

VILNIAUS UNIVERSITETAS

**Raimundas Sereika**

**A<sup>V</sup>B<sup>VI</sup>C<sup>VII</sup> TIPO JUNGINIŲ ELEKTRONINĖS  
STRUKTŪROS, OPTINIŲ IR DINAMINIŲ  
SAVYBIŲ TYRIMAS**

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2013

Disertacija rengta 2008 – 2012 metais Lietuvos edukologijos universitete  
(Vilniaus pedagoginiame universitete).

**Mokslinis vadovas:**

**prof. habil. dr. Algirdas AUDZIJONIS** (Lietuvos edukologijos universitetas,  
fiziniai mokslai, fizika – 02P)

# TURINYS

Pagrindiniai žymėjimai ir terminai.....	5
Rezultatų aprobavimas .....	6
Autoriaus moksliniai straipsniai tiesiogiai susiję su disertacijos tema.....	6
Kiti autoriaus moksliniai straipsniai.....	8
Autoriaus mokslinių konferencijų pranešimų tezės susijusios su disertacija.....	8
Kitos autoriaus mokslinių konferencijų pranešimų tezės.....	10
Disertacijos struktūra .....	11
<b>ĮVADAS.....</b>	<b>12</b>
Mokslinis naujumas ir praktinė nauda .....	13
Darbo tikslai .....	14
Darbo uždaviniai .....	14
Ginamieji teiginiai.....	15
<b>1 LITERATŪROS APŽVALGA.....</b>	<b>16</b>
1.1 $A^V B^{VI} C^{VII}$ tipo kristalų struktūra ir jų tyrimų chronologija.....	16
1.2 Tankio funkcionalo teorija .....	21
1.3 Lokalinio tankio aproksimacija.....	25
1.4 Apibendrinto gradiento aproksimacija .....	26
1.5 Tiesinių padidintų plokščių bangų metodas .....	26
<b>2 TYRIMŲ METODIKA .....</b>	<b>30</b>
2.1 Eksperimentinių tyrimų metodika.....	30
2.1.1 <i>Optiniai eksperimentiniai tyrimai</i> .....	30
2.1.2 <i>Dielektriniai ir elektriniai tyrimai</i> .....	32
2.2 Teorinių skaičiavimų metodika.....	32
2.2.1 <i>Kompiuterinė programa WIEN2k</i> .....	33
2.2.2 <i>Gardelės dinamikos tyrimai su PHONON</i> .....	35
<b>3 CHEMINIO RYŠIO TYRIMAS .....</b>	<b>36</b>
3.1 Įvadas .....	36
3.2 BiSBr ir BiSeBr kristalų elektronų krūvio tankio tyrimas .....	36
3.3 Trečiojo skyriaus išvados.....	41
<b>4 BiSI, BiSbI, BiSbBr, BiSeI, BiSeBr, SbSI, SbSeI, SbSbBr IR SbSeBr PUSLAIDININKINIŲ, IR FEROELEKTRINIŲ JUNGINIŲ ELEKTRONINĖ STRUKTŪRA .....</b>	<b>42</b>
4.1 Įvadas .....	42
4.2 Tūrinė optimizacija ir tikslinančios aproksimacijos pasirinkimas .....	42

4.3 Elektronų būsenų tankių tyrimas.....	44
4.4 Juostinės sandaros tyrimas .....	48
4.5 Ketvirtojo skyriaus išvados .....	51
<b>5 BiSI, BiSb, BiSbBr, BiSeI, BiSeBr, SbSI, SbSeI, SbSbBr IR SbSeBr</b>	
<b>PUSLAIDININKINIŲ, IR FEROELEKTRINIŲ JUNGINIŲ OPTINĖS</b>	
<b>SAVYBĖS.....</b>	<b>52</b>
5.1 Įvadas .....	52
5.2 Optinių savybių tyrimas spektroskopinės elipsometrijos metodais.....	52
5.3 Sugerties, atspindžio ir elektronų energijos nuostolių funkcijų spektrai.....	58
5.4 Dvejo lūžio tyrimas feroelektrinio fazinio virsmo srityje .....	62
5.5 Penktojo skyriaus išvados .....	66
<b>6 BiSI, SbSI IR SbSbBr KRISTALŲ GARDELĖS DINAMIKA .....</b>	<b>68</b>
6.1 Įvadas .....	68
6.2 Fononų būsenų tankių tyrimas .....	68
6.3 Virpesių dispersijos tyrimas .....	71
6.4 Šeštojo skyriaus išvados.....	75
<b>7 SbSI IR SbSbBr KRISTALŲ VIRPESIŲ TERMODINAMINĖS FUNKCIJOS</b>	
<b>PARAELEKTRINĖJE IR FEROELEKTRINĖJE FAZĖSE .....</b>	<b>76</b>
7.1 Įvadas .....	76
7.2 Fononų laisvoji energija ir atomų vidutiniai kvadratiniai poslinkiai harmoniniame ir kvaziharmoniniame artiniuose .....	76
7.3 Helmholtzo laisvosios energijos, vidinės energijos ir entropijos tyrimas feroelektrinio fazinio virsmo srityje.....	80
7.4 Anharmonizmo įtaka SbSI ir SbSbBr virpesių termodinaminėms funkcijoms.....	83
7.5 Septintojo skyriaus išvados .....	84
<b>8 DIELEKTRINIŲ POKYČIŲ TYRIMAS .....</b>	<b>86</b>
8.1 Įvadas .....	86
8.2 SbSI ir SbSeI kristalų dielektriniai pokyčiai 270 – 440 K temperatūros srityje .....	86
8.3 Aštuntojo skyriaus išvados.....	90
<b>BENDROSIOS IŠVADOS .....</b>	<b>91</b>
<b>LITERATŪRA.....</b>	<b>94</b>
<b>PRIEDAS.....</b>	<b>105</b>
Atomų radiusai .....	105
Kristalinių gardelių parametrai ir atomų koordinatės.....	105
<b>PADĖKA .....</b>	<b>108</b>

## **Pagrindiniai žymėjimai ir terminai**

DFT (*angl.* Density Functional Theory) – Tankio funkcionalo teorija.

GGA (*angl.* Generalized Gradient Approximation) – Apibendrinto gradiento aproksimacija.

LDA (*angl.* Local Density Approximation) – Lokalinio tankio aproksimacija.

PBE – J. P. Perdewo (J. P. Perdew), K. Burkės (K. Burke) ir M. Ernzerhofo (M. Ernzerhof) funkcionalo metodas.

WuC – Vu-Koheno (Wu-Cohen) funkcionalo metodas.

SCF (*angl.* Self-Consistent Field) – Suderintinio lauko metodo procedūra.

APW (*angl.* Augmented Plane Wave) – Padidintos plokščios bangos.

LAPW (*angl.* Linearized Augmented Plane Wave) – Tiesinės padidintos plokščios bangos.

FP-LAPW (*angl.* Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) – Pilno potencialo tiesinės padidintos plokščios bangos.

RMT – „Muffin-tin“ radiusas.

DOS – (*angl.* Density of States) – Būsenų tankiai.

P-DOS arba *partial*-DOS – Daliniai būsenų tankiai.

Ground-state energy – Kvant. mech. žemiausios energijos būseną.

## Rezultatų apibavimas

Autorius yra paskelbęs 18 mokslinių straipsnių iš jų 13 yra tiesiogiai susiję su disertacijos tema ir yra įtraukti į Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazę. Autorius parengė ir konferencijose pristatė 13 mokslinių pranešimų, iš jų 4 pranešimai yra nacionalinėse konferencijose. Tiesiogiai su disertacijos tema susiję 7 moksliniai pranešimai.

## Autoriaus moksliniai straipsniai tiesiogiai susiję su disertacijos tema

Leidiniuose referuojamuose Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazėje (pateikiant pilną leidinio pavadinimą).

- S1.** A. Audzijonis, A. Rėza, R. Žaltauskas, L. Žigas, R. Sereika, C. Paškevič, A. Pauliukas, *Spectroscopic ellipsometry studies of ferroelectric  $SbSe_xS_{1-x}I$  crystals*, *Ferroelectrics*. ISSN 0015-0193. Vol. 366 (2008), p. 45-54.
- S2.** A. Audzijonis, R. Sereika, R. Žaltauskas, *Antiferroelectric phase transition in  $SbSI$  and  $SbSeI$  crystals*, *Solid State Communications*. ISSN 0038-1098. Vol. 147, no. 3/4 (2008), p. 88-89.
- S3.** A. Audzijonis, L. Žigas, R. Žaltauskas, R. Sereika, A. Pauliukas, *Origin of the optical anomalies near the ferroelectric phase transition in  $SbSI$  and  $SbSBr$  crystals*, *Ferroelectric Letters*. ISSN 0731-5171. Vol. 35 (2008), p. 51-61.
- S4.** A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, R. Sereika, R. Žaltauskas, D. Balnionis, A. Rėza, *Electronic structure and optical properties of  $BiSeI$  crystal*, *Physica status solidi. B, Basic solid state physics*. ISSN 0370-1972. Vol. 246, no. 7 (2009), p. 1702-1708.

- S5.** A. Audzijonis, R. Sereika, R. Žaltauskas, L. Žigas, *Optical spectra of bismuth sulfochloride crystals*, Physica status solidi. B, Basic solid state physics. ISSN 0370-1972. Vol. 247, no. 1 (2010), p. 176-181.
- S6.** A. Audzijonis, R. Žaltauskas, R. Sereika, L. Žigas, A. Rėza, *Electronic structure and optical properties of BiSI crystal*, Journal of physics and chemistry of solids. ISSN 0022-3697. Vol. 71, iss. 6 (2010), p. 884-891.
- S7.** A. Audzijonis, R. Sereika, *The thermodynamic functions of SbSBr crystal*, Phase transitions: a multinational journal. ISSN 0141-1594. Vol. 83, iss. 5 (2010), p. 389-395.
- S8.** A. Audzijonis, L. Žigas, G. Gaigalas, R. Sereika, B. Žygaitienė, *Density functional calculation of the photoelectron emission spectra of BiSbI crystal and molecular clusters*, Journal of cluster science. ISSN 1040-7278. Vol. 21, no. 4 (2010), p. 1-13.
- S9.** A. Audzijonis, L. Žigas, A. Kvedaravičius, R. Sereika, R. Žaltauskas, A. Čerškus, *Investigation of vibration spectrum ferroelectric semiconductor SbSBr nanowire*, Physica B: Condensed Matter. ISSN 0921-4526. Vol. 405, iss. 17 (2010), p. 3599-3604.
- S10.** A. Audzijonis, R. Sereika, L. Žigas, R. Žaltauskas, A. Kvedaravičius, *Lattice dynamics of ferroelectric SbSBr crystal*, Ferroelectrics. ISSN 0015-0193. Vol. 413, iss. 1 (2011). p. 434-442.
- S11.** A. Audzijonis, L. Žigas, R. Sereika, A. Kvedaravičius, *The nature of the ferroelectric phase transition in the modified SbSI ceramics*, Ferroelectrics. ISSN 0015-0193. Vol. 425, iss. 1 (2011), p. 45-53.
- S12.** A. Audzijonis, R. Sereika, R. Žaltauskas, A. Rėza, *Optical properties of BiSbBr and BiSeBr crystals*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, ISSN 0022-3697. Vol. 72, iss. 12 (2011), p. 1501-1505.
- S13.** A. Audzijonis, R. Sereika, R. Žaltauskas, *Birefringence and refractive indices of ferroelectric SbSI*, Phase transitions: a multinational journal. ISSN 0141-1594. Vol. 85, iss. 6 (2012), p. 542-552.

## **Kiti autoriaus moksliniai straipsniai**

- S14.** P. Pipinys, A. Audzijonis, R. Sereika, R. Žaltauskas, V. Lapeika, *Current Mechanism in  $SbS_{1-x}Se_xI$  Crystals*, *Ferroelectrics*. ISSN 0015-0193. Vol. 350 (2007), p. 111-117.
- S15.** A. Audzijonis, R. Sereika, V. Lapeika, R. Žaltauskas, *Current mechanism in  $SbSeI$  crystals based on phonon-assisted tunnelling emission*, *Physica status solidi. B, Basic solid state physics*. ISSN 0370-1972. Vol. 244, no. 9 (2007), p. 3260-3264.
- S16.** P. Pipinys, R. Sereika, *Comment on 'Conductivity of single  $Mo_6S_9-xI_x$  molecular nanowire bundles'*, *Nanotechnology*. ISSN 0957-4484. Vol. 18, iss. 50 (2007). p. 508001-508002.
- S17.** A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, R. Sereika, A. Čerškus, A. Pauliukas, R. Žaltauskas, *Investigation of the Vibrational Spectra of a  $SbSI(Sb_2S_3)_{0.15}$  Crystals in Harmonic and Anharmonic Approximations*, *Ferroelectrics*. ISSN 0015-0193. Vol. 377 (2008), p. 22-35.
- S18.** P. Pipinys, A. Rimeika, R. Sereika, *Phonon-assisted tunneling theories applied to electronic conduction in nanowires of inorganic compounds*, *Physics, chemistry and application of nanostructures: reviews and short notes: proceedings of the international conference on nanomeeting 2009: [May 26-29, 2009, Minsk, Belarus]*. ISBN 9789814280358 P. 48-51.

## **Autoriaus mokslinių konferencijų pranešimų tezės susijusios su disertacija**

- T1.** A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, R. Sereika, R. Žaltauskas, A. Rėza, *Optical properties of  $BiSeI$  crystals*, *Radiation interaction with material and its use in technologies 2008: international conference: Kaunas, Lithuania 24-27 September: program and materials*. ISSN 1822-508X p. 258-262.



- T2.** A. Audzijonis, G. Gaigalas, R. Sereika, L. Žigas, R. Žaltauskas, *BiSI kristalo struktūra (Electronic structure of the BiSI crystal)*, 38-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija: programa ir pranešimų tezės, 2009 m. birželio 8-10 d., Vilnius. ISBN 9789955334477 P. 44.
- T3.** A. Audzijonis, R. Sereika, R. Žaltauskas, A. Rėza, *Optinės BiSI kristalo savybės (Optical properties of the BiSI crystal)*, 38-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija: programa ir pranešimų tezės, 2009 m. birželio 8-10 d., Vilnius. ISBN 9789955334477 P. 244.
- T4.** R. Sereika, A. Budinavičius, S. Garunkštis, *First principles density functional calculations of electronic structure and optical properties in BiSBr and BiSeBr crystals*, Laisvieji skaitymai 2010: 53<sup>rd</sup> scientific conference for young students of physics and natural sciences: programme and abstracts [2010 March 24-27, 2010, Vilnius, Lithuania] P. 51-52.
- T5.** A. Audzijonis, L. Žigas, R. Sereika, R. Žaltauskas, A. Kvedaravičius, *Photoelectron emission spectra of BiSCl crystal and molecular cluster*, Radiation interaction with material and its use in technologies 2010: 3<sup>rd</sup> international conference: Kaunas, Lithuania 20-23 September: program and materials. ISSN 1822-508X p. 122-124.
- T6.** R. Sereika, A. Audzijonis, R. Žaltauskas, L. Žigas, *Phonon dispersion of SbSBr crystal*, 3<sup>rd</sup> Workshop on ab-initio phonon calculations: Poland, Cracow, 2-4 December, 2010, p. 36.
- T7.** A. Audzijonis, L. Žigas, R. Žaltauskas, R. Sereika, A. Kvedaravičius, V. Šiaudvytis, *SbSeBr optinių savybių tyrimas (Investigation of the optical properties of SbSeBr)*, 39-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija: programa ir pranešimų tezės, 2011 m. spalio 6-8 d., Vilnius. ISBN 9789955634645 P. 40.

## **Kitos autoriaus mokslinių konferencijų pranešimų tezės**

- T8.** A. Audzijonis, C. Klingshirn, L. Žigas, A. Pauliukas, R. Žaltauskas, A. Čerškus, A. Kvedaravičius, R. Sereika, *Investigation of the vibrational spectrum of SbSeI crystals*, Radiation interaction with material and its use in technologies 2006: International conference, Kaunas, Lithuania, 28-30 September, 2006: program and materials. ISSN 1822-508X. Kaunas. 2006, p. 202-207.
- T9.** A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, R. Žaltauskas, A. Pauliukas, A. Čerškus, A. Kvedaravičius, R. Sereika, *Teorinis BiSeI molekulinio klasterio valentinių juostų PES tyrimas*, 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija: programa ir pranešimų tezės, 2007 m. birželio 11-13 d., ISBN 978-9955-33-030-1. Vilnius: Vilniaus universitetas, 2007, p. 218.
- T10.** R. Sereika, *Current mechanism in SbSeI crystals based on phonon-assisted tunneling emission*, Laisvieji skaitymai 2007: 50<sup>th</sup> scientific conference for young students of physics and natural sciences, 13 April, 2007. Vilnius: Vilnius University. Faculty of Physics, 2007, p. 41-42.
- T11.** R. Sereika, A. Audzijonis, *Electron-phonon interaction in BiSeI and BiSI crystals*, 12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter: [Paris, France, July 15-20, 2007]. Paris: Institut des Nanosciences de Paris, 2007, p. 141-142.
- T12.** A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, R. Sereika, A. Čerškus, A. Pauliukas, R. Žaltauskas, *Ab initio investigation of the vibrational spectra of a SbSI(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub> crystals in harmonic approximation*, 2<sup>nd</sup> Workshop on ab-initio phonon calculations: Poland, Cracow, 6-8 December, 2007, p. 62.
- T13.** R. Sereika, *Elektron-fononinės sąveikos temperatūrinė priklausomybė paraelektriniuose ir feroelektriniuose puslaidininkiuose*, Laisvieji skaitymai 2008: 51-oji mokslinė konferencija, Vilnius, 2008 m. balandžio 4 d. p. 93-95.

## **Disertacijos struktūra**

Disertacinį darbą sudaro autoriaus publikuotų darbų sąrašas, įvadas (mokslinis naujumas ir praktinė nauda, darbo tikslai, darbo uždaviniai ir ginamieji teiginiai), 8 skyriai (du pirmi yra literatūros apžvalga bei tyrimų metodika, likusieji aprašo ir nagrinėja darbo rezultatus), bendrosios išvados, nuorodos į 115 literatūros šaltinių ir priedas. Iš viso disertaciją sudaro 108 puslapiai, juose pateiktos 9 lentelės ir 47 paveikslai.

## IVADAS

$A^V B^{VI} C^{VII}$  (kur  $A^V$  – As, Sb, Bi;  $B^{VI}$  – O, S, Se, Te;  $C^{VII}$  – F, Cl, Br, I) junginiai yra puslaidininkiai – feroelektrikai. Žinoma, kad kai kuriuose iš jų vyksta faziniai virsmai. Šie junginiai labiausiai pasižymi dideliu pjezomoduliu, dideliu jautrumu išoriniam slėgiui, komplikuota anizotropine struktūra, fotolaidumu ir didele draustinės juostos priklausomybe nuo temperatūros. Juose vyksta piroelektriniai, elektromechaniniai, elektrooptiniai ir daugybė kitų netiesinės optikos efektų. Technologiškai, šie junginiai, nesunkiai pritaikomi žemo slėgio davikliuose, mikrobangų, ar pjezoelektriniuose prietaisuose [1-11], taip pat naudojami kaip atminties elementai [12-14].

Tarp šių trigubų junginių populiariausias ir geriausiai ištirtas yra SbSI kristalas. 1962 m. jame atrastas feroelektrinis fazinis virsmas, kurio temperatūra  $T_c \approx 295$  K [1-3]. Todėl šis junginys susilaukė didelio eksperimentinės fizikos atstovų dėmesio. SbSBr kristalas taip pat turi feroelektrinį fazinį virsmą, kurio temperatūra  $T_c = 22,8$  K [1, 2]. Dėl žemos fazinio virsmo temperatūros jis buvo kiek mažiau eksperimentiškai tyrinėtas. Šie junginiai sudomino ir teoretikus. 1968 m. buvo aptiktas trikrizinis taškas [11]. Atlikta nemažai minkštosios modos prigimties tyrinėjimų. Išnagrinėtos anomalijos feroelektrinio fazinio virsmo srityje. Kristalams auginti išbandyta daugybė metodų. Paprasčiausias jų – tiesiogiai jungiant pirminius elementus. SbSI galima nesudėtingai gauti sulydant  $Sb_2S_3$  ir  $SbI_3$  bei vėliau atšaldytą lydinį gryninant skiestoje druskos rūgštyje arba kaitinant jodą su stibio sulfidu  $Sb_2S_3$ . Visgi plečiantis šiuolaikinėms technologijoms vis populiareesnės nanotechnologijos ir nauji gamybiniai būdai, leidžiantys junginius gauti mažesnių matmenų ir didesnių technologinių perspektyvų. 1999 m. SbSI kristalo kvantiniai taškai gauti organiškai modifikuotu  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  junginiu naudojantis zolis-gelis technologija [15]. Vėliau SbSI nanokristalai gauti organiškai modifikuotuose  $TiO_2$  stikluose [16, 17]. Dar vėliau SbSI nanodariniai gauti hidroterminiu [18], frezavimo [19], o taip pat ir ultragarsinio švitinimo [20, 21] būdais.

Tarp junginių su bismuto atomais, pastaruoju metu, atrasta nemažai gamybinių perspektyvų elektronikos prietaisų kūrimui [22], energijos taupymo ir saulės elementų gamybos srityje [23-25], netgi pritaikymo nuotekų valymo įrenginiuose [26-28]. Greta praktinių taikymų junginiai yra įdomus fundamentinių tyrimų objektas. Dauguma eksperimentinių matavimų publikuojama be fizikinio reiškinių aiškinimo. Eksperimentinių rezultatų analizavimas ir sprendimų ieškojimas turi principinę teorinę reikšmę paaiškinant, nuo ko priklauso šių junginių elektroninė sandara. Kaip žinia, fundamentinių tyrimų nauda aiškėja gerokai vėliau, tačiau jų taikymo sritis būna nepalyginamai platesnė, o efektas didesnis. Šie tyrimai lemia visuomenės pažangą. Todėl labai svarbu iširti ir paaiškinti šiuose junginiuose vykstančius fizikinius procesus, kurie ir nulemia medžiagos savybes.

## **Mokslinis naujumas ir praktinė nauda**

Pasitelkiant šiuolaikines technologijas, pirmą kartą, plačiame energijų intervale apskaičiuotos elektroninės struktūros priklausomybės, optiniai spektrai, termodinaminės funkcijos ir kt. Atlikti skaičiavimai palyginti su eksperimentiniais matavimais, o taip pat su kitų autorių panašiais skaičiavimais. Teoriškai paaiškinta optinių anomalijų prigimtis SbSI ir SbSBr feroelektrinių fazinių virsmų srityje. Elektroninės struktūros ir optinių savybių tyrimai padėjo paaiškinti šių junginių anizotropijos prigimtį, nustatyti elektronų būsenų tankius valentinėje juostoje, tarpatominius elektronų krūvių pasiskirstymus, plazminio judėjimo dažnį ir daugelį kitų dalykų.

Darbe pateikiami pirmą kartą atlikti eksperimentiniai spektroskopinės elipsometrijos matavimai iš garų fazės užaugintiems SbSI,  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ , BiSI, BiSeI, BiSBr, BiSeBr ir SbSeBr kristalams. Bridžmeno-Stokbergerio (Bridgman-Stockbarger) metodu išauginti kristalai buvo tyrinėjami aukštose temperatūrose bei įvairiuose dažniuose matuojant elektrinę talpą ir varžą išilgai  $c(z)$  kristalografines ašies. Naujai aptiktas antiferoelektrinis fazinis virsmas [S2] parodo nepakankamą šių junginių tyrimų išbaigtumą ir verčia iš naujo

peržiūrėti skelbiamas charakteristikas. Darbe atlikti teoriniai ir eksperimentiniai tyrimai leidžia giliau pažvelgti į  $A^V B^VI C^{VII}$  junginių struktūrą. Išryškinamos aktualiausios ir mažiausiai ištirtos sritys.

## Darbo tikslai

- Ištirti BiSI, BiSbCl, BiSbBr, BiSeI, BiSeBr, SbSI, SbSbBr ir SbSeBr puslaidininkinių – feroelektrinių junginių elektroninę struktūrą ir optines savybes.
- Atlikti BiSbBr ir BiSeBr junginių cheminio ryšio tyrimą.
- Ištirti BiSI, BiSbCl, SbSI ir SbSbBr junginių virpesių spektrus ir termodinamines funkcijas.
- Ištirti 270 – 440 K temperatūroje vykstančius SbSI ir SbSeI junginių dielektrinės skvarbos pokyčius.

## Darbo uždaviniai

1. Derinti teorinius skaičiavimus ieškant optimaliausių junginių atitinkančių elementariosios gardelės parametrų. Atlikti tūrinės optimizacijos skaičiavimus, parinkti tinkamą skaičiavimams aproksimaciją.
2. Atlikti  $A^V B^VI C^{VII}$  tipo junginių elektroninės struktūros ir optinių spektrų skaičiavimus.
3. Išmatuoti ir aprašyti SbSI ir SbSeI kristalų dielektrinės skvarbos pokyčius antiferoelektrinio fazinio virsmo srityje.
4. Apskaičiuoti tarpatominio elektronų krūvio tankio pasiskirstymą BiSbBr ir BiSeBr kristaluose. Įvertinti kovalentinį ir joninį faktorius tarpatominiuose ryšiuose.
5. Teoriškai patikrinti ir patvirtinti SbSI kristalo eksperimentiškai išmatuotą dvejopą lūžį feroelektrinio fazinio virsmo srityje.
6. Apskaičiuoti  $A^V B^VI C^{VII}$  tipo junginių fononų būsenų tankius, dispersiją ir termodinamines funkcijas harmoniniame ir kvaziharmoniniame artiniuose.

7. Rasti skirtumą tarp termodinaminių funkcijų harmoniniame ir kvaziharmoniniame artiniuose SbSI, SbSBr kristaluose feroelektrinėje ir paraelektrinėje fazėse.
8. Nustatyti nesąveikaujančių ir sąveikaujančių fononų įtaką į feroelektrinį fazinį virsmą SbSI ir SbSBr kristaluose.

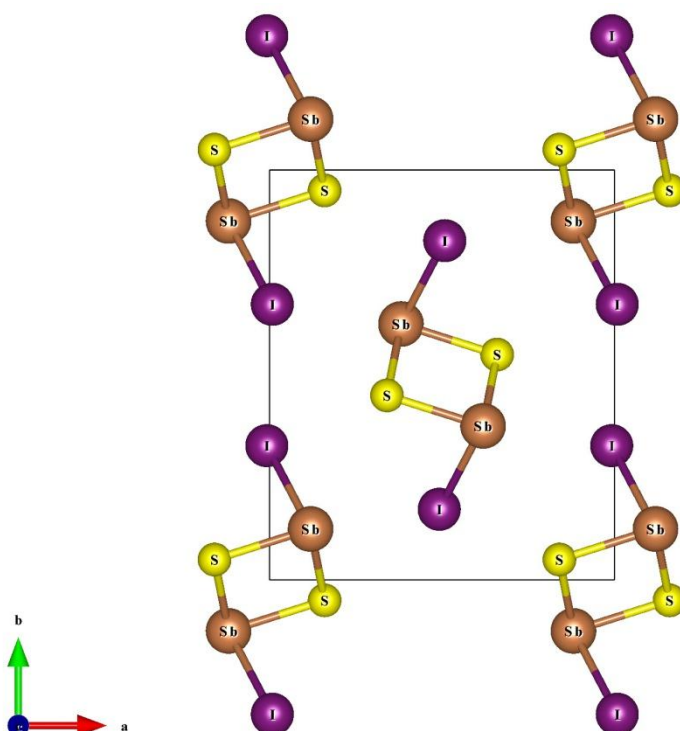
## **Ginamieji teiginiai**

1.  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalų valentinė ir laidumo juostos yra sudarytos iš atskirų atomų s ir p orbitalių. Elektronų būsenų tankiai ir elektroninės juostinės sandaros struktūra yra nulemta tarp juostinių elektroninių perėjimų, o taip pat skirtingų krūvių ir ryšių stiprių tarp atomų paviršiniuose ir tūriniuose sluoksniuose.
2. Optinių funkcijų spektrai  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalams pasižymi stipriu anizotropiškumu, o maksimumai įtakojami tarpjuostinių optinių šuolių.
3. SbSI kristalo dvejetainis lūžis feroelektrinėje fazėje priklauso nuo spontaninės poliarizacijos.
4. Elementariosios gardelės parametrai ir tarpfononinė sąveika yra esminės priežastys feroelektrinio fazinio virsmo atsiradimui SbSI ir SbSBr kristaluose.
5. Stipri tarp fononinė sąveika ir gardelės parametrai lemia stiprų  $B_{1u}$  minkštosios modos anharmonizmą ir sukuria dvislėnę elektroninę potencinę energiją, priklausančią nuo temperatūros.

# 1 LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 $A^V B^{VI} C^{VII}$ tipo kristalų struktūra ir jų tyrimų chronologija

Šiame darbe nagrinėjami  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalai sudaryti iš grandinelių nusitęsusių  $c(z)$  ašies kryptimi. Elementariojoje gardelėje yra po keturis kiekvienos rūšies atomus (1 pav. pateikiamas SbSI kristalo elementariosios gardelės vaizdas paraelektrinėje fazėje). Grandinelių viduje atomai surišti stipriais kovalentiniais – joniniais ryšiais, o tarp kaimyninių grandinelių veikia silpnos Van der Valso (Van der Waals) jėgos, todėl kristalų augimo greitis išilgai grandinelių yra 50 kartų didesnis, nei statmena kryptimi. Auginant iš garų fazės kristalai paprastai užauga adatų formos, kurių ašis sutampa su kristalografine ašimi  $c(z)$ . Tokių kristalų skerspjūvio forma nėra griežtai apibrėžta, o plotas nedidelis. Apytikriai kristalo matmenys  $2 \times 2 \times 15 \text{ mm}^3$ .



1 pav. SbSI elementariosios gardelės vaizdas  $a(x)$ - $b(y)$  plokštumoje. Braižymui panaudoti atominiai radiusai.



Kristalų gardelės struktūrą 1950 m. aprašė Dongé (Dönges) [29]. Tyrimų tikslumas nebuvo didelis, tačiau po to sekė daug tyrimų, kurių dėka pavyko nustatyti tikslius  $A^V B^VI C^{VII}$  kristalų gardelės parametrus ir koordinates. Didžioji šių kristalų dalis kristalizuojasi paraelektrinėje fazėje, 62-oje ortorombinėje erdvinėje grupėje  $Pnam (D_{2h}^{16})$  (1 lentelė). Ekvivalenčių atomų išsidėstymą elementariojoje gardelėje galima nustatyti pagal Wyckoff erdvinės grupės koordinates:

$$x, y, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4}.$$

Daugiausiai klausimų sukėlė SbSI kristalo koordinačių nustatymas, kadangi po atrasto feroelektrinio fazinio virsmo [3] koordinatės buvo tikslinamos ties fazinio virsmo temperatūra [30]. Feroelektrinio fazinio virsmo metu I atomo atžvilgiu pasislenka Sb ir S atomai. Sb atomai pasislenka apie 0,02 nm, o S atomai pasislenka apie 0,005 nm išilgai  $c(z)$  ašies. Tuo tarpu, SbSBr kristale, feroelektrinio fazinio virsmo metu Sb ir S atomai išilgai  $c(z)$  ašies pasislenka atitinkamai 0,0109 nm ir 0,0034 nm atžvilgiu Br. Ilgą laiką buvo manoma, kad SbSI kristale egzistuoja dvi fazės: feroelektrinė  $Pna2_1 (C_{2v}^9)$ , kur  $T < 298$  K ir paraelektrinė  $Pnam (D_{2h}^{16})$ , kur  $T > 298$  K. Tačiau vėliau iš Rentgeno (Röntgen) spektroskopijos tyrimų paaiškėjo, kad egzistuoja antiferoelektrinė fazė. Todėl SbSI kristalo fazių diagramoje yra trys fazės: feroelektrinė ( $T < 298$  K), antiferoelektrinė ( $298$  K  $< T < 410$  K) ir paraelektrinė ( $T > 410$  K) [31-33]. Visgi daugiausiai tyrimų atliekama temperatūroje, kuri yra žemiau 410 K. Literatūroje yra paskelbta tik keletas darbų, kurie nagrinėja vyksmus aukštesnėse temperatūrose [31-34].

Tačiau ne visi  $A^V B^VI C^{VII}$  junginiai kristalizuojasi  $Pnam (D_{2h}^{16})$  erdvinėje grupėje. 2 lentelėje pateikti BiOCl, BiOBr ir BiOI kristalai, kurie kristalizuojasi tetragoninėje  $P4/nmm (D_{4h}^7)$  erdvinėje grupėje. 3 lentelėje pateikiami heksagoninėje  $P\bar{3}m1 (D_{3d}^3)$  erdvinėje grupėje susiformavę  $A^V B^VI C^{VII}$  grupės kristalai.

**1 lentelė.** Ortorombinėje erdvinėje grupėje susikristalizavusių  $A^V B^VI C^{VII}$  kristalų gardelės parametrai ir tankiai.

Junginys	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$d_x$ (g cm <sup>-3</sup> )
<b>SbSI</b>	8,52	10,13	4,10	5,33
<b>SbSBr</b>	8,20	9,70	3,95	4,94
<b>SbSeI</b>	8,65	10,38	4,12	5,88
<b>SbSeBr</b>	8,30	10,20	3,95	5,57
<b>SbTeI</b>	9,18	10,80	4,23	5,96
<b>BiSCl</b>	7,70	9,87	4,02	6,04
<b>BiSBr</b>	8,02	9,70	4,01	6,83
<b>BiSI</b>	8,46	10,15	4,14	6,87
<b>BiSeCl</b>	12,37	18,10	4,08	7,05
<b>BiSeBr</b>	8,18	10,47	4,11	6,94
<b>BiSeI</b>	8,71	10,54	4,19	7,16

**2 lentelė.** Tetragoninėje erdvinėje grupėje susikristalizavusių  $A^V B^VI C^{VII}$  kristalų gardelės parametrai.

Junginys	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Gardelė stabili žemiau
<b>BiOCl</b>	3,883	7,347	575 °C
<b>BiOBr</b>	3,915	8,076	560 °C
<b>BiOI</b>	3,984	9,128	300 °C

**3 lentelė.** Heksagoninėje erdvinėje grupėje susikristalizavusių  $A^V B^VI C^{VII}$  kristalų gardelės parametrai ir tankiai.

Junginys	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$d_x$ (g cm <sup>-3</sup> )
<b>BiTeBr</b>	4,23	6,48	6,90
<b>BiTeI</b>	4,30	6,80	7,01

Verta paminėti, kad tarp  $A^V B^VI C^{VII}$  junginių yra populiarūs ir jų mišinių tyrimai:  $SbSe_x S_{1-x} I$ ,  $SbSBr_x I_{1-x}$ ,  $Bi_x Sb_{1-x} SI$ ,  $SbO_x S_{1-x} I$ ,  $As_x Sb_{1-x} SI$ , kadangi fazinio virsmo temperatūra priklauso nuo mišinio sudėties. Pavyzdžiui,

SbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>I fazinio virsmo temperatūra  $T_c = 0 - 298$  K, SbSBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> kristalo fazinio virsmo temperatūra  $T_c = 22,8 - 298$  K, kuomet  $x$  kinta nuo 1 iki 0. Čia svarbų vaidmenį atlieka  $B_{1u}$  simetrijos žemo dažnio moda, kuri sukuria dvislėnę potencinę energiją. Fazinis virsmas įvyksta pasiekus potencinės energijos barjero vertę. Potencialinio barjero aukštis tarp slėnių priklauso nuo temperatūros, slėgio ir mišinio sudėties  $kT_c \approx \Delta V_p$ . Nustatyta, kad  $B_{1u}$  minkštoji moda turi dvi komponentes: minkštąją modą mikrobangų srityje [35-37] ir minkštąją modą infraraudonoje (IR) spektro srityje.  $B_{1u}$  minkštosios modos dviejų komponentių atsiradimo priežastys išsamiai aprašytos darbuose [38, 39].

Literatūroje aprašomi įvairiais būdais modifikuoti  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo junginiai [40-44]. Tuo siekiama iširti priemaišų poveikį kristalams, sustiprinti kristaluose esančius efektus, pakelti arba pažeminti fazinio virsmo temperatūrą ir pan. Autoriai [42] nustatė, kad SbSI kristalai su tam tikru, papildomu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> medžiagos kiekiu pakelia feroelektrinio fazinio virsmo temperatūrą iki 314 K. Fazinio virsmo temperatūra taip pat keičiasi, jeigu SbSI kristalų auginimo metu įvedamas tam tikras Cl kiekis [43]. Įvairiai modifikuoti SbSI kristalai taip pat tyrinėti autorių [44]. Išmatuotos kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės ir dažninės charakteristikos mikrobangų srityje.

Siekiant iširti optines savybes kristalai buvo tyrinėjami grupių teorijos metodais [45], nagrinėjama spektro simetrija. Tyrimų pagrindą sudarė erdviųjų simetrijos grupių modelis, pasiūlytas [46] darbe. Toliau tyrinėjimai buvo tęsiami kitų autorių [47]. Jie atliko teorinę šios simetrijos grupių analizę ir įvertino kristalų atspindžio spektrus. Kaip žinoma [48], atspindžio spektruose stebimos smailės gali atsirasti trimačiuose kristaluose, kuriuose yra du energetiškai artimi kritiniai taškai. Tačiau tam, kad atspindžio spektro smailė atsirastų stipria anizotropija pasižyminčiuose kristaluose, kurie gali būti aproksimuoti vienmačiu arba dvimačiu modeliu, pakanka ir vieno „balno“ tipo kritinio taško [49]. Kristalų atspindžio spektrų forma visose fazėse yra panaši. Tačiau visais atvejais skiriasi šuolių energijos, kurios visose poliarizacijose

nulemia atspindžio spektrų ypatumus. Naudojant atspindžio [50] bei Ramano (Raman) [51] matavimus gauti BiSBr ir BiSeBr kristalų ilgabangių fononų spektrai. BiSBr Ramano spektro [51] interpretacijai gardelės dinaminiai skaičiavimai  $k \approx 0$  fononams atlikti naudojantis paprastu Borno von Karmano (Born–von Karman) modeliu, gautas neblogas atitikimas tarp teorinių ir eksperimentinių fononų dažnių.

