

**VILNIAUS UNIVERSITETO
TEORINĖS FIZIKOS IR ASTRONOMIJOS INSTITUTAS**

Viačeslavas Nelkinas

**CHALKOGENINIŲ KRISTALŲ ELEKTRONINĖS SANDAROS
IR XPS JUOSTŲ FORMŲ TYRIMAS**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, Fizika (02 P)

Vilnius, 2010

Disertacija rengta 2005 – 2010 metais Vilniaus Universiteto Teorinės fizikos ir astronomijos institute

Mokslinis vadovas:

doc. dr. Valentinas Rimantas Lazauskas

Konsultantas:

prof. habil. dr. Jonas Grigas

Turinys:

1 Įvadas	4
1.1 Temos aktualumas.....	4
1.2 Disertacinio darbo tikslas.....	5
1.3 Atliktų tyrimų naujumas	5
1.4 Praktinė svarba.....	6
1.5 Disertacijos ginamieji teiginiai	6
1.6 Disertacinio darbo aprobacija	6
1.7 Darbo sandara:	8
2 Tyrimų metodika	9
2.1 Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija (XPS)	9
2.1.1 XPS istorija.....	9
2.1.2 XPS metodas.....	9
2.1.3 Rentgeno fotoelektronų spektrometras.....	13
2.1.4 Cheminis poslinkis.....	14
2.1.5 Išvada	14
2.2 Hartre-Foko-Rutano metodas.....	15
2.2.1 Įvadas	15
2.2.2 Hartre-Foko-Rutano metodas ir XPS intensyvumų aprašymo būdai	16
3 SbSI, SbSeI ir BiSI kristalų fotoelektroniniai spektrai jų aproksimacija ir analizė	21
3.1 Įvadas	21
3.2 Elektroninė SbSI, SbSeI ir BiSI kristalų sandara.....	22
3.3 SbSI, SbSeI ir BiSI kristalų valentinės juostos analizė	27
3.4 Kristalų gilesnių sluoksnių XPS analizė	36
3.5 Išvados	46

4	TlInSe₂ kristalo fotoelektroniniai spektrai ir elektroninė sandara	48
	
4.1	Įvadas	48
4.2	TlInSe ₂ kristalo molekulinis modelis	48
4.3	UHF metodas ir TlInSe ₂ kristalo molekulinio modelio TlIn ₄ Se ₁₆ elektroninė sandara	51
4.4	TlInSe ₂ kristalo fotoelektroninis spektras ir valentinės juostos XPS interpretacija	54
4.5	Gilesnių lygmenų spektrai ir jų interpretacija	59
4.6	Išvados	65
5	Sn₂P₂S₆ kristalo elektroninės sandaros ir XPS tyrimas	67
	
5.1	Įvadas	67
5.2	Sn ₂ P ₂ S ₆ kristalo XPS	68
5.3	Teorinė Sn ₂ P ₂ S ₆ kristalo XPS juostų analizė ir jo molekulinis modelis	69
5.4	Kristalo elektroninio tankio kitimas fazinio virsmo metu	71
5.1	Fazinio virsmo įtaka valentinės juostos formai	73
5.2	Kamieno XPS juostų analizė	80
5.3	Išvados	86
6	Pagrindinės išvados	87
7	Literatūra	88
8	Priedai	93
9	Padėka	111

1 Įvadas

1.1 Temos aktualumas

Puslaidininkiniai feroelektrikai priklauso chalkogenų šeimai. O chalkogenai plačiai naudojami naujuose technikos srityse. Naujausias šių medžiagų naudojimas siejamas su siera, selenu, telūru ir jų junginiais su metalais, nes pasižymi puslaidininkinėmis savybėmis, galinčiomis keisti vieną rūšį energijos kita, dideliu skaidrumu optiniam diapazonui. Chalkogenų ir jų junginių dėka sukurta visa eilė radio- ir elektrotechnikos, mikro- ir optoelektronikos prietaisų. Seleniniai fotoelementai buvo tarp pirmų plačiai naudojamų puslaidininkinių įrenginių. Kristalofosforai, kurie yra metalų, sulfidų bei selenitų junginiai, naudojami liuminescenciniams ekranams gaminti. Efektyvus šiluminės energijos konvertavimas į elektrinę gautas kietų telūro bismuto tirpalu dėka. Optinio ir rentgeninio diapazono detektoriai gaminami iš sulfidų, selenidų ir telūridų. Vis plačiau taikomos feroelektrinės savybės atminties elementams, sumanioms (smart) kortelėms ir kitiems informacinių technologijų įrenginiams.

Feroelektrikų feroelektrinės savybės plačiai tiriamos. Tačiau elektroninė sandara ir fazinių virsmų įtaka jai mažai žinoma. Šiame darbe feroelektrinių kristalų elektroninė sandara ištirta Rentgeno fotoelektronų spektroskopija¹. Tai vienas geriausių būdų kristalų fotoelektroninių spektrų ir elektroninės sandaros tyrimui. Feroelektrikų praktiniams taikymams būtina žinoti jų elektronines savybes.

