

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

SAULIUS TUMĖNAS

**OPTINIO ZnMgRE KVAZIKRISTALŲ
ATSAKO TYRIMAI**

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02P), puslaidininkių fizika (P265)

Vilnius 2013

Disertacija rengta 2008–2013 metais

Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių optikos laboratorijoje

Mokslinis vadovas:

dr. Vytautas Karpus (Fizinių ir technologijos mokslų centras,
fiziniai mokslai, fizika 02P, puslaidininkių fizika P265)

Konsultantai:

prof. habil. dr. Gintautas Jurgis Babonas (Fizinių ir technologijos mokslų centras,
fiziniai mokslai, fizika 02P, puslaidininkių fizika P265)

prof. dr. Hans Arwin (Linköping'o universitetas,
fiziniai mokslai, fizika 02P, kondensuotos medžiagos P260)

Disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas:

prof. habil. dr. Gintaras Valušis (Fizinių ir technologijos mokslų centras,
fiziniai mokslai, fizika 02P, puslaidininkių fizika P265)

Nariai:

prof. habil. dr. Alfonsas Grigonis (Kauno technologijos universitetas,
fiziniai mokslai, fizika 02P, kondensuotos medžiagos P250)

prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizinių ir technologijos mokslų centras,
fiziniai mokslai, fizika 02P, puslaidininkių fizika P265)

prof. habil. dr. Giedrius Laukaitis (Kauno technologijos universitetas,
fiziniai mokslai, fizika 02P, kondensuotos medžiagos P250)

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas (Fizinių ir technologijos mokslų centras,
fiziniai mokslai, fizika 02P, puslaidininkių fizika P265)

Oponentai:

prof. habil. dr. Saulius Antanas Juršėnas (Vilniaus universitetas,
fiziniai mokslai, fizika 02P, puslaidininkių fizika P265)

prof. habil. dr. Donatas Rimantas Vaišnoras (Lietuvos edukologijos universitetas,
fiziniai mokslai, fizika 02P, puslaidininkių fizika P265)

Disertacija bus ginama viešame Disertacijos gynimo tarybos posėdyje
2013 m. rugsėjo mėn. 25 d. 15 valandą Fizinių ir technologijos mokslų centro
posėdžių salėje A. Goštauto 11, LT-01108, Vilnius.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2013 m. rugpjūčio mėn. 23 d.

Su disertacija galima susipažinti Vilniaus universiteto
bei Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

SAULIUS TUMĖNAS

**OPTICAL RESPONSE
OF ZnMgRE QUASICRYSTALS**

Summary of doctoral dissertation
Physical sciences, physics (02P), semiconductor physics (P265)

Vilnius 2013

This work has been carried out in 2008–2013 at
Semiconductor Optics Laboratory of Center for Physical Sciences and Technology

Scientific supervisor:

Dr. Vytautas Karpus (Center for Physical Sciences and Technology,
physical sciences, physics 02P, semiconductor physics P265)

Consultants:

Prof. Dr. Habil. Gintautas Jurgis Babonas (Center for Physical Sciences and
Technology, physical sciences, physics 02P, semiconductor physics P265)

Prof. Dr. Hans Arwin (Linköping University,
physical sciences, physics 02P, condensed matter P260)

Defence Council of the doctoral dissertation:

Chairman:

Prof. Dr. Habil. Gintaras Valušis (Center for Physical Sciences and Technology,
physical sciences, physics 02P, semiconductor physics P265)

Members:

Prof. Dr. Habil. Alfonsas Grigonis (Kaunas University of Technology,
physical sciences, physics 02P, condensed matter P250)

Prof. Dr. Habil. Vidmantas Gulbinas (Center for Physical Sciences and Technology,
physical sciences, physics 02P, semiconductor physics P265)

Prof. Dr. Habil. Giedrius Laukaitis (Kaunas University of Technology,
physical sciences, physics 02P, condensed matter P250)

Prof. Dr. Habil. Leonas Valkūnas (Center for Physical Sciences and Technology,
physical sciences, physics 02P, semiconductor physics P265)

Opponents:

Prof. Dr. Habil. Saulius Antanas Juršėnas (Vilnius University,
physical sciences, physics 02P, semiconductor physics P265)

Prof. Dr. Habil. Donatas Rimantas Vaišnoras (Lithuanian University of Educational
Sciences, physical sciences, physics 02P, semiconductor physics P265)

The official defense of the doctoral dissertation will be held in a public session of the
Defence Council at 3 p.m. on September 25, 2013 in the Conference Hall of the Center
for Physical Sciences and Technology, A. Goštauto 11, LT-01108, Vilnius, Lithuania.

The summary of the doctoral dissertation was distributed on August 23, 2013.

The doctoral dissertation is available at the libraries of Vilnius University and
Center for Physical Sciences and Technology.

Įvadas

Disertacijos tikslas ir darbo apimtis

Pagrindinis disertacijos tikslas – optinės spektroskopijos metodais atskleisti ZnMgRE (RE = Y, Ho, Er) kvazikristalų elektroninės posistemės ypatumus.

Darbe atliktais rentgeno-difrakciniais tyrimais buvo siekiama atskleisti ZnMgRE kvazikristalų atvirkštinės gardelės sandarą ir nustatyti atvirkštinės gardelės vektorius, lemiančius potencialią kvazikristalinį lauką, veikiantį į elektroninę posistemę.

Optiniai kvazikristalų atsako tyrimai buvo atlikti kombinuotu spektroskopinės elipsometrijos ir atspindžio spektroskopijos metodu, kuris įgalino gauti ZnMgRE dielektrinės funkcijos ir optinio laidumo spektrus itin plačiame spektriniame intervale. Platus spektrinis intervalas yra būtina sąlyga sėkmingai optinio atsako analizei, siekiant atskirti Drude-tipo ir tarpjuostinius optinius šuolius.

Optinio atsako interpretacijai darbe buvo suformuluotas kvazikristalų elektroninės posistemės modelis ir išplėsta metalinių junginių optinio laidumo teorinio aprašymo schema. Teorinio modeliavimo pagrindu atlikta ZnMgRE optinių spektrų analizė įgalino nustatyti kvazikristalų elektronų energijos spektro parametrus – atskleisti energijos spektrą Fermi lygmens aplinkoje.

Reziumuojant, disertaciją sudaro eksperimentiniai rentgeno-difrakciniai ir optiniai spektroskopiniai tyrimai, kvazikristalų elektroninės posistemės modelio konstravimas ir teorinis jų optinio atsako aprašymas.

Temos aktualumas

Kvazikristalai (QC) – kokybiškai nauja kietųjų kūnų fazė, kurios atradimas $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ junginyje (Schechtman *et al.* 1984 [1]) buvo pažymėtas 2011 metų Nobelio premija. Kvazikristalų šeima nuolat auga. Šiuo metu ją sudaro keli šimtai įvairių sintetinių metalinių junginių ir 2009 m. atrastas pirmasis gamtinis kvazikristalas [2]. Greta tikrųjų, atominių, kvazikristalų, plačiai tiriamos ir dirbtinės kvazikristalinės struktūros – fotoniniai kvazikristalai (žr., pvz., [3]). Minėtini ir pastaruoju metu sintezuoti bei plačiai tiriami vadinamieji minkštieji kvazikristalai (žr., pvz., [4]) – įvairios kompozitinės ir polimerinės fazės, pasižyminčios kvazikristaline orientacine simetrija.

Platų kvazikristalų tyrimų frontą lemia jų neįtikėtina, įprastinės kristalografijos dėsniais draustinė, atominė struktūra ir keistos, intriguojančios, fizikinės savybės.

Nors atominiai kvazikristalai cheminės sudėties požiūriu yra tiesiog metaliniai junginiai, kuriuose paprastieji metalai sudaro 70–90 % jų atominio sąstato (pvz., $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{10}\text{Pd}_{20}$, $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{RE}_{10}$), kvazikristalų mechaninės, elektrinės ir šiluminės charakteristikos iš esmės skiriasi nuo juos sudarančių metalų charakteristikų.

Dauguma kvazikristalų pasižymi aukštu kietumu, prilygstančiu aukštos kokybės plienui, mažu trinties koeficientu, prilygstančiu deimantui, ir mažos, teflonui artimos, adhezijos energijos. Mechaninės kvazikristalų savybės yra taikomos praktikoje.

Garsiausias pavyzdys yra Sandvic Nanoflex plienas, inkorporuojantis AlCuFe kvazikristalinę fazę. Minėtinas svarbus QC precipitatu Mg metalurgijoje projektas, kuriuo tikimasi išspręsti metalurginį aliuminio pakeitimo magniu uždavinį.

Netikėtos yra ir elektrinės kvazikristalų savybės. Jų elektrinis laidumas yra daugelių eilių mažesnis nei įprastinių metalų. Kvazikristalų elektrinis laidumas, kitaip nei įprastinių metalų, didėja didinant temperatūrą. Pati keisčiausia QC laidumo savybė yra ta, kad struktūriškai netobulų kvazikristalinių bandinių elektrinis laidumas yra didesnis už tobulų, švarių bandinių.

Fizikinės keistų elektrinių savybių priežastys nėra žinomos. Taip yra todėl, kad elektroninė kvazikristalų sandara, nepaisant uždavinio svarbos, yra iki šiol neišspręsta fizikinė problema. Nėra žinoma, ar elektroninės būsenos kvazikristaluose yra lokalizuotos, išplėstinės ar kritinės.

Mokslinis naujumas

Darbe atliktų eksperimentinių optinių tyrimų naujumas yra naudota tyrimų metodika – kombinuotas spektroskopinės elipsometrijos ir atspindžio spektroskopijos metodas, atspindžio spektrų analizei naudojantis darbe sukurtą inkaro lango metodą. Metodika įgalino gauti detalius, plataus spektrinio diapazono ZnMgRE optinio laidumo spektrus. Lyginant su žinomais kitų kvazikristalų optiniais tyrimais, darbe atliktas ZnMgRE optinio atsako tyrimas, mūsų žiniomis, yra išsamiausias ir detaliausias.

Rentgeno-difrakciniuose (XRD) tyrimuose buvo stebėti difrakciniai refleksai, atitinkantys neįprastai didelius papildomuosius fci-ZnMgY atvirkštinės gardelės vektorius, $g_{\perp}a = 23.9$. Ankstesniuose, sinchrotroninės spinduliuotės XRD fci-ZnMgY tyrimuose [5] buvo registruoti $g_{\perp}a = 17.3$ refleksai. Didelių papildomųjų g_{\perp} -vektorių refleksai rodo išskirtinę struktūrinę tirtų ZnMgRE kvazikristalų kokybę.

Bendresniu, kvazikristalų fizikos požiūriu disertacinio darbo naujumas ir svarbiausias rezultatas yra darbe atskleistas ZnMgRE elektroninės posistemės modelis, kuris detaliam aprašo ir darbe gautus kvazikristalų optinio atsako spektrus, ir žinomus ZnMgRE valentinės juostos fotoemisinius spektrus.

Naujų, svarbių rezultatų tarpe minėtinas ir atskleistas žemus struktūrinius faktorius atitinkančių pseudopotencialų indėlis į ZnMgRE optinio atsako spektrus.

Praktinė vertė

Šiame darbe naudota ZnMgRE kvazikristalų optinių spektrų teorinės analizės schema yra bendro pobūdžio ir yra taikytina kvazikristalams, kurių valentinės juostos yra sp-tipo. Tikimės, kad pasiūlyta schema gali būti sėkmingai pritaikyta ir kitų, ne tik ZnMgRE, kvazikristalų optinių spektrų analizei.

Darbe siūlomas QC elektroninės posistemės modelis, mes manome, gali būti išplėstas ir anomalios temperatūrinės elektrinio laidumo priklausomybės aprašymui.

Ginamieji teiginiai

- Optinį ZnMgRE kvazikristalų, kaip ir kitų metalinių junginių, atsaką sąlygoja intrajuostiniai, Drude-tipo, ir tarpjuostiniai optiniai šuoliai. Tarpjuostiniai optiniai perėjimai vyksta per pseudotarpus, kurie atsidaro Fermi paviršiaus ir Bragg'ų plokštumų sankirtose. Sankirtos iš esmės didina kvazikristalų optinę masę, lyginant su įprastiniais kristaliniais metalais, ir iš esmės mažina Drude optinių šuolių indėlio spektrinį svorį.
- Elektronų posistemė ZnMgRE kvazikristaluose išlaiko beveik laisvų elektronų dujų pobūdį. Elektronų energijos spektrą Fermi lygmens aplinkoje lemia Fermi paviršiaus sankirtos su (222100) ir (311111) Bragg'ų plokštumų šeimomis.
- Siūlomas elektronų spektro modelis puikiai aprašo eksperimentinius ZnMgRE kvazikristalų optinius spektrus ir įgalina nustatyti elektronų energijos spektro Fermi lygmens aplinkoje parametrus. Nustatytos parametrų vertės atitinka vertes, gautas analizuojant ZnMgRE fotoemisinį atsaką. Tai rodo siūlomo ZnMgRE kvazikristalų elektronų energijos spektro modelio patikimumą – jis gerai aprašo ir optinių, ir fotoemisinių tyrimų rezultatus.

Publikacijų sąrašas

Straipsniai

- 1*. V. Karpus, G.-J. Babonas, A. Rêza, A. Suchodolskis, S. Tumėnas, W. Assmus, and S. Brühne, Optical response of fci-ZnMgHo quasicrystal, *Acta Phys. Pol. A* **113**(3), 1005–1008 (2008).
- 2*. V. Karpus, G.-J. Babonas, A. Rêza, S. Tumėnas, H. Arwin, W. Assmus, and S. Brühne, Optical response of si-ZnMgHo quasicrystal, *Zeitschrift für Kristallographie*, **224**(1–2), 39–41 (2009).
- 3*. S. Tumėnas, I. Kašalynas, V. Karpus, and H. Arwin, Infrared reflectance Kramers–Kronig analysis by anchor-window technique, *Acta Phys. Pol. A* **119**(2), 140–142 (2011).
- 4*. S. Tumėnas, V. Karpus, H. Arwin, and W. Assmus, Optical conductivity of fci-ZnMgRE quasicrystals, *Thin Solid Films* **519**(9), 2951–2954 (2011).
- 5*. V. Karpus, S. Tumėnas, A. Suchodolskis, H. Arwin, and W. Assmus, Optical spectroscopy and electronic structure of the face-centered icosahedral quasicrystals Zn-Mg-R (R = Y, Ho, Er), *Phys. Rev. B* (spaudoje).

Tarptautinės konferencijos

- 6*. V. Karpus, G.-J. Babonas, A. Rêza, A. Suchodolskis, S. Tumėnas, W. Assmus, and S. Brühne, Dielectric function of i-ZnMgHo quasicrystals, *13th Int. Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors 13-UFPS (Vilnius, 2007.08.26–29). Abstracts*, p. 26.

- 7*. V. Karpus, G.-J. Babonas, A. Rėza, S. Tumėnas, H. Arwin, W. Assmus, and S. Brühne, Optical response of si-ZnMgHo quasicrystal, *10th Int. Conf. on Quasicrystals ICQ10 (Zürich, 2008.07.06–11)*. Program and Abstracts, p. 94.
- 8*. S. Tumėnas, V. Karpus, H. Arwin, and W. Assmus, Optical conductivity of fci-ZnMgRE quasicrystals, *5th Int. Conf. on Spectroscopic Ellipsometry ICSE-V (Albany NY, 2010.05.23–28)*. Oral and Poster Abstracts.
- 9*. S. Tumėnas, I. Kašalynas, V. Karpus, and H. Arwin, Infrared reflectance Kramers–Kronig analysis by anchor-window technique, *14th Int. Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors 14-UFPS (Vilnius, 2010.08.23–25)*.
- 10*. F. Eriksson, S. Olsson, J. Birch, L. Hultman, V. Karpus, and S. Tumėnas, Investigations of ZnMgY quasicrystals in reciprocal space, *BIT's 1st Annual Conf. and EXPO of AnalytiX-2012 (Beijing, 2012.03.23–25)*. Program.
- 11*. S. Tumėnas, V. Karpus, R. Kondrotas, H. Arwin, Spectroscopic ellipsometry study of monocrystalline Zn, *6th Int. Conf. on Spectroscopic Ellipsometry ICSE-VI (Kyoto, 2013.05.26–31)*. Conference Program and Abstracts, p. 79.