Pirmi teoriniai elektroninės struktūros skaičiavimai šio tipo kristalams buvo atliekami imant vieną grandinėlės molekulę arba molekulinį klasterį, kurį sudaro tam tikras molekulių skaičius. Juostinė sandara paprastai būdavo tyrinėjama paimant tam tikrą jonių cheminio ryšio modelį tarp vienos grandinėlės atomų ir skaičiuojamas vienmatės Brijueno zonos energijų spektras, atmetant bet kokias sąveikas tarp atomų, priklausančių skirtingoms grandinėms [52]. Vėliau buvo siekiama patobulinti skaičiavimų metodiką, kad tikslumas būtų pakankamas rimtesniems draustinės juostos tyrimams. Paplito skaičiavimai naudojant pseudopotencialo metodą. Atlikti SbSI, SbSBr, SbSeI, SbSeBr, BiSI, BiSBr ir BiSeBr juostinės sandaros, krūvių ir būsenų tankio skaičiavimai energijų srityje nuo 2 iki -2 eV [53, 54]. Nustatyta, kad visų kristalų draustinė juosta yra netiesioginė. Šiuolaikiniai kristalų elektroninės struktūros ir optinių savybių skaičiavimai remiasi kvantine chemija. Išskiriamos trys kryptys: neempiriniai, pusiau empiriniai ir tankio funkcionalo metodai. Neempiriniai metodai dažnai vadinami *ab initio*, kas reiškia „nuo pat pradžios“. Tokiuose skaičiavimuose nenaudojami parametrai, gauti eksperimento metu. Pusiau empirinio metodo parametrai tiesiogiai priklauso nuo eksperimentinių duomenų. Tanko funkcionalo metodas užima tarpinę padėtį, nes naudoja eilę parametrų, kurie aproksimuoja elektroninių dujų savybių teorinių skaičiavimų rezultata. Remiantis šiais metodais pradėta tyrinėti molekulių, jų klasterių ir kristalų elektroninę struktūrą. Tyrinėta elektronfononinė sąveika, Jano Telerio (Jahn-Teller) efektas [55, 56]. Atlikta eilė skaičiavimų, kurie sėkmingai patvirtina Rentgeno fotoelektroninės emisijos spektro (XPS) iš valentinės juostos ir gilų lygmenų matavimus [57-

60]. Elektronų būsenų tankiai ir juostinė sandara  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalams tankio funkcionalo teorijos ir pseudopotencialo metodais plačiau nagrinėta [61-67] darbuose. Skaičiavimai atlikti paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse, nagrinėtas draustinės juostos kitimas įvairiuose Brijueno zonos taškuose, anizotropija ir kt. Tačiau dideli teorinių rezultatų neatitikimai su eksperimentiniais matavimais reikalauja tikslesnių skaičiavimo modelių paieškos. Teoriškai gauta kristalo elektroninė sandara labai stipriai priklauso nuo tankio matricos vertinimo metodo, skaičiavimo bazės pasirinkimo, galiausiai nuo pačio skaičiavimo modelio.

## 1.2 Tankio funkcionalo teorija

Žinoma, kad kietuosius kūnus sudaro sunkios teigiamai įkrautos dalelės (nukleonai) ir lengvesnės, neigiamai įkrautos dalelės (elektronai). Jeigu sistemoje turime  $N$  nukleonų, susiduriame su  $N+ZN$  tarpusavyje elektromagnetiškai sąveikaujančių dalelių problema. Tai vadinama, „daugelio kūnų“ problema ir ji yra sprendžiama naudojantis kvantine mechanika. Šiai sistemai yra užrašomas tikslus „daugelio dalelių“ hamiltonjanas:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (1.1)$$

Kur  $M_i$  – nukleono masė,  $Z_i$  – nukleono krūvis, o  $\vec{R}_i$  jo padėties vektorius. Elektrono masė ir jo padėties vektorius yra atitinkamai  $m_e$  ir  $\vec{r}_i$ . Pirmoji šio hamiltonjano dalis nusako nukleonų kinetinės energijos operatorių. Antroji – elektronų kinetinės energijos operatorių. Likusios trys hamiltonjano dalys nusako Kuloninę nukleonų ir elektronų tarpusavio sąveiką, elektronų tarpusavio sąveiką su kitais elektronais ir nukleonų tarpusavio sąveiką su kitais nukleonais.

Tiksliai išspęsti šį hamiltonjaną yra begalo sudėtinga ir beveik neįmanoma [68]. Tokioms sistemoms spręsti papildomai įvedamos įvairios aproksimacijos. Literatūroje yra žinomi du pagrindiniai metodai: Hartrio-Foko (Hartree-Fock) metodas (daugiausiai naudojamas teoriniams skaičiavimams chemijoje) ir tankio funkcionalo teorija (*angl.* Density Functional Theory – DFT). Pastarasis metodas daugiausiai naudojamas fizikos teoriniuose skaičiavimuose [68, 69]. Jis taip pat surado savo kelią į chemiją, kuris buvo oficialiai pripažintas Nobelio komiteto ir apdovanotas Nobelio premija chemijoje, šią premiją 1998 metais gavo Valteris Konas (Walter Kohn) [70]. Iš tiesų tankio funkcionalo teorijai pagrindus padėjo autorių Hohenbergo (Hohenberg) ir Kono, 1964 metais, paskelbtos dvi teoremos [71]. Po metų pasirodė Kono ir Šamo (Sham) lygtys [72], kurios tankio funkcionalo teorijai suteikė praktinį pritaikymą. Galima sakyti Kono-Šamo tankio funkcionalo teorija yra tiksli vienelektroninė teorija.

Daugelio dalelių Šredingerio (Schrödinger) lygtis, naudojant atominius vienetus, kur  $e = \hbar = e^2 / 4\pi\epsilon_0 = 1$  turi tokį pavidalą:

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right) \Phi(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}). \quad (1.2)$$

Čia  $\Phi(\vec{r})$  yra daugelio kūnų funkcija, kuri išreikšta per N vienelektroninių funkcijų sistemą

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \Psi_j(\vec{r}). \quad (1.3)$$

Čia  $\Psi_i(\vec{r})$  yra vienelektroninė banginė funkcija. Tankio funkcionalo teorija apima visas elektronų tarpusavio sąveikos dalis (pvz. Hartrio (Hartree) potencialą):

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (1.4)$$

kur  $\rho(\vec{r})$  yra žemiausios būsenos elektronų krūvio tankis

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.5)$$

Mainų ir koreliacijos efektą įvertina potencialas

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (1.6)$$

Jonų sąlygotą išorinį potencialą įvertina narys  $V_{ext}(\vec{r})$ .

Toliau nagrinėsime sistemą sudarytą iš nesąveikaujančių elektronų judančių išoriniame potenciale  $V_{eff}(\vec{r})$ , kuris susideda iš aukščiau minėtų potencialų:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (1.7)$$

Tokiu atveju Kono-Šamo lygtys yra sekančios:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (1.8)$$

Funkcionalas  $E[\rho(\vec{r})]$  įgauna tokią formą:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.9)$$

Čia  $T_S[\rho(\vec{r})]$  yra tarpusavyje nesąveikaujančių elektronų, kurių tankis  $\rho(\vec{r})$ , kinetinė energija

$$T_S[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.10)$$

Tokiu atveju Kono-Šamo banginės funkcijos privalo būti normuotos

$$\int |\Psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1. \quad (1.11)$$

Daugindami (1.8) iš  $\Psi_i^*(\vec{r})$ , o taip pat naudodami (1.11) ir (1.5) gauname lygtį:

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \Psi(\vec{r}) d\vec{r} + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = \\
 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} d\vec{r}.
 \end{aligned} \tag{1.12}$$

Lygtį (1.12) įstatę į (1.9) gauname funkcionalą:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} d\vec{r}. \tag{1.13}$$

Ši lygtis yra pradinis taškas atliekant tankio funkcionalo metodo taikymą praktikoje.

Lygtys (1.3) ir (1.13) turi būti sprendžiamos taikant SCF (*angl.* Self-Consistent Field) ciklą (suderintinio lauko metodo procedūra), kadangi dalis hamiltonjano priklauso nuo elektronų būsenų tankio ir ta dalis gali būti nustatyta sprendžiant Kono-Šamo lygtis. Interaktyvus SCF ciklas vyksta maždaug pagal tokį scenarijų:

- Iš pradžių naudojame kristale esančių atomų pozicijų tankumus. To dėka pavyksta suformuoti Kono-Šamo Hamiltono (Hamilton) operatorių.
- Toliau nustatinėjame elektronų tankį kristale sprenddami Kohn-Sham lygtis ir sumuodami elektronų tankius visose užimtose būsenose.
- Turėdami naują elektronų būsenų tankį galime perskaičiuoti potencialą ir suformuoti naują Hamiltono operatorių.

Ciklas kartojamas tiek, kiek reikalinga, kad patenkintume užsiduotą konvergavimo kriterijų. Konvergavimo rezultatai yra nepriklausomi nuo pradinio potencialo ir tuo pačiu nuoseklūs.

Taigi,  $E[\rho(\vec{r})]$  gaunamas minimizuojant (1.13) funkcionalą, kuris atliekamas keičiant  $\rho(\vec{r})$ . Viennelektroninė energija gaunama iš sistemos N vienelektroninių lygčių.



$$\hat{E}[\rho(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (1.14)$$

Mainų ir koreliacijos efektą įvertinantis potencialas (1.6) skaičiuojamas aproksimuojant mainų ir koreliacijos energiją  $E_{xc}$ . Tai galima atlikti taikant lokalinio tankio aproksimaciją (*angl.* Local Density Approximation) arba apibendrinto gradiento aproksimaciją (*angl.* Generalized Gradient Approximation). Kono-Šamo lygčių [72] sprendimui yra išvystyta daugybė metodų.

### 1.3 Lokalinio tankio aproksimacija

Lokalinio tankio aproksimacijoje mainų ir koreliacijos energija yra aproksimuojama remiantis  $E_{xc}^{LDA}$  lygtimi (1.15), kur  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  yra mainų ir koreliacijos energijos tankis – funkcija homogeninėse dujose. Šioje sistemoje yra tik vienintelis lemiamas veiksnys t. y. elektronų tankis  $\rho(\vec{r})$ , kuris surandamas dalinant medžiagą į begalo mažus gabaliukus su pastoviu tankiu, dėl to ir pavadinimas „lokalinio tankio aproksimacija“.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d(\vec{r}). \quad (1.15)$$

Šią lokalinio tankio aproksimaciją galima suskaidyti į dvi komponentes:

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA}. \quad (1.16)$$

Pirmoji komponentė  $E_x^{LDA}$  yra mainų energija, kuri nusakoma pagal Pauli atmetimo principą. Lokalinio tankio aproksimacijoje daroma prielaida, kad bet kurioje padėtyje  $\vec{r}$  pasikeitimo energija realioje sistemoje (nehomogeninės elektroninės dujos) gali būti traktuojama kaip energija atitinkanti homogeninės elektroninės dujų sistemos tankį. Pastarajam tiksli formuluotė yra žinoma [73]:

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d(\vec{r}). \quad (1.17)$$

Antroji komponentė yra vadinama koreliacijos energija  $E_c^{LDA}$ . Ji įvedama atsižvelgiant į elektronus, kurie turi vienodą sukinių ir sąveikauja tarpusavyje. Abi komponentės  $E_x^{LDA}$  ir  $E_c^{LDA}$  gali būti apskaičiuotos, naudojant kvantinį Monte Karlo (Monte Carlo) metodą [74].

## 1.4 Apibendrinto gradiento aproksimacija

Atsižvelgiant į tai, kad lokalinio tankio aproksimacijoje naudojama pastovių elektroninių dujų tankio pasikeitimo energija, apibendrinto gradiento aproksimacijoje įvertinama daugiau. Apibendrinto gradiento aproksimacija įvertina kai kuriuos sistemos nehomogiškumus įtraukiant elektronų tankio gradientą į funkcionalą. Kitais žodžiais, tankio gradientas atlieka svarbų vaidmenį, nes mainų ir koreliacijos energijos skaičiavimų visuma nėra paremta vien tik lokaliniu tankiu tame tūryje, bet ir priklauso nuo tankio artimame tūryje.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d(\vec{r}). \quad (1.18)$$

Praktiniams skaičiavimams įgyvendinti funkcionalas  $\varepsilon_{xc}^{GGA}$  turi būti parametrizuotas. Šiame darbe skaičiavimams panaudota parametrizacija yra Perdevo (Perdew), Burkės (Burke) ir Ernzerhofo (Ernzerhof) autorių [75].

## 1.5 Tiesinių padidintų plokščių bangų metodas

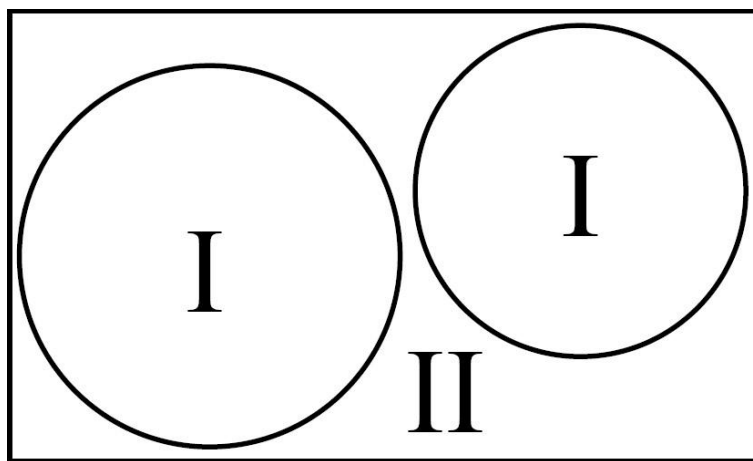
Remiantis Blocho (Bloch) teorema galima nustatyti atskirų dalelių banginės funkcijos kraštines sąlygas. Bendras sprendimas šioms banginėms funkcijoms yra gaunamas per plokščias bangas. Kristalo banginė funkcija konstruojama iš plokščių bangų  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ , su banginiu vektoriumi  $\vec{k}$  ir funkcija, kuri yra periodinė kristalo gardelėje:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{r}), \quad (1.19)$$

$$u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r}). \quad (1.20)$$

Čia  $\vec{R}$  yra gardelės vektorius tikroje erdvėje.

Idealiame kristale, dėka simetrijos translacijos, „begalybės“ problema sumažinama iki nedidelio atomų kiekio. Madelungas (Madelung) [76] parodė, kad pamatinis rinkinys (*angl.* Basis Set), kurį sudaro plokščios bangos yra labai didelis, nes šalia nukleonų yra stiprios fliuktuacijos. 1937 m. Slateris (Slater) pasiūlė didinti plokščių bangų pamatinį rinkinį atominių sferų srityje įvedant bazines funkcijas, kurios yra labiau tinkamos aprašyti atomines bangines funkcijas. Tai padarė didelę įtaką „padidintam plokščių bangų“ APW (*angl.* Augmented Plane Wave) metodui [77]. Tačiau, šis pamatinis rinkinys veda į netiesinių (kurios netenkina superpozicijos principo) tikrinių verčių problemą, kurią sunku išspręsti. 1975 m. Andersen (Andersen) pasiūlė skleisti energijos priklausomybę spindulių banginėms funkcijoms atominėse sferose su jų energijos išvestine, tokiu būdu sukurdamas „tiesinių padidintų plokščių bangų“ LAPW (*angl.* Linearized Augmented Plane Wave) metodą [78]. Šis metodas ir yra vienas populiariausių ir tiksliausių metodų, naudojamų kristalams tankio funkcionalo teorijoje. Taikant šį metodą elementarioji celė yra padalijama į nepersiklojančias sritis (2 pav.): atominių sferų sritis (I), likusi tūrio dalis - tarpinė sritis (II).



2 pav. Elementariosios celės dalijimas LAPW metode.

Nepersiklojančios atominės srities radiusas yra vadinamas „muffin-tin“ radiusu – RMT. Paprastai stengiamasi jį paimti kuo didesnį, tačiau su sąlyga,

kad sferos nepersiklos. Tarpinėje srityje banginė funkcija yra skleidžiama į plokščias bangines funkcijas, kurios turi Blocho formą:

$$\phi_{\vec{k}_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{i\vec{k}_n \vec{r}}. \quad (1.21)$$

Čia  $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$ ,  $\vec{k}$  yra banginis vektorius pirmoje Brijueno zonoje,  $\vec{K}_n$  – atvirkštinės gardelės vektorius.

Tam, kad išvengti didelio plokščių bangų kiekio aprašant banginę funkciją ties nukleonais, pamatinis rinkinys yra didinamas. Per atominę sferą  $t$  banginę funkciją atstovauja tiesinės kombinacijos sandauga tarp apskritiminių funkcijų  $u_l = (r, E_l)$  ir nuo kampo priklausančios gardelės harmonikos  $Y_{lm}(\hat{r})$ . Apskritiminės dalys gali būti skaičiuojamos skaitmeniškai integruojant apskritiminę Šredingerio lygtį išilgai apskritiminio tinklelio:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right\} ru(r, E) = 0. \quad (1.22)$$

Iš lygties (1.22) matome, kad sferinės funkcijos yra energijos funkcijos, kurios gali būti sprendžiamos pakartotinai skaičiuojant determinantą. Tai atliekama taikant originalų APW metodą [77]. Naudojant LAPW metodą apskritiminės funkcijos linearizuojamos, tokiu būdu problema sumažinama iki tiesinių tikrinių verčių problemos. Naudojamas Teiloro (Taylor) plėtinys pirmos eilės apskritiminėms funkcijoms.

$$u_l(r, E) \cong u(r, E_l) \dot{u}(r, E_l). \quad (1.23)$$

Linearizavimo energija yra parenkama artima tikėtinai tikrinei vertei. Todėl, atominei sferai galime užrašyti banginę funkciją sekančiai:

$$\phi_{\vec{k}_n} = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}). \quad (1.24)$$

Koeficientai  $A_{lm}$  ir  $B_{lm}$  yra  $k_n$  funkcijos ir yra skaičiuojamos su sąlygomis, kad banginė funkcija bus tęstinės vertės ir polinkis sferos ribose.

Elektronų krūvio tankis pilno potencialo FP-LAPW (*angl.* Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) metodu užrašomas panašiai kaip ir funkcijos:

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} \rho_{LM}(r) f_{LM} Y_{LM}(\hat{r}) & \text{I srityje} \\ \sum_n \rho(\vec{K}_n) e^{i\vec{K}_n \vec{r}} & \text{II srityje} \end{cases} \quad (1.25)$$

Čia  $f_{LM}$  yra konstanta gaunama parenkant simetriją.

Panašiai, kaip krūvio tankis, užrašomas ir suminis potencialas:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{r}) & \text{I srityje} \\ \sum_K V_K e^{i\vec{K}r} & \text{II srityje} \end{cases} \quad (1.26)$$

Tokiu būdu skaičiuojant elektronų tankį pagal lygtį (1.13) gaunama suminė sistemos energija elementariojoje gardelėje. Ji susideda iš kinetinės, potencinės ir mainų-koreliacijos energijų. Apskaičiuota absoliutinė galutinė suminė energijos vertė neturi tiek daug fizikinės reikšmės, kuri remtųsi vien LDA ar GGA, nes tai yra tik rezultata tikslinančios aproksimacijos. Visgi suminės energijos skirtumai gali turėti svarbią įtaką kai kuriuose skaičiavimuose.

## 2 TYRIMŲ METODIKA

### 2.1 Eksperimentinių tyrimų metodika

Eksperimentiškai buvo tyrinėjami SbSI, SbSeI,  $SbSe_xS_{1-x}I$ ,  $SbSI(Sb_2S_3)_x$ , BiSI, BiSeI, BiSBr, BiSeBr ir SbSeBr iš garų fazės ir Bridžmeno-Stokbergerio metodais išauginti kristalai.

#### 2.1.1 Optiniai eksperimentiniai tyrimai

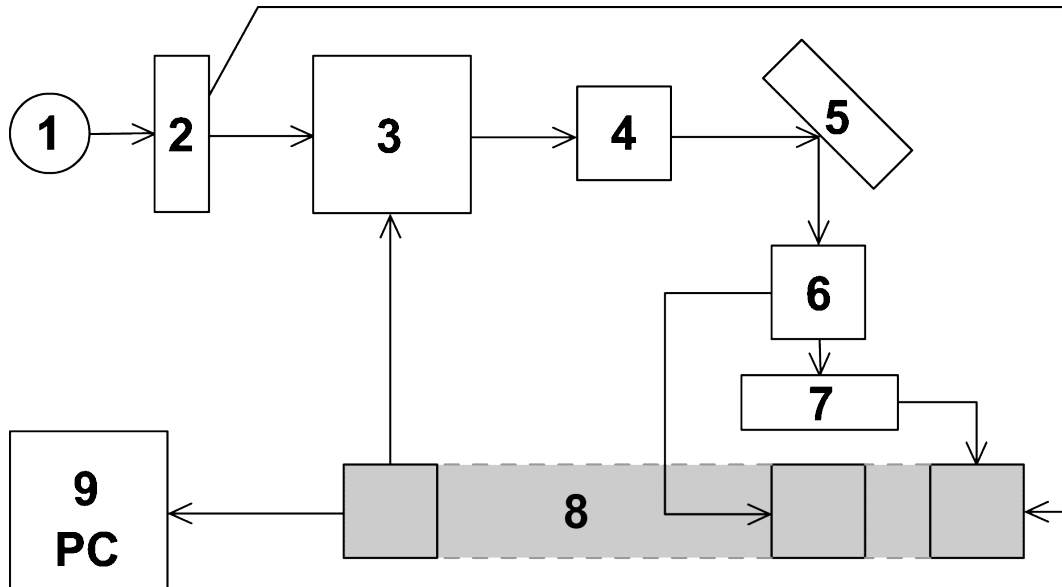
Tarp optinių tyrimų metodų didelę reikšmę turi elipsometriniai kristalų tyrimai, nors taipogi yra naudojami ir kiti tyrimo metodai. Elipsometrija yra taikoma atliekant tūrinių monokristalų, plonų sluoksnių optinių savybių tyrimus. Šis metodas yra poliarizacinis-optinis, kuris leidžia stebėjimus vykdyti esant skirtingoms fizinėms sąlygoms, tokioms kaip temperatūra arba slėgis. Įvairiems tyrimams atlikti yra naudojami automatiniai fotometriniai elipsometrai su elektrooptiniais ir magnetooptiniais elementais [79]. Iš tiesiogiai išmatuotų poliarizacijos elipsės parametrų, panaudojus fizikinį modelį, galima nustatyti medžiagos charakteristikas – optines konstantas.

Šiame darbe tiriant šviesos elipsės poliarizaciją buvo naudojamas spektrinis elipsometras. Šiuo prietaisu galima atlikti matavimus 0,5 - 5,0 eV energijų srityje. Atliekant eksperimentus buvo naudojamas kompiuterizuotas darbo standas, kurio blokinė schema yra pateikta 3 pav.

Darbe yra naudojamas besisukančio analizatoriaus metodas [80, 81]. Šiuo atveju yra skenuojamas atspindėtos šviesos intensyvumas per pilną analizatoriaus apsisukimą, t.y.  $360^\circ$  apsisukimas. Paprasčiausiu atveju krentančios šviesos elektrinis vektorius su spindulio kritimo plokštuma sudaro  $45^\circ$  kampą. Tuomet atspindėtos šviesos intensyvumo  $I$  analitinė priklausomybė nuo analizatoriaus pasukimo kampo  $\alpha$  užrašoma taip:

$$I = \frac{I_0}{2} (1 - \cos 2\Psi \cos 2\alpha + \sin 2\Psi \cos \Delta \sin 2\alpha) \quad (2.1)$$

Čia  $I_0$  – į bandinį krentančios šviesos intensyvumas. Dydžiai  $\Psi$  ir  $\Delta$  vadinami elipsometriniais parametrais, nusako atspindėtos šviesos poliarizacijos būseną.



**3 pav.** Kompiuterizuoto matavimo stendo blokinė schema. 1 – šviesos šaltinis, 2 – šviesos šaltinio intensyvumo moduliatorius, 3 – kompiuterio valdomas monochromatorius, 4 – poliarizatorius, 5 – tiriamasis bandinys, 6 – kompiuterio valdomas analizatorius, 7 – šviesos intensyvumo detektorius, 8 – kamakro sistemos blokai, 9 – personalinis kompiuteris.

Išraiška (2.1) pagal mažiausių kvadratų metodą aprašoma eksperimentine kreive ir surandami  $\Psi$  ir  $\Delta$  elipsometriniai parametrai. O apskaičiuvus pastarųjų vertes, galima apskaičiuoti izotropinio kristalo dielektrinės funkcijos komponentes  $\varepsilon_{re}$  ir  $\varepsilon_{im}$  arba anizotropinio kristalo pseudoelektrinę funkciją pagal lygtis [82]:

$$\varepsilon_{re} = n^2 - k^2 = \sin \varphi \left[ 1 + \tan^2 \varphi \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 - \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_{im} = 2nk = \sin^2 \varphi \tan^2 \varphi \frac{\sin 2\Psi \cos 2\Psi \cos 2\psi}{(1 - \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \quad (2.3)$$

Tokiu būdu gauname visus reikiamus duomenis. Šie duomenys pilnai aprašo atspindėtos šviesos poliarizacijos elipsę prie matuojamų bangos ilgių. Kadangi tirti bandiniai turėjo plokštumas, kurios sutapo su  $c$  kristalografine

plokštuma. Todėl buvo atlikti matavimai dviem atvejais: kai kristalo kristalografinė plokštuma  $c$  buvo statmena kritimo plokštumai ir kai kristalo kristalografinė plokštuma  $c$  buvo lygiagreti kritimo plokštumai.

### **2.1.2 Dielektriniai ir elektriniai tyrimai**

Šiems tyrimams buvo naudojami kristalai užauginti Bridžmeno-Stokbergerio metodu. Todėl matavimus patogiau atlikti išilgai  $c$  ašies. Kristalai auga išvakuumuotose ampulėse, kurių ilgis apie 15 cm, o skerspjūvio plotas apie 1 cm<sup>2</sup>. Užauginti kristalai išimami iš ampulės, supjaustomi į maždaug 4 mm storio tabletes ir nušlifuojami. Dėl silpno ryšio tarp grandinėlių kristalų pjaustymui naudojamos staklės su deimantiniu pjovimo disku.

Kristalų dielektrinių ir elektrinių savybių matavimai buvo atliekami su tam skirtu įrenginiu „GW Instek LCR-819“. Prie įvairių fiksuotų dažnių (nuo 50 Hz iki 100 kHz), keičiant temperatūrą buvo matuojama kristalų elektrinė talpa ir varža. Tam specialiai įrengtoje krosnelėje patalpinamas bandinys kartu su termopora temperatūrai matuoti. Kristalo kontaktai elektrinės talpos ir varžos matavimui stipriai prispaudžia bandinį iš abiejų pusių apytikriai 1 cm<sup>2</sup> plotu.

## **2.2 Teorinių skaičiavimų metodika**

Šiuolaikiniai teoriniai skaičiavimai fizikoje iš esmės remiasi kompiuteriniu modeliavimu ir skaičiavimais itin sparčiais kompiuteriais pasitelkiant kvantinės fizikos žinias. Tokiu būdu yra įmanomi labai sudėtingų darinių tyrimai, tyrimai plačiose energijų srityse ir t.t. Kieto kūno fizikiniuose skaičiavimuose pagrindą sudaro skaičiavimai paremti tankio funkcionalo teorija su įvairiomis metodikomis. LAPW metodas yra vienas tiksliausių ir patikimiausių metodų atliekant kieto kūno skaičiavimus, tyrinėjant medžiagų elektroninę struktūrą ir pan. [69]. Šiuo metu DFT ir LAPW tyrimai yra gana plačiai taikomi įvairiems junginiams. Tam parašytos įvairios kompiuterinės programos (WIEN2k, VASP, FHI-AIMS, CASTEP, ABINIT, SIESTA,



Quantum ESPRESSO, OCTOPUS ir t.t.). Šiame darbe naudojama autorių Karlheinz Švarzo (Karlheinz Schwarz), Piterio Blahos (Peter Blaha) ir kt. kompiuterinė programa Wien2k [69, 83, 84]. Taip pat kristalų gardelės dinamikos tyrimams naudojama kompiuterinė programa PHONON [85].

### 2.2.1 Kompiuterinė programa WIEN2k

Šios programos paketas skaičiavimams naudoja DFT kartu su pilno potencialo FP-LAPW (*angl.* Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) metodu. Programa yra parašyta Fortrano kalba ir pritaikyta naudotis Linux operacinėje sistemoje. Prieš įdiegiant programą į kompiuterį ar kompiuterių klasterį Fortrano kompiliatorius ir atitinkamos bibliotekos yra reikalingos sistemoje. Skaičiavimams naudojome Red Hat Enterprise Linux 6, Intel Fortran Compiler v11.0. Grafinėi vartotojo sąsajai su w2web buvo reikalinga perl ir internetinė naršyklė, vizualizacijai naudota XcrySDen. Taip pat emacs, ghostscript, gnuplot ir kt.

Programa gali būti naudojama elektronų būsenų tankiams, juostinei sandarai, tinkama optinėms junginių savybėms tokioms kaip dielektrinė skvarba, lūžio rodiklis ir pan. skaičiuoti. Programoje paprasčiausiems skaičiavimams atlikti reikalinga pagrindinė junginį charakterizuojanti informacija: ekvivalenčių atomų padėtys elementariojoje gardelėje, gardelės parametrai, erdvinė grupė ir atomų radiusai (RMT). Turint šiuos duomenis, o taip pat užsidavus pakankamo dydžio  $k$ -tinklelio dydį galima suskaičiuoti elektronų būsenų tankį toje medžiagoje.

Dielektrinių funkcijų  $\varepsilon_1(\omega)$  ir  $\varepsilon_2(\omega)$ , lūžio rodiklio  $n(\omega)$ , sugerties rodiklio  $k(\omega)$ , elektronų energijos nuostolių funkcijos  $L(\omega)$ , sugerties  $K(\omega)$ , atspindžio  $R(\omega)$  koeficientų ir optinio laidumo  $\sigma(\omega)$  spektrai apskaičiuojami pagal šias lygtis:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{n,n'} \left| \langle \vec{k}n | \vec{p} | \vec{k}n' \rangle \right|^2 f(\vec{k}n) \cdot [1 - f(\vec{k}n')] \delta(E_{\vec{k}n} - E_{\vec{k}n'} - \hbar\omega), \quad (2.5)$$

kur  $\hbar\omega$  yra fotono energija,  $V$  – tūris,  $P$  – pagrindinė integralo suma,  $\vec{p}$  – momento operatorius,  $|\vec{k}n\rangle$  – kristalo banginė funkcija,  $E_{\vec{k}n}$  – elektrono energija  $n$ -tojoje būsenoje ir  $f(\vec{k}n)$  – Fermi pasiskirstymo funkcija.

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.6)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.7)$$

$$L(\omega) = -\text{Im} \left( \frac{1}{\varepsilon} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}, \quad (2.8)$$

$$K(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega), \quad (2.9)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right| = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2.10)$$

$$\text{Re} \sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega). \quad (2.11)$$

Programa pirmiausiai apskaičiuoja  $\varepsilon_1(\omega)$  ir  $\varepsilon_2(\omega)$ . Po to naudojant (2.6) – (2.11) lygtis apskaičiuojami  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$ ,  $L(\omega)$ ,  $K(\omega)$ ,  $R(\omega)$ ,  $\text{Re} \sigma(\omega)$  ir  $\text{Im} \sigma(\omega)$ . Kietojo kūno kompleksinė dielektrinė funkcija  $\varepsilon(\omega)$  turi tokią formą:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ .

Šiame darbe mes naudojome  $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}^{\text{VII}}$  kristalų atomų koordinatas ir gardelių parametrus, kurie yra pateikti disertacijos priede. Ten taip pat pateikti darbe naudoti atomų radiusai. Elektroninės struktūros ir optinių savybių tyrimuose naudojome 5000  $k$  taškų tinklą, o gardelės virpesių ir termodinaminių funkcijų tyrimuose 100  $k$  taškų tinklą Brijueno zonoje. Tikslinančios aproksimacijos pasirinkimas aprašytas 4.2 skyrelyje, pasirinkta

apibendrinto gradiento aproksimaciją GGA [75]. Banginės funkcijos tarpinėje celės srityje buvo skleidžiama į plokščias bangas, kurios turi užkirtimą  $k_{\max} = 7/R^{MT}$ , čia  $R^{MT}$  yra mažiausios „muffin-tin“ sferos radiusas. Skaičiavimų iteracija nutraukta, kai skirtumas tarp konvergencijos kriterijų tikrinių verčių buvo mažesnis negu 0,0001. Valentinių ir kamieninių lygmenų atskyrimo energija pasirinkta -6,0 Ry.

## 2.2.2 Gardelės dinamikos tyrimai su PHONON

Kietųjų kūnų temperatūrą beveik visiškai sąlygoja fononai. Fononai, savo ruožtu, apibrėžiami kaip gardelės atomų virpesių rinkinys. Mažos atominės vibracinių amplitudės veda prie žemos medžiagos temperatūros. Aukštos amplitudės susijusios su aukšta temperatūra. Kadangi aplinkos temperatūra yra visada ribota, todėl visi pasaulio atomai turi vibruoti pastoviai ir tai lemia, kad fononai yra visuose kietuosiuose kūnuose. Fononai lemtingą vaidmenį atlieka šiluminio plėtimosi, fazinių virsmų, dielektrinių konstantų, superlaidumo ir kituose reiškiniuose. Fononus aprašo gardelės dinamikos teorija. Dėka išvystytų skaičiavimo metodikų ir galingų kompiuterių galima apskaičiuoti įvairias fononų charakteristikas iš priminių principų (*angl.* first-principle). Šios charakteristikos yra naudingos eksperimentiniams tyrimams.

Kompiuterinė programa PHONON [85] skirta kristalų gardelės dinamikos tyrimams. Ja galima nustatyti fononų būsenų tankį, dispersiją, termodinamines funkcijas, neutronų išbarstymą, šiluminį plėtimąsi ir daugelį kitų dalykų. Tam naudojamos jėginės Helmano-Feinmano (Hellmann-Feynman) konstantos, gaunamos atliekant atomų postūmius iš jų pusiausvyros padėties su viena iš ankščiau minėtų komp. programų: Wien2k, VASP, SIESTA ir pan. Tiriamos medžiagos struktūra sudaroma pagal žinomą simetriją, koordinates, atomų mases ir kt. Jėginės Helmano-Feinmano konstantos leidžia sukonstruoti dinaminę matricą, kuri vėliau diagonalizuojama. Tokiu būdu gaunami fononiniai intensyvumai ir jų sąryšiai.

## 3 CHEMINIO RYŠIO TYRIMAS

### 3.1 Įvadas

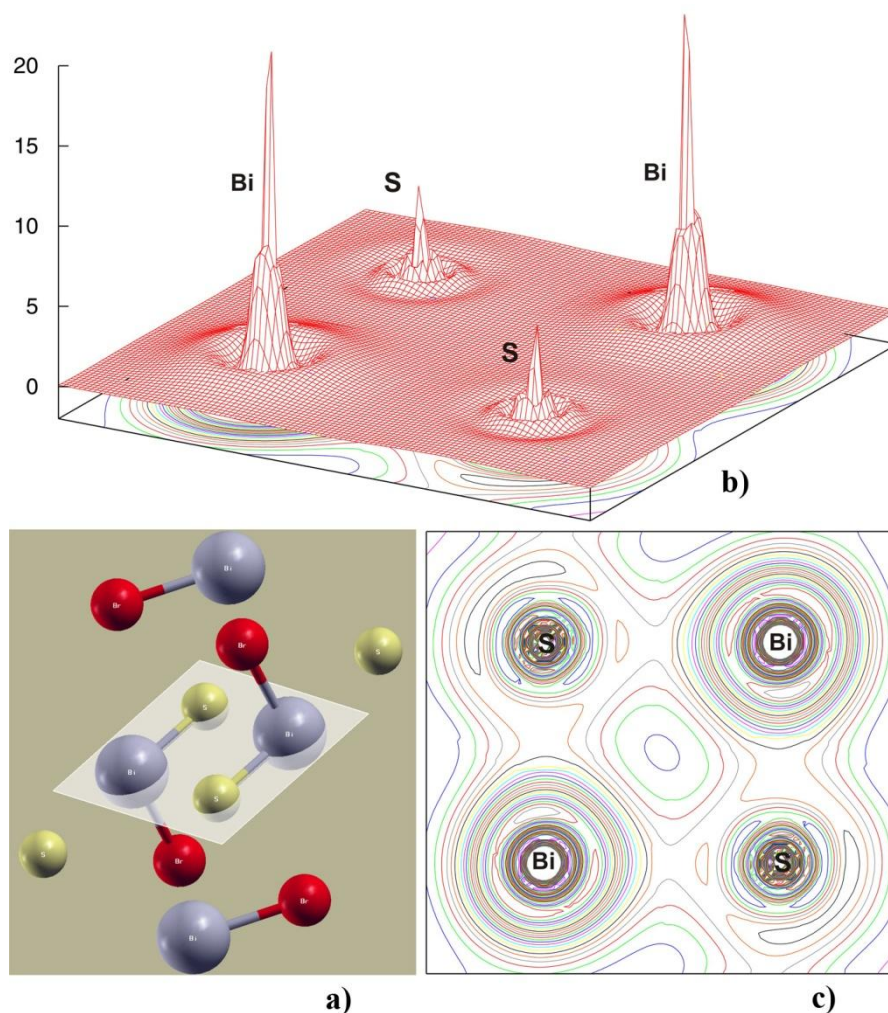
Kaip jau paminėta 1.1 skyriuje, mūsų tiriami kristalai yra sudaryti iš grandinėlių, nusitęsusių  $c(z)$  ašies kryptimi. Grandinėlių viduje atomai surišti stipriais kovalentiniais – joniniais ryšiais, o tarp kaimyninių grandinėlių veikia silpnos Van der Waals jėgos. Šiais ryšių skirtumais [86] darbo autoriai aiškina anizotropiją ir SbSI tipo kristalų augimo greitį. Pirmieji spėjimai buvo, kad ryšys tarp Sb ir S atomų grandinėlėje yra kovalentinio pobūdžio, o I jonas turi joninio pobūdžio ryšį su  $(SbS)^+$  junginiu SbSI kristale. Tiriant valentinių elektronų tankį SbSI kristale [61] darbo autoriai priėjo išvadą, kad visi atomai (Sb, S ir I) dalyvauja valentinės juostos formavime. Stibio elektronų įtaka šiuo atveju yra mažiausia. Šis faktas taip pat patvirtina pirmuosius tarpatominių ryšių tyrimus SbSI kristalui ir iš ko seka, kad kovalentinis – joninis ryšys tarp Sb ir S turi pagrindą [87]. Visgi tarpatominių ryšių prigimtis grandinėlių viduje yra mažai ištirta.

