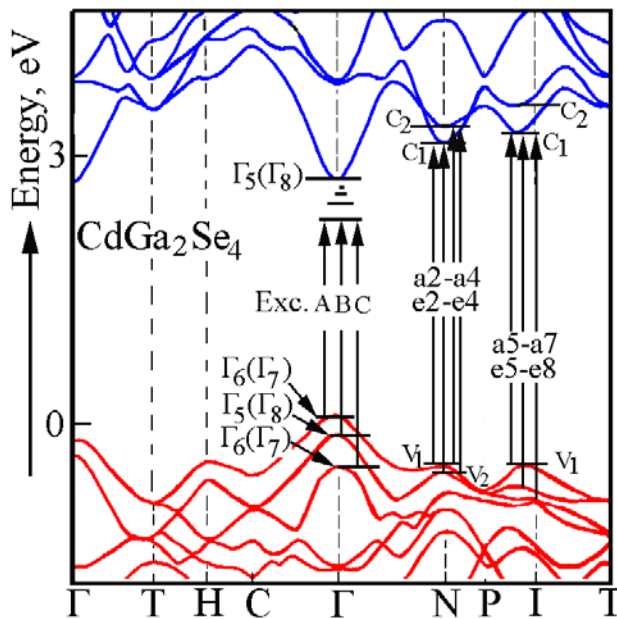


Fig. 4.11. Structura benzilor energetice ale cristalelor $CdGa_2Se_4$

Tabelul 4.2. Tranzițiile directe determinate după maximurile spectrelor de reflecție ale cristalelor CdGa₂Se₄ în regiunea energetică 3-6 eV și pozițiile energetice ε_1 și ε_2 obținute din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig

Polarizarea E c				Polarizarea E⊥c				Tranziția
Desemnarea	Rezultatul [6]	R, 77K	$\varepsilon_2, \varepsilon_2/dE^2$	Desemnarea	Rezultatul [6]	R, 77K	$\varepsilon_2, \varepsilon_2/dE^2$	
a2		3,301		e2		3,223	3,273	N(V ₁)→N(C ₁)
a3		3,865 3,988	3,870 4,068	e3		3,976	3,642 4,098	N(V ₂)→N(C ₁) N(V ₁)→N(C ₂)
a4		4,387	4,522	e4		4,324	4,454	N(V ₂)→N(C ₂)
a5	5,355	4,801	4,861	e5		4,758	4,808	I(V ₁)→I(C ₁)
a6	5,591	5,132	5,237	e6		5,019	5,194	I(V ₁)→I(C ₁)
a7	5,913	5,887	6,030	e7 e8		5,651 5,791 6,240	5,706 5,890 6,290	I(V ₁)→I(C ₁) I(V ₂)→I(C ₁) I(V ₃)→I(C ₁)

4.4. Structura de bandă energetică a cristalelor PbGa₂S₄

Calculule structurii benzilor în materiale tiogalate CdGa₂S₄, ZnGa₂S₄ au arătat că în aceste cristale extremele benzii de valență și benzii de conducție, care determină lărgimea benzii interzise, sunt prezente în punctul Γ al zonei Brillouin [105-107]. În cristalele de PbGa₂S₄, benzile în minimul intervalului interbandă sunt determinate de funcțiile de undă ale atomilor Ga și S, la fel ca și în tiogalații CdGa₂S₄ și ZnGa₂S₄. De aceea, în ciuda diferenței în simetria benzilor acestor cristale, calculele benzilor tiogalatului de cadmiu CdGa₂S₄ vor fi juste și pentru tiogalatul de plumb. Funcția de undă a atomilor de Pb contribuie la starea p în banda de valență, măbind despicierea spin-orbitală. Cristalele de PbGa₂S₄ posedă grupa de simetrie D_{2h}^{24} , iar tiogalații CdGa₂S₄ și ZnGa₂S₄ fac parte din grupa spațială S_4^2 . Această diferență afectează simetria benzilor responsabile pentru tranzițiile electronice. În lucrarea [55] se descrie structura benzilor energetice ale cristalelor PbGa₂S₄ în centrul zonei Brillouin, luând în calcul tranzițiile excitonice. În PbGa₂S₄ funcțiile de undă ale benzilor de valență și benzilor de conducție sunt transformate în conformitate cu reprezentarea ireductibilă Γ_5^+ sau Γ_5^- a grupurilor de simetrie punctuală $1D_{2h}$ [134,135]. De aceea, se analizează regulile de selecție ale tranzițiilor din starea fundamentală a cristalului $|0\rangle$ în starea excitonică $|K, \Gamma_{ex}, j\rangle$, adică condiția neegalității cu zero a elementului matriceal al tranziției $\langle 0|H_{int}|k, \Gamma_{ex}, j\rangle$. În elementul matriceal k este vectorul de undă al excitonului, Γ_{ex} este reprezentare ireductibilă, conform căreia se transformă funcția de undă a excitonului, j este numărul rândului, Γ_{ex} este produsul direct al reprezentărilor ireductibile $\Gamma_l \times \Gamma_h \times D_l$ ($l = 0, 1, \dots$), conform cărora se transformă funcția de undă a electronului, golului și viteza relativă a electronului și golului. În lucrarea [55] s-a arătat că în cristalele de PbGa₂S₄ simetriile excitonice Γ_2^- sunt dipol active în polarizările Ellb, (klla, kllc), excitonii cu simetria Γ_3^- sunt activi în polarizările Ellc, (klla, kllb) și simetria excitonică Γ_4^- este dipol activă în polarizările Ella, (kllb, kllc). Conform modelului structurii energetice a benzilor în punctul $k=0$ propus în lucrarea [8], seria A este formată de perechea benzilor (V_1-C_1) cu simetria $\Gamma_5^+ - \Gamma_5^-$, iar seria B este formată de perechea benzilor (V_2-C_2) cu simetria $\Gamma_5^+ - \Gamma_5^-$. În acest model, ambele serii excitonice sunt formate în centrul zonei Brillouin, la aceeași valoare a vectorului de undă \vec{k}_0 . Se presupune că benzile C_1 și C_2 în centrul zonei Brillouin sunt degenerate, deoarece valorile lărgimii benzii interzise pentru polarizarea Ellc și E \perp c, sunt obținute din calculele spectrelor excitonice și în limita erorii de experiment coincid.

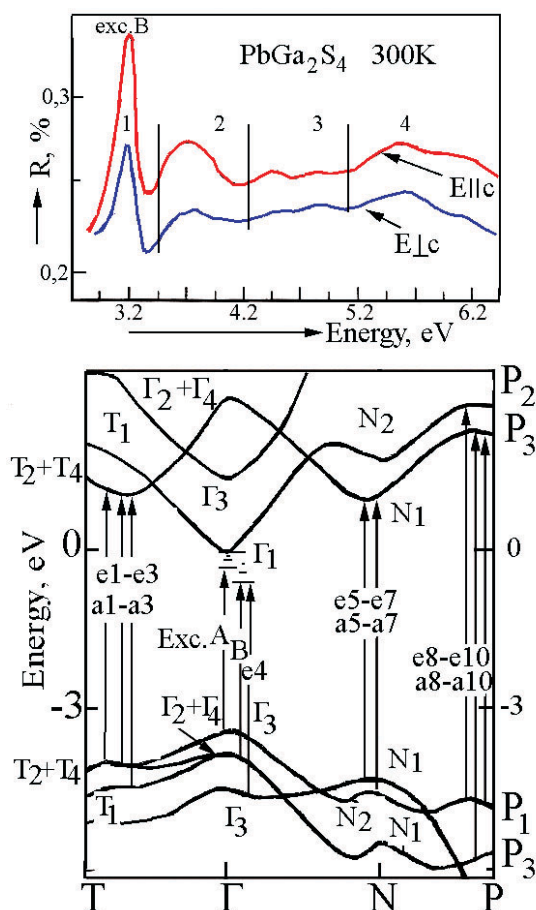


Fig. 4.12. Spectre de reflecție în polarizările E||c și E⊥c la temperatura de 300 K și structura benzilor energetice ale cristalelor PbGa₂S₄

