

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

TÎRON Andrei

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

134.01 – Fizica și tehnologia materialelor

Teza de doctor în științe fizice

Conducătorul științific:

TIGHINEANU Ion
academician, dr. hab.,
prof. univ.

Autorul:

TÎRON Andrei

CHIȘINĂU, 2024

ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ МОЛДОВЫ

На правах рукописи

УДК: 621.315.592

ТЫРОН Андрей

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
 ZnAl_2Se_4 , XIn_2S_4 ($\text{X} = \text{Zn}, \text{Hg}$), TlGaSe_2**

134.01 – Физика и технология материалов

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора физических наук**

Научный руководитель:

ТИГИНЯНУ Ион

академик, доктор хабилитат,
профессор.

Автор:

ТЫРОН Андрей

КИШИНЁВ, 2024

© Андрей ТЫРОН, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ	6
ADNOTARE	7
SUMMARY	8
СПИСОК АББРЕВИАТУР	9
ВВЕДЕНИЕ	10
1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ZnAl_2Se_4, ZnIn_2S_4, HgIn_2S_4, HgGaInS_4 и TlGaSe_2	18
1.1. Свойства халькогенидных кристаллов группы ZnAl_2Se_4	18
1.2. Структура и свойства кристаллов ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и HgGaInS_4	25
1.3. Кристаллическая структура и оптические свойства кристалла TlGaSe_2	40
1.4 Выводы к первой главе	45
2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ, ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ	46
2.1. Измерения спектров пропускания и отражения.....	46
2.2. Методика измерения спектров фотолюминесценции	48
2.3 Методика измерения спектров Рамановского рассеяния.....	49
2.5 Определение оптических постоянных методом Крамерса-Кронига.....	58
2.6 Выводы ко второй главе	64
3. ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН КРИСТАЛЛОВ ZnAl_2Se_4, ZnIn_2S_4, HgIn_2S_4 и HgGaInS_4.....	65
3.1. Экситонные состояния в нелегированных кристаллах ZnAl_2Se_4	65
3.2. Электронные переходы в глубине полосы поглощения кристаллов ZnAl_2Se_4	71
3.3. Интерференция двулучепреломляющихся волн в кристаллах ZnAl_2Se_4	76
3.4. Резонансное Рамановское рассеяние и люминесценция кристаллов ZnAl_2Se_4	83
3.5 Оптические свойства слоистых кристаллов ZnIn_2S_4	90
3.6 Электронные и оптические свойства тиошпинельного кристалла HgIn_2S_4	102
3.7 Оптические свойства HgGaInS_4	110
3.8 Выводы к третьей главе.....	115
4. ЭКСИТОННЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И РЕЗОНАНСНОЕ РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В КРИСТАЛЛАХ TlGaSe_2.....	117
4.1. Экситонные спектры в кристаллах TlGaSe_2	117

4.2. Дисперсия показателя преломления в области экситонов	В	
кристаллах TlGaSe_2		121
4.3. Резонансное Рамановское рассеяние в кристаллах TlGaSe_2		128
4.4 Выводы к четвертой главе.....		135
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ		136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		138
Декларация об ответственности		158
Curriculum Vitae		159

АННОТАЦИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ADNOTARE

Andrei Tîron

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SUMMARY

Andrei Tîron

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СПИСОК АББРЕВИАТУР

ЛО – продольный оптический фонон

ТО – поперечный оптический фонон

ИК – инфракрасный

ПД – пространственная дисперсия

МС – мертвый слой

ФЛ – фотолюминесценция

ИТ – изотропная точка

PLD – Импульсное лазерное осаждение

n – коэффициент преломления

k – коэффициент экстинкции

ϵ_1 – действительная часть диэлектрической проницаемости

ϵ_2 – мнимая часть диэлектрической проницаемости

R_y – постоянная Ридберга экситона

E_g – величина запрещенной зоны

M – трансляционная масса экситона

μ^* – приведенная масса экситона

ϵ_b – фоновая диэлектрическая постоянная

m_c – эффективная масса электронов

m_v – эффективная масса дырок

ω_{LT} – продольно поперечное расщепление экситона

Δ_{cf} – величина расщепления валентных зон кристаллическим полем

Δ_{so} – величина расщепления валентных зон спин-орбитальным взаимодействием

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Развитие оптоэлектронных систем и оптических коммуникаций требует разработки новых материалов и структур, а также изучения свойств известных, но еще не достаточно изученных материалов. В этом смысле необходимо знать точные значения параметров энергетических зон, характера электронных переходов в кристаллах, получаемые, в частности, при изучении экситонных состояний, а также в результате исследования оптических переходов в глубине полосы поглощения. Исследование экситонных состояний дает полную информацию об основных явлениях распространения световых волн в кристаллах, определяющих оптоэлектронные параметры приборов различного назначения. Концепция поляритонных экситонов, сформулированная в работах С. И. Пекара [1-2] Дж. Хопфилда [3], получила экспериментальное подтверждение при разработке модели одновременного распространения в кристаллах двух и более волн одной поляризации. Изучение явлений распространения света в кристаллах и структурах остается актуальным в связи с развитием нанотехнологий и использованием наноразмерных слоев, толщина которых сравнима с толщиной мертвого слоя (т.е. слоя, где отсутствуют экситоны). Подробное теоретическое описание экситон-фотонного взаимодействия, приводящего к возникновению эффектов пространственной дисперсии, дано в монографиях [4-8]. Изучение этих явлений чрезвычайно важно, особенно в кристаллах с двулучепреломляющими и гирационными свойствами, к которым относятся кристаллы с тетрагональной дефектной структурой халькопирита класса $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ (такие как $ZnIn_2Se_4$, $ZnAl_2Se_4$, $HgGa_2S_4$), кристаллы с тетрагональной структурой $TlGaSe_2$, кубические кристаллы $HgIn_2S_4$ с моноклинной симметрией и кристаллы $ZnIn_2S_4$ и $HgGaInS_4$ с гексагональной симметрией.

Двулучепреломление в этих кристаллах, электрооптические, акустооптические и нелинейно-оптические свойства [9-19] открывают широкие возможности для создания на их основе устройств с заданными характеристиками. Изучение этих свойств приводит к разработке акустооптических и электрооптических модуляторов и переключателей, оптических фильтров, устройств на поверхностных акустических волнах, умножителей частоты, параметрических оптических генераторов и т. д. [19-26]. В то же время остается ряд нерешенных проблем, связанных с точным определением параметров экситонных состояний [15, 27-30], структуры энергетических зон, оптических функций в широком диапазоне энергий фотонов, анизотропии и двойного лучепреломления [19,26], точное

определение изотропных длин волн, которые в конечном итоге определяют параметры оптоэлектронных устройств и которые составляют предмет данной работы.

Цели, задачи и объекты исследования

Цель работы состоит в комплексном изучении явления двулучепреломления, экситонных состояний и анизотропии оптических функций в области фундаментального поглощения и определении экситонных параметров и энергетических зон перспективных ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , TlGaSe_2 , HgIn_2S_4 , HgGaInS_4 кристаллов.

В процессе работы необходимо было решить следующие научные задачи:

1. Исследование поляризационных зависимостей экситонных спектров в кристаллах ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , TlGaSe_2 , HgIn_2S_4 , HgGaInS_4 по спектрам поглощения, отражения, люминесценции и модулированного по длине волны отражения при различных температурах 10 – 300 K.
2. Определение основных параметров экситонов в кристаллах ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , TlGaSe_2 , HgIn_2S_4 , HgGaInS_4 по обработке поляризованных спектров отражения на основе расчетов с использованием дисперсионных соотношений.
3. Исследование анизотропии оптических свойств в области края поглощения кристаллов ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , TlGaSe_2 , HgIn_2S_4 , HgGaInS_4 , определение зависимостей показателя преломления от поляризации и направления волнового вектора света относительно оси анизотропии кристаллов и определение изотропной длины волны (λ_0).
4. Исследование анизотропии оптических свойств в области края поглощения кристаллов ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , TlGaSe_2 , HgIn_2S_4 , HgGaInS_4 , определение зависимостей показателя преломления от поляризации и направления волнового вектора света относительно оси анизотропии кристаллов и определение изотропной длины волны (λ_0).
5. Изучение поляризационных зависимостей спектров отражения и модулированного по длине волны отражения в спектральной области 2 – 6 эВ ($E > E_g$) и идентификация обнаруженных электронных переходов на основе теоретических расчетов зонной структуры этих кристаллов. Расчет оптических функций (n , k , ϵ_1 , ϵ_2) с использованием соотношений Крамерса-Кронига.

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

Научная новизна результатов

В кристаллах ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , TlGaSe_2 , HgIn_2S_4 обнаружены основные и возбужденные состояния экситонов, в том числе состояния с $n = 2$, что позволило точно определить параметры энергетических зон в точке Γ зоны Бриллюэна, а также определить расщепление валентных зон, вызванное кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием, энергию связи экситонов, эффективные массы электронов и дырок, фоновые диэлектрические проницаемости. Впервые определены анизотропия межзонных переходов на краю поглощения этих кристаллов, связанная с правилами отбора электронных переходов, и пространственная дисперсия, связанная с анизотропией трансляционных масс экситонов.

Впервые проведено комплексное исследование двулучепреломления в кристаллах с различной кристаллографической структурой, с большой точностью определены длины волн изотропных точек, продемонстрирована возможность создания оптических фильтров с узкой полосой пропускания.

Были определены оптические функции для этих кристаллов в диапазоне энергий 1 – 6 эВ путем расчета спектров отражения на основе соотношений Крамерса-Кронига, была расшифрована и предложена модель оптических переходов, ответственных за особенности спектров отражения в глубине полосы поглощения.

Основные положения, выносимые на защиту

1. В кристаллах ZnAl_2Se_4 наблюдаются три экситонные серии А, В и С обладающие энергиями континуума 3,6823 эВ; 3,7379 эВ; 4,0629 эВ и энергиями связи ~ 100 мэВ, ~ 80 мэВ и ~ 90 мэВ, соответственно. Приведенные массы равны $0,6m_0$; $0,55m_0$ и $0,55m_0$, а трансляционные массы достигают величин $3,2m_0$; $2,5m_0$ и $2,5m_0$ для этих трех экситонных серий, соответственно. Эффективная масса электронов в точке Γ равна $0,8m_0$. Эффективные массы дырок m_{v1}^* , m_{v2}^* и m_{v3}^* в валентных зонах V_1 , V_2 и V_3 равны $2,4m_0$; $1,7m_0$ и $1,7m_0$, соответственно.
2. В соединении ZnIn_2S_4 наблюдается пересечение спектральных зависимости показателя преломления n для двух поляризаций при энергии $E_0 \sim 2,8$ эВ. Валентная зона расщеплена на 4 подзоны с параметрами расщепления V_1-V_2 и V_3-V_4 равными 78 мэВ, а энергетическое расщепление между валентными подзонами V_2 и V_3 равно 185 мэВ.
3. В кристаллах HgIn_2S_4 ширина запрещенной зоны формируется непрямыми переходами из точки L в точку Γ и составляет 1,66 эВ (300 К) и 1,78 эВ (10 К). Коэффициент температурного смещения края поглощения равен $4,3 \times 10^{-3}$ эВ/К. Прямой

энергетический интервал в точке Γ равен 1,821 эВ. Верхние валентные зоны в точке Γ расщеплены на 28 мЭВ. В спектрах отражения в области энергии квантов 1 – 6 эВ наблюдаются особенности $a_1 - a_7$, которые приписываются соответствующим электронным переходам в теоретически рассчитанной зонной структуре.

4. В кристаллах TlGaSe_2 наблюдается линии экситонов симметрии B_{2u} разрешенных в поляризации $E_{||a}$ и экситоны симметрии B_{3u} разрешенные в поляризации $E_{||b}$. Для А экситонов симметрии B_{2u} , при фоновой диэлектрической постоянной $\epsilon_b = 6,2$ и энергии связи $R = 28$ мЭВ, приведенная масса экситона равна $\mu^* = 0,082m_0$, тогда как трансляционная масса M меньше единицы и приблизительно равна $0,5m_0$. Рассчитанные эффективные массы электронов и дырок равны $m_{c1}^* = 0,1m_0$ и $m_{v1}^* = 0,4m_0$. Для экситонов В серии симметрии B_{3u} , при $\epsilon_b = 6,8$ и энергии связи $R = 24$ мЭВ, приведенная масса экситона равна $\mu^* = 0,08m_0$. Эффективная масса дырок $m_{v1}^* = 0,4m_0$, а масса электронов $m_{c1}^* = 0,1m_0$. Для экситонов С серии, при $\epsilon_b = 6,4$ и энергии связи $R = 28$ мЭВ, приведенная масса экситона равна $\mu^* = 0,08m_0$. Эффективная масса дырок $m_{v1}^* = 0,4m_0$, а масса электронов $m_{c1}^* = 0,1m_0$.
5. Явление двойного лучепреломления в кристаллах ZnAl_2Se_4 приводит к существованию изотропных точек со следующими изотропными длинами волн: λ_0 (500 нм), λ_{01} (476 нм), λ_{02} (417 нм) и λ_{03} (380 нм). Наличие изотропных точек позволяет реализовать фильтры с узкой полосой пропускания на основе этих двулучепреломляющих кристаллов. Узкие полосы, появляющиеся в спектрах отражения кристаллов в параллельных и скрещенных поляризаторах при изотропных длинах волн, имеют полуширину $\sim 7 - 15 \text{ \AA}$.

Теоретическая значимость и прикладная ценность работы

Значимость полученных результатов с теоретической и практической точки зрения состоит в получении совершенно новой информации о свойствах анизотропных полупроводниковых кристаллов, перспективных для создания оптоэлектронных устройств, чей принцип работы основан на прохождении поляризованного света через кристалл. Полученные результаты могут быть использованы при разработке оптических и оптоэлектронных приборов. Информация о параметрах экситонов, электронов и дырок, а также о структуре энергетических зон необходима для разработки упомянутых выше приборов. Двулучепреломляющие кристаллы ZnAl_2Se_4 помещенные между поляризаторами с взаимно перпендикулярной ориентацией, представляют собой оптические фильтры с регулируемыми параметрами в видимом и ближнем

ультрафиолетовом спектральных диапазонах. Показано, что на основе этих кристаллов можно создавать фильтры с узкой полосой пропускания. Такие устройства могут быть использованы в качестве разделительных элементов мод для волоконно-оптических систем связи, в частности для работы по перемежению оптических импульсов в волокне, работающем в видимом диапазоне спектра.

Апробация результатов

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

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 18 научных работах: 7 статей в реферируемых международных журналах с импакт фактором, одна статья в национальном научном журнале и 7 тезисов докладов на международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа написана на русском языке и состоит из введения, четырех глав, общих выводов, и списка цитируемой литературы. Работа содержит 160

страниц, включая 89 рисунков, 11 таблиц, 74 формулы и 156 ссылок на цитируемые публикации, в том числе 15 работ с результатами данной диссертации.

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

В первой главе анализируются библиографические данные по исследованным кристаллам, кристаллическая структура, экспериментальные методы исследования двулучепреломления и оптических свойств, экситонные спектры в поляризованном свете при низких температурах и электронные переходы в глубине основной полосы поглощения при низких температурах.

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

В третьей главе исследуются спектры поглощения, отражения и модулированного по длине волны отражения в кристаллах ZnAl_2Se_4 . Выявлены энергетические положения линий $n = 1$ и $n = 2$ трех экситонных серий (A), (B) и (C). Установлено, что в окрестности энергетических интервалов $V_1(\Gamma_7) - C_1(\Gamma_6)$ и $V_3(\Gamma_7) - C_1(\Gamma_6)$ формируются экситоны симметрии Γ_4 , а в окрестности зон $V_2(\Gamma_6) - C_1(\Gamma_6)$ экситоны симметрии Γ_5 . Оценены эффективные массы электронов ($m_{C1}^* = 0,8m_0$) и массы дырок ($m_{V1}^* = 2,4m_0$, $m_{V2}^* = 1,7m_0$, $m_{V3}^* = 1,7m_0$). Расчётами контура экситонных спектров отражения на основе дисперсионных соотношений определены параметры экситонов Γ_4 и Γ_5 (фактор затухания, трансляционная масса и продольно поперечное расщепление экситонов). Расчетами контуров спектров отражения на основе соотношений Крамерса–Кронига определены оптические постоянные в интервале 2 – 6 эВ. Обнаруженные электронные переходы интерпретированы на основе теоретических расчетов структуры зон.

Исследована анизотропия оптических спектров отражения, пропускания и модулированных по длине волны отражения и пропускания при 10 и 300 К кристаллов ZnAl_2Se_4 . Определены спектральные зависимости показателя преломления для обыкновенных и необыкновенных световых волн в области прозрачности.

Обнаружены пересечения спектральных зависимостей показателей преломления для обыкновенных и необыкновенных световых волн (изотропные длины волн λ_0 , λ_{01} , λ_{02} и

λ_{03}). Установлено, что спектральная зависимость $\Delta n = n(E \perp c) - n(E \parallel c)$ пересекает нулевую ось при всех значениях изотропных длин волн. Фазы обыкновенных и необыкновенных световых волн пересекаются также в изотропных точках. Разность фаз пересекают нулевую ось при всех значениях изотропных длин волн.

Полосы в спектрах отражения кристаллов в параллельных и скрещенных поляризаторах при изотропных длинах волн имеет полуширину $\sim 7 - 15 \text{ \AA}$. Наличие изотропных длин волн в коротковолновой области видимого спектра, а именно в области собственного поглощения бирефрактивных кристаллов позволяет создавать узкополосные фильтры для приборов наноэлектроники.

Исследованиями спектров интерференции кристаллов ZnIn_2S_4 различных толщин 7,5 – 900 мкм определены спектральные зависимости показателя преломления для n^a ($E \parallel a$) и n^b ($E \parallel b$) световых волн и их пересечение при энергии $E_0 \sim 2,8 \text{ эВ}$. Определена спектральная зависимость $\Delta n = n^a - n^b$ в области 0,8 – 3,0 эВ. В спектрах отражения и поглощения выявлены межзонные электронные переходы в точке Γ и определены расщепление валентных зон V_1 , V_2 и V_3 , V_4 . На основе имеющихся теоретических расчетов структуры зон идентифицированы электронные переходы в интервале энергий 2 – 6 эВ.

Исследованиями спектров люминесценции, пропускания, отражения и модулированного по длине волны пропускания и отражения тиноспинельных кристаллов HgIn_2S_4 в интервале 300 – 10 К установлено, что ширина запрещенной зоны 1,760 эВ (300 К) и 1,746 эВ (10 К) формируется непрямыми переходами из точки L в точку Γ . Коэффициент температурного смещения энергетического интервала (края поглощения) $\beta(\Delta E_g/\Delta T)$ равен $0,46 \times 10^{-4} \text{ эВ/К}$. Прямой энергетический интервал E_g^{dir} в точке Γ равен 1,821 эВ и E_{g2}^{dir} равен 1,849 эВ. Верхние валентные зоны в точку Γ расщеплены кристаллическим полем на 28 мэВ. Выявлены прямые электронные переходы $a1 - a7$ в области 1 – 6 эВ и предложена их локализация в теоретически рассчитанной [1-3] зонной структуре. Методом Крамерса-Кронига определены оптические функции (n , k , ϵ_1 и ϵ_2) во всей измеренной области энергий.

В четвертой главе исследуются спектры модулированного по длине волны поглощения кристаллов TlGaSe_2 . Обнаружены не прямые переходы в экситонные зоны C_1 и C_2 с эмиссией фононов и основные и возбужденные состояния экситонов (A, B и C) в поляризациях $E \parallel a$ и $E \parallel b$. Определены основные параметры экситонов и зон для

обнаруженных серий - энергии связи экситонов (R), приведенные эффективные массы (μ^*), массы электронов (m_c^*) и дырок (m_v^*), ответственных за экситонные переходы.

На тонких кристаллах $TlGaSe_2$ измерены спектры интерференции пропускания в области 1,8 – 2,56 эВ. Определены спектральные зависимости показателя преломления (n) с длинноволновой и коротковолновой стороны основных состояний А, В и С экситонов. Исследована анизотропия спектральной зависимости показателей преломления n_a (E||a) и n_b (E||b) и $\Delta n = n_a$ (E||a) - n_b (E||b) в кристаллах $TlGaSe_2$.

Исследовано Рамановское рассеяние в геометрии $y(ux)z$ и $y(zx)z$ при 10 К при возбуждении линией He-Ne лазера. Определены энергии фононов симметрии A_g и B_g . Показано, что в Рамановских спектрах при 10 К и ИК отражении количество мод в два раза меньше, чем ожидалось по теоретико-групповым расчетам. Показано, что экспериментальные и теоретические расчеты полностью согласуются, если эти кристаллы описываются группой симметрии D_{2h} . Обнаружена суперпозиция экситонной люминесценции с резонансным Рамановским рассеянием. Идентифицированы спектры излучения резонансного Рамановского рассеяния с оптическими фононами активными в центре зоны Бриллюэна.

1. Оптические свойства кристаллов ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 , HgGaInS_4 и TlGaSe_2

1.1 Свойства халькогенидных кристаллов группы ZnAl_2Se_4

Кристаллическая структура полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, кристаллизующихся в тетрагональной структуре с пространственной группой $S_2^4 - I_4$ и содержащих две формульные единицы в элементарной ячейке, обнаруживает особенности, связанные с дефектной халькопиритной структурой, происходящей от халькопирита CuFeS_2 . В данной структуре присутствует тетраэдрическая координация катионов, при этом две позиции в катионной решетке остаются вакантными, замещаясь кадмием. Отмечается важная особенность тиогаллата кадмия, заключающаяся в наличии точки пересечения спектральных зависимостей обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) показателей преломления. Изотропная точка (ИТ), при которой $n_o = n_e$, считается длиной волны λ_o . Эта точка характеризуется тем, что анизотропный кристалл, несмотря на свою структурную и оптическую анизотропию, проявляет оптически изотропные свойства при λ_o . Исследование дисперсии показателей преломления и двулучепреломления монокристаллов тиогаллатов серебра и кадмия, проведенное в работе [1], привело исследователей к выводу о сложной природе двулучепреломления кристаллов с халькопиритной структурой. Анализ данных указывает на влияние двух противоположных факторов на этот эффект: анизотропии локального поля, способствующей положительному вкладу в Δn , и пространственной ориентации связей, приводящей к отрицательному вкладу. Авторы подчеркивают, что существование изотропной точки (ИТ) связано с особенностями структуры энергетических зон кристалла и анизотропией межзонных переходов, которые определяют быстрый рост одного из показателей преломления при приближении к краю фундаментальной полосы и изменение знака двулучепреломления. Несмотря на предпринимаемые усилия, до настоящего времени не удалось установить четкую связь между гиротропными свойствами кристаллов и их структурными особенностями. Авторы работы [1] отмечают, что анализ симметрии позволяет лишь выявить гиротропию, но не обеспечивает ее окончательное доказательство [2].

Кристаллы ZnAl_2Se_4 принадлежат обширному классу тройных халькогенидных полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ и образуют кристаллическую решетку с пространственной группой $I_4 - S_2^4$. Они проявляют высокую фотопроводимость и интенсивную люминесценцию в видимой области спектра. При температуре 300 К

ширина запрещенной зоны для этих кристаллов составляет $E_g = 3,5$ эВ [3-7]. Недавние исследования оптоэлектронных свойств соединений $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, легированных 3d переходными и 4f редкоземельными металлами, вызвали интерес из-за влияния этих примесей на оптические спектры поглощения и люминесценции [8, 27, 31, 32]. В случае кристаллов $CdGa_2S_4:Co^{2+}$ и $ZnAl_2S_4:Co^{2+}$, легированных кобальтом, были проведены измерения оптического поглощения, выявившие линии с высоким коэффициентом поглощения, обусловленные примесью 3d переходного металла.

В условиях свободного состояния электронные оболочки атомов и ионов кобальта обладают центром симметрии и плоскостями симметрии, что приводит к отсутствию оптической активности. Однако в кристаллических структурах, подобно комплексам координационных соединений кобальта с органическими лигандами, где кобальт представлен в виде иона Co^{2+} , возникает оптическая активность в областях поглощения последнего [4]. В исследованных кристаллах в соответствующих областях поглощения были выявлены электронные переходы с уровней Co^{2+} , присутствующих в структурах с симметрией S_4 . Обнаруженные линии поглощения тщательно рассмотрены с учетом расщепления уровней Co^{2+} под влиянием кристаллического поля с симметрией S_4 и спин-орбитального взаимодействия. Эти результаты были подробно обсуждены в предшествующих исследованиях [8, 27, 31, 32].

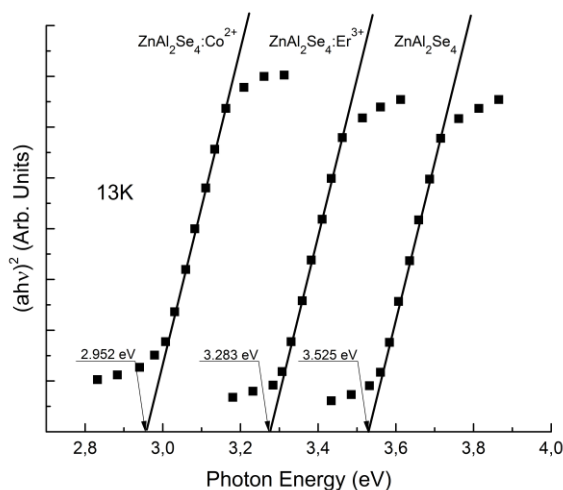


Рис. 1.1. График зависимости $(\alpha/h\nu)^2$ от энергии падающего фотона $h\nu$ в монокристаллах $ZnAl_2Se_4$, $ZnAl_2Se_4:Co^{2+}$ и $ZnAl_2Se_4:Er^{3+}$ [6]

Для определения ширины запрещенной зоны монокристаллов ZnAl_2Se_4 , $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ и $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Er}^{3+}$, были измерены спектры оптического поглощения этих монокристаллов при 13 К. На рисунке 1.1 изображены графики отношения [33]

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g), \quad (1.1)$$

между коэффициентом оптического поглощения α и энергией падающего фотона $h\nu$ для прямого разрешенного перехода из измерений оптического поглощения. В ZnAl_2Se_4 ширина запрещенной зоны равна 2,952 эВ; 2,952 эВ для $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ и 3,233 эВ для $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Er}^{3+}$. Показано, что эти значения согласуются с другими результатами [34] 3,082 эВ для CdAl_2Se_4 , 2,683 эВ для $\text{CdAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ и 2,983 эВ для монокристаллов $\text{CdAl}_2\text{Se}_4:\text{Er}^{3+}$.

На рисунке 1.2 показан спектр примесного оптического поглощения при 289 К монокристаллов $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$, легированных 0,53 мол.% кобальта. Как показано на рисунке 1.2, пики оптического поглощения примеси наблюдаются в областях 607 – 850 и 1450 – 2000 нм, соответствующих переходам ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ и ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ Co^{2+} (T_d). Чтобы детально исследовать пики оптического поглощения примеси, две области на рисунке 1.2 увеличены и показаны на рисунке 1.3 и 1.4. Спектр поглощения для каждой области разделяется на три пика поглощения.

В ZnAl_2Se_4 симметрия ионов Zn^{2+} и Al^{3+} составляет S_4 , а их ионные радиусы составляют 0,750 Å для Zn^{2+} и 0,390 Å для Al^{3+} . Сравнивая ионный радиус 0,72 Å ионов Co^{2+} с ионами Zn^{2+} и Al^{3+} , ионы Co^{2+} замещены ионами Zn^{2+} в $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$, а замещенные ионы Co^{2+} имеют S_4 симметрию.

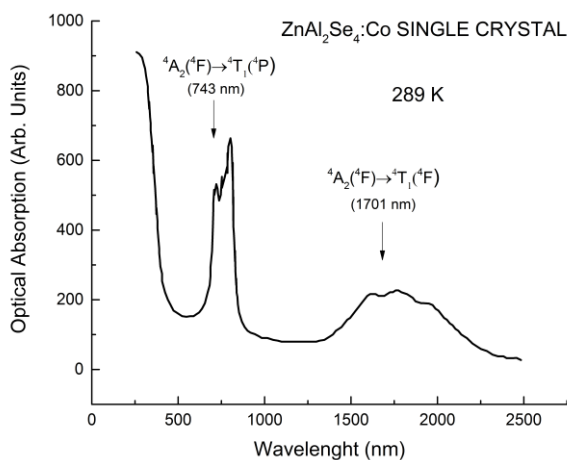


Рис. 1.2. Оптический спектр поглощения монокристалла $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ [6]

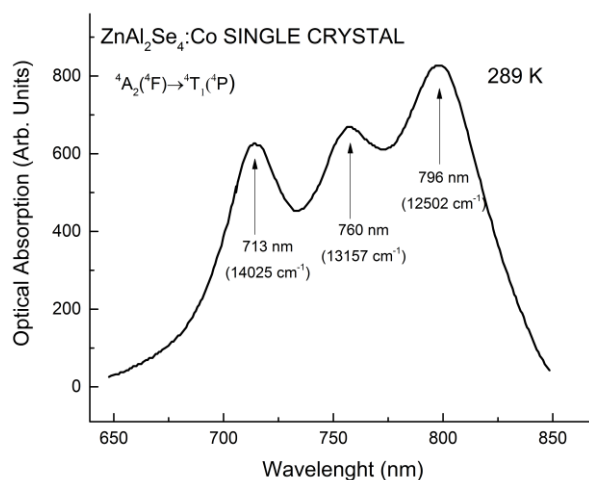


Рис. 1.3. Спектр оптического поглощения монокристалла $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ в диапазоне 650-850 нм [6]

Поэтому примесное оптическое поглощение монокристаллов $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$, как ожидается, покажет характеристику ионов Co^{2+} (S_4) при симметрии S_4 [35]. Однако на рисунке 1.3 и 1.4 показана типичная характеристика спектра оптического поглощения ионов Co^{2+} (T_d). Этот результат исходит из поля квази- T_d симметрии для Co^{2+} в ZnAl_2Se_4 , поскольку S_4 -симметрия тетрагонального кристаллического поля, которая исходит из искажения T_d симметрии кубического кристаллического поля, можно рассматривать как квази- T_d -симметрию, когда искажение кристаллов невелико. Этот феномен наблюдался в монокристаллах с тетрагональной структурой, а также в кристаллах $\text{CuAlS}_2:\text{Co}^{2+}$ с халькопиритной структурой [36].

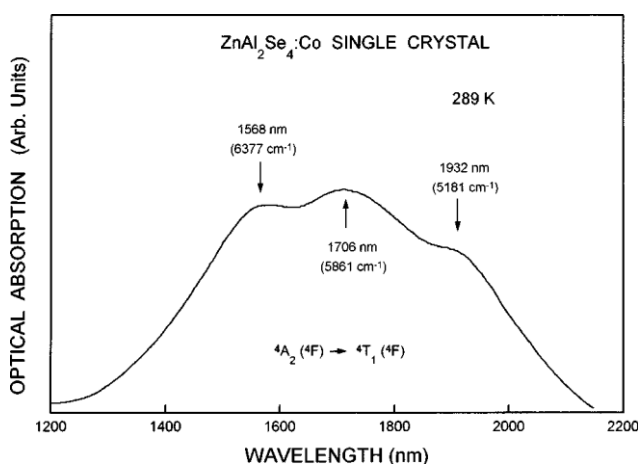


Рис. 1.4. Спектр оптического поглощения монокристалла $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ в диапазоне 1200-2200 нм [6]

Анализ спектра оптического поглощения на рисунке 1.3 и 1.4, рассматривая теорию кристаллического поля [37], поэтому объясняется тем, что электронные переходы между энергетическими уровнями ионов Co^{2+} с квази- T_d участками симметрии $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$. Значения полос оптического поглощения, наблюдаемых для монокристаллов $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ на рисунке 1.3 и 1.4, даны в таблице 1.1. Расщепление уровней энергии и электронные переходы ионов Co^{2+} в $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ также проиллюстрированы на рисунке 1.5.

Таблица 1.1. Позиция пиков в $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ монокристалла при 289 К (см^{-1}) [6]

Переходы	Структура	$\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$	$\text{ZnAlS}_2:\text{Co}^{2+}$
$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$	$18 D_q$	5928	6965
$\rightarrow \Gamma_6$	$18 D_q - (15/4) \lambda_0$	5181	6290
$\rightarrow \Gamma_8$	$18 D_q - (3/2) \lambda_0$	5861	6670
$\rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$	$18 D_q - (9/4) \lambda_0$	6377	7370
$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$	$15 B + 12 D_q$	13073	13439
$\rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7$	$15 B + 12 D_q - (3/2) \lambda_1$	12502	12845
$\rightarrow \Gamma_8$	$15 B + 12 D_q + \lambda_1$	13157	13420
$\rightarrow \Gamma_6$	$15 B + 12 D_q + (5/2) \lambda_1$	14025	14430
D_q		329	390
λ_0		-199	-185
B		608	575

параметр Racah B - 608 см^{-1} . Эти значения сопоставимы с $D_q = 390 \text{ см}^{-1}$, $h = -185 \text{ см}^{-1}$ и $B = 575 \text{ см}^{-1}$ для Co^{2+} в $\text{CuAlS}_2:\text{Co}^{2+}$ монокристаллах [36].

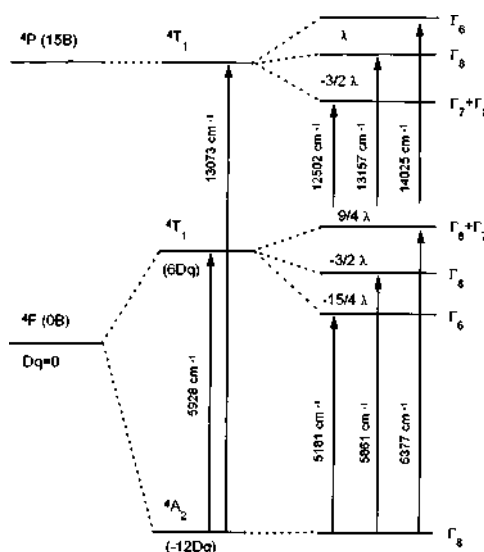


Рис. 1.5. Расщепление уровней энергии и электронные переходы иона Co^{2+} в монокристалле $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ при 13 К [6]

На рисунке 1.6 представлены спектры фотолюминесценции, полученные при 13 К, для трех разновидностей монокристаллов ZnAl_2Se_4 , выращенных методом CTR: без дополнительного селена (тип А), с добавлением 4% дополнительного селена (тип В) и с 8% избытка селена (тип С). Для монокристаллов типа А наблюдается три широких полосы излучения с длинами волн 531, 799 и 958 нм.

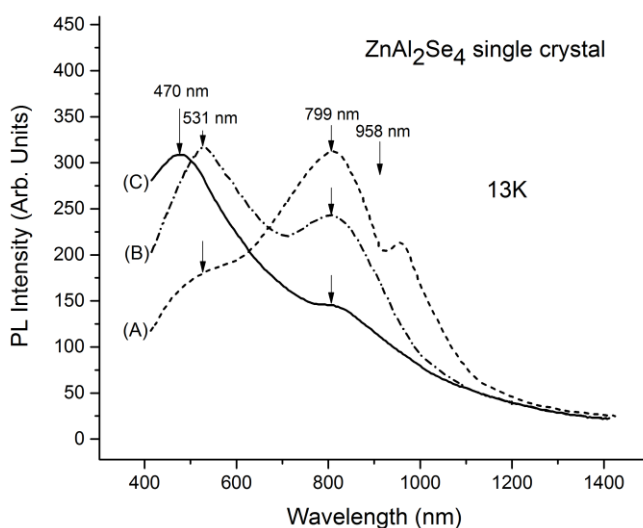


Рис. 1.6. Спектры фотолюминесценции монокристаллов ZnAl_2Se_4 при температуре 13 К [6]

Эти полосы излучения при 531, 799 и 958 нм в монокристаллах ZnAl_2Se_4 типа А интерпретируются как результат рекомбинации донорно-акцепторных пар, связанных с глубокими уровнями, образовавшимися в результате наличия несвязанных металлов в монокристаллах ZnAl_2Se_4 , вызванными утратой селена в процессе роста кристаллов. Для монокристаллов типа В полоса излучения при 958 нм, присутствующая в монокристаллах типа А, исчезла. Кроме того, интенсивность полосы излучения при 799 нм уменьшилась, в то время как интенсивность полосы излучения при 531 нм увеличилась. Предполагается, что изменение характеристик излучения в зависимости от количества избыточного селена, связано с уменьшением количества несвязанных металлов при увеличении содержания селена. Для монокристаллов типа С две полосы излучения при 531 и 958 нм, характерные для монокристаллов типа А и В, исчезли, а полоса излучения при 799 нм проявила сниженную интенсивность; при этом широкая основная полоса излучения наблюдалась

при 470 нм в синей области. Эти изменения можно объяснить уменьшением глубоких уровней в стехиометрических монокристаллах ZnAl_2Se_4 за счет введения достаточного количества селена в процессе роста кристаллов [6].

1.2 Структура и свойства кристаллов ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и HgGaInS_4 .

Из 27 возможных соединений AB_2X_4 с $\text{A} = \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{B} = \text{Al, In, Ga}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$; 23 кристаллизуются в структуре, в которой все атомы металла тетраэдрически координируются с анионом, другие три соединения, а именно ZnAl_2S_4 , CdIn_2S_4 , HgIn_2S_4 являются шпинелями, а последнее соединение ZnIn_2S_4 кристаллизуется в слоистой структуре C_{3v}^5 [37, 38]. В последних двух случаях катионная координация представляет собой как тетра-, так и восьмигранную координацию. Из 23 соединений с тетраэдрической координацией CdIn_2Se_4 и теллуриды могут проявлять псевдокубическую структуру с $c = a$. Остальные соединения кристаллизуются в тетрагональную S_4^2 – структуру [33].

Химическая формула соединения типа шпинели обычно записывается как AB_2X_4 , и было найдено большое количество таких соединений [39]. В формуле элементы A и B являются катионами, а X является анионом, который в большинстве случаев является халькогеном. Ряд соединений, в которых B и X являются In и S , соответственно, называются In -тиошпинели. CdIn_2S_4 является типичным материалом этого типа, а его зонная структура [40, 41], Рамановское рассеяние [42] и другими физическими свойствами были хорошо исследованы [43, 44].

Кристалл HgIn_2S_4 также относится к серии In -тиошпинели и имеет нормальную структуру [45]. До сих пор единственным физическим свойством этого соединения, о котором сообщалось, является спектр фотопроводимости [46]. В этом отчете авторы впервые представим инфракрасные спектры отражения монокристалла HgIn_2S_4 и анализ колебаний решетки. Параметры дисперсии получены в результате дисперсионного анализа данных отражения. Полученные данные позволили определить силовые константы, эффективные заряды и диэлектрические свойства материала. Их сравнили с величинами параметров для кристалла CdIn_2S_4 .

Спектр инфракрасного отражения монокристалла HgIn_2S_4 показан на рисунке 1.7. Наблюдаются четыре полосы. Из элементарного дисперсионного анализа могут быть рассчитаны параметры дисперсии с использованием классической модели осциллятора. Если материал имеет несколько осцилляторов, диэлектрическая постоянная записывается как:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) - i\varepsilon_2(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \nu_{tj}}{\nu_{tj}^2 - \nu^2 + i\gamma_j \nu} \quad (1.2)$$

где $\varepsilon_1(\nu)$ и $\varepsilon_2(\nu)$ – вещественная и мнимая часть диэлектрической проницаемости соответственно, ν_{tj} – поперечная частота оптического фонона j -го осциллятора,

γ_i – коэффициент затухания, ε_∞ – частотная диэлектрическая постоянная. В уравнении (1.2) пренебрегаем термином взаимодействия между осцилляторами. Отражение при нормальном падении можно рассчитать, используя следующее уравнение:

$$R = \frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \sqrt{2}\{\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\}^{1/2} + 1}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \sqrt{2}\{\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\}^{1/2} + 1} \quad (1.3)$$

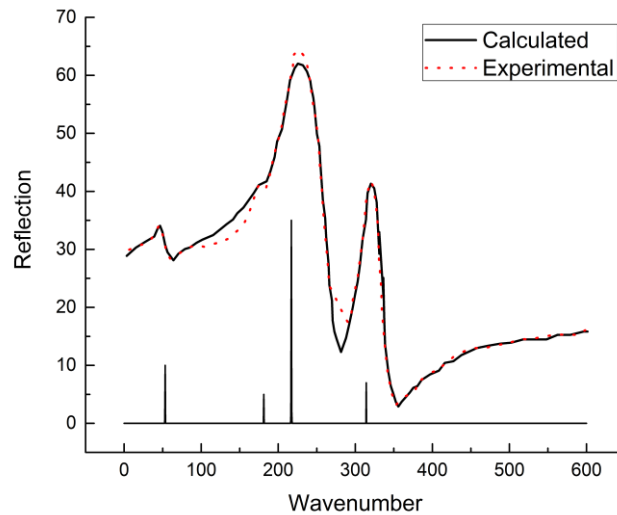


Рис. 1.7. Спектр инфракрасного отражения монокристалла HgIn_2S_4 (точки) и отражение, рассчитанное с использованием классической модели осциллятора (сплошная линия), где полосы указывают силу каждого осциллятора [37]

Таблица 1.2. Параметры дисперсии в HgIn_2S_4 [37]

Параметр дисперсии	1 полоса	2 полоса	3 полоса	4 полоса
$\nu_t(\text{см}^{-1})$	50	173	214	312
$\nu_1(\text{см}^{-1})$	52	177	266	338
S	1,1	0,35	4,7	0,58
γ	14	20	30	19

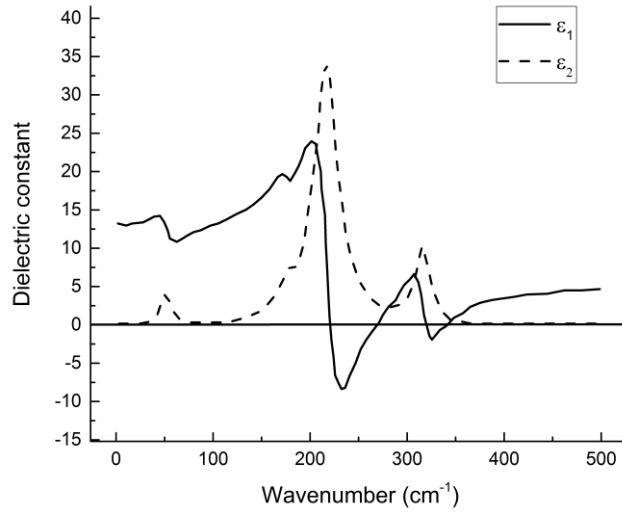


Рис. 1.8. Действительная (ϵ_1) и мнимая (ϵ_2) части диэлектрической проницаемости HgIn_2S_4 [37]

В процедуре подгонки, в качестве начальных значений для ν_{tj} , авторами [37] были взяты частоты, где ϵ_2 , полученные из анализа экспериментального отражения методом Крамерса-Кронига, достигают максимумов. Для низкочастотного осциллятора использовались значения пиков поглощения в спектре поглощения тонких образцов из-за низкого отношения сигнал/шум в кривой отражения в этой области. В результате была выбрана модель с четырьмя осцилляторами, и были точно определены параметры дисперсии. Эти параметры использовались для подгонки расчетного и измеренного отражения.

Для оценки степени согласования между экспериментальными и теоретическими данными использовалось среднее число наименьших квадратов, выраженное уравнением [28, 29]:

$$\phi = \frac{1}{N_{ex}} \sum_i (1 - R_i^{th}/R_i^{ex})^2 \quad (1.4)$$

где R_i^{th} и R_i^{ex} соответствуют теоретическому и экспериментальному отражению, соответственно, на i -й частоте. N_{ex} - количество экспериментальных точек, а суммирование выполняется над N_{ex} . Минимальное значение ϕ и полученные параметры

дисперсии показаны в таблице 1.2. Кривая отражения, рассчитанная с использованием этих параметров дисперсии и соответствующих осцилляторов, показана на рисунке 1.7.

На рисунке 1.8 показаны также действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, рассчитанные с использованием этих параметров дисперсии.

Сообщалось, что HgIn_2S_4 принимает нормальную структуру шпинели с постоянной решетки $a = 10,812 \text{ \AA}$ и параметром деформации $u = 0,388$ [45]. Нормальная структура шпинели имеет симметрию пространственной группы $O_h^7(\text{Fd}3\text{m})$ и ее примитивная элементарная ячейка включает четырнадцать атомов. Все основные колебательные моды в точке Γ ($k = 0$) разлагаются на неприводимые представления как:

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u} \quad (1.5)$$

где моды $4T_{1u}$ являются инфракрасными, а моды A_{1g} , E_g и $3T_{2g}$ активны в комбинационном рассеянии. Одна из пяти мод T_{1u} – акустическая мода. Как можно видеть на рисунке 1.8, в HgIn_2S_4 наблюдаются четыре активных инфракрасные моды; они соответствуют четырем модам T_{1u} .

Наблюдаемые частоты ТО-фононов для HgIn_2S_4 почти равны наблюдаемым частотам для CdIn_2S_4 , как показано в таблице 1.3. Только самая низкая частота (ν_1) меньше для HgIn_2S_4 . Эта мода соответствует почти чистому изгибу и тесно связана с силовыми константами f_2 и f_4 , которые будут объяснены ниже.

Силовые константы HgIn_2S_4 определяются с использованием модели, предложенной Bruesch и др. [47]. В модели используются четыре ближних силы f_1 , f_2 , f_3 и f_4 , соответствующие режиму растяжения Hg-S, S-Hg -S, режиму растяжения In-S и режиму изгиба S-In-S соответственно. В этой модели пренебрегают дальнедействующей кулоновской силой. Процедуры подгонки выполняются с использованием четырех силовых констант путем согласования рассчитанных частот четырех активных инфракрасных мод T_{1u} с наблюдаемыми значениями. Значения каждой силовой константы изменяются в пределах от 0,1 до 2,0 для f_1 , от 0,002 до 0,09 для f_2 , от 0,1 до 0,9 для f_3 и от 0,002 до 0,09 для f_4 . Значения силовых констант указаны в таблице 1.3. Среднее процентное отклонение по отношению к наблюдаемым частотам составляет 7,6 % для каждого режима, что считается удовлетворительным [42]. Однако отклонение для моды при 173 см^{-1} является значительным. Эта тенденция наблюдается и в некоторых других соединениях шпинели.

Значения в таблице 1.3 показывают, что значения мод f_1 и f_2 почти в два раза больше, чем f_3 и f_4 соответственно. Это согласуется с анализом Bruesch и др. [47], которые приписывают моды 50 и 173 см^{-1} как моды между комплексом HgS_4 и ионом In , сильно взаимодействующие с внутренними модами комплекса HgS_4 и внутренние моды 215 и 307 см^{-1} , сильно взаимодействующие с внешними модами. HgIn_2S_4 имеет почти такие же силовые константы, как CdIn_2S_4 , за исключением f_2 , которая, примерно, на половину слабее в HgIn_2S_4 .

Таблица 1.3. Расчетные силовые константы и частоты HgIn_2S_4 и CdIn_2S_4 [42]

HgIn_2S_4					
$f_1=1,04, f_2=0,020, f_3=0,5, f_4=0,014 \text{ mdyn/\AA}$					
Симметрия	T_{1u}				
Экс.	50	173	214	312	
Расч.	50	123	216	313	7,6%*

Это различие может быть связано с неравенством длин связи в этих двух соединениях. Shimizu и др., [42] представили соотношения между длиной связи и постоянной силы для различных инверсных шпинелей. Длины связей для обоих материалов представлены в таблице 1.4. Путем экстраполяции кривой для f_2 до $r(\text{Hg-S})$ HgIn_2S_4 , получается значение около 0,027, что близко к вычисленному значению.

Далее рассматривается определение эффективных зарядов для этого материала, которые характеризуют его диэлектрические свойства. Эффективные заряды в бинарных соединениях могут быть установлены с использованием хорошо известной связи между ω_{LO} и ω_{TO} [47], и условий нейтральности заряда в примитивной элементарной ячейке. Однако в случае тройных соединений, таких как шпинели, значения не могут быть определены из-за отсутствия третьего соотношения, и, следовательно, эффективный заряд для каждого элемента рассчитывается с использованием некоторых ограничений, основанных на различных предположениях [48-52].

Были использованы следующие соотношения [49] для определения эффективных зарядов HgIn_2S_4 . Первое соотношение записывается как:

$$\sum_j (\omega_{j\text{LO}}^2 - \omega_{j\text{TO}}^2) = \sum_k (Z_k^* e)^2 / m_k \epsilon_v V \quad (1.6)$$

где $\omega_{j\text{LO}}, \omega_{j\text{TO}}, \epsilon_v, V, m_k, Z_k^* e$ - фононные угловые частоты LO и TO-й колебательной моды, диэлектрическая постоянная в вакууме, объем примитивной элементарной ячейки,

атомная масса и эффективная заряд, соответственно. Суммирование для j берется по всем инфракрасно-активным модам и для k по целым атомам в примитивной элементарной ячейке.

Таблица 1.4. Структурные параметры в HgIn_2S_4 и CdIn_2S_4 , где $r(\text{A-X})$ и $r(\text{B-X})$ являются длинами связей между катионом и анионом на позициях А и В соответственно [45]

	HgIn_2S_4
Постоянная решетки	10,812
u-параметр	0,388
$r(\text{A-X})$	2,584
$r(\text{B-X})$	2,562

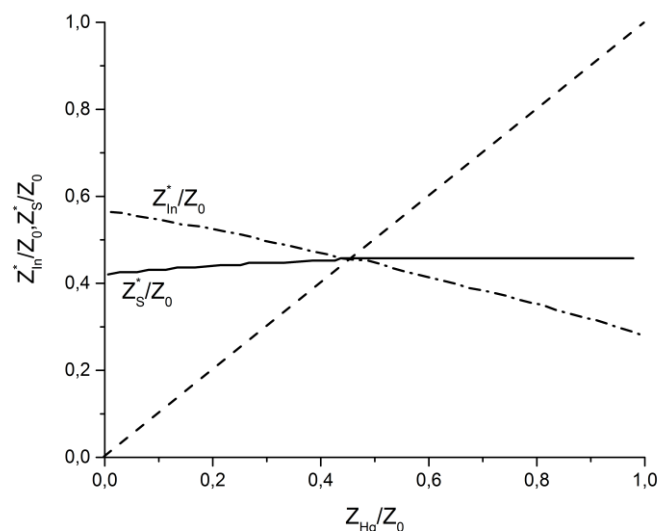


Рис. 1.9. Приведенные эффективные заряды $\text{In}(=Z_{\text{In}}^*/Z_0)$ и $\text{In}(=Z_{\text{In}}^*/Z_0)$ $\text{Hg}(=Z_{\text{S}}^*/Z_0)$, где Z_0 номинальные заряды и соответствуют значениям 2, 3 и 2 для ионов Hg, In и S соответственно .[37]

Таблица 1.5. Эффективные заряды HgIn_2S_4 и CdIn_2S_4 [51]

		$(Z^*)_0$	(Z^*/Z_0)	$e_{\text{S}}^*/Z_0 e$	ϵ_{∞}
HgIn_2S_4	Hg	0,90	0,08~0,45		
	In	1,35	0,50±0,05		6,6
	S	0,90	0,44±0,01	0,39±0,01	

[32].