Nacionalinės konferencijos

- 12*. S. Tumėnas, V. Karpus, A. Rėza, H. Arwin, Dielektrinė paprastųjų ikosaedriųjų cinkas-magnis-holmis kvazikristalų funkcija, *XII-oji jaunųjų mokslininkų konferencija (Vilnius, 2009.04.02)*, Programa.
- 13*. S. Tumėnas, I. Kašalynas, V. Karpus, Inkaro lango metodas Kramerso–Kronigo analizėje, *XIII-oji jaunųjų mokslininkų konferencija (Vilnius, 2010)*, Programa.
- 14*. S. Tumėnas, V. Karpus, I. Kašalynas, D. Seliuta, L. Žigas, Optical IR response of fci-ZnMgY quasicrystals, *LNFK-38 (Vilnius, 2009.06.08–10)*. Programa ir pranešimų tezės, p. 79.
- 15*. S. Tumėnas, V. Karpus, F. Eriksson, X-ray θ - 2θ diffraction of ZnMgY quasicrystal, *LNFK-39 (Vilnius, 2011.06.06–08)*. Programa ir pranešimų tezės, p. 69.
- 16*. S. Tumėnas, R. Juškėnas, V. Karpus, F. Eriksson, S. Olsson, J. Birch, L. Hultman, W. Assmus, Phason strain in fci-ZnMgY quasicrystals, *LNFK-40 (Vilnius, 2013.06.10–12)*. Programa ir pranešimų tezės, p. 149.
- 17*. S. Tumėnas, V. Karpus, R. Kondrotas, H. Arwin, Ellipsometric measurements of zinc dielectric function tensor, *LNFK-40 (Vilnius, 2013.06.10–12)*. Programa ir pranešimų tezės, p. 148.
- 18*. R. Kondrotas, R. Juškėnas, S. Tumėnas, V. Karpus, S. Raman, XPS study of ZnMgRE quasicrystal surface layers, *LNFK-40 (Vilnius, 2013.06.10–12)*. Programa ir pranešimų tezės, p. 98.

Techninės ataskaitos

- 19*. S. Tumėnas, Trijų aplinkų heterostruktūros atspindžio amplitudės, *X Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos medžiaga (Vilnius, 2007)*, p. 112–116.

Kitos publikacijos (spektroskopinė elipsometrija)

- 20*. S. Tumėnas, V. Karpus, K. Bertulis, and H. Arwin, Dielectric function and refractive index of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0.035, 0.052, 0.075$), *Phys. Status Solidi C* **9**(7), 1633–1635 (2012).
- 21*. V. Bukauskas, A. Šetkus, I. Šimkienė, S. Tumėnas, I. Kašalynas, A. Rėza, J. Babonas, V. Časaitė, S. Povilonienė, and R. Meškys, Solid surface dependent layering of self-arranged structures with fibril-like assemblies of alpha-synuclein, *Applied Surface Science* **258**, 4383–4390 (2012).
- 22*. Z. Balevicius, A. Makaraviciute, G.-J. Babonas, S. Tumenas, V. Bukauskas, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Study of optical anisotropy in thin molecular layers by total internal reflection ellipsometry, *Sensors and Actuators B* **181**, 119–124 (2013).
- 23*. S. Tumėnas, V. Karpus, K. Bertulis, and H. Arwin, Refractive index of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x \approx 0.075$), *16th Semiconducting and Insulating Materials Conference SIMC XVI (Stockholm, 2011.06.19-23). Programme and Abstracts*, p. Tu3-11.
- 24*. Z. Balevicius, A. Makareviciute, I. Baleviciute, S. Tumenas, A. Stirke, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, *In situ* study of ligand-receptor interaction by total internal reflection ellipsometry, *6th Int. Conf. on Spectroscopic Ellipsometry ICSE-VI (Kyoto, 2013.05.26-31). Conference Program and Abstracts*, p. 238.

Disertacijos sandara

Anglų kalba parašytą disertaciją sudaro įvadas ir penki skyriai. Pirmame pristatomi kvazikristalų fizikos pagrindai (literatūros apžvalga) ir tiriami bandiniai. Antrame skyriuje pateikiami ZnMgRE rentgeno-difrakcinių tyrimų rezultatai. Trečiame skyriuje formuluojamas ZnMgRE kvazikristalų elektroninės posistemės modelis. Ketvirtame aprašomi naudoti optinių tyrimų metodai, pristatomas darbe pasiūlytas inkaro lango metodas, aprašomi naudoti optinio paviršiaus paruošimo metodai ir paviršinių sluoksnių XPS tyrimo rezultatai.

Pagrindinė disertacijos dalis yra penktasis skyrius. Jis prasideda trumpa kvazikristalų optinio atsako apžvalga. Toliau skyriuje pristatomi gauti ZnMgRE optiniai spektrai, aprašoma optinio laidumo teorinio skaičiavimo schema, ir galiausiai pateikiama išsami eksperimentinių ZnMgRE kvazikristalų optinio atsako spektrų analizė.

1 Kvazikristalai

Pagrindiniai skiriamieji kvazikristalų (QC) ypatumai yra atominės sandaros (i) ideali tolumoji tvarka, (ii) aperiodiškumas ir (iii) kristalografiškai “draustinė” orientacinė (C_5) simetrija. Suderinti šiuos iš pirmo žvilgsnio nesuderinamus ypatumas galima konstruojant kvazikristalinę gardelę iš kelių skirtingų elementariųjų narvelių.

1.1 Tiesioginė ir atvirkštinė QC gardelės

Vienmatė (1D) kvazikristalinė atomų grandinė (juodi taškai pav. 1(a)) yra sudaryta iš dviejų narvelių – trumpojo S ir ilgojo L segmento. Yra žinomi keli, skirtingi QC gardelių generacijos algoritmai, – pav. 1 iliustruoja vieną iš jų, vadinamą ‘projektavimu iš hipererdvės’. Vienmatė QC grandinė gali būti gaunama projektuojant dvimatės (2D) kvadratinės hipergardelės mazgus (tušti taškai pav. 1(a)) į grandinės ašį x , kurios polinkį apibrėžia iracionalus skaičius, auksinis vidurkis $\tau = 1.618034\dots$. Projektuojami tik tie taškai, kurie patenka į vadinamąjį projektavimo langą (štrichuota sritis pav. 1(a)).

Atvirkštinė 1D kvazikristalinė gardelė taip pat gali būti gaunama projekcijos iš 2D hipererdvės būdu (pav. 1(b)). Tačiau dabar, kitaip nei tiesioginės gardelės projektavimo atveju, į grandinės ašį yra projektuojami visi 2D hipergardelės mazgai. Nors atvirkštinė kvazikristalinė gardelė yra diskretinė, ji užlieja visą atvirkštinę erdvę. Iš tiesų, kadangi τ yra iracionalus skaičius, visada galima rasti tokį hipergardelės mazgą, kurio projekcija į g -ašį atitiks laisvai pasirinktą g vertę. Tačiau, atvirkštinės QC gardelės mazgai nėra lygiaverčiai, – kiekvienas jų turi savo svorinį daugiklį, vadinamą struktūriniu faktoriumi S_g , kurį, fazinio daugiklio tikslumu, apibrėžia sinc-funkcija

$$S_g = \frac{\sin(g_{\perp} a)}{g_{\perp} a}. \quad (1)$$

Čia g_{\perp} – papildomasis, statmenasis, atvirkštinės gardelės vektorius (žr. pav. 1(b)), a – kvazigardelės konstanta.

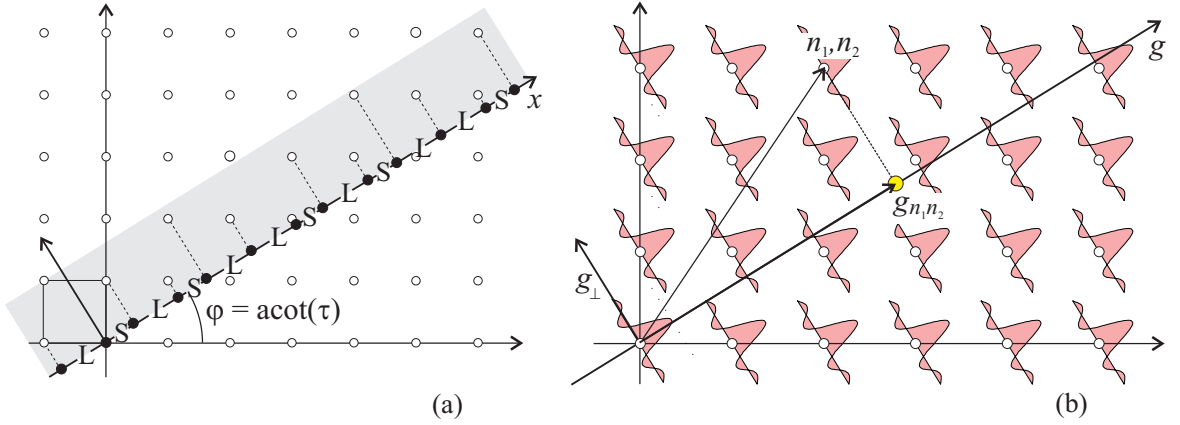
Trimatė kvazikristalinė gardelė yra gaunama projektuojant šešiamatę hiperkubinę gardelę į trimatę fizikinę erdvę [6]. Tiesioginė QC gardelė yra sudaryta iš dviejų skirtingų romboedrų. Gardelės mazgai sudaro aperiodinę struktūrą, pasižyminčia idealia tolimąja tvarka ir orientacine ikosaedrine simetrija.¹ Atvirkštinės trimatės kvazikristalinės gardelės vektorius apibrėžia šeši indeksai n_i ,

$$\mathbf{g} = \frac{\pi}{a} (n_1 \mathbf{e}_1 + n_2 \mathbf{e}_2 + n_3 \mathbf{e}_3 + n_4 \mathbf{e}_4 + n_5 \mathbf{e}_5 + n_6 \mathbf{e}_6), \quad (2)$$

kur \mathbf{e}_i – vienetiniai ikosaedro vektoriai (žr. pav. 2 intarpą). Struktūrinis \mathbf{g} -mazgų faktorius yra artimas sinc-funkcijai (1). Papildomuosius \mathbf{g}_{\perp} vektorius apibrėžia formulė

$$\mathbf{g}_{\perp} = \frac{\pi}{a} (-n_1 \mathbf{e}_1 + n_2 \mathbf{e}_2 + n_3 \mathbf{e}_4 + n_4 \mathbf{e}_6 + n_5 \mathbf{e}_3 + n_6 \mathbf{e}_5). \quad (3)$$

¹Ikosaedras yra taisyklingas daugiasienis (žr. pav. 2 intarpą), turintis šešias C_5 , dešimt C_3 ir penkiolika C_2 sukimo simetrijos ašių.



1 pav.: Vienmatė tiesioginė (a) ir atvirkštinė (b) kvazikristalinės gardelės kaip dvimačių hipergardelių projekcijos

1 lentelė: ZnMgRE kvazikristalų ir monokristalinio Zn parametrai: masės tankis ρ , atominė koncentracija n_a , vidutinis valentingumas \bar{Z} , valentinių elektronų koncentracija n ir Fermi banginis vektorius $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$

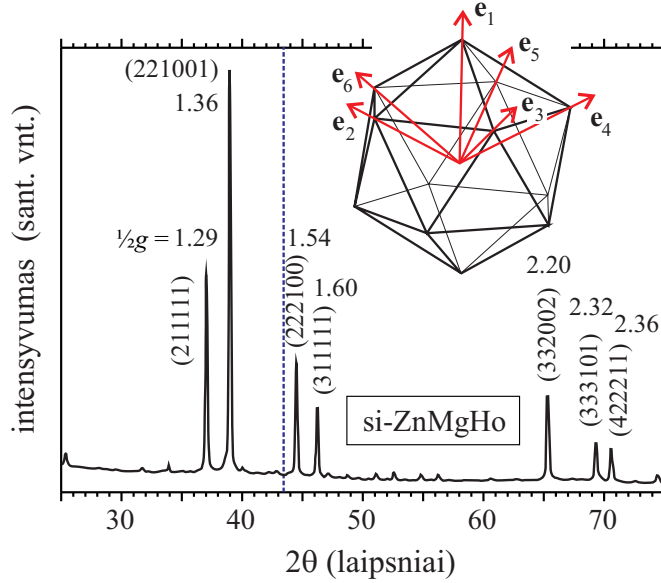
	ρ (g/cm ³)	n_a (10 ²² cm ⁻³)	\bar{Z}	n (10 ²³ cm ⁻³)	k_F (10 ⁸ cm ⁻¹)
fci-Zn ₆₂ Mg ₂₉ Y ₉	5.18	5.61	2.09	1.17	1.51
fci-Zn ₆₅ Mg ₂₅ Ho ₁₀	5.82	5.39	2.10	1.13	1.50
si-Zn ₇₄ Mg ₁₅ Ho ₁₁	6.46	5.54	2.11	1.17	1.51
fci-Zn ₆₅ Mg ₂₄ Er ₁₁	5.87	5.30	2.11	1.12	1.49
Zn	7.14	6.58	2	1.32	1.57

1.2 ZnMgRE kvazikristalai

ZnMgRE kvazikristalų šeima (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) buvo atrasta 1993 m. [7].

Disertaciniame darbe buvo tiriami paviršiaus centruoti ikosaedriniai (fci) ZnMgY, ZnMgHo, ZnMgEr ir paprastieji ikosaedriniai (si) ZnMgHo kvazikristalai, išauginti modifikuotu Bridgman'o metodu prof. W. Assmus'o laboratorijoje (J. W. Goethe universitetas, Frankfurtas prie Maino) [8]. Mono-kvazikristalinių bandinių paviršiai buvo statmeni C_5 , C_3 ir C_2 ašims, linijiniai matmenys artimi 0.5–1 cm. Kvazikristalų atominiai sąstatai ir pagrindiniai fizikiniai parametrai pateikiami lentelėje 1.

Kadangi ZnMgRE kvazikristaluose cinko atomai sudaro ~ 70 % atominės sudėties, greta kvazikristalų, kaip patogi fizikinė atskaitos sistema, darbe buvo tiriami ir monokristalinio Zn bandiniai, užauginti prof. R. Juškėno (FTMC, ChI) ir SPL Netherlands laboratorijose.