Pentru interpretarea particularităților observate în spectrele optice ale cristalelor PbGa₂S₄ într-o gamă largă de energii, după cum s-a menționat mai sus, este utilizat modelul benzilor energetice calculat pentru tiogalatul de cadmiu [105-107]. Structura energetică în centrul zonei Brillouin, propusă în baza spectrelor excitonice, este în concordanță cu rezultatele calculului teoretic al structurii benzilor. În regiunea energiilor $E > E_g$, spectrele de reflecție (R) ale cristalelor PbGa₂S₄ în polarizările E||c și E⊥c sunt măsurate la temperaturile de 300 K, 14 K și 77 K (Fig. 4.12 și Fig. 4.13). În regiunea energiilor 3-6 eV, în ambele polarizări sunt depistate patru grupuri de maximuri (1, 2, 3 și 4), care, la coborârea temperaturii, se descompun în mai multe maximuri (Fig. 4.12 și Fig. 4.13). În regiunea lungimilor de undă lungi (primul grup), la temperatura camerei se evidențiază maximul localizat la energia 3,23 eV cauzat de tranzițiile excitonice B, care sunt localizate în centrul zonei Brillouin. Al doilea grup de maximuri, conform calculului teoretic al structurii benzilor (Fig. 4.12), este localizat în punctul T al zonei Brillouin. Grupurile trei și patru sunt cauzate de tranziții ce corespund punctelor N și P ale zonei Brillouin.

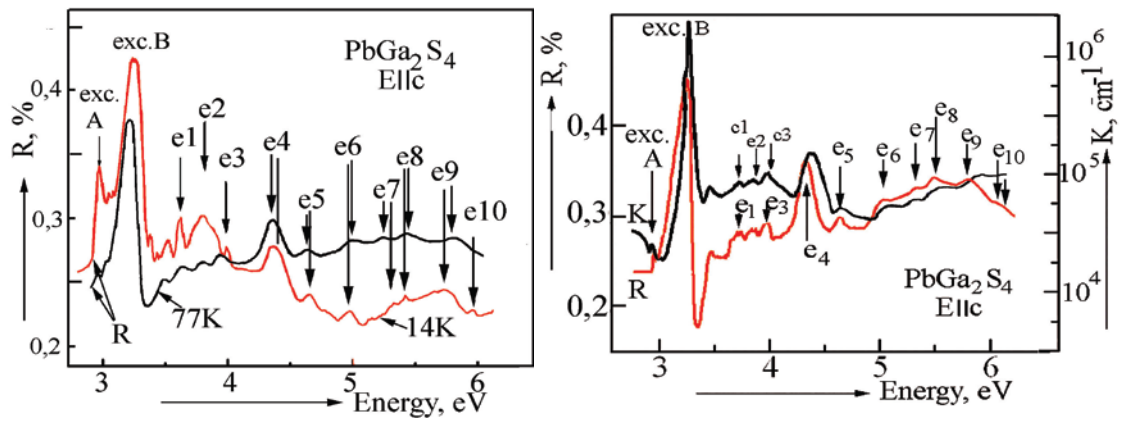


Fig. 4.13. Spectrele de reflecție (R) ale cristalele PbGa₂S₄ măsurate la temperaturile de 14 K și 77 K în polarizarea E||c și dependența spectrală a coeficientului de absorbție (K) calculată din spectrul coeficientului de reflecție după metoda Kramers–Kronig la temperatura de 77K

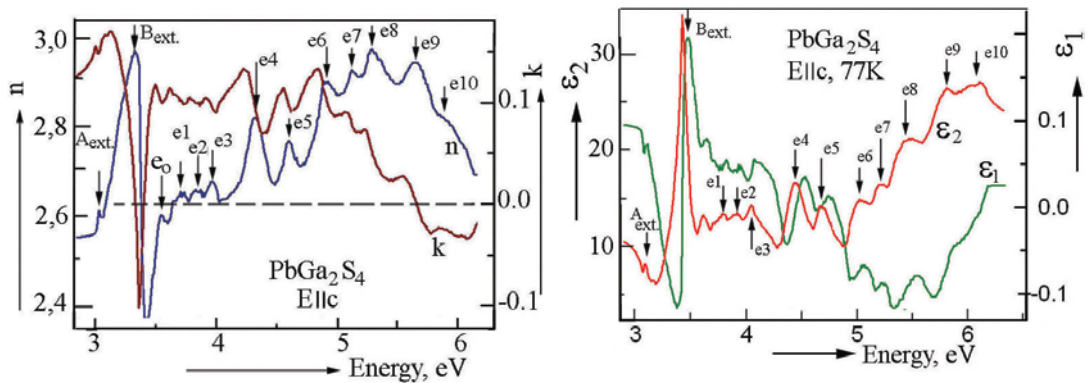


Fig. 4.14. Dependența spectrală a indicelui de refracție (n), a coeficientului de extincție (k), a părții reale (ϵ_1) și imaginare (ϵ_2) a constantei dielectrice complexe în cristale PbGa₂S₄, obținută din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig la temperatura 77 K

La temperaturile de 77 K și 14 K, în spectrele de reflecție sunt evidențiate maximurile e1-e10. La temperatura de 14 K, în regiunea ultravioleta $E > 4$ eV, valoarea coeficientului de reflecție este considerabil mai joasă (Fig. 4.13). Dependența spectrală a coeficientului de absorbție (K) este obținută din calculele spectrelor de reflecție măsurate la temperatura de 77 K după relațiile Kramers–Kronig (Fig. 4.13).

Tabelul 4.3. Tranzițiile directe determinate după maximurile spectrelor de reflecție ale cristalelor PbGa_2S_4 în regiunea energetică 3-6 eV și pozițiile energetice ϵ_1 și ϵ_2 obținute din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig

E \parallel c, 77K				E \perp c, 77K				Tranzițiile electronice
N $^\circ$	R, eV	ϵ_1 , eV	ϵ_2 , eV	N $^\circ$	R, eV	ϵ_1 , eV	ϵ_2 , eV	
e1	3,888	3,890	3,889	a1	3,639	3,643	3,639	$V_1(T_2+T_4) - C_1(T_2+T_4)$
e2	3,988	3,992	3,990	a2	3,774	3,780	3,778	$V_2(T_2+T_4) - C_1(T_2+T_4)$
e3	4,121	4,123	4,122	a3	3,925	3,940	3,927	$V_3(T_2+T_4) - C_1(T_2+T_4)$
e4	4,479	4,483	4,480	a4	4,273	4,294	4,277	$\Gamma_3 (V_3) - \Gamma_1(C_1)$
e5	4,746	4,750	4,748	a5	4,426	4,433	4,429	$N_1 (V_1) - N_1(C_1)$
e6	5,037	5,040	5,040	a6	4,750	4,754	4,754	$N_2 (V_2) - N_1(C_1)$
e7	5,215	5,218	5,216	a7	4,875	4,880	4,877	$N_1 (V_3) - N_1(C_1)$
e8	5,433	5,437	5,440	a8	5,184	5,193	5,188	$P_1(V_1) - P_3(C_1)$
e9	5,786	5,787	5,786	a9	5,374	5,384	5,379	$P_3(V_2) - P_3(C_1)$
e10	6,058	6,060	6,050	a10	5,502	5,506	5,506	$P_1(V_1) - P_2(C_2)$
e11				a11	5,724	5,728	5,728	

Maximurile e1-e3 (a1-a3). Datorită faptului că următorul după valoare a intervalelor energetice după punctul Γ este punctul T, maximurile e1-e3 (a1-a3) sunt cauzate de tranzițiile din benzile V_1 , V_2 și V_3 cu simetria T_2+T_4 în banda C_1 cu simetria T_2+T_4 . Banda de valență de sus, în punctul dat, conform calculelor teoretice este degenerată, iar în cristalele reale degenerarea lipsește și benzile sunt despicate din cauza câmpului cristalin și interacțiunii spin-orbitale. Maximul e4 este cel mai tare evidențiat și se observă la temperaturi de 77 K și 14 K. Acest maximum, cel mai probabil, este cauzat de tranziția în centrul zonei Brillouin din banda V_3 cu simetria Γ_3 despicate din cauza interacțiunii spin-orbitale către banda C_1 cu simetria Γ_1 . În acest caz, intervalul energetic între benzile V_2 - V_3 este egal cu 0,862 eV. Aceste benzi sunt despicate din cauza interacțiunii spin-orbitale, iar valoarea atât de mare a despicării este legată de atomul de plumb.