Второе соотношение представляет собой условие зарядовой нейтральности в примитивной элементарной ячейке и записывается следующим образом.:

$$pZ_A^*e + qZ_B^*e - rZ_X^* = 0 \quad (1.7)$$

где p, q и r - числа каждого типа атома в примитивной элементарной ячейке; 2, 4 и 8 соответственно для соединений шпинели. Чтобы получить три неизвестных из этих двух соотношений, Z_A^*e рассматривается как переменный параметр, а значения Z_B^*e и Z_X^*e вычисляются для каждого значения Z_A^*e . Результат показан на рисунке 1.9. Для расчета эффективных зарядов были использованы приведенные заряды, равные номинальным зарядам Z_0 в 2 – 3 шпинелях. Значения этих номинальных зарядов равны 2, 3 и 2 для атомов А, В и Х соответственно. Как показано на рисунке 1.3, Z_{In}^*/Z_0 и Z_S^*/Z_0 можно определить с хорошей точностью, ограничив значение Z_{Hg}^*/Z_0 в определенных областях.

Рассмотрим два метода определения эффективных зарядов. В первом методе каждое значение определяется как пересечение кривых на рисунке 1.9, предполагая, что отношения между каждым эффективным зарядом равны отношениям между каждым номинальным зарядом [52]. Эффективные заряды, определенные таким образом, обозначены $(Z^*)_0$ в таблице 1.5.

Это предположение обычно неприменимо и на Z_{Hg}^*/Z_0 налагаются определенные ограничения. Если выполняется условие $Z_{Hg}^*/Z_0 \leq Z_{In}^*/Z_0$ [49] между двумя катионами, то доступная область для Z_{In}^*/Z_0 и Z_X^*/Z_0 уменьшается в сторону, где значение больше, относительно диагональной пунктирной линии. Что касается нижнего предела Z_{Hg}^*/Z_0 , берется наименьшее значение в бинарных соединениях. Эффективные заряды, определенные таким образом, записываются как приведенные заряды Z^*/Z_0 в таблице 1.5.

В то же время эффективный заряд Сигетти для аниона, вычисляется с использованием соотношения:

$$Z^*e = e_s^*(\epsilon_\infty + 2)/3\sqrt{\epsilon_\infty} \quad (1.8)$$

Для сравнения эффективные заряды CdIn_2S_4 , полученные Wakamura и др. [51], приведены в таблице 1.5. Эти два соединения имеют почти одинаковые эффективные заряды и, следовательно, имеют одинаковые диэлектрические характеристики. Эти значения почти в два раза выше, чем у Cr-халькогенидных шпинелей [37, 51].

HgIn_2S_4 имеет меньшую ширину запрещенной зоны, чем MgIn_2S_4 (~ 2 эВ при 300 К по сравнению с 2,2 эВ) [53]. На рисунке 1.10 показаны нескорректированные спектры PL, полученные

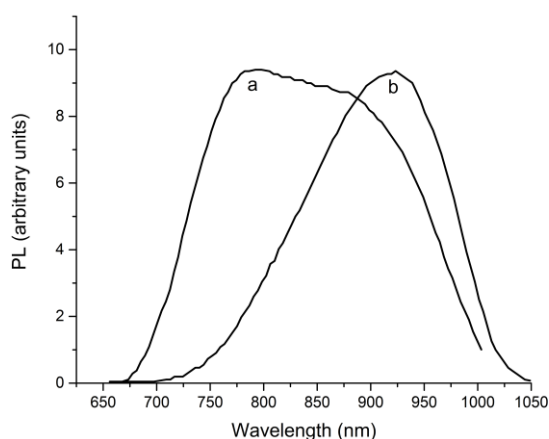


Рис. 1.10. Спектры фотолюминесценции HgIn_2S_4 при $T = 5\text{ K}$; возбуждение при (a) 488 нм и (b) 632 нм [53]

при $T = 5\text{ K}$ с длинами волн возбуждения 488 нм и 632 нм. В спектральной зависимости при возбуждении 632 нм появляется пик эмиссии около 930 нм, а при возбуждении при 488 нм появляется дополнительный пик эмиссии около 790 нм. Очевидно, что разные длины волн возбуждения активируют различные процессы рекомбинации.

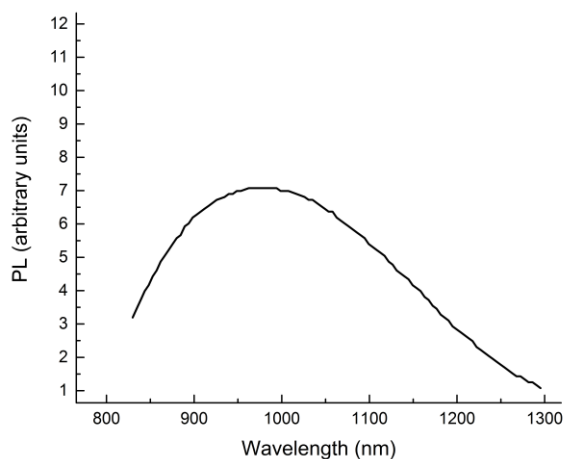


Рис. 1.11. Спектр фотолюминесценции HgIn_2S_4 при $T = 5\text{ K}$, измеренный с помощью Ge детектора $\lambda = 488\text{ нм}$ [53]

Спектральная зависимость фотолюминесценции в области 650 – 1050 нм показана на рисунке 1.10. На рисунке 1.11 показана спектральная зависимость фотолюминесценции в области 825 – 1300 нм.

Ширина запрещенной зоны для кристалла HgIn_2S_4 при 5 К неизвестна. Однако можно отметить, что полосы излучения D-A в других соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, такие как CdIn_2S_4 , ZnIn_2S_4 или MgIn_2S_4 , обычно имеют пики при энергиях на 0,6-0,7 эВ ниже величины запрещенной зоны в зависимости от условий возбуждения. Используя это «правило», можно предположить, что ширина запрещенной зоны составит $\sim 1,9 - 2,1$ эВ в HgIn_2S_4 при 5 К. Такое значение согласуется со значением около 2,0 эВ при комнатной температуре, найденному Беун и др. [53, 54].

Первоначально в 1950 году, в поликристаллической порошкообразной форме были синтезированы тройные халькогены, такие как ZnIn_2S_4 , синтезированные впервые Hahn [45, 55]. Монокристаллы этих соединений, используемые для измерения фундаментальных оптических свойств или рентгеновского анализа, были выращены Ницше и соавт. [56] в 1960 году с использованием химических реакций переноса. Эти соединения были подробно изучены с оптической и электрической точек зрения [57, 58]. Отмечено, что край фундаментального поглощения ZnIn_2S_4 составляет около 2,6 эВ [55].

Анализ кристаллической структуры ZnIn_2S_4 с помощью рентгеновской дифракции был недавно подробно проведен Larre и др. [58], а также авторами [59], и была определена пространственная группа. Если рассматривать структуру с использованием гексагональной системы, элементарная ячейка делится на три блока, складываемых вдоль оси. Химическая связь между блоками представляет собой слабую связь S-S, тогда как связь вдоль направления, перпендикулярного оси с, является сильной связью In-S или Zn-S. Поэтому ZnIn_2S_4 имеет слоистую структуру.

Согласно рентгеновскому анализу, ось с ориентирована перпендикулярно поверхности. Кристалл нелегированный желтого цвета, в то время как легированный медью красного цвета. Поскольку кристалл имеет вышеупомянутую слоистую структуру, очень легко можно получить очень тонкие образцы, подходящие для оптических измерений поглощения в области сильного поглощения, используя лезвие ножа, так же как это можно сделать со слюдой.

Для получения показателя преломления были измерены спектры пропускания тонких образцов. В измеренных спектрах пропускания были обнаружены множество максимумов и минимумов, вызванных интерференционным эффектом. Расстояние между этими интерференционными полосами зависит как от толщины, так и от показателя преломления образца. Исходя из этого факта, можно измерить либо толщину, либо показатель преломления.

Примеры интерференционных спектров показаны на рисунке 1.12. В тонком

образце с плоскопараллельными поверхностями обнаружены очень четкие интерференционные полосы до порядка интерференции более семидесяти.

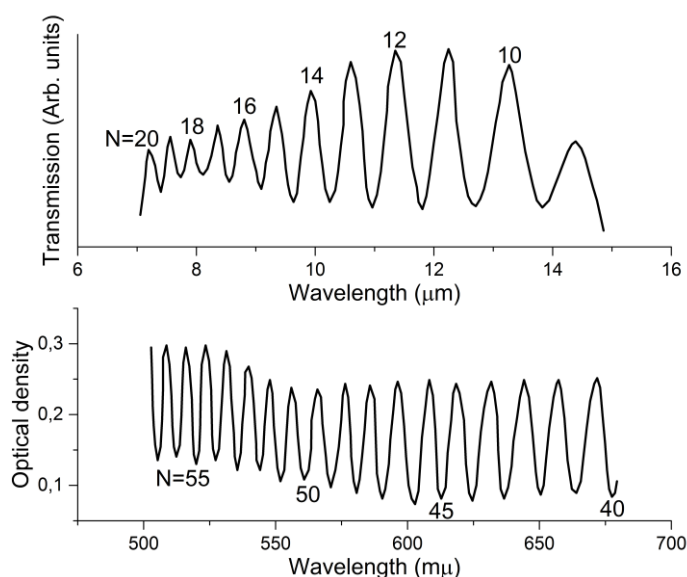


Рис. 1.12. Спектры интерференции, измеренные при комнатной температуре [55]

Уравнение для интерференции пропускания [60],

$$2nd\nu = N \quad (1.9)$$

или

$$T_{max}/T_{min} = [2n(n^2 + 1)]^2 \quad (1.10)$$

где ν - частота, n - показатель преломления, d - толщина образца, N - порядок интерференционной полосы и T - интенсивность пропускания. Уравнение (1.10) следует применять в области, где поглощение отсутствует. Чтобы получить показатель преломления, используя уравнение (1.9), значение d и N должно быть известно. С другой стороны, применение уравнения (1.10) дает непосредственно показатель преломления. Однако этот метод, сильно зависит от состояния поверхности, так что он может быть неприменим. Поэтому было использовано уравнение (1.9).

Используя очень тонкие образцы, было измерено пропускание от видимой области к инфракрасной области, чтобы получить длину волны в инфракрасной области, в которой исчезает интерференционный эффект. Таким образом, был определен порядок интерференции для каждого максимума пропускания. Используя уравнение (1.9) были определены значения nd во всей наблюдаемой области длин волн.

Если N исключается из уравнения (1.9), принимая во внимание малую разность n

между двумя максимумами пропускания, получаем,

$$2nd = \frac{\Delta N}{\Delta \nu + (\Delta n/n\nu)} \quad (1.11)$$

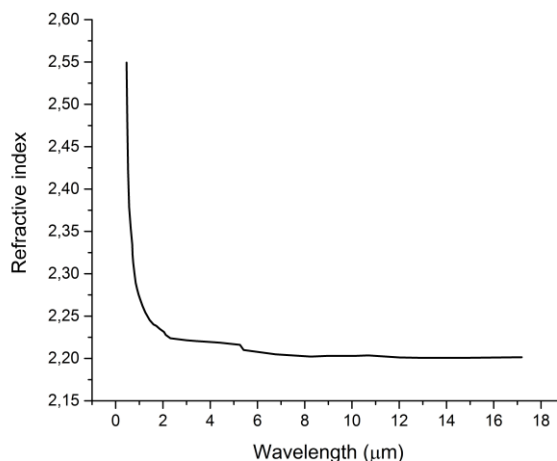


Рис. 1.13. Показатель преломления в видимой и ИК области, измеренные при комнатной температуре [55]

В инфракрасной и видимой областях $\Delta n/n$ и $\Delta \nu/\nu$ имеют порядок 10^{-3} и 10^{-2} соответственно. Поэтому, чтобы получить точное значение показателя преломления n , нельзя пренебрегать небольшим изменением n с длиной волны. Как уже упоминалось выше, зная $\Delta n/n$, можно узнать абсолютное значение n при некоторой длине волны из измерений с образцами, толщина которых была определена. В работе использовались образцы с толщинами 36,0 и 41,3 мкм, и значение n при длине волны около 10 мкм оказалось равным 2,20. Известное значение n дает возможность определить толщину очень тонкого образца. Таким образом, были получены значения зависимости показателя преломления от длины волны в диапазоне от 0,46 до 20 мкм. Результаты показаны на рисунках 1.13 и 1.14. В видимой области значение показателя преломления n увеличивается по мере приближения к коротковолновой области из-за фундаментального поглощения и достигает около 2,50 при 480 нм. Поскольку, как упомянуто выше, в кристаллах образцов, использованных в исследовании, ось c ориентирована перпендикулярно поверхности образцов, полученное значение показателя преломления относится к обыкновенному лучу.

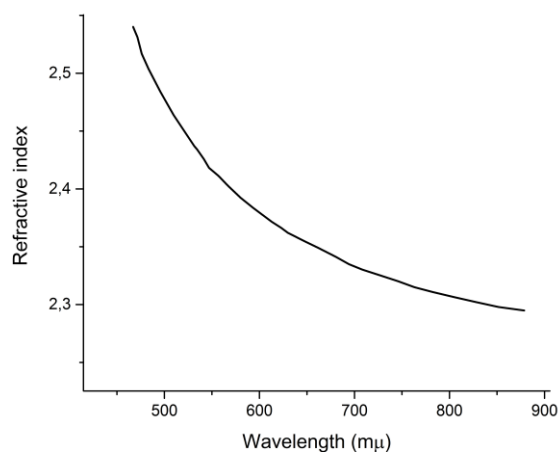


Рис. 1.14. Показатель преломления в видимой области при комнатной температуре [55]

Коэффициент поглощения был рассчитан по спектрам пропускания, с учетом коррекции отражения. Эта поправка была сделана в предположении, что при 700 нм коэффициент поглощения равен нулю.

Результаты при различных температурах показаны на рисунке 1.15, где коэффициент поглощения нанесен на график относительно энергии фотонов.

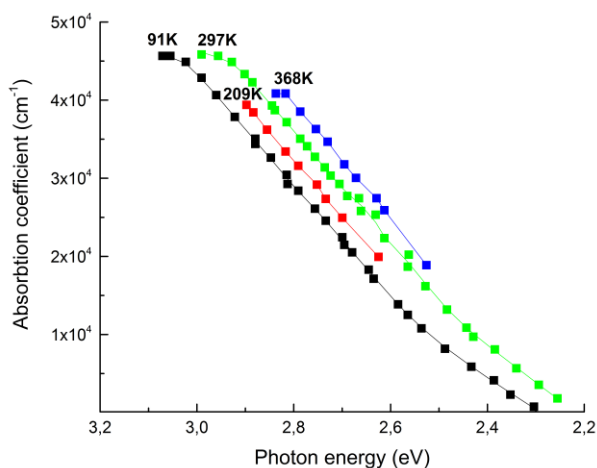


Рис. 1.15. Спектры фундаментального поглощения ZnIn2S4 измеренные при различных температурах [55]

Коэффициент поглощения в диапазоне от 1×10^2 до $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ изменяется как экспоненциальная функция от энергии фотонов. Замечено, что изменение температуры

приводит только к параллельному смещению спектров друг относительно друга и не изменяет их наклона.

Была получена температурная зависимость смещения края поглощения для кристаллов толщиной 5,93 мкм. Результаты показаны на рисунке 1.16. При температуре выше 230 К температурное смещение края фундаментального поглощения равно - $6,3 \times 10^{-4}$ эВ/К. При более низких температурах зависимость температурного смещения края фундаментального поглощения становится значительно меньше.

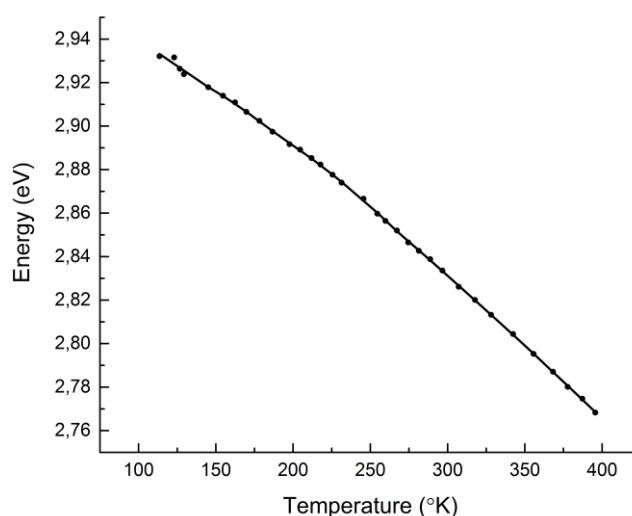


Рис. 1.16. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны ZnIn_2S_4 [55]

Спектры отражения кристаллов измерялись при 100 К и комнатной температуре [55]. Измеренное таким образом отражение монотонно возрастало в сторону более коротких длин волн от 700 нм, и никакого отчетливого пика отражения, соответствующего основному краю поглощения или поглощению экситона, не наблюдалось.

Экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов, показанная на рисунке 1.15, не может быть объяснена законом Урбаха, так как температурные эффекты отличаются от ожидаемых в рамках этого закона. В связи с тем, что ZnIn_2S_4 обладает оптическими свойствами, сходными с ZnS или CdS , было естественно ожидать формирования экситонов. Были проведены измерения поглощения и отражения, однако никакого экситонного эффекта не обнаружено.

Предполагалось, что прямой разрешенный переход между зонами отвечает за область поглощения, где коэффициенты поглощения достаточно велики, порядка 10^4 см^{-1} .

Хорошо известным уравнением поглощения для этого случая является [61]:

$$K = B(h\nu - E_G)^{1/2} \quad (1.12)$$

$$B = \frac{e^2(2m_r)^{3/2}}{nch^2m_e\epsilon_0} f_{if} \quad (1.13)$$

где обозначения имеют обычные значения. f_{if} – сила осциллятора. Может быть представлено объяснение экспоненциального хвоста поглощения, если брать во внимание работу Редфилда [62] о влиянии полей дефектов на край оптического поглощения. Он заявил, что электрические поля заряженных дефектов в полупроводнике расширяют его основной фронт оптического поглощения. Его полуколичественный расчет привел к выводу, что коэффициент поглощения в хвосте фундаментального поглощения изменяется почти экспоненциально от энергии фотона. Также были исследованы инфракрасные спектры поглощения для ZnIn_2S_4 [55, 63, 64].

Кристалл ZnIn_2S_4 вызвал интерес из-за его фотопроводимости [9, 10, 17], люминесценции [11, 59] и электрических свойств [12, 13], а также большое количество вакансий, присутствующих в стехиометрических условиях, которые позволяют рассматривать эти кристаллы как промежуточные структуры между аморфными и кристаллическими полупроводниками.

В спектральной зависимости мнимой части диэлектрической функции обнаружен первый пик при примерно 2,9 эВ, за которым следует плоская структура без особенностей, а также очень резкий скачок после 5,0 эВ, соответствующий началу основных межзонных переходов.

Мнимая и действительная часть диэлектрической постоянной были рассчитаны по соотношению Крамерса-Кронига [14]. Четыре пика присутствуют в мнимой части диэлектрической функции при энергиях от 5,0 до 8,0 эВ, примерно в 5,83; 6,25; 7,16 и 7,70 эВ, что также показано в спектре плотности состояний.

На рисунке 1.17 показан спектр отражения кристалла ZnIn_2S_4 модулированный по длине волны. В спектрах модулированного по длине волны отражения были обнаружены четыре основных пика, которые расположены на 5,61; 6,18; 7,03 и 7,3, 7,45 эВ, что очень хорошо согласуется с результатами немодулированных измерений. В немодулированных и модулированных по длине волны спектрах до энергии ширины запрещенной зоны обнаружены три структуры с энергиями 1,55; 1,80 и 2,13 эВ, их появление вероятно связано с наличием незначительного количества примесей йода.

На рисунке 1.18 представлена вещественная и мнимая части диэлектрической функции вместе с плотностью состояний, рассчитанная методом Крамерса-Кронига на

основе данных рисунка 1.17.

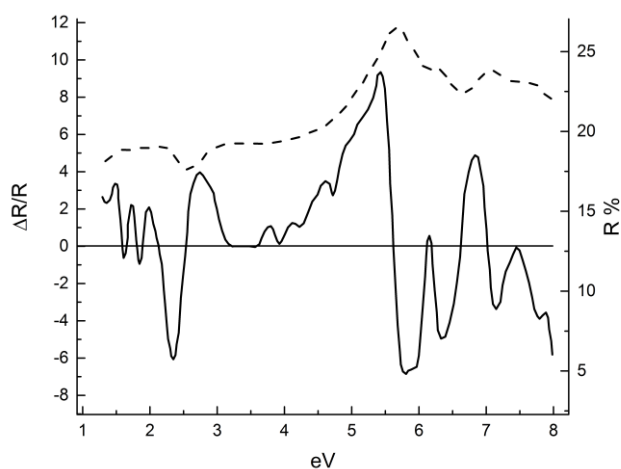


Рис. 1.17. Нормальный спектр отражательной способности (пунктирный) и волновой спектр модулированного отражения (твердого тела) ZnIn_2S_4 при комнатной температуре [17]

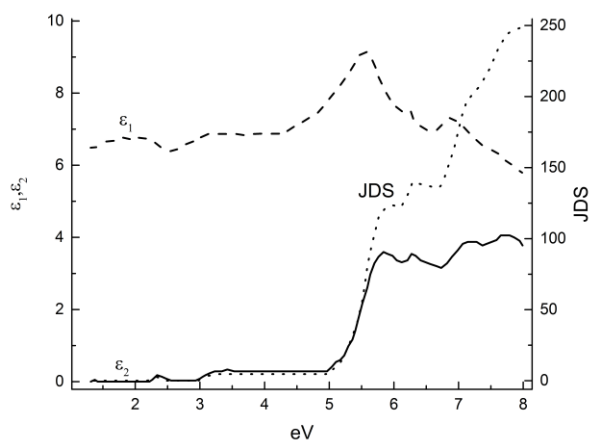


Рис. 1.18. Спектральная зависимость действительной (пунктирная) и мнимой (сплошная) частей диэлектрической функции и плотности состояний (пунктирная) [17]

Что касается межзонных переходов выше 5,0 эВ, была предпринята попытка идентифицировать характер задействованных критических точек. Была использована точная модель диэлектрической проницаемости, как было предложено в работе [15, 16].

1.3 Кристаллическая структура и оптические свойства кристалла TlGaSe_2 .

Соединения группы таллиевых халькогенидов $\text{TlB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ ($\text{B} = \text{In, Ga, C} = \text{S, Se, Te}$), включая монокристаллы TlInSe_2 и TlGaTe_2 , обладают выраженной слоисто-цепочечной структурой. Эти соединения проявляют анизотропные физические свойства, обусловленные свободным движением носителей заряда внутри слоев (цепей), при ограниченном движении между слоями (цепями) из-за вандер-ваальсового взаимодействия и ограниченного перекрытия волновых функций соседних слоев (цепей). Монокристаллы TlInSe_2 и TlGaTe_2 с цепочечной структурой активно исследуются. В частности, для монокристалла TlInSe_2 проведены исследования электрических и фотоэлектрических свойств, а также определены свойства, которые могут быть использованы в дозиметрии рентгеновского диапазона. Влияние интеркалирования ионами лития на эти монокристаллы также подробно изучено [18].

Исследования в работе [19] посвящены влиянию примесей Ag, Cu и Au на электрические свойства монокристаллов TlInSe_2 , а в работах [20, 21] представлены результаты исследования электрических свойств монокристаллов TlGaTe_2 под воздействием гидростатического давления. В работе [22] проведены исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и проводимости монокристаллов TlInSe_2 и TlGaTe_2 в переменных электрических полях. Обнаружено, что в этих соединениях существует последовательность фазовых переходов в области низких температур. Исследование возможности одновременного анион-катионного замещения в соединениях TlInSe_2 и TlGaTe_2 с тетрагональной структурой представляет интерес, также как и изучение образующихся твердых растворов сложного состава [23].

Недавние исследования обнаружили значительный интерес к тройному слоистому кристаллу TlGaSe_2 из-за его сегнетоэлектрических и полупроводниковых свойств, а также последовательности структурных фазовых переходов [25, 26]. Эти переходы в кристаллах происходят из высокотемпературной парафазы в неупорядоченную фазу при $T_i = 118 \text{ K}$, а затем в кометную ферроэлектрическую фазу при $T_c = 108 \text{ K}$, с идентификацией дополнительных метастабильных фаз [26]. Экспериментальные исследования также выявили необычные электрические и оптические характеристики TlGaSe_2 [30, 65-68]. В вольт-амперных характеристиках кристалла наблюдаются нелинейные эффекты с отрицательным дифференциальным сопротивлением, эффекты памяти, аномальная температурная зависимость проводимости и фотопроводимости, а также необычное поведение времени релаксации в интервале температур 145 – 190 K [68]. Предполагается, что упомянутые особенности физических параметров при температурах, далеких от

известных температур фазовых переходов, могут быть связаны с неравновесными электронными фазовыми переходами. Тем не менее, теоретическое описание этих переходов для TlGaSe_2 остается неизученным [68]. Элементарная ячейка и зонная структура монокристалла TlGaSe_2 представлены на рисунке 1.19. В частности, в вольт-амперных характеристиках нелинейные эффекты, сопровождающиеся отрицательным дифференциальным сопротивлением, эффектами памяти, необычной температурной зависимостью проводимости и фотопроводимости, аномальным поведением времени релаксации в области температур 145 – 190 К. Было высказано предположение [68], что вышеупомянутые особенности физических параметров в интервале температур, довольно далеких от известных температур фазовых переходов, могут быть связаны с неравновесными электронными фазовыми переходами. Однако теоретическое описание этих переходов для TlGaSe_2 все еще отсутствует [68]. Элементарная ячейка и зонная структура монокристалла TlGaSe_2 представлена на рисунке 1.19.

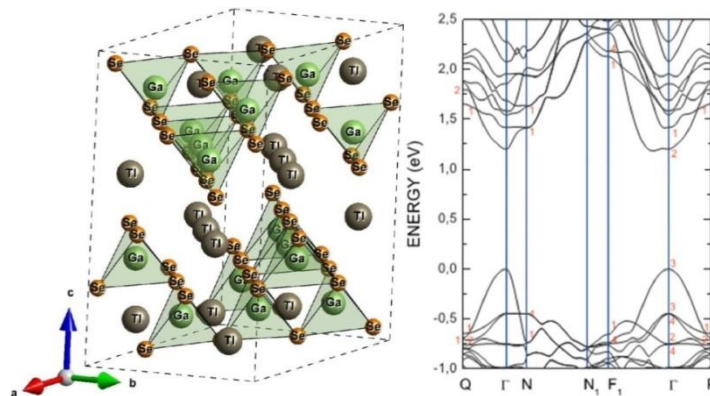


Рис. 1.19. Слева: обычная элементарная ячейка кристалла TlGaSe_2 . Справа: зонная структура TlGaSe_2 вблизи E_g [68]

Полученные значения непрямой запрещенной зоны находятся в диапазоне 2,06 – 1,97 эВ (TlGaSe_2) при изменении температуры от 10 до 300 К, как показано на рисунке 1.20. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны может быть представлена соотношением [69]:

$$E_{gi}(T) = E_{gi}(0) + \frac{\gamma T^2}{T + \beta} \quad (1.14)$$

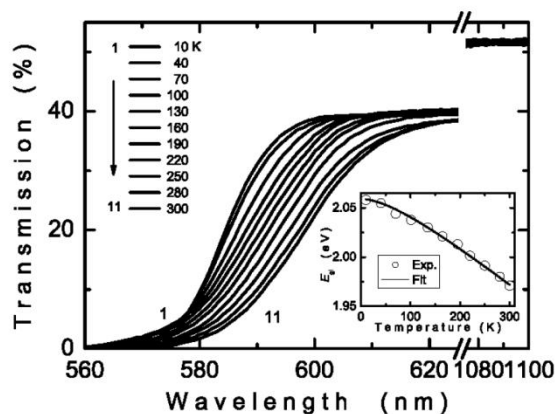


Рис. 1.20. Спектральная зависимость пропускания в диапазоне температур 10 - 300 К TlGaSe₂ [69]

Авторами работы [70] были изучены оптические свойства слоистых одноосных кристаллов TlGaSe₂. Спектральные и оптические параметры были определены с использованием спектрофотометрических измерений пропускания и отражения в диапазоне длин волн от 200 до 2500 нм. Дисперсионная кривая показателя преломления показывает аномальную дисперсию в области поглощения и нормальную в области пропускания. Определены прямая и непрямая запрещенные зоны со значениями 2,08 и 1,93 эВ соответственно.

Спектральная зависимость (в диапазоне длин волн от 200 до 2500 нм) пропускания, T , и отражения, R , для слоистого одноосного кристалла TlGaSe₂ представлена на рисунке 1.21. Авторы пришли к выводу, что свет не диспергируется, что указывает на то, что слоистый одноосный кристалл TlGaSe₂ является однородным. Совершенно ясно, что при больших длинах волн ($\lambda > 800$ нм) кристалл становится прозрачным, и свет не рассеивается или не поглощается, то есть существует область непоглощения ($T + R = 1$). Неравенство $T + R < 1$ при более коротких длинах волн ($\lambda < 800$ нм) указывает на наличие поглощения, то есть наличие поглощающей области. Точность вычисленных значений показателя преломления (n) и показателя поглощения (k) в основном ограничивается погрешностью измерений длины волны (λ). Точность измерений составляет $k = \pm 0,2$ нм и $n = \pm 0,3$. В области нормальной дисперсии $\lambda > 800$ нм путем применения одноосцилляторной модели были получены параметры осциллятора. На рисунке 1.22 показана зависимость показателя преломления (n) от длины волны (λ).

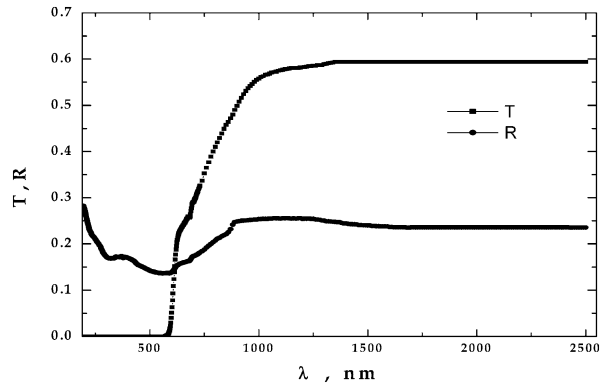


Рис. 1.21. Спектральная зависимость пропускания (T) и отражения (R) для монокристалла TlGaSe₂ в спектральном диапазоне 200-2500 нм [70]

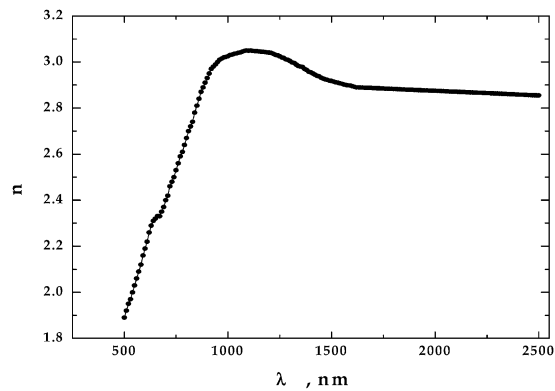


Рис. 1.22. Спектральная зависимость показателя преломления для монокристалла TlGaSe₂ [70]

Показатель поглощения k для слоистого одноосного кристалла TlGaSe₂ был определен на основе абсолютных значений измеренного пропускания и отражения при нормальном падении света. Результат для спектральной зависимости k для слоистого одноосного кристалла TlGaSe₂ показан на рисунке 1.23.

Зависимость $(\alpha\hbar\nu)^x$ от энергии фотона $(\hbar\nu)$ была построена для $x = 2$ для прямых переходов (рисунок 1.24(a)) и для $x = 1/2$ для непрямых переходов (рисунок 1.24(b)). Экстраполируя линейную часть каждой кривой к более низким энергиям фотона, точка пересечения с осью $\hbar\nu$ существует при $(\alpha\hbar\nu)^{1/2} = 0$, что дает соответствующие прямую и непрямую энергетические запрещенные зоны. Хвосты, связанные с краем начального уровня, приписываются фононам, содействующим непрямым электронным переходам. Полученные значения для не прямой энергетической зоны пропускания E_g^{ind} и энергий фононов E_{phonon} для слоистого одноосного кристалла TlGaSe₂ составляют 1,93 эВ и 61 мэВ соответственно, в то время как прямая энергетическая зона пропускания E_g^{d} равна 2,08 эВ, как показано на рисунке 1.24(a).

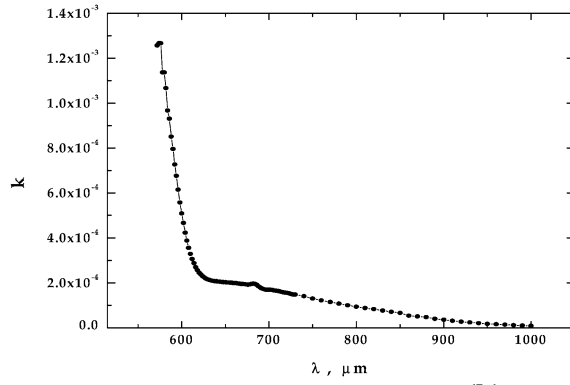


Рис. 1.23. Спектральная зависимость поглощения (k) от длины волны (λ) для монокристалла TiGaSe_2 [70]

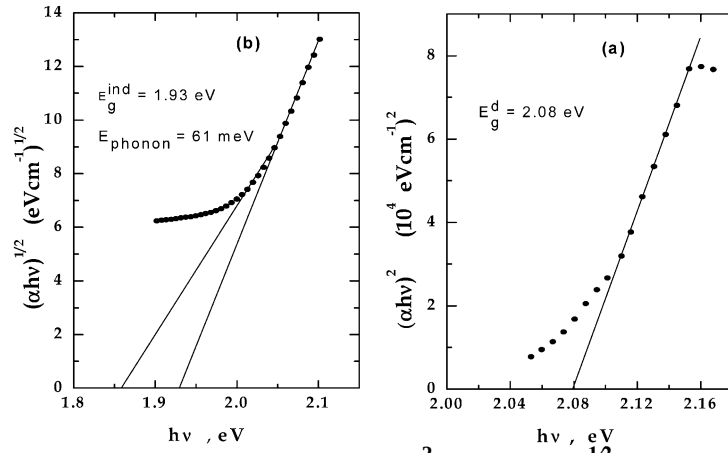


Рис. 1.24. Спектральная зависимость (а) $(\alpha h\nu)^2$ и (б) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ в зависимости от энергии фотона ($h\nu$) для монокристалла TiGaSe_2 [70]

Изменения диэлектрических постоянных ϵ_1 и ϵ_2 (где ϵ_1 и ϵ_2 являются действительными и мнимыми диэлектрическими постоянными соответственно) как функции от энергии фотона для слоистого одноосного кристалла TiGaSe_2 показаны на рисунке 1.25. На рисунке не наблюдается максимумов поглощения, и диэлектрическая постоянная ϵ_1 уменьшается при увеличении энергии падающего фотона, в отличие от ϵ_2 .

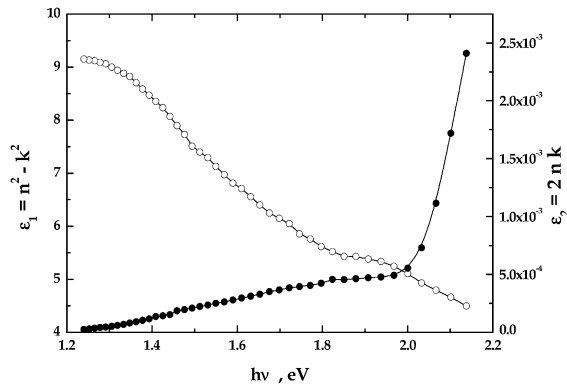


Рис. 1.25. Спектральная зависимость диэлектрической постоянной ϵ_1 и ϵ_2 в зависимости от энергии фотона ($h\nu$) для монокристалла TiGaSe_2 [70]

1.4 Выводы к первой главе:

1. Кристаллическая структура изучаемых полупроводников ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и TlGaSe_2 хорошо установлена и исследована. Кристаллы ZnAl_2Se_4 кристаллизуются в решетке с пространственной группой $I_4(S^4_2)$. Кристаллы HgIn_2S_4 являются шпинелями, а соединение ZnIn_2S_4 кристаллизуется в слоистой структуре C^5_{3v} . Группа таллиевых халькогенидных соединений, к которым относятся монокристаллы TlGaSe_2 , обладает ярко выраженной слоисто-цепочечной структурой и приписывается пространственной группе $C2/c$ (C_{2h}^6). Все эти кристаллы обладают анизотропией оптических свойств и могут обладать эффектом двулучепреломления, что в свою очередь приводит к возможности существования изотропных длин волн (при которых показатели преломления обыкновенной и необыкновенной волн равны), что открывает возможности применения этих материалов в качестве оптических фильтров.
2. Результаты проведенного анализа свидетельствуют о необходимости исследования анизотропии оптических свойств в области края поглощения кристаллов ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и TlGaSe_2 , а также определения зависимости показателя преломления от поляризации и направления волнового вектора света относительно оптической оси кристаллов и определения положения изотропных точек (λ_0).
3. Результаты указывают так же на необходимость исследования поляризационных зависимостей экситонных спектров в кристаллах ZnAl_2Se_4 и TlGaSe_2 с более высоким разрешением, чем было сделано ранее, и попытаться обнаружить экситонные состояния в кристаллах ZnIn_2S_4 и HgIn_2S_4 . Эти исследования необходимы для выявления ширины запрещенной зоны и параметров экситонных состояний, используя неразрушающие методы оптической спектроскопии (спектры пропускания, отражения, фотолюминесценции и модулированного по длине волны отражения и пропускания, измеренные при различных температурах в диапазоне 10 – 300 K).
4. Наблюдается отсутствие данных о поляризационной зависимости спектров отражения в спектральной области 2 – 6 эВ для кристаллов ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и TlGaSe_2 . Эти данные представляют особый интерес для уточнения зазоров в зонной энергетической структуре в различных точках зоны Бриллюэна путем интерпретации электронных переходов, в рамках теоретически рассчитанной зонной структуры. Измеренные спектры так же позволяют определить оптические функции (n , k , ε_1 , ε_2) в широком диапазоне длин волн.

2. Методы измерения оптических спектров отражения, поглощения и люминесценции

Данная работа была выполнена в лаборатории Оптической спектроскопии и Оптической связи, входящей в состав Национального Центра Изучения и Тестирования Материалов, Технический Университет Молдовы.

2.1 Измерения спектров пропускания и отражения

Спектры пропускания и отражения измерялись при двух режимах работы установки:

- с применением модуляции по интенсивности излучения (амплитудная модуляция)
- с применением модуляции по длине волны (λ -модуляции)

В случае амплитудной модуляции перед входной щелью монохроматора устанавливается модулятор с опто-парой сигнал, с которого подается на синхронный детектор.

Модуляция по длине волны осуществлена посредством реле, установленного в корпусе монохроматора и присоединенного к выходному зеркалу, данное реле подключено к звуковому генератору и колеблется с заданной частотой, сигнал со звукового генератора подается также на синхронный детектор.

Юстировка при измерении спектров пропускания и отражения производится в следующем порядке:

- настройка усилителя и синхронного детектора на частоту работы модулятора
- включение источника света (галогеновая лампа)
- установка исследуемого полупроводникового образца в криостат
- посредством линз световой поток от лампы направляется и фокусируется на образец
- проходящий через образец световой поток фокусируется посредством конденсора на входную щель монохроматора
- включаем модулятор, усилитель, синхронный детектор, электронный вольтметр и питание ФЭУ, далее по сигналу от образца производится более тонкая юстировка.
- измерение спектра в заданном интервале длин волн (энергий).

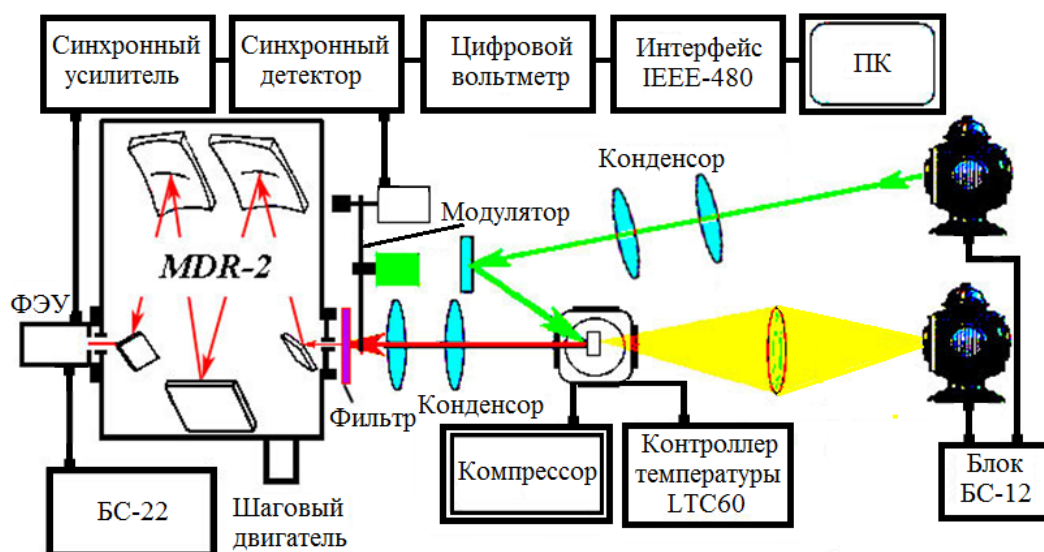


Рис. 2.1. Схема оптической установки для измерения спектров пропускания и отражения

Оптическая установка для измерения спектров пропускания изображена на рисунке 2.1. Она включает в себя следующие элементы: – светосильный спектрометр МДР-2, светосила 1:2, дисперсия $5\text{\AA}/\text{мм}$, источник света с блоком питания БС-12, Криостат Cryogenic Systems LTC-22, Фотоэлектронный умножитель с блоком питания БС-22, Усилитель, Синхронный детектор, Электронный вольтметр, Цифро-аналоговый преобразователь с интерфейсом IEEE-480 и ПК.

2.2 Методика измерения спектров фотолюминесценции

Оптическая установка для измерения спектров фотолюминесценции с использованием двойного светосильного спектрометра включает в себя следующие элементы: – двойной светосильный спектрометр СДЛ, светосила 1:2, дисперсия $5\text{\AA}/\text{мм}$, Ar⁺ лазер или He-Ne лазер, источник света с блоком питания БС-12, Криостат Cryogenic Systems LTC-22, фотоэлектронный умножитель с блоком питания БС-22, Усилитель, Электронный вольтметр, Цифро-аналоговый преобразователь с интерфейсом IEEE-480 и ПК. Схема установки изображена на рисунке 2.2.

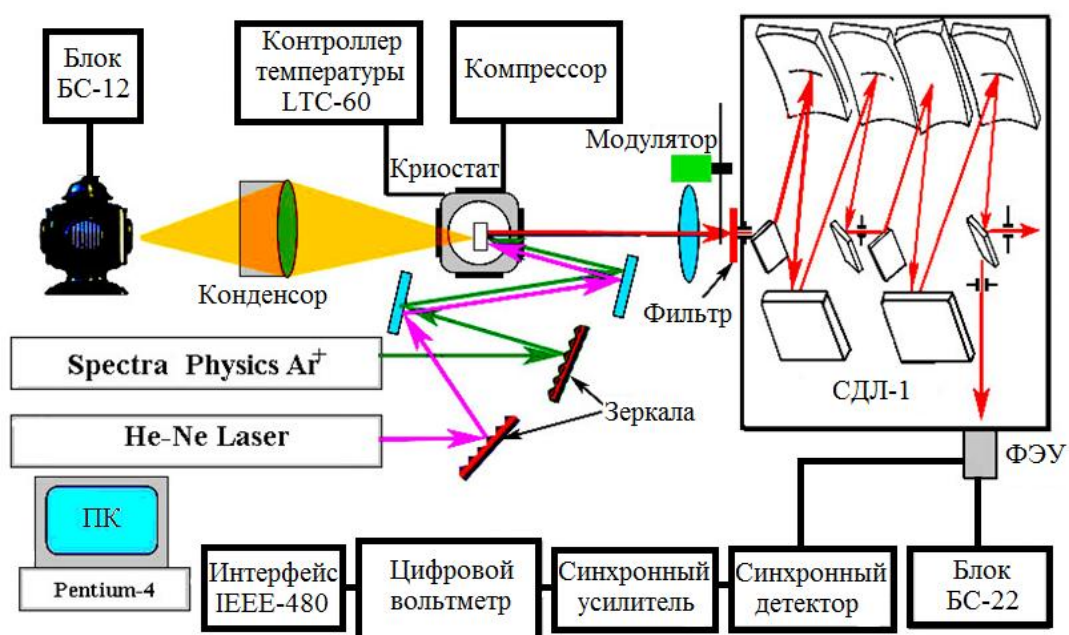


Рис. 2.2. Схема установки для измерения спектров фотолюминесценции

Юстировка установки производится в следующем порядке:

- включение лазера (для выхода на рабочий режим), включение источника света
- установка образца в криостат и юстировка прибора на пропускание
- световой луч лазера направляется в точку прохождения светового потока лампы накаливания.
- при помощи конденсора излучаемый световой поток от образца направляется на входную щель монохроматора (в случае с видимым излучением и эффектом фотолюминесценции проявляющемся при комнатной температуре)
- после включения всех измерительных приборов производится тонкая юстировка по показаниям приборов.
- измерение спектров фотолюминесценции в заданном диапазоне длин волн.

2.3 Методика измерения спектров Рамановского рассеяния

Оптическая установка для измерения спектров Рамановского рассеяния включает в себя следующие элементы: – Двойной светосильный Рамановский спектрометр ДФС-32, светосила 1:5, дисперсия 5Å/мм. Ar⁺ лазер или He-Ne лазер, Источник света с блоком питания БС-12, Криостат Cryogenic Systems LTC-22, Фотоэлектронный умножитель с блоком питания БС-22, Усилитель, Электронный вольтметр, Цифро-аналоговый преобразователь с интерфейсом IEEE-480 и ПК. Схема установки изображена на рисунке 2.3.

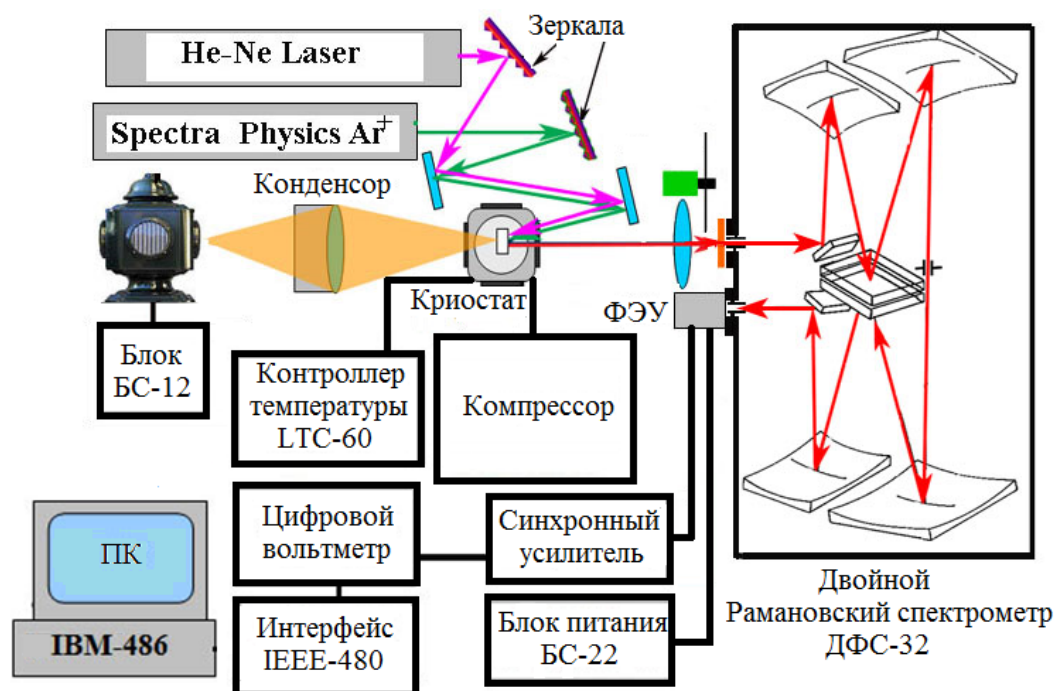


Рис. 2.3. Схема оптической установки для измерения спектров Комбинационного Рамановского рассеяния

Юстировка установки производится в следующем порядке:

- включение лазера (для выхода на рабочий режим)
- включение источника света
- установка образца в криостат и юстировка прибора на пропускание
- световой луч лазера направляется в точку прохождения светового потока лампы накаливания.
- включение всех измерительных приборов
- измерение спектров Комбинационного Рамановского рассеяния.

2.4 Методы расчета параметров кристаллов из оптических спектров

В первом приближении **экситон** в диэлектрике или полупроводниковом кристалле можно рассматривать как электронно-дырочную пару, связанную кулоновским взаимодействием. Экситон обладает конечной эффективной массой, равной сумме масс электрона и дырки, и может свободно распространяться по кристаллу. Свойства экситона, в первую очередь его симметрия и масса, обусловлены характеристиками зоны проводимости и валентной зоны, к которым относятся квазичастицы, образующие экситон.