2 pav.: si-ZnMgHo kvazikristalo Debye–Scherrer’o difraktograma. Skaičiai ties difrakciniais refleksais nurodo $\frac{1}{2}g$ vertes (\AA^{-1} vienetais), punktyras atitinka k_F vertę

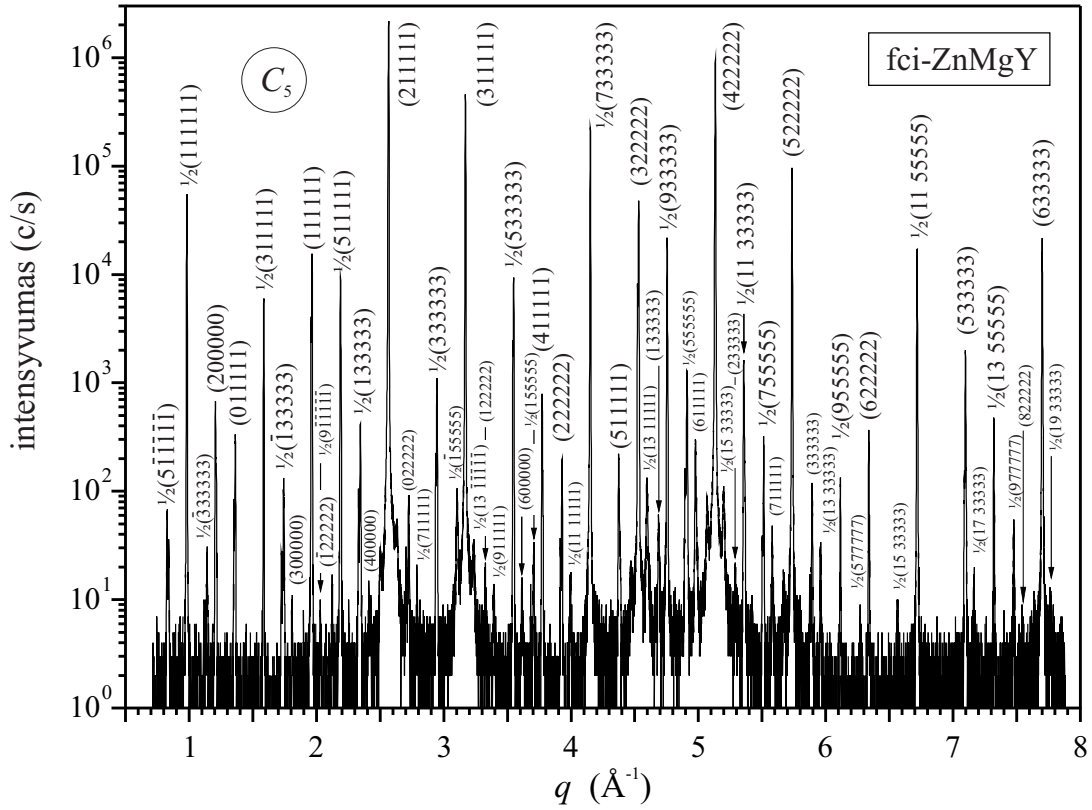
2 Atominė struktūra. XRD tyrimai

Rentgeno-difrakciniai (XRD) kvazikristalų, kaip ir kitų fizikinių sistemų, tyrimai skenuoja jų atvirkštinę gardelę – difragavusio spindulio banginį vektorių \mathbf{k}' atitinka vienas iš atvirkštinės gardelės vektorių \mathbf{g} ,

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}, \quad (4)$$

kur \mathbf{k} – krintančio spindulio banginis vektorius. Kadangi daugumą atvirkštinės QC gardelės mazgų atitinka maži struktūriniai faktoriai, paprastai kvazikristalų difraktogramas sudaro baigtinis difrakcinių refleksų skaičius, palyginamas su refleksų skaičiumi įprastinių kristalų difraktogramose.

Tai iliustruoja pav. 2 pateikiama si-ZnMgHo Debye–Scherrer’o difraktograma. Sėkmingas refleksų indeksavimas šešimatais \mathbf{g} -vektorių indeksais (2) leidžia nustatyti si-ZnMgHo kvazigardelės konstantą $a = 5.144 \text{ \AA}$ (fci-ZnMgRE kvazikristaluose $a \approx 5.18 \text{ \AA}$). Atvirkštinė gardelė lemia ir QC difrakcinį atsaką, ir potencinį kvazikristalinį lauką (6), veikiančią į elektroninę posistemę. Vektoriai \mathbf{g} , kurie vaidina lemiamą vaidmenį elektronų energijos spektrui, atitinka Bragg’ų plokštumas, esančias greta Fermi paviršiaus. Punktyras pav. 2 atitinka si-ZnMgHo Fermi banginio vektoriaus k_F vertę (lentelė 1) ir rodo, kad pagrindinį vaidmenį si-ZnMgHo kvazikristalų elektroninei posistemėi vaidina (222100) ir (311111) Bragg’ų plokštumos. (fci-ZnMgRE kvazikristalų difrakcinis atsakas rodo, kad taip yra ir fci-kvazikristaluose.)



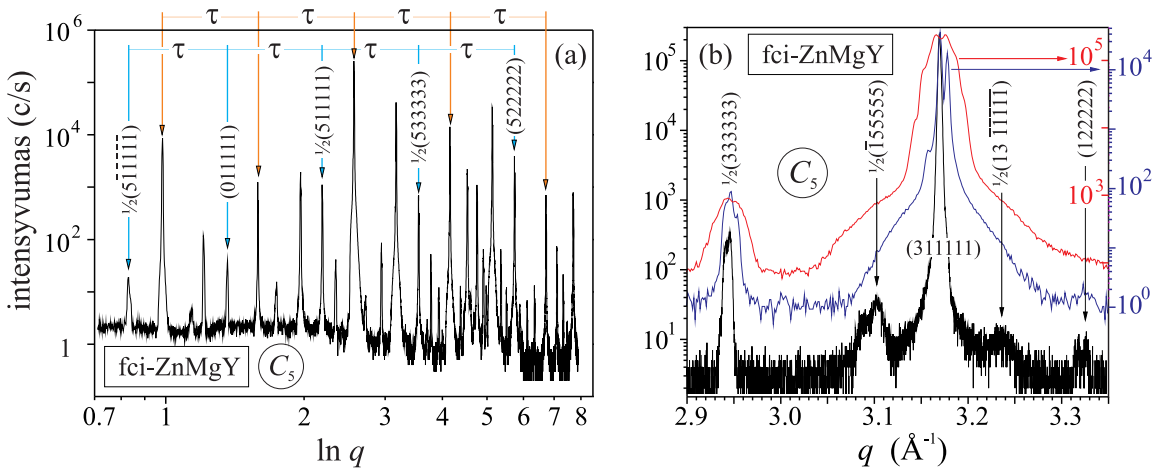
3 pav.: fci-ZnMgY kvazikristalo ϑ - 2ϑ difraktograma užrašyta išilgai C_5 ašies

2.1 Teta-2teta difrakcija

Kadangi atvirkštinė kvazikristalų gardelė užlieja visą atvirkštinę erdvę, didinant XRD tyrimų instrumentinę skiriamąją gebą, teoriškai turime stebėti vis daugiau ir daugiau difrakcinių refleksų. Turtinga QC difraktogramų struktūra darbe buvo atskleista ϑ - 2ϑ XRD metodu, kuris skenuoja atvirkštinę gardelę išilgai vienos, pasirinktos, atvirkštinės erdvės krypties. Matavimai buvo atlikti Empyrean Panalytical ir SmartLab Rigaku difraktometrais, naudojančiais įprastinį, Cu-anodo, X-spindulių šaltinį.

Darbe gaūtos ϑ - 2ϑ difraktogramos atskleidė stebėtinai daug ZnMgRE difrakcinių refleksų (pav. 3) – maždaug 90 išilgai C_5 simetrijos ašies, ~ 50 išilgai C_3 ir ~ 30 išilgai C_2 ašies. Visos registruotos difrakcinės smailės, net silpniausios, paklūsta šešiamajam indeksavimui (2) ir QC atvirkštinės gardelės infliacijos-defliacijos dėsniai [6], pagal kurį QC atvirkštinės gardelės mazgai išilgai pasirinktos krypties turi grupotis į sekas, kuriose \mathbf{g} -vektorių moduliai skiriasi τ -laipsniais: $g, \tau g, \tau^2 g, \tau^3 g, \dots$. Tai reiškia, kad QC ϑ - 2ϑ difraktogramoje, pateiktoje kaip $I = I(\ln q)$ funkcija (kur $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ yra difrakcijos vektorius), difrakciniai refleksai turi grupotis į ekvidistancines sekas. Kad taip iš tikrųjų yra, akivaizdžiai demonstruoja pav. 4(a), kuriame pažymėtos kelios ekvidistancinės sekos.

Didinant instrumentinę rezoliuciją, ZnMgRE kvazikristalai demonstruoja vis daugiau ir daugiau difrakcinių refleksų (pav. 4(b)). Kadangi refleksų intensyvumą lemia



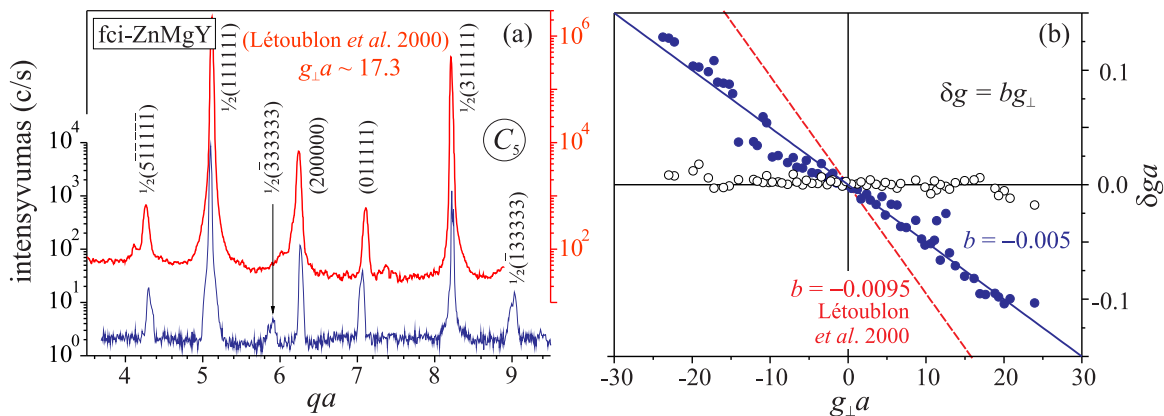
4 pav.: ZnMgRE kvazikristalų difrakcinės smailės grupuojasi į ekvidistancines sekas $\vartheta-2\vartheta$, kaip $I = I(\ln q)$ funkcijos, difraktogramoje (a). Teta-2teta difraktogramos (31111)-reflekso aplinkoje, esant įvairioms instrumentinėms skiriamosioms geboms (b)

struktūrinio faktoriaus (1) kvadratas, paprastai yra stebimi XRD refleksai, atitinkantys nedideles papildomojo atvirkštinės gardelės vektoriaus vertes, $g_{\perp}a < 6$. Difrakcinis fci-ZnMgY refleksas $\frac{1}{2}(13\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, registruotas aukštos skiriamosios gebos $\vartheta-2\vartheta$ difraktogramoje (pav. 4(b)), atitinka neįprastai didelį papildomąjį g_{\perp} vektorių, $g_{\perp}a = 23.9$.

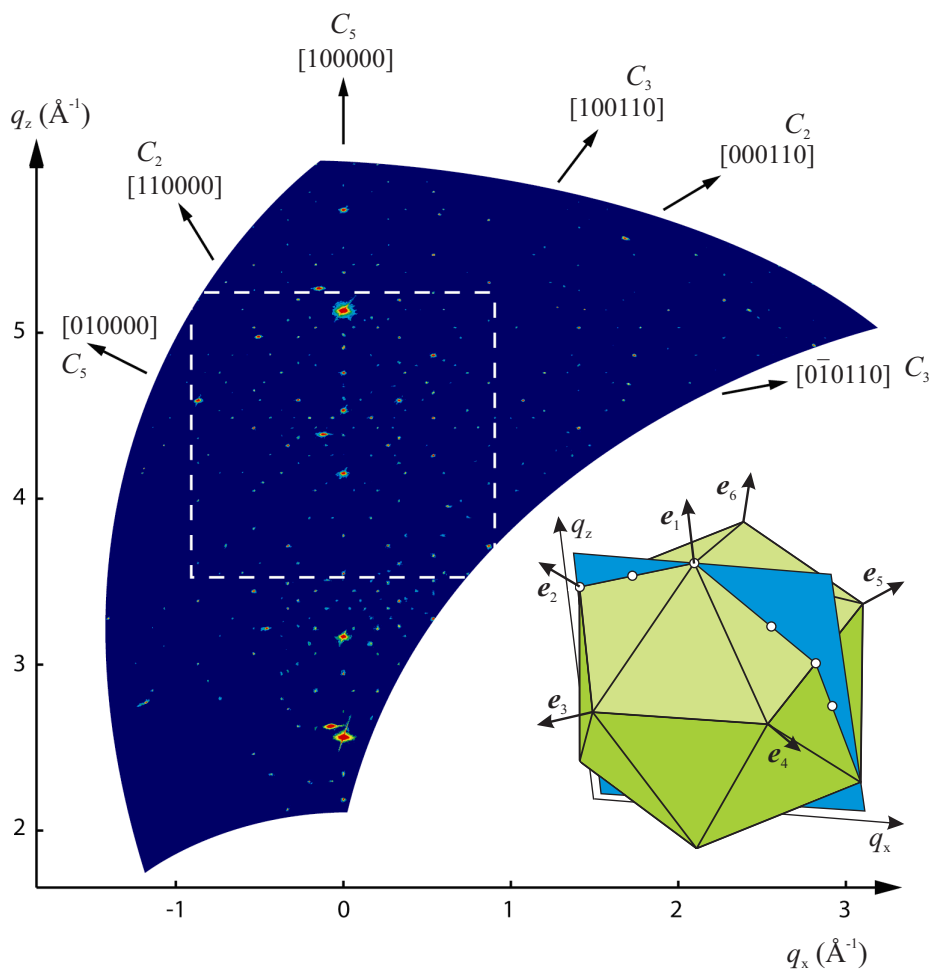
Turtinga QC atvirkštinės gardelės struktūra, mūsų žiniomis, anksčiau buvo stebėta tik sinchrotroninės spinduliuotės XRD tyrimuose. Pav. 5(a) pateikiamas mūsų rezultatų palyginimas su sinchrotroninio fci-Zn_{56.8}Mg_{34.6}Y_{8.7} XRD tyrimo (Létoublon *et al.* 2000 [5]) rezultatais, kuriuose buvo išskirtos $g_{\perp}a = 17.3$ difrakcinės smailės. Kaip matyti, refleksų skyra difraktogramose yra palyginama, ir mūsų duomenys kai kuriomis detalėmis konkuruoja su Létoublon rezultatais. Kadangi instrumentinė sinchrotroninių XRD tyrimų skyra yra didesnė nei įprastinių, gaūtos difraktogramos liudija, kad darbe tirti ZnMgRE kvazikristalai yra išskirtinės struktūrinės kokybės.

2.2 RSM žemėlapis

Greta ZnMgRE $\vartheta-2\vartheta$ XRD tyrimų, darbe buvo atlikti fci-ZnMgY kvazikristalo atvirkštinės erdvės skenavimo (RSM) tyrimai. Naudojantis PIXcel plokštuminiu detektoriumi mums pavyko išmatuoti hiperplačios srities atvirkštinės gardelės pjūvį (pav. 6), kurio plokštumą rodo pav. 6 intarpas. Gautą RSM žemėlapiį sudaro maždaug 320 difrakcinių refleksų. Visus juos pavyko sėkmingai identifikuoti ir indeksuoti šešiamąčiais atvirkštinės gardelės vektorių (2) indeksais.