Tirti kristalai arba gerai žinomi feroelektrikai (SbSI , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) arba tokie, kurie kai kuriu autorių buvo ar yra laikomi feroelektrikais (SbSeI , BiSI , ir TlInSe_2). Šiame darbe tirta feroelektrinių ir jiems izostruktūrinių kristalų Rentgeno fotoelektronų spektrų priklausomybė nuo temperatūros, nuo paviršiaus švarumo, įvertinti valentinės ir gilesnių sluoksnių juostų cheminiai poslinkiai, juostų

¹ Disertacijoje trumpiniu XPS žymėsime tiek Rentgeno spindulių (X rays) fotoelektronų spektroskopija, tiek ir spektrus.

formų pasikeitimai. Pasaulyje matuojami metalų ir puslaidininkinių kristalų bei jų lydinių XPS. Tačiau feroelektrikų elektroninė sandara, juostų formos ir jų pokyčiai nebuvo tiriami. Disertacijos tikslas interpretuoti bei teoriškai apskaičiuoti išmatuotus eksperimentiškai SbSI, SbSeI, BiSI, TlInSe₂ ir Sn₂P₂S₆ kristalų XPS. Tų pačių kristalų skirtingų fazių ir net labai skirtingų kristalų XPS juostų formų panašumas rodo jų fundamentinę prigimtį. Todėl XPS tyrimas, jų aproksimacija ir analizė turi principinę teorinę reikšmę paaiškinant, nuo ko priklauso šių kristalų valentinės juostos ir gilesnių sluoksnių juostų formos, kaip fazinis virsmas keičia elektroninę kristalo sandarą, kokius juostų pokyčius lemia paviršinės kristalų savybės bei temperatūra. Fizikinių reiškinių paaiškinimas remiasi ne tik kiekybiniais eksperimentinių XPS pokyčių įvertinimais, bet ir kvantmechaniniais *ab initio* skaičiavimais.

Mes išplėtojome feroelektrinių kristalų fazinių virsmų įtakos elektrinei kristalų sandarai tyrimus. XPS formos ištirtos pirmą kartą plačiame temperatūrų intervale ir gauti visiškai nauji rezultatai. Tuo mes pradėjome naują unikalią mokslo kryptį – feroelektrikų XPS formų ir jų priklausomybės nuo elektroninės sandaros tyrimus, mes sugebėjome išvengti paviršiaus įsielektrinimo problemų ir pažvelgti į kristalų tūrį.

1.2 Disertacinio darbo tikslas

Sukurti tiriamų kristalų molekulinis modelius. Ištirti jų elektroninę sandarą ir fazinių virsmų įtaką jai, interpretuoti kristalų fotoelektroninius spektrus ir parodyti tokių skaičiavimų perspektyvas vertinant XPS tyrimų rezultatus.

1.3 Atliktų tyrimų naujumas

Sukurti molekuliniai kristalų modeliai ir pirmą kartą eksperimentiškai bei teoriškai ištirta feroelektrinių kristalų Rentgeno spinduliais sužadintų fotoelektronų valentinės juostos ir gilių lygmenų spektrai nuo 0 iki 1400 eV energijos srityje. Ištirta valentinės juostos ir gilių lygmenų elektroninė sandara, nustatyti atomų cheminiai poslinkiai, ištirta feroelektrinio fazinio virsmo įtaka va-

lentinės juostos ir gilesnių lygmenų sandarai. Parodyta, kokie paviršiaus ir tūrio atomai lemia valentinės juostos sandarą.

1.4 Praktinė svarba

Pirma kartą parodyta, kad modifikuojant kristalų paviršių galima keisti valentinės juostos sandarą, kuri keičia kristalo savybes. Elektroninės sandaros ištyrimas padeda geriau suprasti šių kristalų feroelektrines savybes.

Tyrimai paskatino šių kristalų tolimesnius teorinius tyrimus VPU (vadovaujant prof. A. Audzijoniui) bei kitose mokslo institucijose [1, 2].

1.5 Disertacijos ginamieji teiginiai

1. Kvazivienmčių feroelektrinių SbSI (bei neferoelektrinių SbSeI) kristalų valentinę juostą sudaro s (Sb 5s, S(Se) 3s ir I 5s) ir p (Sb 5p, S(Se) 3p ir I 5p) juostos, o jos formą lemia skirtingų krūvių ir ryšių stiprių atomų paviršiniai ir tūriniai sluoksniai.
2. Kvazivienamčių neferoelektrinių BiSI kristalų elektroninė sandara yra anizotropinė. Valentinės juostos ir gilių lygmenų juostų formą lemia trijų atomų sluoksnių paviršiaus ir tūrio skirtingi krūviai ir ryšių stipriai.
3. Kvazidvimačių TlInSe₂ kristalų valentinę juostą sudaro s (paviršiaus ir tūrio atomų Se 4s) ir sp (Se 4p, In 5s, 5p ir Tl 6s, 6p) juostos, o formą lemia skirtingi atomų elektroninio tankio indėliai.
4. Feroelektrinių Sn₂P₂S₆ kristalų elektroninė sandara yra anizotropinė ir ją keičia fazinis virsmas.

1.6 Disertacinio darbo aprobacija

Disertacijos tema paskelbti straipsniai:

1. V. Lazauskas, V. Nelkinas, J. Grigas, E. Talik, V. Gavriušinas. Electronic structure of valence band of ferroelectric SbSI crystals // Lithuanian Journal of Physics 2006, vol. 46, no. 2, p. 205-210.