Экситонные поляритоны представляют собой составные квазичастицы, образованные смешиванием фотонов и дипольно-активных экситонов [71, 72]. Пунктирные линии на рисунке 2.4,а показывают (в виде зависимости энергии от величины волнового вектора) дисперсионные кривые невзаимодействующих фотонов (световая прямая $\omega = ck/\sqrt{\varepsilon_b}$) и экситонов, которым в простейшем случае соответствует параболическая зона:

$$\omega_{ex} = \omega_T + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (2.1)$$

Здесь ω - частота фотонов, k — величина волнового вектора, ε_b - фоновая диэлектрическая проницаемость, содержащая вклад от всех резонансов за исключением рассматриваемого экситонного перехода, ω_T — частота экситонов при $k = 0$, M — эффективная масса экситона, $\hbar$ — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме. Если экситоны дипольно-активны и смешиваются с фотонами, то дисперсионная кривая возникающих экситонных поляритонов описывается, следующим неявным уравнением, дающим частотную зависимость диэлектрической функции:

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon_b + \sum \frac{4\pi\beta(k)}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ex}^2(k)}} \quad (2.2.)$$

Здесь $4\pi\beta(k)$ — зависящая от волнового вектора сила осциллятора. При таком описании пренебрегается затуханием экситонных поляритонов, поскольку оно оказывает обычно пренебрежимо малое влияние на форму дисперсионных кривых. Для изолированной параболической экситонной зоны дисперсионная кривая экситонных поляритонов представлена сплошной кривой на рисунке 2.4,а. Выше некоторой энергии ω_L две одинаково поляризованные волны могут распространяться одновременно [71,72]. Из (уравнения 2.2) следует, что при $k = 0$ величина $4\pi\beta(0)$ просто связана с продольно-поперечным расщеплением экситонных состояний в центре зоны:

$$4\pi\beta(0) \cong \frac{2\varepsilon_b\omega_{LT}}{\omega_T} \quad (2.3)$$

где $\omega_{LT} = \omega_L - \omega_T$. Значительно ниже резонансной частоты экситона ω_T экситонные поляритоны имеют в основном светоподобный характер.

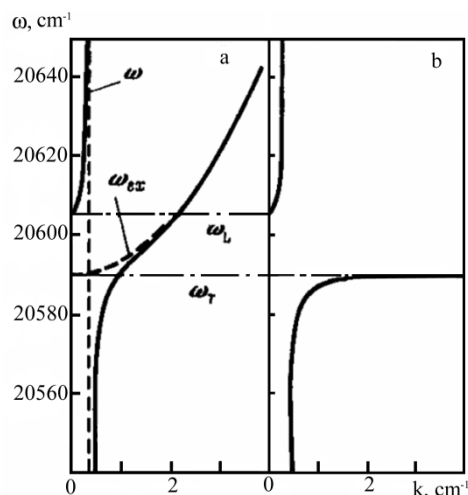


Рис. 2.4. Зависимость частоты от величины волнового вектора $\vec{k}$ для экситонных поляритонов а — дисперсионные кривые фотонов ($\omega = ck/\sqrt{\varepsilon_b}$) и экситонов ($\omega_{ex} = \omega_T + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$) в отсутствие взаимодействия (пунктирные линии) и с учетом смешивания (сплошные кривые). Значения параметров соответствуют экситонному состоянию $n = 1$ (основное состояние) А в кристаллах CdS; б — дисперсионная кривая экситонных поляритонов в отсутствие пространственной дисперсии ($M = \infty$) [71-73].

С ростом частоты поляритонные состояния приобретают все более выраженный экситонный характер, и выше ω_T их можно считать экситоноподобными. Выше частоты ω_L появляется также новая внутренняя (или верхняя) поляритонная ветвь, которая быстро приобретает светоподобный характер с ростом частоты. Одновременное существование на одной частоте двух волн обусловлено конечностью эффективной массы экситона M^* , что приводит к зависимости энергии экситона от волнового вектора. Если бы масса была бесконечной (т.е. в отсутствие пространственной дисперсии), для каждой частоты существовало бы только одно поляритонное состояние, а между частотами ω_L и ω_T образовалась бы энергетическая щель, в которой волны распространяться не могут (см. рисунке 2.4, б). Для экспериментального доказательства существования пространственной дисперсии в области поляритонного резонанса требуется, как минимум установить наличие кривизны нижней ветви дисперсионной кривой поляритонов (или изменение кривизны верхней ветви) [71, 72]. Сам факт существования верхней ветви достаточным доказательством не является.

Описанный характер поляритонной дисперсии осуществляется для одной из наиболее исследованных систем, соответствующий экситонному состоянию $n = 1$ А в кристаллах CdS. Это состояние образовано электроном в зоне проводимости и дыркой из верхней валентной зоны. Однако для многих кристаллов существуют несколько подзон в верхней валентной зоне в $\vec{k}=0$. Это обуславливает несколько экситонных серии в узкой области энергий. Эти серии влияют друг на друга, изменяя контуры диэлектрической постоянной, а соответственно и контуры спектров отражения [71-73]. Контуры спектров отражения могут быть анализированы исходя из следующих соотношений:

$$R(\omega) = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2 \quad (2.4)$$

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_b + \frac{\varepsilon_b \omega_{LT}}{\omega_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} - \omega - i\gamma} \quad (2.5)$$

$$n^2 = \varepsilon(\omega, k) = \frac{c^2 k^2}{\omega^2} \quad (2.6)$$

$$\omega_{LT} = \omega_L - \omega_0 \quad (2.7)$$

$$M = m_c^* + m_v^* \quad (2.8)$$

При слабом поляритонном эффекте, т.е. при условии выполнения:

$$M \rightarrow \infty, \omega_{LT} \ll \gamma, \omega_{LT}/\gamma \ll 1 \quad (2.9)$$

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_b + \frac{\varepsilon_b \omega_{LT}}{\omega_0 - \omega - i\gamma} \quad (2.10)$$

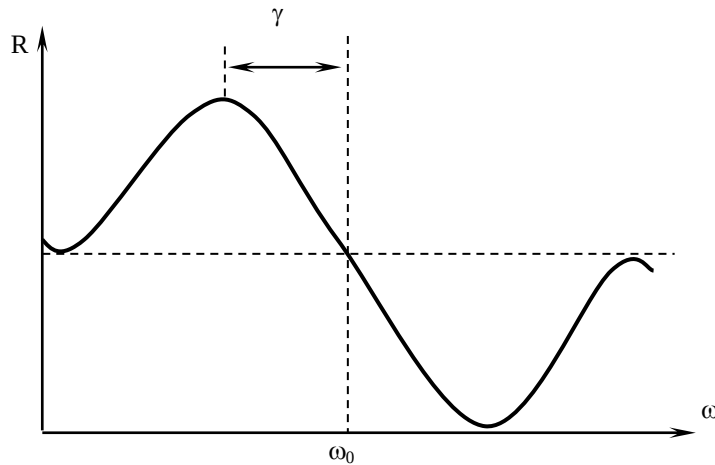


Рис. 2.5. Спектры отражения в области экситонного поляритона при слабом поляритонном эффекте [71-73]

Коэффициент отражения (рисунок 2.5) экситонных поляритонов без учета пространственной дисперсии для поперечных волн определяется следующими выражениями:

$$n = \frac{ck}{\omega}; n_0 = \sqrt{\varepsilon_b}; n = n_0 \left[1 + \frac{\omega_{LT}}{\omega_0 - \omega - i\gamma} \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

$$R_0 = \left| \frac{n_0 - 1}{n_0 + 1} \right|^2; R_0 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_b} - 1}{\sqrt{\varepsilon_b} + 1} \right|^2 \quad (2.12)$$

$$R(\omega) = R_0 \left[1 + \frac{2n_0}{n_0^2 - 1} \frac{\omega_{LT}(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2} \right] \quad (2.13)$$

Без учета пространственной дисперсии коэффициент отражения изменяется, как представлено на рисунке 2.6, при сильном поляритонном эффекте, т.е. когда выполняется следующие условия:

$$M \rightarrow \infty, \omega_{LT} \gg \gamma, \gamma = 0 \quad (2.14)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_b \frac{\omega_{LT}}{\omega_0 - \omega} = \varepsilon_b \frac{\omega_L - \omega_0}{\omega_0 - \omega} \quad (2.15)$$

$$n = n_0 \sqrt{\frac{\omega_L - \omega_0}{\omega_0 - \omega}} \quad (2.16)$$

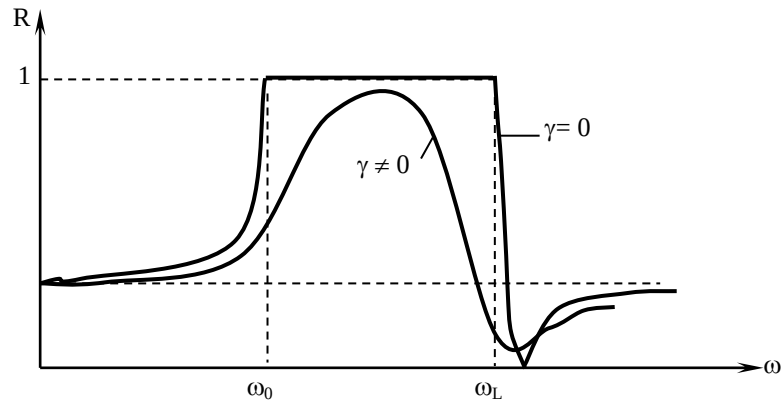


Рис. 2.6. Спектры отражения в области экситонных поляритонов при сильном поляритонном эффекте без учета пространственной дисперсии [71-73]

Коэффициент отражения имеет вид, представленный на рисунке 2.7 при сильном поляритонном эффекте, при учете пространственной дисперсии и при выполнении следующих условий: $M, \omega_{LT} \gg \gamma$

1) фактор затухания равен нулю ($\gamma = 0$)

$$\varepsilon(\omega, \vec{q}) = \varepsilon_f \left(1 + \frac{\omega_{LT}}{\omega_0 - \omega + \frac{\hbar^2 q^2}{2M}} \right) \quad (2.17)$$

С учетом дополнительных граничных условий Пекаря

$$n_{1,2}(\omega) = \left\{ \varepsilon_b + \frac{1}{2} [a \pm (a^2 + b)^{1/2}] \right\}^{1/2} \quad (2.18)$$

$$a = \frac{Mc^2}{\hbar\omega_0\omega^2} (\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma) - \varepsilon_b; b = 8 \frac{Mc^2\varepsilon_0\omega_{LT}}{\hbar\omega^2} \quad (2.19)$$

$$n_{1,2} = \left\{ \varepsilon_b + \frac{1}{2} \left[\frac{2Mc^2(\omega - \omega_0)}{\hbar\omega^2} - \varepsilon_b \right] \pm \left[\left(\frac{2Mc^2(\omega - \omega_0)}{\hbar\omega^2} - \varepsilon_b \right)^2 + \frac{8Mc^2\varepsilon_b\omega_{LT}}{\hbar\omega^2} \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (2.20)$$

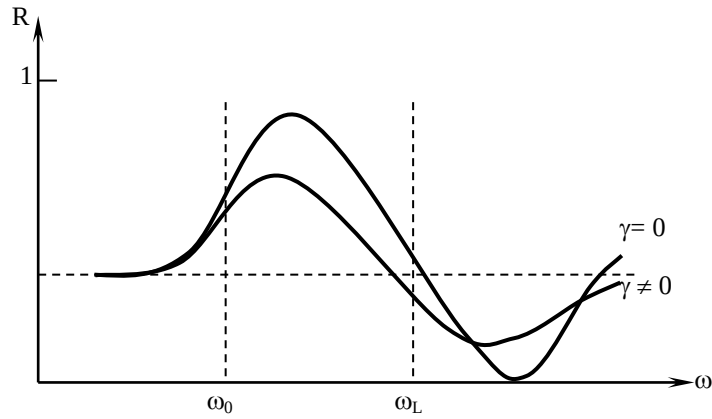


Рис. 2.7. Спектры отражения экситонных поляритонов при сильном поляритонном эффекте и при учете пространственной дисперсии [71-73]

2) фактор затухания не равен нулю $\gamma \neq 0$

$$R = \left| \frac{1 - n^*}{1 + n^*} \right|^2 \quad (2.21)$$

$$n^* = \frac{n_1 n_2 + \varepsilon_b}{n_1 + n_2} \quad (2.22)$$

$$(n_1 \cdot n_2)^2 = -\varepsilon_b \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\Gamma\omega}{\omega_0^2} \right) \frac{Mc^2\omega_0}{\hbar\omega^2} - \frac{2\omega_{LT}\varepsilon_b Mc^2}{\hbar\omega^2}; \quad (2.23)$$

$$(n_1 + n_2)^2 = \varepsilon_b - \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2}\right) \frac{Mc^2\omega_0}{\hbar\omega^2} - 2 \left[\varepsilon_b \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2}\right) \frac{Mc^2\omega_0}{\hbar\omega^2} + \frac{2\omega_{LT}\varepsilon_b Mc^2}{\hbar\omega^2} \right]^{1/2} \quad (2.24)$$

$$R = \left| \frac{\left(\frac{1-n_0}{1+n_0}\right) + \left(\frac{n_0-n^*}{n_0+n^*}\right) e^{i2kn_0l}}{1 + \left(\frac{1-n_0}{1+n_0}\right) \cdot \left(\frac{n_0-n^*}{n_0+n^*}\right) e^{i2kn_0l}} \right|^2 \quad (2.25)$$

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left[\varepsilon_b \left(1 + \frac{2\omega_{LT}/\omega_0}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{i\gamma\omega}{\omega_0^2}} \right) \right] \quad (2.26)$$

При наличии двух близко расположенных экситонных серий, например А и С, на коэффициент отражения С-экситона с учетом пространственной дисперсии и мёртвого слоя, влияет диэлектрическая постоянная экситона А (рисунок 2.8).

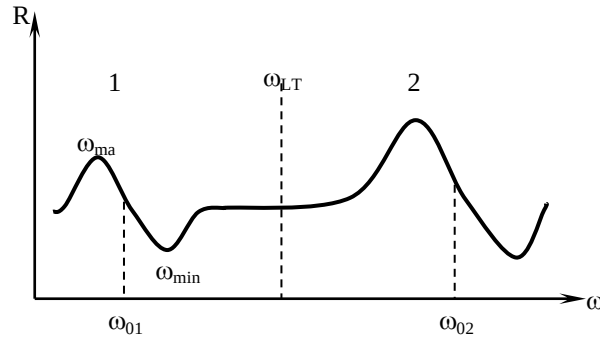


Рис. 2.8. Спектры отражения экситонных поляритонов с двумя осцилляторами [71-73]

Диэлектрическая постоянная с учетом того, что на спектральной зависимости (рисунок 2.8) цифрой 1 обозначен А-экситон - 1(А) и цифрой 2 С-экситон - 2(С), состояния имеет вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_b + \frac{2\pi\beta_{01}\omega_{01}^2}{\omega_{01}^2 - \omega^2 + \frac{\hbar\omega_{01}}{M_1}k^2 - i\omega\gamma_1} + \frac{2\pi\beta_{01}\omega_{02}^2}{\omega_{02}^2 - \omega^2 + \frac{\hbar\omega_{02}}{M_1}k^2 - i\omega\gamma_2} \quad (2.27)$$

$$\omega_{LT} = \frac{2\pi\beta_0\omega_0}{\varepsilon_b} \quad (2.28)$$

В области резонанса из расчетов спектров отражения состояния 1(А) полученных из эксперимента определяется спектральная зависимость диэлектрической постоянной

(рисунок 2.9), которая учитывается в расчетах контура спектров отражения состояния 2(C).

$$|\omega - \omega_0| \ll \omega_0 \quad (2.29)$$

$$\omega_0^2 - \omega^2 \approx 2\omega_0(\omega_0 - \omega) \quad (2.30)$$

$$i\omega\gamma \approx i\omega_0\gamma \quad (2.31)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_b + \frac{2\pi\beta_{01}\omega_{01}}{\omega_{01} - \omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_1} - \frac{i\gamma_1}{2}} + \frac{4\pi\beta_{02}\omega_{02}^2}{\omega_{02}^2 - \omega^2} \quad (2.32)$$

$$\omega_{LT2} = \frac{2\pi\beta_{02}\omega_{02}}{\varepsilon_b} \quad (2.33)$$

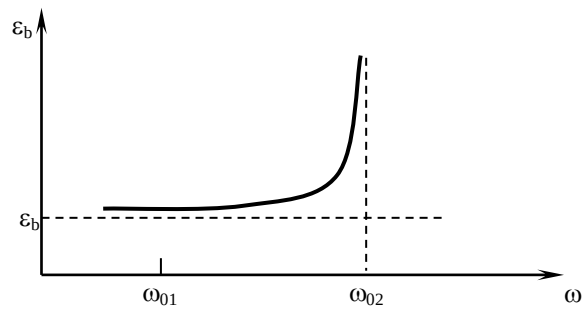


Рис. 2.9. Изменение диэлектрической постоянной состояния 1(A) в длинноволновой области состояния 2(C) [71-73]

Для состояния 2(C) диэлектрическая постоянная содержит градиент от контура диэлектрической постоянной осциллятора 1(A), рисунок 2.10.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{2\pi\beta_{02}\omega_{02}}{\omega_{02} - \omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_2} - \frac{i\gamma_2}{2}} + \frac{4\pi\beta_{01}\omega_{01}^2}{\omega_{01}^2 - \omega^2} \quad (2.34)$$

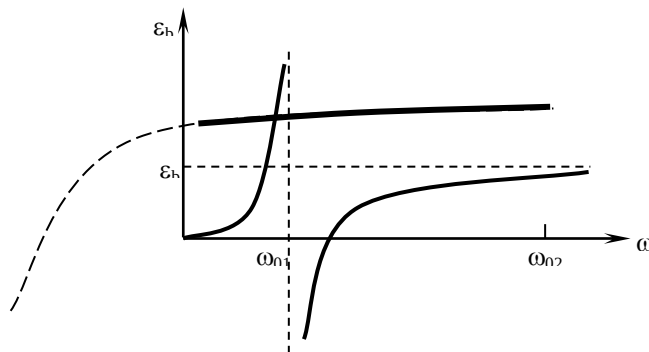


Рис. 2.10. Влияние диэлектрической постоянной осциллятора 1(A) на диэлектрическую постоянную осциллятора 2(C) [71-73]

Учитывая вышеизложенное, можно рассчитать частотную зависимость ε_b без учета пространственной дисперсии и с учетом градиентов диэлектрической постоянной, в области $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Рассчитывая диэлектрическую постоянную для осциллятора 2(C) при вышеизложенных особенностях при $l = 60 \text{ \AA}$ получается контур, представленный на рисунке 2.11.

$$\varepsilon = \varepsilon_b + \frac{\varepsilon_b^{(1)} \omega_{LT}^{(1)}}{\omega_{01} - \omega - \frac{i\gamma_1}{2}} + \frac{\varepsilon_0^{(2)} \omega_{LT}^{(2)}}{\omega_{02} - \omega - \frac{i\gamma_2}{2}} \quad (2.35)$$

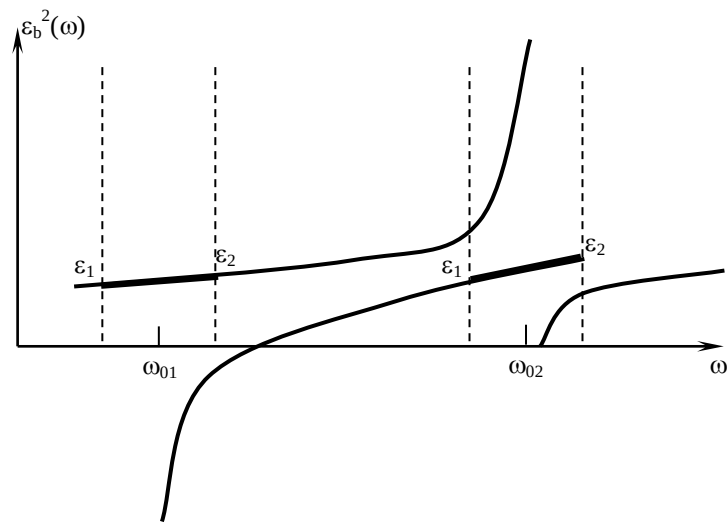


Рис. 2.11. Диэлектрическая постоянная для осциллятора 2(C) с учетом влияния осциллятора 1(A) [71-73]

Численные расчеты при наличии двух близко расположенных экситонных серий можно проводить, но при этом в области резонансов 1(A) и 2(C) взять ε_{10} и ε_{20} - аппроксимировать линейной функцией и ввести в программу как $\varepsilon_b = f(\omega)$ для каждого осциллятора отдельно.

Для этого некоторые процедуры в следующем порядке:

- для состояния «1» оценить из эксперимента ω_{LT2} как $\omega_{max2} - \omega_{min2}$ и ω_{02}
- добиться совпадения расчета и эксперимента в точках ω_{init} и ω_{final} , то есть найти ε_{10} и ε_{20} .
- построить зависимость $\varepsilon = f(\omega)$ (линейная) и ввести в программу.

2.5 Определение оптических постоянных методом Крамерса-Кронига

Для поглощающих сред коэффициент преломления n^* является комплексным, его можно записать в виде:

$$n^* = n - i\kappa, \quad (2.36)$$

где n – показатель преломления, κ – показатель поглощения или главный показатель поглощения.

Если введем диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon^* = (n - i\kappa)^2 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2, \quad (2.37)$$

откуда, приравнявая вещественные и мнимые части, получаем:

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon_1(\omega) \quad (2.38)$$

$$2n\kappa = \varepsilon_2(\omega) \quad (2.39)$$

Отсюда видно, что n и κ с одной стороны и ε_1 и ε_2 – с другой, являются равноценными по своей общности константами вещества, макроскопическими параметрами, характеризующими взаимодействие электромагнитной волны и поглощающей среды [74-76].

1. Соотношения Бодэ.

Это соотношение было выведено для связи между параметрами электрических цепей переменного тока, они имеют общий вид и могут быть применены для связи между вещественной и мнимой частями любой комплексной величины

$$A(\omega) = a_1(\omega) - ia_2(\omega), \quad (2.40)$$

то согласно теореме Бодэ

$$a_1(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega a_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.41)$$

$$a_2(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{a_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.42)$$

Из (2.41) и (2.42) следует, что величины $a_1(\omega)$ и $a_2(\omega)$ могут быть вычислены для любой частоты ω_0 простым интегрированием спектров $a_2(\omega)$ и $a_1(\omega)$ в интервале частот вблизи ω_0 , т.к. знаменатель подынтегральных функций (2.41) и (2.42) имеет резонансный характер и вносит основной вклад лишь в области, где $\omega = \omega_0$.

На основании соотношений Бодэ можно написать формулы, связывающие n и κ друг с другом при ω_0 :

$$n = 1 + \frac{2}{\pi} \int \frac{\omega \kappa}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.43)$$

$$\kappa = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int \frac{n}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.44)$$

Используя (2.43), можно по спектру поглощения $\kappa(\omega)$ вычислить показатель преломления при любой частоте от 0 до ∞ и наоборот [74-76]. Подобным образом можно записать соотношения, связывающие ε_1 и $\varepsilon_2(\omega)$:

$$\varepsilon_1(\omega) = (n^2 - \kappa^2)\omega_0 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.45)$$

$$\varepsilon_2(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.46)$$

Эти важные соотношения между оптическими константами называются соотношениями Крамерса-Кронига.

Решение Уравнений Максвелла для случая распространения света в веществе может быть записано в виде плоской электромагнитной волны с круговой частотой ω , распространяющейся в направлении оси z со скоростью $v = c/n^*$. Вектор напряженности электрического поля в такой волне имеет вид:

$$\begin{aligned} E &= E_0 \exp i\omega \left(t - \frac{z}{v} \right) = E_0 \exp i\omega \left(t - \frac{zn^*}{c} \right) \\ &= E_0 \exp \left(-\frac{\omega \kappa z}{c} \right) \exp i\omega \left(t - \frac{nz}{c} \right) \end{aligned} \quad (2.47)$$

Множитель $\exp \left(-\frac{\omega \kappa z}{c} \right)$ описывает затухание электромагнитной волны. Таким образом, главный показатель поглощения κ характеризует затухание электромагнитных волн в веществе [74-76]. Из энергетических соображений (интенсивность волны пропорциональна квадрату амплитуды) для характеристики поглощения вещества часто применяют вместо $\frac{\omega \kappa}{c}$ величину $\alpha = \frac{2\omega \kappa}{c} = \frac{4\pi \kappa}{\lambda}$. Коэффициент поглощения $\alpha = \frac{\ln I_0}{d}$ численно равен обратной толщине слоя вещества, при прохождении которого интенсивность электромагнитной волны уменьшается в e раз [74-76].

2. Методика определения оптических констант из спектра нормального отражения, или метод Крамерса-Кронига.

В этой методике используется связь между вещественной и мнимой частями комплексной величины. Если комплексная амплитуда луча, отраженного от поверхности вещества (в области $n \leq \kappa$) записана в виде $r = \sqrt{R} \exp(-i\delta)$, где величина $\sqrt{R}$ - корень квадратный из коэффициента отражения является модулем, а δ - фаза комплексного числа r , или иначе $\ln r = \ln \sqrt{R} - i\delta$, то действительная и мнимая части этого выражения связаны друг с другом по формуле:

$$\delta_a = -\frac{2a}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R}}{\omega^2 - a^2} d\omega = -\frac{a}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R}{\omega^2 - a^2} d\omega \quad (2.48)$$

По измеренному спектру отражения (т.е. по измеренной величине $R(\omega)$ для ω от 0 до ∞) по этой формуле для каждой частоты a определяется фазовый угол δ_a . Зная фазовый угол, можно найти n и κ для данной частоты [74-76]. Поскольку амплитуда r отраженного луча при угле падения, близком к 90° , может быть выражена через оптические постоянные n и κ [1]:

$$r = \frac{n - i\kappa - 1}{n - i\kappa + 1} = \frac{(n - i\kappa - 1)(n + i\kappa + 1)}{(n + 1)^2 + \kappa^2} = \frac{n^2 - 1 + \kappa^2 - 2i\kappa}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (2.49)$$

$$r = \sqrt{R} \exp(-i\Delta) = \sqrt{R}(\cos \Delta - i \sin \Delta), \quad (2.50)$$

это, приравнивание действительные и мнимые части этих выражений, можно получить:

$$x = \frac{2\sqrt{R} \sin \Delta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \Delta}; n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \Delta} \quad (2.51)$$

Это и есть метод Крамерса-Кронига для определения n и x из спектра отражения.

Величины, вводимые в программу в качестве числовых данных:

$a=0$ – начальная частота

t – полное число точек без одной

h – шаг

$b=a+h(t-1)$ - частоты

$\exp = 0.1$

$R(i)$ – коэффициент отражения для частот.

Печатаем: частоту ω , R - коэффициент отражения, n – показатель преломления, κ – показатель поглощения, действительную часть диэлектрической проницаемости ε_1 и мнимую часть диэлектрической проницаемости ε_2 .

Для расчета показателя преломления из спектров интерференции нами была использована программа Origin.

В программу импортируются данные записанные со спектрального прибора в виде data файлов. Затем программными средствами Origin вычисляется положение максимумов интерференционного спектра (рисунок 2.12).

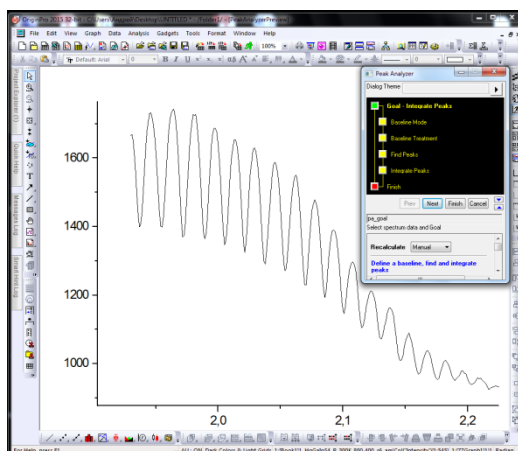


Рис. 2.12. Модуль программы Origin для вычисления положения максимумов интерференционного спектра

Положения максимумов можно видеть на рисунке 2.13

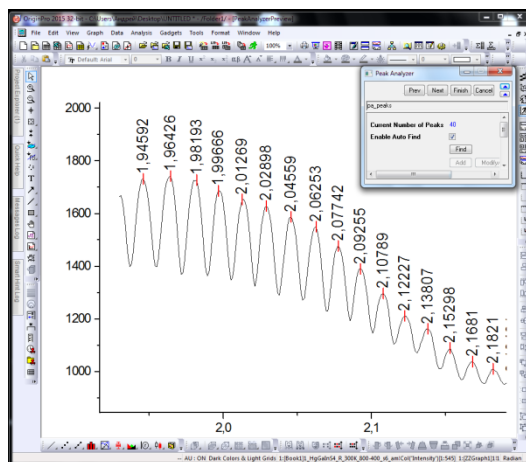


Рис. 2.13. Модуль программы Origin с положением максимумов

При этом программа позволяет нам корректировать данные, для достижения большой точности определения максимумов.

Следующим шагом является вычисление показателя преломления кристалла в заданном диапазоне энергии. Для этого непосредственно в программе производится расчет показателя преломления по указанной ниже формуле, написанной мной для упрощения расчетов:

$$1.24/(2 * 15(Col(C)[i + 1] - Col(C)[i])) \quad (2.52)$$

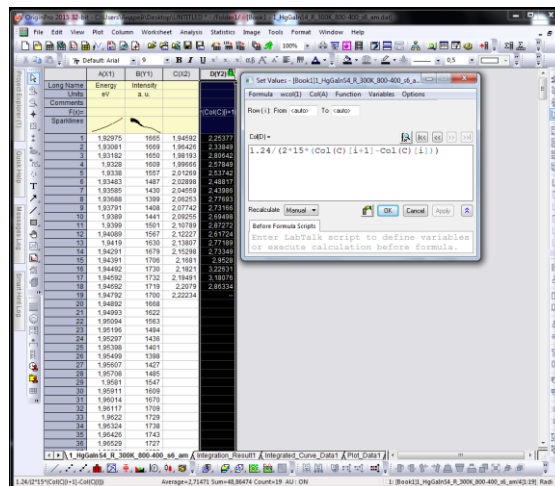


Рис. 2.14. Расчет показателя преломления с помощью программы Origin

Затем строится график изменения показателя преломления в рассчитанном диапазоне энергий.

Также разработана электронная система строящая интерференционные спектры модулированные по длине волны по модулю. Полная экспериментальная установка представлена на рисунке 2.1. Исследуемый кристалл помещается между поляризатором и анализатором. Спектры могут быть исследованы при температурах от 300 до 10K с разрешением по длине волны $\pm 0,07\text{\AA}$. Детектированный ФЭУ сигнал представляет собой интерференционные спектры пропускания (отражения). Электронная система регистрации сигнала настроена таким образом, что отрицательная полуволна трансформируется в положительную (т. е. спектральная зависимость строится по модулю, за счет настроек системы). На рисунке 2.15 представлены такие спектры, где стрелками указаны полуволны с измененным знаком с отрицательного на положительный знак.

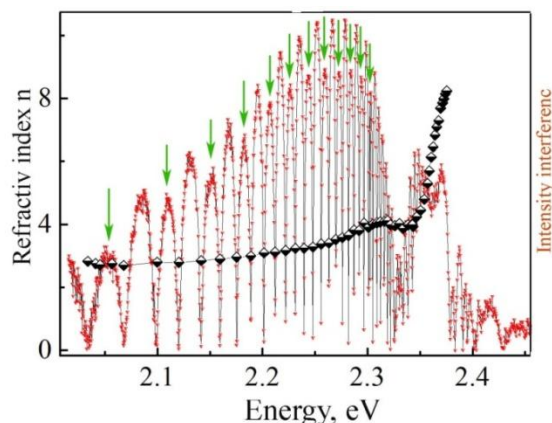


Рис. 2.15. Пример интерференционного спектра, записанного с заданными параметрами

Это позволяет, точнее определять спектроскопическое положение интерференционных полос и точнее рассчитать спектральную зависимость показателя преломления n и разность показателей преломления $\Delta n = n_o - n_e$.

Применяется для определения показателей преломления бифрактивных кристаллов, nano слоёв и любых структур для которых наблюдаются интерференционные спектры. Анализируются nano слои с QW и слои для солнечной энергетики. Метод позволяет более точно определить параметры бифрактивных кристаллов, которые широко используются как узкополосные оптические фильтры в усилителях ВОЛС [1-5].

2.6 Выводы ко второй главе:

1. Описанные во второй главе экспериментальные измерительные установки позволяют регистрировать с очень высоким разрешением оптические спектры (отражение, пропускание и фотолюминесценцию). Система охлаждения с оптическим криостатом позволяет исследовать кристаллы ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и TlGaSe_2 при температурах от комнатной (300 K) до низкой (10 K), с возможностью устанавливать температуру с точностью до 0,5 K. Это позволяет наблюдать экситонные состояния и особенности связанные с электронной структурой материала. Использование модулирования по длине волны при регистрации спектров отражения и пропускания позволяет выделить еле заметные в обычных спектрах отражения и пропускания особенности, что позволяет получить более развернутую информацию об исследуемых полупроводниках. Возможность измерения поляризованных спектров позволяет изучить анизотропию оптических свойств в данных материалах, обнаружить эффекты двулучепреломления и выявить изотропные длины волн.
2. Метод расчёта контура экситонного спектра отражения с помощью дисперсионных соотношений с дополнительными граничными условиями Пекара-Хопфилда позволяют с достаточной достоверностью определить основные параметры экситонов (частоту поперечного экситона, продольно-поперечное расщепление, трансляционную массу экситонна, фактор затухания). Полученные данные позволяют оценить величины эффективных масс электронов и дырок, которые и формируют экситон. Определение параметров экситонов осуществляется подгонкой экспериментально измеренного контура спектра экситонного отражения с рассчитанным по дисперсионным соотношениям.
3. Анализ с использованием интеграла Крамерса-Кронига измеренных в широком диапазоне энергий (от 1 до 6 эВ) спектров отражения позволяет рассчитать спектральные зависимости оптических постоянных, таких как коэффициент преломления, коэффициент экстинкции и комплексная диэлектрическая постоянная. Это в свою очередь позволяет более всесторонне изучить взаимодействие исследуемых кристаллов с поляризованным и неполяризованным светом.

3. Экситонные состояния и структура энергетических зон кристаллов ZnAl_2Se_4 , ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и HgGaInS_4

3.1 Экситонные состояния в нелегированных кристаллах ZnAl_2Se_4

В спектрах поглощения кристаллов ZnAl_2Se_4 в области минимума межзонного промежутка при температуре 300 К в неполяризованном свете в интервале энергий 3 – 4 эВ обнаруживается изменение коэффициента поглощения от 10^2 до 10^4 см^{-1} (рисунок 3.1). При понижении температуры до 30 К в спектрах поглощения выделяются максимумы А и В. При температуре 10 К кроме максимумов А (3,512 эВ) и В (3,491 эВ) обнаруживается полоса С и D при энергиях 3,804 эВ и 4,253 эВ, соответственно, рисунок 3.1. Максимумы А, В и С при температуре 30 и 10 К имеют экситонную природу. В спектрах фотопроводимости тонких кристаллов ZnAl_2Se_4 в области минимума межзонного промежутка при 10 К обнаружены максимумы фоточувствительности при энергиях 3,5263 эВ (А), 3,6147 эВ (В) и 3,7177 эВ (С) которые приписаны прямым электронным переходам в центре зоны Бриллюэна. При комнатной температуре максимумы фотопроводимости обнаружены при энергиях 3,3080 эВ (А), 3,3959 эВ (В) и 3,34994 эВ (С) [77-80].

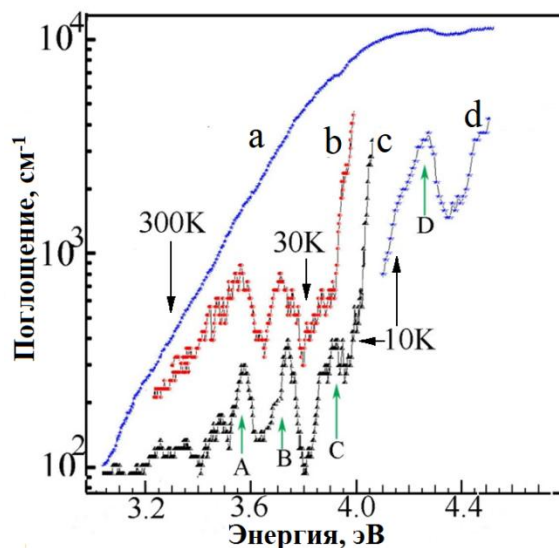


Рис. 3.1. Спектры поглощения кристаллов ZnAl_2Se_4 при температуре 300 К, 30 К и 10 К в неполяризованном свете, кривые измерены на кристаллах толщиной $d = 70 \text{ мкм}$ (а), $d = 17 \text{ мкм}$ (b), $d = 11 \text{ мкм}$ (с, d), кривая d для наглядности смещена по вертикали вниз на 5500 см^{-1} [77, 78].

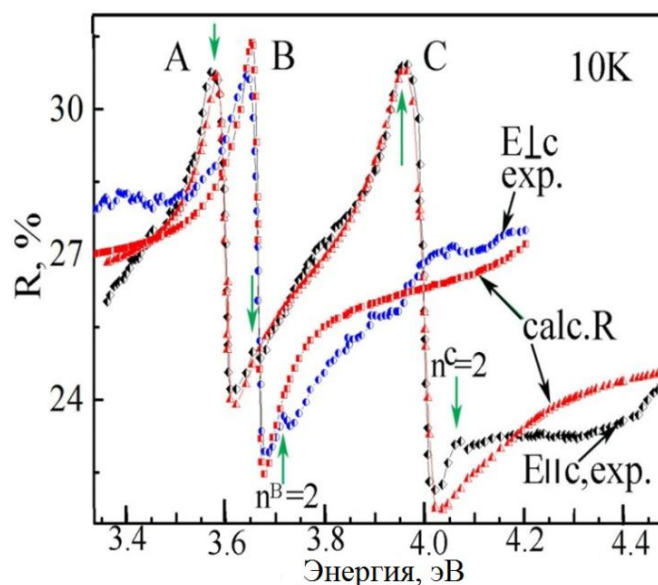


Рис. 3.2. Спектры отражения кристаллов ZnAl_2Se_4 в поляризациях $E_{||c}$ (exp.) и $E_{\perp c}$ (exp.) измеренные при температуре 10 К и контуры спектров отражения рассчитанные по дисперсионным соотношениям (calc.) [77, 78]

Для выяснения природы обнаруженных максимумов поглощения (А, В и С) измерены спектры отражения этих кристаллов, рисунок 3.2. В спектрах отражения в кристаллах ZnAl_2Se_4 при температуре 10 К в поляризации $E_{||c}$, $k_{\perp c}$ обнаруживается максимум А при энергии 3,581 эВ ($n^A = 1$) и максимум С при энергии 3,971 эВ ($n^C = 1$). В этой же поляризации проявляются слабые особенности при энергиях 3,656 эВ и 4,039 эВ, которые приписываются нами к возбужденным состояниям $n = 2$ экситонов А и С серии. В поляризации $E_{\perp c}$ присутствует интенсивный максимум отражения при энергии 3,658 эВ и слабый пик при энергии 3,712 эВ, которые являются состояниями $n = 1$ и $n = 2$ экситонной серии В. Спектры отражения в области линии $n = 1$ имеет традиционный для экситонов вид с максимумом и минимумом. Эти особенности обусловлены наличием поперечных и продольных экситонов. На основании этих данных оценивается энергия продольно-поперечного расщепления экситонов. Для экситонов А и С продольно поперечное расщепление (ω_{LT}) равно 6 мэВ и 7 мэВ а для экситонов В расщепление равно 5 мэВ.

Таблица 3.1. Параметры экситонов кристалла ZnAl_2Se_4 [77, 78]

		A (эВ), E c	B (эВ), E⊥c	C (эВ), E c	Δ_{cf} (мэВ)	Δ_{so} (мэВ)
Экситонные состояния	n = 1	3,581	3,658	3,971	93	344
	n = 2	3,656	3,712	4,039		
	ω_{LT}	6	5	7		
R		0,101	0,079	0,091		
$E_g (n = \infty)$		3,682	3,737	4,062	136	329
ε_b		6,3	9,9	6,6		
μ^*, m_0		0,6	0,55	0,55		
M, m_0		3,2	2,5	2,5		
m_C^*, m_0		0,8	0,8	0,8		
m_{V1}^*, m_0		2,4				
m_{V2}^*, m_0			1,7			
m_{V3}^*, m_0				1,7		

Контуры основных состояний измеренных спектров отражения (рисунок 3.2, exp.) экситонов A, B и C рассчитаны на основании одноосцилаторной и двухосцилаторной модели дисперсионных соотношений (рисунок 3.2, calc.). Расчеты контура спектров отражения проведен в рамках теории, учитывающей пространственную дисперсию (ПД), при условии существования на границе кристалла «мертвого» слоя (МС) Томаса-Хапфилда, на внутренней границе которого справедливы дополнительные граничные условия Пекара, диэлектрическая проницаемость среды в окрестности экситонного резонанса имеет вид. Метод расчета экситонных контуров спектров отражения более подробно обсуждено в работах [81, 82] и в работах, приведенных в списке литературы.

Соответствие расчетных и измеренных контуров спектров отражения показаны на рисунке 3.2. Из этих расчетов получена величина трансляционной массы M, которая равна в кристаллах ZnAl_2Se_4 для A, B и C экситонов $3,2m_0$, $2,5m_0$ и $2,5m_0$, соответственно.

Величины приведенных эффективных масс для каждой экситонной серии определено из соотношения:

$$\mu = \frac{\varepsilon_b^{\parallel} \varepsilon_b^{\perp} R_{extj}}{R_{H_2}} \quad (3.1)$$

где j – A, B и C экситоны, R_j – энергия связи j -го экситона, R_{H_2} – постоянная Ридберга атома водорода, $\varepsilon_b^{\parallel}$, $\varepsilon_b^{\perp}$ – фоновые диэлектрические постоянные.

Расчеты контура спектров отражения кристаллов для состояния $n^A = 1$ A экситонов дает удовлетворительное согласие эксперимента и теории при следующих параметрах $\varepsilon_b = 6,3$, $\omega_0 = 3,5813$ эВ, $\omega_{LT} = 6,45$ мэВ, $\gamma = 6,3$ мэВ $M = 3,2 m_0$. Из расчетов для s -

состояния А экситонов получено значение продольно-поперечного расщепления равное 6,45 мэВ. Полагаем, что эти значения завышены в силу влияния высокого значения фактора затухания (6,3 мэВ). Энергия связи экситонов А в поляризации Е||с, определенная из положения линий $n^A = 1$ и $n^A = 2$ равна 101 мэВ. Энергия связи С экситонов в поляризации Е||с, несколько меньше и равна 91,8 мэВ. Энергия континуума (E_g) для обеих серий равна 3,6823 эВ и 4,0629 эВ, таблица 3.1. Толщина мертвого слоя для 12 различных кристаллов составляло 1,0; 1,6; 1,7; 6,4; 13,1; 20,3; 32,9; 35,2; 41,2; 44,2; 60 Å. В таблице 3.1 приведены параметры кристаллов с минимальной толщиной мертвого слоя (0,9 Å). Продольно поперечное расщепление на этих кристаллах изменялась от 6 до 8 мэВ. Величина 6 мэВ соответствует кристаллам, на которых толщина мертвого слоя была минимальной [77, 78].

В кристаллах $ZnAl_2Se_4$ согласно теоретическим расчетам зонной структуры [79, 80] минимум межзонного промежутка формируется прямыми электронными переходами в центре зоны Бриллюэна. Без учета спин- орбитального взаимодействия нижняя зона проводимости в кристаллах группы D_{2d} обладает симметрией $\Gamma_1(s)$ [82, 83]. С учетом спин-орбитального взаимодействия нижняя зона проводимости имеет симметрию Γ_6 . Верхние валентные зоны V_1 , V_2 , V_3 без учета спин-орбитального взаимодействия обладают симметрией $\Gamma_4(z)$, $\Gamma_5(x)$ и $\Gamma_5(y)$, а с учетом спин-орбитального взаимодействия симметрия зон меняется на Γ_7 , Γ_6 и Γ_7 , соответственно (рисунок 3.3.). Взаимодействие электронов зоны проводимости Γ_6 и дырок валентной зоны Γ_7 определяется произведением неприводимых представлений $\Gamma_1 \times \Gamma_6 \times \Gamma_7 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$. В результате этого взаимодействия в длинноволновой области формируется экситон Γ_4 разрешенный в поляризации Е||с, Γ_5 - разрешенный в поляризации Е⊥с и Γ_3 запрещенный в обеих поляризациях. Взаимодействие электронов зоны проводимости Γ_6 и дырок валентной зоны V_2 с симметрией Γ_6 обуславливает появление трех экситонных серий Γ_1 , Γ_2 и Γ_5 . Согласно правилам отбора в поляризации Е⊥с разрешенными являются экситоны Γ_5 и запрещенными являются экситоны Γ_1 и Γ_2 [82, 83].

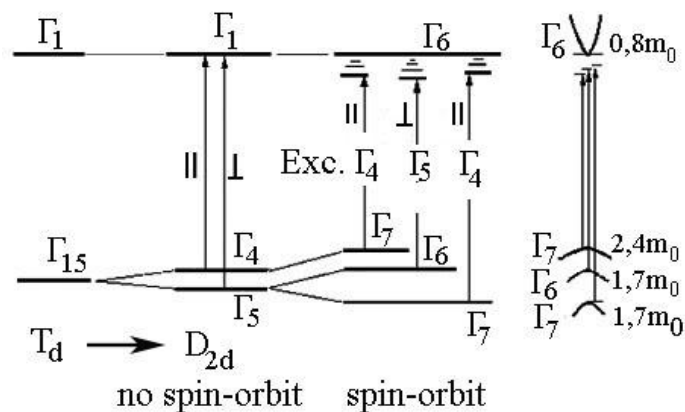


Рис. 3.3. Зонная структура в точке Γ , показывающая переход от структуры цинковой обманки (T_d) к структуре халькопирита (D_{2d}) [77, 78]

Таким образом обнаруженные максимумы А и С обусловлены экситонами симметрии Γ_4 разрешены в поляризации $E \parallel c$ и формируются между зонами V_1 с симметрией Γ_7 и зоной проводимости C_1 с симметрией Γ_6 . Максимум обозначенный как В проявляются в поляризации $E \perp c$ обусловлены экситонами симметрии Γ_5 и формируются зонами V_2 с симметрией Γ_6 и зоной C_1 с симметрией Γ_6 , рисунок 3.3[77, 78].

Исходя из полученных данных (таблица 3.1) и учитывая, что $M = m_v^* + m_c^*$ и $1/\mu = 1/m_v^* + 1/m_c^*$, где m_c^* , m_{v1-3}^* - эффективные массы зоны проводимости и валентных зон $\Gamma_7(V_1)$, $\Gamma_6(V_2)$, $\Gamma_7(V_3)$, определены эффективные массы зоны проводимости и трех валентных зон. При $M = 3,2m_0$ и $\mu^* = 0,6m_0$ эффективная масса электронов m_c^* равна $0,8m_0$, а эффективная масса дырок m_{v1}^* равна $2,4m_0$.

Параметры Γ_5 экситонов незначительно отличаются от параметров Γ_4 экситонов. При трансляционной массе $M = 2,5m_0$, энергии связи В экситона $R = 79,6$ мэВ и приведенной эффективной массе $\mu^* = 0,55m_0$ эффективная масса электронов равна $0,8m_0$, а эффективная масса дырок m_{v2}^* равна $2,4m_0$. Для С экситонной серии приведенная эффективная масса равна $\mu^* = 0,55m_0$, масса $M = 2,5m_0$ и массе $m_c^* = 0,8m_0$ масса дырок m_{v3}^* равна $1,7m_0$. Параметры зон приведены на рисунке 3.3.

Определенные в данной работе параметры экситонных серий и их пределы сходимости (E_g) позволяют определить величины расщеплений верхних валентных зон в центре зоны Бриллюэна из-за кристаллического поля (Δ_{cf}) и спин-орбитального (Δ_{so}) взаимодействия. Структура энергетических зон кристаллов группы $A^I B^{III} C^{VI}_2$ рассчитана как ближайшие аналоги цинковой обманки [79, 80]. Обнаружено более сильное изменение ширины запрещенной зоны и величины спин-орбитального расщепления, чем ожидалось

по отношению к их аналогам. Эти эффекты объяснены гибридизацией p и d состояний, определяющих верхние валентные зоны в центре зоны Бриллюэна.

В структурах типа $A^I B^{III} C^{VI}_2$ при условии, что $\Delta_{cf} < E_g$, промежутки между уровнями $\Gamma_7(V_1) - \Gamma_6(V_2)$ обозначены E_1 и промежутки между уровнем $\Gamma_6(V_2) - \Gamma_7(V_3)$ обозначены E_2 . Эти величины выведены из матрицы гамильтониана и определяются соотношением:

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cf}) \pm \left[\frac{1}{4}(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - \frac{2}{3}\Delta_{so}\Delta_{cf} \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

В известных до последнего времени расчетах величин расщепления из-за кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия рассчитаны по энергетическому положению линий $n = 1$ A, B и C экситонов. В таблице 3.1 приведены расчетные величины Δ_{cf} и Δ_{so} полученные нами из энергетических положений линий основных ($n = 1$) состояний A, B и C экситонов и из пороговых значений энергий ширины запрещенных зон (E_g ($n = \infty$)) [77, 78].

3.2 Электронные переходы в глубине полосы поглощения кристаллов

ZnAl_2Se_4

Известно, что электронные переходы возможны тогда, когда энергия фотона равна энергетическому интервалу $E_C - E_V$. Это первое необходимое условие (правило отбора) для осуществления электронных переходов. Прямые электронные переходы происходят при равенстве волновых векторов в начальном и конечном состояниях ($\vec{k}_V = \vec{k}_C$). Переходы проявляются в виде максимумов спектров отражения в собственной области энергий. Анализ электронных переходов в собственной области энергий осуществляется сопоставлением теоретически рассчитанной спектральной зависимости $\varepsilon_2(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ рассчитанной из экспериментально измеренных спектров отражения. Мнимая часть комплексной диэлектрической постоянной определяется

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{m^2 \omega^2 \pi^2 \varepsilon_0} \int_{\Omega} |\Pi_{CV}^e|^2 \delta(E_{CV} - \hbar\omega) d^3\vec{k} \quad (3.3)$$

где δ - функция в этой формуле определяет выполнение закона сохранения энергии. Кроме этого $\varepsilon_2(\omega)$ зависит от матричного элемента $|\Pi_{CV}^e|^2$, величина которого определяется волновыми функциями начальной и конечной состояний перехода. В анизотропных кристаллах эти соотношения должны рассматриваться для каждой поляризации в отдельности. В разрешенной поляризации коэффициент поглощения и $\varepsilon_2(\omega)^{\text{разр}}$ значительно превышают эти величины в запрещенной поляризации ($\varepsilon_2(\omega)^{\text{разр}} \gg \varepsilon_2(\omega)^{\text{запрещ}}$).