### 3.2 BiSBr ir BiSeBr kristalų elektronų krūvio tankio tyrimas

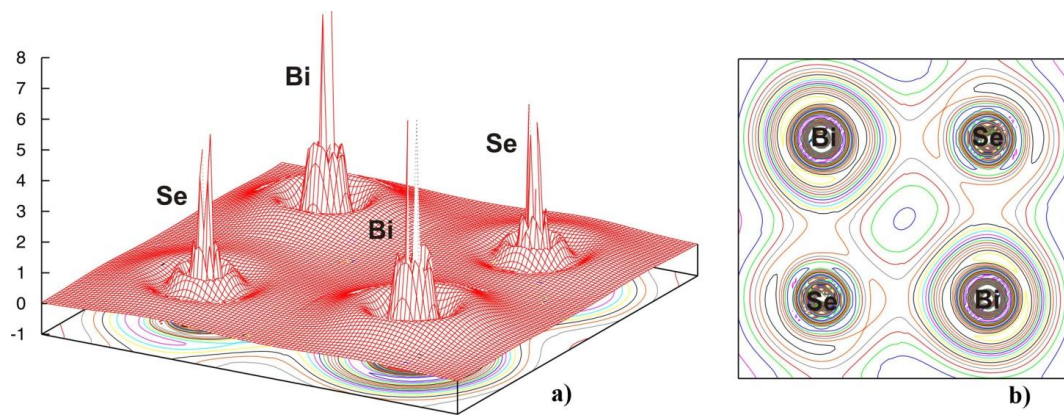
Cheminio ryšio pobūdį sąlygoja elektronų krūvio tankio pasiskirstymas tarpatominiuose ryšiuose. Kovalentinio ir joninio faktoriaus įvertinimui atlikome elektronų krūvio tankio pasiskirstymo skaičiavimus. Tam buvo pasirinkti BiSBr ir BiSeBr kristalai. Pirmieji detaliau kokybiškai tarpatominius ryšius BiSeBr kristale tyrinėjo [54] darbo autoriai. Jie naudojo pseudopotencialo metodu ir nustatė, kad BiSeBr kristale Bi-Se ryšys yra labiau kovalentinio tipo, negu Bi-Br ryšys. Po to, kai Bi atomas atiduoda elektronus Br jonui, Bi atomas nebegali teikti pakankamai krūvio Se atomui ir suformuoti joninį ryšį. Taigi, Bi ir Se suformuoja kovalentinį ryšį. Tokiu būdu šį ryšį vadiname kovalentiniu – joniniu. Labai panašiais bruožais pasižymi ir kitas autorių [54] tirtas kristalas – BiSeI. Bi-Se ir Bi-I turi kovalentinį – joninį ryšį.

Ryšio tarp Se ir I nėra. Maksimalus krūvio tankis yra ties Br atomu, nes jis yra labiau elektronegatyvus negu I atomas. Šie krūviai yra didžiaja dalimi gauti iš metališkumu pasižyminčio jono. Galiausiai autorių teigimų Bi atomas BiSeBr kristale turi mažiau krūvio suformuoti kovalentinį Bi-Se ryšį negu tas pats atomas BiSeI kristale.

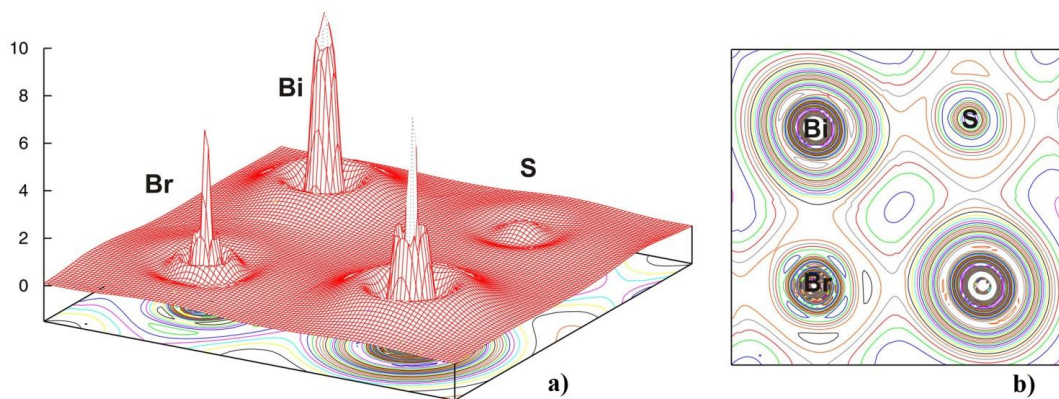
Elektronų krūvio tankio pasiskirstymas buvo skaičiuojamas naudojantis koordinatėmis ir gardelės parametrais paimtais iš [51] literatūros šaltinio. Skaičiavimai atlikti tarpatominiuose ryšiuose Bi-S, Bi-Se ir Bi-Br, BiSBr ir BiSeBr kristaluose. 4-9 pav. atvaizduojamas elektronų krūvio tankio pasiskirstymas Bi-S, Bi-Se ir Bi-Br ryšiuose įvairiais atvejais.



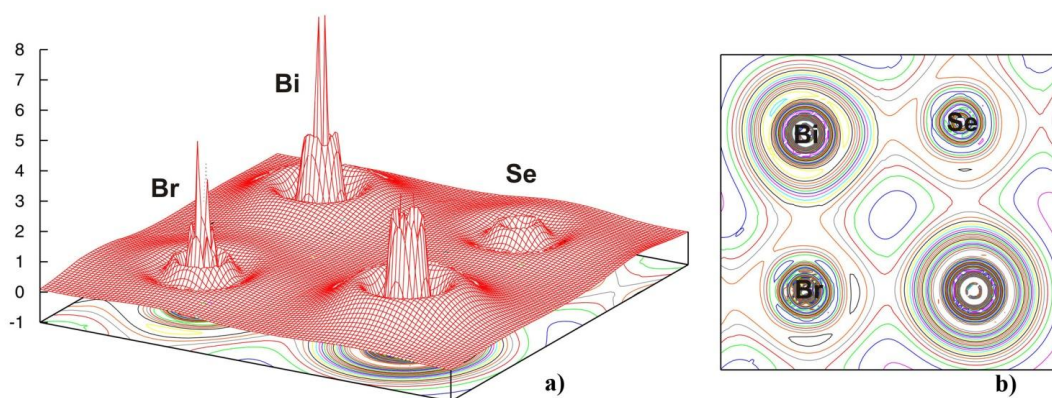
**4 pav.** Bi(3), S(3), Bi(4) ir S(4) atomų, esančių „baltoje“ plokštumoje a) elektronų krūvių tankių vaizdas: b) erdvėje ir c) plokštumoje.



**5 pav.** Bi(3), Se(3), Bi(4) ir Se(4) atomų elektronų krūvių tankių vaizdas: a) erdvėje, b) plokštumoje.

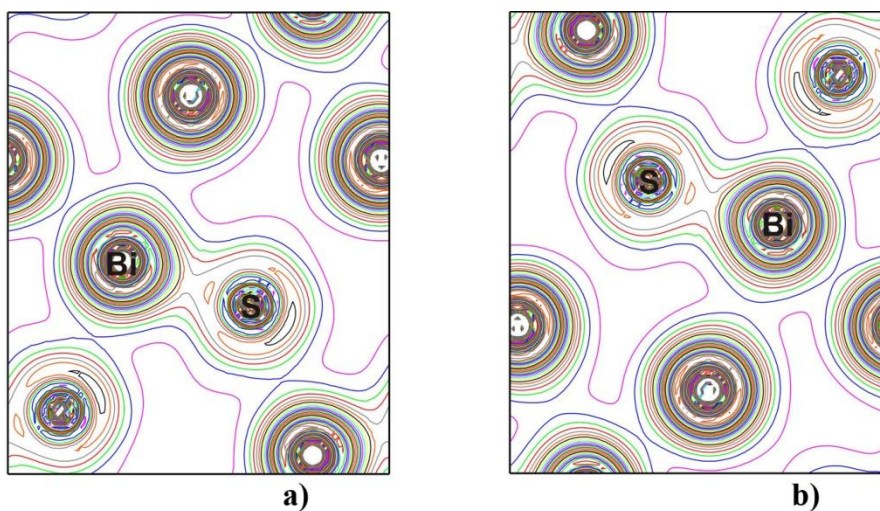


**6 pav.** Bi(3), S(4), Br(1) molekūlės elektronų krūvių tankių vaizdas: a) erdvėje, b) plokštumoje.

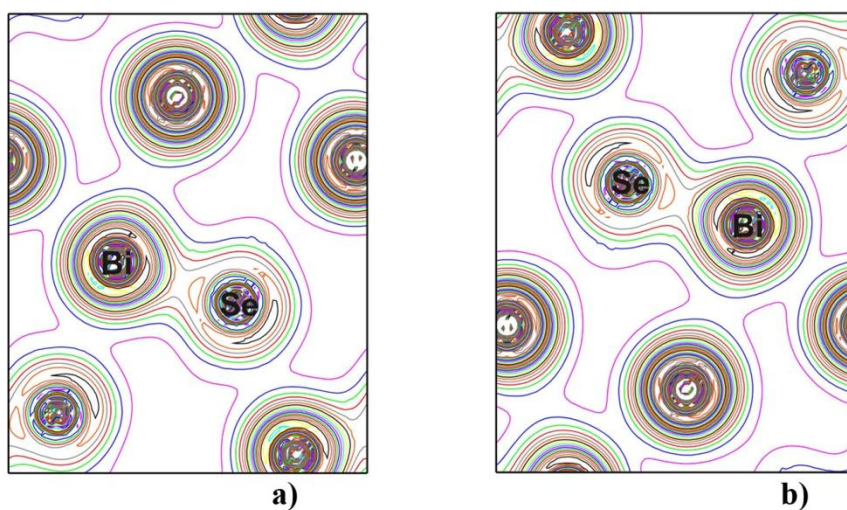


**7 pav.** Bi(3), Se(3), Br(1) molekūlės elektronų krūvių tankių vaizdas: a) erdvėje, b) plokštumoje.





**8 pav.** BiSBr kristalo elektronų krūvio tankis: a) pažymėti Bi(4) ir S(4) atomai plokštumoje  $z = 1/4$ , b) pažymėti Bi(3) ir S(3) atomai plokštumoje plokštumoje  $z = 3/4$ .



**9 pav.** BiSeBr kristalo elektronų krūvio tankis: a) pažymėti Bi(4) ir Se(4) atomai plokštumoje  $z = 1/4$ , b) pažymėti Bi(3) ir Se(3) atomai plokštumoje plokštumoje  $z = 3/4$ .

Iš gautų rezultatų matome, kad Bi-S ir Bi-Se ryšiai pasižymi stipresniais kovalentiniais ryšiais negu Bi-Br ryšys, kadangi tarp Bi ir S (Bi ir Se) atomų yra mažesnis atstumas negu tarp Bi ir Br atomų. Atsižvelgiant į dalinį (*partial-DOS*) elektronų būsenų tankio pasiskirstymą, elektronų krūvio tankio pasiskirstymą tarp Bi, S ir Br atomų sąlygoja Bi – 6p, S – 3p, Se – 4p, Br – 4p orbitalių hibridizacija.

Tikslesnį kovalentinio ryšio stiprį galima įvertinti tiktai apskaičiavus tarpatominio ryšio joniškumo faktorių  $f_i$ . Joniškumo faktorius  $f_i$  gali būti apskaičiuojamas įvairiais būdais. Vienas iš jų įvertinant joniškumo faktorių  $f_i$  naudojantis empirine formule [88]:

$$f_i = \frac{1}{2} \left[ 1 - \cos \left( 180^\circ \frac{E_{AS}}{E_{VB}} \right) \right] \quad (3.1)$$

Čia  $E_{AS}$  – atstumas, elektronvoltais, tarp dviejų viršutinių valentinių juostų.  $E_{VB}$  – visų valentinių juostų suminis plotis.  $E_{AS}$  ir  $E_{VB}$  vertes galima nustatyti iš dalinio elektronų būsenų tankio pasiskirstymo. BiSBr ir BiSeBr kristaluose  $E_{AS} = 3,3\text{eV}$ ,  $E_{AS} = 3,8\text{eV}$  ir  $E_{AS} = 5,0\text{eV}$  atitinkamai Bi-S, Bi-Se ir Bi-Br ryšiams ( $E_{VB} = 14,8\text{eV}$ ). Todėl Bi-S ryšiui joniškumo faktorius  $f_i = 0,117$ , Bi-Se ryšiui joniškumo faktorius  $f_i = 0,154$  ir Bi-Br ryšiui joniškumo faktorius  $f_i = 0,255$ .

Skaičiuojant joniškumo faktorių Paulingo (Pauling) metodu [89], naudojama tokia lygtis:

$$f_i^p = 1 - \exp \left[ - \frac{(X_A - X_B)^2}{4} \right] \quad (3.2)$$

Čia  $X_A$  ir  $X_B$  – atomų A ir B elektroneigiamumo vertės. Mūsų atveju atomų Bi, S, Se ir Br elektroneigiamumo vertės:  $X_{\text{Bi}} = 2,0$ ,  $X_{\text{S}} = 2,5$ ,  $X_{\text{Se}} = 2,4$  ir  $X_{\text{Br}} = 2,8$  [90]. Apskaičiuotos joniškumo faktoriaus vertės  $f_i$  ir  $f_i^p$ , Bi-S, Bi-Se ir Bi-Br ryšiams, surašytos 4 lentelėje.

**4 lentelė.** Apskaičiuotos joniškumo faktoriaus vertės Bi-S, Bi-Se ir Bi-Br ryšiams.

Ryšys	$f_i$	$f_i^p$
<b>Bi-S</b>	0,117	0,060
<b>Bi-Se</b>	0,154	0,039
<b>Bi-Br</b>	0,255	0,147



### 3.3 Trečiojo skyriaus išvados

1. Elektronų krūvio tankio pasiskirstymas vienos BiSBr ir BiSeBr molekulės ribose patvirtina, kad Bi-S, Bi-Se ir Bi-Br ryšiai yra kovalentinio tipo. Bi-S ir Bi-Se ryšiai yra stiprūs kovalentiniai su nedideliu joniškumo faktoriumi. Bi-Br ryšys yra kovalentinio tipo su didesniu joniškumo faktoriumi ( $f_i^p = 0,060$ , Bi-S;  $f_i^p = 0,039$ , Bi-Se;  $f_i^p = 0,147$  Bi-Br).
2. Elektronų krūvio tankio pasiskirstymas vienos kristalinės gardelės ribose tarp dviejų Bi ir dviejų S atomų BiSBr kristale ir tarp dviejų Bi ir dviejų Se atomų BiSeBr kristale parodo, kad juos riša stiprūs kovalentiniai ryšiai su nedideliu joniškumo faktoriumi ( $f_i^p = 0,060$ , Bi-S;  $f_i^p = 0,039$ , Bi-Se).
3. Elektronų krūvio tankio pasiskirstymas tarp Bi ir S pjūviuose  $1/4$  ir  $3/4$  statmenai  $c$  – ašiai patvirtina 2–jo punkto išvadas: Bi-S ir Bi-Se tarpatominiai ryšiai yra stiprūs kovalentiniai ryšiai su mažu joniškumo faktoriumi ( $f_i^p = 0,060$ , Bi-S;  $f_i^p = 0,039$ , Bi-Se).

# **4 BiSI, BiSbCl, BiSbBr, BiSeI, BiSeBr, SbSI, SbSeI, SbSbBr IR SbSeBr PUSLAIDININKINIŲ, IR FEROELEKTRINIŲ JUNGINIŲ ELEKTRONINĖ STRUKTŪRA**

## **4.1 Įvadas**

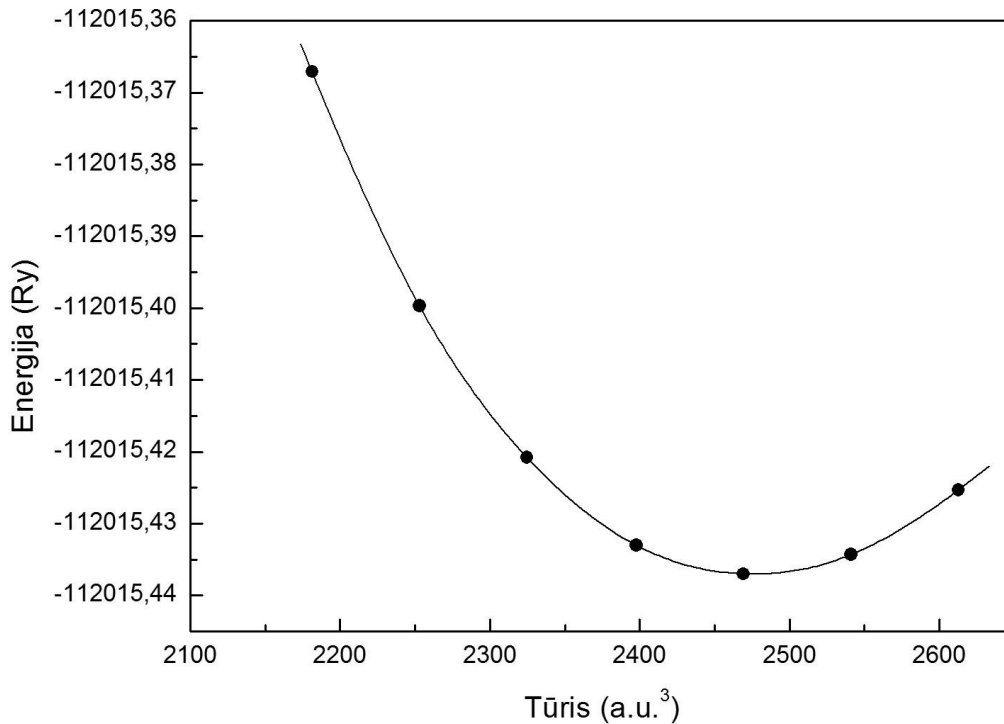
Elektroninės struktūros tyrimai kartu su šiuolaikiniais teoriniais skaičiavimų metodais leidžia labai tiksliai nusakyti elektroninę medžiagų struktūrą ir paaiškinti daugelį vyksmų jose. Pagrindinis elektroninės struktūros tyrimų subjektas yra elektronų būsenų tankiai, kurių dėka aiškinamos ne tik optinės junginių savybės, bet ir išskaičiuojamos įvairios funkcijos. Literatūroje aptinkami elektroninės struktūros tyrimai  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalams daugiausiai atlikti SbSI, SbSeI ir SbSbBr kristalams ir jų klasteriams [57-67]. Iš pirminių principų skaičiuoti elektronų būsenų tankiai, juostinė sandara ir kt. duoda gerą atspirties tašką tolimesniems šios grupės junginių tyrinėjimams.

## **4.2 Tūrinė optimizacija ir tikslinančios aproksimacijos pasirinkimas**

Teoriniams skaičiavimams yra naudojami Rentgeno eksperimentiniais matavimais nustatyti kristalų gardelės parametrai. Dažniausiai šie matavimai yra atliekami kambario temperatūroje, todėl tarp vieno ir kitų matavimų gaunamos nedidelės paklaidos. Tiksliems teoriniams skaičiavimams tai turi įtakos, todėl papildomai atliekama tiriamų kristalų tūrinė optimizacija. Šios optimizacijos tikslas yra surasti energijos minimumą ir tokiu būdu patikslinti gardelės parametrus.

10 paveiksle yra pateikta SbSI kristalo gardelės tūrio optimizacijos kreivė. Tūrio optimizacija atlikta su gardelės parametrais ir atomų koordinatėmis gautomis esant 285 K temperatūrai [31, 32]. Gauti taškai žymi gardelės tūrio pokytį -9, -6, -3, 0, +3, +6 ir +9% atitinkamai (iš dešinės į kairę).

Toliau vykdomi skaičiavimai imant patikslintus gardelės parametrus minimumo taške.

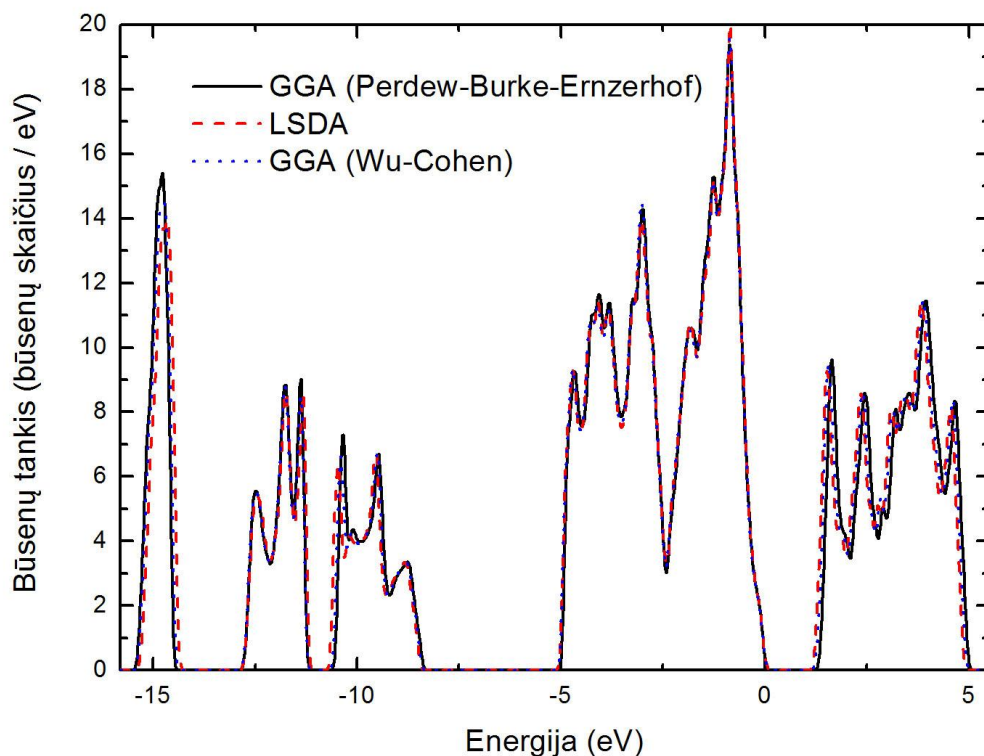


**10 pav.** SbSI gardelės tūrio optimizacijos kreivė.

Elektronų būsenų tankis pilno potencialo FP-LAPW metodu skaičiuojamas kartu su tikslinančia aproksimacija – funkcionalu, kuris yra pasirenkamas skaičiavimo eigoje. Dažniausiai tai neturi lemiamos įtakos, tačiau kai kuriais atvejais išryškėja vieno ar kito funkcionalo privalumai ir trūkumai [68, 69, 91]. Nors šiame darbe skaičiavimams atlikti visur naudojome Perdvo, Burkės ir Ernzerhofo autorių apibendrinto gradiento aproksimaciją GGA [75], visgi patikrinimui papildomai atlikome keletą skaičiavimų su Vu-Koheno (Wu-Cohen) GGA [92] ir LSDA [72] aproksimacijomis.

11 paveiksle pateiktas BiSbI kristalo suminio elektronų būsenų tankio priklausomybė nuo elektrono energijos su GGA (PBE), LSDA ir GGA (WuC) aproksimacijomis. Galima matyti, kad skirtumas tarp šių aproksimacijų yra labai mažas, todėl ir kitos iš elektronų būsenų tankio gaunamos

priklausomybės skirsis minimaliai arba visai nesiskirs. Taigi, aproksimacijos pasirinkimas  $A^V B^VI C^{VII}$  junginiams neturi didelės reikšmės.



**11 pav.** BiSbCl kristalo suminio elektronų būsenų tankio priklausomybė nuo energijos su GGA (PBE), LSDA ir GGA (WuC) aproksimacijomis.

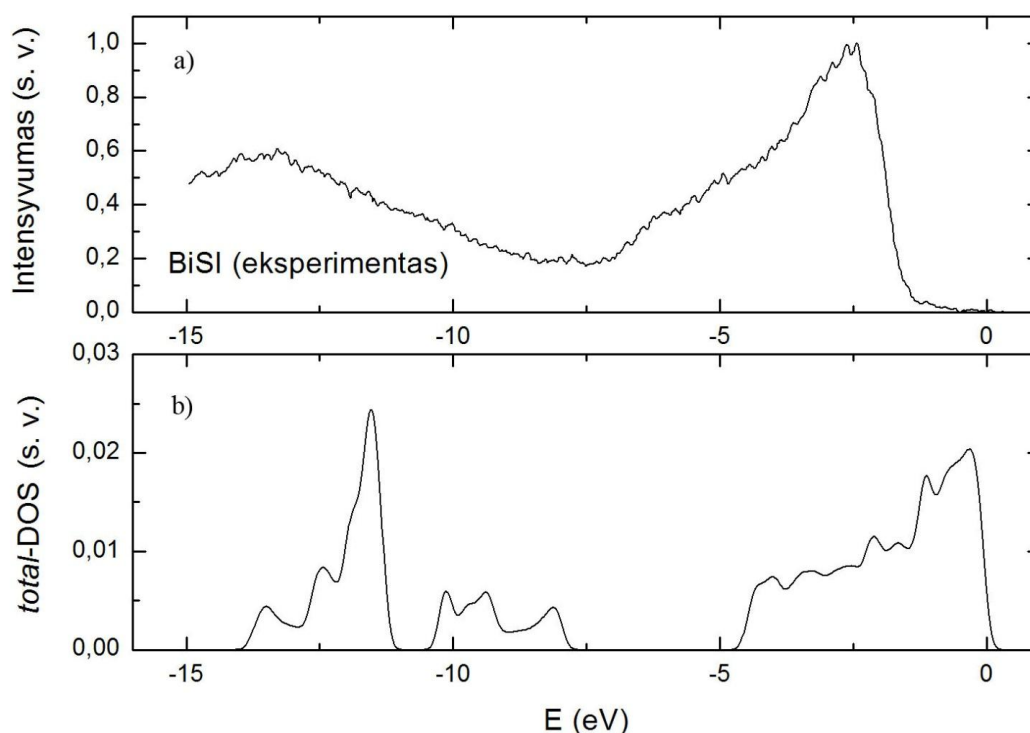
### 4.3 Elektronų būsenų tankių tyrimas

Kietojo kūno ir kondensuotų medžiagų fizikoje elektronų būsenų tankiai DOS (*angl.* Density of States) nusako būsenų skaičių tam tikrame energetiniame intervale, kiekvienam laisvam energijos lygmeniui, kurį gali užimti elektronas. Būsenų tankis pažymėtas nuliui reiškia, kad jokia būsena negali būti užimta tame energijos lygmenyje. Tankio funkcionalo teorijoje suminis būsenų tankis (*total-DOS*) yra elektronų būsenų tankis susidedantis iš būsenų tankių atominių sferų srityje ir už jos ribų (likusi tūrio dalis). Dalinis būsenų tankis (*partial-DOS* arba P-DOS) apsiriboja tik tam tikros atominės sferos ribose ir yra skaičiuojamas projektuojant atskirą banginę funkciją su specifiniu judesio kiekio momentu aplink tiriamo atomo radiusą. Kartu suminis

ir daliniai būsenų tankiai leidžia nustatyti elektroninius perėjimus, analizuoti cheminių ryšių prigimtį ir pan. Būsenų tankis gali būti palygintas su Rentgeno fotoelektroninės emisijos spektro (XPS) iš valentinės juostos ir gilų lygmenų matavimais. Palyginimą atlikome BiSI kristalui naudodami teorinį dalinį *partial-DOS* būsenų tankį padaugintą iš atominio fotoemisijos skerspjūvio  $s(i, l)$ , pagal formulę:

$$total - DOS = \sum_i (s - DOS)_i s(i, s) + \sum_i (p - DOS)_i s(i, p) \quad (4.1)$$

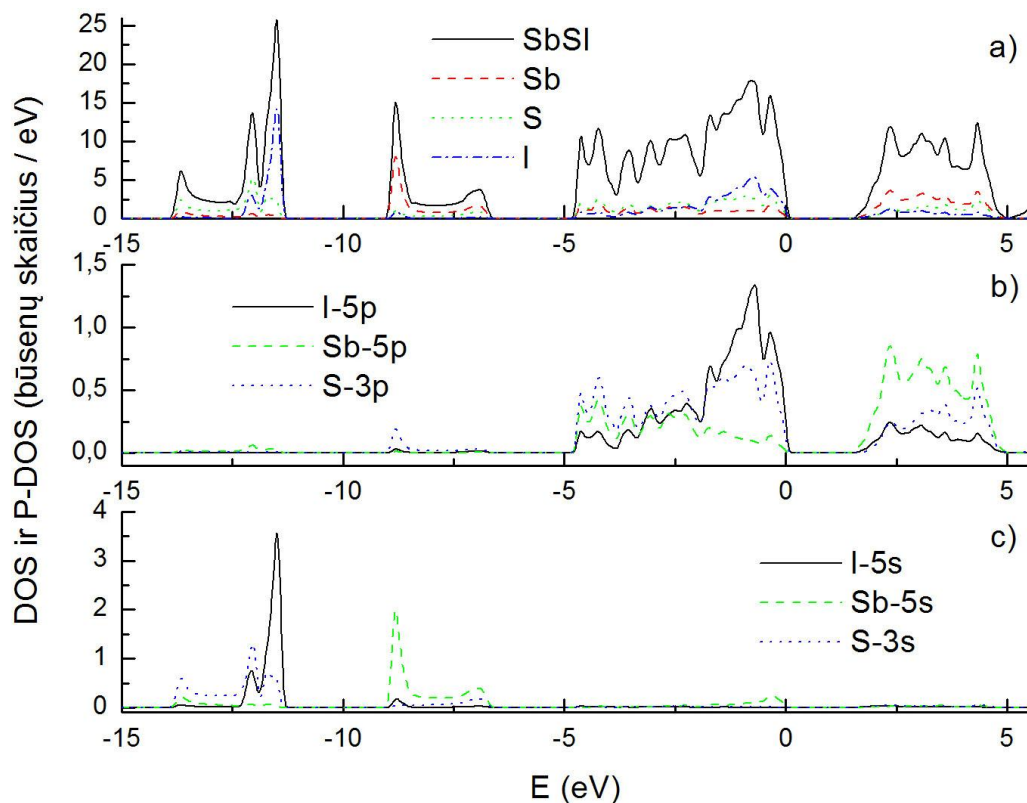
Čia  $s - DOS$  ir  $p - DOS$  – daliniai  $s$  ir  $p$  orbitalių būsenų tankiai  $i$ -iesiems atomams (Bi, S, I) valentinėje juostoje. Fotoemisijos skerspjūviui  $s(i, s)$  ir  $s(i, p)$  surasti iš [93] naudojome eksperimentinę Rentgeno spindulių fotono energiją 1486,6 eV (Fotoemisijos Rentgeno spindulių spektras  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalams buvo gautas kambario temperatūroje naudojant monochromatinį Al  $K\alpha$  spinduliuotės spektrometrą, kurio tikslumas 0,3 eV [57, 60]).



**12 pav.** a) BiSI kristalo suminis būsenų tankis *total-DOS* gautas pagal (4.1) formulę, b) eksperimentinis BiSI kristalo XPS spektras paimtas iš [60] lit. šaltinio.

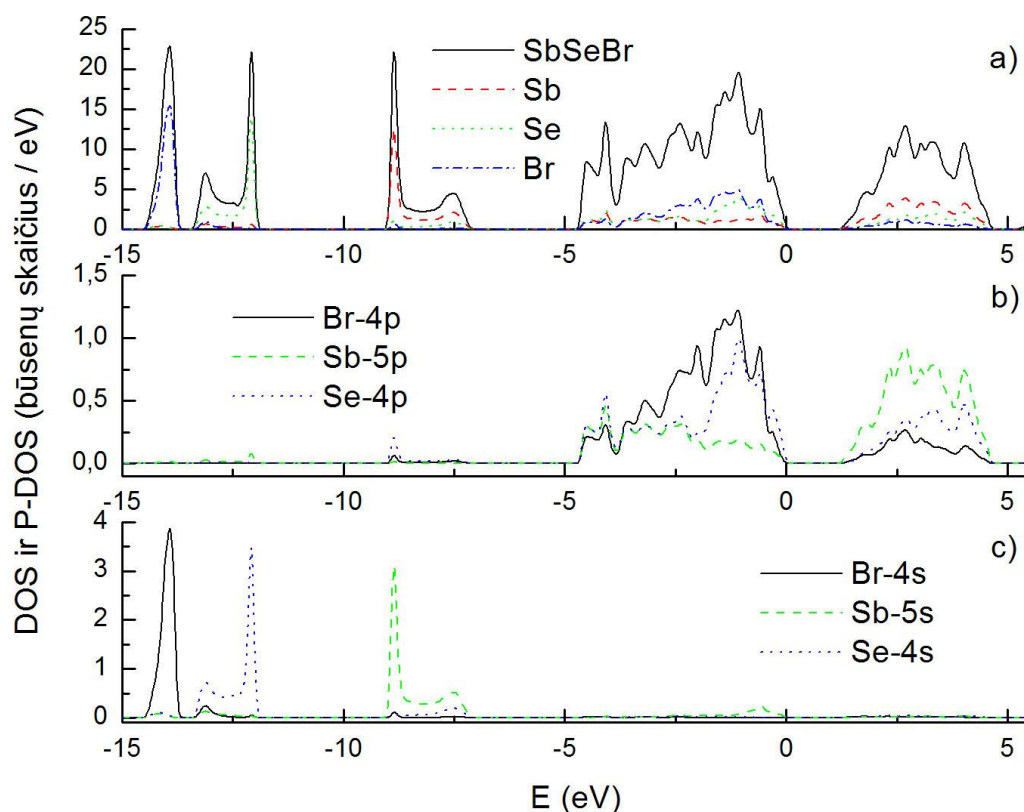
Iš BiSI kristalo suminio būsenų tankio *total-DOS* (pagal 4.1 formulę) palyginimo su XPS matavimais valentinėje juostoje (12 pav.) matyti, kad rezultatai yra gana panašūs. Skirtumai didžiąja dalimi yra sukurti šiluminio atomų judėjimo.

Labiausiai tyrinėjamo SbSI kristalo elektronų būsenų tankiai valentinėje juostoje sudaro tris juostas, kurios savo ruožtu yra sudarytos iš hibridizuotų Sb – 5p, Sb – 5s, S – 3p, S – 3s, I – 5s ir I – 5p orbitalių (13 pav.). Dvi žemiausios valentinės juostos sudarytos iš Sb – 5s, S – 3p ir I – 5s, o aukštesnė valentinė juosta yra sudaryta iš Sb – 5p, S – 3p ir I – 5p hibridizuotų orbitalių. Laidumo juosta iki 5 eV yra sudaryta iš Sb – 5p, S – 3p ir I – 5p hibridizuotų orbitalių. SbSI kristalo būsenų tankių skaičiavimai yra labai panašūs į [63, 64] lit. paskelbtus skaičiavimus.



**13 pav.** SbSI kristalo suminis ir dalinis būsenų tankiai gauti skaičiuojant su optimizuotais parametrais iš [31] lit. šaltinio 285 K temperatūroje.