2. J. Grigas, E. Talik, Adamiec, V. Lazauskas, V. Nelkinas. XPS and electronic structure of quasi-one-dimensional BiSI crystals // Journal of electron spectroscopy 2006, vol. 153, no 1-2, p. 22-29.
3. J. Grigas, E. Talik, P. Adamiec, V. Lazauskas, V. Nelkinas. XPS and electronics structure of TlInSe₂ crystals // Lithuanian Journal of Physics. 2007, vol. 47, no. 1, p. 87-95.
4. J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, J. Vysochanskii, R. Yevych, M. Adamiec, V. Nelkinas. XPS and electronic structure of ferroelectric Sn₂P₂S₆ crystals // Lithuanian Journal of Physics. 2008, vol. 48, no. 2, p. 145-154.
5. J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, J. Vysochanskii, R. Yevych, M. Adamiec, V. Nelkinas. X-ray photoelectron spectroscopy of Sn₂P₂S₆ crystals // Condensed matter physics. 2008, vol. 11, no. 3, p. 473-482.
6. J. Grigas; E. Talik; V. Lazauskas; Yu. M. Vysochanskii; R. Yevych; M. Adamiec; V. Nelkinas. XPS of Electronic Structure of Ferroelectric Sn₂P₂S₆ Crystals // Ferroelectrics. 2009, vol. 378, p. 70 – 78.

Disertacinio darbo rezultatai pristatyti konferencijose:

1. V. Nelkinas, V. Lazauskas, J. Grigas. X-ray photoelectron spectroscopy of TlInSe₂ crystal // Advanced materials and technologies : book of abstracts of the 8-th international summer school-conference, Palanga, Lithuania, 27-31 August 2006. Kaunas, 2005, p. 47.
2. V. Nelkinas, V. Lazauskas, J. Grigas. Sn₂P₂S₆ kristalo Rentgeno fotoelektroninio spektro analizė // 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija : programa ir pranešimų tezės, Vilnius, 2007 m. birželio 11-13. Vilnius : [Vilniaus universitetas], 2007, p. 152.
3. J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, J. Vysochanskii, M. Adamiec, R. Yevych, V. Nelkinas. XPS of electronic structure of ferroelectric Sn₂P₂S₆ crystal // The 9th Russian-CIS-Baltic-Japan Symposium on Ferroelectricity, Vilnius, Lithuania, June 15-19, 2008 : abstract book. Vilnius, 2008, p. 185.

4. J. Grigas, V. Lazauskas, V. Nelkinas. X-ray photoelectron spectroscopy of ferroelectric // Advanced materials and technologies : book of abstracts of the Joint international summer school-conference, Palanga, Lithuania, 27-31 August 2008. Kaunas, 2008, p. 11.
5. V. Lazauskas, V. Nelkinas, J. Grigas, Theoretical analysis of photoelectron spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal // Intern. conf. Radiation interaction with material and its use in technologies, 2008 Kaunas, Lithuania, September 24-27, 2008, pp. 212-213.

1.7 Darbo sandara:

Disertacinį darbą sudaro įvadas, keturi skyriai, išvados, naudotos literatūros sąrašas ir priedai.

Įvade aptartas temos aktualumas, apibrėžti disertacijos tikslai, atliktų tyrimų naujumas, pateikti ginamieji teiginiai, darbo aprobacija bei trumpai išdėstytas disertacijos turinys.

Pirmame skyriuje apžvelgta kvantmechaninio skaičiavimo metodas bei Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija.

Antrame skyriuje pateiktas SbSeI, SbSI ir BiSI kristalų XPS eksperimentinių duomenų palyginimas su apskaičiuotais HFR metodu įvairių molekulinų grandinelių modeliais. Atlikta šių kristalų valentinės juostos (VB) ir gilių sluoksnių lygmenų (CL) analizė.

Trečiame skyriuje aptariama TlInSe₂ kristalo VB sandara ir gilių lygmenų spektrai. Sukurtas adekvatus molekulinis modelis. XPS intensyvumai teoriškai aprašyti trimis būdais ir lyginti su eksperimentiniais duomenimis.

Ketvirtame skyriuje pateikti ir aptariami $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo elektroninės sandaros ir XPS tyrimo rezultatai. Parodyta feroelektrinio fazinio virsmo įtaka VB sandarai ir gilių lygmenų spektrams. Įvertinti Sn, S ir P atomų cheminiai poslinkiai.

2 Tyrimų metodika

2.1 Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija (XPS)

2.1.1 XPS istorija

Apšviečiant medžiagos paviršių fotonais, galimi įvairūs procesai, tokie kaip fotoelektronų susidarymas, fotonų skaida, atomų arba molekulių fotodesorbcija nuo paviršiaus. Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS) metodo esmė yra fotoelektroninių spektrų gavimas, t.y. kamieninio arba valentinio elektrono kinetinės energijos matavimas, išmušto žinomos energijos elektromagnetinio spinduliavimo kvantų. Šio metodo teorinis pagrindas - fotoefekto lygtis (2.1.1), kurią 1905 m. išvedė A. Einšteinas. 1914 m. Anglijoje, Robinsonas suformulavo pagrindines XPS metodo idėjas bei atliko pirmus matavimo darbus Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos srityje. 1921 m. L. de Broilis atliko analoginius darbus Prancūzijoje. Bet tų metų techninės galimybės neleido sukurti prietaiso su gera skiriamąja geba, o ir matavimo tikslumas neatitiko teorinių reikalavimų.

$$h\nu = E_{kin} + \varepsilon \quad (2.1.1)$$

E_{kin} - kinetine elektrono energija, $h\nu$ – fotono energija, ε – elektrono ryšio energija.