Расчеты зонной структуры титгалатов ZnAl_2Se_4 показали, что в этих кристаллах экстремумы валентной зоны и зоны проводимости, определяющие минимальную ширину запрещенной зоны, лежат в точке Γ зоны Бриллюэна (ЗБ) [79, 80]. В кристаллах ZnAl_2Se_4 зоны в минимуме межзонного промежутка определяются волновыми функциями атомов Al и Se. Верхние валентные зоны по данным [79, 80] определяется преимущественно p - состояниями Se и в меньшей степени p - состояниями атомов алюминия. Нижняя зона проводимости примерно в равной степени сформирована p - состояниями атомов алюминия и s- состояниями атомов Se. Энергетические зоны рассчитаны в точках Z, Γ , X, P и N. Практически идентичная структура энергетических зон наблюдается и для кристаллов CdAl_2Se_4 . Зонная структура кристаллов данной группы рассчитана для многих соединений [79, 80]. Результаты расчетов зонной структуры в точках Γ , T, H, C, N, P, I, T для кристаллов ZnGa_2Se_4 дали примерно идентичные результаты. Минимум межзонного

промежутка сформирован прямыми переходами в центре зоны Бриллюэна. Минимумы зоны проводимости в точка Г, N и в окрестности Т и I [79, 80, 84].

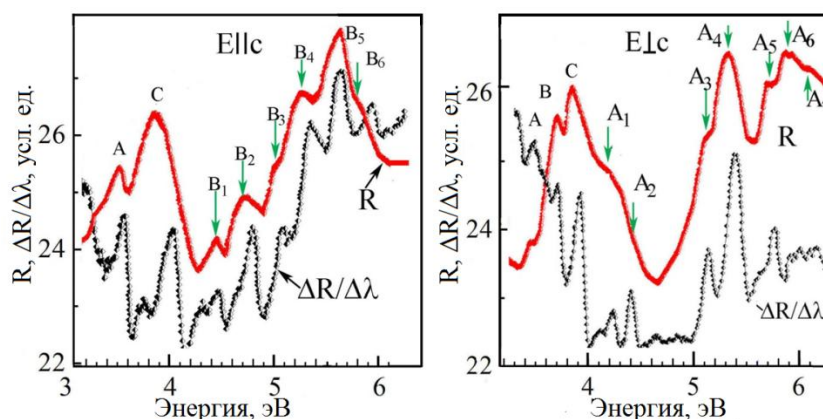


Рис. 3.4. Спектры отражения (R) и модулированного по длине волны отражения ($\Delta R/\Delta\lambda$) кристаллов ZnAl_2Se_4 в поляризациях E_{llc} и $E_{\perp c}$ измеренные при температуре 300 К [77]

В спектрах отражения в собственной области обнаружены 3 группы максимумов. Наиболее длинноволновая группа сформирована экситонными переходами (A, B и C), рисунок 3.4. При комнатной температуре экситонные состояния диссоциированы, но электронные переходы из зон (V_1 , V_2 , V_3 и C_1) в окрестности которых, образуются экситонные состояния, происходят. Они проявляются в виде широких максимумов в области энергий $E < 4\text{эВ}$ (рисунок 3.4), на положение которых влияет также отражение от тыльной поверхности кристалла. Выше отмечалось, что экситонные переходы происходят на основе правил отбора, которые отличаются от правил отбора для электронных переходов. В длинноволновой области обнаруживается экситон Γ_4 разрешенный в поляризации E_{llc} (условно обозначен серия A). В этой же поляризации обнаруженный максимум при энергии 3,971эВ обусловлен экситонами симметрии Γ_4 (условно обозначен C). В поляризации $E_{\perp c}$ разрешенным является экситон Γ_5 (максимум при энергии 3,658эВ, условно обозначен как B серия). Экситоны симметрии Γ_3 запрещены в обеих поляризациях. Поэтому межзонные интервалы в области экситонных переходов в таблице 3.2 приведены на основе экситонных спектров.

Как отмечено выше экситонная серия A с симметрией Γ_4 формируется дырками зоны V_1 с симметрией Γ_7 и электронами зоны C_1 с симметрией Γ_6 . Экситонная серия B (симметрия Γ_5) формируется дырками зоны V_2 с симметрией Γ_6 и электронами зоны C_1 с симметрией Γ_6 . Коротковолновая серия C экситонов Γ_4 образуется дырками зоны V_3 с

симметрией Γ_7 и электронами зоны C_1 . Симметрия зон определена из теоретико-групповых расчетов и поляризационных измерений. Вторая группа максимумов находится в интервале энергий 4,0 – 6,5 эВ.

Таблица 3.2. Прямые переходы, выявленные по спектрам отражения (R) и модулированного по длине волны отражения ($\Delta R/\Delta\lambda$) в кристаллах $ZnAl_2Se_4$ в области энергий 3 - 6 эВ [77]

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

Для кристаллов $ZnAl_2Se_4$ первые теоретические расчеты выполнены в 4 актуальных точках ЗБ, а именно Γ , X, P и N [80, 84]. Теоретические расчеты зонной структуры для кристаллов $ZnGa_2S_4$, $ZnGa_2Se_4$ выполнены и в других актуальных точках ЗБ в таких как Γ , T, H, C, N, P и I [79]. В этих расчетах также выявленные минимумы зоны проводимости и максимумы валентной зоны локализованы в точках Γ , N, I и T зоны Бриллюэна.

Выявленные особенности спектров отражения и диэлектрической проницаемости кристаллов $ZnAl_2Se_4$, интерпретированы на основе более полных теоретических расчетов диаграммы энергетических зон [79]. Для интерпретации обсуждаемых спектров отражения на основе диаграммы энергетических зон полученных теоретическими расчетами в работе [79] проведено увеличение фрагмента зонной диаграммы в минимуме межзонного промежутка (рисунок 3.5) с сохранением масштаба увеличения для всех точек ЗБ.

Теоретические расчеты структуры энергетических зон в окрестности всех отмеченных выше точек зоны Бриллюэна, выполнено без учета спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля. Валентные зоны в этих точках согласно

приближениям, с которыми выполнены теоретические расчеты, являются вырожденными. Понижение симметрии кристаллической решетки от халькопирита до структуры S_4^2 приводит к расщеплению зон из-за кристаллического поля. Спин-орбитальное взаимодействие также приводит к расщеплению зон. В результате вырожденные зоны расщепляются на элементарные зоны как это представлено на рисунке 3.5. В кристаллах $ZnAl_2Se_4$ в области минимума межзонного промежутка локализованного в $k = 0$ наблюдаются интенсивные максимумы спектров отражения в поляризации $E \parallel c$ и $E \perp c$ обусловленные экситонами Γ_4 (условно обозначен – А), Γ_5 (В) и Γ_4 (С). Энергетические интервалы между зонами V_1 , V_2 и V_3 определены из разности энергий континуумов экситонных серий А, В и С.

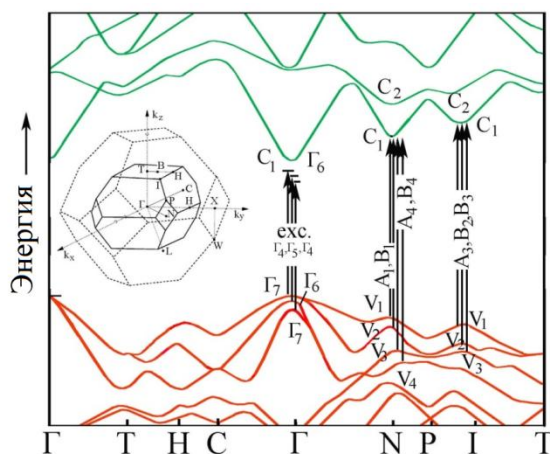


Рис. 3.5. Фрагмент зонной структуры кристаллов $ZnAl_2Se_4$ в области минимума межзонных интервалов, во вставке показана зона Бриллюэна [79]

Структура энергетических зон в рассматриваемых кристаллах имеет максимумы валентных зон в актуальных точках зоны Бриллюэна Γ , X и в окрестности точки P , рисунок 3.5. В этих же точках зоны Бриллюэна располагаются и минимумы нижайших зон проводимости. Исходя из того, что в спектрах отражения, наблюдаются только прямые разрешенные переходы, максимумы спектров отражения идентифицируются прямыми переходами в тех точках зоны Бриллюэна, где наблюдается максимумы валентной зоны и минимумы зоны проводимости при одних и тех же значениях волнового вектора. Как отмечалось выше минимальные энергетические интервалы обусловлены экситонными состояниями А, В и С локализованы в центре зоны Бриллюэна. Согласно теоретическим расчетам [79] следующий по мере увеличения энергии энергетический интервал

наблюдается в точке N. Следовательно максимумы A_1 , B_1 обусловлены переходами между зонами V_1 , V_2 в зону проводимости C_1 . Согласно теоретическим расчетам энергетические интервалы V_1 , $V_2 - C_1$ в окрестности точки I больше чем энергетические интервалы в точке N (V_1 , $V_2 - C_1$) и меньше чем интервалы в других точках зоны Бриллюэна. Следовательно максимумы B_2 , A_3 , B_3 вероятнее всего обусловлены электронными переходами в точке I (рисунок 3.5) зоны Бриллюэна из валентных зон V_1 , V_2 в зоны проводимости C_1 . Электронные переходы A_4 , B_4 , обнаруженные в более высокоэнергетической области полагаем, что происходят в точке N из валентных зон V_3 , V_4 в зону проводимости C_1 . Самые высокоэнергетические переходы A_5 , B_6 , A_6 , A_7 обнаруженные нами в области 5,7 – 6,2 эВ происходят между тремя верхними валентными зонами и зоной проводимости C_2 в точке N зоны Бриллюэна.

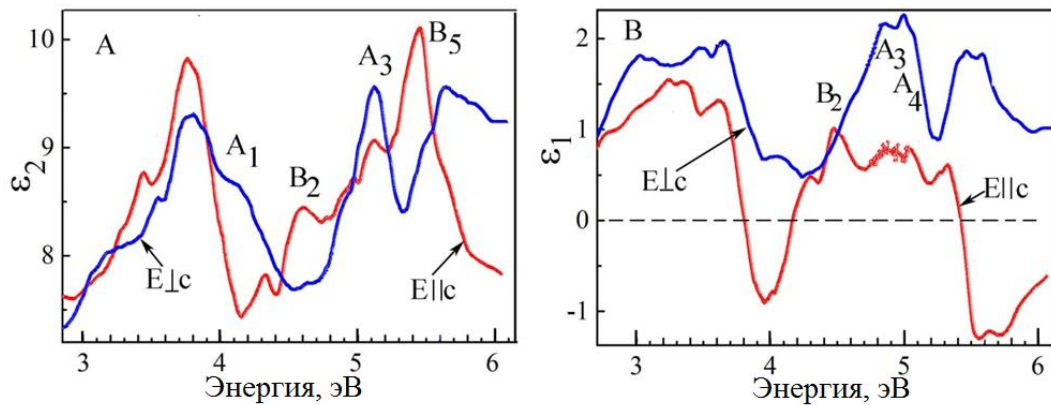


Рис. 3.6. Спектральная зависимость действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) части комплексной диэлектрической постоянной в кристаллах $ZnAl_2Se_4$ для поляризации $E_{||c}$ и $E_{\perp c}$ [77]

Вычисленное значение φ из экспериментальных спектров коэффициента отражения R определены оптические функции – n , k , ϵ_1 , ϵ_2 в интервале 2 – 6 эВ, рисунок 3.6.

3.3 Интерференция двулучепреломляющихся волн в кристаллах ZnAl_2Se_4

Кристаллы ZnAl_2Se_4 относятся к широкому классу тройных халькогенидных полупроводниковых соединений $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$, кристаллизуются в решетке с пространственной группой $I_4 - S_4^2$. Кристаллы ZnAl_2Se_4 обладают высокой фотопроводимостью и сильной люминесценцией в видимой области. При температуре 300К ширина запрещенной зоны этих кристаллов $E_g = 3,5$ эВ [3-6, 31]. Недавние исследования оптоэлектронных свойств соединений $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ легированных 3d переходными и 4f редкоземельными металлами пробудили интерес из-за влияния этих примесей на оптические спектры поглощения и люминесценции [7, 8, 32, 85, 86].

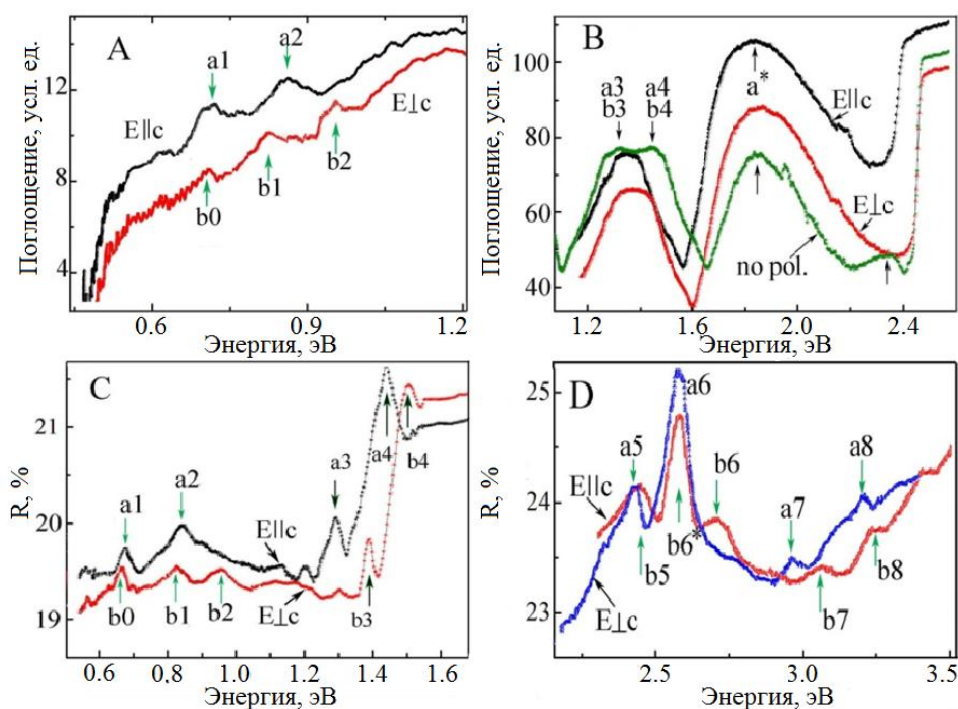


Рис. 3.7. Спектры поглощения (А, В) и отражения (С, D) кристаллов ZnAl_2Se_4 при температуре 300 К [85, 86]

В спектрах поглощения кристаллов ZnAl_2Se_4 , полученных газотранспортным методом, в интервале энергий 0,5 – 3,6 эВ обнаруживаются полосы поглощения световых волн в поляризациях $E_{||c}$ и $E_{\perp c}$ (рисунок 3.7, А и В). В длинноволновой области 0,5 – 1,2 эВ в поляризации $E_{||c}$ проявляются максимумы a_1 (0,7эВ) и a_2 (0,85эВ), а в поляризации $E_{\perp c}$ присутствуют максимумы b_0 (0,66 эВ), b_1 (0,81 эВ) и b_2 (0,97 эВ). В интервале энергий 1,2 – 2,5 эВ в спектрах поглощения проявляются a_3 (b_3), a_4 (b_4) и широкая полоса a^* как в поляризованном так и в неполяризованном свете, рисунок 3.7, В. В области энергий 0,5 – 1,6 эВ (рисунок 3.7, С) максимумы a_1 , a_2 , b_0 , b_1 и b_2 проявляются и в спектрах отражения примерно при этих же энергиях. В высокоэнергетической области

в поляризации $E||c$ присутствуют максимумы $a3$ (1,290 эВ) и $a4$ (1,446 эВ) и в поляризации $E \perp c$ максимумы $b3$ (1,398 эВ) и $b4$ (1,5101 эВ). В интервале энергий 2,2 – 3,5 эВ в поляризации $E||c$ в спектрах отражения обнаруживаются максимумы $a5$ (2,436 эВ), $a6$ (2,542 эВ), $a7$ (2,946 эВ) и $a8$ (3,162 эВ) и в поляризации $E \perp c$ максимумы $b5$ (2,439 эВ), $b6$ (2,542 эВ), $b7$ (3,100 эВ) и $b8$ (3,274 эВ).

В области наиболее интенсивных максимумов спектров отражения $a5$ ($b5$) и $a6$ ($b6$) измерены спектры λ -модулированного отражения и пропускания (рисунок 3.8). В спектрах λ -модулированного отражения при 300К проявляются максимумы $b5$ (2,432 эВ) и $b6$ (2,566 эВ) в поляризации $E \perp c$ и $a5$ (2,443 эВ), $a6$ (2,559 эВ) в поляризации $E||c$. Понижение температуры кристаллов приводит к смещению максимумов в длинноволновую сторону. При температуре 11 К (В) кристаллов $ZnAl_2Se_4:Co^{2+}$ в спектрах λ -модулированного пропускания в поляризации $E \perp c$ выделяются максимумы поглощения $b5$ (2,371 эВ) и $b6$ (2,492 эВ), а в поляризации $E||c$ присутствуют максимумы $a5$ и $a6$ при энергиях 2,385 эВ и 2,465 эВ. Температурный коэффициент смещения уровней ответственных за переходы $a5$, $b5$, $a6$ и $b6$ колеблется в интервале 54 – 100 мЭВ.

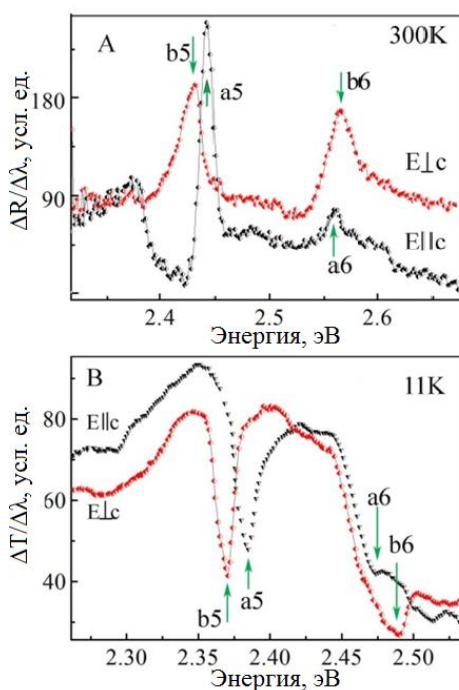


Рис. 3.8. Спектры λ -модулированного отражения при 300 К (А) и λ -модулированного пропускания при 11 К (В) кристаллов $ZnAl_2Se_4$ [85, 86]

В области энергий 2,8 – 3,5 эВ в спектрах λ -модулированного отражения при 11 К обнаруживаются особенности а7 (2,906 эВ) и а8 (3,178 эВ) в поляризации $E_{||c}$ и b7 (3,056 эВ), b8 (3,205 эВ) в поляризации $E_{\perp c}$, рисунок 3.9. Эти максимумы обнаружены также и в спектрах не модулированного отражения при 300 К, (рисунок 3.7, D).

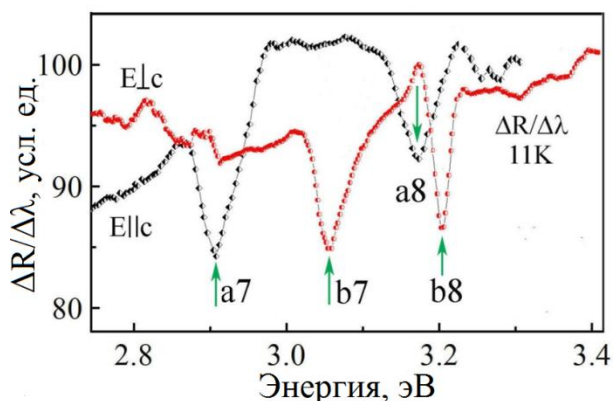


Рис. 3.9. Спектры λ -модулированного отражения при 11 К кристаллов $ZnAl_2Se_4$ [85, 86]

В кристаллах $ZnAl_2Se_4$, обнаруженные полосы поглощения и отражения, при комнатной и при низких температурах являются поляризованными. Эти особенности обусловлены переходами между уровнями (рисунок 3.10) в соответствии с правилами отбора. Сильное поглощение, наблюдаемое в области 2,3 – 2,5 эВ при 10 К, напоминает краевое поглощение в полупроводниковых кристаллах, рисунок 3.11. В поляризации $E_{||c}$ резкий рост поглощения начинается при энергии 2,37 эВ, а в поляризации $E_{\perp c}$ при энергиях 2,43 эВ.

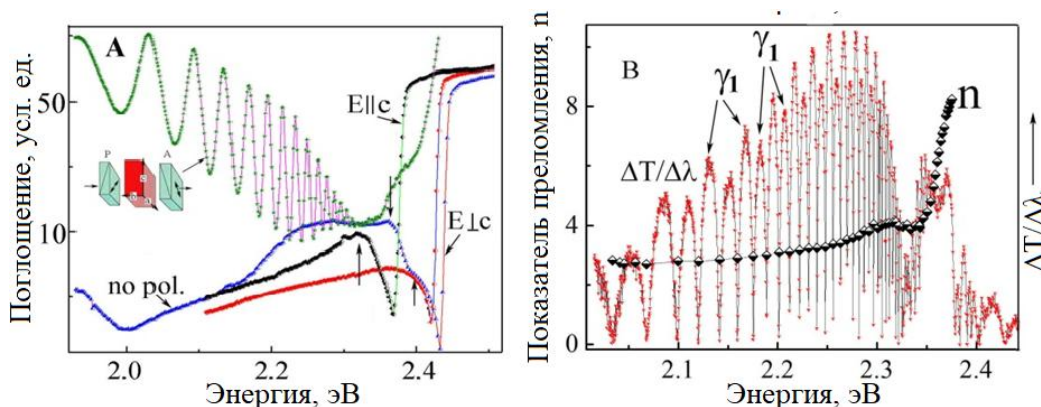


Рис. 3.10. А - Спектры поглощения в неполяризованном свете, в поляризациях $E_{||c}$ и $E_{\perp c}$ и в скрещенных поляризаторах кристаллов $ZnAl_2Se_4$ толщиной 47 мкм при температуре 10 К, В - спектр λ -модулированного пропускания тех же кристаллов в

скрещенных поляризаторах при 10 К и рассчитанный показатель преломления n . Поляризатор и анализатор ориентированы под углами $+45^\circ$ и -45° к оси c кристалла [85, 86].

В спектрах поглощения кристаллов толщиной 47 мкм помещенных между скрещенными поляризаторами при распространении световых волн вдоль оси b ($k \parallel b$) наблюдается интерференция двулучепреломляющихся световых волн (рисунок 3.11).

Наиболее наглядно интерференционные спектры просматриваются в спектрах λ -модулированного пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$), рисунок 3.10, В. Спектральные зависимости n рассчитаны из интерференции спектров пропускания используя соотношение (3.4) [87], где $M = 1$ если λ_1 и λ_2 соответствует длинам волн рядом расположенных минимумов или максимумов в спектрах интерференции.

$$n = \frac{M}{2d\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)} \quad (3.4)$$

Спектральная зависимость показателя преломления определённая из спектров интерференции $\Delta T/\Delta \lambda$ представлена на рисунок 3.10, В. Показатель преломления при энергиях 2,35 эВ начинает резко расти, соответствуя росту поглощения в этой области энергий.

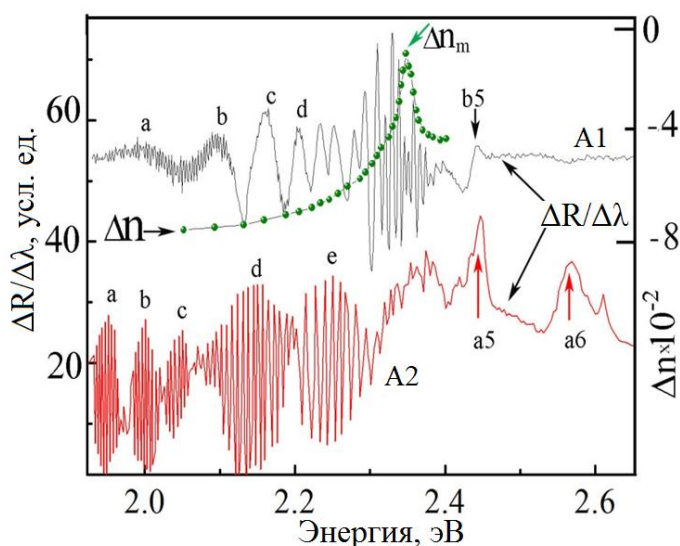


Рис. 3.11. Спектры λ -модулированного отражения кристаллов ZnAl_2Se_4 толщиной 47 мкм (A1) и 23 мкм (A2) при температуре 10 – 15 К, в скрещенных поляризаторах и

рассчитанная разность показателей преломления $\Delta n = n(E \perp c) - n(E \parallel c)$, поляризатор и анализатор ориентированы под углом $+45^\circ$ и -45° к оси с кристалла [85, 86].

В спектрах λ -модулированного отражения кристаллов ZnAl_2Se_4 толщиной 47 мкм (A1) и 23 мкм (A2) при температуре 10 – 15 К, в скрещенных поляризаторах также наблюдается интерференция, рисунок 3.11. В спектрах интерференции проявляется широкие полосы а, b, с, d и т.д. обусловленные двулучепреломлением, на которые наложены узкие линии интерференции Фабри-Перо. С уменьшением толщины кристаллов интерференция Фабри-Перо наблюдается при более высоких значениях энергий (кривые A1 и A2). Определив энергетические положения широких полос а, b, с, d и т.д. для кристаллов толщиной 47 мкм рассчитана разность показателей преломления $\Delta n = n(E \perp c) - n(E \parallel c)$, рисунок 3.11. Разность показателей преломления Δn растет в интервале энергий 2 – 2,35 эВ и далее спадает, обнаруживая максимум при энергии 2,35 эВ.

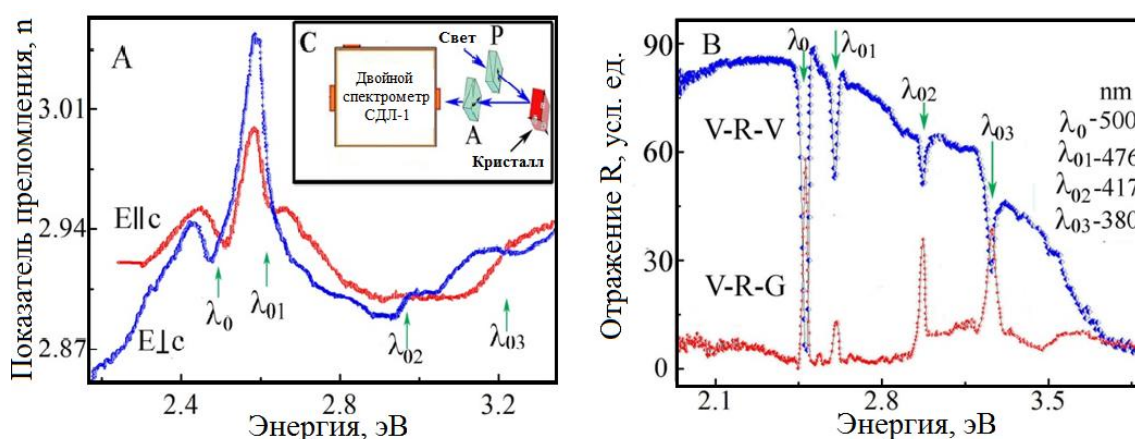


Рис. 3.12. А - Спектральная зависимость показателя преломления для поляризаций $E \parallel c$ и $E \perp c$, В - спектры отражения кристаллов в параллельных и скрещенных поляризаторах и С - схема измерений [85, 86]

Из экспериментальных спектров коэффициента отражения R рассчитаны значения φ и определены спектральные зависимости показателей преломления в интервале 2 – 6 эВ. На рисунке 3.12, А представлены спектральные зависимости показателей преломления в интервале 2 – 3,6 эВ в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$. Из полученных данных видно, что спектры показателей преломления для разных поляризаций пересекаются при длинах волн λ_0 (500 нм), λ_{01} (476 нм), λ_{02} (417 нм) и λ_{03} (380 нм). Спектры отражения кристаллов, измеренные в параллельных поляризаторах в геометрии V-R-V представлены на рис.3.12, В (схема эксперимента показана на вставке рисунка 3.13, С). В спектрах отражения

обнаруживаются узкие линии с резким уменьшением коэффициента отражения при энергиях 2,479 эВ; 2,600 эВ; 2,973 эВ и 3,265 эВ. При этих же длинах волн в геометрии V-R-G наблюдаются узкие максимумы спектров отражения. Эти длины волн (λ_0 , λ_{01} , λ_{02} и λ_{03}) являются изотропными длинами волн, при которых кристалл не различает поляризацию света. Аналогичные спектры наблюдаются в бифрактивных кристаллах CdGa_2S_4 [88], $\text{CuSn}_2\text{SiSe}_4$ [89]. В кристаллах CdGa_2S_4 это явление наблюдается при одной длине волны (485,7 нм) [88]. В других материалах изотропные длины волн обнаружены при нескольких длинах волн [90].

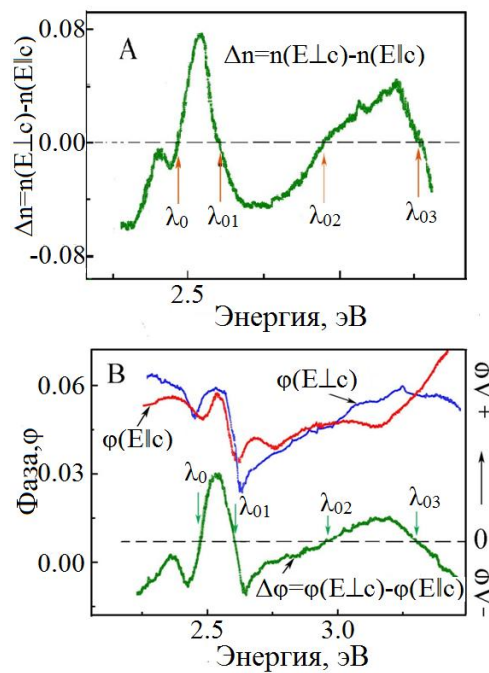


Рис. 3.13. А - Спектральная зависимость разности показателей преломления $\Delta n = n(E_{\perp c}) - n(E_{\parallel c})$ и В - спектральные зависимости фазы ϕ и разности фаз $\Delta \phi = \phi(E_{\perp c}) - \phi(E_{\parallel c})$ [85, 86]

Кристаллы ZnAl_2Se_4 также как и CdGa_2S_4 являются одноосными. В одноосных кристаллах обладающих двулучепреломлением $\Delta n = n(E_{\perp c}) - n(E_{\parallel c}) = 0$ и оптической активностью явление интерференции поляризованных лучей обусловлено тем, что в кристалле распространяются две эллиптически поляризованные моды, сдвиг фаз $\Delta \phi$ между которыми определяется выражением:

$$\Delta \phi = \frac{2\pi}{\lambda} d \left[\Delta n^2 + \left(\frac{G}{n} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

где G - параметр гирации, $\bar{n} = \frac{1}{3}(n_e - 2n_o)$ - средний показатель преломления. Для кристалла CdGa_2S_4 (симметрия S_4^2) параметр гирации описывается выражением:

$$G = \pm[g_{11}(l_1^2 - l_2^2) + 2g_{12}l_1l_2] \quad (3.6)$$

где g_{11} и g_{12} - независимые, отличные от нуля компоненты тензора гирации; l_1, l_2 - направляющие косинусы, определяющие направление распространения света относительно осей $[100]$ и $[010]$ кристалла. Знак " $\pm$ " указывает на то, что в зависимости от выбора осей $[100]$ и $[010]$ в качестве базисных изменяется направление вращения плоскости поляризации. Если излучение распространяется вдоль оси $[100]$, то $G = \pm g_{11}$. Фазовый сдвиг на длине волны λ_0 равен:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi d g_{11}}{\bar{n}\lambda_0} \quad (3.7)$$

Эллипсы вырождаются в окружности и в кристалле распространяются две циркулярно поляризованные в противоположных направлениях волны. На длине волны изотропной точки имеет место собственное вращение плоскости поляризации падающего на кристалл света. В кристаллах данной толщины интерференция Фабри-Перо не проявляется, а наблюдаемые спектры обусловлены интерференцией двулучепреломления. Это связано с тем, что при изотропных длинах волн, разность показателей преломления $\Delta n = n(E \perp c) - n(E \parallel c)$, и разность фаз $\Delta\varphi = \varphi(E \perp c) - \varphi(E \parallel c)$, между двумя взаимно перпендикулярно поляризованными модами, распространяющимися в кристалле, всегда равна нулю. Используя соотношения Крамерса-Кронига из спектров отражения $R(E \perp c)$ и $R(E \parallel c)$ кристаллов ZnAl_2Se_4 рассчитана разность показателей преломления $\Delta n = n(E \perp c) - n(E \parallel c)$, фазы $\varphi(E \perp c)$, $\varphi(E \parallel c)$ и разность $\Delta\varphi = \varphi(E \perp c) - \varphi(E \parallel c)$ отраженных лучей, рисунок 3.13, А и В. Из спектров наглядно видно, что разность показателей преломления Δn пересекает нулевую ось при изотропных длинах волн λ_0 , λ_{01} , λ_{02} и λ_{03} . Спектральная зависимость Δn и её величина в максимуме соответствует величине разности показателей преломления полученной из расчетов спектров интерференции, рисунок 3.11. В окрестности изотропных длин волн происходит заметное изменение фазы, причем разность фаз ($\Delta\varphi$) пересекает нулевую ось при изотропных длинах волн, рисунок 3.13, В.

3.4 Резонансное Рамановское рассеяние и люминесценция кристаллов

ZnAl_2Se_4

Кристаллы ZnAl_2Se_4 относятся к широкому классу тройных халькогенидных полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2\text{C}_4^{\text{VI}}$ и кристаллизуются в решетке с пространственной группой $I_4-S_4^2$ с двумя формулами в элементарной ячейке. По данным теоретико группового анализа неприводимых представлений в центре зоны Бриллюэна разрешенными являются фононы симметрии: $\Gamma = (3A + 5B + 5E)_{\text{op}} + (B+E)_{\text{ac}}$. Все эти моды являются Раман активными. Моды B и E являются также активными в ИК спектрах в поляризации $E_{\parallel c}$ и $E_{\perp c}$ соответственно [91, 92].

Тензор комбинационного рассеяния света первого порядка для кристаллов симметрии $I_4-S_4^2$ имеет следующий вид:

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \sim A, \begin{vmatrix} c & d & 0 \\ d & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \sim B(z), \begin{vmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{vmatrix} \sim B(x), \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{vmatrix} \sim E(y)$$

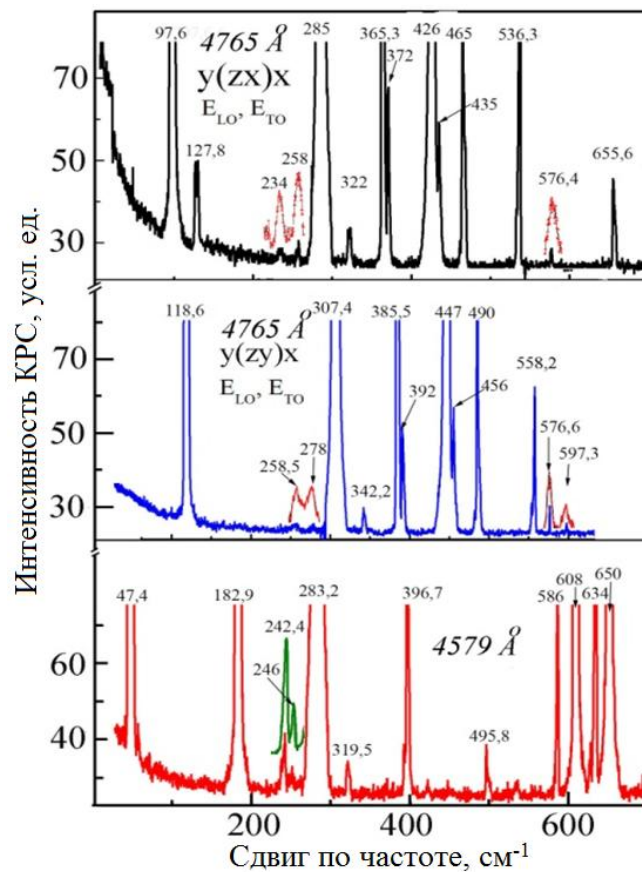


Рис. 3.14. Спектры Рамановского рассеяния кристаллов ZnAl_2Se_4 при комнатной температуре [91, 92]

На рисунке 3.14 представлены спектры Рамановского рассеяния в геометриях $y(zx)x$, $y(zy)x$ и $y(xz)x$ при 300 К. При комнатной температуре в геометрии $y(zx)x$, $y(zy)x$ при возбуждении линией $4765\text{\AA}$ Ar^+ лазера обнаруживаются серия линий Рамановского рассеяния частоты которых согласуются с данными работы [93].

В спектрах люминесценции кристаллов ZnAl_2Se_4 легированных Sm^{2+} при температуре 10 К наблюдается группа максимумов излучения в интервале энергии 1,910-1,9543 эВ, рисунок 3.15 А. При комнатной температуре наблюдается интенсивный максимум при энергии 1,950 эВ и три более слабые полосы 1,927; 1,931 и 1,937 эВ, рисунок 3.15 В. Все максимумы расположены в достаточно узком интервале энергий. Одновременно следует отметить, что при 10К и при этом же возбуждении ($6328\text{\AA}$ He-Ne) в высокоэнергетической области обнаруживаются максимумы 2,151; 2,157; 2,158 и 2,159 эВ, рисунок 3.17 С.

Известно, что редкоземельные примеси к которым относится Sm (группа лантаноидов) входят в кристаллы в виде двух и трехвалентных ионов. Особенностью электронного строения этих ионов является то, что достройка внутренней 4f оболочки начинается после того как были заполнены внешние 5s, 5p оболочки. Лантаноиды начинаются с церия (атомный номер 58) следующего за лантаном (номер 57). В трехвалентных лантаноидах идет последовательное заполнение f оболочки. Редкоземельный элемент Sm с атомным номером 62 относится к трехвалентным лантаноидам. Электронные конфигурации и термы двух и трехвалентного самария следующие- $f^6(^7F_0)$ $f^5(^6H_{5/2})$, заполненные оболочки 4d¹⁰ 5s²5p⁶ опущены [94, 95]. Электронные уровни ионов Sm^{2+} расщепляются спин-орбитальным взаимодействием и кристаллическим полем кристалла матрицы- ZnAl_2Se_4 . Конфигурации электронных уровней ионов Sm^{2+} представлены на рисунок 3.15 D [95, 96]. Учитывая, что уровни 5D_1 , 5D_2 и 7F_1 , 7F_2 расщеплены каждая на три уровня кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием, становится очевидным, что максимумы люминесценции в интервале энергий 1,910 – 1,955эВ обусловлены переходами из уровней 5D_2 на уровни 7F_3 . Интервалы переходов полученных из спектров люминесценции (рисунок 3.15 В) и расчетные значения энергий этих переходов [96, 97] практически полностью совпадают. Общее количество этих переходов может быть равно девяти. В спектрах люминесценции обнаружены 8 максимумов, рисунок 3.15 А. Максимумы люминесценции обнаруженные в высокоэнергетической области 2,151; 2,157; 2,158 и 2,159эВ, обусловлены процессом апконверсии, т.е. переходами с уровней 5D_1 и 5D_0 на уровни 5D_2 , и последующей люминесценции с уровня 5D_2 на уровни 7F_1 рисунок 2.15 С. Малая величина

энергетического расстояния между максимумами люминесценции (2,151 – 2,159 эВ) показывает насколько мала величина расщепления уровней 5D_2 и 7F_1 из-за кристаллического поля.

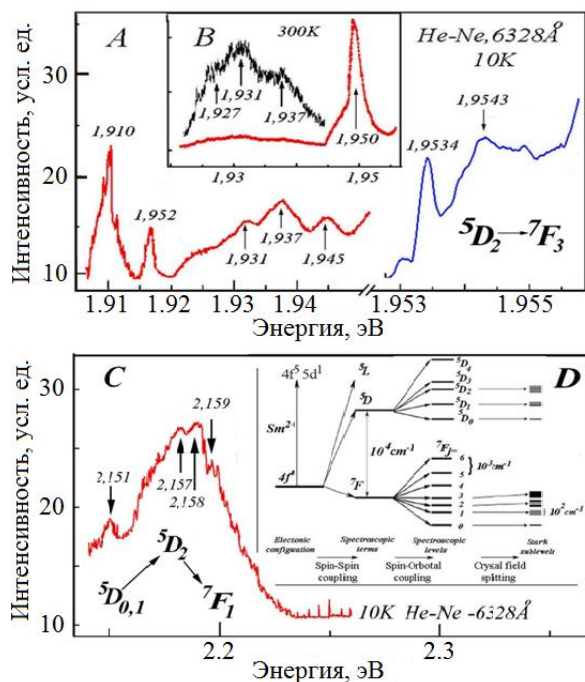


Рис. 3.15. Спектры излучения кристаллов ZnAl_2Se_4 легированных Sm^{2+} при возбуждении линией $6328\text{\AA}$ He-Ne лазера [91, 92]

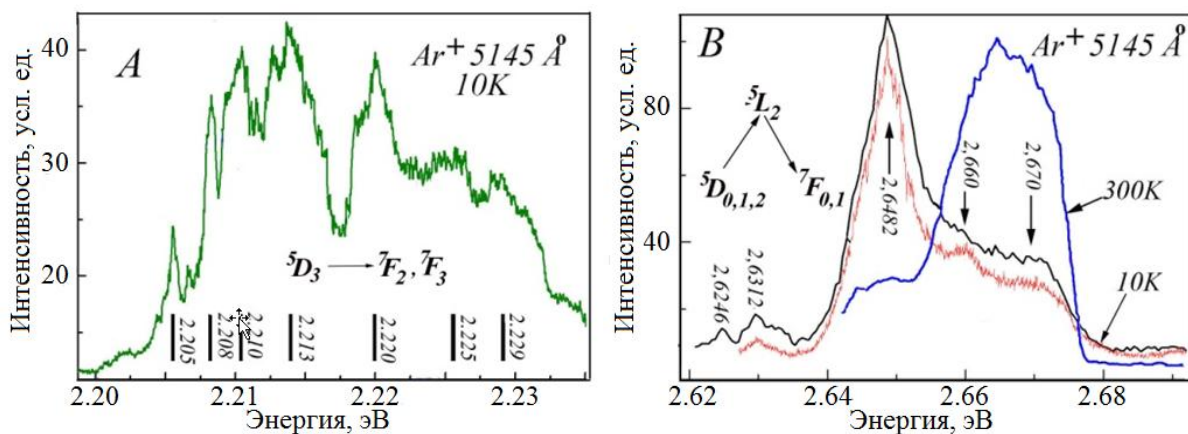


Рис. 3.16. Спектры излучения кристаллов ZnAl_2Se_4 легированных Sm^{2+} при возбуждении линией $5145\text{\AA}$ Ar+ лазера [91, 92]

В спектрах люминесценции при 10K и возбуждении светом лазера 514,5 нм наблюдался ряд узких линий в диапазоне энергий 2,205 – 2,229 эВ, с несколькими линиями высокой интенсивности (рисунк 3.16).

Для ионов самария Sm^{2+} весь спектр обнаруженных линий свечения условно разделено на три группы линий. Обнаруженные линии люминесценции практически полностью совпадают с энергетическими расстояниями полученных из теоретических расчетов электронных переходов для ионов Sm^{2+} . Расстояния между уровнями, между линиями люминесценции на уровни ${}^7\text{F}_j$ иона Sm^{2+} в разных кристаллах удовлетворительно согласуются [96-99]. Группы линий представленных на рисунке 2.18 можно приписать переходам с расщепленных уровней ${}^5\text{D}_3$ на уровни ${}^7\text{F}_2$ и ${}^7\text{F}_3$ иона Sm^{2+} . Считаем, что обсуждаемые максимумы излучения обусловлены именно переходами с уровней ${}^5\text{D}_3$ на уровни ${}^7\text{F}_2$ так как в этих кристаллах переходы ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ и ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ обнаруживаются при больших энергиях $\sim 2,36 - 2,40$ эВ [100].

При 10К и возбуждении линией $5145\text{\AA}$ Ar^+ лазера кристаллов ZnAl_2Se_4 легированных самарием в спектрах люминесценции в области $2,62 - 2,68$ эВ обнаруживаются 5 линий излучения. Наиболее интенсивная линия излучения при 10К является линия $2,6482$ эВ. При комнатной температуре интенсивность линии $2,6482$ эВ значительно уменьшается а интенсивность линии при энергиях $2,660$ эВ и $2,670$ эВ увеличивается, рисунок 3.16В. Кристалл возбуждается энергией $2,4009$ эВ (линия $5145\text{\AA}$ Ar^+ лазера) и люминесценция наблюдается в высокоэнергетической области. При данном возбуждении происходит процесс возбуждения электронов с уровней ${}^5\text{D}_0$, ${}^5\text{D}_1$ и ${}^5\text{D}_2$ на более высокоэнергетические уровни ${}^5\text{L}_2$ с последующей рекомбинацией на уровни ${}^7\text{F}_j$. Линии излучения обусловлены переходами и рекомбинацией электронов из уровней ${}^5\text{L}_2$ на уровни ${}^7\text{F}_0$ и ${}^7\text{F}_1$. Этот процесс также обусловлен апконверсией. Примечательно, что меняется интенсивность максимумов излучения при изменении температуры от 300 до 10 К, рисунок 3.16В. Полагаем, что это связано с временем жизни носителей на уровнях и с тем, что при 300 К энергии достаточно и электроны заполняют и высокоэнергетические состояния уровней ${}^5\text{L}_2$. При комнатной температуре КТ равно 26 мэВ а при температуре 10 К КТ не превышает 1 мэВ. В то время как расстояния между максимумами превышает 10 мэВ. Энергетические расстояния в спектрах люминесценции ($2,6246 - 2,670$ эВ) показывает величину расщепления уровней ${}^5\text{L}_2$ и ${}^7\text{F}_1$ из-за спин-орбитального взаимодействия и влияния кристаллического поля.

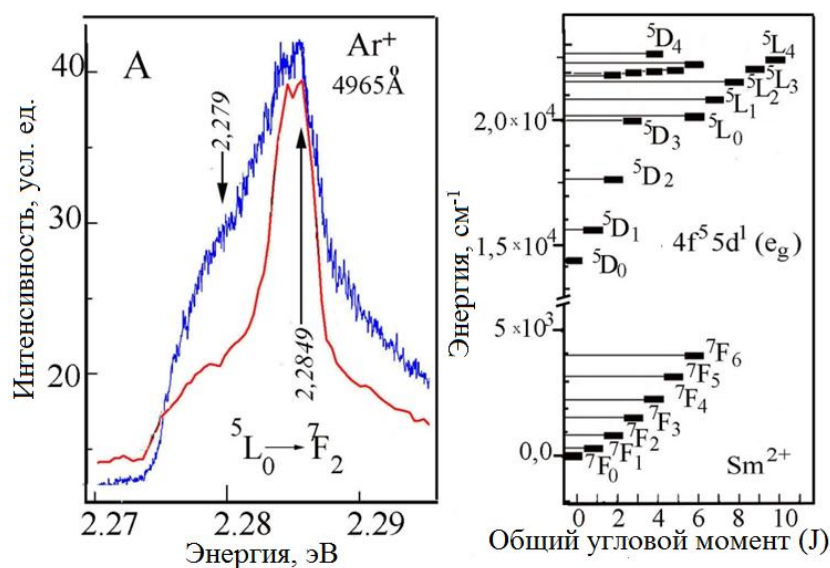


Рис. 3.17. Спектры излучения кристаллов ZnAl_2Se_4 легированных Sm^{2+} при 10 К и возбуждении линией $4965\text{\AA}$ Ar^+ лазера. В правой части рисунка представлены теоретически расчетные значения энергий уровней $^5\text{D}_{0-4}$, $^5\text{L}_{0-4}$ и $^7\text{F}_{0-6}$ [91, 92]

В спектрах фотолюминесценции кристаллов ZnAl_2Se_4 легированных Sm^{2+} при 10 К и возбуждении линией $4965\text{\AA}$ Ar^+ лазера наблюдается интенсивный максимум при 2,2848 эВ и слабое плечо в спектрах при 2,279 эВ. В правой части рисунка представлены теоретически рассчитанные значения энергий уровней Sm^{2+} $^5\text{D}_{0-4}$, $^5\text{L}_{0-4}$ и $^7\text{F}_{0-6}$ взяты из работ [95, 96]. Максимумы при 2,2848 эВ и 2,279 эВ вероятнее всего обусловлены переходами с уровней $^5\text{L}_0$ на уровни $^7\text{F}_2$, т.к. экспериментальные значения совпадают с теоретическими значениями этих интервалов. Эти два максимума отстоят друг от друга на 5,9 мэВ что согласуется с расщепление уровня $^7\text{F}_2$.