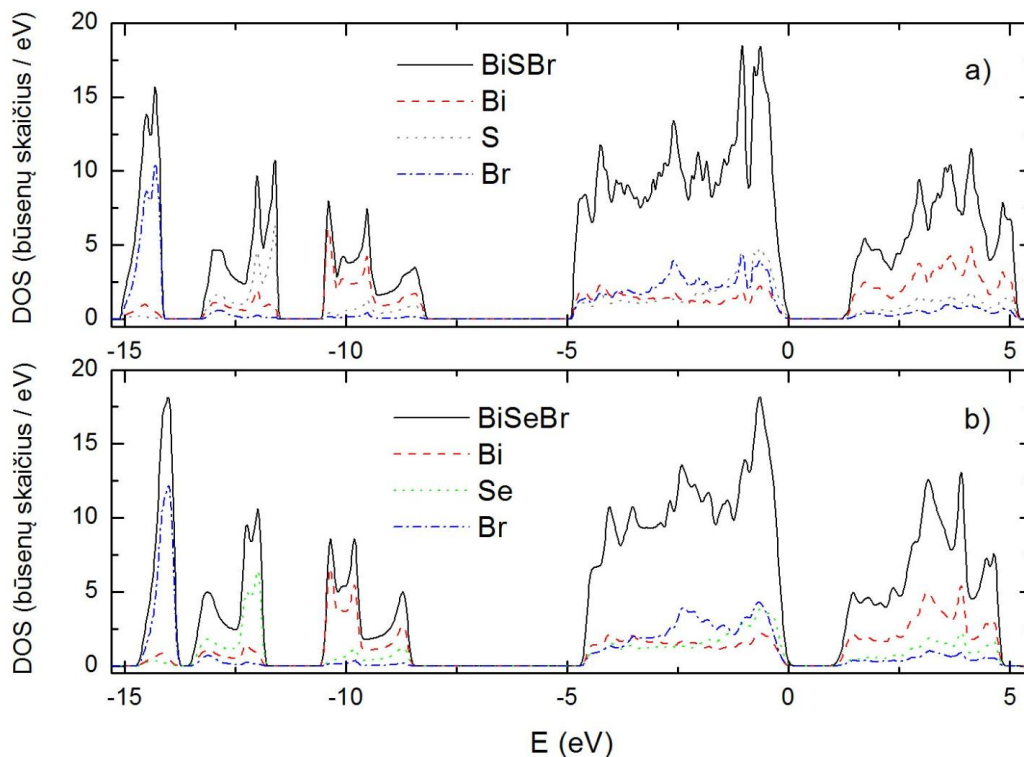
Atlikus skaičiavimus SbSeBr kristalui (14 pav.) pastebime, kad šis junginys turi keturias valentines juostas: viršutinė juosta yra sudaryta iš Br – 4p, Sb – 5p ir Se – 4p hibridizuotų orbitalių, žemesnės trys valentinės juostos yra sudarytos iš Sb – 5s, Se – 4s ir Br – 4s hibridizuotų orbitalių. Laidumo juosta (nuo 1,4 iki 5 eV) yra sudaryta iš hibridizuotų Sb – 5p, Se – 4p ir Br – 4p orbitalių. Palyginus šiuos rezultatus su [67] lit. rezultatais matome, kad elektronų būsenų tankiai pasiskirstę labai panašiai. Tačiau pastebime, kad mūsų skaičiavimuose nėra tokio aštraus maksimumo ties -12 eV energija valentinėje juostoje, kurį galime aiškiai matyti [67] autorių skaičiavimuose. Kiti nesutapimai labiau išryškėja tyrinėjant juostinę sandarą ir nustatant draustinės juostos vertę.



**14 pav.** SbSeBr kristalo suminis ir dalinis būsenų tankiai gauti skaičiuojant su optimizuotais parametrais iš [94] lit. šaltinio kambario temperatūroje.

Po keturias valentinės juostas taip pat turi BiSbCl (11 pav.), BiSbBr ir BiSeBr (15 pav.) kristalai. Jų suminių ir dalinių būsenų tankių pasiskirstymas

yra labai panašus. BiSeBr kristalo viršutinė valentinė juosta sudaryta iš Bi – 6p, Se – 4p ir Br – 4p hibridizuotų orbitalių. Žemesnės trys valentinės juostos sudarytos iš Bi – 6s, Se – 4s ir Br – 4s hibridizuotų orbitalių. Laidumo juosta pagrindinai sudaryta iš hibridizuotų Bi – 6p, Se – 4p ir Br – 4p orbitalių. BiSBr kristalo viršutinė valentinė juosta sudaryta iš Bi – 6p, S – 3p ir Br – 4p hibridizuotų orbitalių. Žemesnės trys valentinės juostos iš Bi – 6s, S – 3s ir Br – 4s hibridizuotų orbitalių. Likusių  $A^V B^VI C^{VII}$  kristalų būsenų tankiai nedaug skiriasi nuo čia aprašytų. Daliniai būsenų tankiai išlaiko labai panašų s/p orbitalių dominavimą tiek valentinėje, tiek laidumo juostose.



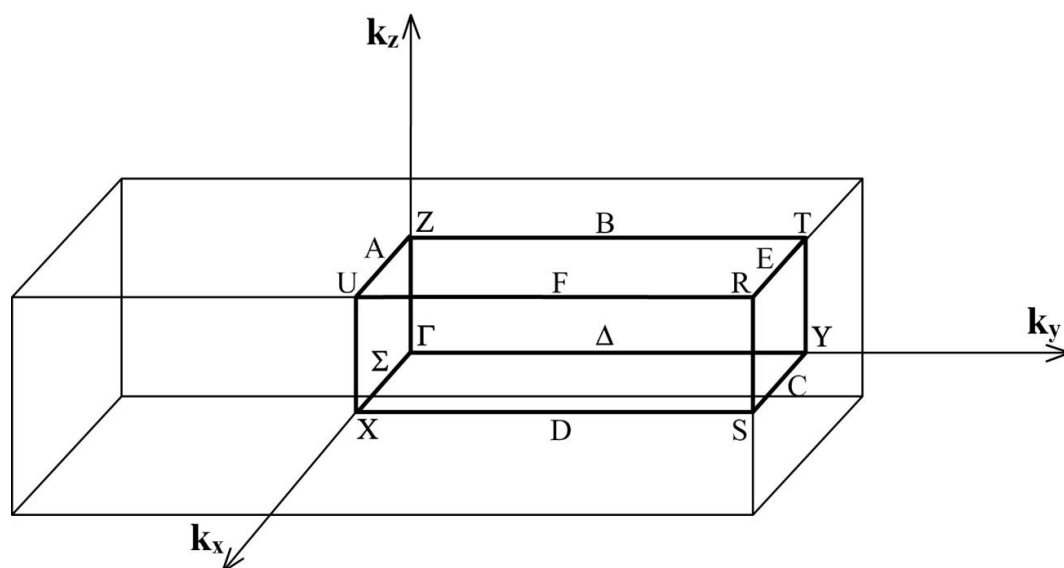
**15 pav.** BiSBr ir BiSeBr kristalų būsenų tankiai gauti skaičiuojant su optimizuotais parametrais iš [94] lit. šaltinio kambario temperatūroje.

#### 4.4 Juostinės sandaros tyrimas

Elektroninė juostinė sandara buvo skaičiuota per pagrindinius pirmosios Brijueno zonos taškus (16 pav.). BiSBr kristalo juostinė sandara yra pateikta 17

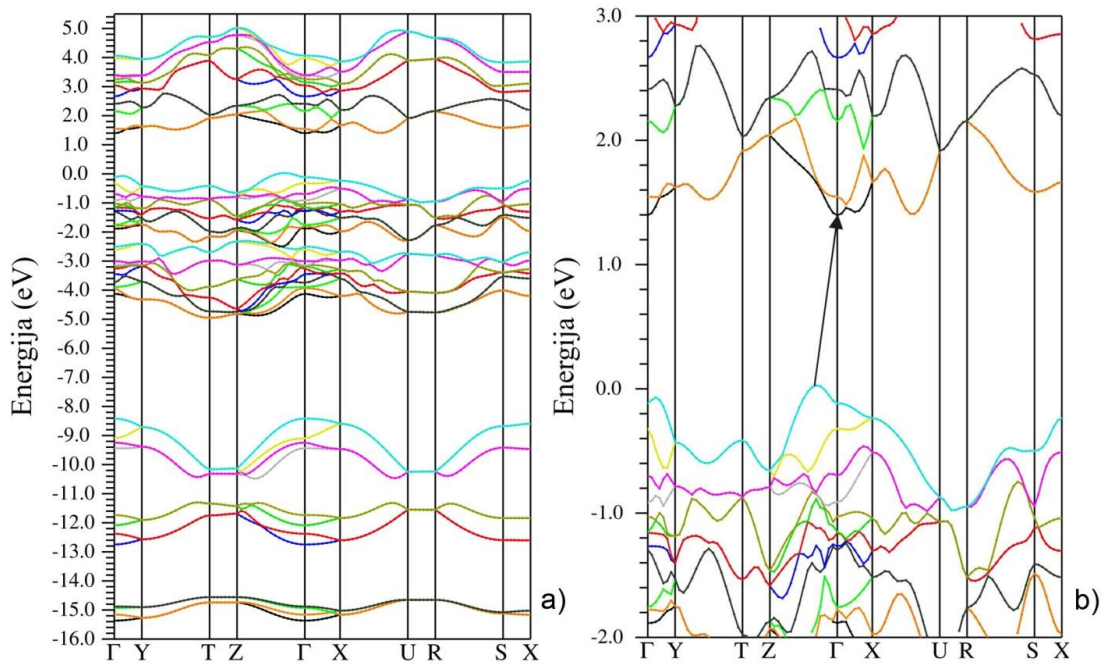


paveiksle. Čia aiškiai matyti atskirų grupių juostos. Taip pat matome, kad BiSCl kristalas turi netiesinę draustinę juostą. Laidumo juostos minimumas yra  $\Gamma$  taške, o valentinės juostos maksimumas  $Z - \Gamma$  zonos taške. Labiausiai juostos nutolsta U ir R Brijueno zonos taškuose. Kristalo draustinėje juostoje vykstantis netiesioginis perėjimas iš taško  $Z - \Gamma \rightarrow \Gamma$  yra pavaizduotas rodykle (17b pav.). Apskaičiuotas draustinės juostos tarpas yra apie 1,5 eV ir jis atitinka kitų autorių [67] skaičiavimus šiam kristalui (1,40 – 1,54 eV). Tačiau eksperimentinė vertė yra kiek didesnė: nuo 1,89 iki 1,93 eV [7].

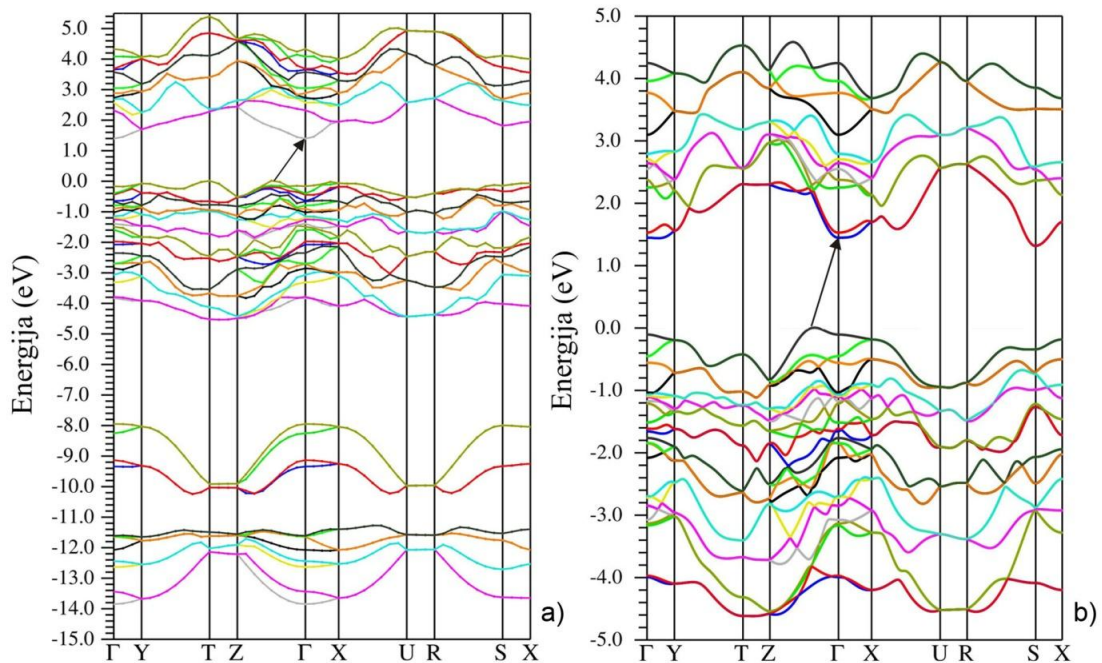


**16 pav.** Pirmoji Brijueno zona ortorombiniams kristalams.

BiSI kristalo juostinė sandara yra pateikta 18a paveiksle. Kristalas turi netiesinę draustinę juostą. Laidumo juostos minimumas yra  $\Gamma$  taške, o valentinės juostos maksimumas  $Z - \Gamma$  zonos taške. Kristalo draustinėje juostoje vyksta netiesioginis perėjimas iš taško  $Z - \Gamma \rightarrow \Gamma$ . Apskaičiuotas netiesioginio perėjimo draustinės juostos tarpas yra 1,57 eV. Mūsų rezultatai patvirtina kambario temperatūroje eksperimentiškai nustatytą draustinės juostos vertę, kuri yra 1,59 eV [95].



**17 pav.** BiSbCl kristalo juostinė sandara: a) energijų srityje nuo -16 iki 5,5 eV, b) energijų srityje nuo -2 iki 3 eV.



**18 pav.** a) BiSI kristalo juostinė sandara, b) SbSeBr kristalo juostinė sandara.

SbSeBr kristalas taip pat turi netiesinę draustinę juostą (18b pav.). Laidumo juostos minimumas yra  $\Gamma$  taške, o valentinės juostos maksimumas Z –  $\Gamma$  zonos taške. Kristalo draustinėje juostoje vyksta netiesioginis perėjimas iš

taško  $Z - \Gamma \rightarrow \Gamma$ . Apskaičiuotas netiesioginio perėjimo draustinės juostos tarpas yra 1,4 eV. Suskaičiuotas tiesioginio perėjimo draustinės juostos tarpas iš  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  tašką yra 1,52 eV. Šie gauti rezultatai yra artimi eksperimentiniams matavimo rezultatams (kai  $\vec{E} \parallel \vec{c}$   $E_g = 1,88$  eV, kai  $\vec{E} \perp \vec{c}$   $E_g = 1,92$  eV), kurie pateikti [96] lit. šaltinyje. Labai didelį draustinės juostos skaičiavimų neatitikimą gavo [67] lit. šaltinio autoriai. Jų suskaičiuotas netiesioginio perėjimo draustinės juostos tarpas yra 0,23 eV, o tiesioginio – 0,47 eV.

## 4.5 Ketvirtojo skyriaus išvados

1. Puslaidininkiniai  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalai turi tris arba keturias valentines juostas pagrindinai sudarytas iš  $A^V$  atomo s/p,  $B^{VI}$  atomo s/p ir  $C^{VII}$  atomo s/p hibridizuotų orbitalių. Žemiausioji laidumo juosta pagrindinai yra sudaryta iš  $A^V$  atomo p orbitalių.
2.  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalams būdinga netiesinė draustinė juosta, su netiesioginiu perėjimu iš taško  $Z - \Gamma \rightarrow \Gamma$ . Tiesioginis perėjimas vyksta iš taško  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ .
3. Teoriniai elektroninės struktūros skaičiavimai  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalams, remiantis DFT ir FP-LAPW metodu, daugeliu atvejų yra gana arti eksperimentinės vertės ir patvirtina kitų autorių tyrimų rezultatus.

# 5 BiSI, BiSbCl, BiSbBr, BiSeI, BiSeBr, SbSI, SbSeI, SbSbBr IR SbSeBr PUSLAIDININKINIŲ, IR FERROELEKTRINIŲ JUNGINIŲ OPTINĖS SAVYBĖS

## 5.1 Įvadas

Medžiagų optinės savybės apibūdinamos šviesos lūžio  $n$  ir sugerties  $k$  rodikliais. Šie rodikliai neatsiejami nuo dielektrinės skvarbos funkcijos  $\varepsilon$ . Nuo jos priklauso elektromagnetinių bangų sklaidimo fazinis greitis aplinkoje ir sugerties rodiklis, tad ir optinės medžiagos savybės. Kaip parodyta 2-ame skyriuje neatsiejamai susijusios ir medžiagų optines savybes apibūdinančios elektronų energijos nuostolių funkcijos. Taip pat sugerties, atspindžio koeficientų ir optinio laidumo spektrai. Todėl, šiame skyriuje tyrinėsime šiuos parametrus ir jų ypatumus  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalams.

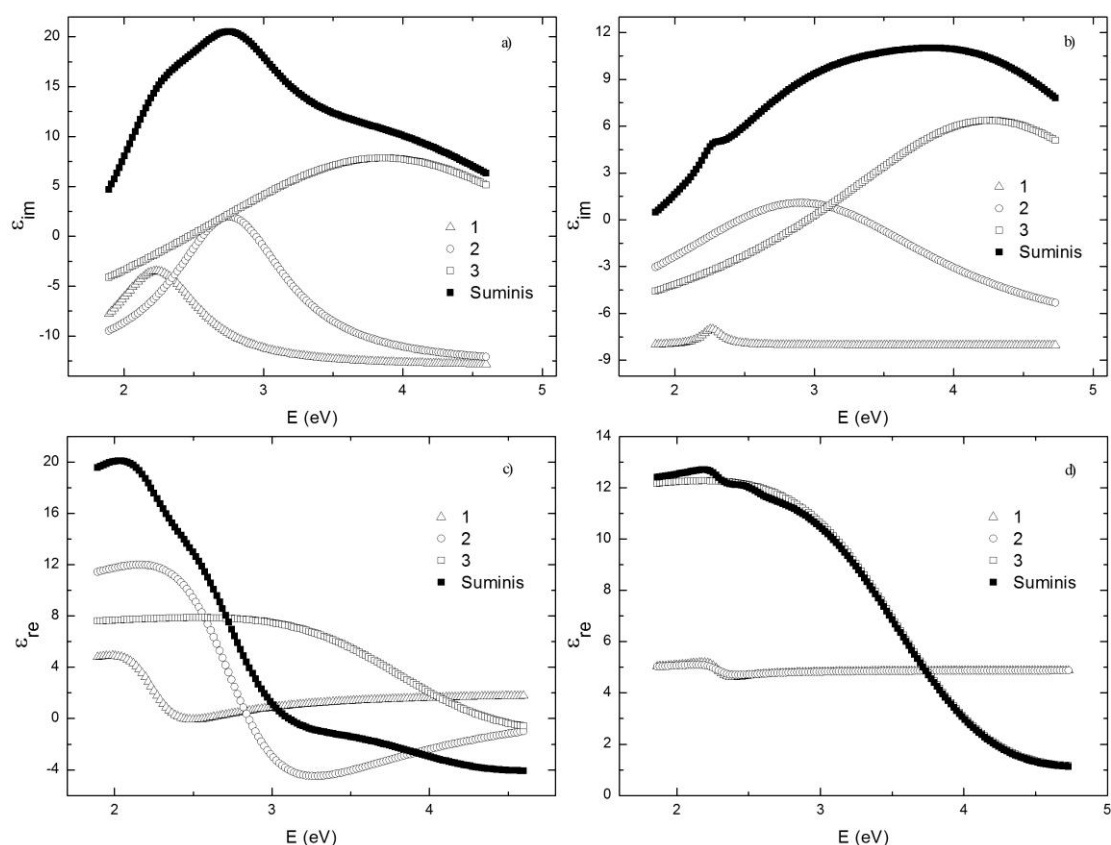
## 5.2 Optinių savybių tyrimas spektroskopinės elipsometrijos metodais

Elipsinių parametrų tyrimai buvo atlikti kambario temperatūroje naudojantis aparatūra ir metodika, kuri yra aprašyta 2.1.1 skyriuje. Elipsometriniai parametrai  $\Psi$  ir  $\Delta$  išmatuoti  $0,02^\circ$  tikslumu. Matavimai atlikti esant krintančios šviesos kampui  $\varphi = 70^\circ$ . Dielektrinių skvarbų realios ir menamos dalys skaičiuotos pagal izotropinį modelį (2.2 ir 2.3 lygtys). Eksperimento rezultatams apdoroti buvo naudojama kompiuterinė derinimo programa. Dielektrinių funkcijų eksperimentiniai spektrai buvo analizuojami Lorencio (Lorentz) tipo osciliatorių (linijų) indėliu į pseudo – dielektrinę funkciją

$$\varepsilon(E) = \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - E^2 - iE\Gamma_k}, \quad (5.1)$$

kur  $A_k$ ,  $E_k$  ir  $\Gamma_k$  yra amplitudė, energija ir  $k$ -osios linijos plotis, atitinkamai. Mažiausių kvadratų metodu minimizuojant skirtumą tarp eksperimentinių ir

apskaičiuotų dielektrinių funkcijų buvo atrasti parametrai  $A_k$ ,  $E_k$  ir  $\Gamma_k$  visoms esamoms Lorencio linijoms. Šių parametų skaičius priklauso nuo to, kiek mes savo fizikiniame modelyje turėsime osciliatorių. Modeliuodami  $A^V B^VI C^{VII}$  tipo kristalų duomenis laikėmės prielaidos, kad atskiram kristalo spektrui įtaką daro nedaugiau kaip keturi osciliatoriai. Jų įtaka skirtingiems kristalams yra skirtinga.  $SbSe_x S_{1-x} I$  mišinių spektrams aprašyti pakanka trijų osciliatorių [S1]. 19 paveiksle parodytas  $SbSe_{0,5} S_{0,5} I$  kristalo dielektrinės funkcijos menamosios ir realiosios dalių osciliatorių įnašas a) kai  $\vec{E} \parallel \vec{c}$ , b) kai  $\vec{E} \perp \vec{c}$ , c) kai  $\vec{E} \parallel \vec{c}$  ir d) kai  $\vec{E} \perp \vec{c}$ . Tose vietose, kur stebime maksimumus vyksta optiniai šuoliai. Iš 5 – 6 lentelių matome, kad parametrai skiriasi ir dėl to jų indėlis į bendrą spektrą bus skirtingas. Iš šių rezultatų galime pasakyti kokiuose energijų intervaluose vyksta optiniai šuoliai ir kokios energijos vertės yra ties spektro maksimumais.



**19 pav.** Kristalo  $SbSe_{0,5} S_{0,5} I$  dielektrinės funkcijos menamosios ir realiosios dalių osciliatorių įnašas į bendrą spektrą: a)  $\vec{E} \parallel \vec{c}$ , b)  $\vec{E} \perp \vec{c}$ , c)  $\vec{E} \parallel \vec{c}$  ir d)  $\vec{E} \perp \vec{c}$ .

**5 lentelė.** Parametrų  $A_k$ ,  $E_k$  ir  $\Gamma_k$  vertės, kai  $\vec{E} \parallel \vec{c}$ .

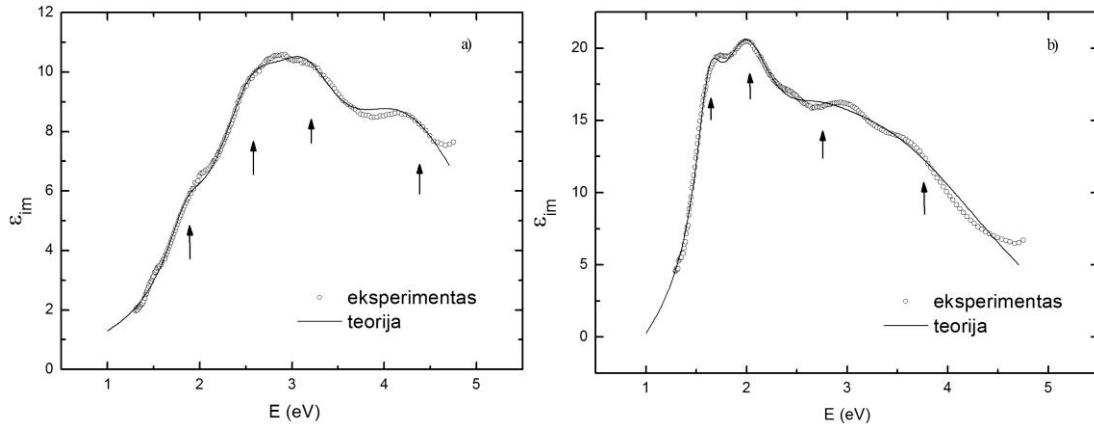
Param.	SbSeI			SbSe <sub>0,5</sub> S <sub>0,5</sub> I			SbSI		
	$\varepsilon_{re}$ ir $\varepsilon_{im}$	tik $\varepsilon_{re}$ dalis	tik $\varepsilon_{im}$ dalis	$\varepsilon_{re}$ ir $\varepsilon_{im}$	tik $\varepsilon_{re}$ dalis	tik $\varepsilon_{im}$ dalis	$\varepsilon_{re}$ ir $\varepsilon_{im}$	tik $\varepsilon_{re}$ dalis	tik $\varepsilon_{im}$ dalis
A <sub>1</sub>	13.95	11.99	8.20	5.95	5.68	16.36	2.98	6.32	5.84
A <sub>2</sub>	30.70	42.78	46.38	48.05	47.94	41.19	58.71	37.35	45.66
A <sub>3</sub>	88.96	65.53	200.20	141.23	76.55	335.62	181.41	37.31	403.57
<b>E<sub>1</sub></b>	<b>2.15</b>	<b>2.15</b>	<b>2.14</b>	<b>2.26</b>	<b>2.25</b>	<b>2.26</b>	<b>2.42</b>	<b>2.42</b>	<b>2.39</b>
<b>E<sub>2</sub></b>	<b>2.61</b>	<b>2.61</b>	<b>2.57</b>	<b>2.78</b>	<b>2.77</b>	<b>2.80</b>	<b>2.85</b>	<b>2.85</b>	<b>2.86</b>
<b>E<sub>3</sub></b>	<b>3.89</b>	<b>3.84</b>	<b>4.36</b>	<b>4.19</b>	<b>3.99</b>	<b>4.31</b>	<b>4.70</b>	<b>3.89</b>	<b>5.02</b>
$\Gamma_1$	0.52	0.46	0.41	0.48	0.51	0.76	0.30	0.31	0.37
$\Gamma_2$	0.78	0.88	1.01	1.05	1.09	0.99	0.90	0.67	0.83
$\Gamma_3$	3.18	2.24	4.55	3.02	2.38	3.93	2.86	1.27	5.04

Galime pastebėti, kad kristaluose SbSI, SbSeI ir SbSe<sub>0,5</sub>S<sub>0,5</sub>I didėjant sieros kiekiui, modeliuojamų osciliatorių energetinės vertės  $E$  didėja. Pagrindiniai maksimumai, kai  $\vec{E} \perp \vec{c}$ , yra išsidėstę nuo 1,75 iki 3,25 eV energijų intervale, o kai  $\vec{E} \parallel \vec{c}$ , tai yra išsidėstę nuo 1,5 iki 2,5 eV energijų intervale. Palyginus gautus rezultatus, galima pasakyti, kad SbSe<sub>0,5</sub>S<sub>0,5</sub>I kristalai yra labai panašūs į SbSI ir SbSeI kristalus, nes šių kristalų pagrindiniai maksimumai yra išdėstyti panašių energijų intervale. Plačiau šių kristalų spektrai aprašyti [S1] darbe.

**6 lentelė.** Parametrų  $A_k$ ,  $E_k$  ir  $\Gamma_k$  vertės, kai  $\vec{E} \perp \vec{c}$ .

Param.	SbSeI			SbSe <sub>0,5</sub> S <sub>0,5</sub> I			SbSI		
	$\varepsilon_{re}$ ir $\varepsilon_{im}$	tik $\varepsilon_{re}$ dalis	tik $\varepsilon_{im}$ dalis	$\varepsilon_{re}$ ir $\varepsilon_{im}$	tik $\varepsilon_{re}$ dalis	tik $\varepsilon_{im}$ dalis	$\varepsilon_{re}$ ir $\varepsilon_{im}$	tik $\varepsilon_{re}$ dalis	tik $\varepsilon_{im}$ dalis
A <sub>1</sub>	0.38	1.33	0.67	0.39	0.27	0.42	1.93	0.82	1.50
A <sub>2</sub>	0.11	14.02	0.00	1.71	0.27	67.88	0.76	2.40	0.79
A <sub>3</sub>	160.49	17.79	244.32	260.93	91.00	193.82	154.75	23.96	227.01
<b>E<sub>1</sub></b>	<b>2.14</b>	<b>2.15</b>	<b>2.10</b>	<b>2.30</b>	<b>2.29</b>	<b>2.27</b>	<b>2.41</b>	<b>2.40</b>	<b>2.38</b>
<b>E<sub>2</sub></b>	<b>3.75</b>	<b>3.11</b>	<b>3.97</b>	<b>3.10</b>	<b>2.55</b>	<b>3.14</b>	<b>3.23</b>	<b>2.84</b>	<b>2.83</b>
<b>E<sub>3</sub></b>	<b>4.16</b>	<b>3.78</b>	<b>4.44</b>	<b>4.18</b>	<b>3.74</b>	<b>4.52</b>	<b>4.24</b>	<b>3.71</b>	<b>4.47</b>
$\Gamma_1$	0.19	0.49	0.29	0.24	0.21	0.18	0.33	0.21	0.29
$\Gamma_2$	0.22	1.42	0.00	0.87	0.29	2.46	0.36	0.50	0.69
$\Gamma_3$	3.66	1.07	4.58	3.78	2.45	3.07	3.10	1.24	3.97

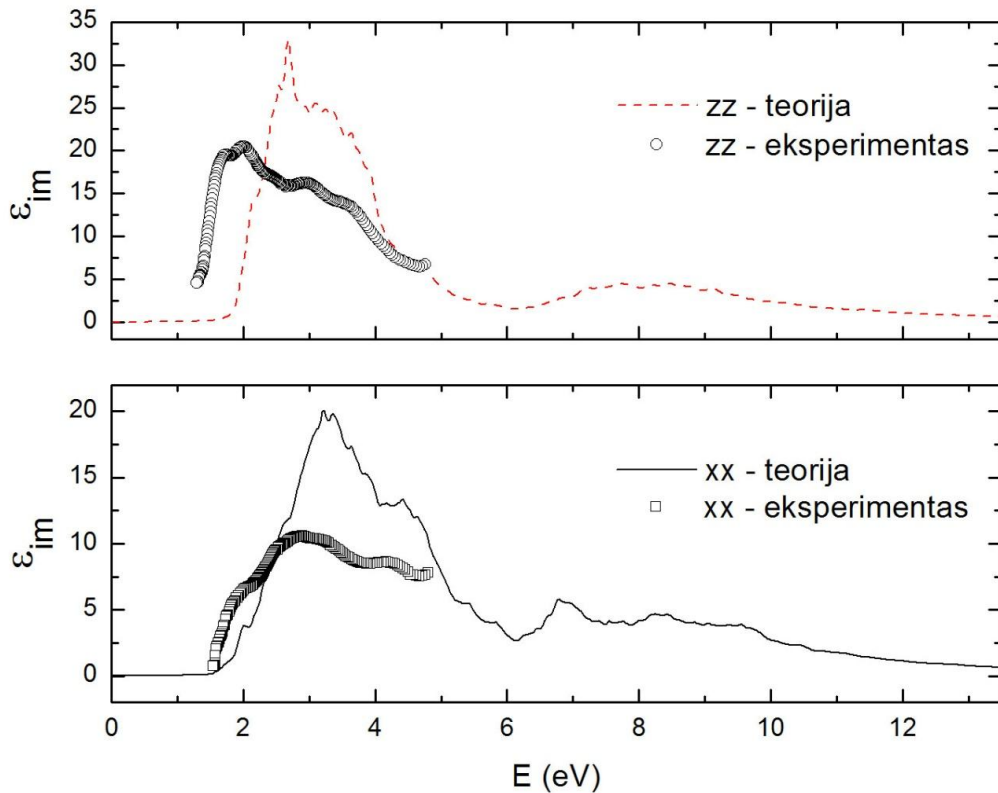
BiSI, BiSeI, BiSBr ir BiSeBr kristalų dielektrinių funkcijų spektrams analizuoti geriausiai tinka keturi Lorencio osciliatoriai [S4, S6, S12]. 20 paveiksle parodyta, kad BiSeI kristalo keturių Lorencio osciliatorių suma duoda puikų sutapimą su eksperimentiniais dielektrinės funkcijos menamosios dalies rezultatais.



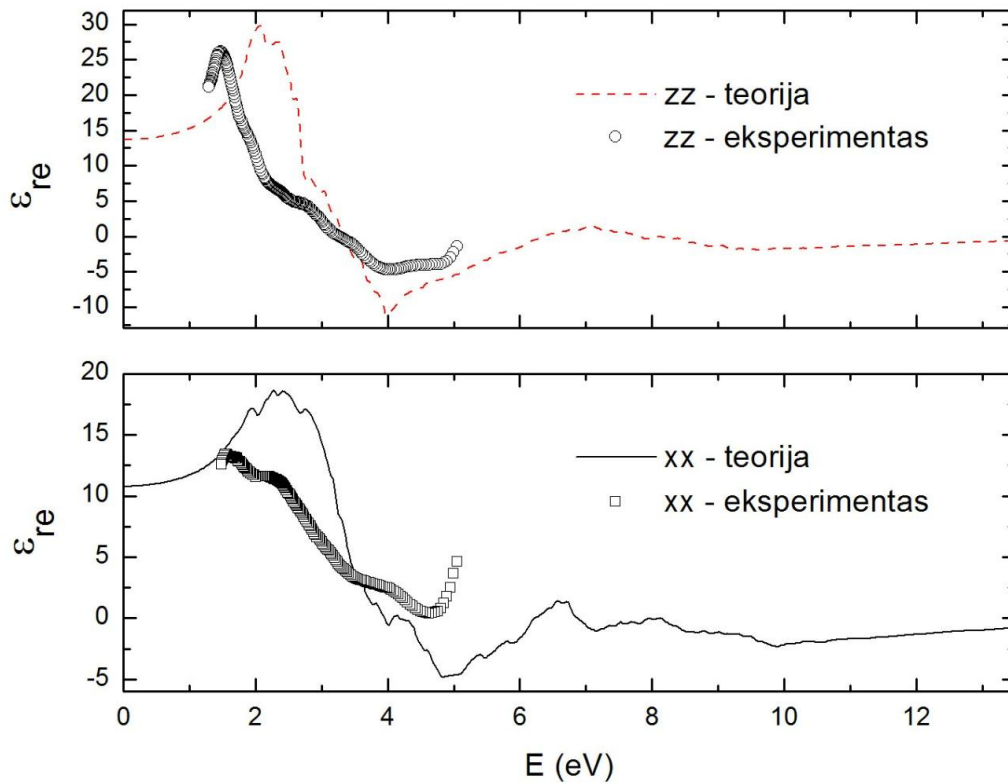
**20 pav.** BiSeI kristalo dielektrinės funkcijos menamosios dalies osciliatorių įnašas į bendrą spektrą palygintas su eksperimentiniais matavimais (rodyklės žymi Lorencio linijų padėtis):

a) kai  $\vec{E} \parallel \vec{c}$  ir b) kai  $\vec{E} \perp \vec{c}$ .

BiSeI kristalų optinius elipsometrinius matavimus taip pat lyginome su DFT skaičiavimais. Jie palyginti  $x$  ir  $z$  ašių kryptimis (21-24 pav.). Teorinių ir eksperimentinių dielektrinių funkcijų spektrų eigos yra labai panašios. Teorinių ir eksperimentinių spektrų intensyvumai skiriasi, nes teoriniai rezultatai atspindi tūrinės kristalo savybes, o eksperimentiniai dar priklauso ir nuo kristalo paviršiaus savybių. Turbūt dėl tos pačios priežasties ir didelio temperatūrų skirtumo eksperimentiniai spektrų maksimumai ir minimumai yra pasislinkę maždaug per 0,5 eV energijos intervalą. Dielektrinių funkcijų spektruose (21-22 pav.) taip pat matyti stipri anizotropija nuo 0 iki 5 eV energijų srityje. Lūžio rodiklio (23 pav.) anizotropija yra stipriausia nuo 0 iki 6 eV, o ekstinkcijos koeficiento (24 pav.) anizotropija labiausiai ryški nuo 2 iki 6 eV. Pagrindinis realiosios dalies maksimumas  $xx$  kryptimi yra ties 2,5 eV, jo vertė – 18. Pagrindinis realiosios dalies maksimumas  $zz$  kryptimi yra ties 2,8 eV ir jo vertė – 30. Menamosios dalies pagrindiniai maksimumai:  $xx$  kryptimi ties 3,2 eV – 20,  $zz$  kryptimi ties 3,0 eV – 32. Likusių dielektrinės funkcijos menamosios dalies maksimumų padėtys pateiktos 7 lent. Didžiausias indėlis į  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  ir  $E_4$  maksimumus yra sukuriamas dėl perėjimų iš viršutinės valentinės juostos į pirmąją laidumo juostą. Pagrindinis dalykas kuriantis šių maksimumų intensyvumą yra didelio tūrio Brijueno zona.

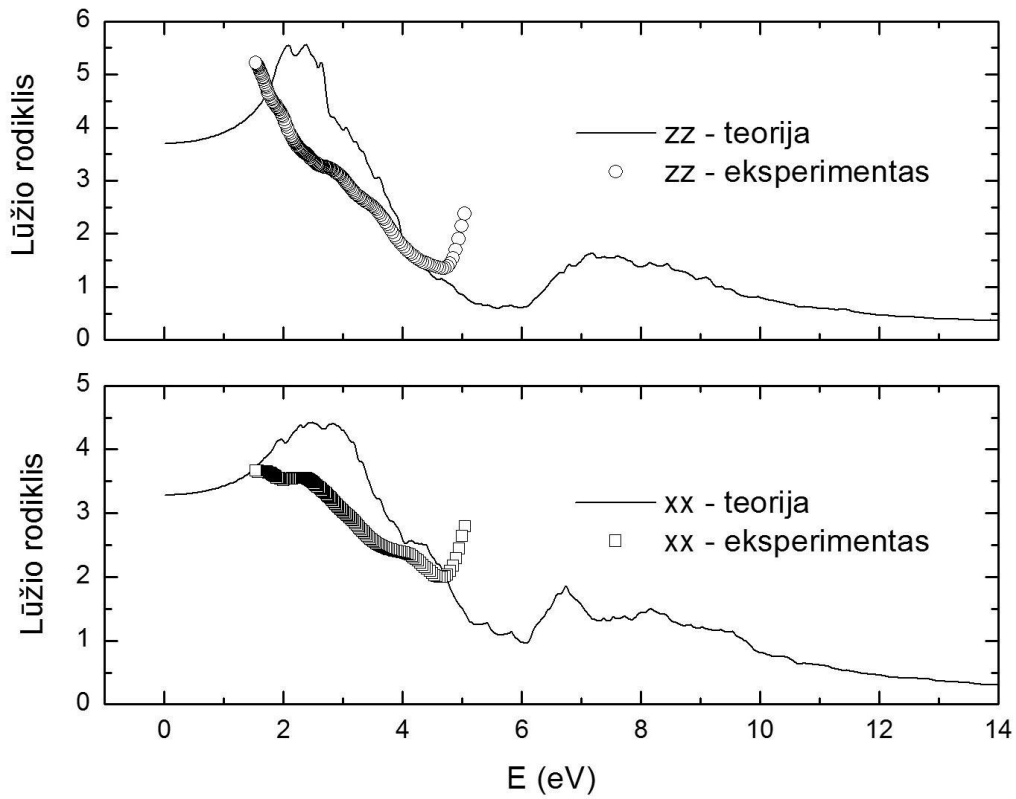


21 pav. BiSeI teoriniai ir eksperimentiniai dielektrinės funkcijos menamosios dalies rezultatai  $x$  ir  $z$  ašių kryptimis.