Po Antrojo pasaulinio karo 1954 m. K. Siegbahnas ir jo grupė Švedijoje sukūrė rentgeno fotoelektroninį spektrometrą, kurio atsiradimu prasidėjo XPS metodo plėtojimas. 1958 m. pasirodė klasikinis K. Siegbahno ir kitų darbas, parodantis, kad XPS pagalba galima atskirti varį ir jo oksidą. 1981 m. K. Siegbahnas gavo Nobelio premiją už indėlį į didelės raiškos elektronų spektroskopijos vystymą.

2.1.2 XPS metodas

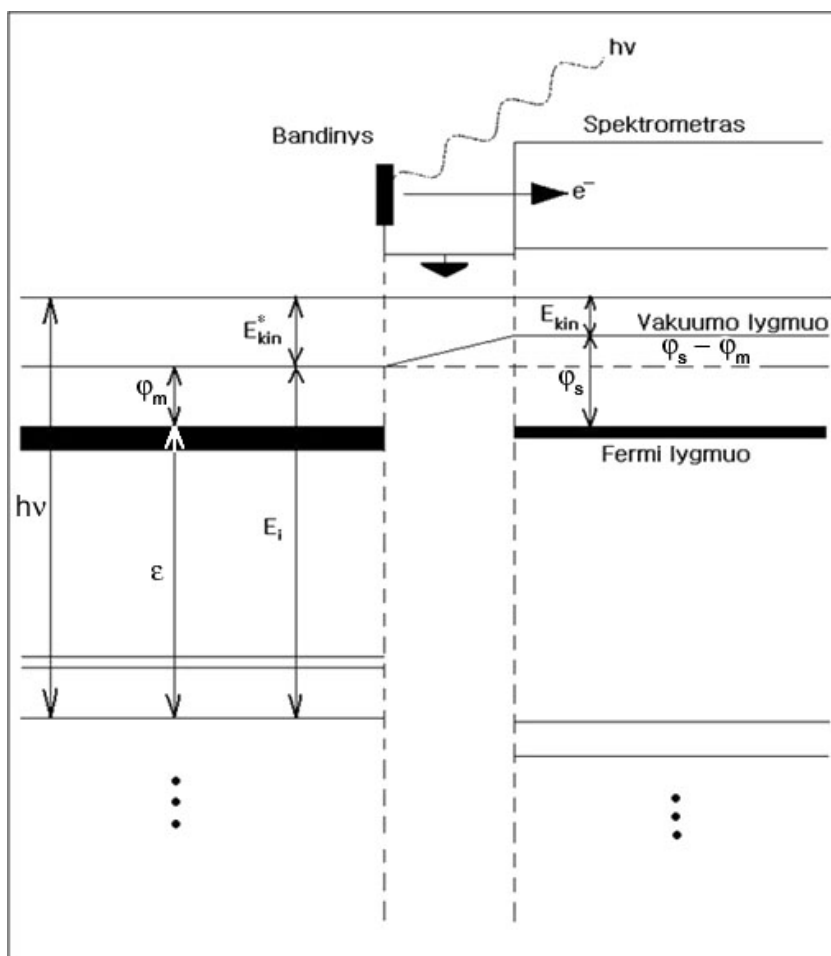
Laisvųjų atomų elektronai yra skirtinguose energetiniuose lygmenyse, formuodami diskretinį spektrą. Kiekvienas lygmuo charakterizuojamas ryšio

energija ϵ , kuri nusako darbą, reikalingą elektrono išlaisvinimui iš atomo. Tokiu būdu elektronas pilnai praranda ryšį su atomu ir manoma, kad tuo metu jis yra nuliniame lygmenyje.

Kai atomai yra surišti kristalinėje gardelėje, laisvųjų atomų energetiniai lygmenys transformuojasi į energetinius kristalo lygmenis. Kai turime izoliuotą N atomų sistemą, kiekvienas lygmuo kartojasi N kartų - turime N kartų išsigimusius lygmenis. Kai atomai artėja vienas prie kito, tarp jų atsiranda stipri sąveika, formuojasi kristalinė gardelė. Atsirandant kristalinei gardelei, nuimamas išsigimimas skylant N katrų išsigimusiame lygmeniui, iš kurio formuojasi energetinė juosta, turinti N būsenų. Kiekvienas lygmuo skyla į leistinių energijų juostą. Elektronai užlipdo energijos lygmenis leistinese juostose, pradedant nuo žemiausios. Aukščiausia iš užpildytų leistinių juostų vadinama valentine, o žemiausia laidumo juosta. Kristalas, kurio valentinės juostos užpildytos, o aukštesnės juostos laisvos, yra dielektrikai. Kai viena iš leistinių juostų užpildyta dalinai, susikuria elektroninė struktūra, kuria pasižymi metalai.

Šiuo atveju elektronai užpildo laidumo juostos lygmenis, pradedant esamais arti jos dugno iki tam tikro aukštesnio lygmens, kurio energija priklauso nuo visų sistemoje esamų elektronų. Energija, atitinkanti šį lygmenį, vadinama Fermio energija E_F . Energija, reikalinga elektrono perkėlimui iš Fermio lygmens į vakuumą, nusako medžiagos išėigos darbą.