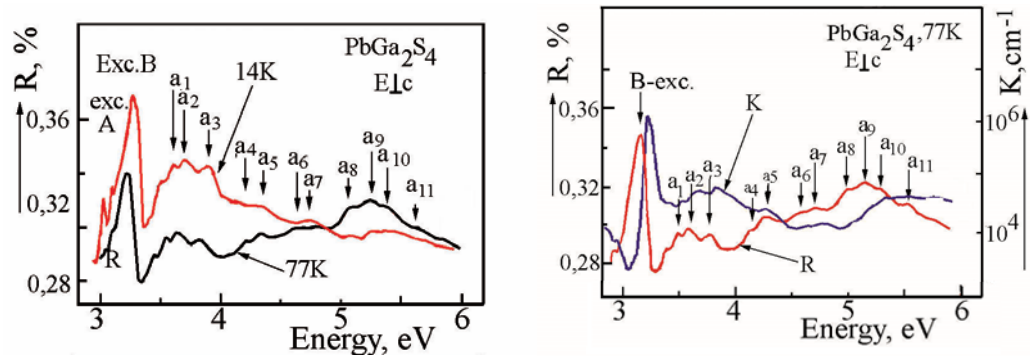


Fig. 4.15. Spectrele de reflecție (R) ale cristalelor PbGa_2S_4 în polarizarea E \parallel c măsurate la temperaturi de 14 K și 77 K și dependența spectrală a coeficientului de absorbție (K) calculată din spectrul coeficientului de reflecție după metoda Kramers–Kronig la temperatura de 77 K

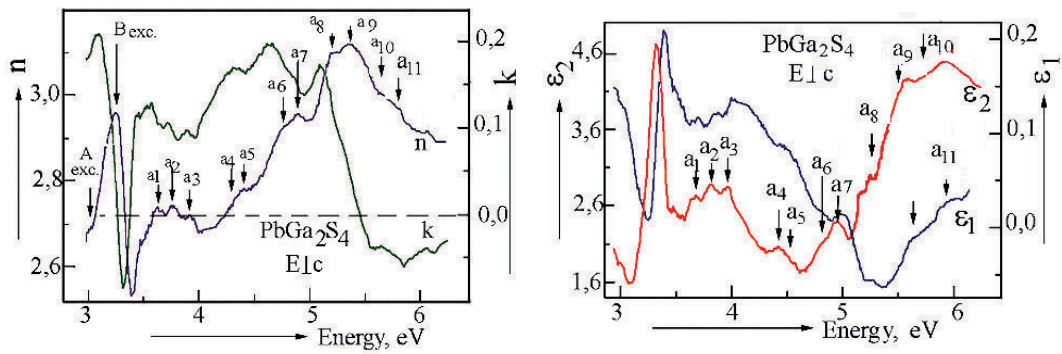


Fig. 4.16. Dependența spectrală a indicelui de refracție (n), coeficientului de extincție (k), a părții reale (ϵ_1) și celei imaginare (ϵ_2) ale constantei dielectrice complexe în cristalele PbGa_2S_4 , obținută din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig pentru $E \perp c$ la temperatura 77 K

Particularitățile observate în dependențele spectrale ale indicelui de refracție (n), a coeficientului de extincție (k), a părții reale (ϵ_1) și cele imaginare (ϵ_2) ale constantei dielectrice complexe în cristale PbGa_2S_4 , obținute din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig pentru ambele polarizări $E \parallel c$ și $E \perp c$, sunt deplasate cu câțiva milielectron-volți față de particularitățile observate în spectrele de reflecție (Tabelul 4.3).

4.5. Structura de bandă energetică a cristalelelor AgAsS_2

Spectrele de reflecție ale cristalelelor AgAsS_2 la temperatura de 30 K în polarizarea $E||c$ și dependența spectrală a coeficientului de absorbție, obținută din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig, sunt prezentate în Fig. 4.17. Spectrele optice ale cristalelelor de smithit în polarizările $E||c$ și $E\perp c$, măsurate la temperatura de 30 K, mărturisesc despre anizotropia funcțiilor optice și tranzițiilor electronice în regiunea absorbției fundamentale (2-6 eV).

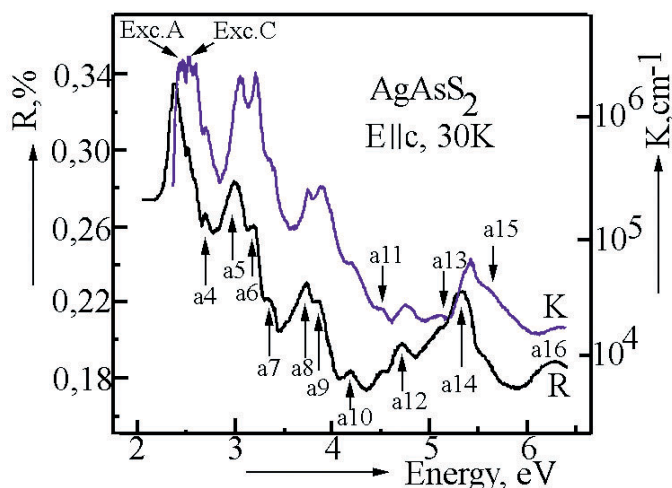


Fig. 4.17. Spectrele de reflecție ale cristalelelor AgAsS_2 la temperatura de 30 K în polarizarea $E||c$ și dependența spectrală a coeficientului de absorbție, obținută din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig

În spectrele de reflecție, în regiunea absorbției fundamentale, sunt observate maximurile a1-a16. Maximurile spectrelor de reflecție, practic, sunt grupate în patru grupuri. Primul grup din regiunea lungimilor de undă lungi este format în regiunea excitonică (A, B și C). Al doilea grup de maximuri este localizat în intervalul energetic 2,9-3,2 eV, următorul grup este în regiunea 4 eV și ultimul grup din regiunea lungimilor de undă cele mai scurte este localizat la 5-5,5 eV. Este, de asemenea, calculată dependența spectrală a părții reale (ϵ_1) și a celei imaginare (ϵ_2) ale constantei dielectrice complexe. Particularitățile ambelor funcții corelează totalmente cu particularitățile a1-a16 depistate în spectrele de reflecție (Tabelul 4.4).