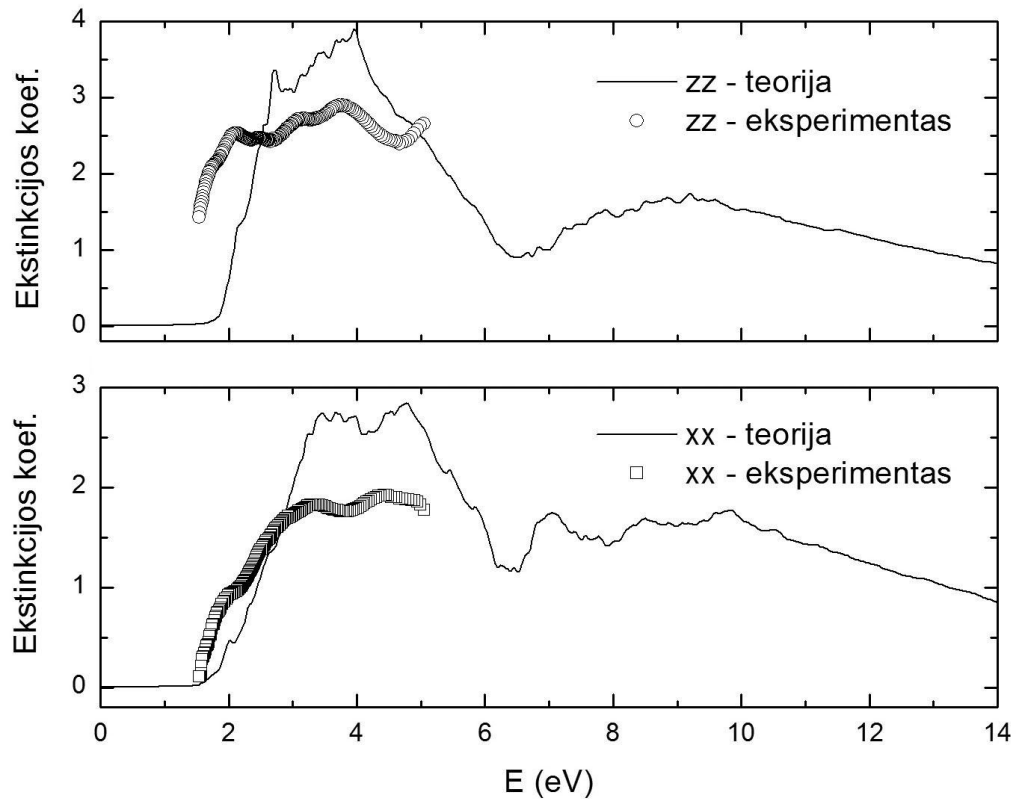


22 pav. BiSeI teoriniai ir eksperimentiniai dielektrinės funkcijos realiosios dalies rezultatai  $x$  ir  $z$  ašių kryptimis.





23 pav. BiSeI teoriniai ir eksperimentiniai lūžio rodiklio rezultatai  $x$  ir  $z$  ašių kryptimis.



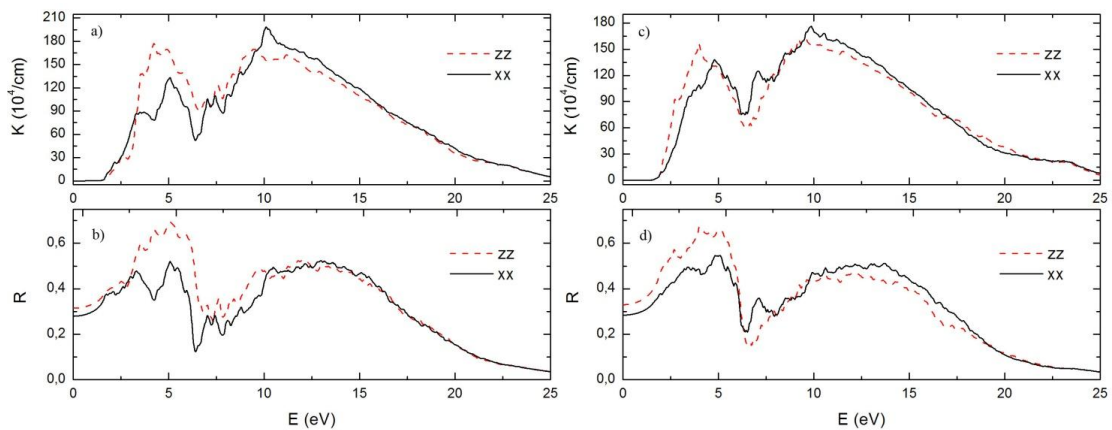
24 pav. BiSeI teoriniai ir eksperimentiniai ekstinkcijos koeficiento rezultatai  $x$  ir  $z$  ašių kryptimis.

7 lentelė. BiSeI kristalo dielektrinės funkcijos menamosios dalies maksimumai 0 – 5 eV energijų srityje.

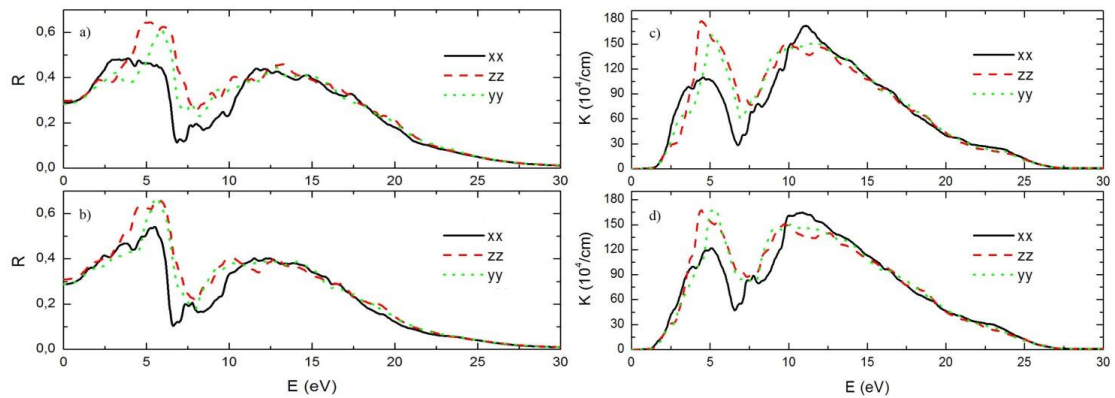
Maksimumo numeris	1	2	3	4
Fotono energija (eV) zz kryptimi ( $\vec{E} \parallel \vec{c}$ )	1,8	2,2	3,0	3,8
Fotono energija (eV) xx kryptimi ( $\vec{E} \perp \vec{c}$ )	2,0	2,6	3,2	4,3

### 5.3 Sugerties, atspindžio ir elektronų energijos nuostolių funkcijų spektrai

$A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalų spektrai tarpusavyje yra labai panašūs. Sugerties koeficiento  $K$  priklausomybė nuo fotono energijos, o taip pat atspindžio koeficiento  $R$  priklausomybė nuo fotono energijos visomis trimis  $x$ ,  $y$  ir  $z$  ašių kryptimis turi du pagrindinius plačius maksimumus, kurie savo ruožtu susideda iš smulkesnių maksimumų (25-26 ir 27a pav.). 25 paveiksle pateikiami BiSI ir BiSeI kristalų atspindžio  $R(E)$  ir sugerties  $K(E)$  spektrai  $x$  ir  $z$  ašių kryptimis. Pirmasis pagrindinis atspindžio ir sugerties maksimumas abiemis kristalams yra 1 – 6 eV energijų srityje. Antrasis pagrindinis atspindžio ir sugerties maksimumas abiemis kristalams yra apytikriai 6 – 20 eV energijų srityje.

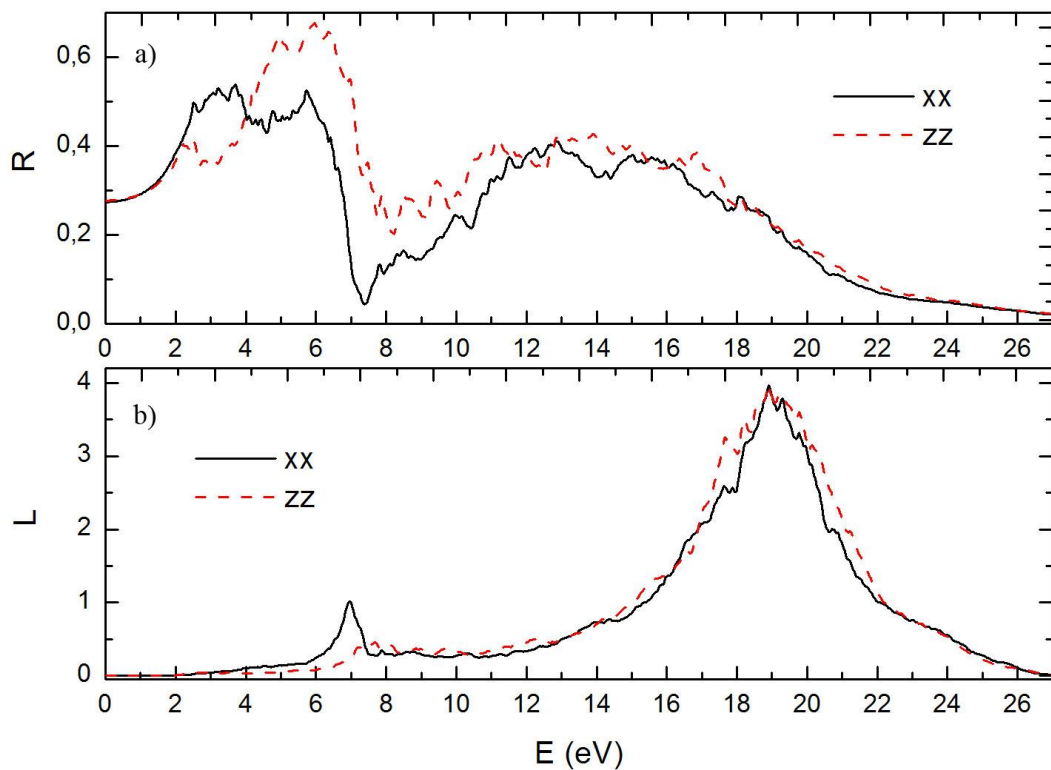


25 pav. Sugerties koeficiento priklausomybė nuo fotono energijos: a) BiSI kristalui, c) BiSeI kristalui. Atspindžio koeficiento priklausomybė nuo fotono energijos: b) BiSI kristalui, d) BiSeI kristalui.



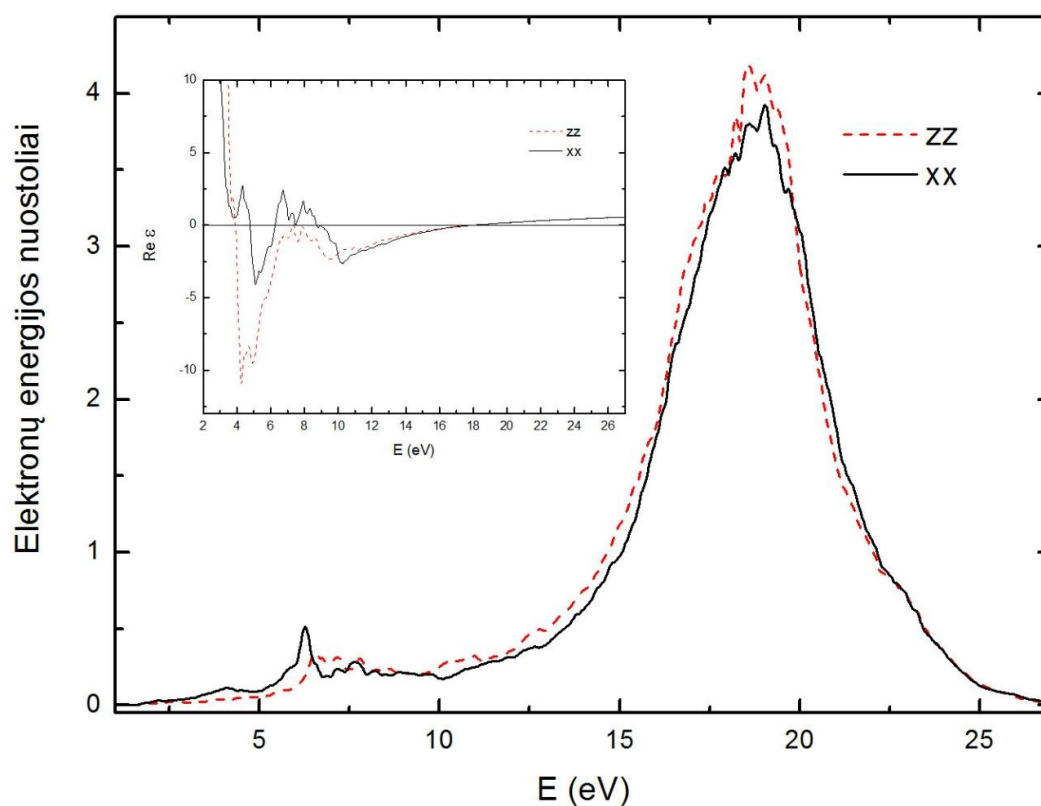
**26 pav.** Atspindžio koeficiento priklausomybė nuo fotono energijos: a) BiSBr kristalui, b) BiSeBr kristalui. Sugerties koeficiento priklausomybė nuo fotono energijos: c) BiSBr kristalui, d) BiSeBr kristalui.

Abu pagrindiniai maksimumai yra sukurti tarpjuostinių elektronų perėjimų. Šie maksimumai pasikartoja visiems ortorombinei struktūrą turintiems  $A^V B^{VI} C^{VII}$  kristalams. Sugerties kraštas, kaip paprastai, yra tarp valentinės juostos viršaus ir laidumo juostos dugno.

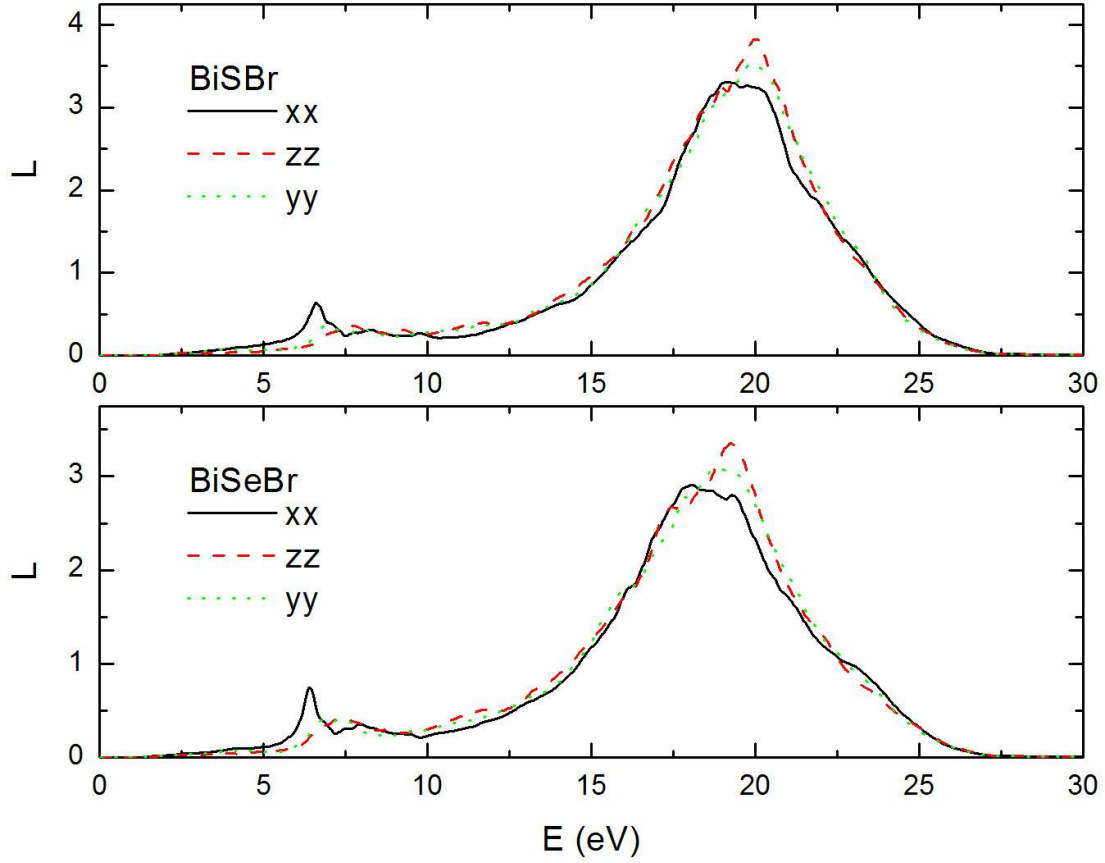


**27 pav.** BiSbI kristalo optiniai spektrai: a) atspindžio koeficiento priklausomybė nuo fotono energijos, b) elektronų energijos nuostolių funkcijos priklausomybė nuo fotono energijos.

Plačiame energijų intervale suskaičiuota elektronų energijos nuostolių  $L$  priklausomybė nuo fotono energijos BiSCl, BiSI, BiSBr, BiSeBr kristalams pateikta 27b, 28-29 paveiksluose. Matomi du maksimumai iš kurių pirmasis nedidelis maksimumas tarp 6-8 eV yra siejamas su valentinių elektronų perėjimais tarp p-s būsenų valentinėse juostose. Antrasis maksimumas yra gana platus tarp 12-25 eV. Elektronų energijų nuostoliai yra sąlygoti atskirų elektronų ir visų valentinių elektronų virpesių (plazmonų) sužadinimo. Nuostolių funkcijos  $L(E)$  didžiausias maksimumas yra surištas su tūrinio plazmono energija  $\hbar\omega_p$ . Ši energija sutampa su realiosios dalies dielektrinės funkcijos  $\varepsilon_{re}$  energija  $E$ , kurioje ši funkcija, einant nuo aukštesnių dažnių pusės link žemesnių, keičia ženklą (pereina per nulį). BiSI kristalui ta vieta yra ties 18 eV energija (28 pav.). Todėl ir plazmono energijos vertė  $\hbar\omega_p=18\text{eV}$ . Tokią pat plazmono energijos vertę turi BiSeI ir BiSeBr kristalai. BiSCl kristalo plazmono energijos vertė  $\hbar\omega_p=19\text{eV}$ , o BiSBr  $\hbar\omega_p=20\text{eV}$ .



**28 pav.** BiSI kristalo elektronų energijos nuostolių funkcijos priklausomybė nuo fotono energijos. Įterptas paveikslėlis rodo kur dielektrinės funkcijos realioji dalis įgyja nulio vertę



**29 pav.** BiSBr ir BiSeBr kristalų elektronų energijos nuostolių funkcijos priklausomybė nuo fotono energijos.

Laisviems elektronams plazmono energijos vertė gali būti apskaičiuojama pagal šią formulę:

$$\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}, \quad (5.2)$$

čia  $n$  – valentinių elektronų tankis,  $e$  – elementarusis krūvis,  $m$  – elektrono masė,  $\varepsilon_0$  – elektrinė konstanta ir  $\hbar$  – Planko konstanta.

Plazminio dažnio energija dar gali būti patikrinta remiantis sumavimo taisykle [97]:

$$\frac{\pi}{2}\omega_p^2 = \int_0^{\infty} \text{Im}\varepsilon(\omega)\omega d\omega \quad (5.3)$$

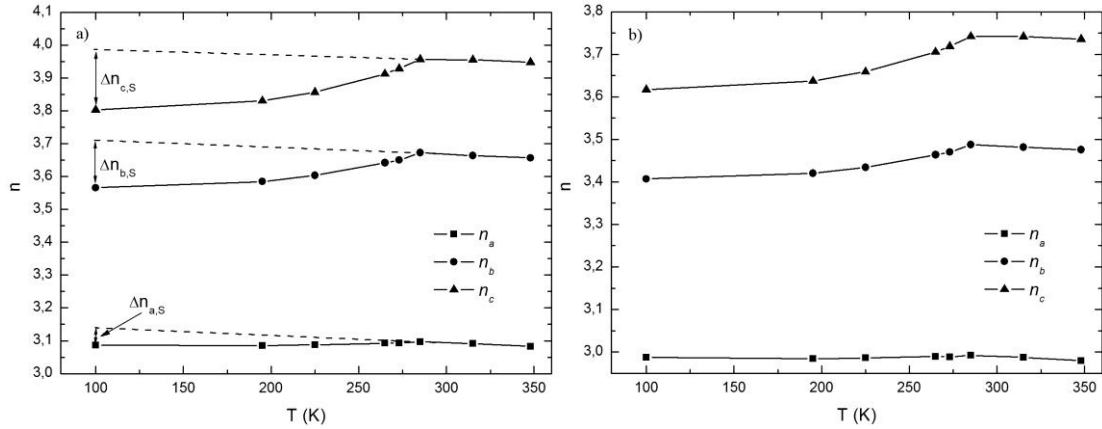
Plazmono energijos skaičiavimai BiSeBr kristalui parodė  $\hbar\omega_p = 17,27 \text{ eV}$  vertę, BiSBr kristalui  $\hbar\omega_p = 18,13 \text{ eV}$  vertę. Atlikus skaitinį integravimą 0 – 30 eV energijų srityje gavome labai panašų rezultatą. BiSI, BiSeI, BiSbI ir kitiems ortorombinę struktūrą turintiems  $A^V B^VI C^{VII}$  kristalams, pagal formules (5.2) ir (5.3) apskaičiuota, plazmono energijos vertė yra apytikriai 1,5 eV mažesnė negu grafiškai surasta plazmono energijos vertė.

## 5.4 Dvejopo lūžio tyrimas feroelektrinio fazinio virsmo srityje

BiSI, BiSbI, BiSBr, BiSeI, BiSeBr, SbSI, SbSeI, SbSbI ir SbSeBr junginių struktūra paraelektrinėje fazėje yra ortorombinė su  $Pnam$  ( $D_{2h}^{16}$ ) erdvine simetrija. SbSI ir SbSbI prie tam tikros temperatūros pereina į feroelektrinę fazę, tuomet šių kristalų atomai išsidėsto pagal  $Pna2_1$  ( $C_{2v}^9$ ), erdvinę simetriją. T. Inušima (T. Inushima) ir kt. [98] aukšto dažnio poliarizacijos metodu [99] išmatavo dvejopo lūžio spektrą, kaip funkciją nuo temperatūros, SbSI kristalui paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse. Drastiškas dvejopo lūžio pasikeitimas buvo pastebėtas feroelektrinio fazinio virsmo srityje 16-19°C. Visgi plačiau šis reiškinys nebuvo tyrinėtas atlikti tik eksperimentiniai matavimai. Elektroninių ir optinių savybių modeliavimas iš pirminių principų tapo labai naudingas įrankis reiškinų supratimui įvairiems kristalams fazinių virsmų srityje. Pasitelkiant DFT metodą galima atlikti skaičiavimus, kurie patvirtina arba paneigia tam tikras prielaidas.

SbSI kristalui dvejopas lūžis buvo skaičiuotas 100 – 350 K temperatūros srityje. Lūžio rodikliai  $n_a$ ,  $n_b$  ir  $n_c$  nustatyti  $x$ ,  $y$  ir  $z$  ašių kryptimis, atitinkamai. Temperatūrinės lūžio rodiklio priklausomybės gali būti tyrinėjamos, kai fotono energija  $E = \text{const}$ . Todėl buvo pasirinktos dvi fiksuotos energijų vertės  $E = 1,078 \text{ eV}$  ( $\lambda = 1,15 \mu\text{m}$ ) ir  $E = 0 \text{ eV}$  (30 pav.). Lūžio rodikliai įgauna tiesinį kitimą prie maždaug  $T = 292 \text{ K}$  temperatūros paraelektrinėje fazėje. Temperatūra, kurioje keičiasi lūžio rodiklio tiesinė eiga yra vadinama fazinio

virsmo temperatūra. Feroelektrinėje būsenoje rodikliai priklauso nuo spontaninės poliarizacijos  $P_s$  ir turi neigiamą temperatūrinę priklausomybę. Tiesinis lūžio rodiklio prieaugis  $\Delta n_c = n_f - n_p$  yra lūžio rodiklio padidėjimas įgytas fazinio virsmo dėka.  $\Delta n_c$  gaunamas atimant paraelektrinės fazės ekstrapoliuoto tiesinio kitimo  $n_p$  vertę feroelektrinėje fazėje (30a pav. punktyrinės linijos) iš  $n_f$  toje pačioje temperatūroje.

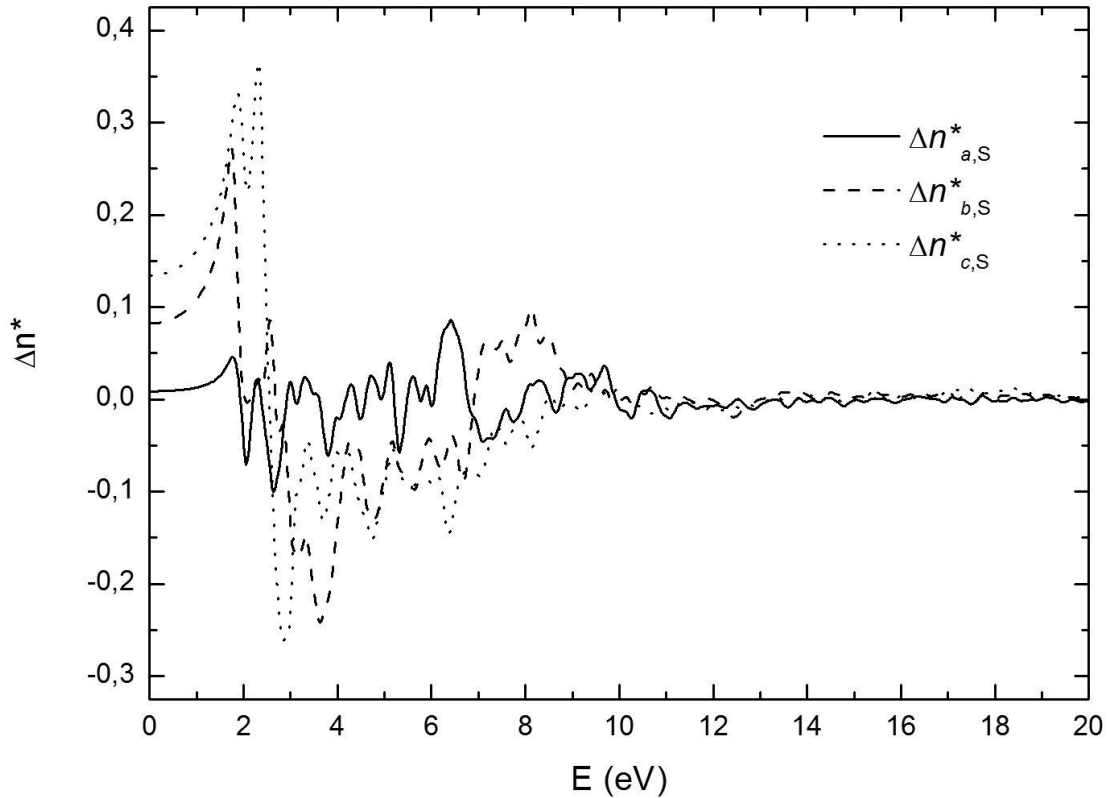


**30 pav.** SbSI lūžio rodiklių  $n_a$ ,  $n_b$  ir  $n_c$  priklausomybė nuo temperatūros: a) kai  $E = 1,078$  eV ir b) kai  $E \approx 0$  eV.

Prieaugis apskaičiuotas esant  $E = 1,078$  eV energijai ir 100 K temperatūrai (prieaugio soties riba) turi tokias reikšmes:  $\Delta n_{c,S} = 0,17$  išilgai z ašies,  $\Delta n_{b,S} = 0,12$  išilgai y ašies. Šie prieaugiai yra sukurti spontaninės poliarizacijos  $P_s$  ( $\Delta z_{Sb}$  ir  $\Delta z_S$  poslinkių atitinkamai I atomui) ir gardelės tūrio pokyčio  $\Delta V$ .

Nuo temperatūros priklausantis  $\Delta n_S$  kaip  $\Delta z_{Sb}$ ,  $\Delta z_S$  ir  $\Delta V$  funkcija buvo tyrinėjamas skaičiuojant lūžio rodiklio spektrą esant skirtingoms atomų koordinatėms ir gardelės parametrų. Lūžio rodiklių  $n$  ir  $n^*$  spektrai visomis ašių kryptimis buvo skaičiuojami naudojant koordinates, kurios pateiktos 8 lentelėje. Modifikuotos atomų koordinatės sukurtos iš  $z_{Sb}^* = z_{Sb} + \Delta z_{Sb}$  ir  $z_S^* = z_S + \Delta z_S$ , Sb ir S atomams, atitinkamai. Spontaninės poliarizacijos  $P_s$  sukurti postūmiai  $\Delta z_{Sb} = 0,0384$  ir  $\Delta z_S = 0,0039$  išilgai z ašies buvo nustatyti iš

atominių poslinkių tarp 100 – 285 K temperatūrų. Tokiu būdu modifikuotos atomų koordinatės  $z^*$  (8 lentelė) yra tokios:  $z_{\text{Sb}}^* = 0,3060$  ir  $z_{\text{S}}^* = 0,2666$ . Abiems skaičiavimams naudojome tuos pačius gardelės parametrus:  $a = 8,5276$ ,  $b = 10,1301$  ir  $c = 4,1098$ .



**31 pav.** SbSI lūžio rodiklių skirtumų  $\Delta n_{a,S}^* = n_a^* - n_a$ ,  $\Delta n_{b,S}^* = n_b^* - n_b$  ir  $\Delta n_{c,S}^* = n_c^* - n_c$  priklausomybė nuo fotono energijos.

**8 lentelė.** SbSI kristalo atomų koordinatės  $x$ ,  $y$  ir  $z$  kryptimis esant 285 K temperatūrai ir modifikuotos atomų koordinatės –  $z^*$ .

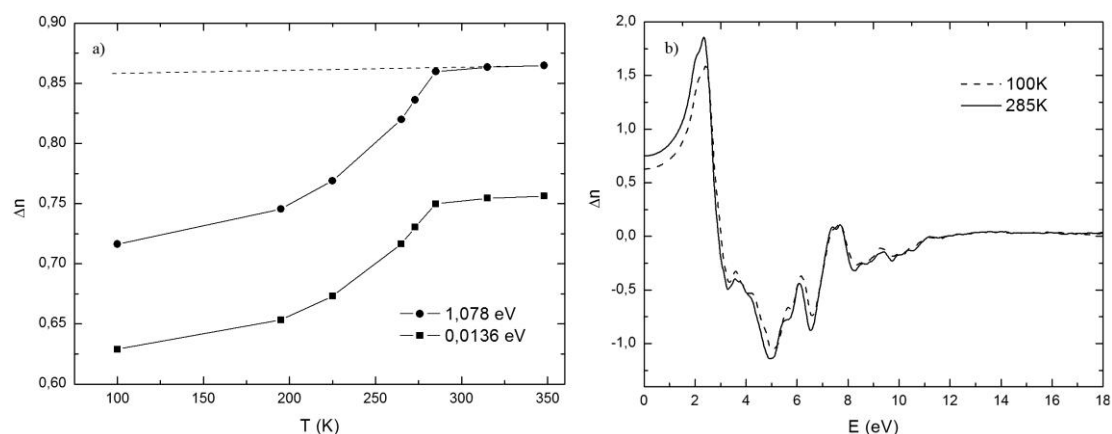
Atomas	$x$	$y$	$z$	$z^*$
Sb	0,12035	0,12311	0,26760	0,30600
S	0,84486	0,04800	0,26268	0,26660
I	0,50794	0,82873	0,25000	0,25000

Apskaičiuoti lūžio rodiklių skirtumai  $\Delta n_{a,S}^* = n_a^* - n_a$ ,  $\Delta n_{b,S}^* = n_b^* - n_b$  ir  $\Delta n_{c,S}^* = n_c^* - n_c$  kaip priklausomybė nuo fotono energijos yra pateikti 31 pav. Galime matyti, kad didžiausi pokyčiai yra ties mažesnėmis energijomis. Lūžio rodiklių skirtumai  $\Delta n_{a,S}^*$  ir  $\Delta n_{b,S}^*$  apskaičiuoti esant  $E = 1,078$  eV energijai (31



pav.) ir prieaugis  $\Delta n_{c,s}$  ir  $\Delta n_{b,s}$  iš 30 pav. gerai sutampa. Todėl, galime teigti, jog prieaugių  $\Delta n_{c,s}$  ir  $\Delta n_{b,s}$  temperatūrinė priklausomybė yra sukurta daugiausiai spontaninės poliarizacijos  $P_s$  išilgai  $z$  ašies.

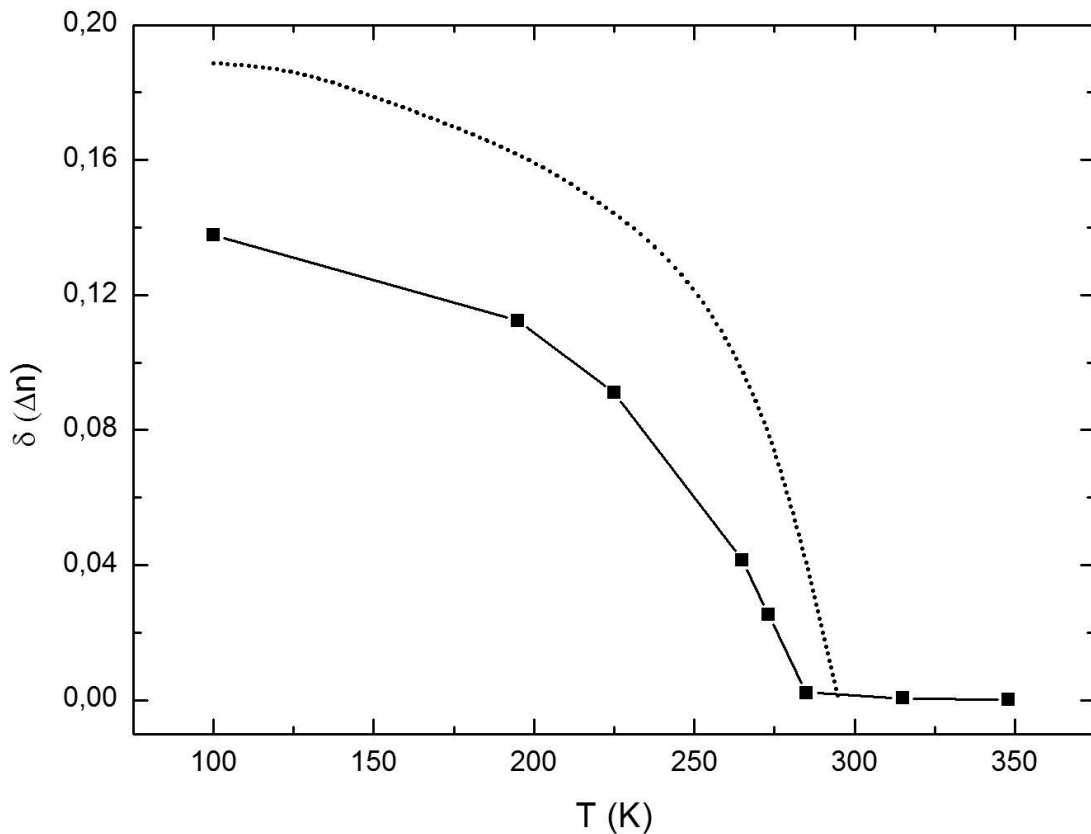
SbSI kristalo dvejopas lūžis  $\Delta n = n_c - n_a$  gali būti braižomas prie pastovios energijos arba prie pastovios temperatūros (32 pav.). 32a paveiksle matyti, kaip atrodo dvejopas lūžis esant dviems fiksuotoms fotonų energijoms  $E_1 = 1,078$  eV ir  $E_2 = 0,0136$  eV. Dvejopas lūžis kai  $T_1 = 100$  K ir  $T_2 = 285$  K yra pateiktas 32b pav. Čia matome, kad teigiamos spektro energijos vertės yra nuo 0 iki 3 eV ir nuo 7 iki 8 eV. Neigiamos – nuo 3 iki 7,5 eV, o nulio vertė – nuo 12 iki 20 eV.



**32 pav.** SbSI kristalo dvejopo lūžio  $\Delta n = n_c - n_a$  priklausomybės: a) nuo temperatūros, kai  $E_1 = 1,078$  eV ir  $E_2 = 0,0136$  eV ir b) nuo energijos, kai  $T_1 = 100$  K ir  $T_2 = 285$  K.

Dvejopo lūžio prieaugis  $\delta(\Delta n)$  buvo skaičiuojamas iš 32a pav. duomenų esant fiksuotai energijai  $E = 1,078$  eV. Teoriniai  $\delta(\Delta n)$  ir eksperimentiniai  $\delta(\Delta n)_{\text{exp}}$  duomenys palyginti 33 pav. Eksperimentiniai  $\delta(\Delta n)_{\text{exp}}$  matavimai nuo temperatūros yra atlikti naudojant aukšto dažnio moduluotos poliarizacijos metodą [99] esant tai pačiai energijai  $E = 1,078$  eV ( $\lambda = 1,15$   $\mu\text{m}$ ) [100].