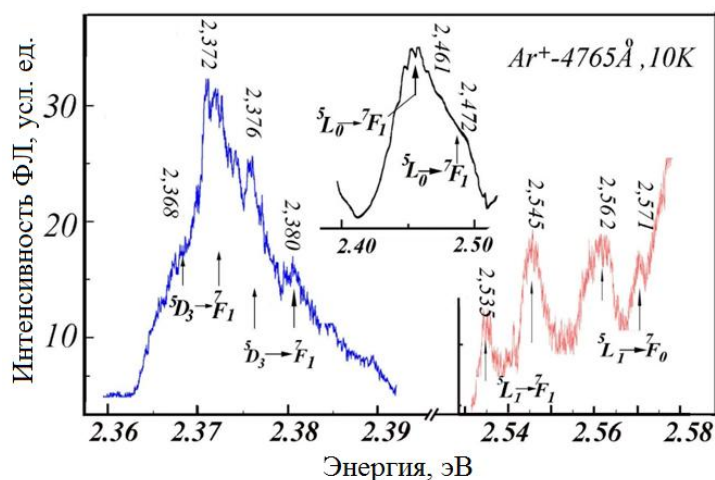


Рис. 3.18. Спектры излучения кристаллов ZnAl_2Se_4 легированных Sm^{2+} при 10 К и возбуждении линией $4765\text{\AA}$ Ar^+ лазера [91, 92]

При возбуждении кристаллов ZnAl_2Se_4 легированных Sm^{2+} линией 4765Å Ar^+ лазера при температуре 10 К наблюдаются три группы максимумов, энергетические положения которых представлены на рисунке 3.18. В интервале энергий 2,36 – 2,39 эВ присутствуют 4 максимума (энергии приведены на рисунке), обусловленные переходами с уровней $^5\text{D}_3$ на уровни $^7\text{F}_1$. Экспериментально обнаруженные 4 перехода отстоят друг от друга на энергетическом расстоянии 2 – 4 мэВ. Последняя величина показывает расщепление уровней $^5\text{D}_3$ из-за спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля. Во второй группе особенностей наблюдаются максимумы 2,461 эВ и 2,472 эВ которые ближе всего совпадают с энергиями переходов с уровней $^5\text{L}_0$ на уровни $^7\text{F}_1$. Расщепление этих двух максимумов порядка 11 мэВ, что отражает скорее всего расщепление уровня $^7\text{F}_1$. Третья группа из 4 максимумов расположена в более высокоэнергетической области. Максимумы 2,535 эВ и 2,545 эВ совпадают с энергетическими интервалами переходов $^5\text{L}_1$ на уровни $^7\text{F}_1$ и максимумы 2,564 эВ и 2,571 эВ близки к энергетическим интервалам $^5\text{L}_1 - ^7\text{F}_0$. Из этих данных можно оценить расщепление $^7\text{F}_0$ и $^7\text{F}_1$ равной ~ 30 мэВ уровня $^5\text{L}_1$ из-за кристаллического поля равной 8 – 11 мэВ (2,571 – 2,562 эВ, 2,545 – 2,535 эВ).

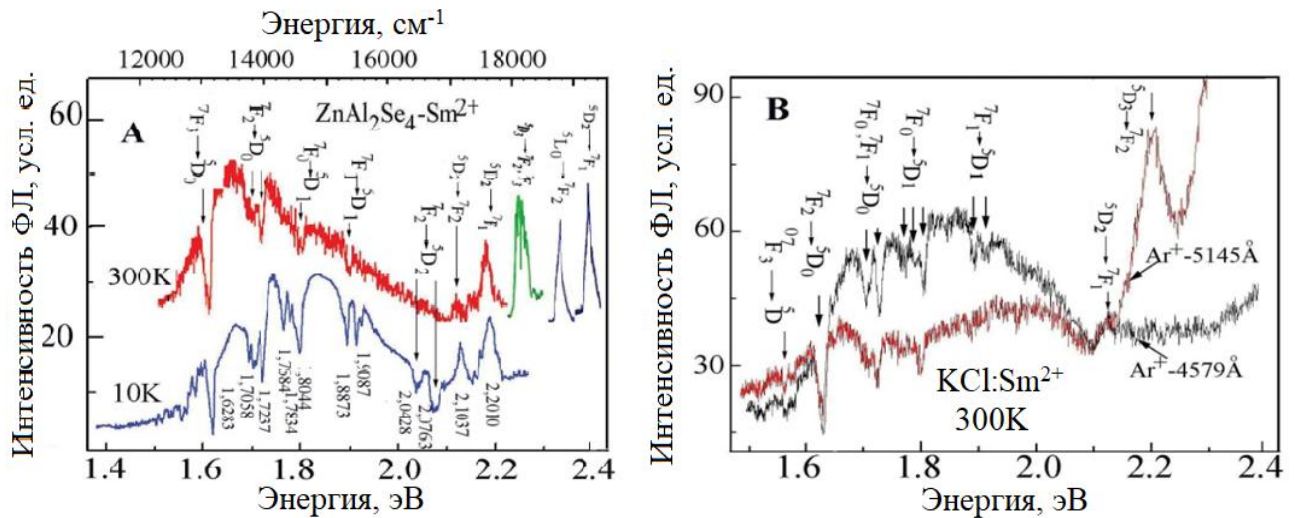


Рис. 3.19. Спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4\text{-Sm}^{2+}$ при 10 К и возбуждении линиями Ar^+ лазера (А) и спектры фотолюминесценции кристаллов KCl-Sm^{2+} при 300 К и возбуждении линиями 5145 Å и 4579 Å Ar^+ лазера (В) [91, 92]

Кристаллы $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4\text{-Sm}^{2+}$ при температурах (10-300 К) люминисцируют и в ближней инфракрасной области. На рисунке 3.19 представлены спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4\text{-Sm}^{2+}$ при 300 и 10 К и возбуждении линиями

Ar^+ лазера (А). В спектрах показаны переходы обнаруженные в интервале энергий 2,1 – 2,5 эВ обсужденные выше и спектры фотолюминесценции в интервале 1,5 – 2,0 эВ которые наблюдаются при возбуждении любыми линиями аргонового лазера. На рисунке 3.19В представлены спектры фотолюминесценции кристаллов KCl легированных ионами Sm^{2+} при 300 К и возбуждении линией 5145 Å и 4579 Å Ar^+ лазера. В обоих кристаллах ($\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Sm}^{2+}$, $\text{KCl}:\text{Sm}^{2+}$) наблюдается широкая полоса фотолюминесценции в интервале энергий 1,5-2эВ. Широкая полоса люминесценции обусловлена рекомбинацией электронов с уровня $^5\text{D}_0$ на уровни $^7\text{F}_0$ ионов Sm^{2+} . Одновременно следует отметить, что на контуре широкой полосы люминесценции обоих кристаллов наблюдаются узкие линии в виде провалов. В обоих кристаллах излученная энергия с уровня $^5\text{D}_0$ на уровни $^7\text{F}_0$ ионов Sm^{2+} обратно поглощается в результате переходов с уровней $^7\text{F}_j$ на уровни $^5\text{D}_j$. Энергетическое положение этих переходов и сами переходы представлены на рисунке 2.19А,В. Из рассматриваемых спектров определены величина расщепления уровней $^7\text{F}_2$ ионов Sm^{2+} в кристаллах ZnAl_2Se_4 при 10 К равной 17,9 мэВ. Уровни $^5\text{D}_1$ также расщеплены кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием на 15 мэВ и 21 мэВ. Величина расщепления уровне ответственных за переходы $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ равна 21,4мэВ, что практически совпадает с расщеплением состояний $^5\text{D}_1$. Переходы $^7\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{D}_2$ наблюдаются в спектрах люминесценции в виде провалов (2,0763 эВ; 2,0428 эВ) и максимумов излучения 2,1037 эВ.

Величина расщеплений уровней $^7\text{F}_j$ и $^5\text{D}_j$ ионов самария в кристаллах KCl с точностью до ошибки эксперимента совпадает с величинами в кристаллах ZnAl_2Se_4 .

3.5 Оптические свойства слоистых кристаллов ZnIn_2S_4

Кристаллы ZnIn_2S_4 принадлежащие к тройным полупроводниковым соединениям группы $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ представляет особый интерес в силу того, что обладают ярко выраженной слоистой структурой. Эта особенность привлекает внимание исследователей и стимулирует экспериментальные исследования [3, 101-109]. Кристаллы являются фоточувствительными и люминесцентными материалами [109-111] обладают интересными оптическими свойствами. Особый интерес вызывает то, что это соединение формируется в виде различных кристаллических политипов α , β и γ . [112, 113]. Кристаллы представляют интерес с технологической точки зрения. Во многих работах показана возможность получения тонких высококачественных нано слоёв химическими методами, в которых обсуждены свойства таких кристаллов [113-118]. Понимание оптических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств этих материалов стало возможным после расчетов электронной зонной структуры этих кристаллов [112, 113, 119].

Монокристаллы ZnIn_2S_4 получены методом переноса компонентов из газовой фазы. Полученные кристаллы имели размеры 2×2 см и толщиной от 1 мм до долей микрон. Были получены кристаллы, относящиеся к точечной группе симметрии $R_{3m}-C_{3v}^5$, которые имели вид пластин красно-желтого цвета и были отнесены к α – политипам. Другой вид кристаллов имели такие же размеры и более светло-желтый цвет, которые отнесены к группе симметрии $R_{3m}-D_{3d}^5$ (политипы γ) и симметрии $R_{3m}^1-C_{3v}^1$ (политипы β) [112, 113, 119]. Структуры монокристаллов и их параметры контролированы рентгеновским дифракционным методом.

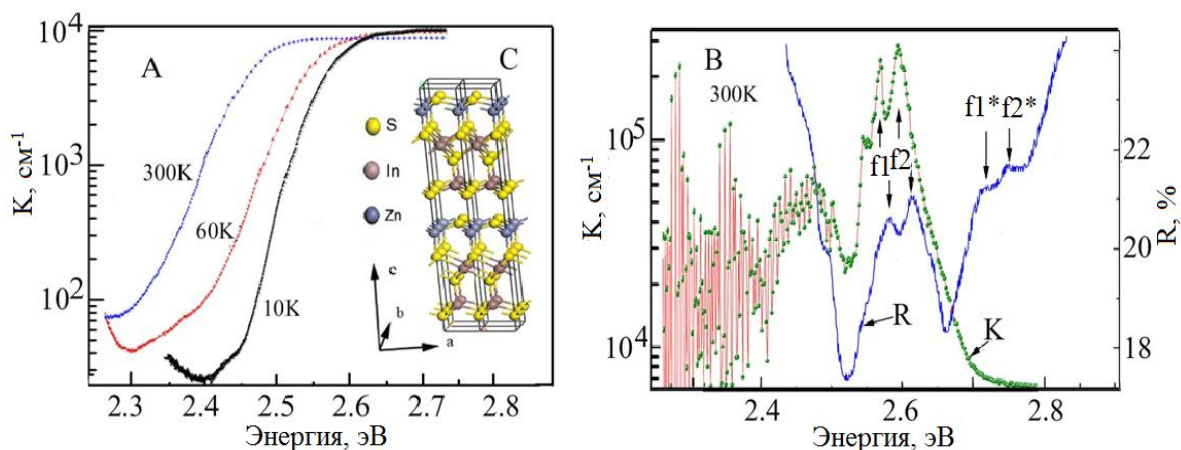


Рис. 3.20. А, В - Спектры поглощения K и отражения R при температуре 300 К, 60 К и 10 К и С - элементарная ячейка кристаллической структуры ZnIn_2S_4 (α политипов с симметрией C_{3v}^5) [101, 102]

Для измерений оптических спектров пропускания (поглощения) кристаллы ZnIn_2S_4 являются удивительными объектами, поскольку являются слоистыми со слабой связью между слоями. Слабая связь между слоями позволяет получить тонкие пластины из газовой фазы практически до толщин в несколько десятков нанометров

На рисунке 3.20, А представлены спектры поглощения (K) кристаллов ZnIn_2S_4 различных толщин ($d \sim 900 - 50$ мкм) при температуре 300, 60 и 10 К, а также фрагмент слоев кристаллов ZnIn_2S_4 формирующих структуру элементарной ячейки и направление осей a, b и c. Коэффициент температурного смещения края поглощения равен 0,02 эВ/К. На рисунке 3.20, В показаны спектры поглощения K кристаллов ZnIn_2S_4 толщиной 67 мкм и спектров отражения R кристаллов толщиной 845 мкм при температуре 300 К. В спектрах поглощения в области энергий $E < 2,5$ эВ наблюдается ярко выраженная интерференция. В области энергий $E > 2,5$ эВ интерференционные полосы проявляются на уровне шумов электронной системы. В спектрах поглощения тонких кристаллов обнаруживаются полосы при энергиях $f_1 - 2,567$ эВ, $f_2 - 2,598$ эВ и $f_1^* - 2,728$ эВ, $f_2^* - 2,765$ эВ. Эти полосы поглощения обнаруживаются и в спектрах отражения (R) на толстых образцах на которых прозрачность практически нулевая. В спектрах отражения проявляются при энергиях 2,591 эВ (f_1); 2,628 эВ (f_2); 2,728 эВ (f_1^*) и 2,765 эВ (f_2^*). Амплитуда изменения коэффициентов отражения от минимума до максимума полос f_1 и f_2 равна 2 – 2,5%. Полосы $f_1 - f_2$ и $f_1^* - f_2^*$ расщеплены на величину 37 мэВ. Энергетическое состояние между f_1 (f_2) и f_1^* (f_2^*) равно 167 мэВ. Наши данные практически согласуются с результатами работы [3, 106-108].

Авторами работы [108] исследованы спектральные зависимости квантовой эффективности поверхностно-барьерных структур In-ZnIn₂S₄ в которой обнаружены максимумы фото-чувствительности 2,35 – 2,6 эВ и 2,88 – 3,1 эВ. Авторами отмечается, что при энергиях $E > 2,7$ эВ наблюдается экспоненциальный рост фото-чувствительности и излом при энергии 2,88 эВ, который связывают с межзонными электронными переходами. В спектрах фото-чувствительности также отмечен „абсолютный,, максимум при энергии 3,1 эВ, а отношение фото-чувствительности при энергии 3,1 эВ к фото-чувствительности при энергии 2,5 эВ меняется в пределах от 2 до 0,8.

Из общей теории оптических явлений в полупроводниках известно, что в спектрах отражения обнаруживаются прямые электронные переходы. Поскольку обсуждаемые переходы обнаруживаются в спектрах отражения и поглощения предполагаем, что они связаны с примесными состояниями или состояниями типа Френкелевских экситонов, как это имеет место в кристаллах PbGa_2S_4 [120]. В предположении, что полосы (f_1 , f_2)

обусловлены основными состояниями ($n = 1$) Френкелевских экситонов, а полосы $f1^*$ ($f2^*$) возбужденными состояниями ($n = 2$). В таком случае постоянная Ридберга R порядка 220 мэВ и в силу этого эти полосы обнаруживаются при комнатной температуре. Возможно максимумы $f1$, $f2$, $f1^*$, $f2^*$ все связаны с основными состояниями и отражают сложную структуру валентных зон в $k = 0$. Малая величина изменения коэффициента отражения (2 – 2,5%) обусловлена малой величиной связи между слоями кристаллической структуры $ZnIn_2S_4$.

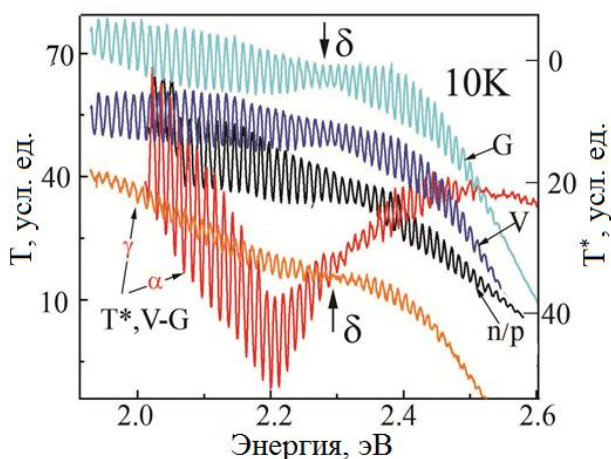


Рис. 3.21. Спектры пропускания T кристаллов $ZnIn_2S_4$ в поляризации $E_{||a}$ (V), $E_{||b}$ (G), в неполяризованном свете (n/p) и в скрещенных поляризаторах (T^*) при 10 К [101, 102]

В области прозрачности, т.е. в области энергий $E < 2,7$ эВ на тонких кристаллах ($d \approx 1 - 50$ мкм) наблюдается интерференция в спектрах пропускания и отражения. На рисунке 3.21 представлены спектры пропускания T кристаллов измеренных при 10 К в поляризации $E_{\perp c}$, $E_{||a}$ (V) и $E_{\perp c}$, $E_{||b}$ (G) и в неполяризованном свете. Спектры пропускания T^* измерены на кристаллах помещенных между скрещенными поляризаторами. В спектрах интерференции для всех поляризаций имеются особенности при 2,3 эВ (δ). Амплитуда осцилляций в спектрах интерференции для всех поляризаций уменьшается в области энергий 2,3 эВ отмеченные индексом δ . Эта особенности наглядно видна при 10 К и слабо проявляется при 300 К в скрещенных поляризаторах. Эта особенность связана с тем, что при этих энергиях имеется слабая полоса поглощения, которая с понижением температуры смещается в сторону больших энергий. При комнатной и низких температурах на кристаллах помещенных между скрещенными поляризаторами наблюдается увеличение пропускания T^* с максимумом полосы при

энергии 2,30 эВ (300 К) и 2,37 эВ (10 К). Подобная особенность наблюдается на всех бифрактивных кристаллах, поскольку показатели преломления различна для поляризаций световой волны параллельной оси анизотропии и перпендикулярной ей [87, 120]. Рассматриваемые нами кристаллы имеют плоскости скола перпендикулярные оси c . Вероятнее всего, особенность δ обусловлена разными показателями преломления для поляризации E_{llb} и E_{lla} .

Исследования дисперсии двулучепреломления кристаллов $CdCa_2S_4$ методом интерференции поляризованных лучей было установлено, что спектральные зависимости для поляризаций E_{llc} (n_o) и $E_{\perp c}$ (n_e) различаются [87]. Спектральные зависимости показателей преломления пересекаются при длине волны $\lambda_0 = 487$ нм, $\lambda_0 = 490,9$ нм, 485,6 нм [87], которая является изотропной длиной волны. Спектральные зависимости $\Delta n = n_e - n_o$ пересекают нулевую ось при длине волны λ_0 . При переходе через длину волны λ_0 двулучепреломление меняет знак, т.е. из оптически положительного, в спектральной области $\lambda < \lambda_0$, кристалл становится оптически отрицательным в области $\lambda > \lambda_0$.

Спектры пропускания T бифрактивных кристаллов в параллельных лучах скрещенных поляризаторов, когда ось c кристалла параллельна направлению поляризации одного из поляризаторов, характеризуется наличием узкой полосы пропускания, локализованной на длине волны λ_0 . В случае же однонаправленных поляризаторов наблюдается узкая линия поглощения в той же области спектра.

На рисунке 3.21 представлены спектры интерференции пропускания кристаллов $ZnIn_2S_4$ толщиной 1,9 мкм в скрещенных поляризаторах при 10 К. В кристаллах данной толщины наблюдается интерференция Фабри-Перо на которые накладываются явление двулучепреломления. Это связано с тем, что на длине волны λ_0 , где $\Delta n(\lambda_0) = 0$, разность фаз $\Delta\Phi(\lambda_0)$ между двумя взаимно перпендикулярно поляризованными модами, распространяющимися в кристалле, всегда равна нулю. Поэтому в интерференционном спектре двулучепреломления на длине волны λ_0 всегда наблюдается либо полный максимум (при параллельных поляризаторах), либо нулевой минимум (при скрещенных поляризаторах).

Величина прозрачности кристаллов в скрещенных поляризаторах зависит от толщины и от разности $\Delta n(\lambda) = n(E_{llc}) - n(E_{\perp c})$. В спектрах пропускания системы, состоящей из двух скрещенных поляризаторов и расположенного между ними плоскопараллельного бифрактивного кристалла $ZnIn_2S_4$, несмотря на малую толщину, наблюдается увеличение пропускания T^* и уменьшение интенсивности интерференционных полос отмеченная особенность δ

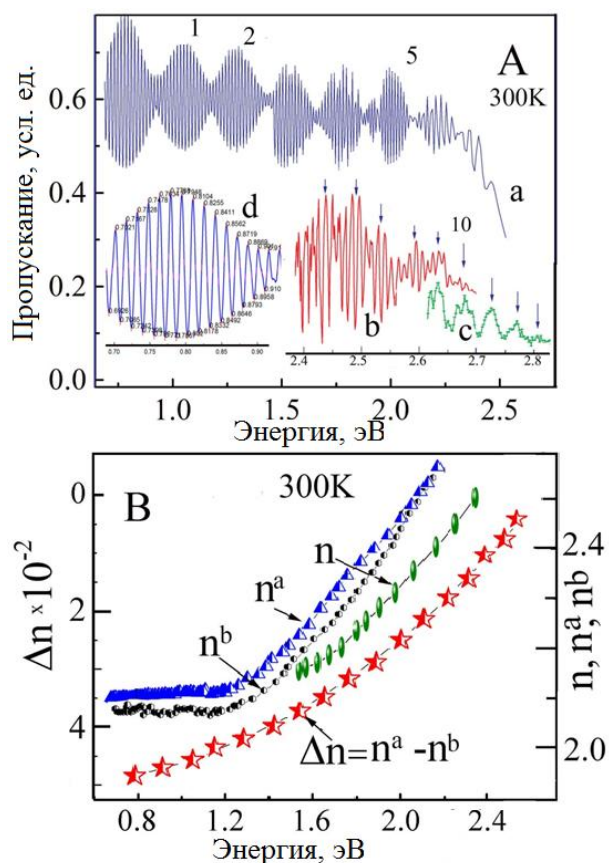


Рис. 3.22. А - Спектры пропускания T кристаллов ZnIn_2S_4 толщиной 47 мкм (а, d), 27 мкм (в) и 17 мкм (с) при температуре 300 К и спектральные зависимости показателя преломления в поляризации E_{IIa} (n^a), E_{IIb} (n^b) и в неполяризованном свете (n) и разность показателей преломления $\Delta n = n^a - n^b$ при 300 К [101, 102].

Для определения спектральной зависимости показателя преломления измерены спектры пропускания кристаллов различных толщин 27 и 17 мкм. На рисунке 3.22, А представлены спектры пропускания кристаллов толщиной 47 мкм (а) при температуре 300 К, на которых видна тонкая структура интерференции Фабри-Перо, которые сгруппированы в более крупные пакеты полос (отмечены 1, 2, 3,...). Полученные экспериментальные спектры интерференции пропускания или отражения обрабатывались соответствующей математической программой, которая определяла положения максимумов и минимумов (фрагмент d). Из определённых данных энергетического положения максимумов (минимумов) рассчитывалась спектральная зависимость показателя преломления на основании соотношения интерференции (3.6).

На рисунке 3.22, В представлена спектральная зависимость n^a для поляризации E_{IIa} , n^b для поляризации E_{IIb} и n для неполяризованного света. Спектральная зависимость

разности показателей преломления $\Delta n = n^a - n^b$ определялась из положения максимумов (минимумов) пакетов интерференционных спектров отмеченные 1, 2 и т. д. На измеренных кристаллах при 300 К n^a и n^b с ростом энергии увеличиваются и при энергии $\approx 2,2 - 2,3$ эВ практически равны. Это подтверждается и определенными значениями разности показателей преломления $\Delta n = n^a - n^b$ минимальное значение которой также в этой области энергий.

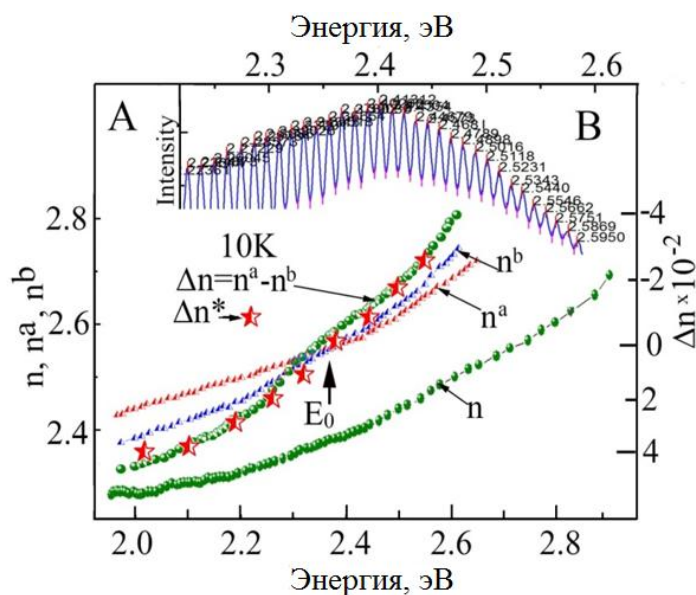


Рис. 3.23. А - Спектральные зависимости показателя преломления в поляризации E||a (n^a), E||b (n^b) и в неполяризованном свете (n) и разность показателей преломления Δn^* , $\Delta n = n^a - n^b$ кристаллов ZnIn₂S₄ при 10 К (на вставке В показан фрагмент определения интерференционных максимумов) [101, 102].

Спектральные зависимости показателя преломления в поляризации E||a (n^a), E||b (n^b), в неполяризованном свете (n) и разность показателей преломления Δn^* , $\Delta n = n^a - n^b$ кристаллов ZnIn₂S₄ при 10 К представлены на рисунке 3.23 А. На вставке В показан фрагмент определения положения интерференционных максимумов. Спектральная зависимость Δn^* рассчитана из энергий интерференционных полос 1 - n (см. рисунок. 3.22, А) обнаруженных в интервале 2 – 2,6 эВ на кристаллах различных толщин (на рисунке 3.23 А отмечены звездочками). Величина Δn определена как разность $n^a - n^b$. В области энергий $E < 2,38$ эВ при 10 К величина $\Delta n = n^a - n^b$ положительна, а в области $E > 2,38$ эВ величина Δn имеет отрицательное значение, рис. 3.26, А. Порядок изменения Δn определенной из интерференции Фабри-Перо на плоскопараллельных пластинах ZnIn₂S₄ и

интерференции двулучепреломления (рисунок 3.23) практически полностью совпадают.

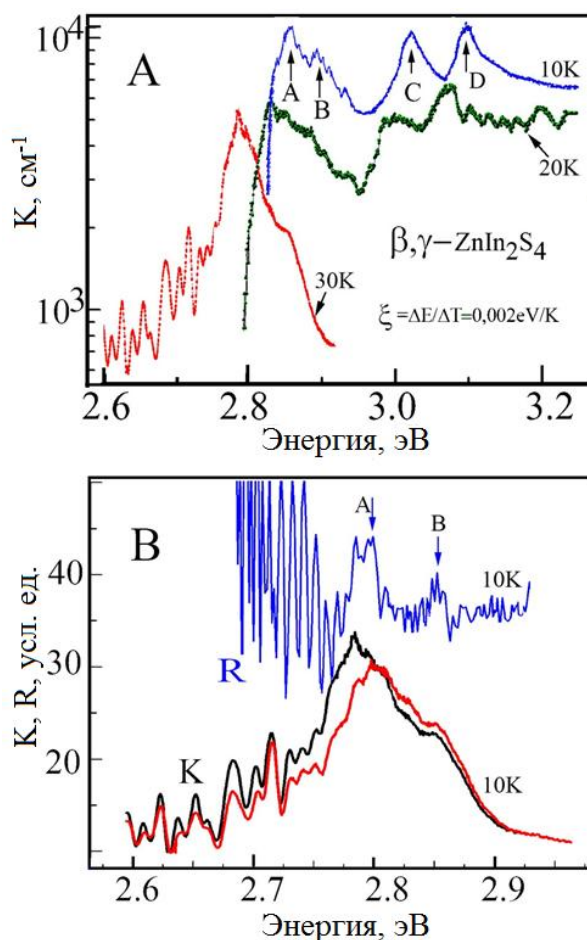


Рис. 3.24. А, В - Спектры поглощения и отражения кристаллов ZnIn_2S_4 β и γ политипов толщиной 7,5 - 12 мкм при температурах 30, 20 и 10 К [101, 102]

В спектрах поглощения кристаллов ZnIn_2S_4 толщиной 11 – 12 мкм при температурах 30, 20 и 10 К наблюдается максимумы А, В, С и D при энергиях 2,802 эВ, 2,851 эВ, 3,029 эВ и 3,107 эВ, соответственно (рисунок 3.24). На рисунке 3.24, В сопоставлены спектры поглощения кристаллов с толщиной 12 мкм и отражения. 7,5 мкм измеренных при температуре 10 К. В спектрах поглощения выделяются широкие полосы при энергиях 2,802 эВ и 2,851 эВ которые обнаруживаются и в спектрах отражения примерно при этих же энергиях. В спектрах отражения на контуры основных полос накладываются полосы интерференции. Расщепление полос А и В равно 48 мэВ а полос С и D равно 78 мэВ.

В области более высоких значений энергий в спектрах поглощения нанокристаллов ZnIn_2S_4 толщиной 620 нм (d1), 540 нм (d2) обнаруживаются полосы поглощения при

энергиях 3,055 эВ (a1); 3,305 эВ (a2); 3,404 эВ (a3); 3,759 – 3,777 эВ (a4), рисунок 3.25. На более тонких нанокристаллических образцах (210 нм, d3) наблюдаются слабые особенности полос поглощения при энергиях 4,541 эВ (a4); 4,774 эВ (a5); 5,165 эВ (a6) и 5,573 эВ (a7).

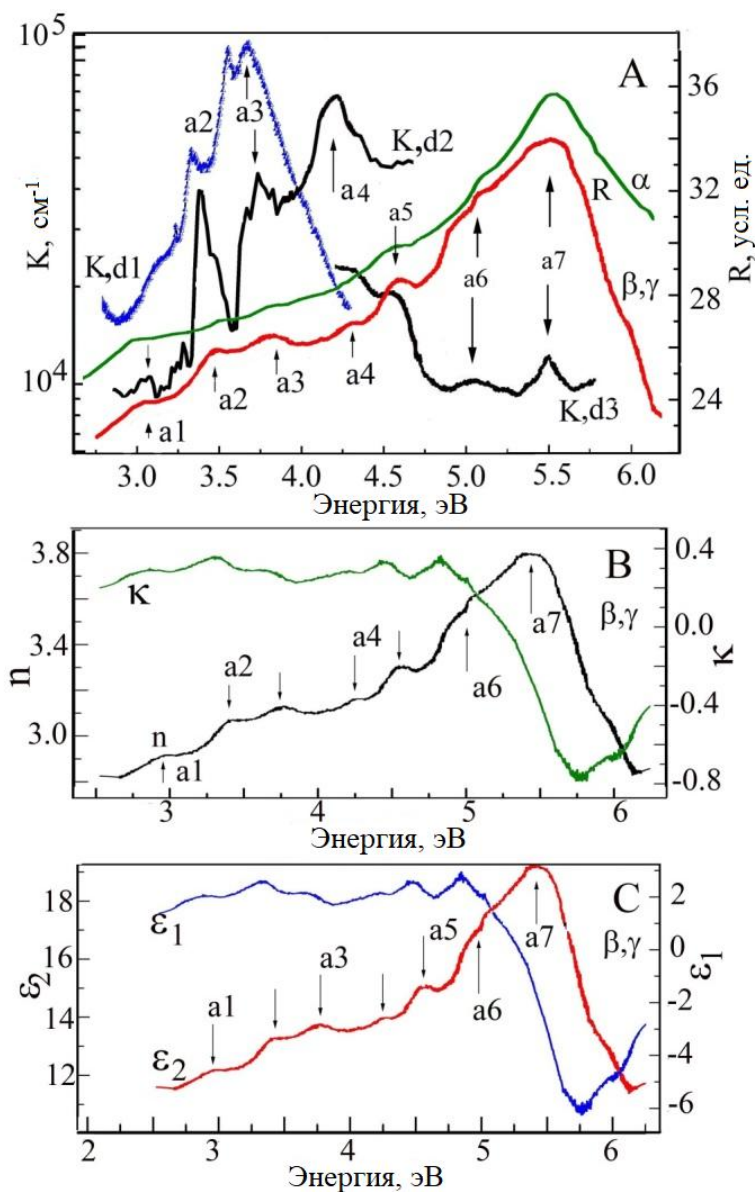


Рис. 3.25. А - Спектры поглощения k нанокристаллов $ZnIn_2S_4$ толщиной 620 нм (d1), 540 нм (d2) и 210 - 230 нм (d3) и спектры отражения R толстых кристаллов (1,1 мм) при 300 К, В, С - спектральные зависимости показателя преломления n , показателя поглощения k и действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 части диэлектрической постоянной [101, 102].

Спектры отражения в собственной области (2 – 6 эВ) измеренные с поверхностей толстых кристаллов ($d \sim 1,1$ мм) содержат максимумы отражения (a1 – a7) при энергиях совпадающих с энергиями максимумов спектров поглощения, рисунок 3.25, таблица 3.3. Максимумы спектров отражения, обнаруженные в области собственного поглощения, обусловлены прямыми электронными переходами между валентными зонами и зонами проводимости.

Известно, что электронные переходы возможны тогда, когда энергия фотона равна энергетическому интервалу $E_C - E_V$. Это первое необходимое условие (правило отбора) для осуществления электронных переходов. Прямые электронные переходы происходят при равенстве волновых векторов в начальном и конечном состояниях ($k_v = k_c$). Переходы проявляются в виде максимумов спектров отражения в собственной области энергий. Анализ электронных переходов в собственной области энергий осуществляется сопоставлением теоретически рассчитанной спектральной зависимости $\epsilon_2(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ рассчитанной из экспериментально измеренных спектров отражения. Мнимая часть комплексной диэлектрической постоянной определяется соотношением (3.3). В анизотропных кристаллах эти соотношения должны рассматриваться для каждой поляризации в отдельности. В разрешенной поляризации коэффициент поглощения и $\epsilon_2(\omega)^{\text{разр}}$ значительно превышают эти величины в запрещенной поляризации ($\epsilon_2(\omega)^{\text{разр}} \gg \epsilon_2(\omega)^{\text{запрещ}}$). В рассматриваемых кристаллах измерения проведены с поверхности перпендикулярной главной оси c , т.е. спектры относятся к поляризации $E \perp c$.

Теоретические расчеты структуры энергетических зон проводились методом псевдопотенциала для α , β и γ различающихся политипов полупроводникового соединения ZnIn_2S_4 , которые обладают пространственными группами C_{3v}^5 , C_{3v}^1 и D_{3d}^3 , соответственно. Теоретические расчеты энергетических зон для группы симметрий C_{3v}^1 (структура β) и D_{3d}^3 (структура γ) очень похожи. Одновременно, авторы [112, 113] отмечают, что существуют интересные различия между этими структурами (β и γ) и фазой с симметрией C_{3v}^5 (α). Основным элементом всех политипов ZnIn_2S_4 представляет собой пакет, состоящий из семи атомных слоев: S - Zn - S - In $_{\Omega}$ - S - In $_{\tau}$ - S, где Ω индекс означает октаэдрические и τ четырехгранные структуры. Количество упаковок в ячейки, а также расположение слоев S (отличаются) различны в политипах.

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

Для кристаллов ZnIn_2S_4 теоретические расчеты зонной структуры выполнены в актуальных точках ЗБ, а именно X, V, Z, Γ , A, S и D [112, 113]. Авторами [119] выполнены также теоретические расчеты зонной структуры для кристаллов ZnIn_2S_4 , HgIn_2S_4 и в других актуальных точках ЗБ в таких как Γ , W, L, K. В этих расчетах также выявленные минимумы зоны проводимости локализованы в центре зоны Бриллюэна. Из теоретических расчетов зон максимумы валентной зоны выделяются слабо, но в то же время следует отметить, полученные результаты не противоречить данным более ранних работ [112, 113].

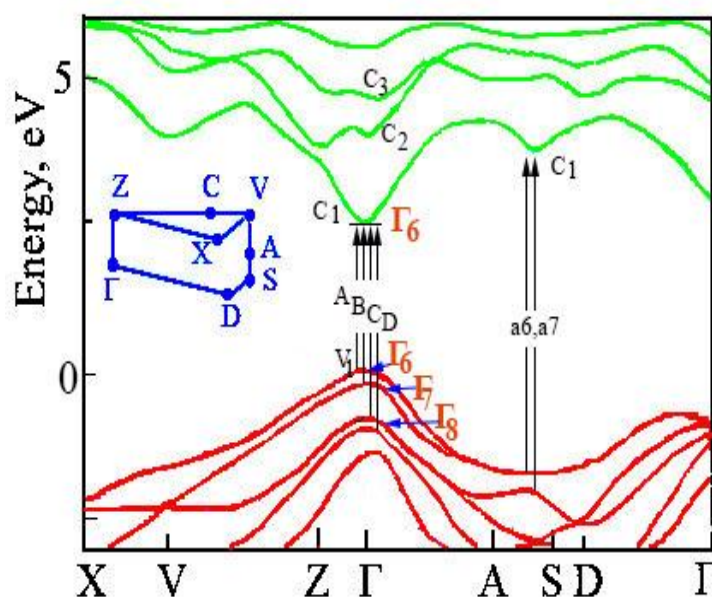


Рис. 3.26. Центральная часть структуры энергетических зон кристаллов ZnIn_2S_4 по результатам работы [119]

Теоретические расчеты структуры энергетических зон в окрестности всех отмеченных выше точек зоны Бриллюэна, выполнено без учета спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля. Валентные зоны в этих точках согласно приближениям, с которыми выполнены теоретические расчеты, являются вырожденными. Понижение симметрии кристаллической решетки от халькопирита до структуры C_{3v}^5 , C_{3v}^1 и D_{3d}^3 приводит к расщеплению зон из-за кристаллического поля. Спин-орбитальное взаимодействие также приводит к расщеплению зон. В результате вырожденные зоны расщепляются на элементарные зоны как это представлено рисунок. 3.26.

В кристаллах ZnIn_2S_4 , в области минимума межзонного промежутка локализованного в $k = 0$ в поляризации $E \perp c$ наблюдаются максимумы спектров

поглощения и отражения f_1 , f_2 (рисунок 3.20), которые возможно обусловленные Френкелевскими экситонами в окрестности зон V_1 , V_2 и C_1 . Максимумы f_1^* , f_2^* обусловлены Френкелевскими экситонами, сформированными валентными зонами V_3 , V_4 и зоной проводимости C_1 . В этом случае для α политипов расщепление верхних валентных зон V_1 , V_2 равно 37 мэВ. На такую же величину расщеплены зоны V_3 и V_4 . Величина расщепления между парой зон V_1 , V_2 и V_3 , V_4 равно 161 мэВ.

Для кристаллов, относящихся к политипам β , в области энергий 2,6 – 2,8 эВ максимумы, как в поглощении, так и спектрах отражения не наблюдается. На кристаллах β , политипов обнаруживаются максимумы А и В в спектрах поглощения и отражения (рисунок 3.24) которые расщеплены на величину 48 мэВ. Эти особенности обусловлены прямыми электронными переходами между парой зон V_1 , V_2 и зоной C_1 . В кристаллах этих политипов в области несколько больших энергия обнаруживаются максимумы С и D в спектрах поглощения при 10 К. Эти максимумы обусловлены электронными переходами между зонами V_3 , V_4 в зону C_1 . Для этих политипов валентные зоны V_3 , V_4 расщеплены на 78 мэВ, а энергетическое расстояние между зонами V_2 и V_3 равно 185 мэВ.

Таким образом, в исследованных политипах имеется небольшое различие в энергетических интервалах зон. Минимум межзонного интервала в α политипах меньше чем в β , γ политипах. Величины расщепления валентных зон также незначительно отличается. В области более высоких значений энергий ($E > 3,1$ эВ) обнаруживаются максимумы, как в спектрах поглощения, так и спектрах отражения, рисунок 3.25. На рисунке приведены спектры отражения и поглощения кристаллов β , - политипов и спектры отражения - политипов. Для α политипов не удалось подобрать nano кристаллы для измерения поглощения в области высоких значений энергий как для кристаллов β , γ политипов.

На исследованных нами образцах спектры отражения в области собственных электронных переходов для политипов α и политипов β , γ имеют практически идентичные характеристики. Максимумы наблюдаются при одних и тех же значениях энергий, но в спектрах отражения кристаллов β , γ политипов максимумы (особенности) выделяются более наглядно, рисунок 3.25. Используя спектральные зависимости коэффициента отражения и известные соотношения Крамерса-Кронига рассчитаны спектральные зависимости оптических постоянных - показателя преломления и поглощения (n , k), действительная и мнимые части диэлектрической постоянной (ϵ_1 , ϵ_2), рисунок 3.25.

Как отмечалось выше особенности спектров поглощения и отражения f_1 , f_2 , f_1^* и f_2^* обнаруженные в кристаллах α политипов и максимумы А, В, С и D в кристаллах β , γ политипов обусловлены прямыми электронными переходами в центре зоны Бриллюэна из зон V_1 , V_2 , V_3 и V_4 в зону проводимости C_1 .

Таблица 3.3. Энергии максимумов спектров поглощения и отражения и ответственные за них электронные переходы [101, 102]

Индекс	Поглощение, эВ		Отражение, эВ			Переходы
	300 К	10 К	300 К	10 К	300 К [112]	
A		2,806		2,806		$\Gamma(V_1) \rightarrow \Gamma(C_1)$
B		2,851		2,845		$\Gamma(V_2) \rightarrow \Gamma(C_1)$
C,a1	3,055	3,029	3,03		2,96	$\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_1)$
D		3,107				$\Gamma(V_4) \rightarrow \Gamma(C_1)$
a2	3,404		3,425		3,56	$\Gamma(V_1, V_2) \rightarrow \Gamma(C_2)$
a3	3,548 3,779		3,763			$\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_2)$ $\Gamma(V_4) \rightarrow \Gamma(C_2)$
a4	4,615		4,278		4,7	$\Gamma(V_3, V_4) \rightarrow \Gamma(C_3)$
a5	5,165		4,563		5,1	$\Gamma(V_1, V_2) \rightarrow \Gamma(C_4)$ $\Gamma(V_3, V_4) \rightarrow \Gamma(C_4)$
a6	5,573		5,06		5,7	$A-S(V_2) \rightarrow A-S(C_1)$
a7	5,548		5,573			$\Gamma(V_3) \rightarrow \Gamma(C_2)$ $\Gamma(V_4) \rightarrow \Gamma(C_2)$

Теоретические расчеты зон для этих кристаллов выявили наличие экстремумов валентных и зон проводимости при одних и тех же значениях волнового вектора в основном в центре зоны Бриллюэна ($k = 0$) и в направлении точек А – S, рисунок 3.26. Исходя из этих данных максимумы спектров отражения а2 и а3 обусловлены электронными переходами в центре зоны Бриллюэна из зон V_1 , V_2 , V_3 и V_4 в зону проводимости C_2 , таблица 3.3. Максимумы спектров отражения а4, а5 и а6 вероятнее всего связаны с переходами из зон $V_1 - V_4$ в зоны C_3 и C_4 , таблица 3.3.

3.6 Электронные и оптические свойства тиошпинельного кристалла

HgIn_2S_4

Характерной особенностью тройных халькогенидных соединений $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ является дисперсия показателей преломления n_0 и n_e в области края поглощения, которая связана с особенностями зонной структуры. Правила отбора электронных переходов определяют характер (разрешенный, запрещенный) этих переходов. От этого зависит величина поглощения и величина диэлектрической постоянной в соответствующих поляризациях, следовательно, и знак двулучепреломления. Эти особенности приводит к быстрому росту одного из показателей преломления по мере приближения к краю фундаментального поглощения. Этим определяется анизотропия краевого межзонного поглощения кристалла в соответствующих поляризациях. Эти явления изучены в кристаллах CdCa_2S_4 , CdCa_2Se_4 [108, 116, 121-128] и практически не исследованы в HgGa_2Se_4 .

На рисунке 3.27 А представлены спектры пропускания и модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) кристаллов HgIn_2S_4 толщиной 2,5 мм в поляризациях $E_{||a}$, $E_{\perp a}$ при 300 К. Интенсивное краевое поглощение начинается при энергиях 1,55 – 1,60 эВ. Анизотропия начала краевого поглощения практически не наблюдается. На рисунке 3.27 В представлены спектры пропускания T в неполяризованном свете и модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) кристаллов толщиной 2,5 мм в поляризации $E_{||a}$, $E_{\perp a}$. В спектрах пропускания и модулированного пропускания наблюдаются особенности e_1 (1,602 эВ), e_2 (1,618 эВ), e_3 (1,639 эВ) и e_4 (1,660 эВ) которые вероятнее всего обусловлены поглощением и эмиссией фононов при не прямых межзонных переходах. Полосы e_1 и e_2 отстоят от e_3 на 37 мэВ и 21 мэВ, соответственно. Полоса e_4 превышает энергетическое положение e_3 на энергию 21 мэВ. Предполагаем, что e_3 соответствует не прямой ширине запрещенной зоны, e_1 и e_2 обусловлены непрямыми переходами с поглощением фононов а e_4 с эмиссией фононов. По исследованиям колебательных спектров [37, 129] в кристаллах HgIn_2S_4 активными в центре зоны Бриллюэна являются следующие колебательные моды - A_{1g} , E_g , T_{1g} , $3T_{2g}$, $2A_{2u}$, $2E_u$, $5T_{1u}$ и $2T_{2u}$. В инфракрасных спектрах отражения выявлены колебательные моды с энергиями 6,2 мэВ; 21,4 мэВ; 26,5 мэВ и 38,7 мэВ. Как видно полученные нами энергии фононов в пределах погрешности эксперимента совпадают с величинами энергий определенных в работах [37, 129].

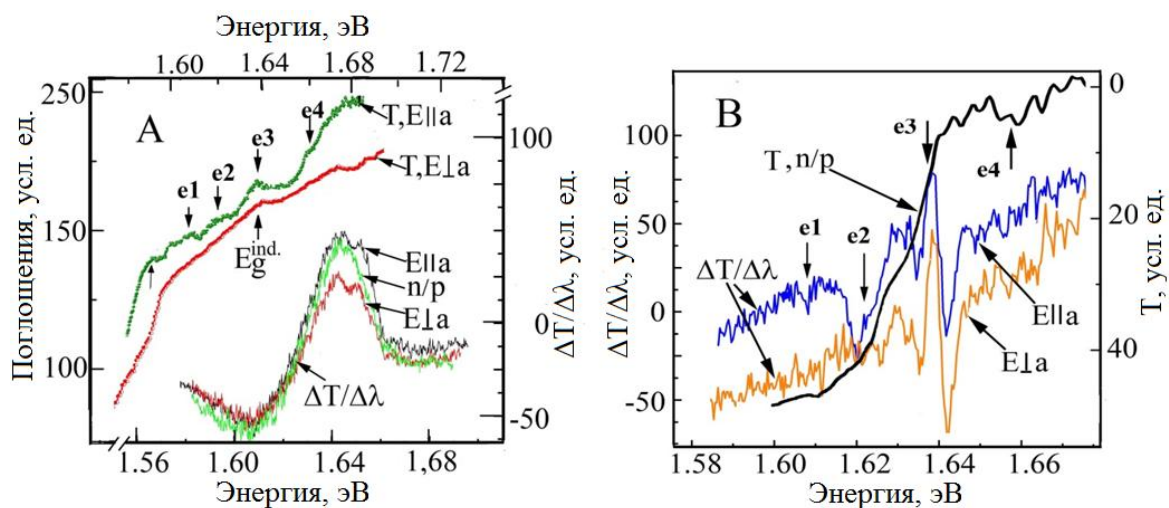


Рис. 3.27. А – Спектры поглощения и модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$), В - Спектры пропускания (Т) и модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$) кристаллов HgIn_2S_4 в поляризациях Ell, El и в неполяризованном свете при 300 К [121]

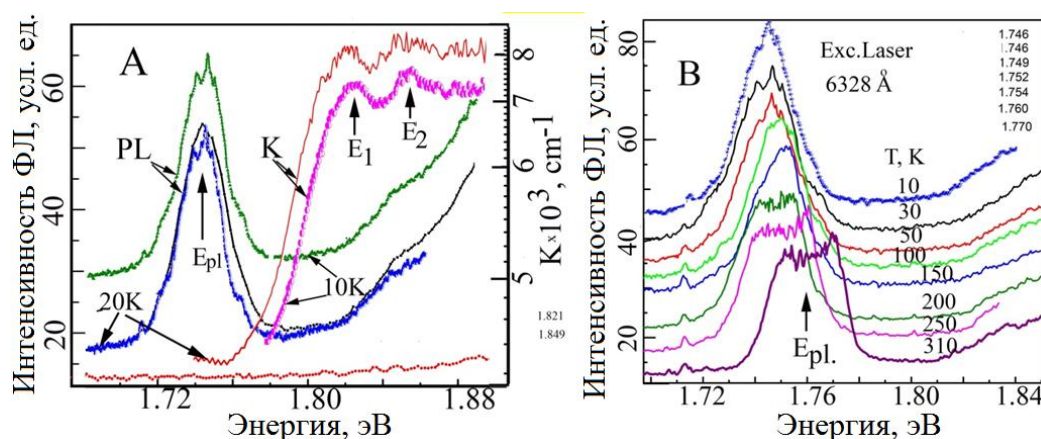


Рис. 3.28. А- Спектры поглощения К и люминесценции PL кристаллов HgIn_2S_4 толщиной 0,5 мм при температуре 20 и 10 К, В- изменение спектров люминесценции возбужденных He-Ne лазером (6328 Å) с температурой [121]

На рисунке 3.28 А показано спектральная зависимость люминесценции (PL) кристаллов HgIn_2S_4 возбужденных линией He-Ne лазера (6328 Å) при температурах 20 и 10 К. Как видно из рисунка в спектрах люминесценции обнаруживается интенсивная полоса E_{pl} при энергиях 1,746 эВ. На рисунке 3.28 А представлены также спектры поглощения кристаллов малых толщин при температурах 10 и 20 К. В спектрах поглощения обнаруживаются два максимума E_1 (1,821 эВ) и E_2 (1,849 эВ) которые

обусловлены прямыми электронными переходами в центре зоны Бриллюэна. С повышением температуры полоса люминесценции уширяется, раздваивается и смещается в сторону больших энергия. При 300 К центр полосы раздвоенного максимума обнаруживается при энергиях 1,760 эВ.

На рисунке 3.29 А показано смещение спектров краевого поглощения кристаллов HgIn_2S_4 толщиной 0,5 мм в температурном интервале 300-10 К. Как видно из спектров при комнатной температуре краевого поглощение начинается при энергиях 1,66 эВ и при 10 К при энергиях 1,78 эВ. Коэффициент температурного смещения края поглощения $\beta(\Delta E_g/\Delta T) = -4,3 \times 10^{-3}$ эВ/К имеет отрицательный знак по отношению к смещению максимума люминесценции E_{PL} . На рисунке 3.29 В приведены спектры пропускания кристаллов HgIn_2S_4 толщиной 1,5 мм при 20 К и 10 К в области начала краевого поглощения 1,64 – 1,72 эВ. При низких температурах в этой области наблюдается интерференционные спектры на фоне которых структуры обусловленные непрямыми переходами с эмиссией фононов не во всех кристаллах удалось выделить. Полагаем, что поглощение на не прямых переходах имеет малую величину ($50 - 160 \text{ см}^{-1}$) на которое накладывается интерференция. При 10 К в области прямых переходов поглощение достигает $7 - 8 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ и в спектрах поглощения слабо выделяется позиции максимумов при E_g^{dir} и E_{g1}^{dir} . На кристаллах толщиной 1,5 мм на которых интерференционные спектры практически не проявлялись удалось выделить структуры которые обусловлены непрямыми переходами с поглощением и эмиссией фононов рисунок 3.29 В. При 10 К обнаружена полоса e1 (1,645 эВ), E_g^{ind} (1,666 эВ), e2 (1,687 эВ), e3 (1,693 эВ) и e4 (1,704 эВ), которые вероятнее всего обусловлены поглощением и эмиссией фононов при не прямых межзонных переходах из максимума валентной зоны в L в точку Г.