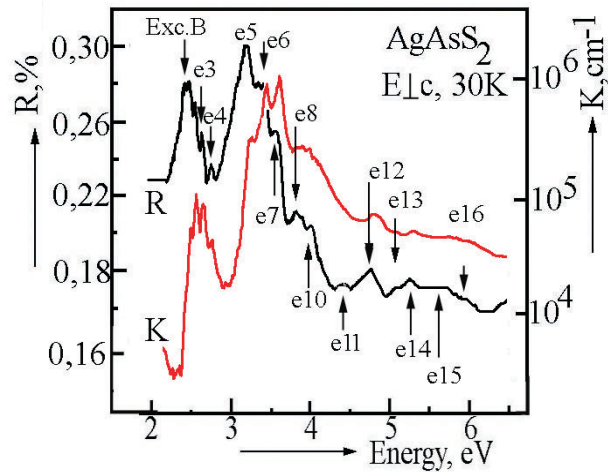


Fig. 4.18. Spectrele de reflecție ale cristalele AgAsS_2 la temperatura de 30 K în polarizarea $E_{\perp c}$ și dependența spectrală a coeficientului de absorbție obținută din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig

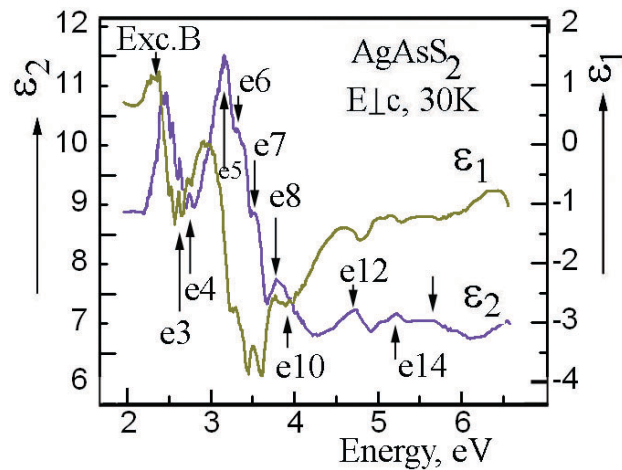


Fig. 4.19. Dependența spectrală a părții reale $\epsilon_1(\omega)$ și celei imaginare $\epsilon_2(\omega)$ ale constantei dielectrice complexe ale cristalele AgAsS_2 obținută din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig

Dependența spectrală a indicelui de refracție în polarizările $E_{\parallel c}$ și $E_{\perp c}$ este prezentată în Fig. 4.20 Aceste constante sunt obținute din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig. Particularitățile n și k corelează totalmente cu particularitățile depistate în spectrele de reflecție. Interpretarea particularităților spectrelor de reflecție și constantei dielectrice ale cristalele AgAsS_2 este realizată în baza calculelor teoretice ale diagramelor energetice efectuate pentru cristalele de calcopirită AgGaS_2 . [127-132]

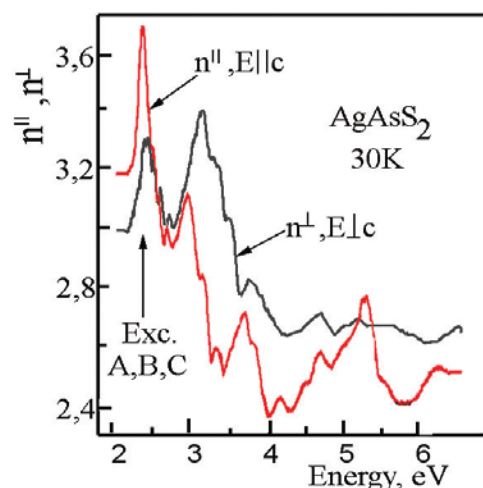


Fig. 4.20. Dependența spectrală a coeficientului de refracție ale cristalele AgAsS₂ obținută din calculele spectrelor de reflecție după relațiile Kramers–Kronig

Tabelul 4.4. Energiile maximurilor spectrelor de reflecție și minimurilor părții imaginare a constantei dielectrice ϵ_2 în cristalele de AgAsS₂

E c			E⊥c			Tranziții
N ₀	R, eV	ϵ_2 , eV	N ₀	R, eV	ϵ_2 eV	
E _g (A-exc.)	2,480	2,480				$\Gamma_7(V_1) - \Gamma_6(C_1)$
			E _g (B-exc.)	2,536	2,536	$\Gamma_7(V_2) - \Gamma_6(C_1)$
E _g (C-exc.)	2,583	2,583				$\Gamma_6(V_3) - \Gamma_6(C_1)$
			D	2,683	2,683	$\Gamma_7(V_1) - \Gamma_2(C_2)$
a ₄	2,713	2,714				$\Gamma_7(V_2) - \Gamma_2(C_2)$
			e ₄	2,756	2,756	$\Gamma_6(V_3) - \Gamma_2(C_2)$
a ₅	3,004	3,006	e ₅	3,180	3,183	Z(V ₁)-Z(C ₁)
a ₆	3,197	3,199	e ₆	3,372	3,375	Z(V ₂)-Z(C ₁)
a ₇	3,347	3,349	e ₇	3,564	3,568	Z(V ₃)-Z(C ₁)
a ₈	3,747	3,748	e ₈	3,820	3,826	P ₁ (V ₁)-P ₁ (C ₁)
a ₉	3,859	3,859	e ₉	3,830	3,833	P ₁ (V ₂)-P ₁ (C ₁)
a ₁₀	4,192	4,192	e ₁₀	3,950	3,952	P ₁ (V ₁)-P ₁ (C ₁)
a ₁₁	4,545	4,547	e ₁₁	4,398	4,400	X ₃ (V ₁)-X ₁ (C ₁)
a ₁₂	4,731	4,714	e ₁₂	4,743	4,747	X ₁ (V ₂)-X ₁ (C ₁)
a ₁₃	5,039	5,041	e ₁₃	5,069	5,073	X ₁ (V ₃)-X ₁ (C ₁)
a ₁₄	5,337	5,339	e ₁₄	5,240	5,242	X(V ₁)-X ₁ (C ₂)
a ₁₅	5,579	5,581	e ₁₅	5,846	5,849	X(V ₂)-X ₁ (C ₂)
a ₁₆	6,251	6,251	e ₁₆	5,986	5,986	X(V ₃)-X ₁ (C ₂)

Pentru cristalele de AgGaS₂, de asemenea, primele calcule teoretice au fost realizate în patru puncte ale zonei Brillouin, și anume, Γ , T, N și P. Ultimele calcule teoretice ale structurii benzilor energetice ale acestor cristale au fost realizate în alte puncte ale zonei Brillouin, așa ca

Γ , T, H, C, N, P și I [127, 128]. Tranzițiile identificate în spectrele de reflecție sunt discutate în baza diagramelor benzilor energetice obținute în baza calculelor teoretice în lucrările [127, 128] (Fig. 4.21).

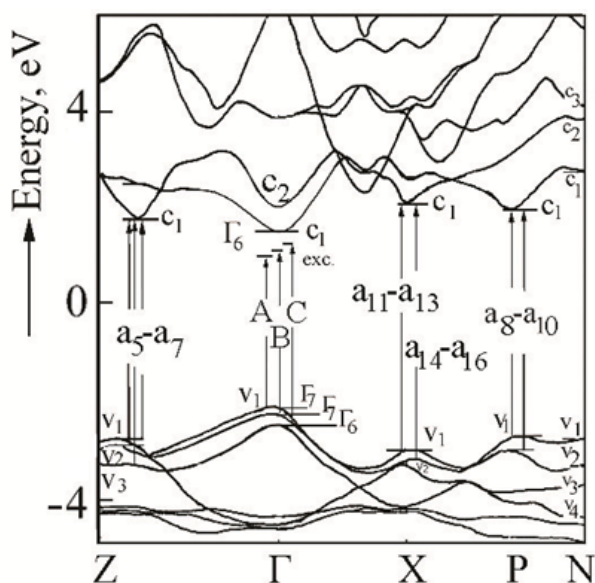


Fig. 4.21. Structura benzilor energetice ale cristalelor AgAsS_2 [127, 128]

Calculule teoretice ale structurii benzilor energetice în vecinătatea punctelor Γ , X, L și W ale zonei Brillouin, după cum s-a menționat mai sus, sunt efectuate fără a lua în considerație interacțiunea spin-orbitală și a câmpului cristalin. Benzile de valență în aceste puncte sunt degenerate, conform aproximației utilizate la efectuarea calculelor teoretice.