5 pav.: (a) fci-ZnMgY difraktogramos (mėlyna kreivė) palyginimas su literatūriniais duomenimis (raudona kreivė, Létoublon *et al.* [5]). (b) Difrakcinių refleksų poslinkių iš teorinių padėčių priklausomybė nuo \mathbf{g}_\perp -vektoriaus (tušti taškai atitinka fci-ZnMgY bandinį be fazoninių įtempimų, juodi – bandinį su fazoniniais įtempimais, punktyras – [5] duomenis)



6 pav.: fci-ZnMgY kvazikristalo atvirkštinės gardelės RSM žemėlapis

2.3 Fazonai

Detali ϑ - 2ϑ difraktogramų analizė atskleidė, kad vieno iš penkių tirtų fci-ZnMgY bandinių difrakciniai refleksai yra nežymiai pasislinkę iš teorinių (2) padėčių. Refleksų poslinkiai $\delta g = g_{\text{exper}} - g_{\text{theor}}$ yra didesni mažo intensyvumo refleksams, tiesiškai priklauso nuo papildomojo atvirkštinės gardelės vektoriaus \mathbf{g}_{\perp} modulio,

$$\delta g = b g_{\perp}, \quad (5)$$

ir keičia ženklą, kai \mathbf{g}_{\perp} -vektorius keičia savo kryptį (pav. 5(b)).

Refleksų poslinkių priklausomybė (5) yra tiesinių fazoninių įtempimų požymis. Fazonai – specifinės kvazikristalų ir nesuderintinių fazių modos, kurios yra sąlygotos tam tikrų hipergardelės deformacijų [9]. Fazonai yra šiuolaikinės QC fizikos dėmesio centre, eksperimentiškai jie yra detaliam ištyrimui visų pirma AlPdMn kvazikristaluose. ZnMgY kvazikristaluose fazonai anksčiau buvo stebėti Létoublon *et al.* [5] darbe, kur fazoniniai įtempimai buvo maždaug du kartus didesni nei šiame darbe tirtame fci-ZnMgY bandinyje (žr. pav. 5(b)).

3 Elektroninės struktūros modelis

Bloch'o teorema kvazikristaluose, aperiodinėse sistemose, negalioja, ir elektroninės kvazikristalų posistemės problema išlieka iki šiol neišspręsta. Literatūroje QC elektronų būsenos paprastai nagrinėjamos dviejų, skirtingų hipotetinių schemų rėmuose.

Pirmoji, vadinamoji pirmųjų principų schema elektroninę posistemę veikiantį potencialinį lauką modeliuoja kvazikristalų aproksimantų lauku. (QC aproksimantai – kristaliniai junginiai, kurių lokali atominė struktūra yra artima kvazikristalinei.)

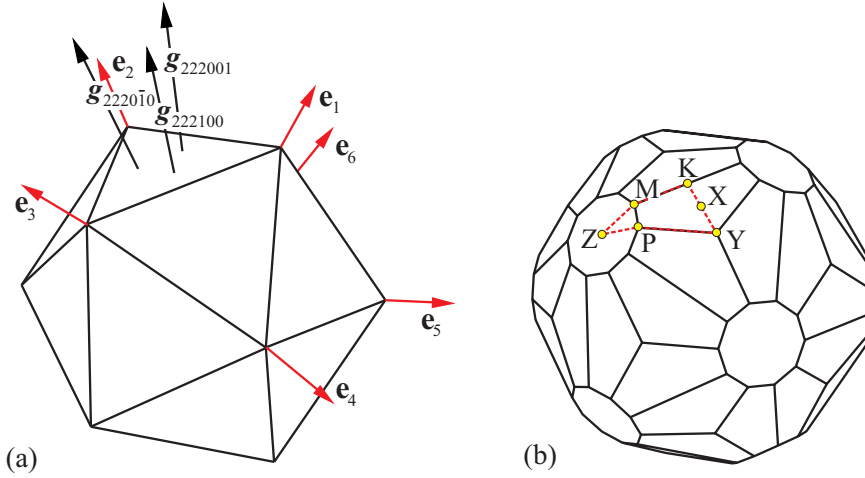
Alternatyvi, vadinamoji juostinės struktūros hipotezės schema (Smith ir Ashcroft 1987 [10]), kuria buvo remiamasi šiame darbe, traktuoja QC elektroninę posistemę kaip beveik laisvų elektronų dujas (NFE), veikiamas silpnu kvazikristaliniu potencialu

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}). \quad (6)$$

3.1 NFE artinys

Kadangi kvazikristalinio potencialo Fourier skleidimo (6) amplitudės, pseudopotencialai $V_{\mathbf{g}}$, yra proporcingi struktūriniam faktoriui, $V_{\mathbf{g}} \propto S_{\mathbf{g}}$, elektronų energijos spektrą Fermi lygmens aplinkoje lemia tie skleidimo nariai, kurie atitinka aukštus struktūrinius faktorius ir kurių atvirkštinės gardelės vektoriai moduliui yra artimi dvigubam Fermi vektoriui, $g \sim 2k_{\text{F}}$. Pavadinkime šį \mathbf{g} -vektorių rinkinį \mathcal{G} žvaigžde.

ZnMgRE kvazikristaluose \mathcal{G} žvaigždę sudaro šešiasdešimt \mathbf{g}_{222100} ir dvylika \mathbf{g}_{311111} vektorių. Vektoriai \mathbf{g}_{311111} yra nukreipti išilgai ikosaedro C_5 ašių. Vektorių \mathbf{g}_{222100}



7 pav.: (a) \mathcal{G} žvaigždės triada \mathbf{g}_{222100} , \mathbf{g}_{222001} , $\mathbf{g}_{2220\bar{1}0}$ ir (b) efektinė Brillouin'o zona

rinkinį sudaro dvidešimt triadų, kurios grupuojasi apie C_3 ašis (viena iš triadų pavaizduota pav. 7(a)). \mathcal{G} žvaigždė apibrėžia efektinę Brillouin'o zoną (pav. 7(b)), kurios sienelės sudaro Bragg'ų plokštumos, statmenai kertančios pusiau $\mathbf{g} \in \mathcal{G}$ vektorius.

Elektroninės posistemės spektro uždavinys iš esmės supaprastėja paliekant tik $\mathbf{g} \in \mathcal{G}$ narius kvazikristalinio lauko sklaidime (6) ir ieškomos banginės funkcijos sklaidime plokščiosiomis bangomis

$$\Psi_{\mathbf{k}} = C_{\mathbf{k}}\Phi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}\Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}. \quad (7)$$

Čia $\Phi_{\mathbf{k}} = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ – plokščiosios bangos. Banginės funkcijos sklaidimo koeficientus apibrėžia lygčių sistema

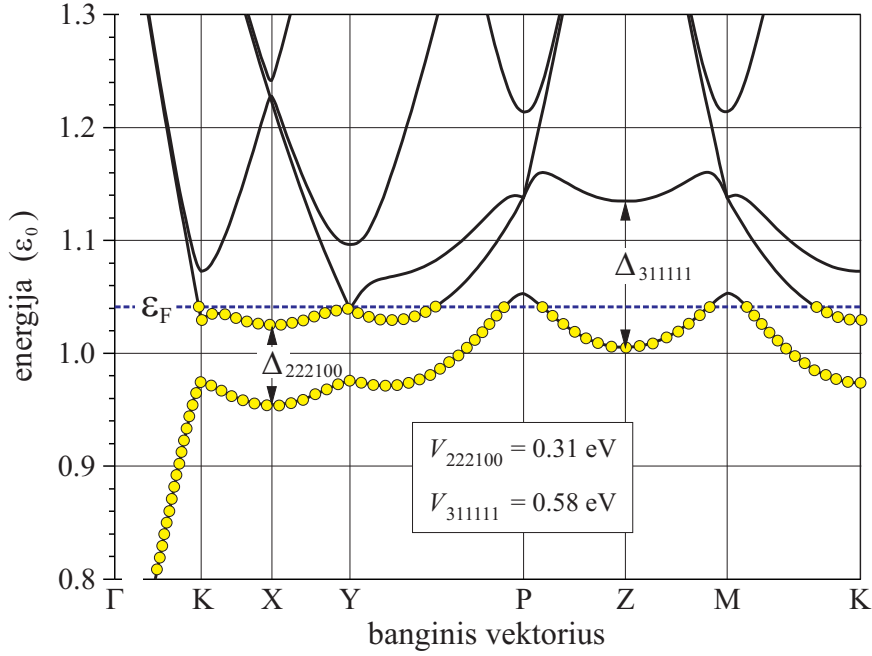
$$[\epsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon(\mathbf{k})] C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{G}} V_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} = 0, \quad (8)$$

$$[\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} - \varepsilon(\mathbf{k})] C_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} + V_{-\mathbf{g}} C_{\mathbf{k}} = 0, \quad (9)$$

kuri gaunama projektuojant Schrödinger'io lygtį į $\Phi_{\mathbf{k}}$ -ortus. Čia $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m_0$ – laisvojo elektrono energija. Ieškomą elektrono energiją $\varepsilon(\mathbf{k})$ apibrėžia dispersinė lygtis

$$\varepsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{G}} \frac{|V_{\mathbf{g}}|^2}{[\varepsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_{\mathbf{k}}] - (\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} - \epsilon_{\mathbf{k}})}. \quad (10)$$

Dispersinę lygtį (10) galima išspręsti esant fiksuotiems dviems uždavinio parametrams, V_{222100} ir V_{311111} pseudopotencialams. Hipotetinis ZnMgRE elektronų energijos spektras, suskaičiuotas esant $V_{222100} = 0.31$ eV ir $V_{311111} = 0.58$ eV vertėms, nustatytoms iš eksperimentinių fci-ZnMgY valentinės juostos PE spektrų analizės [11], pateikiamas pav. 8. Kadangi V_{222100} ir V_{311111} pseudopotencialai įgyja panašias vertes fci-ZnMgRE (RE = Y, Ho, Er) ir si-ZnMgHo kvazikristaluose [11, 12], energijos



8 pav.: ZnMgRE elektronų energijos spektras Fermi lygmens aplinkoje. (Čia energija yra matuojama $\varepsilon_0 = \hbar^2(\frac{1}{2}q_{222100})^2/2m_0$ vienetais)

spektras pav. 8 gali būti laikomas hipotetine visų tirtų ZnMgRE kvazikristalų juostine struktūra. Kaip matyti iš pav. 8, Fermi lygmuo yra virš Δ_{222100} pseudotarpų ir guli apatinėje Δ_{311111} pseudotarpų dalyje. Todėl optiniuose ZnMgRE spektruose yra tikėtina tarpjuostinių optinių šuolių sąlygota sugerties juosta ties maždaug ~ 1 eV.

3.2 Nepriklausomų sankirtų artinys

Kvazikristalinis laukas iš esmės įtakoja NFE elektronų energijos spektrą izoenerginio paviršiaus sankirtų su Bragg'ų plokštumomis aplinkoje. Vienos, pasirinktos, Bragg'ų plokštumos aplinkoje dispersinę lygtį (10) galima supaprastinti, paliekant jos dešinės pusės sumoje vieną, dominuojantį, plokštumą atitinkantį, narį,

$$\delta\varepsilon_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) = \frac{|V_{\mathbf{g}}|^2}{\delta\varepsilon_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) - (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}. \quad (11)$$

Čia $\delta\varepsilon_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\mathbf{k}}$ – parcialinis energijos spektro nuokrypis nuo laisvųjų elektronų parabolinio spektro, sąlygotas sankirtos su viena Bragg'ų plokštuma. Lygties (11) sprendiniai atitinka dvi gerai žinomas NFE spektro šakas, kurias išplėstiniame zoniniame atvaizdavime² aprašo formulė

$$\delta\varepsilon_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) = \frac{\Delta_{\mathbf{g}}}{2} \left(\gamma - \frac{\gamma}{|\gamma|} \sqrt{\gamma^2 + 1} \right). \quad (12)$$

²Kadangi redukuotasis zonis atvaizdavimas yra paremtas Bloch'o teorema, kuri kvazikristaluose negalioja, elektroninės posistemės modelis šiame darbe buvo nuosekliai formuluojamas išplėstiniame zoniniame atvaizdavime.

Čia $\Delta_{\mathbf{g}} = 2|V_{\mathbf{g}}|$ – pseudotarpas, γ – bedimensinė kvaziimpulso \mathbf{k} komponentės k_{\parallel} išilgai \mathbf{g} -krypties funkcija,

$$\gamma = \frac{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} - \epsilon_{\mathbf{k}}}{\Delta_{\mathbf{g}}} = \frac{4\epsilon_0}{\Delta_{\mathbf{g}}} \left(1 - \frac{k_{\parallel}}{\frac{1}{2}g} \right), \quad (13)$$

$\epsilon_0 = \hbar^2(\frac{1}{2}g)^2/2m_0$ – sankirtos energija.

Išplėstinio zoninio atvaizdavimo rėmuose parcialiniai energijos spektro nuokryptiai $\delta\epsilon_{\mathbf{g}}(\mathbf{k})$ yra lokalizuoti Bragg'ų plokštumų aplinkoje, siaurose, $\Delta_{\mathbf{g}}/4\epsilon_0$ pločio, juostelėse. Laikant kad juostelės nepersikloja (nepriklausomų sankirtų artinys), darbe gaūtos šios pilnutinio elektronų energijos spektro (apibrėžiamo dispersine lygtimi (10)) ir banginės funkcijos skleidimo koeficientų (apibrėžiamų lygtimis (8)–(9)) formulės:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{G}} \delta\epsilon_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}), \quad (14)$$

$$C_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} = \frac{V_{-\mathbf{g}}}{|V_{\mathbf{g}}|} \left(\gamma - \frac{\gamma}{|\gamma|} \sqrt{\gamma^2 + 1} \right) C_{\mathbf{k}}, \quad |C_{\mathbf{k}}|^2 = \left[1 + \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{G}} \left(\gamma - \frac{\gamma}{|\gamma|} \sqrt{\gamma^2 + 1} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (15)$$

Nepriklausomų sankirtų artinys yra pažeidžiamas ties efektinės Brillouin'o zonos briaunomis ir viršūnėmis. Kadangi jų fazinis svoris yra daug mažesnis už zonos sienelių, modelis išlieka pakankamai tikslu instrumentu metalinių junginių optinio atsako skaičiavimams. Tačiau reikia turėti omenyje, kad nepriklausomų sankirtų artinys gali būti pažeidžiamas ir nutolusiose nuo Brillouin'o zonos briaunų srityse, jeigu kampai tarp Bragg'ų plokštumų yra maži. Tuomet parcialinius nuokryptius $\delta\epsilon_{\mathbf{g}}(\mathbf{k})$ lokalizuojančių juostelių persiklojimas gali tapti svarbus ir nepriklausomų sankirtų artinys pervertins sankirtų įtaką. Tokia situacija tikėtina (222100)-triadoms, nes kampai tarp triadas sudarančių \mathbf{g} vektorių yra palyginti maži, $\approx 19^\circ$. Todėl šiame darbe, teoriškai modeliuojant ZnMgRE kvazikristalų optinį atsaką, kiekviena iš dvidešimties (222100)-triadų buvo pakeičiama vienu, triadą atstovaujančiu, \mathbf{g} -vektoriumi.

4 Optinė spektroskopija

Optinė spektroskopija yra pagrindinis bet kurios fizikinės sistemos elektroninės posistemės tyrimo instrumentas.

Kvazikristalų optinis atsakas šiame darbe buvo tiriamas kombinuotu spektroskopinės elipsometrijos + atspindžio spektroskopijos metodu, kuris įgalino gauti ZnMgRE kompleksinės dielektrinės funkcijos $\varepsilon(\omega)$ ir optinio laidumo $\sigma(\omega)$ spektrus plačiame, 0.01–6 eV, spektriniame intervale. Metalinių medžiagų dielektrinė funkcija neapbrėžtai auga žemų dažnių riboje, todėl jų optinį atsaką patogiau nagrinėti analizuojant optinį laidumą, kuris yra susijęs su dielektrine funkcija sąryšiu

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma(\omega). \quad (16)$$

4.1 Spektroskopinė elipsometrija

Spektroskopinė elipsometrija (SE) remiasi poliarizacijos pokyčio, šviesai atsispindint nuo bandinio paviršiaus, matavimais. Poliarizacijos pokytį lemia skirtingos p- ir s-poliarizuotų bangų atspindžio amplitudės, r_p ir r_s , kurių santykis $\varrho = r_p/r_s$, kompleksinis elipsometrinis parametras, yra tiesiogiai registruojamas SE matavimų metu.