Teoriniai  $\delta(\Delta n)$  ir eksperimentiniai  $\delta(\Delta n)_{\text{exp}}$  dvejopo lūžio prieaugio rezultatai yra panašūs: kreivės išlaiko tą pačią tendenciją ir turi labai panašų polinkį.



**33 pav.** SbSI kristalo apskaičiuoto teorinio dvejo lūžio prieaugio  $\delta(\Delta n)$  (linija su kvadratiniais simboliais) ir eksperimentinės  $\delta(\Delta n)_{\text{exp}}$  kreivės (taškai) [100] priklausomybė nuo temperatūros. Lazerio fotono energija  $E = 1,078$  eV.

## 5.5 Penktojo skyriaus išvados

1. Teoriškai, tankio funkcionalo teorijos metodu, apskaičiuotos dielektrinės funkcijos  $\varepsilon_{re}$  ir  $\varepsilon_{im}$  pakankamai gerai sutampa su eksperimentinėmis vertėmis, kurios buvo gautos naudojant optinį elipsometrą spektro srityje 1,5 – 5 eV. Eksperimentiniai rezultatai taip pat gerai aprašomi pseudo-dielektrinėmis funkcijomis su trim – keturiais Lorencio tipo osciliatoriais. Teoriniai – eksperimentiniai rezultatai šiek tiek skiriasi, kadangi eksperimentas priklauso nuo bandinio paviršiaus, kristalo kokybės ir temperatūros. Temperatūros sąlygota elektronfonininė sąveika keičia elektronų tankį ir optinių maksimumų plotį.

2. Optinių funkcijų  $n(E)$ ,  $k(E)$ ,  $L(E)$ ,  $K(E)$  ir  $R(E)$  spektruose išsiskiria du intensyvūs, platūs maksimumai, kurie sudaryti iš smulkesnių smailių. Šie maksimumai sąlygojami p ir s orbitalių optinių šuolių tarp valentinių juostų ir laidumo juostos.
3. Plazmono energijos skaičiavimai parodė, kad ortorombinę struktūrą turintiems  $A^V B^VI C^{VII}$  kristalams plazmono energijos vertė gali svyruoti nuo 16 iki 20 eV.
4. Teorinis SbSI kristalo lūžio rodiklių ir dvejopo lūžio tyrimas parodė, kad lūžio rodiklių prieaugiai  $\Delta n_{c,s}$ ;  $\Delta n_{b,s}$  ir dvejopo lūžio prieaugis  $\delta(\Delta n)$  feroelektrinėje fazėje priklauso nuo spontaninės poliarizacijos  $P_s$ . Teoriniai  $\delta(\Delta n)$  ir eksperimentiniai  $\delta(\Delta n)_{\text{exp}}$  dvejopo lūžio prieaugio rezultatai yra panašūs.

## **6 BiSI, SbSI IR SbSBr KRISTALŲ GARDELĖS DINAMIKA**

### **6.1 Įvadas**

Gardelės dinamiką aprašo atomų vibracijos kristale, kurios kvantuotos yra vadinamos fononais. Fononai nusako sistemos temperatūrą, aprašo spektroskopines savybes, daugybę makroskopinių dydžių, tokių kaip elastinės konstantos, vidutiniai kvadratiniai nuokrypiai, šiluminė talpa, šiluminis laidumas, superlaidumas, difuzija, vaidina svarbų vaidmenį faziniuose virsmuose, cheminėse reakcijose ir kt. Fononus galima išmatuoti ir lyginti su eksperimentiniais skaičiavimais. Jie matuojami pasitelkiant neutronų sklaidos, koherentinę Rentgeno spindulių sklaidos, branduolinę netampriosios sklaidos, infraraudonųjų spindulių absorbcijos ir Ramano sklaidos techniką. Geras fononų supratimas yra ypač svarbus sistemose, kurios pasižymi stipria elektronfononine arba magnetofononine sąveika.

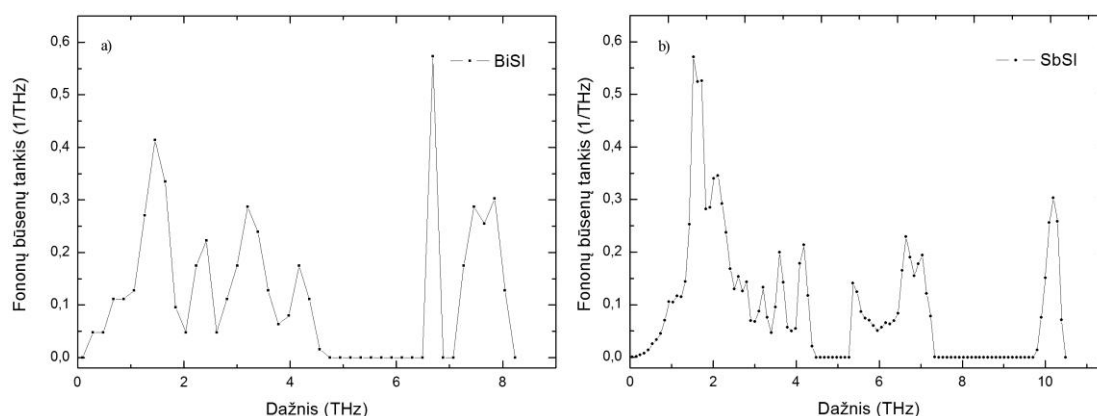
Pasaulinėje literatūroje gardelės dinamika  $A^V B^{VI} C^{VII}$  kristalams tyrinėta minimaliai. Beveik visi teoriniai ir eksperimentiniai tyrimai atlikti su fazinius virsmus turinčiais SbSI ir SbSBr kristalais. Tačiau, šių tyrimų efektyvumas yra mažas, kadangi jie atlikti tik Brijueno zonos centre. Tankio funkcionalo teorijos metodai leidžia išskaičiuoti jėgines konstantas, kurių dėka fononų dispersines kreives yra įmanoma tyrinėti harmoniniame ir kvaziharmoniniame artiniuose per visus Brijueno zonos taškus. Taip pat suskaičiuoti fononų būsenų tankius plačiame dažnio intervale iš kurių vėliau nustatomos kitos reikšmingos funkcijos.

### **6.2 Fononų būsenų tankių tyrimas**

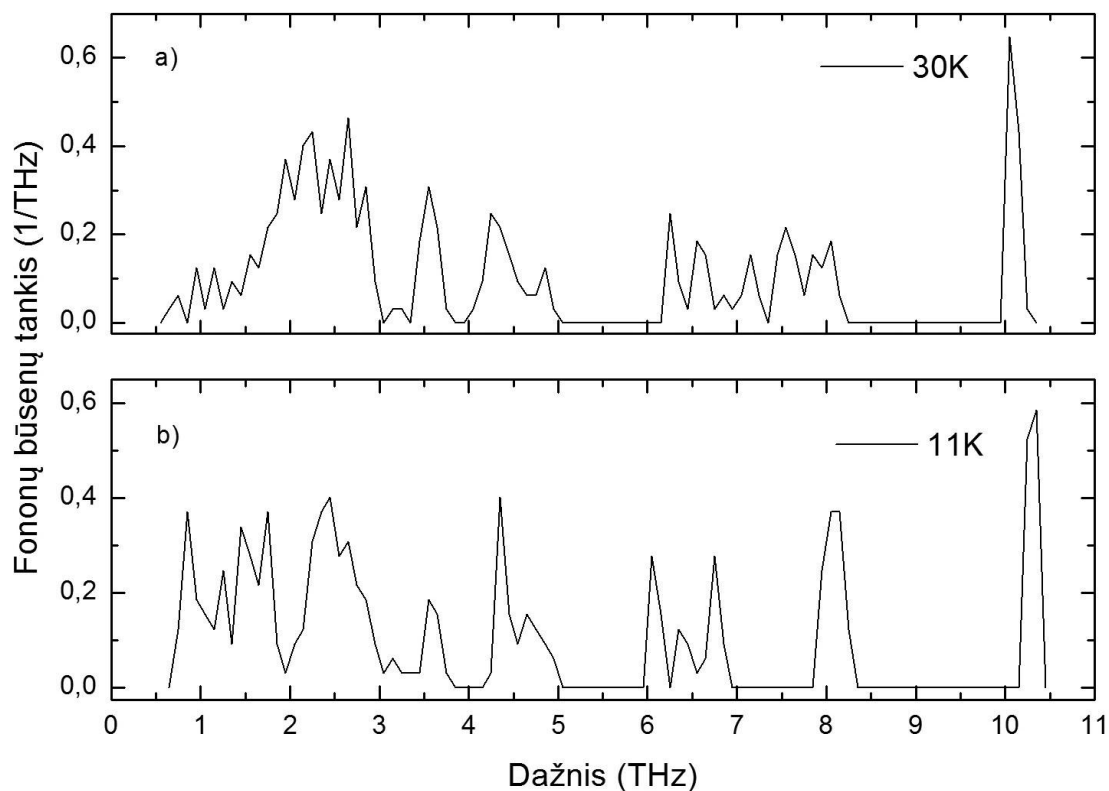
Fononų dažniai buvo nustatyti iš jėginių Helmano-Feinmano konstantų, pastarosios gautos atlikus neakvivalenčius atominius postūmius super celėje. Kiekvienas atomas iš savo pusiausvyros padėties buvo paslinktas per  $0,03 \text{ \AA}$  Dekarto (Cartesian) kryptimi. Tam, kad sisteminės paklaidos būtų kuo

mažesnės naudojome teigiamus ir neigiamus postūmius. Tokiu atveju, gauname 18 poslinkių, o tai reiškia ir 18 nepriklausomų skaičiavimų turėsime atlikti, kad sudarytume bendrą sistemos jėginių konstantų dinaminę matricą. Šią matricą vėliau diagonalizuojant bus gautami fononų dažniai ir juos atitinkantys tikriniai vektoriai. Kai super celės parametrai yra  $1 \times 1 \times 1$  ( $x$ ,  $y$  ir  $z$  – atitinkamai) skaičiavimai trunka neilgai, kadangi tokia super celė turi 12 atomų. Padidinus super celę iki  $1 \times 1 \times 2$  skaičiavime trėsime 24 atomus,  $1 \times 2 \times 2$  super celėje bus 48 atomai ir t.t. Didesnės super celės įvertina labiau nutolusių atominių porų tarpusavio sąveiką, todėl gaunami tikslesni fononiniai dažniai tam tikra kryptimi. Tokiu būdu didinant super celę didėja tikslumas, tačiau didėja ir skaičiavimams naudojamų resursų poreikis. Smulkiau skaičiavimų metodika aprašyta 2.2.1 ir 2.2.2 skyreliuose.

Suminiai BiSI ir SbSI kristalų fononų būsenų tankiai pateikti 34 pav. SbSI kristalui skaičiavimams naudotos koordinatės ir gardelės parametrai esant 465 K temperatūrai (žr. priedą). Suminiai SbSBr kristalo būsenų tankiai pateikti 35 pav. Visais atvejais suminių fononų būsenų tankių amplitudė neviršija  $0,65 \text{ T}^{-1}$ . Kadangi SbSBr kristalas turi fazinį virsmą ( $T_c = 22,8 \text{ K}$ ), fononų būsenų tankiai paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse turi skirtumų.

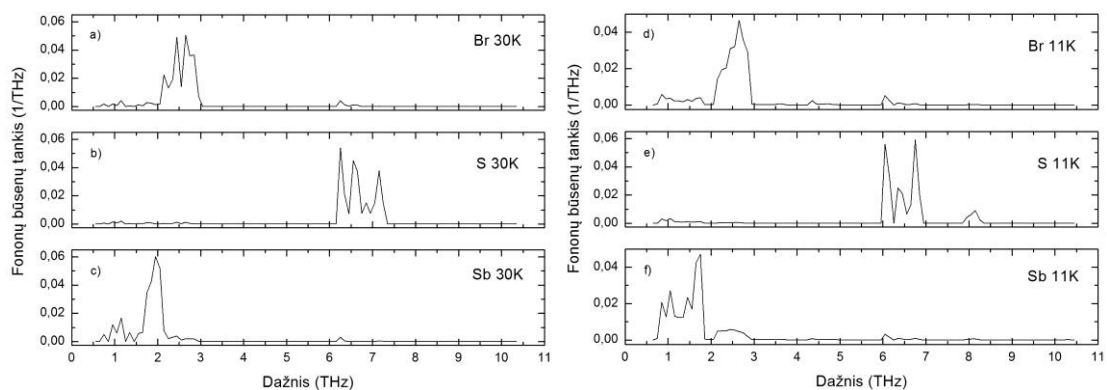


**34 pav.** Suminiai fononų būsenų tankiai paraelektrinėje fazėje: a) BiSI kristalui ir b) SbSI kristalui.



**35 pav.** Suminiai SbSBr kristalo fononų būsenų tankiai: a) paraelektrinėje (30 K) ir b) feroelektrinėje (11 K) fazėse.

36 paveiksle pavaizduoti daliniai Sb, S ir Br fononų būsenų tankiai  $z$  ašies kryptimi, kai temperatūra 30 K ir 11 K. Dėka to, kad Sb ir Br atomai yra gerokai sunkesni už S atomą, daliniuose fononų būsenų tankiuose, visose fazėse, ties S turime aukštesnius dažnius.



**36 pav.** Daliniai SbSBr kristalo fononų būsenų tankiai apskaičiuoti atskirai Sb, S ir Br atomams  $z$  ašies kryptimi: a), b), c) paraelektrinėje fazėje (30 K) ir d), e), f) feroelektrinėje fazėje (11 K).

Palyginus 35, 36 pav. ir dalinius Sb, S ir Br fononų būsenų tankius likusiomis  $x$  ir  $y$  ašies kryptimis ištyrėme suminį SbSBr fononų būsenų tankį: 1) Suminis fononų būsenų tankio spektras Sb ir Br atomams yra pasiskirstęs žemiau 5 THz ir turi šešis plačius maksimumus, 2) Suminis fononų būsenų tankio spektras S atomams daugiausiai yra virš 6 THz ir taip pat turi šešis plačius maksimumus. Dalinio fononų būsenų tankio atomų indėlis į suminį fononų būsenų tankį SbSBr kristalui feroelektrinėje ir paraelektrinėje fazėse yra pateiktas 9 lentelėje.

**9 lentelė.** Dalinio fononų būsenų tankio atomų indėlis į suminį fononų būsenų tankį SbSBr kristalui fero ir para fazėse.

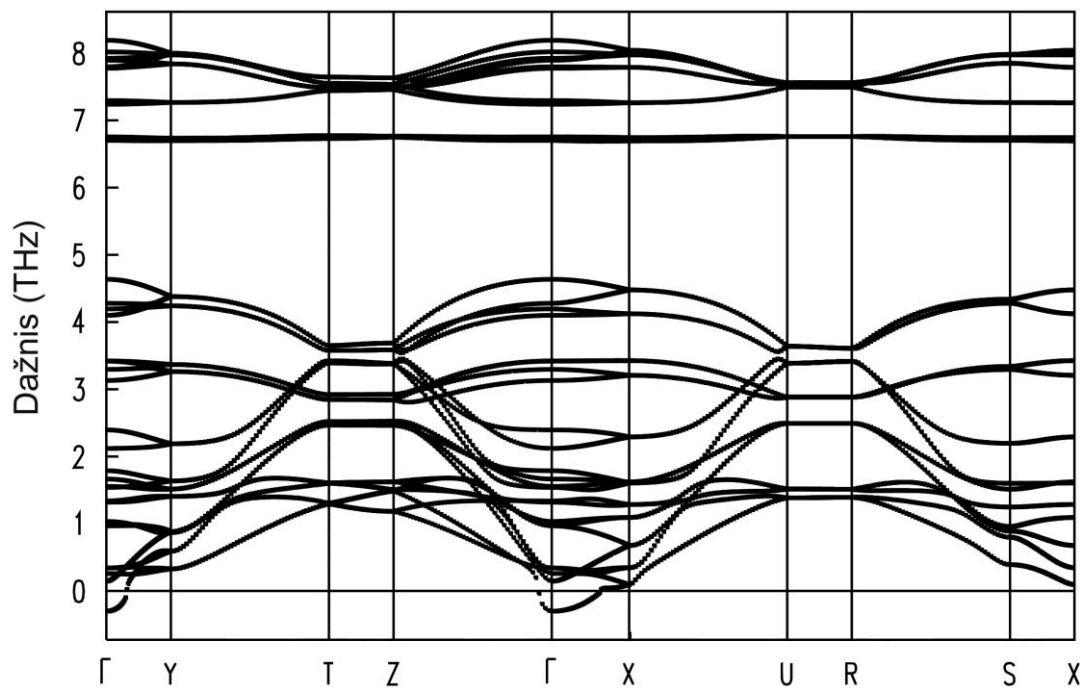
Suminio fononų būsenų tankio maksimumų diapazonas (THz)	Suminio fononų būsenų tankio maksimumus kuriantys atomai	Ašies kryptis
0 – 3	Sb, Br	$a(x), b(y), c(z)$
3,5 – 5	Sb, Br	$b(y)$
6 – 7,5	S	$c(z)$
7,5 – 8,5	S (90%), Sb (10%)	$b(y)$
10 – 10,5	S (90%), Sb (10%)	$a(x)$

### 6.3 Virpesių dispersijos tyrimas

Virpesių dispersinės kreivės buvo skaičiuojamos per pagrindinius pirmosios Brijueno zonos taškus (16 pav.), panašiai kaip elektroninės juostinės sandaros tyrimuose. Didžiausias skaičiavimų tikslumas gaunamas Brijueno zonos centre. Jeigu skaičiavimai netikslūs dispersinėse kreivėse yra menamųjų dalių (t.y. gaunamas neigiamas dažnis), tai jos dažniausiai būna  $\Gamma$  taške arba netoli jo. Menamosios dalys gali būti dėl dviejų priežasčių: 1) atlikti netikslūs skaičiavimai arba 2) tiriamas junginys turi nestabilumą. Nestabilumus sukuria minkštos modos ir todėl junginiuose vyksta struktūriniai faziniai virsmai [101, 102]. Tokie nestabilumai junginiuose taip pat gali būti sukurti dėl aukšto slėgio [103]. Tačiau, nors junginys turi fazinį virsmą, nebūtinai bus gaunamos menamosios dalys. Taip yra, todėl, kad šie fononiniai skaičiavimai įvertina tik elektronfononinę sąveiką, tačiau neįvertina sąveikos fononas su fononu. Fazinį

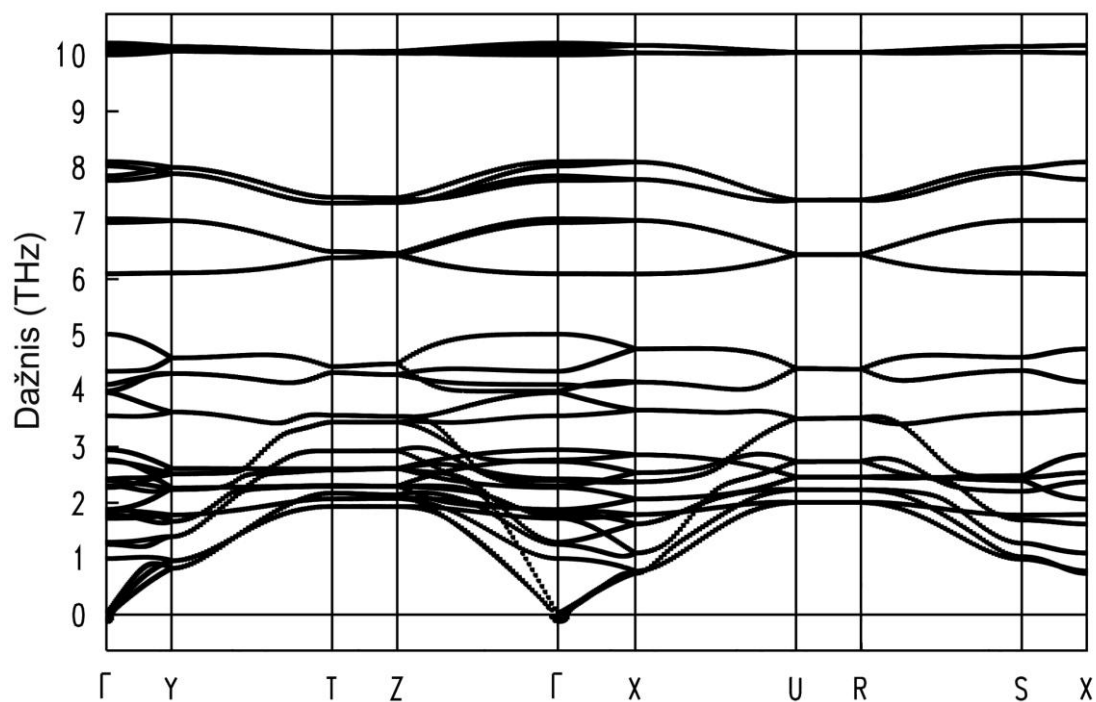
virsmą turinčiam kristalui menamosios dalys bus, jeigu virsmas yra sukurtas elektronfononinės sąveikos.

Ortorombinę struktūrą turintiems  $A^V B^VI C^{VII}$  kristalams dispersinės kreivės su  $1 \times 1 \times 1$  super cele gaunamos netikslios. Vieniems kristalams gaunamos didesnės, kitiems mažesnės menamosios dalys. 37 paveiksle pateikti BiSI kristalo skaičiavimai su  $1 \times 1 \times 1$  super cele. Matome, kad  $\Gamma$  taške yra nestabili moda, tačiau žinome, kad BiSI kristalas fazinio virsmo neturi [37]. Nors kristalas turi gana aukštą joninę dielektrinę skvarbą, kuri didėja mažinant temperatūrą [60] Bi atomai yra per dideli, o anharmonizmas yra per mažas, kad indukuotų feroelektrinį fazinį virsmą taip kaip yra SbSI kristalo atveju [37]. Taigi šie nestabilumai yra sukurti skaičiavimų netikslumų. Todėl, tikslesniems skaičiavimams reikia didinti super celės parametrus.



**37 pav.** BiSI kristalo dispersinės kreivės paraelektrinėje fazėje su  $1 \times 1 \times 1$  super cele.



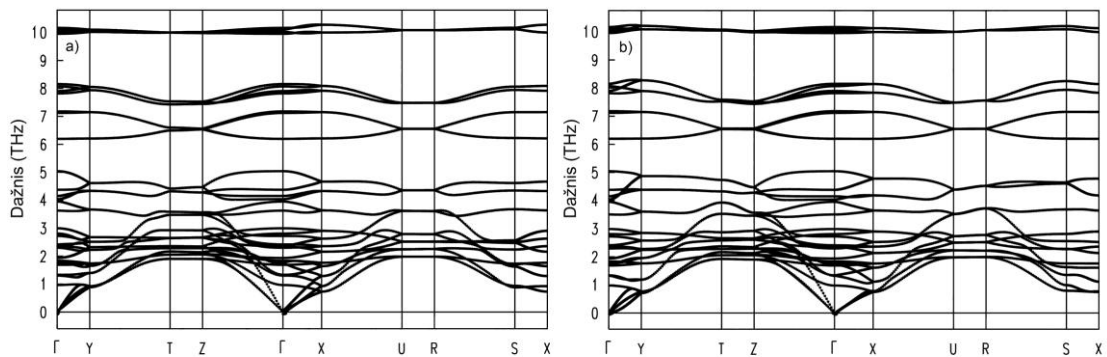


**38 pav.** SbSBr kristalo dispersinės kreivės paraelektrinėje fazėje (30 K) su  $1 \times 1 \times 1$  super cele.

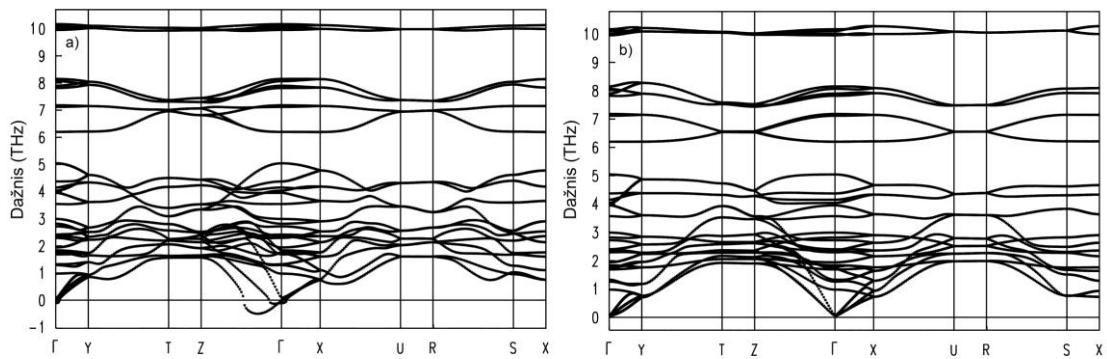
Skaičiuojant SbSBr kristalo dispersines kreives  $1 \times 1 \times 1$  super celei gaunami nedideli netikslumai  $\Gamma$  taške (38 pav.). Skaičiavimai buvo atlikti su koordinatėmis ir gardelės parametrais paraelektrinėje fazėje esant 30 K temperatūrai (žr. priedą). Labai panašiai skaičiavimai atrodo feroelektrinėje fazėje – 11 K temperatūroje. Stebimos 36 modos, dalis kurių persikloja viena ant kitos. Gautas neigiamas dažnis nėra didelis, paklaidų ribose, tai reiškia skaičiavimams pasirinkta per maža super celė. Todėl, atlikome daugiau skaičiavimų didindami super celės matmenis. 39 paveiksle matome, kad padidinus super celės parametrus  $x$  arba  $y$  ašių kryptimis pagerėja rezultatas ir beveik visiškai nebelieka menamųjų dalių. Super celės didinimas  $z$  ašies kryptimi neduoda gerų rezultatų, gaunamos dar didesnės menamosios dalys (40a pav.). Tačiau atlikus skaičiavimus su  $2 \times 2 \times 1$  super cele gaunami rezultatai, kuriuose visiškai nebelieka menamųjų dalių (40b pav.). Skaičiavimų rezultatai yra patikimi. Iš jų galime spręsti, kad tikslesniems SbSBr kristalų

skaičiavimams paraelektrinėje fazėje pakanka super celę padidinti iki  $2 \times 2 \times 1$  dydžio.

SbSBr kristalas turi feroelektrinį fazinį virsmą ( $T_c = 22,8$  K), kuris yra tarpinis tarp poslinkio ir tvarka-betvarkė tipų [104] (didžiaja dalimi poslinkio tipo [105]). Prie šio fazinio virsmo prisideda elektronfononinė sąveika ir Jano Telerio (Jahn-Teller) efektai, tačiau lemtingą vaidmenį atlieka tarpfononinė sąveika [104-106]. Todėl dispersinėse SbSBr kreivėse negaunami neigiami fononiniai dažniai.



**39 pav.** SbSBr kristalo dispersinės kreivės paraelektrinėje fazėje (30 K): a) super celė  $2 \times 1 \times 1$  ir b) super celė  $1 \times 2 \times 1$ .



**40 pav.** SbSBr kristalo dispersinės kreivės paraelektrinėje fazėje (30 K): a) super celė  $1 \times 1 \times 2$  ir b) super celė  $2 \times 2 \times 1$ .

## 6.4 Šeštojo skyriaus išvados

1. Fononų būsenų tankiai BiSI, SbSI ir SbSBr kristalams yra pasiskirstę dažnio ribose nuo 0 iki 10,5 THz. SbSBr kristalo dalinių fononų būsenų tankio spektras Sb ir Br atomams yra pasiskirstęs žemiau 5 THz ir turi šešis plačius maksimumus. Suminis fononų būsenų tankio spektras S atomams daugiausiai yra virš 6 THz ir taip pat turi šešis plačius maksimumus.
2. Virpesių dispersijos tyrimas patvirtina, kad elektronfononinė sąveika turi mažai įtakos į SbSBr kristalo feroelektrinį fazinį virsmą.

# 7 SbSI IR SbSBr KRISTALŲ VIRPESIŲ TERMODINAMINĖS FUNKCIJOS PARAELEKTRINĖJE IR FEROELEKTRINĖJE FAZĖSE

## 7.1 Įvadas

SbSI kristalų šeimoje tik  $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$  mišiniai yra feroelektriniai per visą junginių diapazoną [2]. Feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra  $T_c$  šiam mišiniui kinta ribose nuo 22,8 iki 298 K, kuomet  $x$  kinta nuo 1 iki 0. Vykstant faziniam virsmui, o taip pat temperatūrai artėjant prie jo keičiasi virpesių termodinaminės funkcijos. Todėl, svarbu tyrinėti tokias virpesių termodinamines funkcijas kaip Helmholtzo laisvoji energija  $F$ , vidinė energija  $U$  ir entropija  $S$ .

## 7.2 Fononų laisvoji energija ir atomų vidutiniai kvadratiniai poslinkiai harmoniniame ir kvaziharmoniniame artiniuose

Elementariosios gardelės laisvoji energija  $F_{vib}(V, T)$  yra skaičiuojama iš turimo suminio fononų būsenų tankio pagal žemiau pateiktą formulę [85]:

$$F_{vib}(V, T) = rk_B T \int_0^{\infty} g(\omega) \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega, \quad (7.1)$$

čia  $r$  yra laisvės laipsnių skaičius elementariojoje gardelėje,  $T$  – temperatūra,  $V$  – elementariosios gardelės tūris,  $\omega = \omega(V)$  žymi nuo tūrio priklausančius fononų dažnius,  $g(\omega)$  – suminis fononų būsenų tankis,  $\hbar$  – Planko konstanta ir  $k_B$  – Bolcmano konstanta.

Lygtis (7.1) yra šiek tiek „anharmoniška“, kadangi fononų dažniai yra gaunami esant vis kitam elementariosios gardelės tūriui  $V$ . Kiekvieno atomo  $\mu$  ir laisvės laipsnio  $i$  įnašas į elementariosios gardelės laisvąją energiją yra  $F_{i,\mu}$ .

$$F_{i,\mu} = rk_B T \int_0^{\infty} g_{i,\mu}(\omega) \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega \text{ ir } F_{vib} = \sum F_{i,\mu}, \quad (7.2)$$

čia  $g_{i,\mu}$  yra dalinis fononų būsenų tankis, kuris nusako indėlį į suminį fononų būsenų tankį konkrečiam Dekarto koordinatės kryptimi svyruojančiam atomui.

Žinant gardelės dinamiką, suminį  $g(\omega)$  fononų būsenų tankį ir dalinius fononų būsenų tankius  $g_{i,\mu}(\omega)$  galima apskaičiuoti SbSI ar SbSBr elementariosios gardelės laisvąją energiją ir atskirų atomų įnašą  $F_{i,\mu}$  į laisvąją energiją norimoje fazėje pasirinkta kryptimi.

SbSBr kristalo laisvoji energija  $F_{vib}$ , o taip pat Sb, S ir Br atomų įnašas į laisvąją energiją  $F_{i,\mu}$  išilgai  $z$  ašies kvaziharmoniniame ir harmoniniame artiniuose yra pavaizduotas 41 pav.

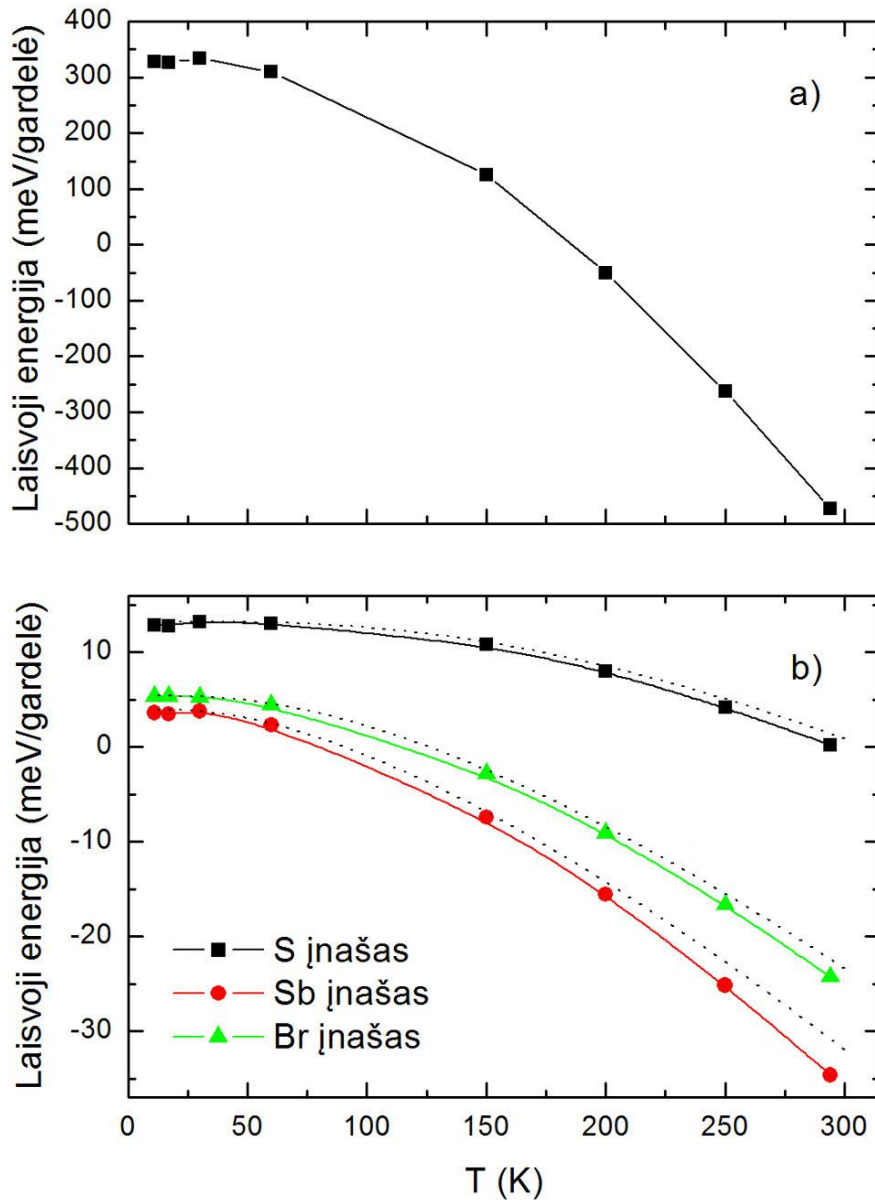
Kaip matome iš 41 pav., temperatūrinės  $F_{vib}$  ir  $F_{i,\mu}$  priklausomybės gana stipriai keičia savo polinkį srityje 10 – 60 K. Viena iš priežasčių yra fononų būsenų tankio kitimas tose temperatūrose. Suminis ir daliniai fononų būsenų tankiai turi stiprią įtaką, nes elementariosios gardelės tūris labai priklauso nuo temperatūros, o pereinant iš paraelektrinės į feroelektrinę fazę stibio ir sieros atomai pasislenka. Didėjant temperatūrai nuo 60 K iki 295 K laisvoji energija kvaziharmoniniame ir harmoniniame artiniuose nukrypsta maždaug nuo 5% iki 15% pradinės savo padėties. Nuokrypio priežastis yra  $g(\omega)$  ir  $g_{i,\mu}(\omega)$  vykstantys pasikeitimai tose temperatūrose. Skaičiavimai harmoniniame artinyje (naudojant atomų koordinates kai  $T = 30$  K) išlaiko tą pačią kreivių eigą ir mažai skiriasi nuo skaičiavimų kvaziharmoniniame artinyje.

SbSBr anharmonizmui tirti  $x$ ,  $y$  ir  $z$  ašių kryptimis yra naudinga apskaičiuoti vidutinius kvadratinus Sb, S ir Br atomų poslinkius. Debajaus (Debye) ir Valerio (Waller) faktorius, šiuo atveju, yra apibrėžtas  $\exp[-W\mu(\vec{k})]$ , kur  $W\mu(\vec{k}) = 1/2[2\pi\vec{k} \cdot B(\mu) \cdot (2\pi\vec{k})]$ , o  $B(\mu)$  yra antros eilės simetrinis tenzorius

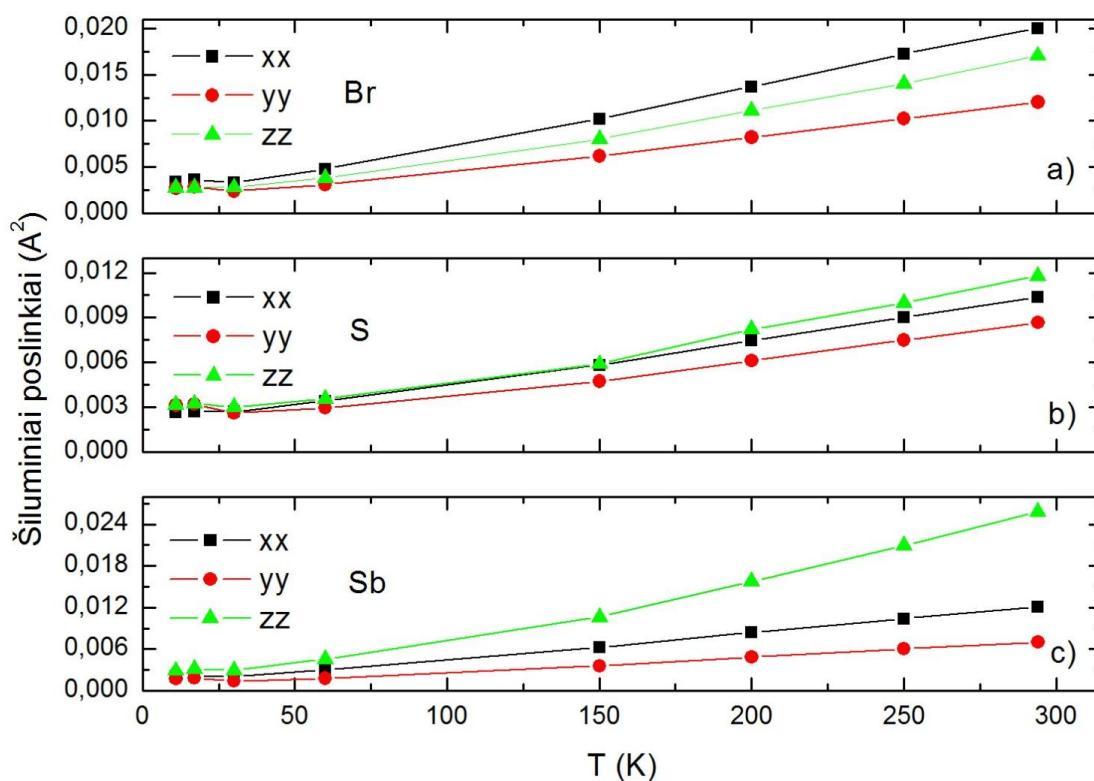
ir reiškia vidutinį kvadratinį  $\mu$  atomo poslinkį. Jis išreiškiamas per diagonalius ir nediagonalius dalinius fononų būsenų tankius  $g_{iL,\mu}(\omega)$  [85, 107]:

$$B_{iL,\mu}(\mu) = \frac{\hbar r}{2M\mu} \int_0^{\infty} g_{iL,\mu}(\omega) \cdot \omega^{-1} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) d\omega, \quad (7.3)$$

kur  $M_\mu$  yra atomo  $\mu$  masė ir  $r$  yra laisvės laipsnių skaičius elementariojoje gardelėje.