Coborârea simetriei rețelei cristaline de la calcopirită până la structura monoclinică C_{2h}^5 duce la despicarea benzilor cauzată de câmpul cristalin. Interacțiunea spin-orbitală de asemenea duce la despicare benzilor. Ca rezultat, benzile degenerate se despică în benzi elementare. În cristalele de AgAsS_2 , în regiunea minimului intervalului interbandă, se observă maximuri intense ale spectrelor de reflecție în polarizările E_{llc} și $E_{\perp c}$ determinate de stările excitonice A, B și C. În aceeași regiune energetică, sunt observate maximurile D și E în polarizarea $E_{\perp c}$ la energii de 2,683 și 2,756 eV. În polarizarea E_{llc} este prezent maximul a4 la energia de 2,713 eV. Intervalele energetice între tranzițiile D-E și E-a4 practic coincid cu intervalele energetice dintre benzile energetice V_1-V_2 și V_3-V_2 . Aceste intervale sunt determinate din seriile excitonice A, B și C, care au loc în centrul zonei Brillouin. Respectiv, maximele D, E și a4 sunt determinate de tranzițiile din benzile de valență V_1 , V_2 și V_3 către banda C_2 în punctul $k=0$ (Fig. 4.21). Structura benzilor energetice în astfel de materiale posedă maximuri ale benzilor de valență în punctele Z, P și X ale zonei Brillouin. În aceleași puncte ale zonei Brillouin, sunt prezente și minimuri ale benzii de conducție. Pornind de la faptul că următorul interval energetic este localizat în punctul

Z, maximurile $a_5(e_5)$, $a_6(e_6)$ și $a_7(e_7)$ sunt determinate de tranzițiile în punctul Z din zona V_1-V_3 în zona C_1 . Conform calculelor teoretice, intervalul energetic V_1-C_1 în punctul P este mai mare decât intervalul energetic în punctul Z și este mai mic decât intervalul în punctul X. Reiese că maximurile $a_8(e_8)$, $a_9(e_9)$ - $a_{10}(e_{10})$, cel mai probabil, sunt determinate de tranzițiile din benzile de valență V_1-V_3 în banda de conducție C_1 în punctul P al zonei Brillouin (Fig. 4.21). În regiunea energetică 4,5-6,5 eV, sunt observate maximurile spectrelor de reflecție $a_{11}(e_{11})$ - $a_{16}(e_{16})$ în polarizările E_{llc} și $E_{\perp c}$, respectiv. Aceste maximi ale spectrelor de reflecție, probabil, sunt determinate de tranzițiile în punctul X între benzile $V_1(V_2, V_3, V_4, V_5)$ și banda C_1 , sau de tranzițiile între benzile $V_1(V_2, V_3, V_4, V_5)$ și banda C_1 în punctul N al zonei Brillouin.

4.6. Concluzii la capitolul 4

1. În cristalele de $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$, $PbGa_2S_4$ și $AgAsS_2$ au fost cercetate spectrele optice de reflecție la temperaturile de 77 K și 300 K în adâncimea benzii de absorbție fundamentală 1-6 eV. Au fost cercetate spectrele de reflecție modulate după lungimea de undă la temperaturile de 300 și 20 K în polarizările E_{llc} și $E_{\perp c}$. S-a demonstrat că în toate aceste cristale spectrele de reflecție sunt polarizate, iar particularitățile spectrelor de reflecție și spectrelor de reflecție modulate după lungimea de undă sunt determinate de tranzițiile electronice în punctele critice ale zonei Brillouin.

2. S-a demonstrat că în toate cristalele investigate minimurile interbandă sunt formate de tranzițiile electronice directe în benzile excitonice în punctul $k=0$ al zonei Brillouin.

3. Din calculele spectrelor de reflecție, efectuate în baza relațiilor Kramers–Kronig, au fost determinate funcțiile optice în intervalul energetic 1-6 eV. A fost descifrată structura benzilor energetice în minimul intervalului interbandă. A fost propusă varianta tranzițiilor optice responsabile de particularitățile spectrelor de reflecție în adâncimea benzii de absorbție pentru toate materialele investigate.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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

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

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

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

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAFIE

1. Pekar S.I. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1957, 33, 1022 p.
2. Pekar S.I. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1958, 34, 1176 p.
3. Hopfield J.J., Thomas D.G. Phys. Rev., 1963, 132, 563 p.
4. Agranovich V.M., Ginzburg V.L. Spatial dispersion in crystal optics and the theory of excitons. Interscience, New York, Wiley, 1966.
5. Born M., Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon Press, Oxford, 1954.
6. Knox R.S. Theory of Excitons. Academ Press-New York and London, 1963.
7. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Москва: Наука, 1978, 384 p.
8. Agranovich V. M., Mills D. L. Surface Polaritons. North-Holland, Amsterdam, 1982 p.
9. Georgobiani A. N., Ozerov Yu. V., Radautsan S. I., Tiginyanu I. M. Soviet Physics—Solid State (USA) 1981, 23, 1221 p.
10. Радауцан С. И., Сырбу Н. Н., Небола И. И., ... Физика и техника полупроводников. 1977. Vol. 11, Nr. 1. P. 69-74 p.
11. Neuman H., Horig W., Nooke G., Syrбу N.N. Solid State Communications. 1988, 65, 155 p.
12. Bacewicz R., Lottici P.P., Razetti R. Solid State Physics. 1979, 12, 3603 p.
13. Syrбу N. N., Tezlevan V. E., Percicli V. I. Opticai Spectroscopia 1993, 75, 355 p.
14. Syrбу N. N., Tezlevan V. T. Physica B 1995, 210, 43 p.
15. Syrбу N. N., Nemerenco L. L., Cebotari V. Z. Crystal Research and Technology 2002, 37, 101 p.
16. Errandonea D., Kumar R S., Manjón F. J., Ursaki V. V., Tiginyanu I. M. Journal of Applied Physics 2008, 104, 063524 p.
17. Orlovskii Yu. V., Basiev T.T., Dmitruk L. N., Osiko V. V., Badikov D. V., ... CLEO/QELS, Baltimore, Maryland, USA 2005, 2, 877 p.
18. Doroshenko M. E., Basiev T. T., Osiko V. V., Badikov V. V., Badikov D. V., ... Optics Letters 2009, 34, 590 p.
19. Radautzan S. I., Syrбу N. N., Nebola L I., Tyrziu V. G., Berea D. M. Fiz. Tehnika Polup. 1977, 11, 69 p.
20. Syrбу N.N., Tezlevan V.T. Phys. B: Condens. Matter 1995, 210, 43 p.
21. You S. H., Hong K. J., Jeong T.S., Youn C.J., J. Appl. Phys. 2009, 106, 043518 p.
22. Kerimova T. G., Guliev P. A. Semiconductors 2011, 45, 292 p.