XPS metodo fizikiniai principai remiasi fotoefekto reiškiniu. Monochromatinis pluoštas rentgeninių spindulių, kurių energija $h\nu$ spektrometre krenta į nagrinėjamą medžiagą, dalelės absorbuoja fotonus. Surištas elektronas pereina į laisvą būseną, palikdamas nagrinėjamą medžiagą su energija, kuri idealiu atveju turėtų atitikti (2.1.1) lygtį. Bet kai bandinys yra kietas kūnas, (2.1.1) lygtis pasikeičia, nes bandinys ir spektrometras yra elektros kontakte. Laidumo elektronai, turintys aukštesnį Fermio lygmenį (maža išėigos energija), pereina į laidininką, turintį žemesnį Fermio lygmenį (didelė išėigos energija). Tokių būdų pirmas laidininkas įsikrauna teigiamai, antras neigiamai.



Paveikslas 2.1 Energetinių lygmenų schema kietam kūniui ir spektrometru

Šių krūvių atsiradimas sąlygoja visų laidininkų energetinių lygmenų, tarp jų ir Fermio, pasislinkimą. Elektronų apsikeitimo procesas vyksta iki tol, kol nesusilygina Fermio lygmenys. Tuo metu tarp bandinio ir spektrometro nustato potencialų skirtumas $(\phi_m - \phi_s)/e$, kuris padidina arba sumažina matuojamąjį dydį E_{kin} bandinio fotoelektronais. Pereinant iš bandinio į spektrometrą fotoelektronas jaučia potencialą, kuris lygus skirtumui tarp spektrometro išėigos darbo ϕ_s ir bandinio ϕ_m išėigos darbo.

Paveiksle 2.1 parodyta energetinių lygmenų schema, kai Fermio lygmenys susilygino ir nusistovėjo pusiausvyra. Kaip matome iš schemos, ryšio energiją ε bandinyje galima gauti iš sąryšio:

$$h\nu = E_{kin} + \varepsilon + \varphi_s, \quad (2.1.2)$$

Elektronai registruojami spektrometru, todėl matuojamas dydis E_{kin} susietas su didžiu E_{kin}^* bandinio paviršiuje sąryšiu:

$$E_{kin} = E_{kin}^* - (\varphi_m - \varphi_s). \quad (2.1.3)$$

Jonizacijos energija yra:

$$E_i = \varepsilon + \varphi_m. \quad (2.1.4)$$

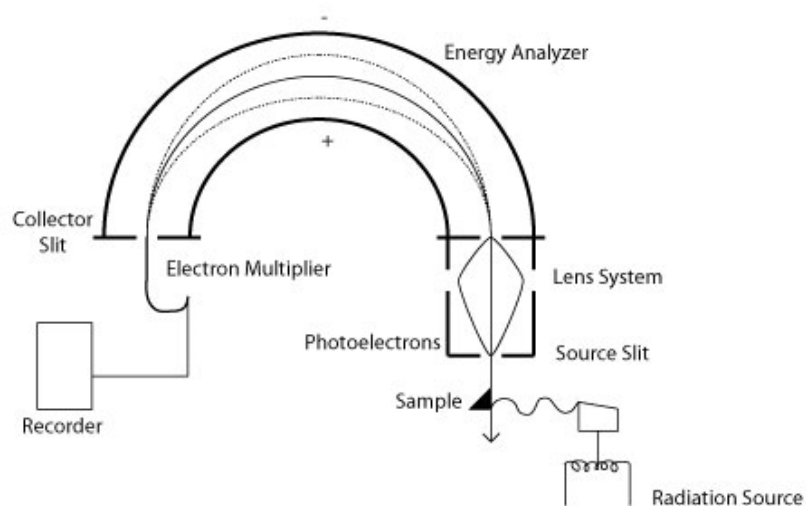
Jeigu bandinys yra puslaidininkis arba dielektrikas, paprastai nagrinėjamas tam tikras efektinis Fermio lygmuo, kuris nėra tiesiogiai surištas su kažkokia lygmenų padėtimi. Tokiu atveju Fermio lygmuo yra tarp paskutinio užpildyto laidumo juostos lygmens. Tai pasunkina ryšio energijos ε apskaičiavimą.

Nemetalinių bandinių paviršius nepasižymi labai geru laidumu, todėl gali įsielektrinti elektronu emisijos metu. Tai paslenka bandinio efektinį lygmenį spektrometro Fermio lygmens atžvelgiu net iki kelių eV . Bendru atveju, bandinio paviršius gali įsielektrinti tiek teigiamai, tiek neigiamai.

Norint išvengti sunkumų nustatant ryšio energiją ε dėl bandinio paviršius įsielektrinimo, ar dėl kitų galimų priežasčių, kurios sąlygoja lygmenų poslinkį, nagrinėjamąjį spektrą pririša prie tam tikros medžiagos (etalono) spektro, kuriam tiksliai žinoma tam tikrų lygmenų ryšio energija. Paprastai tai yra anglies (C) 1s-linija, kurios ryšio energija yra 284,5 eV. C 1s visada yra spektuose. Atsižvelgiant į C 1s linijos ryšio energiją, kalibruojamas visas spektras.

2.1.3 Rentgeno fotoelektronų spektrometras

Fotoelektronų spektrometras susideda iš trijų pagrindinių dalių, kuriose atitinkamai generuojami fotoelektronai, analizuojama jų energija ir vyksta jos registracija. Spektrometre jonizuotos spinduliuotės srautas nukreipiamas į bandinį. Elektronai gali būti išmušti iš bet kokio molekulinės lygmens, kurios jonizacijos potencialas mažesnis už kvantų energiją. Išmušti elektronai papuola į spektrometro elektrono energijos analizatorių, kur jie braižo įvairias trajektorijas priklausomai nuo savo energijų bei įtamos, veikiančios tarp analizatoriaus elektrodų.