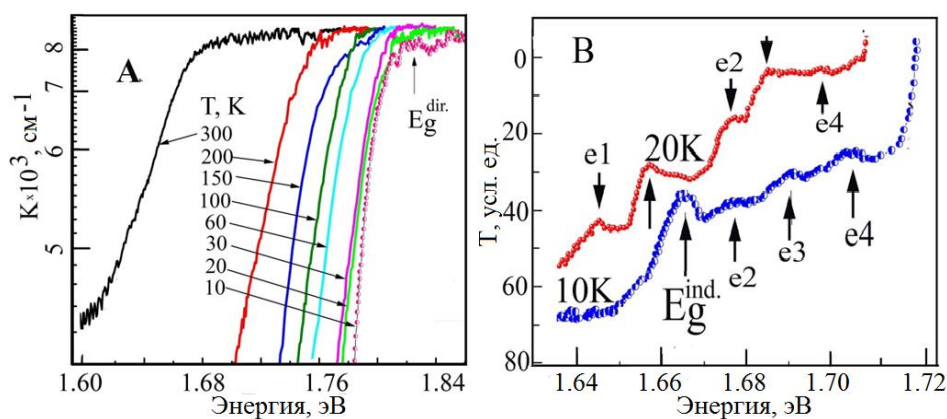


Рис. 3.29. А,-Спектры поглощения кристаллов HgIn_2S_4 толщиной 0,5 мм при различных температурах и В-спектры поглощения кристаллов толщиной 1,5 мм при 20 и 10 К [121]

Полоса e1 отстоит от E_g^{ind} на энергетическом расстоянии 21 мэВ обусловлена непрямыми переходами поглощением фонона. Полосы e2, e3 и e4 превышает энергетическое положение E_g^{ind} на энергию 21 мэВ, 27 мэВ и 38 мэВ, соответственно. Они обусловлены непрямыми переходами с поглощением фононов. По исследованиям колебательных спектров [129, 130] в кристаллах HgIn_2S_4 активными в центре зоны Бриллюэна являются следующие колебательные моды - A_{1g} , E_g , T_{1g} , $3T_{2g}$, $2A_{2u}$, $2E_u$, $5T_{1u}$ и $2T_{2u}$. В инфракрасных спектрах отражения выявлены колебательные моды с энергиями 6,2 мэВ, 21,4 мэВ, 26,5 мэВ и 38,7 мэВ. Как видно полученные нами энергии фононов в пределах погрешности эксперимента совпадают с величинами энергий определенных в работах [129, 130].

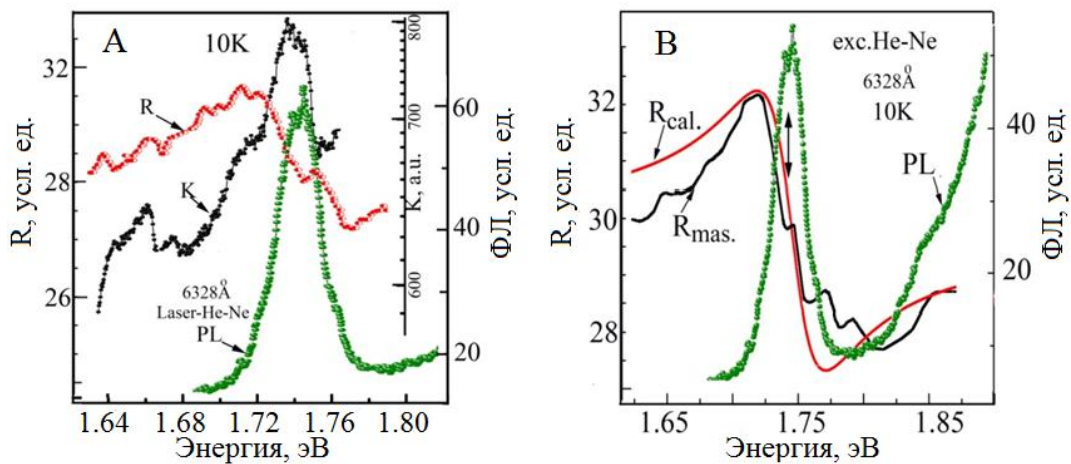


Рис. 3.30. А-Спектры отражения R , поглощения K и люминесценции PL при температуре 10 К [121]

В спектрах отражения в области начала краевого поглощения при 10 К наблюдается слабо заметный максимум в области 1,72 эВ (рисунок. 3.30 А). На кристаллах малых толщин при 10 К измерены также спектры поглощения в этой же области энергий (кривая К). Спектры поглощения имеют максимум при энергии 1,740 эВ, который почти совпадает с максимумом спектров отражения. Предполагаем, что максимум спектров отражения обусловлен прямыми экситонными переходами в центре зоны Бриллюэна, в точке Г. На рисунке 3.30 В сопоставлены измеренные спектры отражения ($R_{\text{mas.}}$) и рассчитанные по одноосцилляторной модели экситонных спектров отражения ($R_{\text{cal.}}$). При расчетах получены следующие параметры- фоновая диэлектрическая постоянная $\epsilon_F = 11,5$, резонансное значение экситонного перехода $E_{0,t} = 1,742$ эВ продольно поперечное расщепление ω_{LT} равно 7 мэВ и фактор затухания γ

= 50. Параметры расчетов показывают, что фактор затухания на много больше продольно поперечного расщепления и в силу этого максимум в спектрах отражения не так ярко выражен и смещен в сторону меньших энергий. Учитывая эти данные можно утверждать, что максимум в спектрах поглощения (1,740 эВ) и отражения соответствует энергии поперечного экситона ($E_{o,t}$). На этом же рисунке представлены измеренные спектры люминесценции на этих же кристаллах при 10 К с максимумом при энергии 1,746 эВ. Максимум люминесценции обусловлен излучением с верхней ветви экситонных поляритонов (E_L). Как видно из сопоставленных спектров максимум люминесценции совпадает с слабым минимумом в спектрах отражения (отмечено стрелкой на рисунке 3.30 В)

Таким образом максимум люминесценции обусловлен излучением с верхней ветви экситонных поляритонов в центре зоны Бриллюэна. Максимумы люминесценции наблюдаются и при комнатной температуре и при этом обнаруживаются два максимума при энергии 1,745 эВ и при 1,772 эВ. Повидимому при комнатной температуре происходит излучение связанное с непрямыми переходами $\Gamma - L$ и прямыми зонными переходами $\Gamma - \Gamma$. Температурные коэффициенты смещения зон в центре зоны Бриллюэна Γ и точке L различаются и противоположны по знаку. Исходя из температурных зависимости максимума люминесценции вытекает, что с понижением температуры C и V зоны в точке L и Γ смещаются в сторону уменьшения энергий между ними, т.е. интервал $\Gamma - L$ и $\Gamma - \Gamma$ уменьшается. В большинстве известных полупроводниковых кристаллов обратная зависимость. Температурный коэффициент смещения максимума $E_{PL} \beta(\Delta E_{PL}/\Delta T) = 0,46 \times 10^{-4}$ эВ/К. С понижением температуры люминесценция на экситонном переходе усиливается и наблюдается один общий максимум излучения.

В спектрах пропускания модулированных по длине волны ($\Delta T/\Delta \lambda$) кристаллов $HgIn_2S_4$ толщиной 1,5 мм при различных температурах 300-10 К наблюдается характерный контур с интенсивным максимумом. Спектры с понижением температуры смещаются в сторону больших энергий. Это наглядно видно по графику зависимости точки пересечения модулированных спектров пропускания с нулевой точкой кривых $\Delta T/\Delta \lambda$, (вставка на рисунке 3.31 В). На рисунке 3.31 В сопоставлены спектры $\Delta T/\Delta \lambda$ кристаллов $HgIn_2S_4$ при 10 К с интерференционными полосами и рассчитанный коэффициент преломления n . В модулированных спектрах пропускания интерференционные структуры проявляются даже в области энергий максимумов 1,821 эВ (E_g^{dir}) и 1,849 эВ (E_{g1}^{dir}). Спектральная зависимость показателя преломления имеет максимум в области 1,8 эВ и достигает значения 2.68.

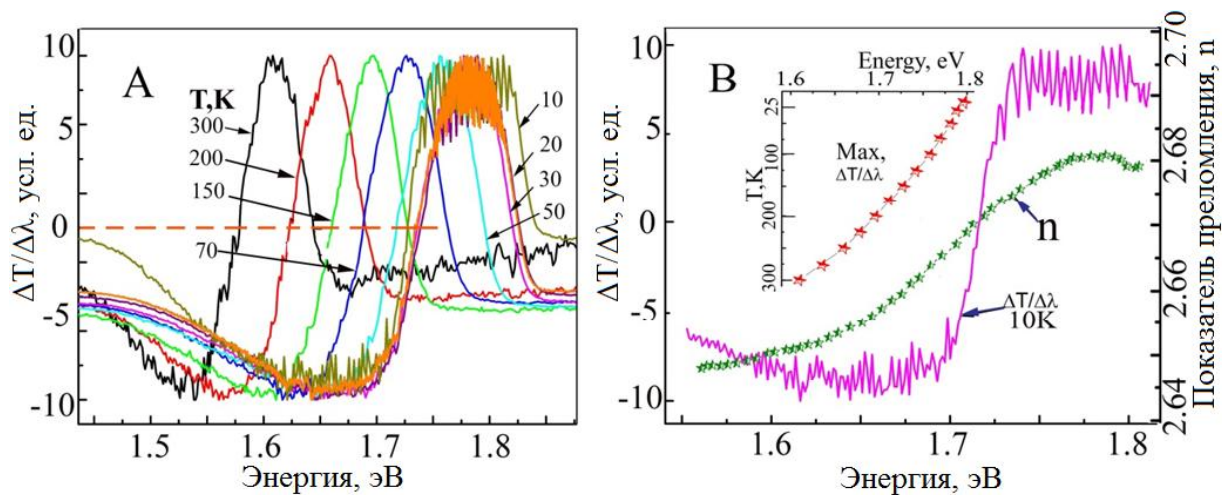


Рис. 3.31. А - Спектры пропускания модулированные по длине волны ($\Delta T/\Delta\lambda$) кристаллов HgIn_2S_4 толщиной 1,5 мм при различных температурах 300 – 10 К; и В - спектры $\Delta T/\Delta\lambda$ кристаллов HgIn_2S_4 и рассчитанный коэффициент преломления при 10К [121]

При температуре 300К в модулированных по длине волны спектрах пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$) кристаллов HgIn_2S_4 толщиной 1,5 мм наблюдается тонкая структура интерференции наложенный на общий контур модуляционных спектров. Из таких спектров рассчитана спектральная зависимость коэффициента преломления который имеет максимум при энергии 1,8 эВ. С понижением температуры длинноволновый контур модуляционных спектров изменяется. На контуре спектров наблюдаются густые интерференционные особенности (макс.-мин.) и группы пакетов (макс.-мин., рисунок 3.30 В).

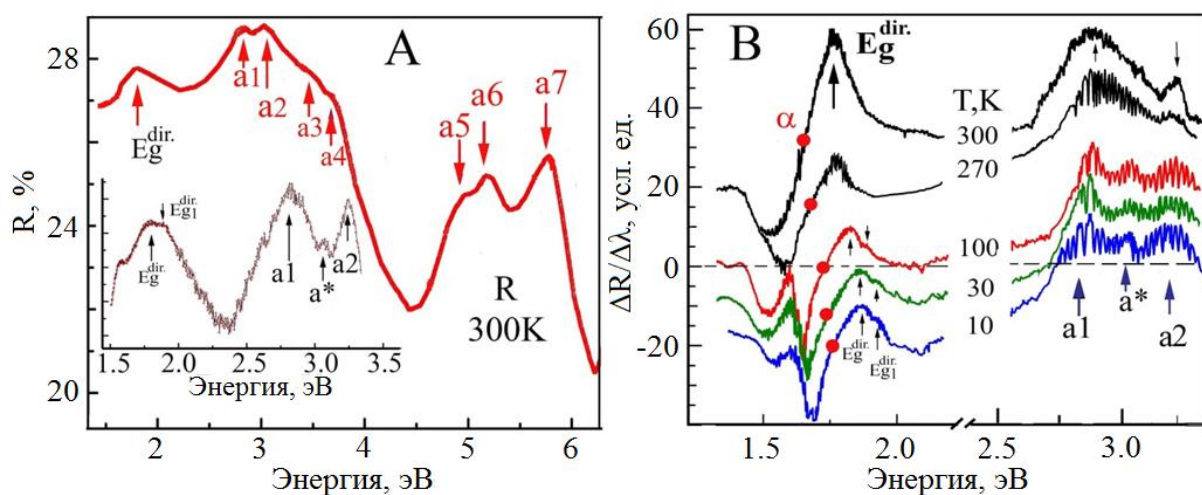


Рис. 3.32. Спектры отражения R при температуре 300 К и модулированного по длине волны отражения ($\Delta R/\Delta\lambda$) кристаллов HgIn_2S_4 при температурах 300 – 10 К [121]

В области энергий 1,3 – 6,2 эВ на кристаллах HgIn_2S_4 с зеркальными поверхностями измерены спектры отражения при 300 К, рисунок 3.32 А. В области энергий непрямых переходов $E_g^{\text{ind.}}$ (1,746 эВ при 10 К) обусловленных переходами из точки L в точку Γ , как и следовало ожидать, максимума в спектрах отражения не наблюдается. В области энергии $E > E_g^{\text{ind}}$ в спектрах отражения обнаруживается ряд максимумов, a1 – a7 и максимум отмеченный как E_g^{dir} (1,821 эВ) и E_{g1}^{dir} (1,849 эВ). Самый длинноволновый максимум E_g^{dir} и E_{g1}^{dir} обусловлены прямыми электронными переходами в минимуме межзонного промежутка в точке Γ . На рисунке 3.32 А во вставке в развернутом виде представлены спектры отражения в области 1,5 – 3,5 эВ на которых наглядно выделяются переходы E_g^{dir} и E_{g1}^{dir} в минимуме межзонного промежутка из верхних валентных зон V_1 и V_2 в зону C_1 . Энергетический интервал между E_g^{dir} и E_{g1}^{dir} составляет 28 мэВ и это расщепление вероятнее всего обусловлено расщеплением верхней валентной зоны на V_1 и V_2 из за кристаллического поля. Максимумы E_g^{dir} , E_{g1}^{dir} , a1 (2,812 эВ), a* (3,065 эВ) и a2 (3,242 эВ) обусловленные прямыми электронными переходами происходят в центре зоны Бриллюэна, в точке Γ . Обнаруженные по оптическим спектрам электронные переходы локализованы на основе теоретических расчетов структуры энергетических зон [116, 121, 122], рисунок 3.33.

В области энергий 3 – 6 эВ обнаруживаются также максимумы a3 (3,515 эВ), a4 (3,718 эВ) a5 (5,107 эВ) a6 (5,327 эВ) и a7 (5,916 эВ) которые обусловлены также прямыми электронными переходами в актуальных точках зоны Бриллюэна.

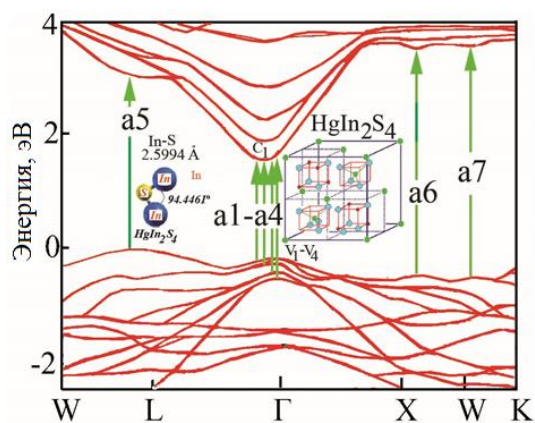


Рис. 3.33. Структура энергетических зон и фрагмент кристаллической структуры шпинелей HgIn_2S_4 . [116, 121-123]

На рисунке 3.32 В представлены спектры модулированного по длине волны отражения ($\Delta R/\Delta \lambda$) кристаллов HgIn_2S_4 при температурах 300 – 10 К. В спектрах

отчетливо выделяется максимум приписываемый нами прямым переходам ($E_g^{\text{dir.}}$), который смещается в область высоких энергий. При температурах 100 – 10 К как и в спектрах поглощения выделяется два максимума $E_g^{\text{dir.}}$, $E_{g1}^{\text{dir.}}$. В области энергий 2,5 – 3,5 эВ в модулированных спектры отражения ($\Delta R/\Delta\lambda$) как и в спектрах отражения обнаруживаются максимумы $a1$, a^* и $a2$. На контуры спектров отражения накладываются интерференционные спектры, рисунок 3.32 В.

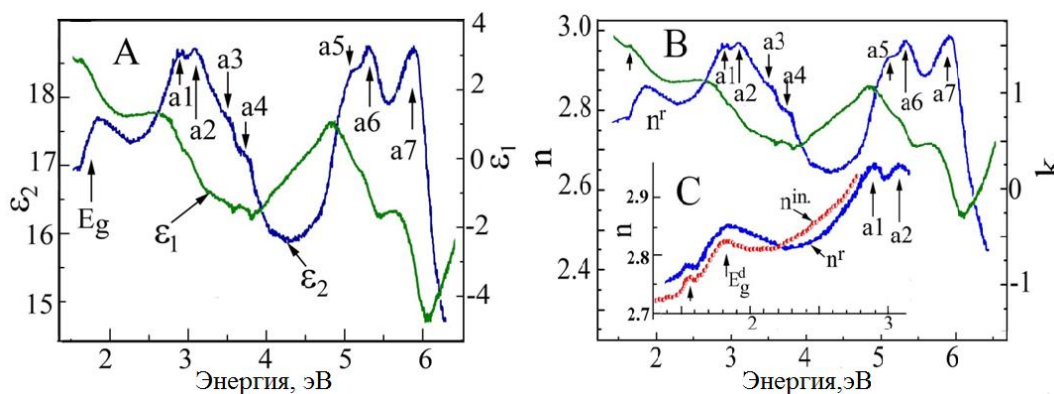


Рис. 3.34. Спектральные зависимости ϵ_1 , ϵ_2 (А) и n , k (В,С) полученных из расчётов спектров отражения и интерференции пропускания при 300 К [121]

На рисунке 3.34 С сопоставлена спектральная зависимость показателя преломления n полученной из спектров интерференции и спектров отражения в энергетическом интервале 1 – 3 эВ. При энергии 1,4 эВ величина показателя преломления равна 2,75 – 2,73 по результатам обоих расчетов. Как и следовало ожидать при энергии 2,5 – 2,6 эВ. В области прямых переходов переходов $E_g^{\text{dir.}}$ наблюдаются изменения в спектральных характеристиках оптических функций n , k , ϵ_1 и ϵ_2 , смотри рисунок 3.34.

3.7 Оптические свойства HgGaInS₄

Спектральные зависимости поглощения и фотолюминесценции кристаллов HgGaInS₄ были исследованы авторами [131]. Ширина запрещенной зоны HgGaInS₄ составляет 2,41 эВ при температуре 300 К и 2,46 эВ при 80 К [131].

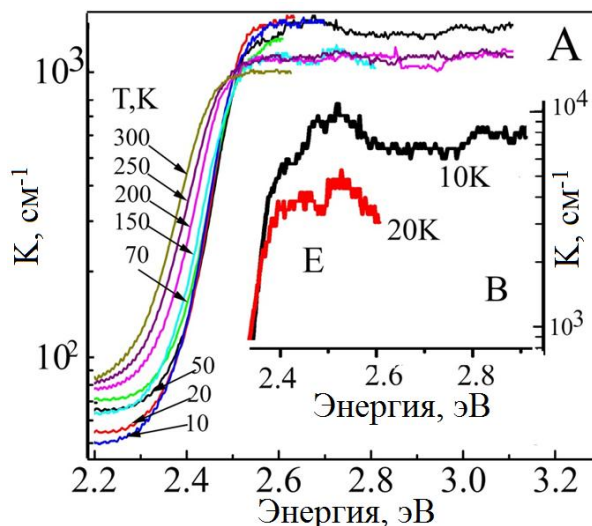


Рис. 3.35. Спектры краевого поглощения кристаллов HgGaInS₄ толщиной 0,1 – 0,6 мм в температурном интервале 300 – 10 К (А) и толщиной 1,2 мкм (В) [132]

На рисунке 3.35А представлены спектры поглощения кристаллов HgGaInS₄ толщиной 0,1 – 0,6 мм при различных температурах в интервале 300 – 10 К. С понижением температуры краевое поглощение смещается в сторону больших энергий. На кристаллах толщиной 1 – 1,2 мкм проведены измерения в области более высоких коэффициентов поглощения (рисунок 3.35В). В спектрах проявляются особенность Е при энергиях 2,42 – 2,53 эВ.

Поскольку соединение HgGaInS₄ отличается от соединения HgIn₂S₄ только тем, что один атом индия заменен на атом галлия полагаем, что структура энергетических зон и характер электронных переходов будут идентичными. Кристаллы также являются слоистыми и легко скалываются. В обоих кристаллах анизотропия начала краевого поглощения не наблюдается. В кристаллах HgIn₂S₄ интенсивное краевое поглощение начинается при энергиях 1,55 – 1,60 эВ а в кристаллах HgGaInS₄ краевое поглощение начинается при более высоких значениях энергий 2,2 – 2,3 эВ. Начало краевого поглощения обусловлено прямыми переходами из точки L в центр, в точку Г зоны Бриллюэна.

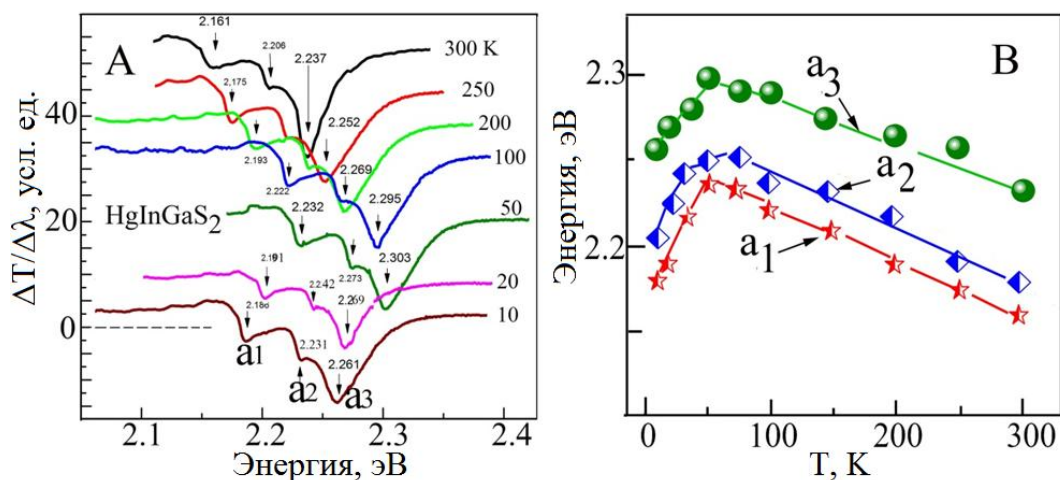


Рис. 3.36. Спектры модулированного по длине волны пропускания $\Delta T/\Delta \lambda$ кристаллов HgGaInS_4 при температурах 10 – 300 К (А) и зависимость энергетического положения минимумов a_1, a_2 и a_3 от температуры (В) [132]

В спектрах модулированного по длине волны пропускания $\Delta T/\Delta \lambda$ кристаллов HgGaInS_4 при температурах 10 – 300 К обнаруживаются особенности (минимумы) a_1 , a_2 и a_3 энергетическое положение которых изменяется с изменением температуры, рисунок 3.36В.

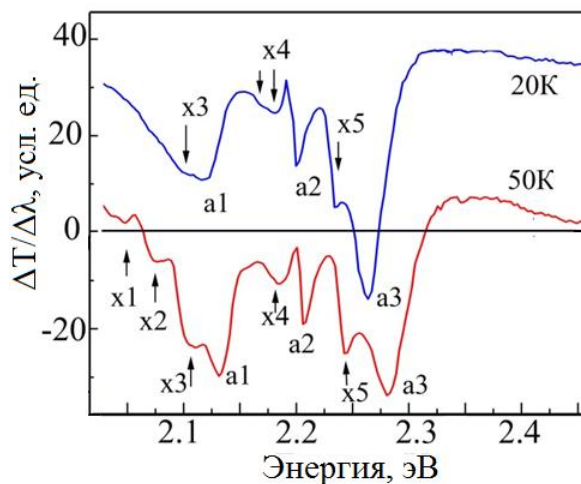


Рис. 3.37. Спектры модулированного по длине волны пропускания $\Delta T/\Delta \lambda$ кристаллов HgGaInS_4 толщиной 600 мкм при температурах 20 и 50 К [132]

На кристаллах больших толщин (600 мкм) обнаруживаются большее количество особенностей, кроме полос a_1 , a_2 и a_3 проявляются минимумы $x_1 - x_5$, рисунок 3.37.

Полагаем, что $x1 - x5$ и $a1 - a3$ обусловлены непрямыми переходами $L - \Gamma$ ($E_g^{ind} \sim 2,2 - 2,3$ эВ) с поглощением и эмиссией фононов. Для более точного определения этого интервала необходимы более толстые кристаллы и дополнительные исследования.

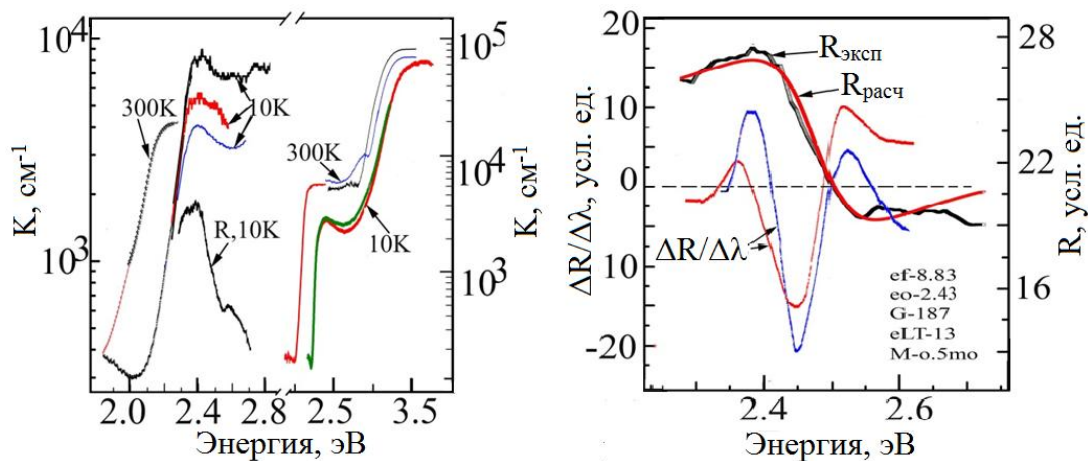


Рис. 3.38. А – Спектры поглощения (K) кристаллов различных толщин, при температурах 10 и 300 К и В – спектры отражения и модулированного по длине волны отражения ($\Delta R/\Delta\lambda$) при температурах 10 К [132]

На рисунке 3.38А показано смещение спектров краевого поглощения кристаллов HgGaInS_4 толщиной 0,5 мм в температурном интервале 300 – 10 К. Как видно из спектров при комнатной температуре краевое поглощение начинается при энергиях 1,9 эВ и при 10 К при энергиях 2,08 эВ. На уровне поглощения 10^3 см^{-1} коэффициент температурного смещения края поглощения $\beta(\Delta E_g/\Delta T) = 8,1 \times 10^{-4} \text{ эВ/К}$. Край поглощения смещается в сторону больших энергий при уменьшении температуры. При коэффициентах поглощения $3 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ коэффициент температурного смещения $\beta(\Delta E_g/\Delta T)$ равен $6 \times 10^{-4} \text{ эВ/К}$ и на уровне поглощения $3 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ $\beta(\Delta E_g/\Delta T)$ в два раза меньше и равен $-3 \times 10^{-4} \text{ эВ/К}$. Эти данные практически подтверждают концепцию, что изменение температуры в меньшей степени влияют на глубокие энергетические уровни и высокоэнергетические электронные переходы [132].

На рисунке 3.38В приведены спектры отражения кристаллов HgGaInS_4 толщиной 0,5 мм при 10 К в области высоких значений краевого поглощения. В интервале энергий 2,4 – 2,6 эВ наблюдается слабое изменение спектров отражения с максимумом при энергиях 2,4 эВ. Изменение интенсивности от максимума до минимума происходит в пределах 6 – 7%. Более четко эта особенность выделяется в спектрах модулированного

отражения. Выявленная особенность R обусловлена прямыми электронными переходами в экситонную зону в центре зоны Бриллюэна. Расчет контура измеренных экситонных спектров отражения ($R_{\text{exper.}}$) проведен по одноосцилляторной модели ($R_{\text{calc.}}$). Данные представлены на рисунке 3.38. Резонансное значение экситонного перехода равна 2,43 эВ, фоновая диэлектрическая постоянная равна 9,83, продольно поперечное расщепление равно 13 мэВ а фактор затухания порядка 187. Естественно при таком большом факторе затухания контур спектров экситонного спектра отражения выделяется слабо.

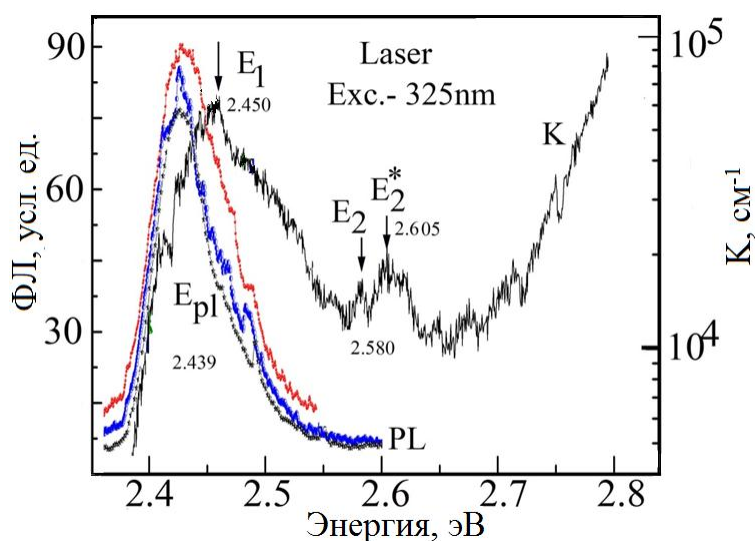


Рис. 3.39. Спектры поглощения K кристаллов HgGaInS₄ толщиной d = 0,1 мкм и фотолюминесценции при возбуждении лазером 325 нм при температуре 10 К [132]

На кристаллах толщиной 0,1 мкм в спектрах поглощения отчетливо выделяются максимумы E_1 (2,450 эВ) и E_2 (2,580 эВ) и E_2^* (2,605 эВ), рисунок 3.39. В спектральной зависимости люминесценции (ФЛ) кристаллов HgGaInS₄ возбужденных линией лазера (325 нм) при температурах 20 и 10 К наблюдается интенсивный максимум люминесценции при 2,439 эВ, рисунок 3.39. При таком расположении максимумов поглощения и люминесценции можно предположить, что максимумы E_1 в поглощении E_{pl} в люминесценции обусловлены (связаны) поперечной экситонной модой (ω_t). Максимумы поглощения E_2 и E_2^* обусловлены состояниями $n = 2$ и $n = 3$, соответственно. В этом случае энергия связи экситонов(постоянная Ридберга) равна 180 мэВ а ширина запрещенной зоны 2,619 эВ [132].

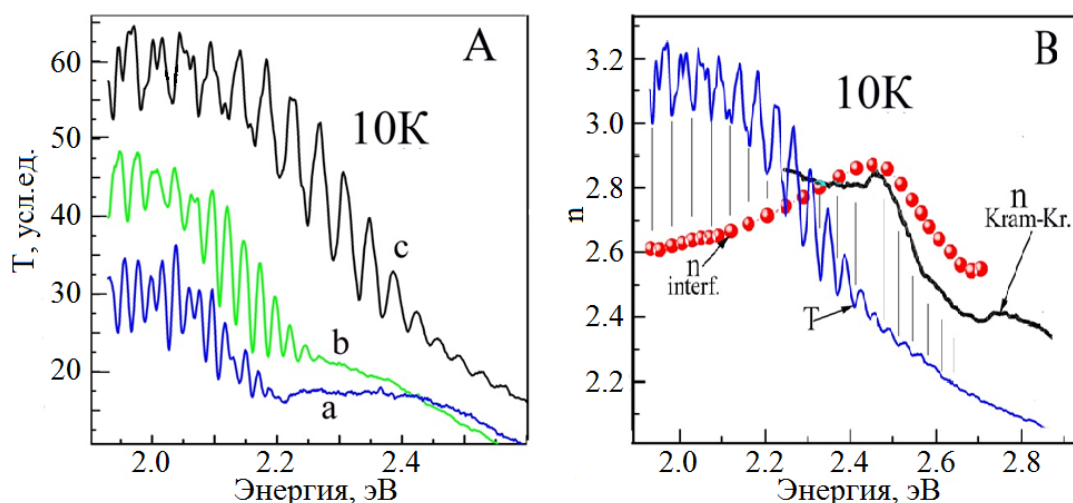


Рис. 3.40. А – Спектры пропускания кристаллов толщиной 270 мкм (а), 120 мкм(в) и 0,1 мкм(с) при 10 К, В – спектральная зависимость показателя преломления $n(\text{interf.})$ полученная из расчетов интерференционных спектров пропускания (T) и из расчётов R по соотношениям Крамерса- Кронига ($n\text{-Kram-Kr.}$) [132].

На рисунке 3.40 показаны спектры пропускания кристаллов различных толщин 270 мкм (а), 120 мкм (в) и 0,1 мкм (с) при 10 К. В спектрах отчетливо выделяются интерференция и как видно, чем тоньше кристаллы, тем более в коротковолновую область простираются спектры интерференции. На рисунке 3.40 В представлена спектральная зависимость показателя преломления $n(\text{interf.})$ полученная из расчетов интерференционных спектров пропускания (T). Полученные спектры сопоставлены со спектрами показателя преломления ($n\text{-Kram-Kr.}$) полученных из расчетов контура спектров отражения R по соотношениям Крамерса-Кронига. Как видно, величина коэффициента преломления и спектральная зависимость полученная двумя методами удовлетворительно согласуются [132].

3.8 Выводы к третьей главе:

1. Спектры поглощения, отражения и модулированного по длине волны отражения в кристаллах ZnAl_2Se_4 выявляют энергетические положения линий $n = 1$ и $n = 2$ трех экситонных серий (A), (B) и (C). В окрестности энергетических интервалов $V_1(\Gamma_7) - C_1(\Gamma_6)$ и $V_3(\Gamma_7) - C_1(\Gamma_6)$ формируются экситоны симметрии Γ_4 , а в окрестности зон $V_2(\Gamma_6) - C_1(\Gamma_6)$ экситоны симметрии Γ_5 . Оценены эффективные массы электронов ($m_{C1}^* = 0,8m_0$) и массы дырок ($m_{V1}^* = 2,4m_0$, $m_{V2}^* = 1,7m_0$, $m_{V3}^* = 1,7m_0$). Расчётами контура экситонных спектров отражения на основе дисперсионных соотношений определены параметры экситонов Γ_4 и Γ_5 (фактор затухания, трансляционная масса и продольно поперечное расщепление экситонов). Расчетами контуров спектров отражения на основе соотношений Крамерса–Кронига определены оптические постоянные в интервале 2 – 6 эВ. Обнаруженные электронные переходы интерпретированы на основе теоретических расчетов структуры зон.
2. Исследована анизотропия оптических спектров отражения, пропускания и модулированных по длине волны отражения и пропускания при 10 и 300 К кристаллов ZnAl_2Se_4 . Определены спектральные зависимости показателя преломления для обыкновенных и необыкновенных световых волн в области прозрачности.
3. Обнаружены пересечения спектральных зависимостей показателей преломления для обыкновенных и необыкновенных световых волн (изотропные длины волн λ_0 , λ_{01} , λ_{02} и λ_{03}). Установлено, что спектральная зависимость $\Delta n = n(E \perp c) - n(E \parallel c)$ пересекает нулевую ось при всех значениях изотропных длин волн. Фазы обыкновенных и необыкновенных световых волн пересекаются в изотропных длинах волн. Разность фаз пересекают нулевую ось при всех значениях изотропных длин волн.
4. Обнаруженные изотропные длины волн позволяет создавать узкополосные фильтры для многих длин волн. Наличие изотропных длин волн в коротковолновой области видимого спектра, а именно в области собственного поглощения бифрактивных кристаллов позволяет создавать узкополосные фильтры для приборов нано электроники.
5. Исследованиями спектров интерференции кристаллов ZnIn_2S_4 различных толщин 7,5 – 900 мкм определены спектральные зависимости показателя преломления для n^a ($E \parallel a$) и n^b ($E \parallel b$) световых волн и их пересечение при энергии $E_0 \sim 2,8$ эВ.

Определена спектральная зависимость $\Delta n = n^a - n^b$ в области 0,8 – 3,0 эВ. В спектрах отражения и поглощения выявлены межзонные электронные переходы в центре зоны Бриллюэна и определены расщепление валентных зон V_1 , V_2 и V_3 , V_4 . На основе имеющихся теоретических расчетов структуры зон идентифицированы электронные переходы в интервале энергий 2 – 6 эВ.

6. Исследованиями спектров люминесценции, пропускания (T), отражения R и модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) и отражения ($\Delta R/\Delta \lambda$) тиошпинельных кристаллов HgIn_2S_4 в интервале 300-10 К установлено, что ширина запрещенной зоны 1,660 эВ (300 К) и 1,746 эВ (10 К) формируется непрямыми переходами из точки L в точку Γ . Коэффициент температурного смещения энергетического интервала (края поглощения) $\beta(\Delta E_g/\Delta T)$ равна $0,46 \times 10^{-4}$ эВ/К. Прямой энергетический интервал E_g^{dir} в точке Γ равен 1,821 эВ и E_{g2}^{dir} равен 1,849 эВ. Верхние валентные зоны в центре зоны Бриллюэна расщеплены кристаллическим полем на 28 мэВ. Выявлены прямые электронные переходы $a1 - a7$ в области 1 – 6 эВ и предложена их локализация в теоретически рассчитанной [1-3] зонной структуре. Методом Крамерса-Кронига определены оптические функции (n , k , ϵ_1 и ϵ_2) во всей измеренной области энергий.

4. Экситонные и электронные переходы и резонансное Рамановское рассеяние в кристаллах TlGaSe_2

4.1 Экситонные спектры в кристаллах TlGaSe_2

Согласно кристаллографическим данным, структура TlGaSe_2 описывается пространственной группой C_{2h}^6 . В примитивной ячейке содержится восемь формульных единиц. Основной мотив структуры формируют тетраэдрические полиэдры $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ состоящие из четырех тетраэдров GaSe_4 . Структура TlGaSe_2 может быть отнесена к псевдо тетрагональной, так как $a = b = 10,31$, $c = 15,16$ Å, $\beta = 99,7^\circ$ [133, 134]. По данным авторов работы [135-139] краевое поглощение этих кристаллов формируется непрямыми экситонными переходами с энергией 2,160 эВ (5 К). Минимальные прямые переходы обусловлены экситонными состояниями 2,128 эВ и 2,160 эВ (5 К) в поляризации $E||b$ и 2,154 эВ в поляризации $E||a$ [138, 139].

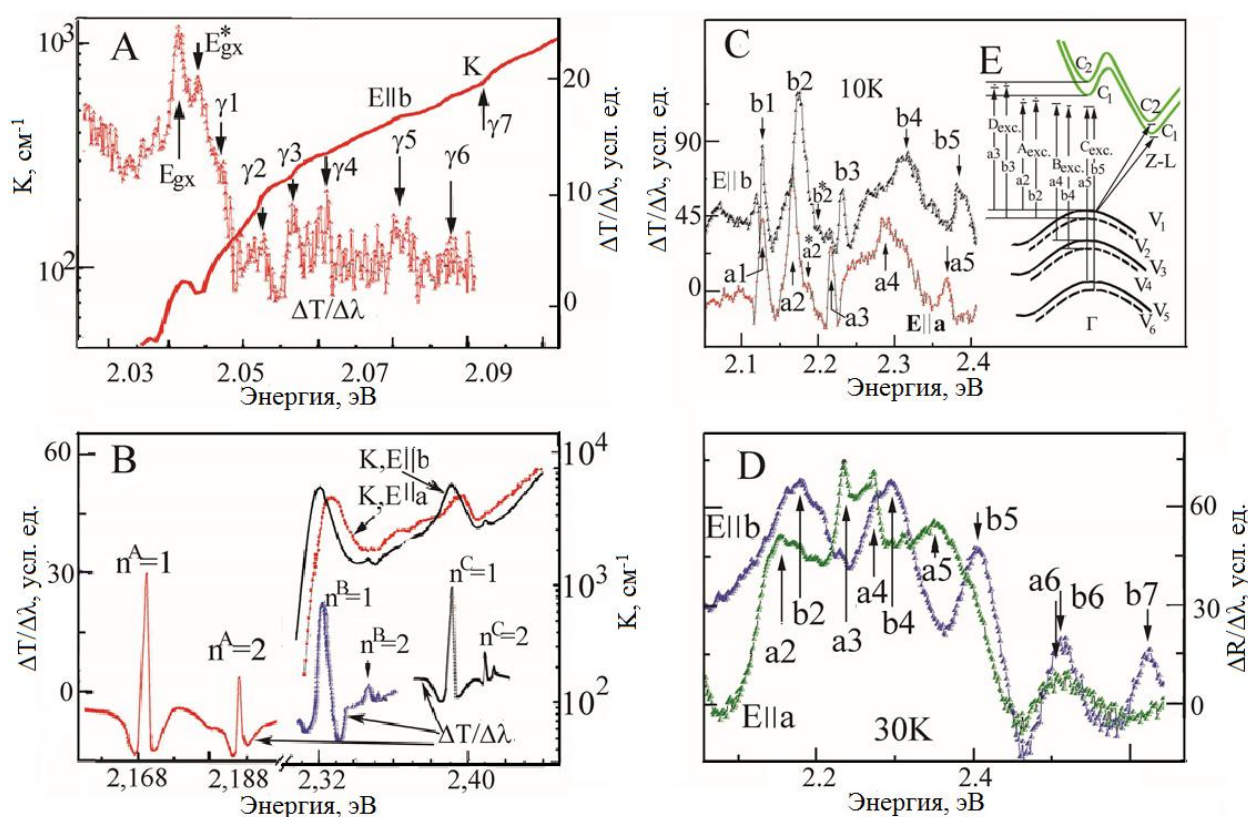


Рис. 4.1. Спектры поглощения (K) и модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$) кристаллов TlGaSe_2 толщиной $d = 1,45$ мм (А), толщиной 275 мкм (В, неполяризованный свет) и толщиной 7 мкм (С) при температуре 10 К в поляризации

E_{lla} и E_{llb}, спектры модулированного отражения $\Delta R/\Delta\lambda$ в поляризации E_{lla} и E_{llb} при температуре 10 К (D) и фрагмент зонной структуры в K = 0 (E) [135-137].

В спектрах поглощения кристаллов TlGaSe₂ толщиной 1,45 мм при температуре 10 К в поляризации E_{llb} обнаруживается максимум при энергии 2,0435 эВ и слабые полосы $\gamma_1 - \gamma_7$ при энергиях 2,0496; 2,0549; 2,0586; 2,0638; 2,0727; 2,089; 2,096 эВ рисунок 4.1А. В спектрах пропускания модулированных по длине волны самая длинноволновая полоса (2,0435 эВ) расщеплена на два максимума E_{gx} (2,0439 эВ) и E_{gx}^{*} (2,0466 эВ). Эти максимумы обусловлены непрямыми переходами в экситонную зону [139]. Полосы $\gamma_1 - \gamma_7$ обусловлены непрямыми переходами в экситонную зону с эмиссией фононов. Энергетическое расстояние между E_{gx} (2,0439 эВ) и полосами $\gamma_1, \gamma_2 \dots \gamma_5$ равны соответственно 5,7; 11,0; 14,7; 19,9 и 29,2 мэВ; Эти величины практически полностью согласуются с величинами оптических фононов определенных по ИК спектрам отражения, представленным в работе [140]. В спектрах Рамановского рассеяния обнаружены фононы с минимальной энергией 4,2 мэВ (34 см⁻¹) обладающих симметрией A_g и B_g [140]. Энергетическое расщепление максимумов E_{gx} (2,0439 эВ), E_{gx}^{*} (2,0466 эВ) равно 2,7 мэВ т.е. меньше минимальной энергии фононов. Возможно, это расщепление отражает обменное взаимодействие экситонов или связано интерференционными эффектами. Полосы интерференции огибают практически все полосы $\gamma_1 - \gamma_7$, рисунок 4.1А. В высокоэнергетической области в поляризации E_{llb} в спектрах λ - модулированного пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$, рисунок 4.1,В) выделены два максимума при энергиях 2,168 эВ и 2,189 эВ которые обусловлены основными ($n^A = 1$) и возбужденными состояниями ($n^A = 2$) длинноволновых прямых экситонов (условно обозначена экситонная серия А). Для А экситонной серии энергия связи экситонов (R) равна 28 мэВ, а ширина запрещенной зоны равна 2,196 эВ.

Спектры поглощения (K) кристаллов TlGaSe₂ в области высоких коэффициентов поглощения измерены на кристаллах толщиной 7 мкм в поляризации E_{lla} и E_{llb}, рисунок 4.1В. На кристаллах толщиной 19 мкм и 11 мкм в спектрах, модулированных по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$) для поляризации E_{llb} при температуре 10 К удалось обнаружить основные и возбужденные состояния экситонов В и С. В поляризации E_{lla} обнаруженная полоса поглощения при энергии 2,3273 эВ обусловлена состоянием $n^B = 1$ и полоса при энергии 2,3450 эВ обусловлена состоянием $n^B = 2$ В экситонной серии. Для этой серии энергия связи экситона R равна 23,6 мэВ а межзонный интервал равен 2,3509

эВ. Несколько выше по энергии наблюдается максимумы поглощения и модулированного пропускания при энергиях 2,3890 эВ, 2,4103 эВ, которые обусловлены соответственно состояниями $n^C = 1$ и $n^C = 2$ экситонной серии С. В спектрах поглощения авторами работы [138] докладывалось об обнаруженном максимуме поглощения при энергии 2,39 эВ приписанном прямым экситонным состояниям. Из полученных нами результатов величина энергии связи равна 28,4 мэВ, а энергия континуума равна 2,4174 эВ. Структура этих максимумов проявляются и в поляризации E||b и они смещены в сторону больших энергий примерно на 5 мэВ.

В модулированных по длине волны спектрах пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) кристаллов TlGaSe_2 толщиной $d = 7$ мкм в поляризации E||a при температуре 10 К обнаружены максимумы a1 – a5, рисунок 4.1,С. В поляризации E||b обнаруживаются максимумы b1 – b5, которые за исключением b1 смещены в сторону больших энергий. В спектрах модулированного по длине волны отражения ($\Delta R/\Delta \lambda$) при 30 К обнаруживаются практически все линии за исключением линий a1, b1 рисунок 4.1, D. В высокоэнергетической области обнаружены также линии a6, b6 и b7. На рисунке 4.1, E приведен фрагмент зонной структуры, поясняющий обнаруженные электронные переходы. Узкие линии модулированного пропускания a1, b1 (2,1278 эВ) в спектрах модулированного отражения не обнаруживаются в силу этого мы полагаем, что они обусловлены непрямыми переходами из точки Г в экситонную зону второго минимума зоны проводимости C_2 в окрестности точек Z – L, рисунок 4.1, E. Ранее при температуре 5 К был обнаружен максимум при энергии 2.128 эВ, который приписан авторами работы [139] прямым экситонным переходам. Зоны C_1 и C_2 в точке Z – L расщеплены на 84 мэВ. Максимумы a2, b2 обусловлены прямыми экситонными переходами из валентных зон V_1 , V_2 в зону проводимости C_1 (условно обозначена как А экситонная серия). Максимумы a3, b3 обусловлены экситонными переходами из валентных зон V_1 , V_2 в зону проводимости C_2 , поскольку расщепление этих переходов равно 16,0 мэВ. Расщепление переходов a2, b2 равно 12,6 мэВ. Разная величина энергий расщепления a2 – b2 (12,6 мэВ) и a3 – b3 (16,0 мэВ) связана с тем, что эти переходы происходят в экситонные зоны, у которых энергии связи незначительно отличается (примерно на 3,6 мэВ). Высокоэнергетические максимумы a4, b4 обусловлены переходами из валентных зон V_3 , V_4 в зону проводимости C_1 . При этом расщепление зон V_3 – V_4 равно 26 мэВ. В коротковолновой области обнаруженные максимумы a5, b5 возможно обусловлены экситонными переходами из валентных зон V_5 , V_6 в зону проводимости C_1 или переходами из зон V_3 , V_4 в зону проводимости C_2 .

В работе [141] правилами отбора установлено, что дипольно разрешенные S экситонные переходы симметрии V_{1u} , V_{2u} и V_{3u} , разрешены соответственно в поляризации Ellc, Ella и Ellb. Р экситонные переходы в дипольном приближении правилами отбора запрещены. Таким образом, в кристаллах $TlGaSe_2$ также как и в $TlGaS_2$ наблюдается линии экситонов симметрии V_{2u} разрешенных в поляризации Ella и экситоны симметрии V_{3u} разрешенные в поляризации Ellb. Приведенная эффективная масса для экситонов V_{2u} и V_{3u} определено из соотношения $\mu^* = \epsilon_b^2 R/R_H$, где R_H - энергия Ридберга атома водорода (13,6 эВ), а R энергии связи для соответствующих экситонов. Для А экситонов симметрии V_{2u} при фоновой диэлектрической постоянной $\epsilon_b = 6,2$ и энергии связи $R = 28$ мэВ, приведенная масса экситона $\mu^* = 0,082m_0$. Предполагая, что трансляционная масса $M = m_C^* + m_V^*$ меньше единицы и приблизительно равна $0,5m_0$, эффективная масса дырок $m_{v1}^* = 0,4m_0$, а масса электронов $m_{c1}^* = 0,1m_0$. Для экситонов В серии симметрии V_{3u} при $\epsilon_b = 6,8$ и энергии связи $R = 24$ мэВ приведенная масса экситона $\mu^* = 0,08m_0$. Эффективная масса дырок $m_{v1}^* = 0,4m_0$, а масса электронов $m_{c1}^* = 0,1m_0$. Для экситонов С серии при $\epsilon_b = 6,4$ и энергии связи $R = 28$ мэВ приведенная масса экситона $\mu^* = 0,08m_0$. Эффективная масса дырок $m_{v1}^* = 0,4m_0$, а масса электронов $m_{c1}^* = 0,1m_0$. Радиус Бора (α_B) S состояния экситонов А, В и С серий с симметрией V_{3u} и V_{2u} равен $0,3 \times 10^{-5}$ см.