**41 pav.** SbSBr kristalo laisvosios energijos priklausomybė nuo temperatūros: a) suminė SbSBr kristalo laisvoji energija, b) atskirų atomų įnašas į laisvąją energiją  $z$  ašies kryptimi. Punkt. linija žymi įnašus harm. artinyje, apskaičiuotus su atomų koordinatėmis, kai  $T = 30$  K.



**42 pav.** Vidutinių kvadratinų amplitudžių temperatūrinės priklausomybės  $B_{i,\mu}$   $x$ ,  $y$  ir  $z$  ašių kryptimis: a) bromo, b) sieros ir c) stibio atomams.

Apskaičiuotos dalinės vidutinių kvadratinų amplitudžių (šiluminių poslinkių) temperatūrinės priklausomybės  $B_{i,\mu}$  stibio, sieros ir bromo atomams  $x$ ,  $y$  ir  $z$  ašių kryptimis yra pateiktos 42 pav. Literatūroje [108 (6 pav.)] izotropinės vidutinės kvadratinės amplitudės  $B$  stibio, sieros ir bromo atomams harmoniniame artinyje išlaiko proporcingą, tiesinį kitimą temperatūrų srityje 100 – 294 K. Mūsų atveju, dalinės vidutinių kvadratinų amplitudžių temperatūrinės priklausomybės  $B_{i,\mu}$  stibio bei sieros atomams  $x$  ir  $y$  ašių kryptimis, aukštesnėse temperatūrose, išlaiko tiesinį kitimą. Tačiau,  $z$  ašies kryptimi yra didelis nukrypimas. Tai rodo, kad stibio ir sieros atomai svyruoja harmoniškai  $x$  ir  $y$  ašių kryptimis temperatūrų srityje 100 – 294 K. Iš kitos pusės,  $B_z$  (Sb) ir  $B_z$  (S) vertės temperatūrų srityje 100 – 294 K yra išsidėsčiusios tiesiškai. Vidutinių kvadratinų amplitudžių temperatūrinių priklausomybių  $B_z$  (Sb),  $B_z$  (S) ir  $B_z$  (Br) polinkiai feroelektrinėje fazėje 11 –

22,8 K ir paraelektrinėje fazėje 22,8 – 60 K skiriasi. Viena iš galimų  $B_{z,\mu}$  polinkių skirtumo priežasčių fazinio virsmo srityje ir 100 – 294 K srityje yra stibio ir sieros atomų potencinės energijos anharmonizmas  $z$  ašies kryptimi [104]. Ši aplinkybė rodo, kad gauti vidutinių kvadratinių amplitudžių nukrypimai nuo tiesinės eigos yra dėl modų suminkštėjimo efekto  $z$  ašies kryptimi. 42c pav. matome, kad minkštosios modos poliarizuojasi išilgai  $z$  ašies ir yra pastebimos plačiame temperatūrų srityje, ypačingai fazinio virsmo srityje. O modos, kurios poliarizuojasi  $x$  ir  $y$  ašių kryptimis neparodo suminkštėjimo 100 – 294 K temperatūrų srityje. Suminkštėjimo efekto atsiradimas  $z$  ašies kryptimi yra sukurtas  $g_{i,\mu}(\omega)$  pokyčių, kurie savo ruožtu atsiranda dėl gardelės parametro  $c$  temperatūrinės priklausomybės paraelektrinėje fazėje ir dėl stibio ir sieros atomų poslinkių išilgai  $z$  ašies feroelektrinėje fazėje.

### 7.3 Helmholtzo laisvosios energijos, vidinės energijos ir entropijos tyrimas feroelektrinio fazinio virsmo srityje

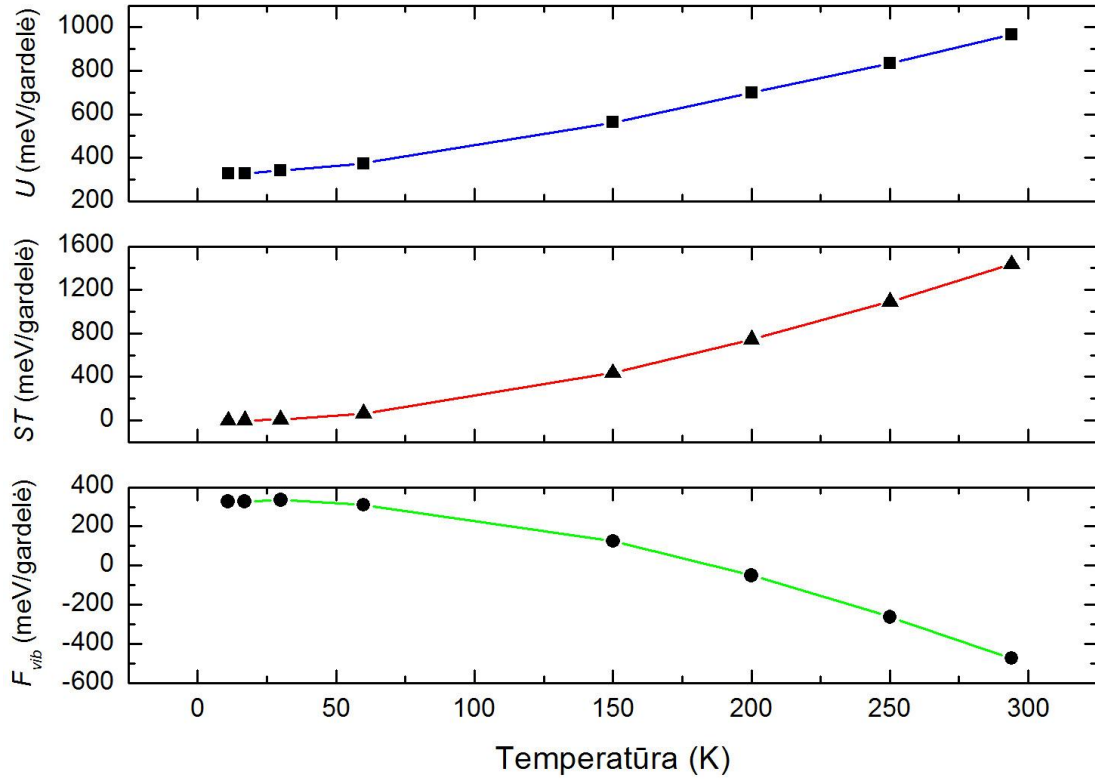
Virpesių laisvosios energijos įnašas  $F_{vib}(V,T)$  gali būti išreiktas taip:  $F_{vib}(V,T) = U(V,T) - TS(V,T)$ , kur  $U(V,T)$  aprašo gardelės vidinę energiją įskaitant svyravimus nulinio laipsnių temperatūroje, o paskutinis lygties narys parodo entropinį įnašą. Harmoniniame artinyje viso kristalo vidinė energija susideda iš tame kristale esančių atskirų elementariųjų gardelių vidinių energijų sumos (taip pat yra su laisvąja energija ir entropija). Elementariosios gardelės vidinė energija  $U(V,T)$  ir entropija  $S(V,T)$  apskaičiuojami taip [85, 109]:

$$U(V,T) = \frac{1}{2} r \int_0^{\infty} g(\omega) (\hbar\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) d\omega, \quad (7.4)$$

$$S(V,T) = r k_B \int_0^{\infty} g(\omega) \left\{ \left[ \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - 1 \right] - \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] \right\} d\omega. \quad (7.5)$$



SbSBr kristalo vidinė energija, laisvoji energija ir entropinis įnašas kvaziharmoniniame artinyje yra pavaizduotas 43 pav.

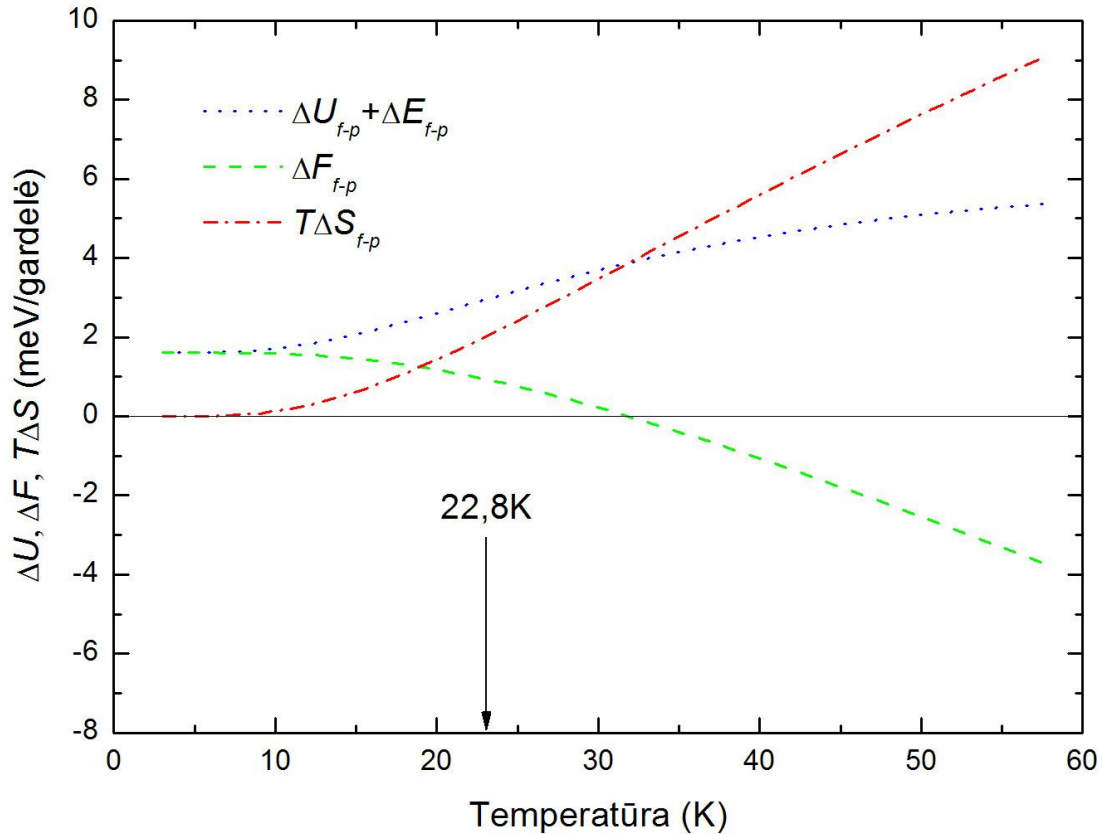


43 pav. SbSBr kristalo virpesių termodinaminės funkcijos.

Helmholtzo laisvoji energija  $F$ , yra gardelės virpesių laisvosios energijos  $F_{vib}$  ir žemiausios būsenos energijos  $E$  (*angl.* ground state energy) suma:  $F = E + F_{vib}$ . Gardelės virpesių laisvosios energijos skirtumas  $\Delta F_{vib}$  yra paskaičiuojamas taip:  $\Delta F_{vib} = \Delta U - T\Delta S$  arba  $\Delta E + \Delta F_{vib} = (\Delta E + \Delta U) - T\Delta S$ , arba  $\Delta F = (\Delta E + \Delta U) - T\Delta S$  [109].

Lyginant nuo temperatūros priklausančią laisvąją energiją  $f$  (feroelektrinėje) ir  $p$  (paraelektrinėje) fazėse galima gauti fazinio virsmo temperatūrą. Tam reikalinga apskaičiuoti žemiausios būsenos energijas abiejose fazėse. Jas galima surasti iš suminės energijos skaičiavimų esant skirtingiems elementariosios gardelės tūriams  $V$ . Skirtumas tarp suminės energijos minimumų esant 11 K (feroelektrinėje fazėje) ir 294 K (paraelektrinėje fazėje) duoda žemiausios būsenos energiją  $\Delta E_{f-p} = 2 \text{ meV}$

elementariai gardelei. Helmholtzo laisvosios energijos skirtumo ( $\Delta F_{f-p}$ ), vidinės energijos skirtumo ( $\Delta E_{f-p} + \Delta U_{f-p}$ ) ir entropinio nario skirtumo ( $T\Delta S_{f-p}$ ) tarp f ir p fazių priklausomybė nuo temperatūros yra parodyta 44 paveiksle.



**44 pav.** SbSBr kristalo Helmholtzo laisvosios energijos skirtumo, vidinės energijos skirtumo ir entropinio nario skirtumo tarp f ir p fazių priklausomybės nuo temperatūros.

Helmholtzo laisvosios energijos skirtumas didėjant temperatūrai mažėja, tai rodo, kad paraelektrinė fazė yra labiau stabili negu feroelektrinė fazė. Tuo tarpu vidinės energijos skirtumas ir entropijos skirtumas kinta visiškai priešingai. Toje vietoje, kur Helmholtzo laisvosios energijos skirtumas kerta nulio ašį ir vidinės energijos skirtumo kreivė susikerta su entropijos skirtumo kreive gaunama feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra. Mūsų atveju susikirtimas gaunamas gana arti eksperimentiškai nustatytos feroelektrinio fazinio virsmo temperatūros  $T_c = 22,8$  K (44 pav.). Šio susikirtimo vieta labai

stipriai priklauso žemiausios būsenos energijos skirtumo  $\Delta E_{f-p}$ . Šią vertę sumažinus iki  $\Delta E_{f-p} = 1 \text{ meV}$  elementariai gardelei gautume visišką teorijos ir eksperimento sutapimą. Visgi, manome, kad visiškas teorijos ir eksperimento sutapimas nesigauna, todėl, kad kristalo dinamika yra charakterizuojama remiantis nesąveikaujančių harmoninių osciliatorių baze (7.1) – (7.5).

## 7.4 Anharmonizmo įtaka SbSI ir SbSBr virpesių termodinaminėms funkcijoms

SbSI ir SbSBr kristalai paraelektrinėje fazėje turi minkštąją modą  $B_{1u}$  ( $A_1$ ). Jos dažnis kinta pagal formulę  $\omega_{TO}^2 = \omega_s^2 = A(T - T_c)^\gamma$ , kur  $\gamma = 1$  yra vadinamas vidutinės srities kritinis rodiklis.  $B_{1u}$  moda duoda pagrindinį indėlį į statinę dielektrinę skvarbą  $\varepsilon(0) = \Delta\varepsilon + \varepsilon_\infty$  netoli  $T_c$  temperatūros [2]. Kaip jau paminėta literatūros apžvalgoje, ši minkštoji moda turi dvi komponentes: minkštąją modą mikrobangų srityje [35-37] ir minkštąją modą infraraudonoje ( $IR$ ) spektro srityje. Abi komponentės atsiranda dėl atominio judėjimo dvislėniame potenciniame lauke  $V(z)$  ir išsilaiko tol, kol egzistuoja sąveika tarp grandinėlių. Jeigu sąveika tarp grandinėlių išnyksta, nebelieka ir minkštosios modos komponentės mikrobangų srityje [38, 39]. Mūsų atveju minkštoji moda išsilaiko ir ji gali būti aprašyta anharmoniniu osciliatoriumi virpančiu dvislėnėje potencialinėje duobėje [104, 105, 110]:

$$V = bz^2 + cz^4, \quad (7.6)$$

kur,  $z$  yra atomų poslinkiai iš jų pusiausvyros padėties  $B_{1u}$  simetrijos normalioje modoje, o  $b$  ir  $c$  minkštosios modos parametrai ( $b < 0$ ,  $c > 0$ ). Faktorius  $\Delta V = b^2/4c$  charakterizuoja barjerą tarp dviejų minimumų dvislėnėje potencialinėje duobėje. Lygties (7.6) narys  $cz^4$  priklauso nuo sąveikos tarp anharmoninio osciliatoriaus  $B_{1u}$  modos simetrijoje su kitais oscilatoriais toje pačioje simetrijoje. Kadangi, SbSI ir SbSBr feroelektrinis fazinis virsmas yra tarpinis tarp poslinkio ir tvarka-betvarkė tipų, feroelektrinio fazinio virsmo temperatūrą galima surasti iš  $k_B T_c^{anh} \approx \Delta V_c$  lygties. Literatūroje

[104, 105, 110] įrodyta, kad SbSBr kristalui  $T_c^{anh}$  apytiksliai atitinka eksperimentinę vertę  $T_c = 22,8\text{K}$ . Todėl, galime daryti prielaidą, kad nesąveikaujantys fononai duoda feroelektrinio fazinio virsmo temperatūrą  $T_c^{anh} \approx 30\text{K}$ , o sąveikaujantys anharmoniniai osciliatoriai duoda žemesnę feroelektrinio fazinio virsmo temperatūrą atitinkančią eksperimentinę vertę  $T_c = 22,8\text{K}$ .

## 7.5 Septintojo skyriaus išvados

1. Feroelektrinėje fazėje  $T < T_c = 22,8\text{ K}$  temperatūrinės priklausomybės  $F_{vib}$  ir  $F_{i,\mu}$  turi skirtingą polinkį atitinkamai polinkiui paraelektrinėje fazėje ties 60 K. Skirtumai tarp polinkių feroelektrinėje fazėje ( $T < T_c = 22,8\text{ K}$ ) ir paraelektrinėje fazėje nuo  $T_c$  iki 60 K yra sukurti stiprios temperatūros priklausomybės nuo gardelės tūrio paraelektrinėje fazėje ir dėl Sb ir S atomų poslinkių išilgai  $z$  ašies feroelektrinėje fazėje.
2. Iš vidutinių kvadratinių poslinkių tyrimo Sb, S ir Br atomams  $x$ ,  $y$  ir  $z$  ašių kryptimis kvaziharmoniniame artinyje gavome, kad Sb ir S atomai svyruoja harmoniškai  $x$  ir  $y$  ašių kryptimis temperatūrų srityje 100 – 294 K. Tačiau, toje pačioje temperatūrų srityje bei 11 – 60 K srityje Sb ir S atomų svyravimai  $z$  ašies kryptimi yra anharmoniniai. Taip yra dėl modų suminkštėjimo efekto  $z$  ašies kryptimi. Suminkštėjimo efekto atsiradimas  $z$  ašies kryptimi yra sukurtas fononų būsenų tankio pokyčių, kurie savo ruožtu atsiranda dėl gardelės parametro  $c$  temperatūrinės priklausomybės paraelektrinėje fazėje ir dėl Sb ir S atomų poslinkių išilgai  $z$  ašies feroelektrinėje fazėje.
3. Nustatyta, kad entropija daro didesnę įtaką SbSBr struktūros stabilumui negu vidinė energija. Tokiu būdu gaunama stabilesnė SbSBr paraelektrinė fazė, nes Helmholtzo laisvosios energijos skirtumas joje yra daug mažesnis negu žemesnėse temperatūrose.

4. Gauta teorinė feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra  $T_c$  SbSBr kristalui gerai atitinka eksperimentinę feroelektrinio fazinio virsmo temperatūrą  $T_c = 22,8\text{K}$ . Nedidelis fazinio virsmo temperatūrų neatitikimas yra sąlygotas anharmonizmo.

## 8 DIELEKTRINIŲ POKYČIŲ TYRIMAS

### 8.1 Įvadas

Gerai žinoma, kad  $A^V B^{VI} C^{VII}$  junginiai pasižymi unikalėmis fizikinėmis savybėmis, kurių vis atrandama ir bandoma jas paaiškinti. Nors beveik visi didžiausi efektai yra susiję su SbSI, SbSBr kristalų feroelektriniu faziniu virsmu (pvz. piroelektriniai reiškiniai [10, 113], ultragarso sklidimo greičio pasikeitimas [114] ir t.t.) yra pakankamai aptikta ir kitokio pobūdžio savybių ir efektų (pvz. fononais stimuliuotas el. laidumas [S14, S15], tolygi el. laukui elektros srovė SbSI kristale [115] ir t.t.).

R. Ganeša (R. Ganesha) ir kt. darbe [34] aprašo BiOI, BiOCl ir BiSeI kristalų auginimą ir jų tyrimus. Jie patvirtina, kad šie kristalai yra puslaidininkiai ir pasižymi stipria anizotropija dėl savo sluoksniuotos struktūros. Aprašo kitas svarbias fizikines savybes, o taip pat jie pirmieji pastebėjo, kad BiSeI kristalo dielektrinėse – temperatūrinėse funkcijose yra gana nemažas maksimumas 410 K temperatūroje. Dielektrinės skvarbos ir kintamosios srovės laidumo matavimai skirtinguose dažniuose parodė, kad šis maksimumas labiausiai išryškėja esant 1 kHz dažniui. Mažėjant dažniui – didėja maksimumo aukštis. Iki tol manyta, kad toje temperatūros srityje jokių dielektrinės skvarbos pokyčių nėra. K. Lukaševičius (K. Łukaszewicz) ir kt. [31, 32] matuodami atomų koordinates tiksliais Rentgeno spektroskopijos metodais užfiksavo SbSI gardelėje vykstančius pokyčius, tačiau plačiau šio reiškinio netyrinėjo. O [33] darbo autorių dielektrinės skvarbos matavimai 30 GHz dažnyje neparodė jokių pokyčių toje temperatūrų srityje.

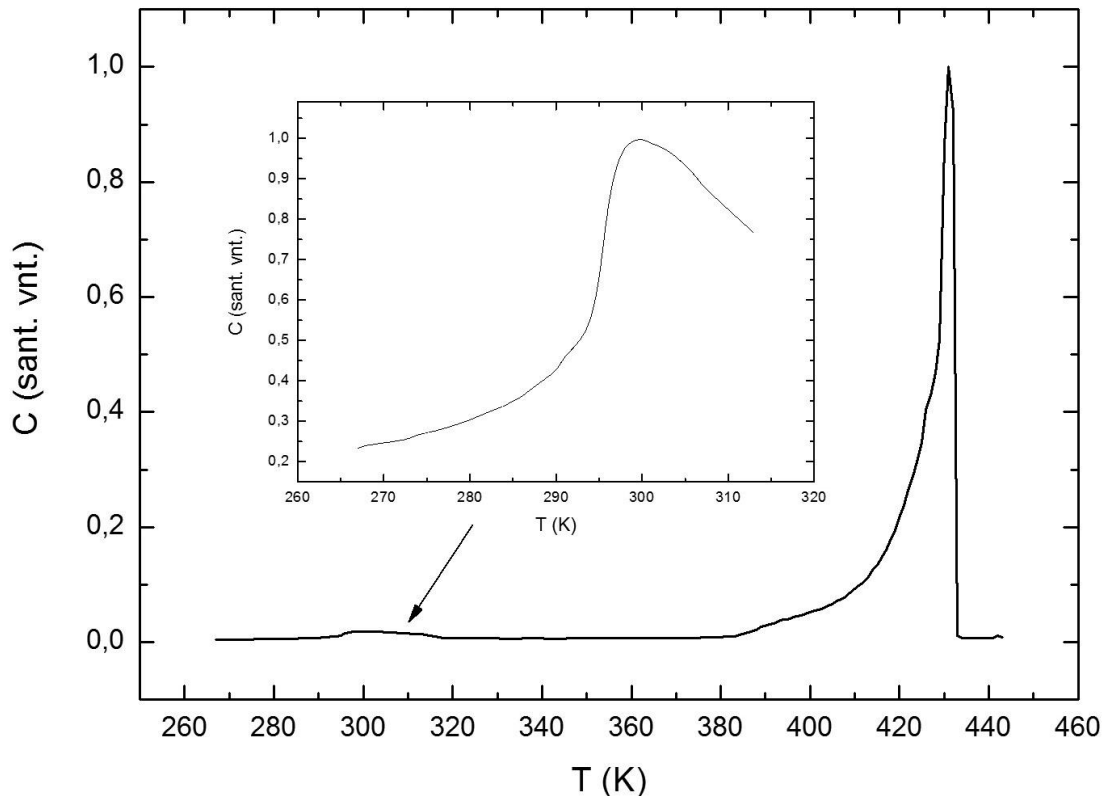
### 8.2 SbSI ir SbSeI kristalų dielektriniai pokyčiai 270 – 440 K temperatūros srityje

Remiantis [34] darbu, buvo tyrinėjami Bridžmeno-Stokbergerio metodu išauginti SbSI ir SbSeI kristalai. Buvo matuojama elektrinė kristalų talpa 270 – 440 K temperatūros srityje, z ašies kryptimi, esant 1 kHz dažniui. Matavimų

detalės pateiktos 2.1.2 skyrelyje. SI sistemoje elektrinės talpos  $C$  kitimą sąlygoja dielektrinės skvarbos  $\varepsilon$  kitimas, remiantis lygtimi:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 S}{d}, \quad (8.1)$$

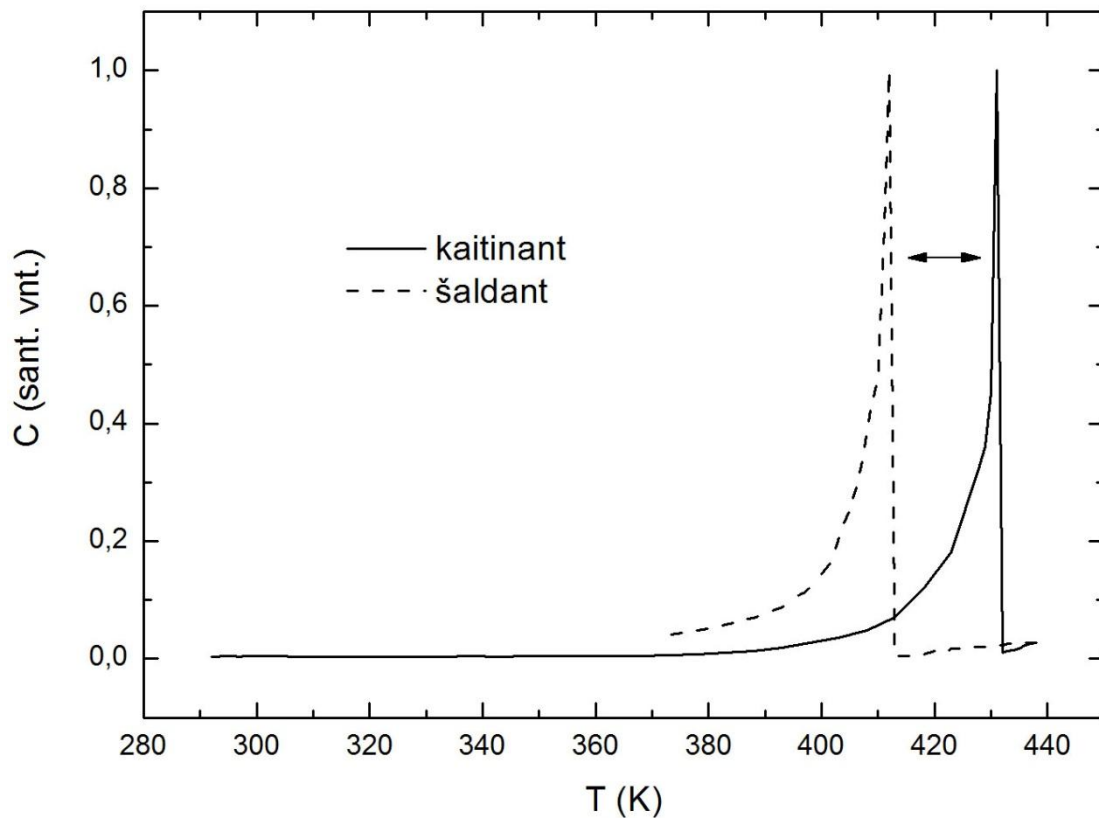
kur  $S$  – kontakto plotas,  $d$  – atstumas tarp kontaktų,  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m.



**45 pav.** SbSI kristalo elektrinės talpos,  $z$  ašies kryptimi, priklausomybė nuo temperatūros esant 1 kHz dažniui. Įterptas brėžinys rodo SbSI feroelektrinio fazinio virsmo maksimumą.

SbSI kristalo elektrinės talpos,  $z$  ašies kryptimi, matavimų rezultatai yra pateikti 45 pav. Kreivės gautos matuojant talpą 1 kHz dažnyje, kai bandinys yra kaitinamas nedideliu greičiu ( $\sim 2$  °C/min.). Bandinio storis apie 4 mm, o kontakto plotas  $S = 1$  cm<sup>2</sup>. Iš šio brėžinio matome, kad SbSI kristalas, kaip ir BiSeI [34], turi gana aštrų maksimumą aukštesnėse temperatūrose. Pasak [31, 32] autorių, SbSI kristalas tik virš 410 K temperatūros tampa stabilios centrosimetrinės fazės – paraelektrinės fazės. Tokiu būdu SbSI kristalas fazių diagramoje turi tris fazes: feroelektrinę ( $T < 298$  K), antiferoelektrinę ( $298$  K <

$T < 410$  K) ir paraelektrinę ( $T > 410$  K). Tai atsispindi ir SbSI elektrinės talpos matavimuose (45 ir 47 pav.).



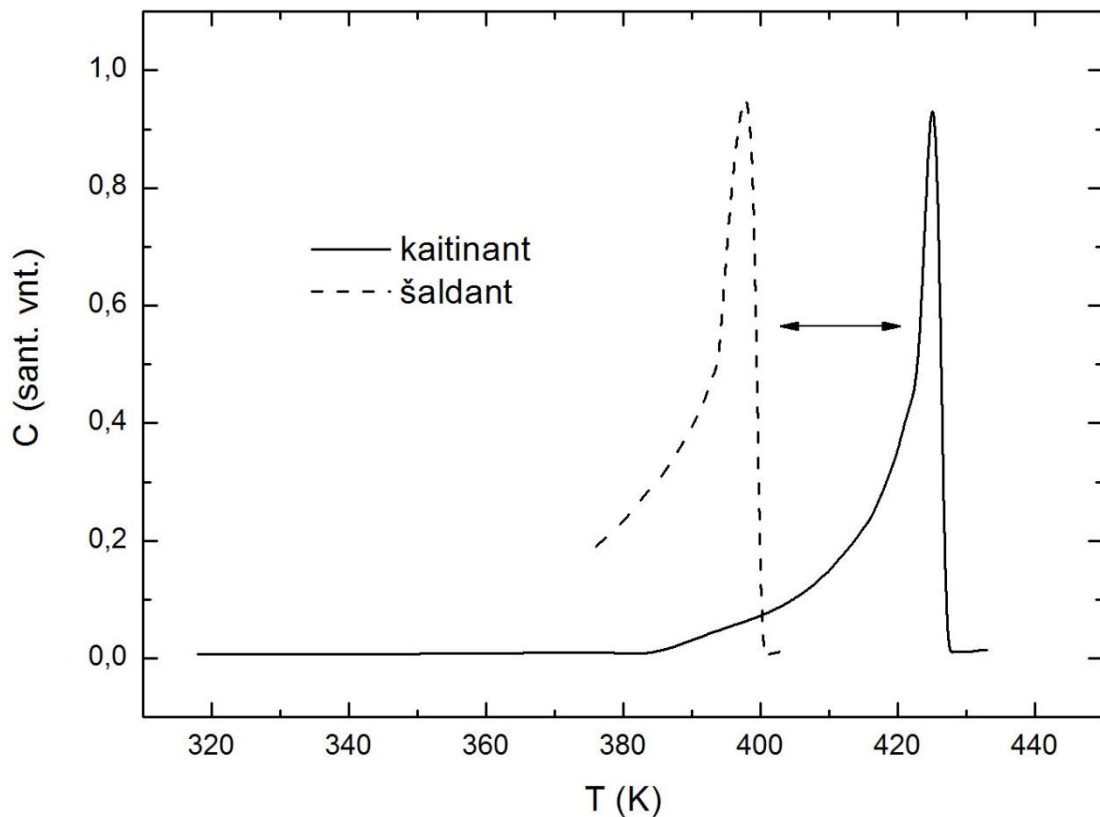
**46 pav.** SbSeI kristalo elektrinės talpos,  $z$  ašies kryptimi, priklausomybė nuo temperatūros esant 1 kHz dažniui.  $S = 1 \text{ cm}^2$ ,  $d = 4 \text{ mm}$ .

46 paveiksle pateiktos SbSeI kristalo elektrinės talpos,  $z$  ašies kryptimi, priklausomybės nuo temperatūros. Matome, kad kaitinant SbSeI kristalas taip pat turi aštrų elektrinės talpos  $C$  maksimumą panašioje temperatūroje (430 K). Tokiu būdu palyginus trijų kristalų: BiSeI, SbSI, SbSeI rezultatus galima teigti, kad jie yra antiferoelektrinėje fazėje, kai  $T < 410$  K bei paraelektrinėje fazėje, kai  $T > 410$  K. Neatmetama galimybė, kad likusieji ortorombinę struktūrą turintys  $A^{\text{V}}B^{\text{VI}}C^{\text{VII}}$  kristalai taip pat turės panašų efektą, kai  $T \sim 410$  K.

Iš 46-47 pav. matome, kad SbSI ir SbSeI kristalų elektrinės talpos maksimumas kaitinant ir šaldant gaunamas skirtingose temperatūrose. Susidariusį atstumą tarp maksimumų žymi rodyklės. Šiuo atveju SbSeI kristalui atstumas tarp maksimumų padėčių kaitinant ir šaldant yra mažesnis



nei SbSI. Visgi šios maksimumų padėtys gali būti įtakojamos kristalo kaitinimo greičio ir domenų susidarymo antiferoelektrinėje fazėje.



**47 pav.** SbSI kristalo elektrinės talpos,  $z$  ašies kryptimi, priklausomybė nuo temperatūros esant 1 kHz dažniui.  $S = 1 \text{ cm}^2$ ,  $d = 4 \text{ mm}$ .

Kaip žinia, feroelektriškumas ir faziniai virsmai SbSI kristale yra labai artimai surišti su atomų pusiausvyros padėtimis elementariojoje gardelėje, gardelės parametrais ir tarp fononine sąveika. Ištirta anksčiau, kad tarp fononinė sąveika keičia minkštosios modos Sb atomo potencinę energiją  $V(z)$ , feroelektrinio fazinio virsmo temperatūrą ir pobūdį [33]. Antiferoelektrinėje fazėje ( $298 \text{ K} < T < 410 \text{ K}$ ), atomų pusiausvyros padėtys elementariojoje gardelėje, gardelės parametrai ir minkštosios modos potencinė energija  $V(z)$  skiriasi nuo atomų pusiausvyros padėčių elementariojoje gardelėje, gardelės parametrai ir minkštosios modos potencinės energijos  $V(z)$  feroelektrinėje fazėje ( $T < 298 \text{ K}$ ). Feroelektrinis fazinis virsmas SbSI kristale ( $T_c = 298 \text{ K}$ ) yra susijęs su  $B_{1u}$  minkštąja moda Brijueno zonos taške  $k = 0$ . Antiferoelektrinis fazinis virsmas netoli 410 K temperatūros yra susijęs su  $B_{1u}$

minkštąją modą Brijueno zonos taške  $k = \pi/c$ . Abiem atvejais minkštosios modos dažnis yra labai žemas, kadangi minkštosios modos Sb atomo potencinė energija  $V(z)$  feroelektrinio fazinio virsmo srityje ir antiferoelektrinėje fazėje yra dvislėnė. Tai paaiškina, kodėl aukšto dažnio dielektrinės skvarbos (elektrinės talpos) matavimuose nėra jokių pokyčių. Pasak [33] darbo autorių, dvislėnė Sb atomo potencinė energija virsta vienaslėne tik paraelektrinėje fazėje ( $T > 410$  K). Temperatūrinė dielektrinės skvarbos priklausomybė priklauso nuo dvislėnės potencinės energijos  $V(z)$  temperatūrinės priklausomybės antiferoelektrinėje fazėje. Tačiau paraelektrinėje fazėje temperatūrinė dielektrinės skvarbos priklausomybė patiria staigų kitimą dėl staigaus minkštosios modos potencinės energijos  $V(z)$  pokyčio iš dvislėnės potencinės energijos į vienaslėnę. Teoriniai minkštosios modos Sb atomo potencinės energijos  $V(z)$  tyrimai parodė, kad feroelektrinio ( $T_c = 298$  K) ir antiferoelektrinio ( $T \sim 410$  K) fazinių virsmų tipai yra tarpiniai tarp poslinkio ir tvarka-betvarkė tipų.