23. Suslicov L. M., Goldmasi Z. P., Kopinet I. F., Slivka V. Ju. *Opt Spectrosc.* 1981, 51, 307 p.
24. Sosovska S. M., Yurcienko O. M., Romanyuk Y. E., Olekseyuk I. D., Parasyuk O.V. *Chem. Met. Alloys* 2009, 2, 55 p.
25. You S. H., Hong K. J., Jeong T.S., Youn C.J. *Appl. Phys.* 2010, 108, 053520 p.
26. Georgobiani A. N., Ozerov Yu. V., Raaautsan S. I., Tiginyanu I. M. *Sov. Phys. Solid State (USA)* 1981, 23, 1221 p.
27. Georgobiani A. N., Tiginyanu I. M., Ursaki V. V. *Fiz. Tehnika Polup.* 1986, 10, 1914 p.
28. Syrbu N. N., Lvin V. E., Zadnipru I. B., Golovei V. M. *Fiz. Tekh. Poluprov.* 1991 ,25, 1721 p.
29. Neuman H., Horig W., Nooke G., Syrbu N.N. *Solid State Communications*, 1988, 65, 155 p.
30. Bacewicz R., Lottici P.P., Razetti R. *Solid State Physics* 1979, 12, 3603 p.
31. Syrbu N.N., Tezlevan V.T. *Physica B* 1995, 210, 43p.
32. Syrbu N.N., Nemerenco L.L., Cebotari V.Z. *Crystal Research and Technology* 2002, 37, 101 p.
33. Sulc J., Jeli'nkova' H., Doroshenko M.E., Basiev T.T., Osiko V.V., Badikov V.V., Badikov D.V. *Optics Letters* 2010, 35, 3051 p.
34. Doroshenko M.E., Basiev T.T., Osiko V.V., Badikov V.V., Badikov D.V., Jelinkova H., Koranda P., Sulc J. *Optics Letters* 2009, 34, 590 p.
35. Doroshenko M.E., Jeli'nkova' H., Sulc J., Jeli'nek M., Basiev T.T., Badikov V.V., Badikov D.V. *Proceedings of SPIE* 2012, 8235, 82351X.
36. Jeli'nkova' H., Nemeč M., Miyagi M., Iwai K., Takaku H., Doroshenko M., Basiev T.T., Badikov V.V., Badikov D.V. *Proceedings of SPIE* 2012, 8218, 82180R.
37. Doroshenko M.E., Basiev T.T., Osiko V.V., Jeli'nkova' H., Sulc J., Jelinek M., Fibrich M., Badikov V.V. *Proceedings of SPIE* 2010, 7578, 757825 p.
38. Hobden M.V. *Acta Crystallogr.* 1968, A24, 676 p.
39. Schwattz C., Chamla D.S., Ayrault B., Smith D.S. *Opt.Comm.* 1975, 5, 244 p.
40. Slivka V.Yu., Vysochansky Yu.M., Stepanov V.A., Chepur D.V. *Opt.Spectrosc.* 1981, 51, 5 p.
41. Golovach I.I., Slivka V. Yu., Matiashovsky V.V. *Fiz.Tverdogo Tela* 1976, 18, 3313 p.
42. Golovach I.I., Dovgoshei N.I., Bercha D.M. *Fiz. Electron.* 1974, 9, 33 p.
43. Golovach I.I., Gerasimenko V.S., Slivka V. Yu. *Izv.VuzovSSSR.Fiz* 1979,8, 57 p.
44. Syrbu N.N., Pasechnik F.I., *Fiz.Tekh.Poluprov.* 1992, 26, 1701 p.

45. Korpancev S.B., Zlocazova S.B., Kobelev L.Ia., Zlocazov V.B. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 33(1988)349.
46. Baranova E.P., Zlocazov V.V., Kobelev L.Ia., Melnicova N.V., Nugaeva L.L., Vorobiov A.L. PatentRFNo.2066076(1996).
47. Gorin Iu.F., Melnicova, Baranova E.P., Kobeleva O.L. PismavJTF 23(1997)35.
48. Syrbu N.N., Cebotari V.Z., Journal of Physics: Condensed Matter 10(1998)3467.
49. Syrbu N.N., Lvin V.E., Zadnipru I.B., Golovei V.M. FTP, 25(1991)1721.
50. Syrbu N.N., Parvan V.I., Ursaki V.V., OpticalMaterials 34 (2012) 691.
51. Stamov I.G., Syrbu N.N., Ursaki V.V., Parvan V.I., Zalamai V.V. Optics Communications 2012, 285, 5198 p.
52. Neuman H., Sobotta H., Syrbu N.N., Radautsan S.I., Riede V. Crystal Research and Technology 1984, 19, 709 p.
53. Syrbu N.N., Cebotari V.Z. Journal of Physics: Condensed Matter 1998, 10, 3467 p.
54. Syrbu N.N., Lvin N.N., Zadnipru V.E., Golovei I.B. Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov, 25(1991)1721.
55. Syrbu N.N., Parvan V.I., Ursaki V.V., Optical Materials 2012, 34, 691 p.
56. Karaman M.I., Muschincki V.P., Golovei V.M. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1985, 21, 1791 p.
57. Syrbu N.N., Pasechnik F.I. Fiz. Tekh. Poluprov. 1992, 26, 1701 p.
58. Neumann H., Sobotta H., Syrbu N.N., Radautsan S.I., Rieder V. Crystal Res. & Technol. 1984, 19, 709 p.
59. Waciewicz R., Lottici P.P., Razzetti C. Solid State Phys. 1979, 12, 3603 p.
60. Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. Львов: Выш. шк., 1989, 199 p.
61. Erandonea D., Kumar R. S., Manjon F.J., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M. Journal of Applied Physics 2008, 104, 063524 p.
62. Neumann H., Sobotta H., Syrbu N.N., Radautsan S.I., Riede V. Crystal Research and Technology 1984, 19, 709 p.
63. Vaipolin A. A., Nikolaev Yu. A., Polushina I. K., Rudi V. Yu., Rudi Yu.V., Terukov E.I., Femelius N. Semiconductors 2003, 37, 572 p.
64. Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. Львов: ГУ., 1974, 123 p.
65. Дерид Ю. О., Радауцан С. И., Тигиняну И. М. Многокомпонентные Кишинев: Штиинца, 1990, 3-36 p.

66. Suslicov L. M., Gadimasi Z. P., Kopinet I. F., Slivka V. Ju. *Optica i Spectroscopia* 1981, 51, 307 p.
67. Syrbu N., Dorogan A., Ursaki V., Stamov I., Tiginyanu I.M. *Opt.Commun.* 2011, 284, 3552 p.
68. Hahn H., Frank G., Klingor W., Storger G. Ternary chalcogenides of aluminium, gallium and indium with zinc, cadmium and mercury. *Zs.Anorg.Allg.Chem.* 1955, V.279. 241-270 p.
69. Горюнова Н.А., Котович В. А., Франк-Каменецкий В.А. Рентгеновское исследование изоморфизма некоторых соединений галлия и цинка. *ДАН СССР*-1955, Т.103, - Вып.4, - 659-662 с.
70. Георгобиани А.Н., Шейнкман М.К. *Физика соединений A^{II}B^{VI}* Наука 1986, 320 с.
71. Radautsan S.I Defective diamond-like semi-conductors as intermediate phases between crystalline and vitreous state. *J.Non-cryst.Solids.*-1970, V.4. -370-377 p.
72. Gomis O., Vilaplana R., Manjo'n F. J., Pe'rez-Gonza'lez E., Lo'pez-Solano J., Rodri'guez-Herna'ndez P., Mun'oz A., Errandonea D., Ruiz-Fuertes J., Segura A., Santamari'a-Pe'rez D., Tiginyanu I. M., Ursaki V. V. High-pressure optical and vibrational properties of CdGa₂Se₄:Order-disorder processes in adamantine compounds *J. Appl. Phys.* 2012, 111, 013518 p.
73. Ursaki V. V., Burlakov I. I., Tiginyanu I. M., Raptis Y. S., Anastassakis E., Anedda A. Phase transitions in defect chalcopyrite compounds under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B* 1999, 59, 257 p.
74. Vilaplana R, Gomis O., Manjo'n F. J., Ortiz H. M., Pe'rez-Gonza'lez E., Lo'pez-Solano J., Rodri'guez-Herna'ndez P., Mu'noz A., Errandonea D., Ursaki V. V., Tiginyanu I. M. Lattice Dynamics Study of HgGa₂Se₄ at High Pressures. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 15773 p.
75. Vilaplana R., Robledillo M., Gomis O., Sans J. A., Manjon F. J., Perez-Gonzalez E., Rodriguez-Hernandez P., Munoz A., Tiginyanu I. M., Ursaki V. V. *J. Appl. Phys.* 2013, 113, 093512 p.
76. Арешкин А.Г., Житарь В.Ф., Радауцан С.И., Райлян В.Я., Сусликов Л.Г. Прямые экситоны в тиогаллате кадмия. *ФТП* 1979, Т.13, Вып.2, 337 с.
77. Тигиняну И.М. Влияние не стехиометрии и разупорядочивания решетки на оптические и электрические свойства соединения типа A^{III}B^V и A^{II}B₂^{III}C₄^{VI}.

- Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Кишинев 1990. 340 с.
78. Shileika A. Energy band structure and modulation spectra of $A^{II}B^{IV}C_2^{VI}$ semiconductors. *Surface Sci.* 1973, V.37. 730 p.
 79. Панютин В.Л., Чижиков В.И. Энергия связи прямых экситонов в тиогаллате и селеногаллате кадмия. *ФТП.* 1981, Т.15. Вып.10, 2090 с.
 80. Георгобиани А.Н., Озеров Ю.В., Радауцан С.И., Тигиняну И.М. Исследование фундаментальных оптических переходов в $CdGa_2S_4$ методами модуляционной спектроскопии. *ФТТ.* 1981, Т.23, №7, 2094 с.
 81. Vasewicz R. Excitonic wavelength modulated reflectance of $CdGa_2Se_4$. *Phys. Stat. Sol(b)* 1984, V.122, N2, K155 p.
 82. Радауцан С.И., Дерид Ю.О. Экситоны и структура валентной зоны $CdGa_2Se_4$ при $k=0$ Изв. АН. МССР. Сер. Физ. Техн. и математических наук. 1987, №3, 59 с.
 83. MacKinnon, in *Tables of Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by O. Madelung, Landolt-Boörnstein New Series, Group III, Vol. 17, pt. h (Springer-Verlag, Berlin, 1985, 124 p.
 84. Golovei V.M., Ivanchenko L.A., Knyazev A.S., Obolonchik V.A., Troyan E.I. *Ukr. Fiz. Zh.* 1981, 26, 1037 p.
 85. Karaman M.I., Mushinski V.P., Golovei V.M. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1985, 21, 1791 p.
 86. Radautsan S.I., Syrbu N.N., Nebola I.I., Tyrzyu V.G., Bercha D.M. *Fiz. Tekhn. Poluprov.* 1977, 11, 69 p.
 87. Караман М.И., Мушинская К.М., Чеботарь В.В., Бивол В.В. Некоторые особенности фотоэлектрических свойств $CdGa_2S_4$ *Физические науки, Межвузовый сборник, Кишинев – Штиинца* 1980, 28-33 с.
 88. Караман М.И., Мушинский В.П., Грамацкий В.И. Оптические и фотоэлектрические свойства $CdGa_2S_4$ и $CdGa_2Se_4$ II Всесоюзная конференция по физики и технологии тонких пленокг. Ивано-Франковск, 14-19 мая 1984 г. 164 с.
 89. Мушинский В.П., Караман М.И., Грамацкий В.И., Чеботар В.В. Спектры поглощения и фотопроводимость аморфных слоев $CdGa_2S_4$ IV Всесоюзная конференция “Тройные полупроводники и их применение” Кишинев 1983, 145 с.

90. Мушинский В.П., Караман М.И., Грамацкий В.И., Чеботар В.В. Электрооптические характеристики аморфные слоев $CdGa_2S_4$ на поверхности электрооптического кристалла Межвузовый сборник, Физика полупроводников и полупроводниковой микроэлектроники, Кишинев “Штиинца” 1985, 29-35 с.
91. Грамацкий В.И., Караман М.И., Мушинский В.П., Чеботар В.В. Влияние процессов захвата носителей заряда на прохождения тока через структуры металл - слой $CdGa_2Se_4$ – металл. Всесоюзная конференция “Тройные полупроводников и их применение, Кишинев “Штиинца” 1979, 104-106 с.
92. Syrbu N.N., Cebotari V.Z. Davydov multiplets in vibrational spectra of $PbGa_2S_4$ and $MgGa_2S_4$ crystals J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 1-11 с.
93. Syrbu N.N., Lvin V.E., Zadnipru I.B., Golovei V.M. Sov. Phys. Semicond. 1991, 25 1036 p.
94. George W. Roland, Synthetic trechmannite The american mineralogist. 1968 VOL 53.
95. Morteza Razmara, Richard Patrick: Synthesis, characterization, stability and structure of solid solutions between α -miargyrite($AgSbS_2$) – smithite ($AgAsS_2$) and β - miargyrite - smithite JGeope 1 (2), 2011, 55-66 p.
96. Wagner T., Krbal M., Nemes P. Appl. Phys. 2004, A 79, 1563 p.
97. Steven I. Boldish, William B. White: Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals American Mineralogist, 1998, 83, 865 p.
98. Hellner E., Burzlaff H. Naturwissenschaften 1964, 51 35 p.
99. <http://rruff.info/Smithite>
100. Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Никифоров И.Я., Воржев В.Б.: Электронно-энергетическая структура полупроводниковых сульфидов As_2S_3 , $AsSI$, $AgAsS_2$ и TiS_2 . Журнал структурной химии. 2005, Том 46, № 5, 835 с.
101. Golovach I. I., Slivka V. Yu., Dvogoshei N. I., Syrbu N. N., Bogdanova A. V., Golovei M. I.: Sov. Phys. Semicond. 9 (1974) 834 (transl. from Fiz. Tekh. Poluprovodn. 9 (1974) 1260).
102. Головей В.М., Иванченко Л.А., Князев А.С., Троян Е.И., Оболончик В.А., Оптические свойства тиогаллата свинца в ИК-области спектра – Укр. физ. журн., 1981, т. 26, № 6, 1037 с.
103. Yariv A., Yen P. Optical Waves in Crystals, JohnWiley&Sons, NewYork, 1984
104. Kane E.O., Physical Review 1969, 180, 852 p.
105. Panaiutin V.L., Ponedelnikov B.E., Rozenson A.E., Chijikov V.I., Fizika I Tekhnika Poluprovod 1981, 15, 311 p.

106. Panaiutin V.L., Ponedelnikov B.E., Rozenson A.E., Chijikov V.I. *Izvestiya Vuzov SSSR, Fizika* 1979, 8, 57 p.
107. Jiang X., Lambrecht W.R.L. *Physical Review B* 2004, 69, 0352011 p.
108. Bernard J.E., Zunger A. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 6835 p.
109. H. Haeuseler G. W ischenbach & H.D. Lutz, *Phys. Status Solidi (b)* 1985, 129, 549 p.
110. Keldysh L.V., *Phys. Status Solidi A* 1997, 164, 3 p.
111. Dneprovskii V.S., Jucov E.A., Malearov E.A., Tihodeev S.G. *Zh. Eksp. Teor. Fiz* 1998.
112. Gross E.F. *Investigations into the Optics and Spectroscopy of Crystals and Liquids (in Russian)*, Nauka, Leningrad, 1976.
113. Knox R., *Theory of Excitons*, Academic Press Inc., US, 1963.
114. Song K.S., William R.T. *Self-Trapped Excitons*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
115. Agranovich V.M. *Theory of Excitons (in Russian)*, Nauka, Leningrad, 1968.
116. Ivchenko E.L. *Excitons*, in: E.A. Rasba, M.D. Struge (Ed.), *North-Holland Publ.Comp.*, 1982.
117. Permogorov S.A., Selikin A.V., Travnicov V.V. *Fiz. Tverdogo Tela* 1973, 15, 1822.
118. Permogorov S.A., Travnicov V.V., Selikin A.V. *Fiz. Tverdogo Tela* 1972, 14, 3642 p.
119. Ivchenko E.L., Selikin A.V. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1979, 76, 1837 p.
120. Agranovich V.M., Ginzburg V.L. *Spatial dispersion in crystal optics and the theory of excitons*, in: *Izd. Nauka, Moscow*, 1965.
121. Agranovich V.M., Ginzburg V.L. *Spatial dispersion in crystal optics and the theory of excitons*, in: *Interscience, Wiley, New York*, 1966.
122. Hellner E., Burzlaff H. *Naturwissenschaften* 1964, 51, 35 p.
123. Slivka V.Yu., Vysochansky Yu.M, Stepanov V.A. *Fiz. Tverdogo Tela* 1982, 24, 696 p.
124. Golovach I.I., Dovgoshei N.I., Bercha D.M. *1974 Fizich. Electron.* 1974, 9, 33 p.
125. Golovach I.I., Slivka V.Yu., Matiashovsky V.V. *Fiz. Tverdogo Tela* 1976, 18, 3313 p.
126. Davydov A.S. *Zh. Eksp, Teor. Fiz* 1949, 19, 181 p.
127. Jaffe J.E., Zunger A., *Physical Review B* 1983, 28, 5822 p.
128. Tell B., Shay J.L., Kasper H.M., *Physical Review B* 4 (1971) 2463.
129. Alonso M.I., Wakita K., Pascual J., Garriga M., Yamamoto N. *Physical Review B* 2001, 63, 075203 p.
130. Durante Rinco´ n C.A., Herna´ ndez E., Alonso M.I., Garriga M., Wasim S.M., Rinco´ n C., Leon M. *Materials Chemistry and Physics* 2001 ,70, 300 p.
131. Kawashima T., Adachi S., Miyake H., Sugiyama K. *Journal of Applied Physics* 1998, 84, 5202 p.