Pagrindinis SE privalumas, kitų eksperimentinių optinių metodų atžvilgiu, yra tiesioginis ir realios, ir menamos dielektrinės funkcijos $\varepsilon(\omega)$ dalių nustatymas. Kompleksinę dielektrinę funkciją su ϱ -parametru sieja formulė

$$\varepsilon(\omega) = \sin^2 \vartheta \left[1 + \tan^2 \vartheta \left(\frac{1 - \varrho}{1 + \varrho} \right)^2 \right], \quad (17)$$

kuri galioja optiškai izotropinėms, vienalytėms medžiagoms.

Jei tiriamos medžiagos optinį atsaką itakoja paviršiniai sluoksniai arba ji yra optiškai anizotropinė ar nevienalytė, formulė (17) apibrėžia vadinamąją pseudodielektrinę funkciją (PDF), kuri priklauso ir nuo tiriamos medžiagos dielektrinės funkcijos (ar nuo jos $\varepsilon(\omega)$ -tenzorius komponentų), ir nuo paviršinių sluoksnių parametrų (heterostruktūrų atveju, nuo sudedamųjų dalių parametrų)

$$\text{PDF}(\omega) = f(\varepsilon(\omega), \dots). \quad (18)$$

Dielektrinė funkcija tuomet yra nustatoma [19*–24*] naudojant įvairius, specifinius SE duomenų analizės metodus.

NIR-UV elipsometrija. Spektroskopiniai elipsometriniai matavimai artimojoje infraraudonojoje (NIR) – ultravioletinėje (UV) spektrinėje srityje buvo atlikti keliais skirtingais elipsometrais: originaliu elipsometru RAE (0.5–5 eV); Sopra GES 5 elipsometru (1.4–6 eV); Woollam elipsometrais VASE (0.5–6.4 eV), M-2000 (1.2–5 eV) ir RC2 (0.73–6 eV). Geriausi rezultatai buvo gauti RAE, VASE ir RC2 elipsometrais. Kvazikristalų dielektrinės funkcijos spektrai, gauti šiais elipsometrais, patikimai atsikartojo, sutapo kelių procentų tikslumu.

IR elipsometrija. Pirmieji, preliminarūs, SE matavimai vidurinėje IR srityje (MIR), 0.1–0.5 eV, buvo atlikti originaliu IR elipsometru (NTNU). Patikimi, aukšto tikslumo $\varepsilon(\omega)$ spektrai MIR srityje buvo gauti naudojantis Fourier-transformacijos (FT) spektroskopiniu elipsometru Woollam IR-VASE, kuris leido išplėsti spektrinį dielektrinės funkcijos (optinio laidumo) diapazoną iki maždaug 0.1 eV.

4.2 Atspindžio spektroskopija

Optinis ZnMgRE kvazikristalų atsakas tolimojoje infraraudonojoje (FIR) srityje, kuri buvo nepasiekama SE matavimais, buvo tiriamas Fourier-transformacijos atspindžio

spektroskopijos metodu. Matavimai buvo atlikti naudojant du skirtingus FT spektrometrus: NICOLET 8700 (Fisher Scientific) ir Vertex 70v (Bruker Optik). Geresni rezultatai buvo gauti Vertex 70v spektrometru, kurio pagrindinis privalumas – optinio kelio vakuumavimas. Tai įgalino iš esmės sumažinti atmosferinių dujų sugerties linijas, atlikti sėkmingus atspindžio koeficiento $R(\omega)$ matavimus FIR srityje, ir taip išplėsti ZnMgRE tiriamo optinio atsako intervalą iki 0.01 eV.

Atspindžio koeficientas yra atsispindėjusios ir kritusios šviesos intensyvumų santykis ir yra lygus atspindžio amplitudės $r(\omega)$ modulio kvadratui. Dielektrinės funkcijos (optinio laidumo) nustatymui būtina žinoti ir atspindžio amplitudės $r(\omega) = |r(\omega)| \exp[i\delta(\omega)]$ fazę, kuri yra randama naudojantis Kramers'o–Kronig'o sąryšiu

$$\delta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (19)$$

Čia P žymi pagrindinę integralo dalį.

4.3 Inkaro lango metodas

Kadangi atspindžio koeficientas yra matuojamas baigtinėje spektrinėje srityje, integralo (19) skaičiavimui būtina ekstrapoliuoti eksperimentinį $R(\omega)$ spektrą į žemų ir aukštų dažnių sritis. Žemadažnė ir aukštadažnė metalų $R(\omega)$ asimptotės paprastai aproksimuojamos išraiškomis $R_{\text{lf}}(\omega) = 1 - a\sqrt{\omega}$ ir $R_{\text{hf}}(\omega) = b/\omega^4$.

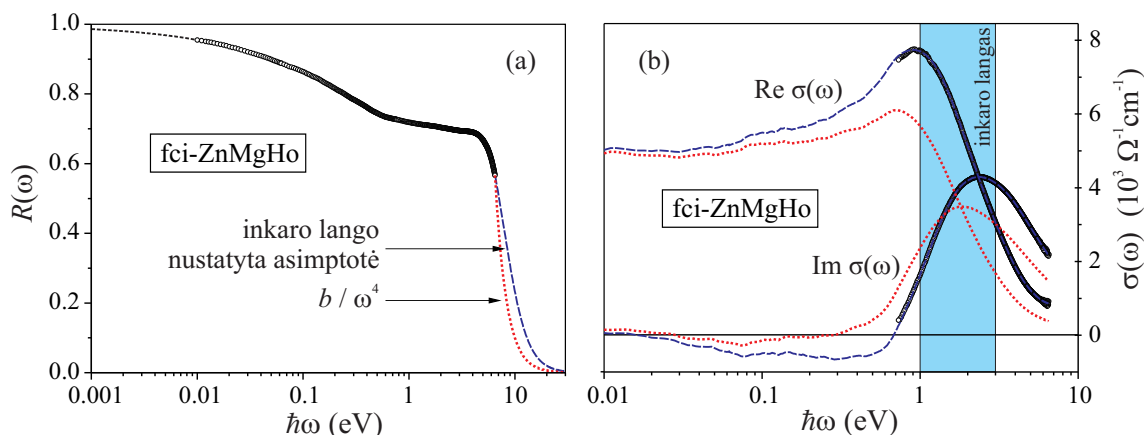
Kramers'o–Kronig'o (KK) transformacijos rezultatai, gauti naudojant standartinės $R_{\text{lf}}(\omega)$ ir $R_{\text{hf}}(\omega)$ asimptotės, pateikiami raudonomis taškinėmis kreivėmis pav. 9. Kaip matyti iš pav. 9(b), KK-analizės būdu gautas optinio laidumo spektras NIR–UV srityje iš esmės skiriasi nuo eksperimentinio (taškai pav. 9(b)), kuris buvo išmatuotas SE metodu. Klaidas sąlygoja ekstrapoliacinių asimptočių parinkimas.

Šiame darbe, siekdami išvengti KK-analizės klaidų, mes pasiūlėme inkaro lango metodą. Metodo rėmuose atspindžio koeficiento aukštadažnė asimptotė yra modeliuojama atvirkštiniu polinomu

$$R_{\text{hf}}^{\text{AW}}(\omega) = [b_0 + b_1\omega + b_2\omega^2 + b_3\omega^3 + b_4\omega^4]^{-1}, \quad (20)$$

kurio koeficientai b_i yra nustatomi minimizuojant optinio laidumo paklaidų funkciją fiksuotame spektriniame intervale, “inkaro lange”, kuriame tiriamos sistemos optinis laidumas yra *a priori* žinomas (yra išmatuotas SE metodu).

Inkaro lango metodu nustatyta aukštadažnė asimptotė $R_{\text{hf}}^{\text{AW}}(\omega)$ ir ją naudojant gautas optinio laidumo spektras yra pateikiami mėlynomis punktyrinėmis kreivėmis pav. 9. Kaip matyti, nors inkaro lango metodu nustatyta asimptotė nedaug skiriasi nuo standartinės (pav. 9(a)), inkaro lango metodas iš esmės didina Kramers'o–Kronig'o analizės tikslumą (pav. 9(b)).



9 pav.: (a) Eksperimentinis atspindžio spektras (taškai) ir jo ekstrapoliacijos standartine aukštadažne asimptote $R_{\text{hf}}(\omega) = b/\omega^4$ (raudona taškinė kreivė) ir inkaro langų nustatyta asimptote $R_{\text{hf}}^{\text{AW}}(\omega)$ (mėlynas punktyras). (b) Optinio laidumo $\sigma(\omega)$ spektrai: eksperimentinis (taškai) ir gauti KK-analizės būdu, naudojant standartinę asimptotę $R_{\text{hf}}(\omega) = b/\omega^4$ (raudona taškinė kreivė) ir inkaro langų nustatytą asimptotę $R_{\text{hf}}^{\text{AW}}(\omega)$ (mėlynas punktyras)

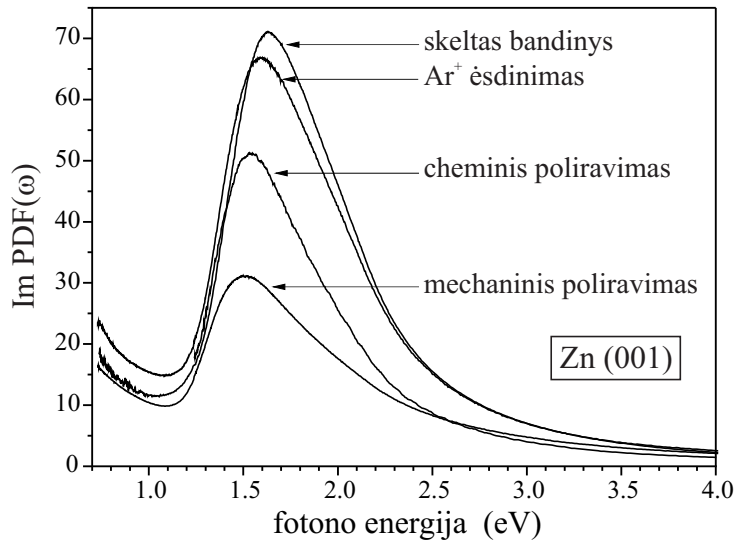
4.4 Optinio paviršiaus paruošimas

ZnMgRE kvazikristalų paviršius yra aktyvus deguonies kohezijai ir bandinių optinio paviršiaus paruošimas yra svarbus, sunkiai sprendžiamas uždavinys. Šiame darbe buvo taikomi įvairūs optinio paviršiaus paruošimo metodai – mechaninis poliravimas, cheminis ėsdinimas, plazminis ėsdinimas, – kurie buvo optimizuojami monokristalinio cinko bandinių atžvilgiu.

Mechaninis poliravimas buvo atliekamas polikristalinėmis Struers deimantinėmis pastomis ir aliuminio oksido suspensija. Nors mechaninis poliravimas įgalina eliminuoti paviršinį oksidinį sluoksnį, monokristalinių bandinių paviršiuje jis formuoja ploną polikristalinį sluoksnį. Tai matyti iš Zn (001) pseudodielektrinės funkcijos spektrų (pav. 10), – mechaninis skelto Zn (001) paviršiaus poliravimas kelis kartus sumažina cinko 1.7 eV sugerties juostą, kurios kritimą sąlygoja stipri juostos poliarizacinė priklausomybė.

Cheminis ėsdinimas. Siekiant pašalinti mechaninio poliravimo indukuotą polikristalinį paviršinį sluoksnį, buvo bandomi įvairūs cheminiai/elektrocheminiai ėsdinimo/poliravimo receptai. Geriausius rezultatus davė $\text{CrO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ (60 : 8 : 10 : 30) poliravimo tirpalas. Nors cheminis poliravimas yra veiksmingas, bandinio paviršiuje jis indukuoja mažas ėsdinimo duobutes ir neleidžia pilnai atstatyti skelto Zn (001) paviršiaus optinio atsako (pav. 10).

Plazminis ėsdinimas yra efektyviausias optinio paviršiaus galutinio paruošimo metodas. Plazminis paviršiaus ėsdinimas (Ar^+ , 1 keV, UHV kamera) atstato skelto Zn (001) bandinio optinį atsaką 5–6 % tikslumu (pav. 10). Metodo taikymas ZnMgRE kvazikristalų optinio paviršiaus paruošimui įgalino “pakelti” jų optinius ypatumus maždaug 10 %.



10 pav.: Paviršiaus paruošimo įtaka monokristalinio Zn (001) pseudodielektrinei funkcijai

4.5 Paviršiniai oksidiniai sluoksniai

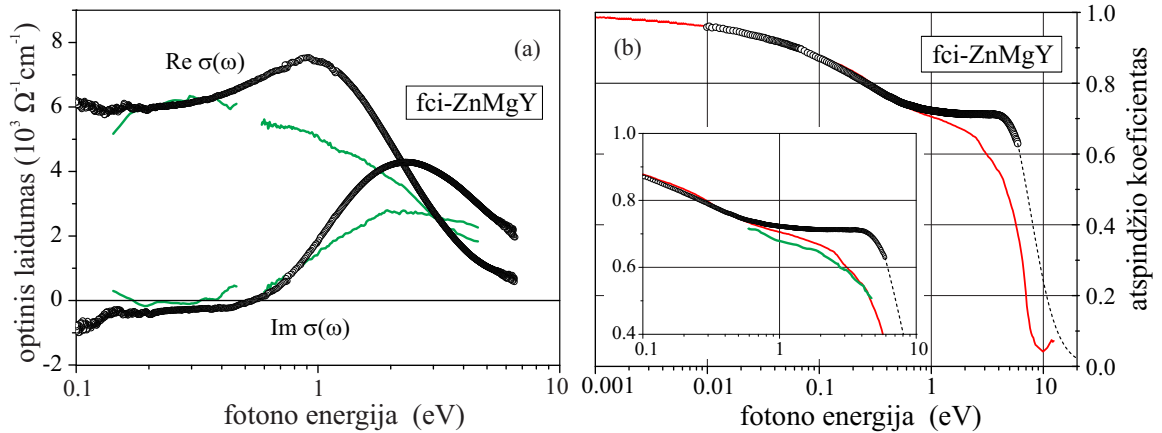
ZnMgRE kvazikristaluose, kitaip nei aliumino pagrindo kvazikristaluose (AlPdMn, AlCuFe), pasyvuojantis paviršinis sluoksnis nesiformuoja ir oksidinis sluoksnis nuolat auga. Po metų atmosferinės ekspozicijos, sluoksnio storis siekia 100–200 nm. Darbe atlikti paviršinių oksidinių sluoksnių rentgeno fotoemisiniai (XPS) tyrimai [18*] atskleidė gradientinę paviršinių sluoksnių cheminę sudėtį ir oksidacijos pobūdį.

5 ZnMgRE optinis atsakas

Kvazikristalų, kaip ir kitų metalinių junginių, optinį atsaką lemia intrajuostiniai, Drude tipo, ir tarpjuostiniai optiniai šuoliai. Įprastiniuose metaluose Drude indėlis dominuoja, tarpjuostinių optinių šuolių spektrinis svoris yra palyginti mažas.