Paveikslas 2.2 Rentgeno fotoelektroninio spektrometro principinė schema

Išmuštų elektronų išėigos iš bandinio gylį nusako elektrono laisvas kelias netamprių smūgių atžvilgių, kuris yra 1-10 nm. Spinduliuotės šaltinis spektrometre yra Rentgeno spindulių vamzdis. Idealus Rentgeno šaltinis spektrometre turėtų spinduliuoti monochromatinį spindulių pluoštą, kurio energijos pakaktų vidinių elektronų sužadimui visos periodinės sistemos cheminiams elementams. Monochromatiškumas reikalingas, nes Rentgeno spinduliuotės

linijos plotis, krentantis į bandinį, veikia į fotoelektroninės linijos plotį, nuo kurios priklauso spektrometro skiriamoji geba.

Rentgeno fotoelektronų spektrometruose naudojama K_{α} – linija Mg ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) arba K_{α} – linija Al ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Tokie spinduliai duoda siauriausias linijas. Panaudojus papildomus monochromatorius, pavyksta padidinti skiriamąją gebą iki $0,2 \text{ eV}$. Fotoelektronų detektoriumi paprastai būna elektrometras arba skaitiklis.

Tiriamieji bandiniai gali būti kieti arba skysti. Bandinys turi būti patalpintas arti analizatoriaus optinės sistemos, kad išmušti fotoelektronai patektų į analizatorių. Bandinys neturi suirti vakuume net veikiant jį Rentgeno spinduliuote. Vakuumo reikalavimai yra gana aukšti, siekia iki 10^{-8} Pa .

2.1.4 Cheminis poslinkis

Elektronų ryšio energija ε nagrinėjamame spektre šiek tiek keičiasi, kai keičiasi atomo cheminė apsuptis. Elektroninio lygmens ryšio energijos pokytis $\Delta\varepsilon$ tam pačiam elementui skirtinguose junginiuose priimta vadinti cheminiu poslinkiu. Energijos lygmens poslinkis paprastai matuojamas lyginant su laisvu elementu, kaip, pavyzdžiui, Si 2p linija Si yra $99,15 \text{ eV}$, o junginyje SiO_2 tampa $103,4 \text{ eV}$. Tokiu būdu ryšio energijos cheminis poslinkis Si 2p linijos yra $4,25 \text{ eV}$. Eksperimentinėms ε vertėms vidutinis tikslumas siekia apie $0,1\text{--}0,2 \text{ eV}$ kietam kūnui ir apie $0,04 \text{ eV}$ dujoms.

Elektronų energiją gilesniuose sluoksniuose nusako kuloninė sąveika (stūma) su kitais elektronais ir sąveika su branduoliu (trauka). Bet koks elemento cheminės apsupties pokytis veiks to atomo erdvinį valentinių elektronų krūvio pasiskirstymą ir sąlygos potencialo pokytį, kurį jaučią vidiniai elektronai.

2.1.5 Išvada

Rentgeno Fotoelektronų spektrometru gaunami fotoelektronų spektrai, kurios galima atlikti kokybinę ir kiekybinę bandinio sudėties analizę. Pats fo-

fotoelektronų spektras yra fotoelektronų skaičiaus ir jų kinetinės energijos priklausomybė. Tiriant kinetinę energiją ir įvertinus spektrometro išeišos darbo pataisą, gaunama ryšio energija. Galutinė cheminės bandinio sudėties analizė atliekama pagal fotoelektronų intensyvumo nuo ryšio energijos priklausomybės spektrą.

2.2 Hartre-Foko-Rutano metodas

2.2.1 Įvadas

Dauguma šiuolaikinių kvantinės chemijos darbų skirti apskaičiuoti molekulinėms sistemoms savybėms, molekulių geometrinėms struktūroms, jų spektrams ir termocheminėms charakteristikoms, paviršiaus potencialams pagrindinėje ir sužadintoje būsenoje, kas leidžia teoriniame lygmenyje nagrinėti pagrindinę kvantinės chemijos užduotį – cheminių junginių susidarymą, tokių procesų energetiką ir mechanizmus. Dažniausiai gautos naujos skaičiavimo schemas leidžia kitaip suvokti tradicines chemines koncepcijas, suteikia joms griežtumo bei kiekybinę interpretaciją.

Kvantinės chemijos skaičiavimo metodus galima padalinti į tris klases: neempiriniai, pusiau empiriniai ir tankio funkcionalo metodai. Neempiriniai metodai dažnai vadinami *ab initio*, kas reiškia „nuo pat pradžių“. Tokiuose skaičiavimuose nenaudojami parametrai, gauti eksperimento metu. Pusiau empirinio metodo parametrai tiesiogiai priklauso nuo eksperimentinių duomenų. Tankio funkcionalo metodas užima tarpinę padėtį todėl, kad naudoja eilę parametrų, kurie aproksimuoja elektroninių dujų savybių teorinių skaičiavimų rezultata.

Neempirinių metodų praktinio panaudojimo pradžia sutapo su Rutano (Ruthan) metodo atsiradimu 1950-ais metais. 1970-ais metais atsirado pirmi programiniai paketai, skirti molekulinėms sistemoms savybėms ir struktūroms apskaičiuoti. Jie palengvino skaičiavimus ir atvėrė galimybes nagrinėti sudėtingas molekulinės sistemas. 1980-ais metais atsirado kvantinės chemijos pro-

grama GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) skirta tiek chemikams teoretikams, tiek ir eksperimentatoriams. GAMESS atlieka skaičiavimus, pasitelkus eilę kvantinės chemijos metodų. Vienas jų yra neempirinis Hartri-Foko-Rutano metodas.