На рисунке 4.1, Е представлена схема электронных переходов в центре зоны Бриллюэна кристаллов $TlGaSe_2$. Фрагмент зонной диаграммы с учетом дисперсии зон взят из теоретических расчетов зонной структуры [142-146]. Количество зон и их энергетическое расщепление построено на основе экспериментальных результатов по экситонным спектрам, измеренным в данной работе в поляризациях Ella и Ellb. Энергетическое расстояние между максимумами a2 и b2 равно 12,6 мэВ, а между максимумами a2 и a4 равно 73 мэВ. В центре зоны Бриллюэна верхние зоны V_1 , V_2 и V_3 (V_4) расщеплены из-за кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия. При полученных интервалах между a2 – b2 и a2 – a4 полагаем, что валентные зоны V_1 и V_2 расщеплены на 20 мэВ кристаллическим полем, а зоны V_1 (V_2) - V_3 расщеплены спин-орбитальным взаимодействием на величину 65 мэВ. Самая низкая зона проводимости локализована в направлении Z – L и отстоит от зоны C_1 локализованной в точке Г на 122 мэВ. В центре зоны Бриллюэна зоны C_1 и C_2 раздвинуты на 50 мэВ, а зоны C_1 и C_2 в окрестности Z – L расщеплены на 84 мэВ.

4.2 Дисперсия показателя преломления в области экситонов в кристаллах TlGaSe_2

Согласно кристаллографическим данным, структура TlGaSe_2 описывается пространственной группой C_{2h}^6 . В примитивной ячейке содержится восемь формульных единиц. Основной мотив структуры формируют тетраэдрические полиэдры $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ состоящие из четырех тетраэдров GaSe_4 . Структура TlGaSe_2 отнесена к псевдо тетрагональной, так как $a = b = 10,31$, $c = 15,16$ Å, $\beta = 99,7^\circ$ [133, 134].

Из информации, представленной во введении видно, что в области минимума межзонного промежутка имеются противоречивые данные о величинах прямых и не прямых экситонных интервалах в кристаллах TlGaSe_2 . Для выделения не прямых и прямых переходов измерены спектры поглощения на образцах различной толщины, рисунок 4.2.

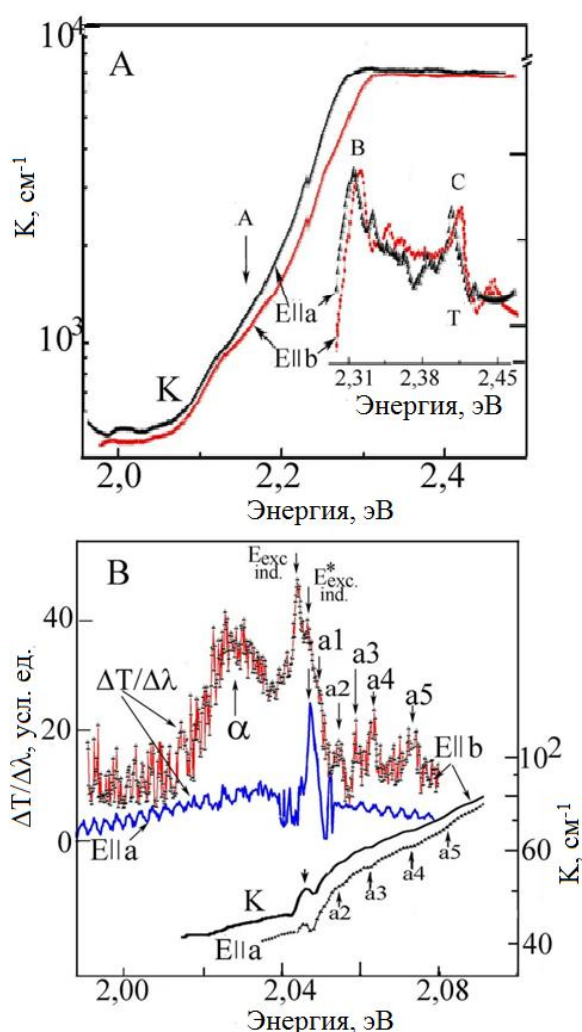


Рис. 4.2. А, В, С – Спектры поглощения K , пропускания T и модулированные по длине волны пропускание ($\Delta T/\Delta \lambda$) кристаллов TlGaSe_2 толщиной 275 мкм – 7 мкм(А) и толщиной 1,45 мм (В) при температуре 10 К [135-137]

Спектры краевого поглощения кристаллов толщиной 275 – 7 мкм при температуре 10 К изменяется в пределах $200 - 10^4 \text{ см}^{-1}$, рисунок 4.2А. В области поглощения 10^3 см^{-1} в спектрах проявляется слабый перегиб А. В интервале высоких значений коэффициента поглощения выделяются максимумы В и С. Максимумы поглощения в поляризации Ellb смещены в область больших энергий примерно на 3 – 5 мэВ относительно максимумов в поляризации Ella, рисунок 4.2А. В спектрах поглощения К кристаллов TlGaSe_2 толщиной 1,45 мм в поляризации Ella и Ellb наблюдается слабо выраженные ступеньки характерные для непрямых переходов, рисунок 4.2В. В спектрах модулированного по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) кристаллов толщиной $d = 1,45 \text{ мм}$ при температуре 10 К более четко выделяются максимум при энергии 2,0435 эВ и полосы a1 – a7 при энергиях 2,0496; 2,0549; 2,0586; 2,0638; 2,0727; 2,089; 2,096 эВ, рисунок 4.2С. В спектрах пропускания модулированных по длине волны самая длинноволновая полоса (2,0435 эВ) расщеплена на два максимума E_{gx} (2,0439 эВ) и E_{gx}^* (2,0466 эВ). Эти максимумы обусловлены непрямыми переходами в экситонную зону. Энергетические интервалы E_{gx} и E_{gx}^* не сильно отличаются от величин непрямых переходов 1,97 эВ и 1,93 эВ, доложенными в работах [69, 70]. Полосы a1 – a7 обусловлены непрямими переходами в экситонную зону с эмиссией фононов. Энергетическое расстояние между E_{gx} (2,0439 эВ) и полосами a1, a2...a5 равны соответственно 5,7; 11,0; 14,7; 19,9 и 29,2 мэВ; Эти значения практически полностью согласуются с величинами оптических фононов определенных по ИК спектрам отражения, представленным в работе [140]. В спектрах Рамановского рассеяния обнаружены фононы с минимальной энергией 4,2 мэВ (34 см^{-1}) обладающих симметрией A_g и B_g [140]. Энергетическое расщепление максимумов E_{gx} (2,0439 эВ), E_{gx}^* (2,0466 эВ) равно 2,7 мэВ т.е. меньше минимальной энергии фононов. Возможно, это расщепление отражает обменное взаимодействие экситонов или связано интерференционными эффектами. Полосы интерференции огибают практически все полосы a1 – a7, рисунок 4.2В.

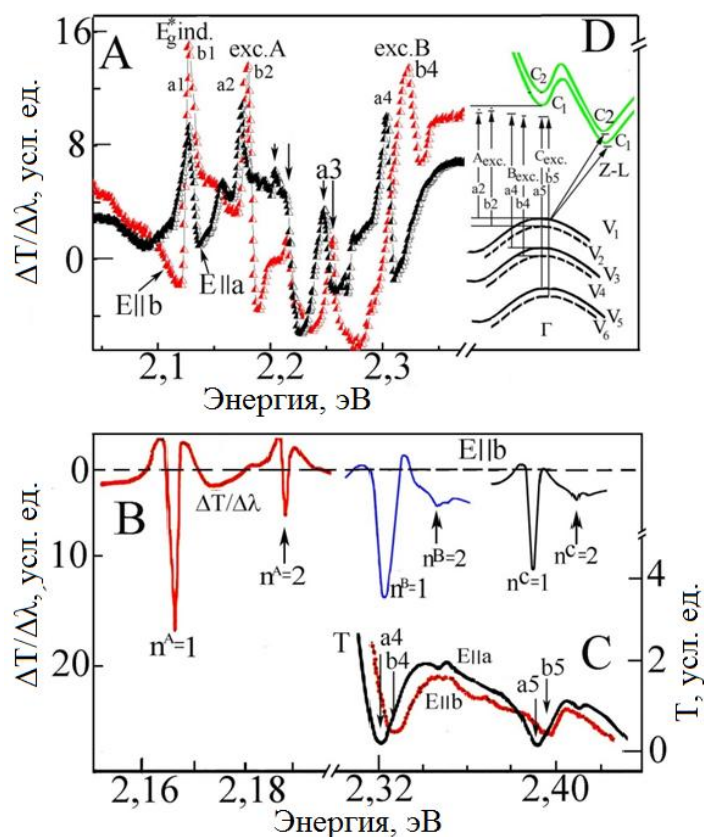


Рис. 4.3. Модулированные по длине волны спектры пропускания $\Delta T/\Delta\lambda$ (A,B) и спектры пропускания (C) кристаллов TlGaSe_2 толщиной 7 мкм в поляризации E||a и E||b при температуре 10 К (A) и фрагмент зонной структуры в $K=0$ [135-137]

В модулированных по длине волны спектрах пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$) кристаллов TlGaSe_2 толщиной $d=7$ мкм в поляризации E||a при температуре 10 К обнаружены максимумы a1 – a4, рисунок 4.3A, таблица 4.1. В поляризации E||b обнаруживаются максимумы b1-b4, которые за исключением b1 смещены в сторону больших энергий. В высокоэнергетической области в спектрах пропускания обнаружены также линии a5, b5, таблица 4.1. Обнаруженные максимумы $\Delta T/\Delta\lambda$ обнаруживаются и в спектрах модулированного отражения $\Delta R/\Delta\lambda$ за исключением максимумов a1, b1. Поскольку узкие линии модулированного пропускания a1, b1 (2,1278 эВ) в спектрах модулированного отражения не обнаруживаются мы предполагаем, что они обусловлены непрямыми переходами в экситонную зону из точки Γ во второй минимум зоны проводимости C_2 в окрестности точек $Z - L$. Ранее при температуре 5 К был обнаружен максимум при энергии 2,128 эВ, который приписан авторами работы [140] прямым экситонным переходам.

Таблица 4.1. Энергии переходов в кристаллах TlGaSe_2 выявленных по спектрам пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) и отражения ($\Delta R/\Delta \lambda$) модулированных по длине волны при температурах 10 и 30 К [135-137]

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

На рисунке 4.3В представлены спектры λ -модулированного пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) в развернутой шкале энергий в области предполагаемых прямых экситонных серий А, В и С. В длинноволновой области (А-экситоны) наглядно видно состояние $n = 1$ при энергии 2,168 эВ и состояние $n = 2$ при энергии 2,189 эВ. Для А-экситонной серии энергия связи экситонов (R) равна 28 мэВ а ширина запрещенной зоны равна 2,196 эВ

В спектрах пропускания (Т) кристаллов TlGaSe_2 в области высоких коэффициентов поглощения, измеренные на кристаллах толщиной 7 мкм, в поляризации E||a и E||b, обнаруживаются минимумы a4, b4 и a5, b5, рисунок 4.3С. На этих кристаллах в спектрах модулированных по длине волны пропускания ($\Delta T/\Delta \lambda$) для поляризации E||b при температуре 10 К удалось обнаружить основные и возбужденные состояния экситонов В и С. В поляризации E||a спектры $\Delta T/\Delta \lambda$ имеют такой же вид как в поляризации E||b, но смещены в область больших энергий примерно на 2 – 3 мэВ. В поляризации E||b полоса $\Delta T/\Delta \lambda$ присутствует при энергии 2,327 эВ обусловлена состоянием $n = 1$ и полоса при энергии 2,345 эВ обусловлена состоянием $n = 2$ В экситонной серией. Для этой серии энергия связи экситона R равна 23 мэВ а межзонный интервал равен 2,351 эВ. Несколько

выше по энергии наблюдается максимумы поглощения и модулированного пропускания при энергиях 2,389 эВ; 2,410 эВ, которые обусловлены соответственно состояниями $n = 1$ и $n = 2$ экситонной серии С. Энергия связи для С экситонной серии равна 28 мэВ, а E_g равна 2,417 эВ. В спектрах поглощения авторами работы [138] докладывалось об обнаруженном максимуме поглощения при энергии 2,39 эВ приписанном прямым экситонным состояниям.

Таким образом в кристаллах TlGaSe_2 в модуляционных спектрах пропускания (поглощения) наблюдаются не прямые переходы E_{gx} , E_{gx}^* и переходы $a1$, $b1$. Переходы $a1$, $b1$ отнесены также к непрямым переходам так, как они обнаруживаются только в модуляционных спектрах пропускания и не выделяются в спектрах отражения. В этом случае зоны C_1 и C_2 в точке $Z - L$ расщеплены на 84 мэВ, рисунок 4.3D.

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

В спектрах пропускания модулированных по длине волны $(\Delta T/\Delta \lambda)$ кристаллов TlGaSe_2 толщиной 7мкм в поляризации E_{IIa} и E_{IIb} при температуре 10К обнаруживаются спектры интерференции в области основных состояний А экситонов, рисунок 4.4А. Интерференционные линии в модулированных спектрах сгущаются по мере увеличения энергии. Это свидетельствует о росте показателя преломления в интервале энергий 1,9 – 2,15 эВ, т.к. $n = 1/2d(v_a - v_b)$, где $v_a = 1/\lambda_a$ и $v_b = 1/\lambda_b$ а λ_a и λ_b длины волн рядом расположенных максимумов или минимумов в спектрах интерференции. В области энергий $E > E_g$ ($n=1$, А экситонов) дистанция между интерференционными линиями по мере увеличения энергий также уменьшается, что также свидетельствует о увеличении показателя преломления. Показатель преломления в области 2,2 – 2,3 эВ имеет тенденцию

к насыщению и в области $E > 2,3$ эВ вновь слабо растет. Изменение характера спектральной зависимости в этой области обусловлено влиянием С экситонной серии.

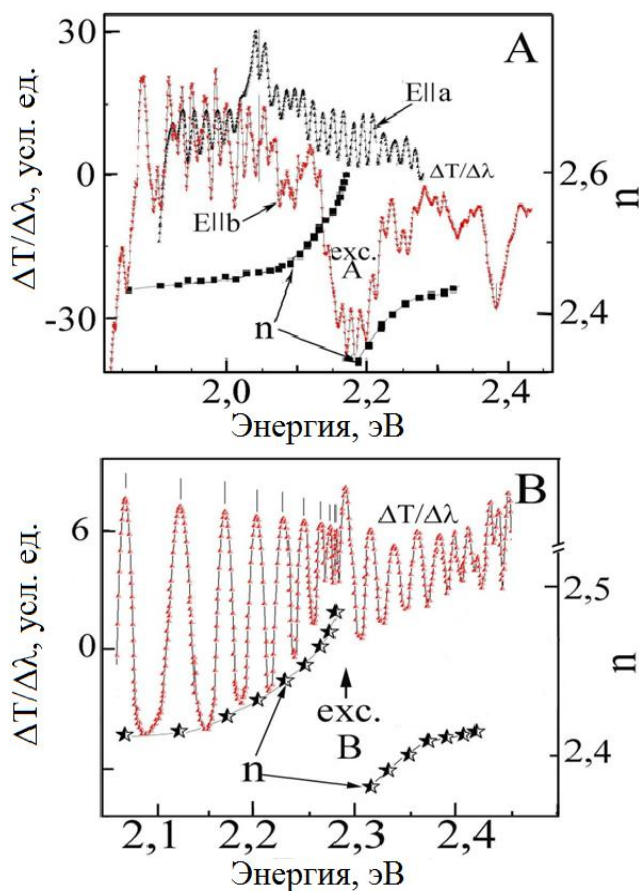


Рис. 4.4. Модулированные по длине волны спектры пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$) кристаллов TiGaSe_2 толщиной 7 мкм в поляризации Ell a, Ell b (A), кристаллов толщиной 5,7 мкм в поляризации Ell a (B) при температуре 10 К и спектральная зависимость показателя преломления n [135-137]

На рисунке 4.4B представлены спектры модулированного пропускания ($\Delta T/\Delta\lambda$) кристаллов TiGaSe_2 толщиной 5,7 мкм в поляризации Ell a при температуре 10 К в области энергий $E < E_g$ ($n = 1$, В-экситона). В спектрах видны узкие линии интерференции расстояние, между которыми уменьшается по мере приближения к энергии $n = 1$. В области энергий $E > E_g$ ($n = 1$) интерференционные полосы также сгущаются вплоть до 2,4 эВ. Из этих спектров вычислена спектральная зависимость показателя преломления n . В окрестности В экситонной серии показатель преломления увеличивается по мере приближения энергии к резонансной частоте экситона.

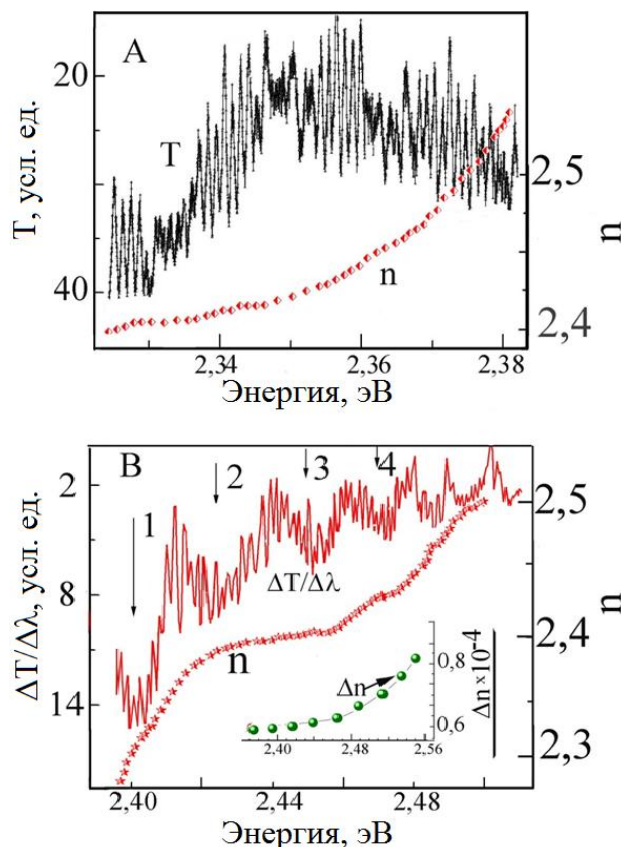


Рис. 4.5. А – Спектры пропускания (Т) кристаллов TlGaSe₂ толщиной 4,7 мкм в поляризации E||b при температуре 10 К в области энергий $E < E_g$ ($n=1$, С-экситона) и спектральная зависимость показателя преломления n . В – спектральная зависимость $\Delta T/\Delta\lambda$ показателя преломления n для поляризации E||b в области энергий $E > E_g$ ($n=1$, С-экситона) и спектры $\Delta n = n(E||a) - n(E||b)$ [135-137].

На рисунке 4.5.А представлены спектры пропускания (Т) кристаллов TlGaSe₂ толщиной 4,7 мкм в поляризации E||b при температуре 10 К в области энергий $E < E_g$ ($n = 1$, С-экситона). В спектрах пропускания видны узкие линии интерференции расстояние между которыми в изменяется в пределах 4,5 – 5,5 Å. В высокоэнергетической области основного состояния С экситонной серии в спектрах $\Delta T/\Delta\lambda$, рисунок 4.5В также видны узкие линии интерференции огибающиеся более широкими полосами (1-4). Из спектров интерференции определена спектральная зависимость показателя преломления n и оценена величина $\Delta n = n(E||a) - n(E||b)$, которая изменяется в пределах $(0,4-0,6) \times 10^{-4}$, рисунок 4.5 Спектральные зависимости показателей преломления представленных на рисунок 4.2 соответствуют типичному характеру нормальной дисперсии в области экситонных резонансов А,В и С.

4.3 Резонансное Рамановское рассеяние в кристаллах TlGaSe_2

Согласно кристаллографическим данным, структура TlGaSe_2 описывается пространственной группой $C2/c$ (C_{2h}^6). В примитивной ячейке содержится 8 формульных единиц TlGaSe_2 . Основной мотив структуры формирует тетраэдрические полиэдры $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$, состоящие из 4 тетраэдров GaSe_4 , сочлененных общими атомами селена по вершинам октаэдра [133, 134]. Эти тетраэдрические полиэдры, будучи соединенными общими вершинами на атомах селена по 4, располагаются слоями, перпендикулярными оси c . Слои развернуты друг относительно друга на 90° . Ребра полиэдров, лежащие в плоскости xy ячейки, располагаются по диагонали базисного квадрата. Таким образом, соединение TlGaSe_2 имеет моноклинную псевдотетрагональную структуру: $a_T = a_M(2)^{0,5}/2$, $c_T = 4c_M \sin \beta$; где a_M , a_T , c_T , c_M — параметры a и c для тетрагональных и моноклинных структур в TlGaSe_2 : $a=b=10,75$, $c=15,56$ Å; $\beta=100,0$. Расстояние Tl—Se равно 3,45 Å, Se—Se — 3,92 Å, Tl—Tl — 3,42 Å, что соответствует для $\text{Tl}^1\text{—Se}$ сумме ионных радиусов 3,38 Å [133, 134].

Для рассматриваемых кристаллов в центре зоны Бриллюэна должно наблюдаться следующие колебательные моды: $\Gamma - (A_u + 2B_u)_{ac} + 23A_g + 25B_g + 22A_u + 23B_u$.

В Рамановском рассеянии должны обнаруживаться фононы симметрии A_g и B_g , а в ИК отражении — колебательные моды A_u и B_u в поляризациях $E||b$ и $E||a$ соответственно.

Тензоры рассеяния следующие:

$$A_g - \begin{vmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \quad B_g - \begin{vmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{vmatrix} \quad (4.1)$$

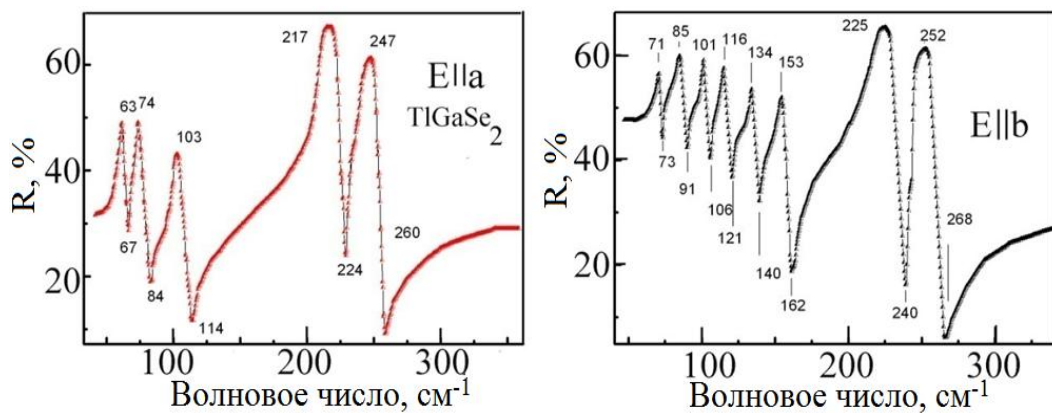


Рис. 4.6. Спектры отражения кристаллов TlGaSe_2 в поляризации $E||a$ и $E||b$ в области $50 - 350 \text{ см}^{-1}$ [147]

В спектрах отражения в обеих поляризациях наиболее интенсивными являются высокочастотные моды (рисунок 4.6). Таким образом, в спектрах отражения кристаллов TlGaSe_2 в области однофононных колебательных мод ожидалось 23 и 22 моды а обнаруживаются 5 мод в поляризации E_{IIa} и 8 мод в поляризации E_{IIb} , (рисунок 4.6).

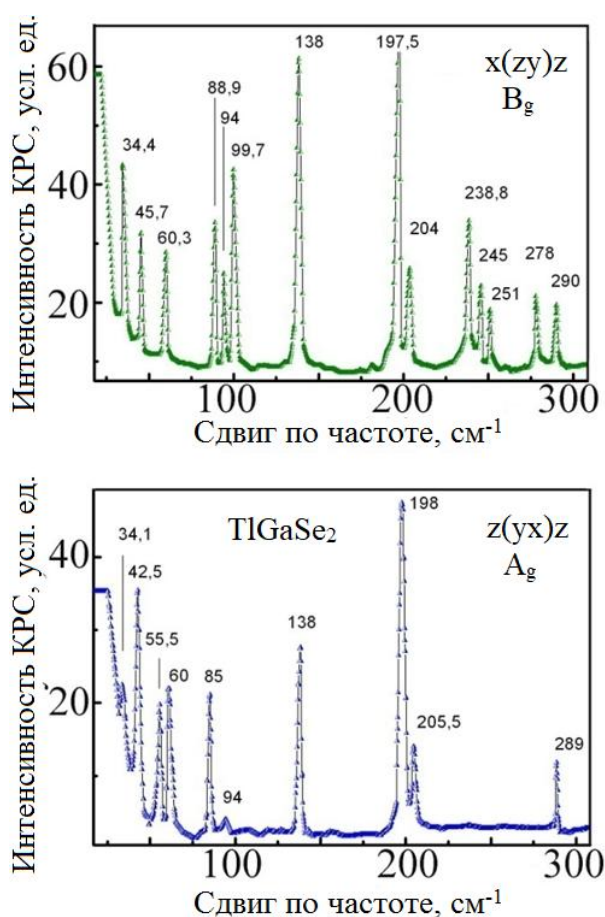


Рис. 4.7. Рамановское рассеяние кристаллов TlGaSe_2 [147]

Рамановское рассеяние кристаллов TlGaSe_2 при температуре 10 К в геометрии $x(zy)z$ и $z(yx)z$ представлено на рисунок 4.7. Структура колебательных мод зависит от поляризации. Ранее нами в работе [140] сообщалось, что при температуре 77 К и 300 К было выявлено 8 и 6 мод симметрии A_g . Из спектров видно, что даже при 10 К экспериментально обнаружено меньше колебательных мод, чем предсказывается теоретико-групповыми расчетами. При 10 К обнаружено 14 колебательных мод симметрии B_g и 10 колебательных мод симметрии A_g . Таким образом, количество

обнаруженных колебательных мод как в ИК спектрах отражения, так и в Рамановском рассеянии значительно меньше, чем ожидается по расчетам теории групп.

Теоретические расчеты зонной структуры для кристаллов TlGaTe_2 [141, 148], TlInTe_2 [149], TlGaSe_2 [142, 143, 150], TlInSe_2 [144], TlSe [145] выполнены в широкой области энергий межзонных переходов и во многих точках зоны Бриллюэна.

В группе кристаллов на основе таллия обнаружены общие черты структуры энергетических зон и фамильное сходство оптических спектров и функций. Аналогичное наблюдается во всех хорошо изученных кристаллах Si, Ge, соединений группы A^3B^5 и A^2B^6 . Результаты расчетов зонной модели семейства кристаллов TlMX_2 ($M=\text{Ga, In}$; $X=\text{S, Se, Te}$) носят общий характер, они отражают главные особенности структуры энергетических зон. Во всех изученных кристаллах прямые электронные переходы, которые обнаруживаются в спектрах отражения в области энергий $E \geq E_g$, происходят в тех точках зоны Бриллюэна в которых имеются максимумы валентной зоны и минимумы зоны проводимости при одних и тех же значениях волнового вектора.

Согласно теоретическим расчетам зонной структуры энергетический спектр электронов вблизи края фундаментального поглощения TlGaSe_2 характеризуется наличием главного максимумов валентной зоны в точке $\Gamma(^2A_2)$ [142, 143, 150]. Самый низкий уровень зоны проводимости по результатам [142, 150] локализована в точке $Z - Y$. В более поздних расчетах авторов [143] нижайший минимум зоны проводимости локализован в направлении $\Gamma - L$. Дополнительные минимумы зоны проводимости находятся в точках Y, X, M . Выше отмечалось, что согласно [133, 151] в кристаллах TlGaSe_2 наблюдаются не прямые экситонные переходы при значениях энергии 2,054 эВ ($T = 5 \text{ K}$) и прямые экситонные переходы при энергиях 2,128 эВ ($T = 5 \text{ K}$) [139, 140]. Теоретические расчеты выполнены без учета спин-орбитального взаимодействия и возможных расщеплений зон из-за кристаллического поля. Это означает, что в структуре энергетических зон полученных из теоретических расчетов, зоны вырождены во всех точках зоны Бриллюэна. В реальных зонных диаграммах зоны будут расщеплены и количество зон в экстремумах валентных зоны и зоны проводимости больше.

Согласно теоретическим расчетам зонной структуры [142-144], валентная зона в кристалле TlGaSe_2 образована одноэлектронными состояниями $6s$ ионов селена и $4s$ состояниями атомов Ga. Зона проводимости формируется одноэлектронными $4s$ состояниями ионов галлия, $6p$ состояниями Tl и $4p$ состояниями селена. Формула соединения TlGaSe_2 в работе [152, 153], представлена в виде $\text{Tl}^+(\text{Ga}^{3+}\text{Se}_2^{2-})^{1-}$. С учетом изменения конфигураций ионов Se^{2-} и Ga^{3+} при потере или добавлении электрона,

получен, что потолок валентной зоны обусловлен 4p-состояниями иона селена $3p^5$ (терм $^2P_{1/2}$), а зона проводимости обусловлена S-состояниями иона галлия $3d^{10}4s$ (терм $^2S_{1/2}$). В работе [140] симметризована структура слоя $TlGaS_2$ незначительным смещением атомов внутри слоя до тетрагональной структуры с пространственной группой D_{2d}^5 . Введя межслоевую операцию инверсии и сохраняя элементы симметрии слоя в [140] получена гипотетическая структура с пространственной группой D_{2h}^{15} с элементарной ячейкой содержащей два слоя. Аналогичным образом мы рассматриваем и кристаллы $TlGaSe_2$. При таком рассмотрении число колебательных мод допустимых теорией групп и полученных экспериментально согласуются. На основе анализа поляризационных зависимостей Рамановских спектров и ИК отражения кристаллы $TlGaS_2$ и $TlGaSe_2$ можно отнести к группе симметрии D_{2h} или D_{4h} .

Позиционная симметрия атомов Se и Ga в слое с симметрией D_{4h} описывается следующими группами: группа C_{2v} для Se и группа D_{2d} для Ga [154]. Поскольку валентная зона в $TlGaSe_2$ строится из p-состояний селена (терм $^2P_{1/2}$), также как в кристаллах $TlGaS_2$ из p-состояний серы. Состояния валентной зоны индуцируются локальными функциями, симметрия которых описывается представлением E' двойной группы C'_{2v} . Состояния зоны проводимости, образованной из S-состояний Ga, индуцируются локальными функциями, симметрия которых описывается неприводимыми представлениями E'_2 двойной группы D_{2d} . На основании корреляционных диаграмм для двух возможных фактор групп кристалла D_{2h} и D_{4h} в [155] проведен анализ правил отбора для экситонных переходов. В [140] предполагается, что группой симметрии слоя в обоих случаях является группа D_{2h} , позиционная симметрия атомов галлия и серы (селена) сохраняется для обоих случаев. Эта концепция подтверждена исследованиями экситонных переходов в кристаллах $TlGaS_2$ [156]. В [140, 156] отмечается, что корреляционная диаграмма строится по обычной для слоистых кристаллов схеме: рассматривается последовательное изменение симметрии локального состояния при переходе от позиционной группы симметрии атома в слое (C_{2v} для серы, селена и D_{2d} для галлия) через группу симметрии слоя (D_{4h}) к группе симметрии кристалла (D_{2h}). После этих допущений, при рассмотрении группы симметрии D_{2h} , получено:

$$\Gamma_c = E^+, \Gamma_v = E^-.$$

Для экситонных состояний в [140] получено

$$\Gamma_{exc}(s) = E^+ \times E^- = A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u},$$

$$\Gamma_{exc}(p_z) = E^+ \times E^- \times B_{1u} = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g},$$

$$\Gamma_{\text{exc}}(p_x) = E^+ \times E^- \times B_{2u} = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g},$$

$$\Gamma_{\text{exc}}(p_y) = E^+ \times E^- \times B_{3u} = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g},$$

В работе [156] правилами отбора установлено, что дипольно разрешенные S-экситонные переходы симметрии B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} , разрешены соответственно в поляризации Ellc, Ella и Ellb. P – экситонные переходы в дипольном приближении правилами отбора запрещены. Таким образом, в кристаллах TlGaSe_2 также как и в TlGaS_2 наблюдается линии экситонов симметрии B_{2u} разрешенных в поляризации Ella и экситоны симметрии B_{3u} разрешенные в поляризации Ellb.

Приведенная эффективная масса для экситонов B_{2u} и B_{3u} определено из соотношения $\mu = \epsilon_b^2 R/R_H$, где R_H - энергия Ридберга атома водорода (13,6 эВ) а R энергии связи для соответствующих экситонов. Для A экситонов симметрии B_{2u} при фоновой диэлектрической постоянной $\epsilon_b = 6,2$ и энергии связи $R = 28$ мэВ, приведенная масса экситона $\mu = 0,082m_0$. Предполагая, что трансляционная масса M меньше единицы и приблизительно равна $0,5m_0$, эффективная масса дырок $m_{v1} = 0,4m_0$ а масса электронов $m_{c1} = 0,1m_0$. Для экситонов B- серии симметрии B_{3u} при $\epsilon_b = 6,8$ и энергии связи $R = 24$ мэВ приведенная масса экситона $\mu = 0,08m_0$. Эффективная масса дырок $m_{v1} = 0,4m_0$ а масса электронов $m_{c1} = 0,1m_0$. Для экситонов C-серии при $\epsilon_b = 6,4$ и энергии связи $R = 28$ мэВ приведенная масса экситона $\mu = 0,08m_0$. Эффективная масса дырок $m_{v1} = 0,4m_0$, а масса электронов $m_{c1} = 0,1m_0$. Радиус Бора (a_B) S-состояния экситонов A, B и C серий с симметрией B_{3u} и B_{2u} - равен $0,3 \times 10^{-5}$ см.

На рисунке 4.3 представлена схема электронных переходов в центре зоны Бриллюэна кристаллов TlGaSe_2 . Фрагмент зонной диаграммы с учетом дисперсии зон взят из теоретических расчетов зонной структуры [143-145]. Количество зон и их энергетическое расщепление построено на основе экспериментальных результатов по экситонным спектрам, измеренным в данной работе в поляризациях Ella и Ellb. Энергетическое расстояние между максимумами a2 и b2 равно 12,6 мэВ а между максимумами a2 – a4 равно 73 мэВ. В центре зоны Бриллюэна верхние зоны V_1 , V_2 и $V_3(V_4)$ расщеплены из-за кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия. При полученных интервалах между a2 – b2 и a2 – a4 полагаем, что валентные зоны V_1 и V_2 расщеплены на 20 мэВ кристаллическим полем, а зоны $V_1(V_2)$ – V_3 расщеплены спин-орбитальным взаимодействием на величину 65 мэВ. Самая низкая зона проводимости локализована в направлении Z – L и отстоит от зоны C_1 локализованной в точке Г на 122 мэВ. В центре зоны Бриллюэна зоны C_1 и C_2 раздвинуты на 50 мэВ а зоны C_1 и C_2 в окрестности Z – L расщеплены на 84 мэВ.

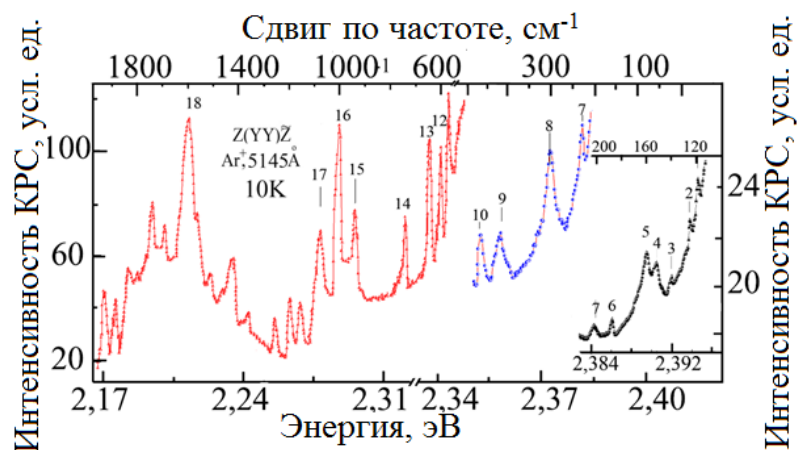


Рис. 4.8. Спектры резонансного Рамановского рассеяния в кристаллах TlGaSe_2 при температуре 10 К и возбуждении линией 5145 Å Ar^+ лазера в геометрии $z(yu)z$ [147]

Таблица 4.2. Линии излучения резонансного Рамановского рассеяния в кристаллах TlGaSe_2 при температуре 10 К и возбуждении линией 5145 Å Ar^+ лазера в геометрии $z(yu)z$ и возможная комбинация фононов (симметрия, моды и частоты) ответственных за резонансное рассеяние[147]

Линия, n	Волновое число, см^{-1}	Симметрия
1	120	$A_u(\text{LO}), 121$
2	134	$B_u(\text{LO}), 67 + B_u(\text{LO}), 67,$
3	140	$A_u(\text{LO}), 140,$
4	151	$B_u(\text{LO}), 67 + B_u(\text{LO}), 84,$
5	163	$A_u(\text{LO}), 73 + A_u(\text{LO}), 91,$
6	187	$A_u(\text{LO}), 106 + B_u(\text{LO}), 84; B_u(\text{LO}), 114 + A_u(\text{LO}), 73;$
7	238	$B_u(\text{LO}), 114 + A_u(\text{LO}), 121;$
8	313	$A_u(\text{L}), 240 + A_u(\text{LO}), 73;$
9	436	$2A_u(\text{LO}), 106 + B_u(\text{LO}), 224,$
10	480	$A_u(\text{LO}), 240 + A_u(\text{LO}), 240,$
12	590	$B_u(\text{LO}), 260 + A_u(\text{LO}), 91, + A_u(\text{LO}), 240 ;$
13	634	$B_u(\text{LO}), 260 + B_u(\text{LO}), 260 + B_u(\text{LO}), 114,$
14	732	$A_u(\text{LO}), 240 + B_u(\text{LO}), 224, + A_u(\text{LO}), 268$
15	960	$A_u(\text{LO}), 240 + A_u(\text{LO}), 240 + A_u(\text{LO}), 240 + A_u(\text{LO}), 240$
16	999	$A_u(\text{LO}), 240 + A_u(\text{LO}), 240 + B_u(\text{LO}), 260 + B_u(\text{LO}), 260;$
17	1075	$A_u(\text{L}), 73 + A_u(\text{LO}), 240 + A_u(\text{LO}), 240 + B_u(\text{LO}), 260 + B_u(\text{LO}), 260;$

В области экситонных резонансов при возбуждении линией излучения 5145 Å Ar^+ лазера кристаллов TlGaSe_2 при температуре 10 К в геометрии $z(yu)z$ наблюдается линии излучения (1-20) резонансного Рамановского рассеяния, рисунок 4.8 и 4.9, таблица 4.3. Указанные узкие линии 1-20 в спектрах резонансного Рамановского рассеяния кристаллов

TlGaSe₂ огибают более широкие полосы излучения в области 2,17 – 2,19 эВ; 2,30 эВ и 2,39 эВ. Эти полосы обусловлены излучением основных состояний экситонов А, В и С.

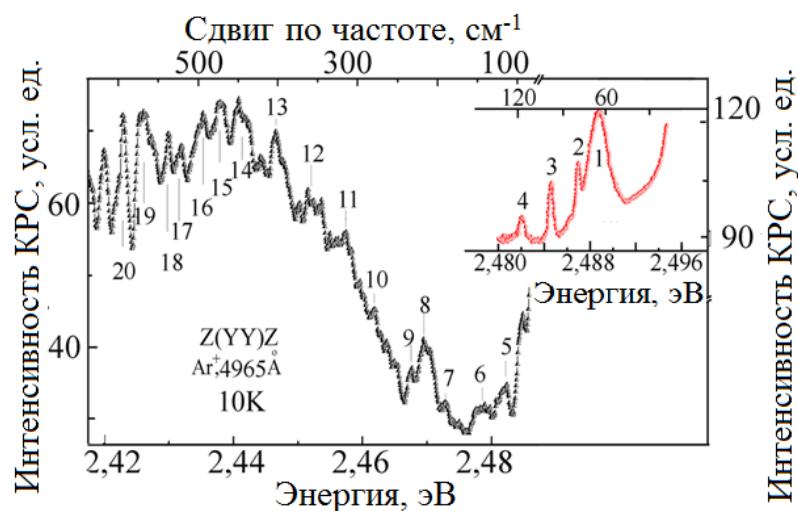


Рис. 4.9. Спектры резонансного Рамановского рассеяния в кристаллах TlGaSe₂ при температуре 10 К и возбуждении линией 4965 Å Ar⁺ лазера в геометрии z(yy)z [147]

Таблица 4.3 Линии излучения резонансного Рамановского рассеяния в кристаллах TlGaSe₂ при температуре 10 К и возбуждении линией 4965 Å Ar⁺ лазера в геометрии z(yy)z и возможная комбинация фононов (симметрия, моды и частоты) ответственных за резонансное рассеяние[147]

Линия, n	Волновое число, см ⁻¹	Симметрия
1	66	B _u (LO), 67;
2	75	A _u (LO), 73,
3	85	B _u (LO), 84,
4	96	A _u (LO), 91
5	117	A _u (LO), 121; A _u (TO), 116; B _u (LO), 114;
6	142	A _u (LO), 140; B _u (LO), 67 + A _u (LO), 73;
7	194	B _u (LO) 114 + B _u (LO) 84, A _u (LO), 121 + A _u (LO), 73
8	217	A _u (LO) 106 + B _u (LO) 106,
9	236	A _u (LO) 121 + B _u (LO) 114; A _u (LO) 162 + A _u (LO) 73;
10	279	B _u (LO) 114 + A _u (LO) 162;
11	322	A _u (LO) 240 + B _u (LO) 84; ; A _u (LO) 162 + A _u (LO) 162;
12	355	A _u (LO) 268 + B _u (L) 84
13	401	A _u (LO) 240 + B _u (LO) 260,
14	446	B _u (LO) 224 + B _u (LO) 224;
15	482	B _u (LO) 260 + B _u (LO) 224
16	493	A _u (LO) 268 + B _u (LO) 224;
17	525	B _u (LO) 260 + A _u (LO) 268,

Спектры резонансного Рамановского рассеяния в кристаллах TlGaSe_2 при температуре 10 К и возбуждении линией 4965 Å Ar^+ лазера в геометрии $z(yu)z$ представлены на рисунок 4.8 и 4.9. В спектрах также обнаружены узкие линии излучения 1-17 огибающие полосу при 2,4 эВ. Обнаруженные линии резонансного Рамановского рассеяния и возможные варианты комбинации фононов ответственных за эти линии излучения представлены в таблица 4.2, 4.3. В области высоких значений частот данные таблица 4.2 и 4.3 охватывают не все возможные варианты комбинации фононов, ответственные за линии излучения резонансного Рамановского рассеяния.

4.4 Выводы к четвертой главе:

1. В спектрах модулированного по длине волны поглощения кристаллов TlGaSe_2 обнаружены не прямые переходы в экситонные зоны C_1 и C_2 с эмиссией фононов, а также основные и возбужденные состояния экситонов (А, В и С) в поляризациях E_{IIa} и E_{IIb} . Определены основные параметры экситонов и зон для обнаруженных серий - энергии связи экситонов (R), приведенные эффективные массы (μ^*) массы электронов (m_c^*) и дырок (m_v^*) ответственных за экситонные переходы.
2. На тонких кристаллах TlGaSe_2 измерены спектры интерференции пропускания в области 1,8 – 2,56 эВ. Определены спектральные зависимости показателя преломления (n) с длинноволновой и коротковолновой стороны основных состояний А и В экситонов. Исследована анизотропия спектральной зависимости показателей преломления $n_a(E_{IIa})$ и $n_b(E_{IIb})$ и $\Delta n = n_a(E_{IIa}) - n_b(E_{IIb})$ в кристаллах TlGaSe_2 .
3. Исследовано Рамановское рассеяние в геометрии $y(yx)z$ и $y(zx)z$ при 10К при возбуждении линией He-Ne лазера. Определены энергии фононов симметрии A_g и B_g . Показано, что в Рамановских спектрах при 10 К и спектрах ИК отражении количество мод в два раза меньше, чем ожидалось по теоретико-групповым расчетам. Показано, что экспериментальные и теоретические расчеты полностью согласуются, если эти кристаллы описываются группой симметрии D_{2h} . Обнаружена суперпозиция экситонной люминесценции с резонансным Рамановским рассеянием. Идентифицированы спектры излучения резонансного Рамановского рассеяния с оптическими фононами активными в центре зоны Бриллюэна.

ОБЩИЕ ВЫВОоды И РЕКОМЕНДАЦИИ

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

1. В кристаллах ZnAl_2Se_4 выявлены энергетические положения основных и возбужденных состояний трех экситонных серий (А), (В) и (С). Расчётами контура экситонных спектров отражения на основе дисперсионных соотношений определены параметры экситонов (фактор затухания, трансляционная масса и продольно поперечное расщепление экситонов). Установлено, что А и С экситоны с симметрией Γ_4 формируются в окрестностях энергетических интервалов $V_1(\Gamma_7) - C_1(\Gamma_6)$ и $V_3(\Gamma_7) - C_1(\Gamma_6)$, соответственно, а В экситоны симметрии Γ_5 формируются в окрестности зон $V_2(\Gamma_6) - C_1(\Gamma_6)$. На основе полученных величин параметров экситонов оценены эффективные массы электронов ($m_{c1}^* = 0,8m_0$) и дырок ($m_{v1}^* = 2,4m_0$, $m_{v2}^* = 1,7m_0$, $m_{v3}^* = 1,7m_0$) формирующие эти экситоны. Определены спектральные зависимости показателя преломления для обыкновенных и необыкновенных световых волн в области прозрачности. Обнаружены изотропные длины волн. В спектрах отражения кристаллов в параллельных и скрещенных поляризаторах наблюдаются узкие линии (полуширина $\sim 7 - 15 \text{ \AA}$) расположенные в изотропных точках. Такая структура может быть использован как узкополосный фильтр для соответствующих длин волн. Обнаруженные в глубине полосы поглощения электронные переходы интерпретированы на основе теоретически рассчитанной зонной структуры.
2. В спектрах отражения и поглощения кристаллов ZnIn_2S_4 выявлены межзонные электронные переходы в центре зоны Бриллюэна и определены расщепление валентных зон V_1 , V_2 и V_3 , V_4 . На основе имеющихся теоретических расчетов структуры зон идентифицированы электронные переходы в интервале энергий 2 - 6 эВ. Исследованиями спектров интерференции рассчитаны спектральные зависимости показателя преломления для световых волн в различных поляризациях и наблюдается их пересечение при энергии $E_0 \sim 2,8 \text{ эВ}$.
3. Установлено, что ширина запрещенной зоны кристаллов HgIn_2S_4 составляет 1,760 эВ (300 К) и 1,746 эВ (10 К) и формируется непрямыми переходами из точки L в

точку Г. Прямой энергетический интервал E_g^{dir} в точке Г равен 1,821 эВ и E_{g2}^{dir} равен 1,849 эВ. Верхние валентные зоны в центре зоны Бриллюэна расщеплены кристаллическим полем на 28 мэВ. Выявлены прямые электронные переходы $a1 - a7$ в области 1 - 6 эВ и предложена их локализация в теоретически рассчитанной зонной структуре. Методом Крамерса-Кронига определены оптические функции (n , k , ϵ_1 и ϵ_2) во всей измеренной области энергий.

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

10. SERPI, A. J. Trap distribution in ZnIn_2S_4 from photoconductivity analysis, In: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1976, Vol. 9, Is. 13, p. 1881-1892, ISSN 1361-6463, DOI: 10.1088/0022-3727/9/13/008.
11. BOSACCHI, A. BOSACCHI, B., FRANCHI, S. and HERNANDEZ, L., Optical properties of a 'quasi-disordered' semiconductor: ZnIn_2S_4 , In: *Solid State Commun.*, 1973, Vol. 13, Is. 11, p. 1805-1809, ISSN 0038-1098 (Print), ISSN 1879-2766 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90734-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90734-5).
12. MARA, S., PAORICI, C. and ROMEO, N. Properties of the Ternary Compound ZnIn_2S_4 at High Electric Field, In: *J. Appl. Phys.*, 1971, Vol. 42, p. 2061-2064, ISSN 0021-8979 (Print), ISSN 1089-7550 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1660487>.
13. GOMBIA, E., ROMEO, N., SPERVEGLIERI, G. and PAORICI, C. Transport properties of semiconducting ZnIn_2S_4 , In: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1976, Vol. 34, Is. 2, p. 651-655, ISSN 1862-6300 (Print), ISSN 1862-6319 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210340228>.
14. AHRENKIEL, R. K. Modified Kramers–Kronig Analysis of Optical Spectra, In: *J. Opt. Soc. Am.*, 1971, Vol. 61, Is. 12, p. 1651-1655, ISSN 0030-3941, DOI: <https://doi.org/10.1364/JOSA.61.001651>.
15. CERRINA, F., ABBATI, I., BRAICOVICH, L., LEVY, F. and MARGARITONDO, G. Valence band photoemission spectroscopy of a ternary layered semiconductor: ZnIn_2S_4 , In: *Solid State Commun.*, 1978, Vol. 26, Is. 2, p. 99-102, ISSN 0038-1098 (Print), ISSN 1879-2766 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90506-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90506-9).
16. MONDIO, G., SAITTA, G. and VERMIGLIO, G. Dielectric Functions in Wavelength and Thermally Modulated Spectroscopy, In: *Can J. Phys.*, 1975, Vol. 53, Is. 17, p. 1664-1671, ISSN 0008-4204 (Print), ISSN 1208-6045 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1139/p75-212>.
17. GIORGIANNI, U., GRASSO, V., MONDIO, G. and SAITTA, G. Optical properties of the layered semiconductor ZnIn_2S_4 , In: *PHYSICS LETTERS A*, 1978, Vol. 68, Is. 2, p. 247-248, ISSN 0375-9601 (Print), ISSN 1873-2429 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(78\)90818-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(78)90818-6).
18. MUSTAFAEVA, S. N., RAMAZANZADE, V. A., ASADOV, M. M. Influence of intercalation on electrical and photoelectrical properties of ternary chain and layer semiconductors, In: *Mater. Chem. Phys.*, 1995, Vol. 40, Is. 2, p. 142-145, ISSN 0254-0584, DOI: [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(94\)01463-Q](https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)01463-Q).