Literatūriniai AlMn, AlCuFe, AlCuFeB, AlPdMn, AlPdRe, AlMnSi, AlCoCu, AlCoCuSi, AlNiCo kvazikristalų optiniai tyrimai rodo priešingą Drude ir tarpjuostinių indėlių santykį – dominuojančias sugerties juostas ties maždaug 1–2 eV ir stiprų Drude indėlio slopinimą.

Preliminarūs ZnMgRE kvazikristalų optiniai SE tyrimai [13] atskleidė palyginamus Drude tipo ir tarpjuostinių šuolių indėlius. Detali spektrų analizė, deja, buvo negalima, dėl triukšmingų rezultatų IR srityje, nepakankamos bandinių optinių paviršių kokybės ir blogo IR ir NIR-UV duomenų persiklojimo (kreivės pav. 11(a)). Patikimi, gerai atsikartojantys, ZnMgRE IR-UV optinio atsako spektrai šiame darbe buvo gauti atlikus kruopštų optinio paviršiaus paruošimą (§ 4.4) ir atlikus SE matavimus IR srityje Woollam IR-VASE elipsometru (taškai pav. 11(a)). Sekančiu žingsniu, pritaikius kombinuotą SE– $R(\omega)$ -spektroskopijos metodą, ZnMgRE optinių spektrų intervalą pavyko išplėsti iki FIR-UV, 0.01–6 eV, spektrinio diapazono.



11 pav.: fci-ZnMgY kvazikristalo optinio laidumo (a) ir atspindžio (b) spektrai (taškai – šio darbo rezultatai, žalios kreivės – ankstesni mūsų grupės rezultatai [13], raudona kreivė – Chernikov *et al.* [14] duomenys)

Optinis ZnMgRE kvazikristalų atsakas, greta mūsų grupės darbų, buvo tirtas Chernikov *et al.* darbe [14] atspindžio spektroskopijos metodu. Rezultatų palyginimas pateikiamas pav. 11(b). Kaip matyti, mūsų $R(\omega)$ spektras yra artimas Chernikov *et al.* rezultatams ilgabangėje srityje, tačiau rodo didesnę atspindžio koeficientą VIS-UV srityje. Skirtumas, greičiausiai, yra sąlygotas skirtingų optinio paviršiaus paruošimo metodų arba skirtingos tirtų ZnMgY bandinių struktūrinės kokybės.

5.1 Optinis laidumas. Teorija

Drude-tipo, intrajuostinių, ir tarpjuostinių optinių šuolių sąlygotus optinius laidumus, $\sigma_{\text{Drude}}(\omega)$ ir $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$, galima suskaičiuoti sekant Ashcroft'o ir Sturm'o algoritmu [15], kuris buvo sukurtas įprastiniams kristaliniams metalams ir vėliau buvo sėkmingai pritaikytas fci-AlCuFe optinio atsako analizei [16]. Ashcroft'o ir Sturm'o skaičiavimai buvo atlikti redukuotame zoniniame atvaizdavime. Kadangi elektronų būsenų redukavimas į Brillouin'o zoną yra paremtas Bloch'o teorema ir kvazikristaluose nėra pateisintas, šiame darbe mes pakartojome $\sigma(\omega)$ skaičiavimus išplėstiniame zoniniame atvaizdavime. Pagrindinis redukuotojo ir išplėstinio atvaizdavimų skirtumas yra optinių šuolių atrankos taisyklė. Redukuotame atvaizdavime šuoliai yra vertikalūs, elektrono kvaziimpulsas nekinta, $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$. Išplėstiniame atvaizdavime šuoliai netiesioginiai, galinės būsenos kvaziimpulsas skiriasi nuo pradinės atvirkštinės gardelės vektoriumi, $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{g}$. Nepaisant atrankos taisyklės skirtumų, $\sigma(\omega)$ skaičiavimai abiejuose atvaizdavimuose, kaip ir reikia tikėtis, duoda tuos pačius galutinius rezultatus.

Ashcroft'o – Sturm'o optinio laidumo formulės buvo gautos polivalentiniams metalams, kuriuose Fermi lygmuo yra virš pseudotarpo. Šiame darbe teorinė Ashcroft'o – Sturm'o optinio laidumo skaičiavimų schema buvo išplėsta išvedant formules, taikytinas esant įvairioms Fermi lygmens padėtimis pseudotarpo atžvilgiu.

5.2 Tarpjuostinis optinis laidumas

Atlikus skaičiavimus nepriklausomų sankirtų artinio rėmuose, darbe gauta ši tarpjuostinio optinio laidumo formulė:

$$\sigma_{\text{ib}}(\omega) = \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{G}} \frac{e^2 g}{24\pi\hbar} \int_1^{x_1} \frac{dx S(x)}{x^3 \sqrt{x^2 - 1}} K(x, z, b), \quad (21)$$

$$K(x, z, b) = \frac{z}{i\pi} \left[\frac{1}{x - (z + ib)} + \frac{1}{x + (z + ib)} \right]. \quad (22)$$

Čia x – bedimensinis integravimo kintamasis, susietas su γ parametru (12) sąryšiu $x = (\gamma^2 + 1)^{1/2}$. Bedimensiniai $K(x, z, b)$ -branduolio parametrai $z = \hbar\omega/\Delta_{\mathbf{g}}$ ir $b = \Gamma/\Delta_{\mathbf{g}}$ atitinka fonono energiją $\hbar\omega$ ir išplitimo parametą Γ . $S(x)$ -funkcija įgyja įvairias išraiškas priklausomai nuo Fermi lygmens padėties pseudotarpo atžvilgiu:

(i) Fermi lygmuo žemiau pseudotarpo,

$$S(x) = \begin{cases} 0, & 1 < x < x_0, \\ \frac{(x - x_0)(x_1 - x)}{2(x_1 + x_0)}, & x_0 < x < x_1, \end{cases} \quad (23)$$

(ii) Fermi lygmuo pseudotarpe,

$$S(x) = \frac{(x - x_0)(x_1 - x)}{2(x_1 + x_0)}, \quad 1 < x < x_1, \quad (24)$$

(iii) Fermi lygmuo virš pseudotarpo,

$$S(x) = \begin{cases} x, & 1 < x < |x_0|, \\ \frac{(x - x_0)(x_1 - x)}{2(x_1 + x_0)}, & |x_0| < x < x_1. \end{cases} \quad (25)$$

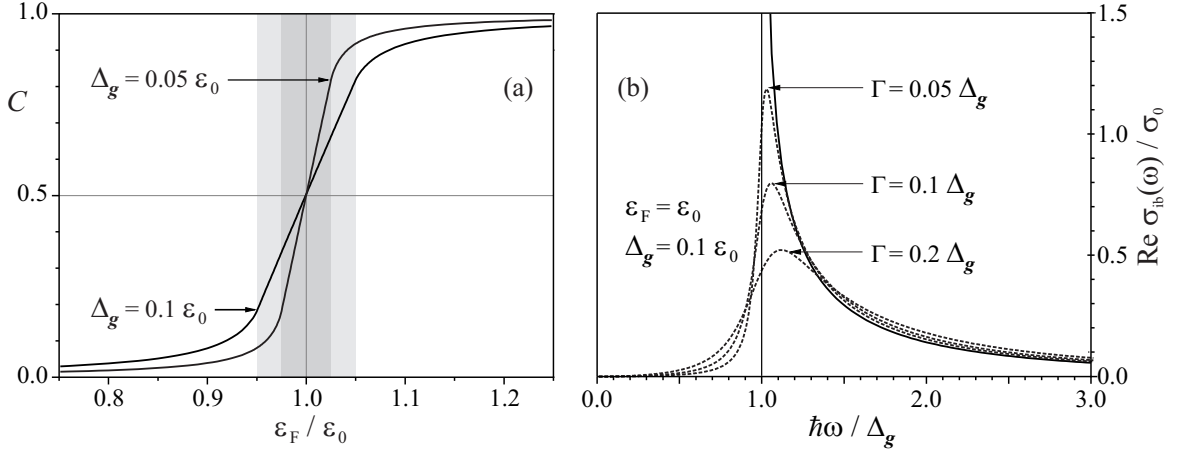
Čia x_0 ir x_1 – bedimensinės energijos, kurias apibrėžia formulės

$$x_0 = \frac{4\varepsilon_0}{\Delta_{\mathbf{g}}} \left[1 - \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{F}}}{\varepsilon_0} + \left(\frac{\Delta_{\mathbf{g}}}{4\varepsilon_0} \right)^2} \right], \quad x_1 = \frac{4\varepsilon_0}{\Delta_{\mathbf{g}}} \left[1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{F}}}{\varepsilon_0} + \left(\frac{\Delta_{\mathbf{g}}}{4\varepsilon_0} \right)^2} \right]. \quad (26)$$

5.3 Drude optinis laidumas

Intrajuostinį Drude optinį laidumą $\sigma_{\text{Drude}}(\omega) = \sigma_{\text{dc}}/(1 - i\omega\tau)$ apibrėžia statinis elektrinis laidumas σ_{dc} ir relaksacijos laikas τ . Elektrono energijos spektro nuokrypiai nuo laisvųjų elektronų parabolės keičia grupinį elektronų greitį, mažindami statinį laidumą. Efektą įskaito optinė masė m_{opt} , įeinanti į σ_{dc} išraišką $\sigma_{\text{dc}} = e^2 n \tau / m_{\text{opt}}$. Nepriklausomų sankirtų artinio rėmuose optinę masę apibrėžia formulė

$$\frac{1}{m_{\text{opt}}} = \frac{1}{m_0} \left[1 - \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{G}} \frac{m_0 g \Delta_{\mathbf{g}}}{24\pi\hbar^2 n} C \right], \quad (27)$$



12 pav.: (a) C -koeficiento priklausomybė nuo Fermi lygmens padėties pseudotarpų atžvilgiu. (b) Tarpjuostinės sugerties juosta esant $\varepsilon_F = \varepsilon_0$. ($\varepsilon_0 = \hbar^2(g/2)^2/2m_0$ – sankirtos energija, $\sigma_0 = e^2g/24\pi\hbar$)

ir Drude optinis laidumas įgyja pavidalą

$$\sigma_{\text{Drude}}(\omega) = \frac{1}{1 - i\omega\tau} \left[\frac{\omega_p^2\tau}{4\pi} - \sum_{g \in \mathcal{G}} \frac{e^2g}{24\pi\hbar} \frac{\tau\Delta_g}{\hbar} C \right], \quad (28)$$

kur $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n/m_0}$ – plazminis dažnis. Bedimensinis koeficientas C formulėse (27)–(28) yra apibrėžiamas formule

$$C = \frac{2}{\pi} \int_1^{x_1} \frac{dx S(x)}{x^2 \sqrt{x^2 - 1}}. \quad (29)$$

C -koeficientas priklauso nuo Fermi lygmens padėties pseudotarpų atžvilgiu ir nuo pseudotarpų vertės. Priklausomybė grafiškai pavaizduota pav. 12(a). Kaip matyti, pseudotarpų įtaka Drude optiniam laidumui greitai mažėja, kai Fermi lygmuo leidžiasi žemiau pseudotarpų. C -koeficientas apibrėžia ir $\sigma_{\text{Drude}}(\omega)$, ir $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ priklausomybę nuo Fermi lygmens padėties. Iš tiesų, spektrinis tarpjuostinių šuolių svoris

$$W_{\text{ib}} = \int_0^\infty d\omega \text{Re} \sigma_{\text{ib}}(\omega) = \sum_{g \in \mathcal{G}} \frac{e^2g\Delta_g}{48\hbar^2} C \quad (30)$$

yra proporcingas pseudotarpui Δ_g ir C -koeficientui.

Spektrinis Drude optinių šuolių svoris yra

$$W_{\text{Drude}} = \int_0^\infty d\omega \text{Re} \sigma_{\text{Drude}}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{8} - \sum_{g \in \mathcal{G}} \frac{e^2g\Delta_g}{48\hbar^2} C. \quad (31)$$

Kaip matyti iš (30) ir (31), tarpjuostinių šuolių spektrinis svoris yra tiksliai kompensuojamas Drude indėlio spektrinio svorio sumažėjimu, ir todėl pilnutinis optinis laidumas tenkina osciliatorių sumos taisyklę $W = \int_0^\infty d\omega \text{Re} \sigma(\omega) = \frac{1}{8}\omega_p^2$.

5.4 Ribiniai silpnos ir stiprios sklaidos atvejai

Silpna sklaida. Silpnos sklaidos riboje $\Gamma \ll \Delta_g$, realią tarpjuostinio optinio laidumo (sąlygoto sankirta su viena Bragg'ų plokštuma) dalį apibrėžia kompaktiška formulė

$$\text{Re } \sigma_{\text{ib}}(\omega) = \frac{e^2 g}{24\pi\hbar} \left(\frac{\Delta_g}{\hbar\omega} \right)^2 \frac{S(x)|_{x=\hbar\omega/\Delta_g}}{\sqrt{(\hbar\omega/\Delta_g)^2 - 1}}. \quad (32)$$

Kai Fermi lygmuo yra žemiau pseudotarpo, $S(x)$ -funkcija yra (23), ir formulė (32) atitinka Butcher'io rezultatą [17], plačiai naudojamą analizuojant šarminių metalų optinį atsaką. Kai Fermi lygmuo guli virš pseudotarpo, $S(x)$ -funkcija yra (25), ir formulė (32) atkartoja Ashcroft'o – Sturm'o [15] rezultatą, taikytiną polivalentiniams metalams. Kai Fermi lygmuo yra pseudotarpe, $S(x)$ -funkcija yra (24), ir formulė (32) numato tarpjuostinės sugerties juostą, kuri pavaizduota grafiškai pav. 12(b). Sugerties kraštas yra apibrėžiamas pseudotarpo verte Δ_g ir turi $\text{Re } \sigma_{\text{ib}}(\omega) \propto 1/\sqrt{\hbar\omega - \Delta_g}$ singularumą, kuris yra užglaistomas esant baigtinėms Γ vertėms.

Stipri sklaida. Stiprios sklaidos riboje, kai $\Gamma \gg \Delta_g$, tarpjuostinį optinį laidumą (sąlygotą sankirta su viena Bragg'ų plokštuma) apibrėžia formulė

$$\sigma_{\text{ib}}(\omega) = \frac{e^2 g}{24\pi\hbar} \frac{\Delta_g}{\Gamma} C \frac{i\Gamma\hbar\omega}{(\hbar\omega + i\Gamma)^2}. \quad (33)$$

Kaip matyti iš pastarosios išraiškos, sugerties juostos padėtį dabar apibrėžia ne pseudotarpas, o išplitimo parametras Γ . Kadangi išplitimo parametrai kvazikristaluose įgyja dideles, $\Gamma = 0.1 - 1$ eV, vertes, formulę (33) galima taikyti aprašant siaurų pseudotarpų (atitinkančių žemus struktūrinius faktorius S_g) indėlį į optinį laidumą.