2.2.2 Hartre-Foko-Rutano metodas ir XPS intensyvumų aprašymo būdai

Mūsų skaičiavimai remiasi kvantinės chemijos teorija, kurios pagrindinė idėja - molekulinė orbitalė (MO) (φ_i), kuri yra laikoma atominių orbitalių tiesinė kombinacija MO LCAO [3]

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M C_{i\mu} \chi_{\mu}(r). \quad (2.1)$$

$\chi_{\mu}(r)$ yra atominių orbitalių bazė, μ yra atominių orbitalių (AO) skaičius.

Boisas [4] pasiūlė AO aproksimuoti Gauso funkcijų superpozicija:

$$\chi_{\mu}(r) = A(x - x_A)^{l_1} (y - y_A)^{l_2} (z - z_A)^{l_3} \sum_i k_{i\mu} e^{-\beta_{i\mu} r^2}, \quad (2.2a)$$

$$r = \left((x - x_A)^2 + (y - y_A)^2 + (z - z_A)^2 \right)^{1/2}. \quad (2.2b)$$

x, y, z yra elektrono koordinatės; x_A, y_A, z_A yra atomo koordinatės, A yra normavimo daugiklis, l_1, l_2, l_3 yra sveiki skaičiai 0, 1, 2, 3 ..., o jų suma lygi $l_1 + l_2 + l_3 = l$ šalutiniai kvantiniai skaičiai ir duoda visas AO projekcijas. Paprastai užtenka 3 Gauso funkcijų patenkinamai aprašyti AO. Tokia bazė vadinama MINI - minimalia baze. AO funkcijų koeficientai $k_{i\mu}, \beta_{i\mu}$ beveik visiems atomams pateikti Huzinagos žinyne [5].

(2.1) lygties koeficientai $C_{i\mu}$ gaunami iš HFR matricinės lygties [6].

$$FC = SC\varepsilon, \quad (2.3)$$

kur Fokiano matriciniai elementai $F_{\mu\nu}$ uždariems sluoksniams ir sanklotos matrica $S_{\mu\nu}$ gaunami iš pirmųjų principų [6] taip:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{k,\lambda=1}^M \left(\langle \mu\nu | k\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu k | \nu\lambda \rangle \right) P_{k\lambda}, \quad (2.3a)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu dr, \quad (2.3b)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \left(-\frac{\Delta}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{|r-r_A|} \right) \chi_\nu dr, \quad (2.3c)$$

čia vidutinės elektrono kinetinės energijos ir sąveikos su Z_A branduoliais matriciniai elementai, o

$$\langle \mu\nu | k\lambda \rangle = \iint \frac{\chi_\mu(r_1) \chi_\nu(r_1) \chi_k(r_2) \chi_\lambda(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (2.3d)$$

vidutinė sąveikos tarp dviejų elektronų energija.

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{i\mu} C_{i\nu}, \quad (2.4)$$

elektronų tankio pasiskirstymo matrica. N yra elektronų skaičius - uždariems sluoksniams jis visuomet lyginis.

HFR (2.3) lygtis sprendžiama diagonalizuojant F matricą, ją ortogonalizuojant Lovdino pasiūlytu būdu:

$$C = S^{-1/2} C_0. \quad (2.5a)$$

(2.3) galima spręsti ir tiesiogiai, išskleidus lygtį ir užrašius $M^2 = n$ tiesinių lygčių sistemą:

$$\begin{cases} C_{11}(F_{11} - S_{11}\epsilon_1) + C_{21}(F_{12} - S_{12}\epsilon_1) + \dots + C_{n1}(F_{1n} - S_{1n}\epsilon_1) = 0 \\ C_{12}(F_{21} - S_{21}\epsilon_2) + C_{22}(F_{22} - S_{22}\epsilon_2) + \dots + C_{n2}(F_{2n} - S_{2n}\epsilon_2) = 0 \\ \dots \\ C_{1n}(F_{n1} - S_{n1}\epsilon_n) + C_{2n}(F_{n2} - S_{n2}\epsilon_n) + \dots + C_{nn}(F_{nn} - S_{nn}\epsilon_n) = 0 \end{cases}$$

Ši lygtis homogeninė ir turi netrivialų sprendinį $C \neq 0$, kai

$$\begin{vmatrix} F_{11} - S_{11}\epsilon & F_{12} - S_{12}\epsilon & \dots & F_{1M} - S_{1M}\epsilon \\ F_{21} - S_{21}\epsilon & F_{22} - S_{22}\epsilon & \dots & F_{2M} - S_{2M}\epsilon \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{1M} - S_{1M}\epsilon & F_{2M} - S_{2M}\epsilon & \dots & F_{MM} - S_{MM}\epsilon \end{vmatrix} = 0,$$

Išskleidę determinantą, gausime charakteringąjį polinomą:

$$E(\epsilon) = a_0 + a_1\epsilon + a_2\epsilon^2 + \dots + a_n\epsilon^M = 0.$$

Išsprendę šio polinomo lygtį, gauname elektroninių lygmenų spektrą ϵ_i . Žemiausi $N/2$ lygmenys užpildyti pagal Pauli principą po 2 elektronus, o $M - N/2$ lieka tušti.