19. КЕРИМОВА, Э. М., МУСТАФАЕВА, С. Н., МАГЕРРАМОВ, А. Б. Влияние примесей Ag, Cu, Sn на электрические и фотоэлектрические свойства TlInSe_2 , В: *Неорган. материалы.*, 1997, Vol. 33, Is. 11, p. 1325-1327, ISSN:0002-337X
20. МУСТАФАЕВА, С. Н., ГАСЫМОВ, Ш. Г., КЕРИМОВА, Э. М., АСАДОВ, М. М. Анизотропия проводимости цепочечного монокристалла TlGaTe_2 под гидростатическим давлением, В: *ФТТ*, 2012, Vol. 54, Is. 1, p. 43-45, ISSN: 0367-3294 (print), 1726-7498 (online).
21. MUSTAFAEVA, S. N., GASIMOV, Sh. G., KERIMOVA, E. M., ASADOV, M. M. Electrical properties of TlGaTe_2 single crystals under hydrostatic pressure, In: *J. Phys. Chem. Solids*, 2011, Vol. 72, Is. 6, p. 657-660, ISSN 0022-3697 (Print), ISSN 1879-2553 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.02.007>.
22. ШЕЛЕГ, А. У, ГУРТОВОЙ, В. Г., МУСТАФАЕВА, С. Н., КЕРИМОВА, Э. М. Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические характеристики монокристаллов TlInSe_2 и TlGaTe_2 , В: *ФТТ*, 2011, Vol. 53, Is. 3, p. 443-445, ISSN: 0367-3294 (print), 1726-7498 (online).
23. МУСТАФАЕВА, С. Н., АСАДОВ, М. М., ДЖАББАРОВ, А. И. Диэлектрические свойства и перенос заряда в $(\text{TlInSe}_2)_{0.1}(\text{TlGaTe}_2)_{0.9}$ на постоянном и переменном токе, В: *Физика твердого тела*, 2014, Vol. 56, Is. 6, p. 1055-1059, ISSN: 0367-3294 (print), 1726-7498 (online).
24. HOSOKAWA, Shinya, KAMIMURA, Kenji, IKEMOTO, Hiroyuki, MIMURA, Kojiro, WAKITA, Kazuki and MAMEDOV, Nazim XAFS studies of TlInSe_2 and spatial fluctuations in the incommensurate commensurate phase transition range, In: *Photon Factory Activity Report 2013 #31* (2014) B BL-9C, NW-10A/2013G123
25. PANICH, A. M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors, In: *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, Vol. 20, p. 293202 (42 pp), ISSN 1361-648X, DOI: 10.1088/0953-8984/20/29/293202
26. MIKAILOV, F. A., BASARAN, E., SENTÜRK, E., TÜMBEK, L., MAMMADOV, T. G., ALIEV, V. P. Phase transitions and metastable states in TlGaSe_2 , In: *Phase Transit.*, 2003, Vol. 76, Is. 12, p. 1057-1064, ISSN 0141-1594 (Print), ISSN 1029-0338 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1080/01411590310001603690>.
27. BACH, H., ERDT, S., STAUCHE, P. Growth of single crystals of rare earth chalcogenides, In: *J. Cryst. Growth*, 1983, Vol. 62, Is. 1, p. 173–176, ISSN 0022-0248 (Print), ISSN 1873-5002 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(83\)90021-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(83)90021-0).

28. VERLEUR, H. W. Determination of Optical Constants from Reflectance or Transmittance Measurements on Bulk Crystals or Thin Films, In: *J. Opt. Soc. Am.*, 1968, Vol. 58, Is. 10, p 1356-1364, ISSN:0030-3941.
29. STRIEFLER, M. E. and BOLDISH, S. I. Transverse and longitudinal optic frequencies of spinel MgAl_2O_4 , In: *J. Phys. C*, 1978, Vol. 11, p. L237-L242, ISSN 0022-3719, DOI: 10.1088/0022-3719/11/7/002.
30. SEYIDOV, M. H. Yu., SULEYMANOV, R. A., BALABAN, E., SALE, Y. Imprint electric field controlled electronic transport in TlGaSe_2 crystals, In: *J. Appl. Phys.*, 2013, Vol. 114, Is. 9, p. 093706-1 – 093706-7, ISSN 0021-8979 (Print), ISSN 1089-7550 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4819396>.
31. KIM, Mi-Yang, BAIK, Se-Jong, KIM, Wha-Tek, JIN, Moon-Seog, KIM, Hyung-Gon, CHOE, Sung-Hyu, YOON, Chang-Sun. Optical properties of undoped and Co^{2+} -, Ho^{3+} -, Er^{3+} and Tm^{3+} doped CaGa_2S_4 , CaGa_2Se_4 , CaIn_2S_4 , and CaIn_2Se_4 single crystals, In: *J. Korean Phys. Soc.*, 2003, Vol. 43, Is. 1, p. 128–134, pISSN 0374-4884, eISSN 1976-8524.
32. ANGEL, S. Absorption spectra of cobalt-doped $\alpha\text{-ZnAl}_2\text{S}_4$ spinel type single crystals, In: *Optoelectron. Adv. Mater. – Rapid Commun.*, 2011, Vol. 5, Is. 10, p. 1081–1083, ISSN:1842-6573 (Print), ISSN:2065-3824 (Online).
33. PANKOVE, J. I. Optical Processes in Semiconductors, In: *Englewood Cliffs, N.J, Prentice-Hall*, 1971, p. 35. ISBN: 978-0-13-638023-8
34. PARK, T.-Y., KIM, C.-D., YUN, C.-S., YANG, D.-I.. SONG, H.-J and KIM, W.-T. Optical properties of undoped, Co^{2+} - and Er^{3+} -doped CdAl_2Se_4 single crystals, In: *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, Vol. 59, Is. 5, p. 645-650, ISSN 0022-3697 (Print), ISSN 1879-2553 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(97\)00234-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00234-5).
35. KIM, C.-D., CHO, T.-S. KIM, J.-k. and KIM, W.-T. Spin-orbit coupling effects in $\text{CdGa}_2\text{Se}_4\text{:Co}^{2+}$ single crystals, In: *Phys. Rev. B*, 1987, Vol. 36, Is. 17, p. 9283-9285, ISSN 2469-9950 (Print), ISSN 2469-9969 (Online), DOI: 10.1103/physrevb.36.9283.
36. AKSENOV, I., KAI, T., NISHIKAWA, N., and SATO, K. Optical Absorption and Electron Spin Resonance in $\text{CuAlS}_2\text{:Ni}$, In: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, Vol. 32, Is. 2, p. 3391-3395, ISSN 1347-4065, DOI: 10.1143/JJAP.32.3391.
37. WAKAKI, Moriaki. Infrared Reflectivity Spectrum and Lattice Vibration of Spinel-Type Compound HgIn_2S_4 , In: *Japanese Journal of Applied Physics*, 1985, Vol. 24, Is. 11, p. 1471-1474, ISSN 1347-4065, DOI: 10.1143/JJAP.24.1471.

38. SUGANO, S., TANABE, Y., and KAMIMURA, H. Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, In: *Elsiver Science*, 1970, p. 106, ISBN: 9780323154796.
39. GREENWOOD, N. N. Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry, In: *Butterworth & Co Publishers Ltd*, 1968, Chap. 5, ISBN: 0-408-56001-0
40. REHWALD, W. Band Structure of Spinel-Type Semiconductors, In: *Phys. Rev*, 1967, Vol. 155, Is. 3, p. 861-868, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.861>.
41. INOUE, M. and OKAZAKI, M. Band Structure of CdIn_2S_4 by Heine-Abarenkov Model Potential Method, In: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1974, Vol. 36, Is. 3, p.780-785, ISSN 0031-9015 (Print), ISSN 1347-4073 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.36.780>.
42. SHIMIZU, H., OHBAYASHI, Y. YAMAMOTO, K. and ABE, K., Lattice Vibrations in Spinel-Type CdIn_2S_4 , In: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1975, Vol. 38, Is. 3, p. 750-754, ISSN 0031-9015 (Print), ISSN 1347-4073 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.38.750>.
43. CZAJA, W. Umwandlung 2. Ordnung im Thiospinel CdIn_2S_4 , In: *Helv. Phys. Acta*, 1967, Vol. 40, p. 352, ISSN: 0018-0238 (Print), ISSN: 1424-0661 (Online).
44. BROWN, M. R., MARTIN, M. D. and SHAND, W. A. Energy levels of Er^{3+} in CdIn_2S_4 , In: *J. Phys. C*, 1970, Vol. 3, p 1323-1328, ISSN 0022-3719, DOI: 10.1088/0022-3719/3/6/013.
45. HAHN, H. and KLINGLER, W. Über die Kristallstruktur einiger ternärer Sulfide, die sich vom Indium(III)-sulfid ableiten Mit 8 Abbildungen, In: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1950, Vol. 263, p 177-190, ISSN 0044-2313 (Print), ISSN 1521-3749 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19502630406>.
46. BEUN, J. B., NITSCHKE, R. and LICHTENSTEIGER, M. Photoconductivity in ternary sulfides, In: *Physica*, 1960, Vol. 26, Is. 8, p. 647-649, DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(60\)90129-4](https://doi.org/10.1016/0031-8914(60)90129-4).
47. BRUESCH, P. and D'AMBROGIO, F. Lattice dynamics and magnetic ordering in the chalcogenide spinels CdCr_2S_4 and CdCr_2Se_4 , In: *Phys. Status Solidi (b)*, 1972, Vol. 50, Is. 2, p. 513-526, ISSN 0370-1972 (Print), ISSN 1521-3951 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2220500212>.
48. LEVINE, B. F. Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures, In: *J. Chem. Phys.*, 1973, Vol. 59, Is. 3, p. 1463-1486, ISSN 0021-9606 (Print), ISSN 1089-7690 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1680204>.
49. SCOTT, J. F. Raman Spectra and Lattice Dynamics of Berlinite, In: *Phys. Rev.*, 1971, Vol. 4, Is. 4, p. 1360-1366, ISSN 2469-9950 (Print), ISSN 2469-9969 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.1360>.

50. GERVAIS, F. Effective charges in binary and ternary oxide compounds, In: *Solid State Commun.*, 1976, Vol. 18, Is. 2, p. 191-198, ISSN 0038-1098 (Print), ISSN 1879-2766 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)91451-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)91451-4).
51. WAKAMURA, K. and ARAI, T. Empirical relationship between effective ionic charges and optical dielectric constants in binary and ternary cubic compounds, In: *Phys. Rev. B*, 1981, Vol. 24, p. 7371-7379, ISSN 2469-9950(Print), ISSN 2469-9969 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.7371>.
52. SHIRAI, H., MORIOKA, Y. and NAKAGAWA, I. Infrared and Raman Spectra and Lattice Vibrations of Some Oxide Spinel, In: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1982, Vol. 51, p. 592-597, ISSN 0031-9015 (Print), ISSN 1347-4073 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.51.592>.
53. FORTIN, E. and FAFARD, S. Photoluminescence of MgIn_2S_4 AND HgIn_2S_4 In: *Solid State Communications*, 1991, Vol. 77, Is. 2, p. 165-167, ISSN 0038-1098 (Print), ISSN 1879-2766 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(91\)90878-Y](https://doi.org/10.1016/0038-1098(91)90878-Y).
54. BEUN, J. A., NITSCHKE, R. and LICHTENSTEIGER, M. Optical and electrical properties of ternary chalcogenides, In: *Physica*, 1961, Vol. 27, Is. 5, p. 448-452, DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(61\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0031-8914(61)90002-7).
55. SHIONOYA, Shigeo and EBINA, Atsuko. Fundamental Optical Properties of ZnIn_2S_4 Single Crystals, In: *Journal of the Physical Society of Japan*, 1964, Vol. 19, Is. 7, p. 1150-1163, ISSN 0031-9015 (Print), ISSN 1347-4073 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.19.1150>
56. Nitsche, R. The growth of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions, In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1960, Vol. 17, Is. 1-2, p. 163-165, ISSN 0022-3697 (Print), ISSN 1879-2553 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90188-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90188-8).
57. BEUN, J. A., NITSCHKE, R. and LICHTENSTEIGER, M. Photoconductivity in ternary sulfides, In *Physica*, 1960, Vol. 26, Is. 8, p. 647-649, DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(60\)90129-4](https://doi.org/10.1016/0031-8914(60)90129-4).
58. LAPPE, F., NIGGLI, A., NITSCHKE, R. and WHITE, J . G. , The crystal structure of In_2ZnS_4 , In: *Zeitschrift fur Kristallographie*, 1962, Vol. 117, p. 146-152, ISSN 2196-7105, DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1962.117.16.146>.
59. SHIONOYA, S. and TAMOTO, Y. Luminescence of ZnIn_2S_4 and $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{:Cu}$ Single Crystals, In: *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, Vol. 19, p. 1142-1149, ISSN 0031-9015 (Print), ISSN 1347-4073 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.19.1142>.

60. MOSS, T. S. Optical Properties of Semiconductors, In: *Butterworths Scientific Publications, London*, 1959, p. 11, ISBN: 9780444891013
61. SMITH, R. A. Semiconductors, In: *Cambridge University Press*, 1959, p. 193, ISBN: 978-0521065009.
62. REDFIELD, D. Electric Fields of Defects in Solids, In: *Phys. Rev.*, 1963, Vol. 130, p. 914-916, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.130.914>.
63. MITSUISHI, A. YOSHINAGA, H. and FUJITA, S., The Far Infrared Absorption of Sulfides, Selenides and Tellurides of Zinc and Cadmium, In: *J. Phys. Soc. Japan.*, 1958, Vol. 13, p. 1235-1236, ISSN 0031-9015 (Print), ISSN 1347-4073 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.13.1235>.
64. PAULING, L. The Nature of the Chemical Bond, In: *Cornell University Press*, 1960 3rd. Ed., Sec. 3.9, ISBN: 978-0801403330.
65. SEYIDOV, M. H. Yu. SULEYMANOV, R. A., SALE, Y., Unusual Urbach tail in TlGaSe₂ ferroelectric-semiconductor with incommensurate phase, In: *J. Appl. Phys.*, 2012, Vol. 112, Is. 10, p. 103106-1 – 103106-7, ISSN 0021-8979 (Print), ISSN 1089-7550 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4765736>.
66. SEYIDOV, M. H. Yu. SULEYMANOV, R. A., SALE, Y., Anomalies in the electrophysical, thermal, and elastic properties of layered ferroelectric semiconductor TlGaSe₂: Instability in the electronic subsystem, In: *Phys. Solid State*, 2008, Vol. 50, p. 1219-1226, ISSN 1063-7834 (Print), ISSN 1090-6460 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783408070056>.
67. SALEHLI, F., BAKIS, Y., SEYIDOV, M. H. Yu., SULEYMANOV, R. A. Dielectric spectroscopy and nonequilibrium phase transitions in TlGaSe₂ layered crystals, In: *Semicond. Sci. Technol.*, 2007, Vol. 22, p. 843-850, ISSN 1361-6641, DOI: 10.1088/0268-1242/22/8/002.
68. KHARKHALIS, L. Yu., GLUKHOV, K. E. and SZNAJDER, M. Electron-Deformational Phase Transitions in a TlGaSe₂ Layered Crystal, In: *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 2016, Vol. 129, p 123-125 , ISSN 0587-4246 (Print), ISSN 1898-794X (Online), DOI: 10.12693/APhysPolA.129.A-123.
69. GASANLY, N.M. Coexistence of Indirect and Direct Optical Transitions, Refractive Indices, and Oscillator Parameters in TlGaS₂, TlGaSe₂, and TlInS₂ Layered Single Crystals. In: *Journal of the Korean Physical Society* 2010, Vol. 57, No. 1, pp. 164-168, ISSN 0374-4884 (Print), ISSN 1976-8524 (Online), DOI: 10.3938/jkps.57.164.

70. EL-NAHASS, M.M., SALLAM, M.M., RAHMAN, S.A., IBRAHIM, E.M. Optical, electrical conduction and dielectric properties of TlGaSe_2 layered single crystal. In: *Solid State Sciences* 2006, Vol. 8, Is. 5, p. 488-499, ISSN 1293-2558 (Print), ISSN 1873-3085 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.10.020>.
71. АГРАНОВИЧ, В.И., ГИНЗБУРГ, В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов, В: *Москва, Наука*, 1965, с.342, УДК: 548.0:535.
72. КИСИЛЕВ, В.А., НОВИКОВ, Б.В., ЧЕРЕДНИЧЕНКО, А.Е. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников, В: *Ленинград, Издательство Ленинградского Университета*, 1987, с. 160.
73. NEMERENCO, L. *Proprietățile optice și structura benzilor energetice ale materialelor calcopirite $\text{CuGaIn}_{1-x}\text{S}_2$* , tz. de doct. în științe fizico-matematice. Chișinău, 2007. 177 p, CZU 621.315.592.
74. LUCARINI, V., SAARINEN, J., PEIPONEN, K., VARTIAINEN, E. Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research. Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research, In: *Berlin: Springer*, 2005, p. 1-162, DOI: 10.1007/b138913, ISBN-10 3-540-23673-2
75. NG, S. S., HASSAN, Z., HASSAN A. H. Kramers–Kronig Analysis Of Infrared Reflectance Spectra With A Single Resonance, In: *Jurnal Teknologi*, 2006, Vol. 44(C), p. 67-76, ISSN 2180-3722, DOI: 10.11113/jt.v44.369.
76. BORTZ and R. H. FRENCH M. L. Quantitative, FFT-Based, Kramers-Krönig Analysis for Reflectance Data, In: *Appl. Spectrosc.*, 1989, Vol. 43, Is. 8, p. 1498-1501, ISSN 0003-7028 (Print), ISSN 1943-3530 (Online), DOI:<https://doi.org/10.1366/0003702894204092>.
77. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.V.**, TIGINYANU, I.M. Exciton spectra and energy band structure of ZnAl_2Se_4 crystals; In: *Optical Materials*, 2015, Vol. 49, pp. 319-324, ISSN 0925-3467 (Print), ISSN 1873-1252 (Online) DOI: 10.1016/j.optmat.2015.09.035
78. SYRBU, N., **TIRON, A.**, ZALAMAI, V. Optical properties of ZnAl_2Se_4 crystals, In: *ICNBME 2015 (3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering)*, September 23-26, Chisinau, Moldova, p. 68-71. DOI: 10.1007/978-981-287-736-9_16.
79. JIANG, X., LAMBRECHT, W.R.L. Electronic band structure of ordered vacancy defect chalcopyrite compounds with formula $\text{II-III}_2\text{-VI}_4$, In: *Phys. Rev. B* 2004, Vol. 69, p. 035201-1 – 035201-8, ISSN 2469-9950(Print), ISSN 2469-9969 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.035201>.

80. SURABALA, Mishra. Structural, electronic and optical properties of chalcopyrite type semiconductors, A Thesis Submitted In *Partial fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Physics*, to the Department of Physics, National Institute of Technology, Rourkelamay, 2012, p. 181.
81. GROSS, E., PERMOGOROV, S., TRAVNIKOV, V., SELKIN, A. Polariton emission from crystals, In: *Solid State Commun.* 1972, Vol. 10, Is. 11, p. 1071–1074, ISSN 0038-1098 (Print), ISSN 1879-2766 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90898-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90898-8).
82. SYRBU, N.N., URSAKI, V.V. Exciton polariton dispersion in multinary compounds, In: *Randy M. Bergin (Ed.), Exciton Quasiparticles: Theory, Dynamics and Applications*, Nova Science Publishers Inc, USA, 2010, pp. 1–130, ISBN: 978-1611223187.
83. KAWASHIMA, T., ADACHI, S., MIYAKE, H., SUGIYAMA, K. Optical constants of CuGaSe₂ and CuInSe₂, In: *J. Appl. Phys.* 1998, Vol. 84, Is. 9, p. 5202-5209, ISSN 0021-8979 (Print), ISSN 1089-7550 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.368772>.
84. MISHRA, S., GANGULI, B. Electronic and structural properties of AAl₂Se₄ (A = Ag, Cu, Cd, Zn) chalcopyrite semiconductors, In: *J. Solid State Chem*, 2011. Vol.184, Is. 7, p. 1614–1621, ISSN 0022-4596 (Print), ISSN 1095-726X (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.04.036>.
85. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.**, TIGINYANU, I.M. The interference of birefractive waves in ZnAl₂Se₄:Co²⁺ crystal; In: *Physica B Condensed Matter*, 2016, Vol. 487, pp. 61–67, ISSN 0921-4526 (Print), ISSN 1873-2135 (Online), DOI: 10.1016/j.physb.2016.01.031
86. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., CHESOV, R., **TIRON, A.** Interference of birefractive waves in ZnAl₂Se₄:Co²⁺ crystals; In: *MSCMP 2016 (The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics)*, 12–16 September 2016, Chisinau, Republic of Moldova, p. 115
87. SOBBOTA, H, RIEDE, H.V. Bestimmung der optischen Konstanten aus Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen in fernen Infrarot am Beispieln-GaAs, In: *Wiss. Z. Karl- Marx_ Univ. Leipzig, Math,-Naturwiss. R.*, 1971, Vol. 20, p.147–152.
88. SYRBU, N.N., **TIRON, A.V.**, PARVAN, V.I., ZALAMAI, V.V., TIGINYANU, I.M. Interference of birefractive waves in CdGa₂S₄ crystals, In: *Phys. B Condens. Matter* 2015, Vol. 463, p. 88–92, ISSN 0921-4526 (Print), ISSN 1873-2135 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.02.007>.
89. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V., GUC, M., LEVCENKO, S., DOROGAN, A.,

- ARUSHANOV, E. Birefringence of $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ single crystals, In: *J. Alloy. Compd.* 2015, Vol. 635, p. 188–193, ISSN 0925-8388 (Print), ISSN 1873-4669 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.100>.
90. KIZEL', V.A. Induction of gyrotropy as a new method of study in the physics of condensed media, In: *Physics-Uspekhi* 1985, Vol. 28 Is. 11, p. 1015–1030, ISSN 0038-5670, DOI: 10.1070/PU1985v028n11ABEH003979.
 91. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., RUSU, E.V., **TIRON, A.**, BEJAN, N.P. Up-conversion luminescence in samarium doped ZnAl_2Se_4 single crystals, In: *Material Research Express*, 2018, Vol. 5, p. 066205, ISSN 2053-1591, DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacb68>
 92. **TIRON, A.**, ZALAMAI, V., RUSU, E., SYRBU, N., BEJAN, N., Radiative Transitions in Sm^{2+} Doped ZnAl_2Se_4 and KCl Crystals, In: *ICMCS-2017. Conference Proceeding. Chişinău, 2017*. The 9th International Conference “Microelectronics and Computer Science” & The 6th Conference of Physicists of Moldova. October 19-21, 2017, Chisinau, Republic of Moldova, p. 107-110. ISBN: 978-9975-4264-8-0
 93. MEENAKSHI, S., VIJYAKUMAR, V., GODWAL B.K., EIFLER, A., ORGZALL, I., TKACHEV, S., HOCHHEIMER, H.D. High pressure x-ray diffraction study of CdAl_2Se_4 and Raman study of AAl_2Se_4 (A=Hg, Zn) and CdAl_2X_4 (X=Se, S). In: *J. Phys. Chem. Solids* 2006, Vol. 67, p. 1660-1667, ISSN 0022-3697 (Print), ISSN 1879-2553 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2006.02.015>
 94. RADZHABOV, E.A. and KOZLOVSKIY, V.A. Spectra of divalent samarium in LaF_3 crystals. In: *Bull. Russ. Acad. Sci., Phys.* 2015, Vol. 79, p. 251-255, ISSN 1062-8738 (Print), ISSN 1934-9432 (Online), DOI: 10.3103/S1062873815020215.
 95. ŠAKIRZANOVAS, S. Novel $\text{Sm}^{2+/3+}$ phosphors as luminescence converter for near UV radiation. Doctoral Dissertation, Physical Sciences, Chemistry (03 P) (Vilnius University) 2011, p. 112.
 96. JAMALAIHAH, B.C., KUMAR, J.S., BABU, A.M., SUHASINI, T., MOORTHY, L.R. Photoluminescence properties of Sm^{3+} in LBTAf glasses. In: *J. Lumin.* 2009, Vol. 129, IS. 3, p. 363-369, ISSN 0022-2313 (Print), ISSN 1872-7883 (Online), DOI: 10.1016/j.jlumin.2008.11.001
 97. WALSH, B.M. Judd-Ofelt theory: principles and practices. In: *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing* 2006, Vol. 231, p. 403-433, DOI: https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21.
 98. MALCHUKOVA, E., BOIZOT, B., PETITE, G., GHALEB, D. Optical properties and

- valence state of Sm ions in aluminoborosilicate glass under b-irradiation. In: *J. Non-Cryst. Solids* 2007, Vol. 353, Is. 24-25, p. 2397–2402, ISSN 0022-3093 (Print), ISSN 1873-4812 (Online), DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.003.
99. DIEKE, G.H. and CROSSWHITE, H.M., The spectra of the doubly and triply ionized rare earths In: *Appl. Opt.* 1963, Vol: 2, Is. 7, p. 675-686, ISSN 1559-128X (Print), ISSN 2155-3165 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.2.000675>.
 100. CHEN, B.J., SHEN, L.F., PUN, E.Y.B. and LIN, H. Sm³⁺-doped germanate glass channel waveguide as light source for minimally invasive photodynamic therapy surgery. In: *Opt. Express* 2012, Vol. 20, Is. 2, p. 879-889, ISSN 1094-4087, DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.20.000879>
 101. STAMOV, I.G., ZALAMAI, V.V., **TIRON, A.**, SYRBU, N.N., Birefringence and optical properties of ZnIn₂S₄ layered cristal, In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, Vol. 136, p. 109016(6), ISSN 0022-3697 (Print), ISSN 1879-2553 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.013>
 102. **TIRON, A.V.**, SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., RUSU, E.V., Birefringence in ZnIn₂S₄ layered crystals, In: *The 6-th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" ICTEI*, 2018, pp. 109-112, ISBN 978-9975-45-540-4.
 103. ГОРЮНОВА, Н.А., Сложные алмазоподобные полупроводники, М., В: *Сов. Радио*, 1968, с. 256, УДК:621.315.592(01).
 104. ВАЛОВ, Ю.А., ЛЕБЕДЕВ, А.А., ОВЕЗОВ, К., ПРОЧУХАН, В.Д., РУДЬ, Ю.В. В: *Письма ЖТФ*, 1976, Vol. 2, Is. 22, p. 1042.v
 105. ЛЕБЕДЕВ, А.А., МЕТЛИНСКИЙ, П.Н., РУДЬ, Ю.В., ТЫРЗЫУ, В.Г. В: *ФТП* 1977, Vol. 11, p. 1038.
 106. БЕКИМБЕТОВ, Р.Н., РУДЬ, Ю.В., ТАИРОВ, М.А. В: *ФТП*, 1987, Vol. 21, p. 1051.
 107. VAIPOLIN, A.A., NIKOLAEV, Yu.A., RUD, V.Yu., RUD, Yu.V., TERUKOV, E.I., FERNELIUS, N. Fabrication and properties of photosensitive structures of ZnIn₂S₄ single crystal, In: *Semiconductors*,. 2003, Vol. 37, Is. 2, p. 178-182, ISSN 1063-7826 (Print), ISSN 1090-6479 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1548661>.
 108. XIA, Y., LI, Q., LI, K., LI, M. Heterojunction construction between TiO₂ hollowsphere and ZnIn₂S₄ flower for photocatalysis application, In: *Applied Surface Science* 2017, Vol. 398, p. 81-88, ISSN 0169-4332 (Print), ISSN 1873-5584 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.006>.
 109. XIA, Y., LI, Q., LI, K., TANG, D., LI, M. Superiority of graphene over carbon analogs for enhanced photocatalytic H₂-production activity of ZnIn₂S₄, In: *Applied Catalysis B:*

- Environmental* 2017, Vol. 206, p. 344-352, ISSN 0926-3373 (Print), ISSN 1873-3883 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.060>.
110. Sh., SHEN, GUO, P., ZHAO, L., DU, Y., GUO, L. Insights into photoluminescence property and photocatalytic activity of cubic and rhombohedral ZnIn₂S₄, In: *Journal of Solid State Chemistry* 2011, Vol. 184, Is. 8, p. 2250-2256, ISSN 0022-4596 (Print), ISSN 1095-726X (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.033>.
 111. ANEDDA, A., CUGUSI, L., GRILLI, E., GUZZI, M., RAGA, F., SPIGA, A. Fundamental optical constants of the layered semiconductor ZnIn₂S₄, In: *Solid State Communications* 1979, Vol. 29, Is. 12, p. 829-834, ISSN 0038-1098 (Print), ISSN 1879-2766 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)90502-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)90502-7).
 112. AYMERICH, F., MELONI, F., MULA, G. Electron Band Structure of α -ZnIn₂S₄ and related polytypes, In: *Solid State Communications* 1979, Vol. 29, Is. 3, p. 235-238, ISSN 0038-1098 (Print), ISSN 1879-2766 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)91045-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)91045-7).
 113. XIE, Y., LIU, Yu., CUI, H., ZHAO, W., YANG, Ch., HUANG, F. Facile solution-based fabrication of ZnIn₂S₄ nanocrystalline thin films and their photoelectrochemical properties, In: *Journal of Power Sources* 2014, Vol. 265, p. 62-66, ISSN 0378-7753 (Print), ISSN 1873-2755 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.063>.
 114. YUAN, W.-H., XIA, Z.-L., LI, L. Synthesis and photocatalytic properties of core-shell TiO₂-ZnIn₂S₄ photocatalyst, In: *Chinese Chemical Letters* 2013, Vol. 24, Is. 11, p. 984-986, ISSN 1001-8417 (Print), ISSN 1878-5964 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2013.06.011>.
 115. CHEN, Y., HU, Sh., LIU, W., CHEN, X., WU, L., WANG, X., LIU P., LI, Zh. Controlled syntheses of cubic and hexagonal ZnIn₂S₄ nanostructures with different visible-light photocatalytic performance, In: *Dalton Trans.* 2011, Vol. 40, Is. 11, p. 2607-2613, DOI: <https://doi.org/10.1039/C0DT01435D>.
 116. CHENG, K.-W., HUANG, Ch.-M., YU, Ya-Ch., LI, Ch.-T., SHU, Ch.-K., LIU, W.-L. Photoelectrochemical performance of Cu-doped ZnIn₂S₄ electrodes created using chemical bath deposition, In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2011, Vol. 95, Is. 7, p. 1940-1948, ISSN 0927-0248 (Print), ISSN 1879-3398 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.026>.
 117. Sh., SHEN, CHEN, X., REN, F., KRONAWITTER, C.X., MAO, S.S., GUO, L. Solar light-driven photocatalytic hydrogen evolution over ZnIn₂S₄ loaded with transition-metal sulfides, In: *Nanoscale Research Letters* 2011, Vol. 6, p. 290, ISSN 2731-9229, DOI:

<https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-290>.

118. YOUSAF, M., SAEED, M.A., RADZI MAT ISA, Ah., ALIABAD, H.A.R., SAHAR, M.R. An Insight into the Structural, Electronic and Transport Characteristics of XIn_2S_4 (X=Zn, Hg) Thiospinels using a Highly Accurate All-Electron FP-LAPW+Lo Method, In: *Chin. Phys. Lett.* 2013, Vol. 30, No. 7, p. 077402, ISSN 0256-307X (Print), ISSN 1741-3540 (Online), DOI: 10.1088/0256-307X/30/7/077402.
119. STAMOV, I.G., SYRBU, N.N., URSAKI, V.V., PARVAN, V.I., ZALAMAI, V.V. Energy bandstructure and Frenkelexcitons in PbGa_2S_4 . In: *Optics Communications*, 2012, Vol. 285, Is. 24, p. 5198-5204, ISSN 0030-4018 (Print), ISSN 1873-0310 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.07.041>.
120. SYRBU, N.N., **TIRON, A.V.**, PARVAN, V.I., ZALAMAI, V.V., TIGINYANU, I.M. Interference of birefractive waves in CdGa_2S_4 crystals, In: *Physica B: Condensed Matter*, 2015, Vol. 463, p.. 88-92, ISSN 0921-4526 (Print), ISSN 1873-2135 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.02.007>.
121. SYRBU, N.N., **TIRON, A.** and ZALAMAI, V.V. Electronic and optical properties of HgIn_2S_4 thiospinels, In: *Materials Research Express*, 2019, Vol. 6, Is. 7, p. 076202, ISSN 2053-1591, DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab17b0>
122. JIANG, X., and LAMBRECHT W.R.L. Electronic band structure of ordered vacancy defect chalcopyrite compounds with formula $\text{II-III}_2\text{-VI}_4$. In: *Physical review B*, 2004, Vol. 69, p. 035201, ISSN 2469-9950 (Print), ISSN 2469-9969 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.035201>.
123. DING Kai-Ning, JIA Wei, ZHANG Yong-Fan. Electronic Structures and Optical Properties of HgGa_2X_4 (X = S, Se, Te) Semiconductors, In: *Chinese J. Struct. Chem.* 2013, Vol. 32, Is. 9,, p. 1307-1315, ISSN: 0254-5861.
124. CHEN, Z., LI, D., XIAO, G., Y., HE, XU, Y.J. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of marigold-like ZnIn_2S_4 microspheres and their visible light photocatalytic activity. In: *J. Solid State Chem.* 2012, Vol. 186, p. 247-254, ISSN 0022-4596 (Print), ISSN 1095-726X (Online), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.006>.
125. CHEN, Y., HUANG, R., CHEN, D., WANG, Y., LIU, W., LI, X., LI, Z. Exploring the Different Photocatalytic Performance for Dye Degradations over Hexagonal ZnIn_2S_4 Microspheres and Cubic ZnIn_2S_4 Nanoparticles, In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, Vol. 4, Is. 4, p. 2273-2279, ISSN 1944-8244 (Print), ISSN 1944-8252 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1021/am300272f>.
126. CHAI, B., PENG, T., ZENG, P., ZHANG, X. Preparation of a MWCNTs/ ZnIn_2S_4

- composite and its enhanced photocatalytic hydrogen production under visible-light irradiation, In: *Dalton Trans.* 2012, Vol. 41, Is. 4, p. 1179-1186, DOI: <https://doi.org/10.1039/C1DT11308A>.
127. XU, Z., LI, Y., PENG, S., LU, G., LI, S. NaCl-assisted low temperature synthesis of layered Zn-In-S photocatalyst with high visible-light activity for hydrogen evolution, In: *RSC Adv.* 2012, Vol. 2, p. 3458-3466, ISSN 2046-2069, DOI: <https://doi.org/10.1039/C2RA01159J>.
 128. FANG, F., CHEN, L., CHEN, Y.B., WU, L.M. Synthesis and Photocatalysis of ZnIn₂S₄ Nano/Micropeony. In: *J. Phys. Chem. C*, 2010, Vol. 114, Is. 6, p. 2393-2397, ISSN 1932-7447 (Print), ISSN 1932-7455 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1021/jp910291p>.
 129. LUTZ, H.D., WASCHENBACH, G., KLICHE, G., HAEUSELER, H. Lattice Vibration Spectra, XXXIII: Far-Infrared Reflection Spectra, TO and LO Phonon Frequencies, Optical and Dielectric Constants, and Effective Charges of the Spinel-Type Compounds AMS₄ (M = Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Hg), MCr₂Se₄ (M = Zn, Cd, Hg), and MInS₄, (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Hg), In: *Journal of solid state chemistry* 1983, Vol. 48, Is. 2, p. 196-208, ISSN 0022-4596 (Print), ISSN 1095-726X (Online), DOI: [10.1016/0022-4596\(83\)90075-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90075-0).
 130. MADSEN, G.K.H., BLAHA, P., SCHWARZ, K., SJÖSTEDT, E. and NORDSTRÖM, L. Efficient linearization of the augmented plane-wave method, In: *Phys. Rev. B*, 2001, Vol. 64, Is. 19, p. 195134, ISSN 2469-9950(Print), ISSN 2469-9969 (Online), DOI: [10.1103/PhysRevB.64.195134](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.195134)
 131. MOLDOVYAN, N.A.; CHEBOTARU, V.Z. Growth and characteristics of HgGaInS₄ single crystals,. In: *Cryst. Res. Technol.* 1990, Vol. 25, p. 997-1005, ISSN 1521-4079, DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.2170250904>
 132. **TIRON, A.** Optical properties of HgGaInS₄ crystals, In: *JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE*, categoria B, 2023, Vol. 30, Is. 2, p. 72–80, ISSN 2587-3474 (Print), ISSN 2587-3482 (Online), DOI: [https://doi.org/10.52326/jes.utm.2023.30\(2\).06](https://doi.org/10.52326/jes.utm.2023.30(2).06)
 133. MULLER, D., HAHN, H. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. XXIV. Zur Struktur des TlGaSe₂, In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1978, Vol. 438, Is. 1, p. 258-272, ISSN 0044-2313 (Print), ISSN 1521-3749 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19784380128>.
 134. RANGE, K.J., MAHEBERD, G., OBENLAND, S. Hochdruckphasen von TlAlSe₂ und TlGaSe₂ mit TlSe-Struktur, In: *Z. Naturforschung* 1977, Vol. 32b, p. 1354-1355, ISSN: 1865-7117.

135. SYRBU, N.N., ZALAMAI, V.V., BEJAN, N.P., **TIRON, A.V.** Excitonic spectra of TlGaSe_2 crystals; In: Romanian Reports in Physics, 2015, Vol. 67, Is. 2, pp. 494-499, ISSN: 1221-1451.
136. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., **TIRON, A.V.** Excitons in TlGaSe_2 crystals; In: *MSCMP (7th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics)* 2014, September 16-19, Chisinau, Moldova, p. 90.
137. **TIRON A.** Optical properties of TlGaSe_2 crystals, În: *Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*, 2015, p. 43.
138. MUSTAFAEVA, S.N., KERIMOVA, E.M., GASANOV, N.Z. Exciton characteristics of intercalated TlGaSe_2 single crystal, In: *Semiconductors*, 1998, Vol. 32, Is. 2, p. 131-132, ISSN 1063-7826 (Print), ISSN 1090-6479 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1187331>.
139. ABDULAEVA, S.G., BELENKII, G. L., MAMEDOV, N.T. Near-Band-Edge Optical Properties of $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ Mixed Crystals, In: *Phys. Stat. Sol. (b)* 1980, Vol. 102, Is. 1, p. K19-K22, ISSN 1521-3951, DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221020146>.
140. SYRBU, N.N., L'VIN, V.E., ZADNIPRU, I.B., NEUMANN, H., SOBOTTA, H., RIEDE, V., TYBULEWICZ, A. Raman and infrared vibrational spectra of TlGaS_2 crystals, In: Soviet physics. Semiconductors, 1992, Vol. 26, Is. 2, p. 130-137, ISSN: 0038-5700.
141. OKAZAKI, K., TANAKA, T., MATSUNO, J., FUJIMORI, A., MATTHEISS, L.F., LIDA, S., KCRIMOVA, E., MAMCDOV, N. Angle-resolved photoemission and band-structure results for linear chain TlGaTe_2 , In: *Phys. Rev. B* 2001, Vol. 64, Is. 4, p. 045210, ISSN 2469-9950(Print), ISSN 2469-9969 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.045210>.
142. ABDULAEVA, S.G., MAMEDOV, N.T. Band structure of TlGaSe_2 ternary layered crystals, In: *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1986, Vol. 133, Is. 1, p. 171-177, ISSN 1521-3951, DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221330120>.
143. KASHIDA, S., YANADORI, Y., OTAKI, Y., SEKI, Y., PANICH, A.M. Electronic structure of ternary thallium chalcogenide compounds, In: *Phys. Stat. Solidi (a)* 2006, Vol. 203, Is. 11, p. 2666-2669, ISSN 1862-6319, DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200669598>.
144. ORUDZHEV, G., MAMEDOV, N., UCHIKI, H., YAMAMOTO, N., IIDA, S., TOYOTA, H., GOJAEV, E., HASHIMZADE, F. Band structure and optical functions of ternary chain TlInSe_2 , In: *J. Phys. Chem. Sol.* 2003, Vol. 64, Is. 9-10, p. 1703-1706, ISSN

- 0022-3697 (Print), ISSN 1879-2553 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00073-8).
145. ELLIALTIOGLU, S., METE, E., SHALTAF, R., ALLAKHVERDIEV, K., GASHIMZADE, F., NIZAMETDINOVA, M., ORUDZHCV, G. Electronic structure of the chainlike compound TlSe, In: *Phys. Rev.B*, 2004, Vol. 70, , Is. 19, p .195118, ISSN 2469-9950 (Print), ISSN 2469-9969 (Online), DOI: 10.1103/PhysRevB.70.195118.
 146. HANIAS, M.P., ANAGNOSTOPOULOS, A.N., KAMBAS, K., SPYRIDELIS, J. Electrical and optical properties of as-grown TlInS₂, TlGaSe₂ and TlGaS₂ single crystals. In: *J. Spyridelis, Mater. Res. Bull.* 1992, Vol. 27, Is. 1, p. 25-38, ISSN 0025-5408 (Print), ISSN 1873-4227 (Online), DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90039-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90039-3).
 147. SYRBU, N.N., **TIRON, A.V.**, ZALAMAI, V.V., BEJAN, N.P. Resonance Raman scattering in TlGaSe₂ crystals, In: *Advances in Condensed Matter Physics*, 2017, Vol. 10, Article ID 5787821, 5 pages, ISSN 1687-8108 (Print), ISSN 1687-8124 (Online), DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/5787821>
 148. ГОДЖАЕВ, Э.М., ОРУДЖЕВ, Г.С., КАФАРОВА, Д.М.. Зонная структура и диэлектрическая проницаемость соединения TlGaTe₂. В: *Физика твердого тела* 2004, т. 46, вып. 5, с. 811-813, ISSN: 0367-3294 (Print), ISSN: 1726-7498 (Online).
 149. ОРУДЖЕВ, Г.С., ГОДЖАЕВ, Э.М., КЕРИМОВА, Р.А., АЛЛАХЯРОВ, Э.А. Зонная структура и оптические свойства цепочечного соединения TlInTe₂. В: *Физика твердого тела* 2006, т. 48, вып. 1, с. 40-43, ISSN: 0367-3294 (Print), ISSN: 1726-7498 (Online).
 150. ABDULAEVA, S.G., MAMEDOV, N.T., ORUDZNEV, G.S. Band structure of TlGaSe₂, In: *Phys. Stat. Sol. (b)* 1983, Vol. 119, Is. 1, p. 41-48, ISSN 1521-3951, DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221190103>.
 151. ШЕЛЕГ, А.У., ПЛЮЩ, О.Б., АЛИЕВ, В.А. Рентгенографические исследования несоизмеримой фазы в кристаллах β-TlInS₂, В: *Физика твердого тела* 1994, т. 36, вып. 1, с. 226-230, ISSN: 0367-3294 (Print), ISSN: 1726-7498 (Online).
 152. АБДУЛЛАЕВА, С.Г., АБДИНБЕКОВ, С.С., ГУСЕЙНОВ, Г.Г. В: *ДАН АзССР* 1980, Vol. 36, N. 8, p. 34.
 153. GASANLI, N.N., MAVRIN, B.N., STERIN, Kh.E., TAGIROV, V.I., KHALAFOV, Z.D. Raman study of layer TlGaS₂, β-TlInS₂, and TlGaSe₂ crystals. In: *Phys. Stat. Sol. B* Vol. 1978, Vol. 86, Is. 1, p. K49-K53, ISSN 1521-3951 DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2220860162>.
 154. ГАСАНЛЫ, Н.М., МЕЛЬНИК, Н.Н., РАГИМОВ, А.С., ТАГИРОВ, В.И. В: *Физика*

- твёрдого тела* т. 1984, т. 26, вып. 2, с. 558.
155. КЕРИМОВА, Э.М., МУСТАФАЕВА, С.Н., КЕРИМОВ, Р.Н., ГАДЖИЕВА, Г.А. В: *Неорганические материалы* 1999, т.35, №11, с.1313-1314.
156. ГОРБАНЬ, И.С., ОХРИМЕНКО, О.Б. Параметры экситонного поглощения в кристалле TiGaS_2 . В: *Физика твёрдого тела* 2001, т.43, в.11, с. 1963-1965.

Diploma de apreciere a rezultatelor obținute la expoziții internaționale de invenție



Lista lucrărilor științifice la tema tezei

1. Articole în reviste științifice

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

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

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

- articole în reviste de tipul B;

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

2. Articole în culegeri științifice

2.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

9. **TIRON, A. V.** Refractive Index in the Region of Excitonic Resonances in TlGaSe_2 Crystals, In: *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering: Proceedings of ICNBME-2019*, Chisinau, Moldova, September 18-21, 2019, pp. 75-77
10. **TIRON, A.V.**; SYRBU, N.N.; ZALAMAI, V.V.; RUSU, E.V. Birefringence in ZnIn_2S_4 layered crystals; In: *The 6-th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" ICTEI 2018* pp. 109-112.
11. **TIRON, A.**; ZALAMAI, V.; RUSU, E.; SYRBU, N.; BEJAN, N. Radiative Transitions in Sm^{2+} Doped ZnAl_2Se_4 and KCl Crystals; In: *ICMCS-2017. Conference Proceeding. Chişinău, 2017. The 9th International Conference "Microelectronics and Computer Science" & The 6th Conference of Physicists of Moldova*. October 19-21, 2017, Chisinau, Republic of Moldova, p. 107-110. ISBN: 978-9975-4264-8-0.
12. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., CHESOV, R., **TIRON, A.** Interference of birefractive waves in $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ crystals; In: *MSCMP 2016 (The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics)*, 12–16 September 2016, Chisinau, Republic of Moldova, p. 115.
13. **TIRON, A.**; SYRBU, N.; ZALAMAI, V. Optical Properties of ZnAl_2Se_4 Crystals; In: *IFMBE Proceedings. V. 55. Springer Science + Business Media, Singapore, 2016. 3rd Internatiuonal Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME-2015*, September 23-26, 2015, Chisinau, Republic of Moldova, p. 68-71. DOI: 10.1007/978-981-287-736-9_16.
14. **TIRON, A.** Optical properties of TlGaSe_2 crystals, In: *Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*, 2015, p. 43.
15. ZALAMAI, V.V., SYRBU, N.N., **TIRON, A.V.** Excitons in TlGaSe_2 crystals; In: *MSCMP 2014 (7th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics)* September 16-19, Chisinau, Moldova, p. 90.

Декларация об ответственности

Нижеподписавшийся, заявляю под личную ответственность, что материалы, представленные в докторской диссертации, являются результатом личных научных исследований и разработок. Осознаю, что в противном случае, буду нести ответственность в соответствии с действующим законодательством.

ТЫРОН Андрей

Подпись

Число

Curriculum Vitae

INFORMAȚII PERSONALE

Tîron Andrei



📍 Str. Studentilor, 12/1, ap. 77, Chișinău, MD2045, Republica Moldova

☎ +373 22 237508 📠 +373 69291568

✉ andrei.tiron@scec.utm.md, andrewtiron@gmail.com

Sexul Masculin | Data nașterii 14/11/1989 | Naționalitatea Republica Moldova

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

01/02/2017–Prezent **Cercetător științific stagiar. Laboratorul de Spectroscopie Optică și Comunicații Optice .**

Universitatea Tehnică a Moldovei, str. 31 August 1989, 78, Chișinău, MD 2012, Chișinău, Republica Moldova

▪ Activitate de cercetare în domeniul optoelectronicii.

Tipul sau sectorul de activitate Cercetare

EDUCAȚIE ȘI FORMARE

01/11/2013–31/10/2016 **Studii de doctorat**

Universitatea Tehnică a Moldovei , Bd. Ștefan cel Mare, 168 , MD2004, Chișinău , Republica Moldova

▪ Nano-microelectronică și optoelectronică

01/09/2011–20/06/2013 **Master în științe ale educației**

Universitatea de Stat “Alecu Russo” din Bălți , str. Pușkin 38, MD3121, Bălți , Republica Moldova

▪ Tehnologii de instruire și producere

01/09/2008–16/06/2011 **Licențiat în științe ale educației.**

Universitatea de Stat “Alecu Russo” din Bălți , str. Pușkin 38, MD3121, Bălți , Republica Moldova

▪ Educatia tehnologică

COMPETENTE

PERSONALE

Limba(i) maternă(e) Rusă

Alte limbi străine
cunoscute

INTELEGERE		VORBIRE		SCRIERE
Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
Engleză	C1	C1	C1	C1
Română	B1	B1	B1	B1

Niveluri: A1/A2: Utilizator elementar - B1/B2: Utilizator independent - C1/C2: Utilizator experimentat

Cadrul european comun de referință pentru limbi străine

Competențe de comunicare ▪ bune competențe de comunicare dezvoltate prin parteneriat internațional.

Competențe dobândite la
locul de muncă ▪ o bună cunoaștere a metodelor de măsurare și analiză spectroscopică a materialelor semiconductoare

Permis de conducere B

INFORMATII SUPLIMENTARE

- | | |
|---|--|
| Domenii de interes științific | ▪ Optoelectronică, microelectronică și telecomunicații |
| Participări în proiecte științifice | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Instituțional aplicativ: (15.817.02.32A) Studiul materialelor semiconductoare și elaborarea dispozitivelor micro-optoelectronice pentru aplicații avansate. ▪ Bilateral: Spectroscopia optică și Mossbauer a calcogenurilor compuși pentru fotovoltaică. ▪ Bilateral: Research Grants - Bi-nationally Supervised Doctoral Degrees, 2015/16 (57129430). |
| Participări la foruri științifice | Cercetările realizate în domeniul științei au fost menționate cu 1 medalie de aur la Expoziție internațională de Invenții din Cluj-Napoca. |
| Lucrări științifice și științifico-metodice publicate | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 17 articole. ▪ 16 comunicări științifice. |