5.5 ZnMgRE optinių spektrų analizė

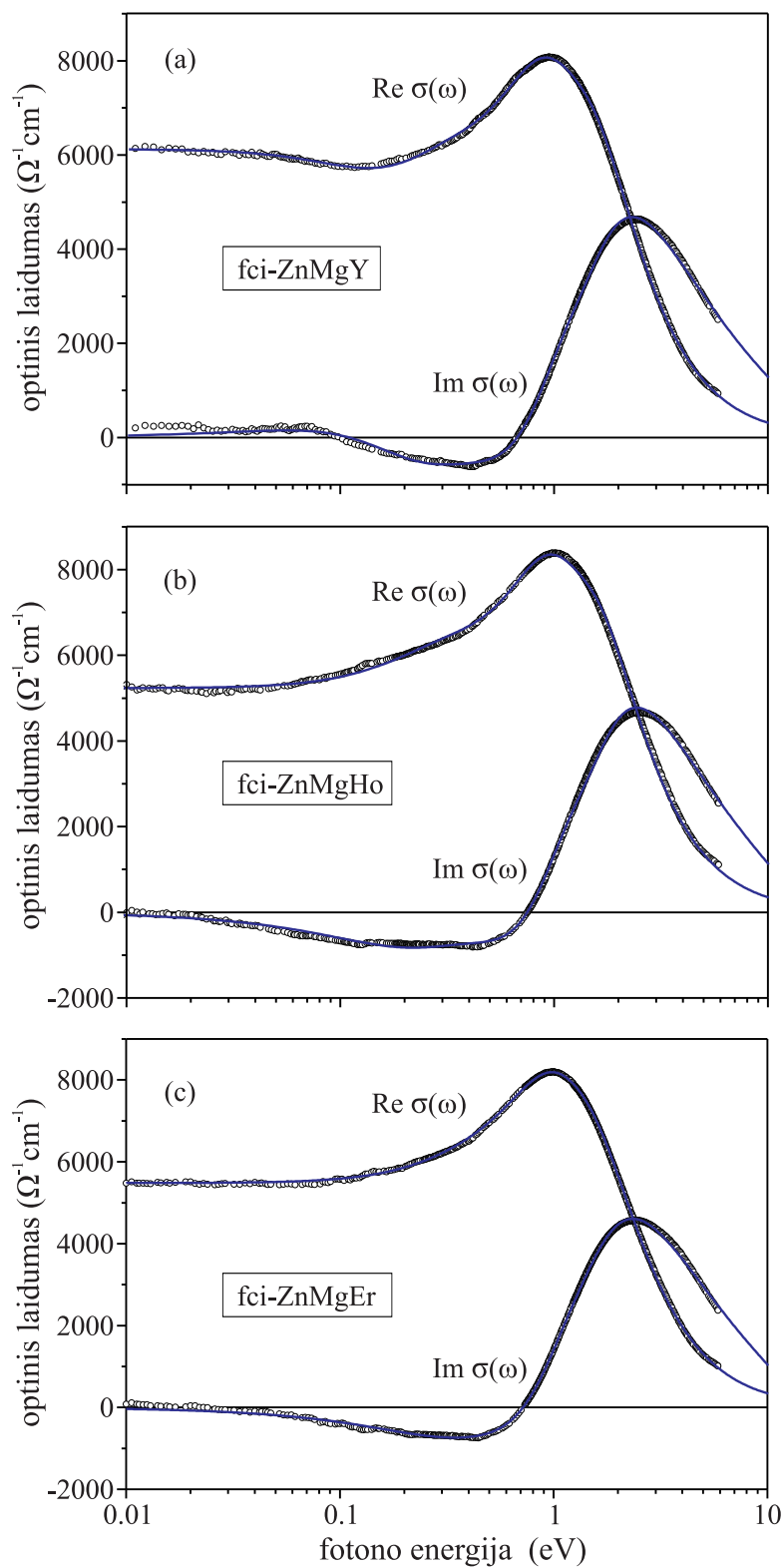
Eksperimentiniai fci-ZnMgRE kvazikristalų optinio laidumo, $\sigma(\omega)$, spektrai pateikiami taškais pav. 13. Visi trys, ZnMgY, ZnMgHo ir ZnMgEr, kvazikristalai pasižymi panašia dispersija – $\sigma(\omega)$ spektrus sudaro išreikštas tarpjuostinių šuolių optinis ypatumas ties 1 eV ir Drude indėlis žemų dažnių srityje.

Nors optinį atsaką lemia valentiniai elektronai, ZnMgRE kvazikristaluose galima tikėtis ir Zn 3d kamieno lygmens elektronų indėlio į QC optinius spektrus. Kadangi lygmens ryšio energija yra pakankamai didelė, 10 eV [11,12], galimas Zn 3d polarizuojamumas darbe buvo įskaitytas įvedant į kvazikristalų dielektrinę funkciją aukštadažnę dielektrinę konstantą ε_∞ , $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + i\frac{4\pi}{\omega}[\sigma_{\text{Drude}}(\omega) + \sigma_{\text{ib}}(\omega)]$.

Kvazikristalų optinio laidumo teorinių skaičiavimų rezultatai pateikiami kreivėmis pav. 13. Kaip matyti, jie puikiai aprašo eksperimentinius duomenis.

Aukštadažnė dielektrinė konstanta, kaip ir tikėtasi, yra artima vienetui, $\varepsilon_\infty = 1.35$ (ZnMgY), 1.56 (ZnMgHo) ir 1.58 (ZnMgEr), ir silpnai įtakoja optinį QC atsaką.

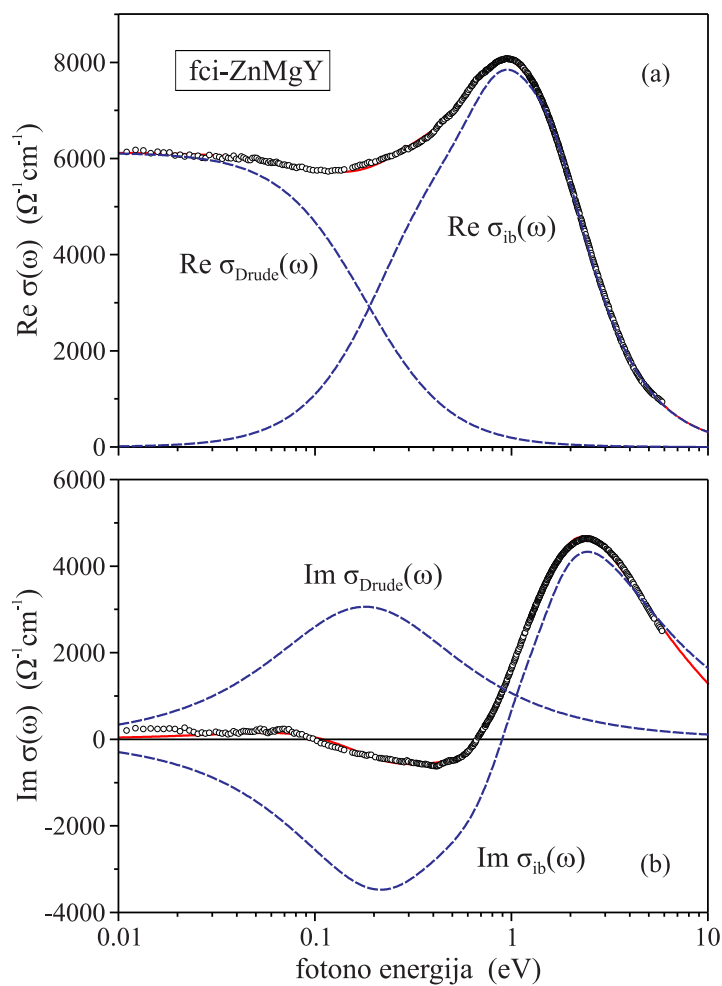
Plazminio dažnio ω_p vertės, apibrėžiančios $\sigma(\omega)$ spektrų pilnutinį spektrinį svorį, yra 11.5–11.9 eV (lentelė 2) ir yra artimoms teorinėms vertėms $\omega_p^{\text{ZnMgY}} = 12.7$ eV, $\omega_p^{\text{ZnMgHo}} = 12.5$ eV, ir $\omega_p^{\text{ZnMgEr}} = 12.4$ eV, apibrėžiamoms formule $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n/m_0}$.



13 pav.: (a) fci-ZnMgY, (b) fci-ZnMgHo ir (c) fci-ZnMgEr kvazikristalų optinio laidumo spektrai (taškai – eksperimentiniai duomenys, kreivės – teoriniai skaičiavimai)

2 lentelė: fci-ZnMgRE kvazikristalų Drude optinio laidumo parametrai

	fci-ZnMgY	fci-ZnMgHo	fci-ZnMgEr
ω_p (eV)	11.5	11.9	11.7
σ_{dc} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	6100	5200	5500
\hbar/τ (eV)	0.18	0.45	0.47
w_{Drude}	0.06	0.12	0.14
m_{opt} (m_0)	16	8.1	7.2



14 pav.: Drude ir tarpjuostinių optinių šuolių indėliai (punktyrai) fci-ZnMgY pilnutinio optinio laidumo spektre

Drude optinis laidumas

Drude ir tarpjuostinių šuolių indėliai į fci-ZnMgY pilnutinio optinio laidumo spektrą išskirti pav. 14. Santykinis spektrinis Drude indėlio svoris (pilnutinio spektrinio svorio atžvilgiu, $w_{\text{Drude}} = W_{\text{Drude}}/W$) yra maždaug 10 % (žr. lentelę 2). Kadangi santykinis Drude optinio laidumo spektrinis svoris yra susietas su optine mase formule $m_{\text{opt}} = m_0/w_{\text{Drude}}$, optinė masė fci-ZnMgRE kvazikristaluose (lentelė 2) yra eile didesnė nei kristaliniuose metaluose, atitinkamai mažindama statinį kvazikristalų laidumą įprastinių, kristalinių, metalų atžvilgiu.

Drude optinio laidumo parametrai, statinis laidumas ir relaksacijos trukmė, pateikiami lentelėje 2. Nustatytos statinio laidumo vertės $\sigma_{\text{dc}} \sim 5000 - 6000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ grubiai atitinka Fisher *et al.* specifinės varžos matavimų rezultatus [18]: $\sigma_{\text{dc}} \approx 6620$ (ZnMgY), 5410 (ZnMgHo) ir 5880 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ZnMgEr). Nustatytos relaksacijos trukmės $\tau \sim 0.14 - 0.4 \cdot 10^{-14}$ s yra ilgesnės nei $\tau = 0.03 - 0.04 \cdot 10^{-14}$ s vertės, kurios buvo gautos analizuojant $\sigma(\omega)$ spektrus siauresniame spektriniame intervale, 0.1–6 eV [4*], bet artimesnės Chernikov *et al.* [14] rezultatui $\tau \sim 0.5 \cdot 10^{-14}$ s, gautam analizuojant plačiaujustį, 0.001–10 eV, spektrinį intervalą. Platus spektrinis intervalas yra būtina sąlyga patikimam Drude optinio laidumo indėlio išskyrimui, kartu, patikimam Drude parametrų nustatymui.

Tarpjuostinis optinis laidumas

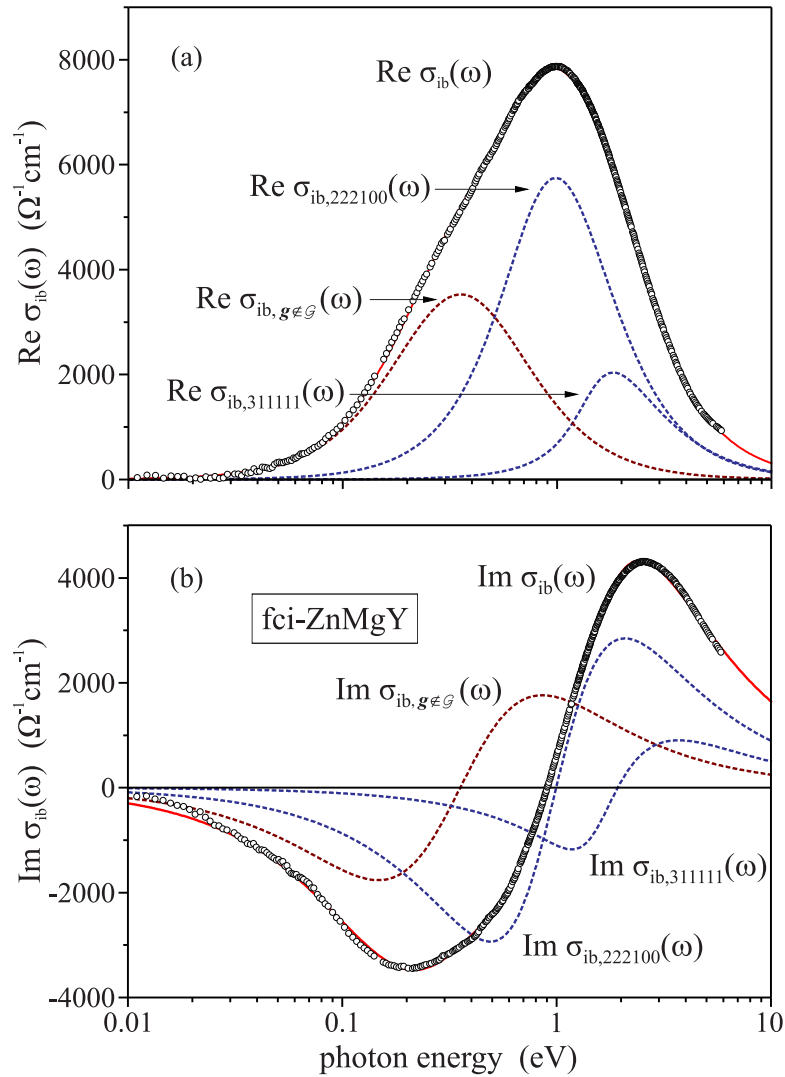
Tarpjuostinio optinio laidumo $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ realiosios ir menamos dalių spektrai, kurie buvo gauti atėmus nustatytąjį Drude indėlį $\sigma_{\text{Drude}}(\omega)$ iš pilnutinio optinio laidumo $\sigma(\omega)$, pateikiami pav. 15, kuriame taškai atitinka eksperimentinius duomenis, ištisinės kreivės – teorinių skaičiavimų rezultatus, punktyrinės kreivės – parcialinius indėlius į tarpjuostinį laidumą. Tarpjuostinį laidumą sąlygoja optiniai šuoliai per 222100 ir 311111 pseudotarpus ir šuoliai, indukuoti mažus S_g -faktorius atitinkančiais $\mathbf{g} \notin \mathcal{G}$ pseudopotencialais. Santykiniai šių parcialinių, $\sigma_{\text{ib},222100}(\omega)$, $\sigma_{\text{ib},311111}(\omega)$ ir $\sigma_{\text{ib},\mathbf{g} \notin \mathcal{G}}(\omega)$, optinių laidumų spektriniai svoriai yra maždaug 0.5, 0.3 ir 0.1, atitinkamai (žr. lentelę 3).

Elektronų energijos spektro parametrai, Fermi energija ε_{F} , pseudotarpų Δ_{222100} ir Δ_{311111} pločiai ir išplitimo parametrai Γ , kurie buvo nustatyti standartiniu mažiausių kvadratų metodu, pateikiami lentelėje 4. Nustatytos Fermi energijos $\varepsilon_{\text{F}} = 9.20 - 9.25$ eV ir pseudotarpų $\Delta_{222100} = 0.55 - 0.61$ eV ir $\Delta_{311111} = 1.34 - 1.45$ eV vertės yra artimos vertėms, anksčiau rastoms analizuojant fci-ZnMgRE valentinių juostų fotoemisinius spektrus [11, 12]: $\varepsilon_{\text{F}} = 9.31 - 9.32$ eV, $\Delta_{222100} = 0.61 - 0.64$ eV ir $\Delta_{311111} = 0.98 - 1.25$ eV.

Tai rodo siūlomo elektronų energijos spektro modelio fizikinį patikimumą – jis detalai aprašo ir optinį, ir fotoemisinį fci-ZnMgRE kvazikristalų atsaką esant praktiškai toms pačioms energijos spektro parametrų vertėms. Rekonstruota elektronų energijos spektro Fermi lygmens aplinkoje schema pateikiama pav. 16.