### 8.3 Aštuntojo skyriaus išvados

1. BiSeI, SbSI ir SbSeI kristalai temperatūriniuose dielektrinės skvarbos spektruose turi aštrų maksimumą esant temperatūrai  $T \sim 410$  K. Maksimumo padėtis priklauso nuo elektroninės potencinės energijos  $V(z)$  temperatūrinės priklausomybės.
2. Dielektrinės skvarbos (elektrinės talpos) pokyčiai vyksta temperatūrų srityse, kur minkštosios modos Sb atomo elektroninė potencinė energija  $V(z)$  iš dvislėnės virsta vienaslėne. Šiuos pokyčius sąlygoja pusiausvyrinių atomų padėčių elementariojoje gardelėje, gardelės parametrų ir tarp fononinės sąveikos pokyčiai.
3. SbSI kristalas fazių diagramoje turi tris fazes: feroelektrinę ( $T < 298$  K), antiferoelektrinę ( $298$  K  $< T < 410$  K) ir paraelektrinę ( $T > 410$  K). BiSeI ir SbSeI kristalai turi dvi fazes: antiferoelektrinę ( $T < 410$  K) ir paraelektrinę ( $T > 410$  K).

## BENDROSIOS IŠVADOS

1. Apskaičiuotas elektronų krūvio tankio pasiskirstymas patvirtina, kad ortorombinę struktūrą turinčių  $A^V B^{VI} C^{VII}$  kristalų atomai turi kovalentinio tipo cheminius ryšius su didesniu arba mažesniu joniškumo faktoriumi.
2. Puslaidininkiniai  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalai turi tris arba keturias valentines juostas pagrindinai sudarytas iš  $A^V$  atomo s/p,  $B^{VI}$  atomo s/p ir  $C^{VII}$  atomo s/p hibridizuotų orbitalių. Žemiausioji laidumo juosta pagrindinai yra sudaryta iš  $A^V$  atomo p orbitalių.  $A^V B^{VI} C^{VII}$  tipo kristalams būdinga netiesinė draustinė juosta, su netiesioginiu perėjimu iš taško  $Z - \Gamma \uparrow \Gamma$ . Tiesioginis perėjimas vyksta iš taško  $\Gamma \uparrow \Gamma$ . Teoriniai elektroninės struktūros skaičiavimai DFT metodu daugeliu atvejų yra gana arti eksperimentinės vertės ir patvirtina kitų autorių tyrimų rezultatus.
3. Teoriškai, DFT metodu, apskaičiuotos dielektrinės funkcijos  $\varepsilon_{re}$  ir  $\varepsilon_{im}$  pakankamai gerai sutampa su eksperimentinėmis vertėmis, kurios buvo gautos naudojant optinį elipsometrą spektro srityje 1,5 – 5 eV. Eksperimentiniai rezultatai taip pat gerai aprašomi pseudo-dielektrinėmis funkcijomis su trim – keturiais Lorencio tipo osciliatoriais. Optinių funkcijų  $n(E)$ ,  $k(E)$ ,  $L(E)$ ,  $K(E)$  ir  $R(E)$  spektruose išsiskiria du intensyvūs, platūs maksimumai, kurie sudaryti iš smulkesnių smailių. Šie maksimumai sąlygojami optinių šuolių, kurie vyksta tarp p ir s orbitalių valentinėse juostose ir laidumo juostos. Plazmono energijos skaičiavimai parodė, kad ortorombinę struktūrą turintiems  $A^V B^{VI} C^{VII}$  kristalams plazmono energijos vertė gali svyruoti nuo 16 iki 20 eV. Teorinis SbSI kristalo lūžio rodiklių ir dvejopo lūžio tyrimas parodė, kad lūžio rodiklių prieaugiai  $\Delta n_{c,s}$ ;  $\Delta n_{b,s}$  ir dvejopo lūžio prieaugis  $\delta(\Delta n)$  feroelektrinėje fazėje priklauso nuo spontaninės

poliarizacijos  $P_s$ . Teoriniai  $\delta(\Delta n)$  ir eksperimentiniai  $\delta(\Delta n)_{\text{exp}}$  dvejo po lūžio prieaugio rezultatai yra panašūs.

4. Fononų būsenų tankiai BiSI, SbSI ir SbSBr kristalams yra pasiskirstę dažnio ribose nuo 0 iki 10,5 THz. SbSBr kristalo dalinių fononų būsenų tankio spektras Sb ir Br atomams yra pasiskirstęs žemiau 5 THz ir turi šešis plačius maksimumus. Suminis fononų būsenų tankio spektras S atomams daugiausiai yra virš 6 THz ir taip pat turi šešis plačius maksimumus. Virpesių dispersijos tyrimas patvirtina, kad elektronfononinė sąveika turi mažai įtakos į SbSBr kristalo feroelektrinį fazinį virsmą.
5. SbSBr kristalo feroelektrinėje fazėje  $T < T_c = 22,8$  K temperatūrinės priklausomybės  $F_{vib}$  ir  $F_{i,\mu}$  turi skirtingą polinkį atitinkamai polinkiui paraelektrinėje fazėje ties 60 K. Skirtumai tarp polinkių feroelektrinėje fazėje ( $T < T_c = 22,8$  K) ir paraelektrinėje fazėje nuo  $T_c$  iki 60 K yra sukurti stiprios gardelės tūrio temperatūrinės priklausomybės paraelektrinėje fazėje ir dėl Sb ir S atomų poslinkių išilgai z ašies feroelektrinėje fazėje. Iš vidutinių kvadratinių poslinkių tyrimo Sb, S ir Br atomams  $x$ ,  $y$  ir  $z$  ašių kryptimis kvaziharmoniniame artinyje gavome, kad Sb ir S atomai svyruoja harmoniškai  $x$  ir  $y$  ašių kryptimis temperatūrų srityje 100 – 294 K. Tačiau, toje pačioje temperatūrų srityje bei 11 – 60 K srityje Sb ir S atomų svyravimai  $z$  ašies kryptimi yra anharmoniniai. Taip yra dėl modų suminkštėjimo efekto  $z$  ašies kryptimi. Suminkštėjimo efekto atsiradimas  $z$  ašies kryptimi yra sukurtas fononų būsenų tankio pokyčių, kurie savo ruožtu atsiranda dėl gardelės parametro  $c$  temperatūrinės priklausomybės paraelektrinėje fazėje ir dėl Sb ir S atomų poslinkių išilgai  $z$  ašies feroelektrinėje fazėje. Nustatyta, kad entropija daro didesnę įtaką SbSBr struktūros stabilumui negu vidinė energija. Tokiu būdu gaunama stabilesnė SbSBr paraelektrinė fazė, nes Helmholtzo laisvosios energijos skirtumas joje yra daug mažesnis negu žemesnėse temperatūrose. Gauta teorinė

feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra  $T_c$  SbSBr kristalui gerai atitinka eksperimentinę feroelektrinio fazinio virsmo temperatūrą  $T_c = 22,8\text{K}$ . Nedidelis fazinio virsmo temperatūrų neatitikimas yra sąlygotas anharmonizmo.

6. BiSeI, SbSI ir SbSeI kristalai temperatūriniuose dielektrinės skvarbos spektruose turi aštrų maksimumą esant temperatūrai  $T \sim 410\text{ K}$ . Maksimumo padėtis priklauso nuo elektroninės potencinės energijos  $V(z)$  temperatūrinės priklausomybės. Dielektrinės skvarbos (elektrinės talpos) pokyčiai vyksta temperatūrų srityse, kur minkštosios modos Sb atomo elektroninė potencinė energija  $V(z)$  iš dvislėnės virsta vienaslėne. Šiuos pokyčius sąlygoja pusiausvyrinių atomų padėčių elementariojoje gardelėje, gardelės parametru ir tarp fononinės sąveikos pokyčiai. SbSI kristalas fazių diagramoje turi tris fazes: feroelektrinę ( $T < 298\text{ K}$ ), antiferoelektrinę ( $298\text{ K} < T < 410\text{ K}$ ) ir paraelektrinę ( $T > 410\text{ K}$ ). BiSeI ir SbSeI kristalai turi dvi fazes: antiferoelektrinę ( $T < 410\text{ K}$ ) ir paraelektrinę ( $T > 410\text{ K}$ ).

## LITERATŪRA

1. E. I. Gerzanich ir V. M. Fridkin, *AVBVICVII type Ferroelectrics* (Nauka, Moskva, 1982).
2. J. Grigas, *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials* (Gordon and Breach Publisher, OPA Amsterdam, 1996).
3. E. Fatuzzo, G. Harbeke, W. J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi ir W. Ruppel, *Ferroelectricity in SbSI*, Phys. Rev. **127** (6), 2036-2037 (1962).
4. L. A. Zadorozhnaya, V. A. Lyachovskaya, E. I. Givargizov ir L. M. Belyaev, *Vapour growth of SbSI on a seed*, J. Cryst. Growth **41** (1), 61-66 (1977).
5. G. Harbeke, *Absorption edge in ferroelectric SbSI under electric fields*, J. Phys. Chem. Solids **24** (7), 957 (1963).
6. M. K. Teng, N. Balkanski, M. Massot ir M. K. Ziolkiewicz, *Optical Phonon Analysis in the AVBVICVII Compounds*, Phys. Stat. Sol. (b) **62** (1), 173-182 (1974).
7. D. V. Chepur, D. M. Bercha, I. D. Turyanitsa ir V. Yu. Slivka, *Peculiarities of the Energy Spectrum and Edge Absorption in the Chain Compounds AVBVICVII*, Phys. Stat. Sol. (b) **30** (2), 461-468 (1968).
8. M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1977).
9. S. Surthi, S. Kotru, R. K. Pandey, *Characterization of integrated heterostructures of SbSI-La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>*, Mat. Lett. **57** (22-23), 3455-3460 (2003).
10. K. Imai, S. Kawada ir M. Ida, *Anomalous Pyroelectric Properties of SbSI Single Crystals*, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1855-1860 (1966).
11. V. Fridkin, *The First Observation of the Tricritical Point in Ferroelectrics*, Ferroelectrics **354** (1), 259-264 (2007).

12. J. F. Li, D. Viehland, A. S. Bhalla ir L. E Cross, *Pyro-optic studies for infrared imaging*, J. Appl. Phys. **71** (5), 2106-2113 (1992).
13. S. Kotru, W. Liu, R. K. Pandey, *PLD growth of high vapor pressure antimony sulpho-iodide ferroelectric films for IR applications*, Proceedings of the 12th IEEE International symposium on Applications of Ferroelectrics, 231 (2001).
14. S. Surthi, S. Kotru, R. K. Pandey, *SbSI films for ferroelectric memory applications*, Integr. Ferroelectrics **48** (1), 263-269 (2002).
15. Y. Xu, F. Del Monte, J. D. Mackenzie, K. Namjoshi, P. Muggli, C. Joshi, *Nanocomposite of semiconducting ferroelectric antimony sulphoiodide dot-doped glasses*, Ferroelectrics **230** (1), 11-20 (1999).
16. Y. Xu, C. H Cheng, Y. Hui, J. D. Mackenzie, *Electro-optic effect in a nanocrystals doped glass*, Ferroelectrics **259** (1), 259-268 (2001).
17. Y. Hui, X. Yuhuan ir J. D. Mackenzie, *Semiconducting ferroelectric SbSI quantum dots in organically modified TiO<sub>2</sub> matrix*, Proc. SPIE 3943 95-101 (2000).
18. C. Wang, K. Tang, Q. Yang, B. Hai, G. Shen, C. An, W. Yu, Y. Qian, *Synthesis of novel SbSI nanorods by hydrothermal method*, Inorg. Chem. Commun. **4** (7), 339-341 (2001).
19. A. V. Gomonnai, Yu. M. Azhniuk, Yu. M. Vysochanskii, I. P. Prits, I. M. Voynarovych, M. M. Maior, V. V. Lopushansky, *Raman scattering in chalcogenide-based ferroelectrics: from bulk to nanoscale*, Phys. Stat. Sol. (c) **1** (11), 3166-3169 (2004).
20. M. Nowak, P. Szperlich, Ł. Bober, J. Szala, G. Moskal, D. Stróż, *Sonochemical preparation of SbSI gel*, Ultrason. Sonochem. **15** (5), 709-716 (2008).
21. M. Nowak, P. Szperlich, E. Talik, J. Szala, T. Rzychoń, D. Stróż, A. Nowrot, B. Solecka, *Sonochemical preparation of antimony subiodide*, Ultrason. Sonochem. **17** (1), 219-227 (2010).

22. L. Zhu, X. Zheng, X. Yin, X. Tian, *Growth of Compound Bi<sup>III</sup>-VI<sup>A</sup>-VII<sup>A</sup> Crystals with Special Morphologies under Mild Conditions*, *Inorg. Chem.* **41** (17), 4560-4566 (2002).
23. Z. T. Deng, D. Chen, B. Peng ir Q. F. Tang, *From Bulk Metal Bi to Two-Dimensional Well-Crystallized BiOX (X = Cl, Br) Micro- and Nanostructures: Synthesis and Characterization*, *Cryst. Growth Des.* **8** (8), 2995-3003 (2008)
24. F. Fang, C. Ling, W. Li-Ming, *Syntheses, Morphologies and Properties of BiOI Nanolamellas and BiSI Nanorods*, *Chinese J. Struct. Chem.* **28** (11), 1399-1406 (2009).
25. Z. Deng, F. Tang, A. J. Muscat, *Strong blue photoluminescence from single-crystalline bismuth oxychloride nanoplates*, *Nanotechnology* **19** (29), 295705 (2008).
26. J. Ma, X. Liu, J. Lian, X. Duan, W. Zheng, *Ionothermal Synthesis of BiOCl Nanostructures via a Long-Chain Ionic Liquid Precursor Route*, *Cryst. Growth Des.* **10** (6), 2522-2527 (2010).
27. K. L. Zhang, C. M. Liu, F. Q. Huang, C. Zheng, W. D. Wang, *Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst*, *Appl. Catal. B* **68** (3-4) 125-129 (2006).
28. C. Wang, C. Shao, Y. Liu, L. Zhang, *Photocatalytic properties BiOCl and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers prepared by electrospinning*, *Scr. Mater.* **59** (3), 332-335 (2008).
29. E. Dönges, *Über Thiohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **263** (1-3), 112-132 (1950).
30. A. Kikuchi, Y. Oka, E. Sawaguchi, *Crystal Structure Determination os SbSI*, *J. Phys. Soc. Japan.* **23** (2), 337-354 (1967).
31. K. Łukaszewicz, A. Pietraszko, J. Stepien-Damm, A. Kajokas, *Crystal Structure and Phase Transitions of the Ferroelectric Antimony Sulfoiodide SbSI. Part I. Phase Diagram and Thermal Expansion of SbSI*, *Polish J. Chem.* **71** (9), 1345-1349 (1997).



32. K. Łukaszewicz, A. Pietraszko, J. Stepien-Damm, A. Kajokas, *Crystal Structure and Phase Transitions of the Ferroelectric Antimony Sulfoiodide SbSI. Part II. Crystal Structure of SbSI in Phases I, II and III*, Polish J. Chem. **71** (9), 1852-1857 (1997).
33. A. Audzijonis, J. Grigas, A. Kajokas, S. Kvedaravičius ir V. Paulikas, *Origin of ferroelectricity in SbSI*, Ferroelectrics **219** (1), 37-45 (1998).
34. R. Ganesha, D. Arivuoli, P. Ramasamy, *Growth of some group V-VI-VII compounds from the vapour*, J. Cryst. Growth **128** (1-4), 1081-1085 (1993).
35. V. Kalesinskas, J. Grigas, A. Audzijonis ir K. Žičkus, *Microwave resonant dielectric dispersion in  $SbS_{0.7}Se_{0.3}I$  crystals*, Phase Trans. **3** (3), 217-226 (1983).
36. V. Kalesinskas, J. Grigas, R. Jankevičius ir A. Audzijonis, *Soft Mode in the Microwave Dielectric Spectra of the SbSI-BiSI System*, Phys. Stat. Sol. (b) **115** (1), K11-K13 (1983).
37. S. Kvedaravičius, A. Audzijonis, N. Mykolaitienė ir J. Grigas, *Soft mode and its electronic potential in SbSI-type mixed crystals*, Ferroelectrics **177** (1), 181-190 (1996).
38. J. Grigas, *Splitting of the soft mode in a double well potential of SbSI*, Ferroelectrics, **226** (1), 51-60 (1999).
39. J. W. Flocken, R. A. Guenther, J. R. Hardy, L. L. Boyer, *A double well oscillator model for the ferroelectric phase transition in SbSI*, Ferroelectrics, **135** (1), 309-318 (1992).
40. F. Skuban, S. R. Lukic, D. M. Petrovic, I. O. Gúth, *Refractive-index dispersion of glassy semiconductors in the pseudo-binary  $As_2Se_3$ -SbSI system*, J. Non-Cryst. Solids **355** (1), 2059-2062 (2009).
41. V. M. Rubish, M. Yu. Rigan, S. M. Gasinets, O. V. Gorina, D. I. Kaynts, V. V. Tovt, *Obtaining and Crystallization Peculiarities of Antimony Containing Chalcohalogenide Glasses*, Ferroelectrics **372** (1), 87-92 (2008).

42. Y. Porat ir R. Y. Ting, *The piezoelectric and dielectric properties of SbSI(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> composites*, *Ferroelectrics* **87** (1), 155-165 (1988).
43. B. Garbarz-Glos, *Dielectric Properties of SbSI-Modified in Phase Transition Region*, *Ferroelectrics* **292** (1), 137-143 (2003).
44. J. Grigas, A. Kajokas, A. Audzijonis, L. Žigas, *Peculiarities and properties of SbSI electroceramics*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (10), 1337-1340 (2001).
45. А. Роуз. *Основы теории фотопроводимости* (М., Мир, с. 13, 1966).
46. О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп* (Киев: изд. АН. УССР, 1961),
47. Д. М. Верча, В. Ю. Сливка, Н. Н. Сырбу и др., *Анизотропия спектров отражения кристаллов типа A<sup>V</sup>B<sup>VI</sup>C<sup>VII</sup>*, *Изв. Вузов, сер. Физ.* **8**, 13 (1971).
48. Дж. Филипс, *Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения* (М., Мир, с. 176, 1968)
49. K. Nakao, *Morphology in the Optical Spectra of the Anisotropic Crystals*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **25** (5), 1343-1357 (1968).
50. A. Koutsoudakis, J. Louizis, A. Bartzokas ir D. Siapkas, *Far infrared reflectivity spectra of AvBviCvii compounds*, *Ferroelectrics*, **12** (1), 131-133 (1976).
51. E. Furman, O. Brafman ir J. Makovsky, *Approximation to long-wavelength lattice dynamics of SbSI-type crystals*, *Phys. Rev. B* **13** (4), 1703-1710 (1976).
52. Y. Yamada, H. Chihara, *On the Band Structure of SbSI*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** (10), 2085-2085 (1966).
53. K. Nakao, M. Balkanski, *Electronic Band Structures of SbSI in the Para- and Ferroelectric Phases*, *Phys. Rev. B* **8** (12), 5759-5780 (1973).
54. C. Y. Fong, C. Perlov ir F. Wooten, *Electronic properties of BiSeI and BiSeBr*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** (12), 2605-2612 (1982).

55. A. Audzijonis, V. Lazauskas, G. Gaigalas, L. Žigas, J. Narušis, A. Pauliukas, *Electron–phonon interaction and Jahn–Teller effect in the SbSI atomic chain*, Physica B **351** (1-2), 27-34 (2004).
56. A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, V. Lazauskas, J. Narušis, N. Mykolaitienė, A. Pauliukas, *Jahn-Teller effects in the SbSBr crystals atomic chain*, Phase Trans. **77** (11), 941-954 (2004).
57. J. Grigas, E. Talik ir V. Lazauskas, *Splitting of the XPS in Ferroelectric SbSI Crystals*, Ferroelectrics **284** (1), 147-160 (2003).
58. A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, J. Narušis, A. Pauliukas, R. Žaltauskas ir A. Čerškus, *Splitting of the XPS in Ferroelectric SbSBr crystals*, Ferroelectr. Lett. **32** (5–6), 111-118 (2005).
59. V. Lazauskas, V. Nelkinas, J. Grigas, E. Talik, V. Gavryushin, *Electronic Structure of Valence Band of Ferroelectric SbSI Crystals*, Lithuanian J. Phys. **46** (2), 205-210 (2006).
60. J. Grigas, E. Talik, M. Adamiec, V. Lazauskas ir V. Nelkinas. *XPS and electronic structure of quasi-one-dimensional BiSI crystals*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **153** (1-2), 22-29 (2006).
61. D. M. Bercha, K. Z. Rushchanskii, M. Sznajder, A. Matkovskii, P. Potera. *Elementary energy bands in ab initio calculations of the YAlO<sub>3</sub> and SbSI crystal band structure*, Phys. Rev. B **66** (19), 195203-195212 (2002).
62. D. M. Bercha, K. Z. Rushchanskii, I. V. Slipukhina, I. V. Bercha, *Manifestation of deformation effect in band spectra in crystals with inhomogeneous bonding*, Condens. Matter Phys. **6** (2), 229-236 (2003).
63. H. Akkus, A. M. Mamedov, *Ab-initio calculation of band structure and linear optical properties of SbSI in para- and ferroelectric phases*, Centr. Eur. J. Phys. **5** (1), 25-34 (2007).
64. H. Akkus, A. M. Mamedov, *Ab initio calculations of the electronic structure and linear optical properties, including self-energy effects, for paraelectric SbSI*, J. Phys.: Condens. Matter **19** (11), 116207-116217 (2007).

65. H. Akkus, A. Kazempour, H. Akbarzadeh, A. M. Mamedov, *Band structure and optical properties of SbSeI: density-functional calculation*, Phys. Stat. Sol. (b) **244** (10), 3673-3683 (2007).
66. H. Akkus, A. M. Mamedov, A. Kazempour, H. Akbarzadeh, *Band structure and optical properties of antimony-sulfobromide: density functional calculation*, Cent. Eur. J. Phys. **6** (1), 64-75 (2008).
67. H. Akkus, *Density Functional Calculation of the Electronic Structures of Some  $A^5B^6C^7$ -Type Crystals*, Int. J. Mod. Phys. B **23** (1), 97-104 (2009).
68. S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* (Belgium: Insti-tuut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, 2004).
69. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN 2k. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Techn. Universitat Wien, Austria, 2001).
70. Nuoroda internete: „The Nobel Prize in Chemistry 1998“. Nobelprize.org. 4 Jan 2012  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1998/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/)
71. P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136** (3B), 864-871 (1964).
72. W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140** (4A), 1133-1138 (1965).
73. R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1994).
74. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett. **45** (7), 566-569 (1980).
75. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **77** (18), 3865-3868 (1996).
76. O. Madelung, *Festkörperphysik I* (Teubner, Stuttgart, 1972).

77. J. C. Slater, *Wave Functions in a Periodic Potential*, Phys. Rev. **51** (10), 846-851 (1937).
78. O. Krogh Andersen, *Linear methods in band theory*, Phys. Rev. B **12** (8), 3060-3083 (1975).
79. М. М. Горшков, *Эллисометрия* (Наука, Москва, 1974).
80. R. M. A. Azzam ir N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1977).
81. A. Galickas, *Regression analysis in experimental technique*, Lithuanian J. Phys. **39** (2), 149-153 (1999).
82. А. В. Ржанов, *Основы эллисометрии* (Наука, Новосибирск 1979).
83. K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, *Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences*, Comput. Phys. Commun. **147** (1-2), 71-76 (2002).
84. K. Schwarz, *DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k*, J. Solid State Chem. **176** (2), 319-328 (2003).
85. K. Parlinski, *Software Phonon* (Institute of Nuclear Physics, Cracow, 2008).
86. K. Nassau, J. W. Shiever, M. Kawalchik, *The growth of large SbSI crystals: Control of needle morphology*, J. Cryst. Growth **7** (2), 237-245 (1970).
87. I. Ya. Nikiforov, A. G. Kashabov, *Density of Electron States and Optical Properties of SbSI*, Sov. Phys. Solid State **13**, 3030-3032 (1972).
88. K. Unger, H. Neumann, *The Antisymmetric Gap and the Total Width of the Valence Band of Binary Compound Crystals*, Phys. Stat. Sol. (b) **64** (1), 117-122 (1974).
89. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals* (Cornell University Press, New York, 1960).
90. W. Schröter, K. H. Lautenschläger, H. Bibrack, A. Schnabel. *Chemie*. (Veb Fachbuchverlag, Leipzig, 1986).

91. J. Hafner, *Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond*, J. Comput. Chem. **29** (13), 2044-2078 (2008).
92. Z. Wu ir R. E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*, Phys. Rev. B **73** (23), 235116-235122 (2006).
93. J. J. Yeh ir I. Lindau, *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$* , At. Data Nucl. Data Tables **32** (1), 1-155 (1985).
94. V. A. Trifonov, A. V. Shevel'kov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *Crystal Structure of SbSeBr and BiSeI from X-Ray Powder Diffraction Data*, Russ. J. Inorg. Chem. **44** (1), 5-8 (1999).
95. S. A. Park, M. Y. Kim, J. Y. Lim, B. S. Park, J. D. Koh, W. T. Kim, *Optical Properties of Undoped and V-Doped VA–VIA–VIIA Single Crystals*, Phys. Stat. Sol. (b) **187** (1), 253-260 (1995).
96. K. Kreher, *Ferroelectric Semiconductors*, Wiss. Z. Karl-Marx – Univ. Leipzig, Math-Naturwiss **20**, 287-301 (1971).
97. H. R. Philipp, H. Ehrenreich, *Optical Properties of Semiconductors*, Phys. Rev. **129** (4), 1550-1560 (1963).
98. T. Inushima, K. Uchinokura ir E. Matsuura, *Birefringence and Phase Transitions in SbSI*, J. Phys. Soc. Jpn. **44** (5), 1656-1963 (1978).
99. D. J. Benard ir W. C. Walker, *Modulated Polarization Measurement of Structural Phase Transitions in KMnF<sub>3</sub>*, Rev. Sci. Instrum. **47** (1), 122-127 (1976).
100. K. Žičkus, A. Audzijonis, J. V. Gurvič, A. Kindurys ir J. Lipavičius, *Hydrostatic Pressure Effect on The Absorption Edge of HGS-2 Crystal*, Solid State Phys. **27**, 1261-1262 (1985).
101. K. Parlinski ir M. Parlinska-Wojtan *Lattice dynamics of NiTi austenite, martensite, and R phase*, Phys. Rev. B **66** (6), 064307-064315 (2002).
102. D. Góra ir K. Parlinski, *Ab initio calculation of Ni<sub>50-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>50</sub>*, J. Phys. Chem. Solids **66** (10), 1748-1754 (2005).

103. J. Łażewski, P. T. Jochym, P. Piekarczyk ir K. Parlinski, *Quasiharmonic approach to a second-order phase transition*, Phys. Rev. B **70** (10), 104109-104116 (2004).
104. S. Kvedaravičius, A. Audzijonis, N. Mykolaitienė ir A. Jancerevičius, *The electronic potential of the V-VI-VII compounds in the region of phase transition*, Phase Trans. **58** (4), 235-246 (1996).
105. A. Audzijonis, L. Žigas, J. Siroicas, J. Narušis, R. Žaltauskas, A. Pauliukas, A. Čerškus ir R. Šadžius, *Investigation of the Soft Mode of  $SbSb_{1-x}Br_x$  Crystals*, Ferroelectrics **300** (1), 15-31 (2004).
106. A. Audzijonis, L. Žigas, A. Kvedaravičius ir R. Žaltauskas, *Investigation of the Vibration Spectra of a  $SbSb_{1-x}Br_x$  Crystal in Harmonic and Quasiharmonic Approximation*, Ferroelectrics **392** (1), 33-44 (2009).
107. U. D. Wdowik ir K. Parlinski, *Lattice dynamics of cobalt-deficient CoO from first principles*, Phys. Rev. B **78** (22), 224114-224122 (2008).
108. T. Inushima, *X-ray study of crystal structure and diffuse scattering spectra of ferroelectric SbSbBr having pseudo-Jahn–Teller phase transition*, J. Phys. Chem. Solids **60** (5), 587-598 (1999).
109. Z. Łodziana ir K. Parlinski, *Dynamical stability of the  $\alpha$  and  $\theta$  phases of alumina*, Phys. Rev. B **67** (17), 174106-174113 (2003).
110. A. Audzijonis, L. Žigas, A. Kvedaravičius ir R. Žaltauskas, *The nature of anharmonicity and phase transition in SbSbBr crystal*, Phase Trans. **83** (1), 64-75 (2010).
111. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Interscience, New York, 1980).
112. R. W. Whatmore, *Pyroelectric devices and materials*, Rep. Prog. Phys. **49** (12), 1335-1386 (1986).
113. A. Audzijonis, L. Žigas ir A. Kvedaravičius, *The nature of anharmonicity and anomalous piezoelectric properties of ferroelectric SbSbBr crystal*, Physica B **407** (4), 774-777 (2012).

114. K. Sinkevičius ir V. Samulionis, *Нелинейное распространение ультразвука при переполяризации постоянным электрическим полем кристаллов SbSI*, Solid State Phys. **20** (6), 1890-1893 (1978).
115. S. P. Chervonobrodov, A. I. Rodin, E. V. Stitsenko, V. M. Fridkin, A. A. Grekov ir V. V. Kazakova, *The even field current in ferroelectric SbSI*, Ferroelectrics **83** (1), 83-88 (1988).



## PRIEDAS

Priede pateikiamos darbe naudotos  $A^V B^{VI} C^{VII}$  kristalų koordinatės įvairiose temperatūrose ir skaičiavimams naudoti atomų radiusai.

### Atomų radiusai

P.1 lentelė. DFT skaičiavimams naudoti atomų radiusai.

Cheminis elementas	Bi	I	S	Cl	Se	Br	Sb	As	F	O	H
Radiusas, (Å)	2,94	2,19	1,90	1,81	2,02	1,96	2,45	2,10	1,36	1,46	0,60

### Kristalinių gardelių parametrai ir atomų koordinatės

P.2 lentelė. Elementariosios SbSBr kristalo gardelės parametrai ir santykinės atomų koordinatės [108].

Atomas	294 K			150 K		
	$a = 8,212 \text{ \AA}$	$b = 9,720 \text{ \AA}$	$c = 3,963 \text{ \AA}$	$a = 8,178 \text{ \AA}$	$b = 9,700 \text{ \AA}$	$c = 3,934 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Sb	0,1211	0,1323	$\frac{1}{4}$	0,1231	0,1321	$\frac{1}{4}$
S	0,8389	0,0473	$\frac{1}{4}$	0,8370	0,0482	$\frac{1}{4}$
Br	0,5134	0,8239	$\frac{1}{4}$	0,5132	0,8232	$\frac{1}{4}$
Atomas	60 K			30 K		
	$a = 8,172 \text{ \AA}$	$b = 9,698 \text{ \AA}$	$c = 3,923 \text{ \AA}$	$a = 8,158 \text{ \AA}$	$b = 9,698 \text{ \AA}$	$c = 3,923 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Sb	0,1236	0,1320	$\frac{1}{4}$	0,1238	0,1320	$\frac{1}{4}$
S	0,8361	0,0477	$\frac{1}{4}$	0,8375	0,0481	$\frac{1}{4}$
Br	0,5134	0,8231	$\frac{1}{4}$	0,5134	0,8230	$\frac{1}{4}$
Atomas	11 K					
	$a = 8,168 \text{ \AA}$	$b = 9,700 \text{ \AA}$	$c = 3,942 \text{ \AA}$			
	$x_i$	$y_i$	$z_i$			
Sb	0,1235	0,1321	0,2777			
S	0,8370	0,0486	0,2585			
Br	0,5135	0,8231	$\frac{1}{4}$			

**P.3 lentelė.** Elementariosios BiSeI kristalo gardelės parametrai ir santykinės atomų koordinatės [94].

Atomas	$a = 8,7035 \text{ \AA}$	$b = 10,5796 \text{ \AA}$	$c = 4,2188 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Bi	0,1284	0,1265	$\frac{1}{4}$
Se	0,8300	0,0569	$\frac{1}{4}$
I	0,5142	0,8274	$\frac{1}{4}$

**P.4 lentelė.** Elementariosios BiSI kristalo gardelės parametrai ir santykinės atomų koordinatės [111].

Atomas	$a = 8,46 \text{ \AA}$	$b = 10,15 \text{ \AA}$	$c = 4,14 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Bi	0,130	0,127	$\frac{1}{4}$
S	0,825	0,040	$\frac{1}{4}$
I	0,480	0,820	$\frac{1}{4}$

**P.5 lentelė.** Elementariosios BiSBr kristalo gardelės parametrai ir santykinės atomų koordinatės [51, 111].

Atomas	$a = 8,02 \text{ \AA}$	$b = 9,70 \text{ \AA}$	$c = 4,01 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Bi	0,138	0,135	$\frac{1}{4}$
S	0,800	0,040	$\frac{1}{4}$
Br	0,480	0,820	$\frac{1}{4}$

**P.6 lentelė.** Elementariosios BiSeBr kristalo gardelės parametrai ir santykinės atomų koordinatės [51, 111].

Atomas	$a = 8,18 \text{ \AA}$	$b = 10,47 \text{ \AA}$	$c = 4,11 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Bi	0,135	0,130	$\frac{1}{4}$
Se	0,800	0,045	$\frac{1}{4}$
Br	0,470	0,820	$\frac{1}{4}$

**P.7 lentelė.** Elementariosios BiSCl kristalo gardelės parametrai ir santykinės atomų koordinatės [29, 112].

Atomas	$a = 7,70 \text{ \AA}$	$b = 9,87 \text{ \AA}$	$c = 4,02 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Bi	0,140	0,138	$\frac{1}{4}$
S	0,770	0,040	$\frac{1}{4}$
Cl	0,500	0,790	$\frac{1}{4}$

**P.8 lentelė.** Elementariosios SbSeBr kristalo gardelės parametrai ir santykinės atomų koordinatės [94].

Atomas	$a = 8,30 \text{ \AA}$			$b = 10,20 \text{ \AA}$			$c = 3,95 \text{ \AA}$		
	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Sb	0,1197			0,1349			$\frac{1}{4}$		
Se	0,8244			0,0474			$\frac{1}{4}$		
Br	0,5206			0,8136			$\frac{1}{4}$		

**P.9 lentelė.** Elementariosios SbSI kristalo gardelės parametrai ir santykinės atomų koordinatės [31, 32].

Atomas	465 K			348 K		
	$a = 8,566 \text{ \AA}$	$b = 10,186 \text{ \AA}$	$c = 4,111 \text{ \AA}$	$a = 8,538 \text{ \AA}$	$b = 10,161 \text{ \AA}$	$c = 4,101 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Sb	0,61827	0,37681	$\frac{1}{4}$	0,61945	0,37672	0,2457
S	0,65414	0,54668	$\frac{3}{4}$	0,65468	0,54686	0,7466
I	0,49151	0,17204	$\frac{3}{4}$	0,49150	0,17186	0,7501
Atomas	315 K			307 K		
	$a = 8,531 \text{ \AA}$	$b = 10,152 \text{ \AA}$	$c = 4,095 \text{ \AA}$	$a = 8,529 \text{ \AA}$	$b = 10,149 \text{ \AA}$	$c = 4,094 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Sb	0,61980	0,37666	0,2452	0,61980	0,37673	0,2492
S	0,65482	0,54718	0,7496	0,65482	0,54707	0,7485
I	0,49157	0,17179	0,7497	0,49164	0,17179	0,7531

**P.10 lentelė.** Elementariosios SbSI kristalo gardelės parametrai ir santykinės atomų koordinatės [30].

Atomas	35 °C			5 °C		
	$a = 8,52 \text{ \AA}$	$b = 10,13 \text{ \AA}$	$c = 4,10 \text{ \AA}$	$a = 8,52 \text{ \AA}$	$b = 10,13 \text{ \AA}$	$c = 4,10 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Sb	0,1189	0,1243	$\frac{1}{4}$	0,1193	0,1235	0,2980
S	0,8404	0,0498	$\frac{1}{4}$	0,8432	0,0493	0,2613
I	0,5080	0,8276	$\frac{1}{4}$	0,5078	0,8282	$\frac{1}{4}$

**P.11 lentelė.** Elementariosios SbSI kristalo gardelės parametrai ir santykinės atomų koordinatės [29].

Atomas	35 °C		
	$a = 8,49 \text{ \AA}$	$b = 10,10 \text{ \AA}$	$c = 4,16 \text{ \AA}$
	$x_i$	$y_i$	$z_i$
Sb	0,118	0,130	$\frac{1}{4}$
S	0,835	0,060	$\frac{1}{4}$
I	0,515	0,825	$\frac{1}{4}$

## **PADĖKA**

Pirmiausiai norėčiau padėkoti savo tėvams ir visiems šeimos nariams, be kurių palaikymo aš nebūčiau tiek pasiekęs. Esu labai dėkingas savo mylimai žmonai *Ingai*, už kantrybę, supratimą ir paramą. Dėkoju savo dėdei *Albertui Sereikai* už palaikymą mano studijų metais. O taip pat dėkoju Dievui už šią suteiktą žemišką galimybę.

Be galo dėkoju savo darbo vadovui *prof. Algirdui Audzijoniui* už suteiktas žinias, visokeriopą pagalbą ir naudingus patarimus dirbant mokslinį darbą.

Dėkoju LEU universiteto dekanui *doc. dr. Alfonsui Rimeikai*, dekanato darbuotojams, visam Fizikos ir informacinių technologijų katedros kolektyvui ir Kietojo kūno optikos mokslinės laboratorijos kolektyvui. Ypatingai norėčiau padėkoti *Leonardui Žigui, Raimundui Žaltauskui, Aurimui Čerškui, Antanui Stasiukynui, Alfonsui Rėzai, Gediminui Gaigalui, Romualdai Lazauskaitei, Antanui Kiveriui, Povilui Pipiniui, Rimantui Vaišnorui, Vytautui Lapeikai, Janui Siroicui, Donatui Balnioniui, Jurgiui Narušii, Vladimirui Bondarenkai, Antanui Kvedaravičiui ir Audriui Pauliukui.*

Esu dėkingas visiems, kurie vienaip ar kitaip prisidėjo prie šios disertacijos.