132. Ahuja R., Auluck S., Eriksson O., Wills J.M., Johansson B. Solar Energy Materials and Solar Cells 1998, 53, 357 p.
133. Isaenko L., Yelissetev A., Tkachuk A., Ivanova S. Mid-Infrared Coherent Sources and Applications, Springer, 2008.
134. Heinem V. Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, London-Oxford-New York-Paris, 1960.
135. Moskalenko S.A., Bobrysheva A.I. Fiz. Tverdogo Tela 1962, 4, 1994 p.
136. Syrbu N.N. Ursaki V.V. Exciton polariton dispersion in multinary compounds, in: RandyM.Bergin(Ed.),ExcitonQuasiparticles:Theory,Dynamicsand Applications, Nova Science PublishersInc, 2010.
137. Antoci S., Nardelli G.F. Physical Review B 1972, 6, 1311 p.
138. Kerimova T.G., Mamedov Sh.S., Mamedov I.A. Semiconductors 1998, 32, 148 p.
139. Kerimova T.G., Mamadov Sh.S., Mekhtiev N.M., Nani R.Kh., Salaev E.Yu. Sov.Phys. Semicond. 1979, 13, 291 p.
140. Toyfezawa Y., Prog. Theor. Phys. 1969, 27, 89 p.
141. Toyozawa Y., Theor. Phys. 1958, 20, 53 p.

ANEXE

Anexa 1. Act de aplicare în procesul de studii a rezultatelor științifice

A P R O B

Prim-protector UTM, dr. prof. univ.
P. TODOS

3 12. 2013

**ACT
DE APLICARE ÎN PROCESUL DE STUDII A
REZULTATELOR ȘTIINȚIFICE**

Comisia formată în cadrul catedrei Telecomunicații, UTM, în componența: șef catedră dr., conf. univ. N. Bejan, dr., conf. univ. L. Nemerenco și șef laboratoare Stepan Rudenco a elaborat prezentul act de aplicare în procesul de studii a rezultatelor științifice ale conf. univ., dr. hab. Sirbu Nicolae și doctorandului Vladimir Parvan, obținute în procesul lucrului asupra tezei doctor în știință.

Aceste rezultate sunt aplicate în formă de un îndrumar pentru lucrarea de an la disciplina „Comunicații Optice” cu titlul ”Analiza și calculul parametrilor fibrelor optice” pentru studenții specialității 525.3 „Teleradiocomunicații”. Îndrumarul conține informația teoretică necesară pentru efectuarea ei, un exemplu de rezolvare și o descriere a algoritmului de utilizare și calcul a indicilor de refracție din spectre de interferență utilizând programa Origin pentru ușurarea procesului de calcul. Îndrumarul este editat în 2013, autori conf. univ., dr. hab. Sirbu Nicolae și doctorandului Vladimir Parvan.

Utilizarea acestor lucrări în cadrul procesului de studii va permite însușirea de către studenți a tehnicilor contemporane de procesare a spectrelor de INTERFERENȚĂ în domeniu și implicarea mai activă a studenților în lucrul de cercetări științifice la catedră.

Membrii comisiei:

 dr., conf. univ., șef catedră Nicolae Bejan

 dr., conf. univ., Lucreția Nemerenco

 șef laboratoare Stepan Rudenco
20.12.13.

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Parvan Vladimir Ion

Curriculum Vitae

Personal information

First name(s) / Surname(s) **Vladimir Parvan**
Address(es) Moldova MD-2064
Chisinau, George Enescu, 8
Telephone(s) Mobile: +37379556653
E-mail parvan_vladimir_ion@rambler.ru
Nationality Moldavian
Date of birth 27.04.1980
Gender Male



Education

Doctoral study 1 November 2008 – currently studied
Speciality: 134.01 - physics and technology of materials
Thesis theme: The optical properties and energy band structure of the materials
 $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, PbGa_2S_4 , AgAsS_2
Technical University of Moldova
Master study 2004-2005
Speciality: Telecommunications
Thesis theme: Study property of coaxial microwire in glass isolation on high frequencies
Technical University of Moldova
Higher education 1999-2003
Speciality: Telecommunication
Technical University of Moldova

Areas of scientific interest Research of birefringent materials, exciton states, nonlinear optical properties, perspective for use in solar energy converters and other optoelectronic devices, and optical filters for optical communication.

Professional activity

Lector 1 January 2004 (currently employed)

Technical University of Moldova Chişinău, bd. Ştefan cel Mare, 168

- ✓ Antennas
- ✓ Satellite and radio relay communication
- ✓ Communication line
- ✓ Radio emission and reception devices
- ✓ Television
- ✓ Electronic circuits
- ✓ Information technology
- ✓ Mobile Communication

Liechtenstein
Development Service
LED

Visualization in the educational project CONCEPT

Gimp, Inkscape Raster and Vector Images editor

Pinnacle studio Video editor

System Administrator – administrate computer network on Ubuntu and Windows OS

Scientific publications	The results are published in 16 scientific papers in journals at home and abroad, 7 of which were published in journals with impact factor.
Participation in conferences	<ul style="list-style-type: none"> • The 4th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Technical University of Moldova, September 15-17, 2005 • Scientific and Technical conference of PhD students and students, Technical University of Moldova, November 17, 2005 • Scientific and Technical conference of PhD students and students, Technical University of Moldova, December 10-12, 2009 • 3rd International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, ICTEI 2010, Technical University of Moldova, May 20-23, 2010 • Scientific and Technical conference of PhD students and students, Technical University of Moldova, November 17-19, 2010 • International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering ICNBME 2011, State Medical and Pharmaceutical University "Nicolae Testemitanu" of the Republic of Moldova, 7-8th of July, 2011 • 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, Technical University of Moldova, ICTEI 2012 • 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, Technical University of Moldova, May 2012 • 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Moldova, September 11-14, 2012 • 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chişinău, Republic of Moldova, April 18-20, 2013
Awards	<p>Were obtained two silver medals at international exhibitions and diploma of excellence.</p> <p>Was obtained nominal scholarship "Sergei Redeutsanu" for doctoral students, provided by the Government of the Republic of Moldova.</p>
Languages	<p>Mother tongues: Romanian, Russian</p> <p>English (B2)</p> <p>Deutsch (A1)</p>