3 lentelė: Tarpjuostinių optinių šuolių per 222100 ir 311111 pseudotarpus ir šuolių, indukuotų žemų S_g -faktorijų pseudopotencialais, santykiniai spektriniai svoriai

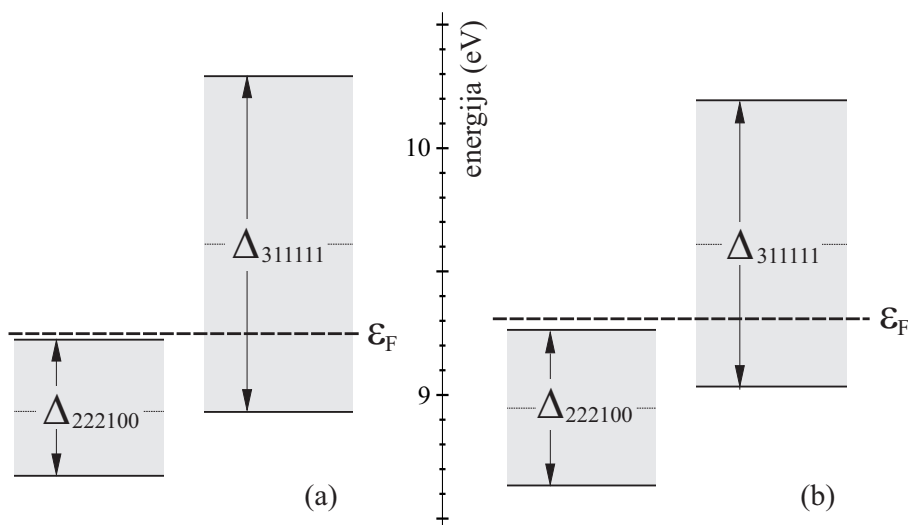
	fci-ZnMgY	fci-ZnMgHo	fci-ZnMgEr
w_{222100}	0.51	0.50	0.49
w_{311111}	0.29	0.29	0.25
$w_{g \notin \mathcal{G}}$	0.14	0.08	0.12



15 pav.: Tarpjuostinio optinio laidumo $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ spektrai. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės kreivės – teoriniai $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ skaičiavimai, punktyrinės kreivės – parcialiniai $\sigma_{\text{ib},222100}(\omega)$, $\sigma_{\text{ib},311111}(\omega)$, ir $\sigma_{\text{ib},g \notin \mathcal{G}}(\omega)$ indėliai

4 lentelė: Elektronų energijos spektro fci-ZnMgRE kvazikristaluose parametrai: Fermi energija ε_F , pseudotarpai Δ_{222100} , Δ_{311111} ir išplitimo parametrai $\Gamma_{222100} = \Gamma_{311111} \equiv \Gamma_G$ ir $\Gamma_{g \neq G}$. (Skliaustuose nurodytos parametru vertės, nustatytos iš fotoemisinių duomenų analizės [11, 12])

	fci-ZnMgY	fci-ZnMgHo	fci-ZnMgEr
ε_F (eV)	9.25 (9.31)	9.25 (9.32)	9.20 (9.32)
Δ_{222100} (eV)	0.55 (0.63)	0.60 (0.61)	0.61 (0.64)
Δ_{311111} (eV)	1.36 (1.16)	1.45 (0.98)	1.34 (1.25)
Γ_G (eV)	0.62 (0.23)	0.63 (0.22)	0.68 (0.24)
$\Delta_{g \neq G}$ (eV)	$\ll \Gamma_{g \neq G}$	$\ll \Gamma_{g \neq G}$	$\ll \Gamma_{g \neq G}$
$\Gamma_{g \neq G}$ (eV)	0.35	0.41	0.55



16 pav.: fci-ZnMgY elektronų energijos spektro schema Fermi lygmens aplinkoje, nustatyta iš optinių (a) ir fotoemisijos (b) duomenų analizės

Žemų S_g -faktorių pseudopotencialų įtaka

Optinių šuolių, indukuotų žemų S_g -faktorių pseudopotencialais, santykinis spektrinis svoris yra maždaug 10 % (lentelė 3). Kadangi $\sigma_{ib,g \notin \mathcal{G}}(\omega)$ spektrinės linijos forma (33) nepriklauso nuo pseudopotencialų $V_{g \notin \mathcal{G}}$, eksperimentinių optinio laidumo spektrų analizė leidžia nustatyti tik išplitimo parametro $\Gamma_{g \notin \mathcal{G}}$ vertę, kuri yra maždaug 0.35–0.55 eV (lentelė 4). Pseudopotencialų $V_{g \notin \mathcal{G}}$ ir juos atitinkančių pseudotarpu $\Delta_{g \notin \mathcal{G}} = 2|V_{g \notin \mathcal{G}}|$ vertės apibrėžia $\{g \notin \mathcal{G}\}$ -optinių šuolių spektrinį svorį

$$W_{g \notin \mathcal{G}} = \sum_{g \notin \mathcal{G}} \frac{e^2 g \Delta_{g \notin \mathcal{G}}}{48 \hbar^2} C. \quad (34)$$

Darbe atlikti įvertinimai rodo, kad $\Delta_{g \notin \mathcal{G}}$ vertės gali būti artimos ~ 0.03 – 0.04 eV. Nors $\Delta_{g \notin \mathcal{G}}$ vertės yra dviem eilėmis mažesnės už Δ_{222100} ir Δ_{311111} pseudotarpu vertes, jos tikėtinos, nes koreliuoja su XRD tyrimų rezultatais. Kadangi pseudotarpai yra tiesiškai proporcingi S_g -faktoriams, o XRD refleksų intensyvumai proporcingi S_g kvadratams, $\sigma_{ib,g \notin \mathcal{G}}(\omega)$ optinį laidumą lemiančius pseudopotencialus turi atitikti XRD refleksai, kurių intensyvumas yra $\sim 10^{-4}$ kartų mažesnis už (222100) ar (311111) refleksų intensyvumą. Kad tokie difrakciniai refleksai iš tikrųjų stebimi akivaizdžiai demonstruoja pav. 4(b) difraktograma.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

- ZnMgRE kvazikristalų XRD teta-2teta ir RSM tyrimai, atlikti difraktometrais su įprastiniu Cu-anodo rentgeno spindulių šaltiniu, atskleidė sudėtingą ZnMgRE atvirkštinės gardelės struktūrą, kuri paprastai yra stebima tik naudojant sinchrotroninės spinduliuotės šaltinius.
- fci-ZnMgY teta-2teta difraktogramose registruoti difrakciniai refleksai, atitinkantys neįprastai didelius papildomuosius atvirkštinės gardelės vektorius, $g_{\perp} = 23.9$ (lyginant su literatūriniais rezultatais, $g_{\perp} = 17.3$, gautais sinchrotroniniuose XRD tyrimuose). Didelių papildomųjų g_{\perp} -vektorių refleksai rodo išskirtinę struktūrinę tirtų ZnMgRE kvazikristalų kokybę.
- Pasiūlyta kombinuota spektroskopinės elipsometrijos + atspindžio spektroskopijos optinių tyrimų schema, paremta darbe sukurtu inkaro lango metodu. Inkaro lango metodas iš esmės didina atspindžio spektrų Kramers'o–Kronig'o analizės – dielektrinės funkcijos (optinio laidumo) rekonstrukcijos – tikslumą.
- Efektyviausias ZnMgRE optinio paviršiaus paruošimo metodas yra kombinuotas mechaninis poliravimas ir plazminis išdėinimas.
- Gauti detalūs, plataus, 0.01–6 eV, spektrinio diapazono fci-ZnMgRE (RE = Y, Ho, Er) optinio laidumo spektrai.

- Išplėtotas ZnMgRE elektronų energijos spektro modelis, kuris anksčiau buvo pasiūlytas ZnMgRE fotoemisinio atsako interpretacijai. Suformuluotas nepriklausomų sankirtų artinys išplėstinio zoninio atvaizdavimo rémuose.
- Elektroninė ZnMgRE kvazikristalų posistemė turi beveik laisvų elektronų dujų pobūdį. Elektronų energijos spektrą Fermi lygmens aplinkoje lemia Fermi paviršiaus sankirtos su (222100) ir (311111) Bragg'ų plokštumų šeimomis.
- Išplėsta Ashcroft'o ir Sturm'o teorinių optinio laidumo skaičiavimų schema. Gautos $\sigma(\omega)$ formulės yra taikytinos esant įvairioms galimoms Fermi lygmens padėtimis pseudotarpų atžvilgiu.
- Optinį ZnMgRE kvazikristalų, kaip ir kitų metalinių junginių, atsaką lemia Drude-tipo ir tarpjuostiniai optiniai šuoliai. Drude indėlio santykinis spektrinis svoris yra maždaug 10 %. Drude relaksacijos laikai yra $0.14 - 0.4 \cdot 10^{-14}$ s. Fermi paviršiaus sankirtos su Bragg'ų plokštumomis iš esmės mažina kvazikristalų optinę masę įprastinių, kristalinių, metalų atžvilgiu. ZnMgRE kvazikristalų optinė masė yra $\sim 10 m_0$.
- Tarpjuostinį optinį laidumą ZnMgRE kvazikristaluose lemia optiniai šuoliai per 222100 ir 311111 pseudotarpus. Jų santykinis spektrinis svoris yra ~ 80 %. Atskleistas žemų S_g -faktorių pseudopotencialų indėlis ZnMgRE kvazikristalų optiniam atsakui. Santykinis spektrinis žemų S_g -faktorių pseudopotencialų indėlio svoris artimas 10 %.
- Eksperimentinius fci-ZnMgRE optinio laidumo spektrus detaliam aprašo teoriniai $\sigma(\omega)$ skaičiavimai, atlikti siūlomo fci-ZnMgRE elektroninės posistemės modelio rémuose. Elektronų energijos spektro parametrų rinkinys, nustatytas analizuojant optinį ZnMgRE atsaką, numato iš esmės tą pačią elektronų energijos spektro struktūrą, kuri anksčiau buvo nustatyta analizuojant kvazikristalų fotoemisinį atsaką.

Literatūra

1. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
2. L. Bindi, P. J. Steinhardt, N. Yao, and P. J. Lu, *Science* **324**, 1306 (2009).
3. Z. V. Vardeny, A. Nahata, and A. Agrawal, *Nature Photonics* **7**, 177 (2013).
4. T. Dotera, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **50**, 155 (2012).
5. A. Létoublon, I. R. Fisher, T. J. Sato, M. de Boissieu, M. Boudard, S. Agliozzo, L. Mancini, J. Gastaldi, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and A.-P. Tsai, *Mater. Sci. Eng. A* **294–296**, 127 (2000).
6. V. Elser, *Phys. Rev. B* **32**, 4892 (1985).
7. Z. P. Luo, S. Q. Zhang, Y. L. Tang, and D. S. Zhao, *Scripta Metall. Mater.* **28**, 1513 (1993).
A. P. Tsai, A. Niikura, A. Inoue, T. Masumoto, Y. Nishida, K. Tsuda, and M. Tanaka, *Phil. Mag. Lett.* **70**, 169 (1994).
8. A. Langsdorf, F. Ritter, and W. Assmus, *Phil. Mag. Lett.* **75**, 381 (1997).
A. Langsdorf and W. Assmus, *J. Cryst. Growth* **192**, 152 (1998).
9. M. de Boissieu, *Phil. Mag.* **88**, 2295 (2008).
10. A. P. Smith and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1365 (1987).
11. A. Suchodolskis, W. Assmus, L. Giovanelli, U. O. Karlsson, V. Karpus, G. Le Lay, R. Sterzel, and E. Uhrig, *Phys. Rev. B* **68**, 054207 (2003).
12. A. Suchodolskis, W. Assmus, L. Giovanelli, U. O. Karlsson, V. Karpus, G. Le Lay, and E. Uhrig, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 9137 (2004).
V. Karpus, A. Suchodolskis, J. Taulavičius, U. O. Karlsson, W. Assmus, S. Brühne, and E. Uhrig, *Opt. Mater.* **30**, 690 (2008).
13. V. Karpus, G.-J. Babonas, L. Rėza, W. Assmus, and R. Sterzel, *Lith. J. Phys.* **40**, 118 (2000).
A. Suchodolskis, *Photoelectron and Optical Spectroscopy of i-ZnMg(Y,Ho,Er) Quasicrystals*, Doctoral dissertation (Vilnius, 2004).
A. Suchodolskis, W. Assmus, G.-J. Babonas, L. Giovanelli, U. O. Karlsson, V. Karpus, G. Le Lay, A. Rėza, and E. Uhrig, *Acta Phys. Pol. A* **107**, 412 (2005).
14. M. A. Chernikov, S. Paschen, E. Felder, P. Vorburger, B. Ruzicka, L. Degiorgi, H. R. Ott, I. R. Fisher, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **62**, 262 (2000).
15. N. W. Ashcroft and K. Sturm, *Phys. Rev. B* **3**, 1898 (1971).
16. S. E. Burkov, T. Timusk, and N. W. Ashcroft, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 9447 (1992).
17. P. N. Butcher, *Proc. Phys. Soc. (London) A* **64**, 756 (1951).
18. I. R. Fisher, K. O. Cheon, A. F. Panchula, P. C. Canfield, M. Chernikov, H. R. Ott, and K. Dennis, *Phys. Rev. B* **59**, 308 (1999).

Summary

The main goal of the dissertation was to reveal the electronic structure of ZnMgRE (RE = Y, Ho, Er) quasicrystals by investigations of their optical response. The dissertation comprises experimental X-ray diffraction (XRD) and optical spectroscopy studies of the quasicrystals, a construction of their electron subsystem model, and a theoretical description of their optical response.

The XRD studies were aimed at a determination of the reciprocal quasicrystalline-lattice vectors, which define the atomic field acting on an electron subsystem.

The optical spectroscopy studies were carried out by the combined spectroscopic ellipsometry and reflectance spectroscopy technique, based on a suggested anchor-window method. High-accuracy ZnMgRE optical conductivity $\sigma(\omega)$ spectra were recorded in the wide, 0.01 – 6 eV, spectral range.

The model of ZnMgRE electron energy spectrum, previously suggested for an interpretation of experimental ZnMgRE photoemission spectra, was developed. The nearly-free-electron gas model of independent intersections was formulated in the extended zone presentation. A scheme of the theoretical $\sigma(\omega)$ calculations was extended to account for various positions of the Fermi level with respect to a pseudogap.

The experimental ZnMgRE optical conductivity spectra was reproduced in detail by theoretical calculations performed within the framework of the suggested electron energy spectrum model. The set of electron energy spectrum parameters determined from an analysis of the optical data predicts actually the same structure of the Fermi level-vicinity electron energy spectrum, as was previously predicted from an analysis of photoemission data.

The electron subsystem in ZnMgRE quasicrystals maintains the nearly free electron gas character. The energy spectrum of electrons in a vicinity of the Fermi level is determined by the Fermi surface intersections with (222100) and (311111) families of Bragg planes.

The optical response of ZnMgRE quasicrystals, as of other metallic compounds, is determined by the intraband Drude-type and interband optical transitions. The intraband transitions contribute to the total optical conductivity with the relative spectral weight of about 10 %. The Drude relaxation times are of about 0.14 – 0.4 10^{-14} s. The intersections of the Fermi surface with Bragg planes lead to an essential increase of the optical mass in quasicrystals, as compared to the usual crystalline metals. The ZnMgRE optical mass is of the order of 10 m_0 .

The interband ZnMgRE optical conductivity is predominantly due to the optical transitions across 222100 and 311111 pseudogaps. Their relative spectral weight is of about 80 %. An influence of the low structure-factor S_g pseudopotentials on the optical response of ZnMgRE quasicrystals was revealed. The relative spectral weight of the low- S_g contribution is of about 10 %.