Kadangi Fokianas (2.3a) netiesiškai priklauso nuo ieškomų koeficientų C , todėl HFR lygtis sprendžiama iteracijomis. Tačiau lygtis (2.3) užrašyta neortogonalios funkcijoms, C koeficientai nėra ortonormuoti ir netinka fizikiškiems dydžiams skaičiuoti. Malikenas pasiūlė tankio matricą P aproksimuoti taip:

$$P = \frac{(SP + PS)}{2}, \quad (2.5b)$$

o iš Lovdinas

$$P = S^{1/2}PS^{1/2}. \quad (2.5c)$$

Todėl atomų krūviai ir ryšių stipriai pagal Malikeną ir Lovdiną šiek tiek skiriasi.

Žinant (2.1) MO koeficientus C, galima rasti ryšio stiprius P_{AB} tarp atomų ir atomų krūvius q_A . Pagal Malikeno interpretaciją:

$$P_{AB} = \sum_{\sigma \in A} \sum_{\lambda \in B} P_{\sigma\lambda}, \quad (2.6a)$$

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu}. \quad (2.6b)$$

Panaudojant ortonormuotą MO bazę $C_o = S^{1/2}C$ galima atlikti lygmenų apgyvendintumo elektronais analizę

$$p_{iA} = \sum_{\mu \in A}^M C_{oi\mu}^2. \quad (2.7)$$

Šis HFR metodas yra realizuotas programų paketu GAMESS [7]. Programa gali skaičiuoti molekulinis objektus iki $M < 2000$ orbitalių arba MINI bazėje iki 250 atomų. MIDI bazė dvigubai išplėsta valentiniams elektronams, tačiau gilesniems sluoksniams lieka ta pati MINI bazė. Ši bazė geriau aprašo valentinę juostą, tačiau nepatikslinga gilesnių sluoksnių funkcijų ir gali suskaičiuoti dvigubai mažiau atomų turinčius objektus.

XPS intensyvumus aprašėme trimis būdais :

- 1) charakteringosios lygties energetinių būsenų juosta ε_i ,
- 2) būsenų tankio smailėmis

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{N_M} \frac{1}{\Delta\varepsilon}, \quad (2.8)$$

N_M yra molekulių skaičius klasteryje, $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1})$, ir

3) Gauso funkcijomis [8]

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_i e^{-(\varepsilon - \varepsilon_i)^2 / 2\sigma^2}, \quad (2.9)$$

čia σ yra Gauso funkcijos pusplotis.

Kiekvienas iš šių būdų turi savų privalumų ir trūkumų. Pirmasis būdas vizualiai akivaizdus, bet neduoda kokybinio juostos formos įvertinimo. Antrasis būdas duoda kiekybinį būsenų tankio įvertinimą, tačiau pervertina išsigimusių arba labai artimų būsenų intensyvumą. Trečiasis būdas aprašo integralinę būsenų juostos formą, artimą eksperimentiškai matuojamai, tačiau neparodo būsenų tankio struktūros.

3 SbSI, SbSeI ir BiSI kristalų fotoelektroniniai spektrai jų aproksimacija ir analizė

Šiame skyriuje pateikti rezultatai, paskelbti [9, 10, 11, 12] darbuose.

3.1 Įvadas

SbSI gerai žinomas kvazivienmatis kristalas, pasižymintis feroelektrinėmis ir puslaidininkinėmis savybėmis. SbSI ties $T_c \approx 289$ K įvyksta fazinis virsmas, kurio metu kinta kristalo struktūra [13]. SbSeI ir BiSI yra izostrukturniai SbSI kristalams, tačiau juose feroelektrinio fazinio virsmo nėra. Šie kristalai nėra feroelektrikai.

Šiame skyriuje gautas optimalus SbSI kristalo modelis, interpretuoti išmatuotų kristalų fotoelektroniniai spektrai, ištirti, kokios kristalo elektroninės posistemės pokyčiai atsispindi XPS, teoriniai rezultatai palyginti su eksperimentinėmis XPS kreivėmis. Tai pat pasiūlyta teoriškai apskaičiuotus spektrus aproksimuoti trimis būdais: elektronų energetinių būsenų juosta, būsenų tankio smailėmis ir aproksimuoti būsenų juostą Gauso funkcijomis. Tirtas elektroninio tankio ryšys su būsenų tankiu. Palyginta SbSI, SbSeI ir BiSI kristalų elektroninė sandara. Identifikuota valentinės, laidumo ir gilesnių sluoksnių XPS. Skyriuje aptariamos valentinės juostos ir gilesnių būsenų fotoelektronų spektrų formos.

Valentinės juostos (Valence Band VB) ir gilesnių sluoksnių (Core Levels CL) juostos buvo gautos naudojant Rentgeno fotoelektroninę spektroskopiją. Fotoelektronų spektrai tirti Physical Electronics PHI 5700/660 spektrometru, naudojant Al K_α 1486,6 eV energijos sužadimą nuo 0 iki 1400 eV energijų ir nuo 160 iki 450 K temperatūros srityje. Spektrų skiriamoji geba 0,3 eV. Tirti švarūs nuo aplinkos įtakos izoliuoti kristalai, atskelti 10^{-10} toro vakuume. Kalibravimui naudota anglies C 1s linija (284,5 eV). XPS buvo matuoti tiek išilginiam, tiek skersiniam feroelektrinės c – ašies atžvilgiu kristalų pjūviams.

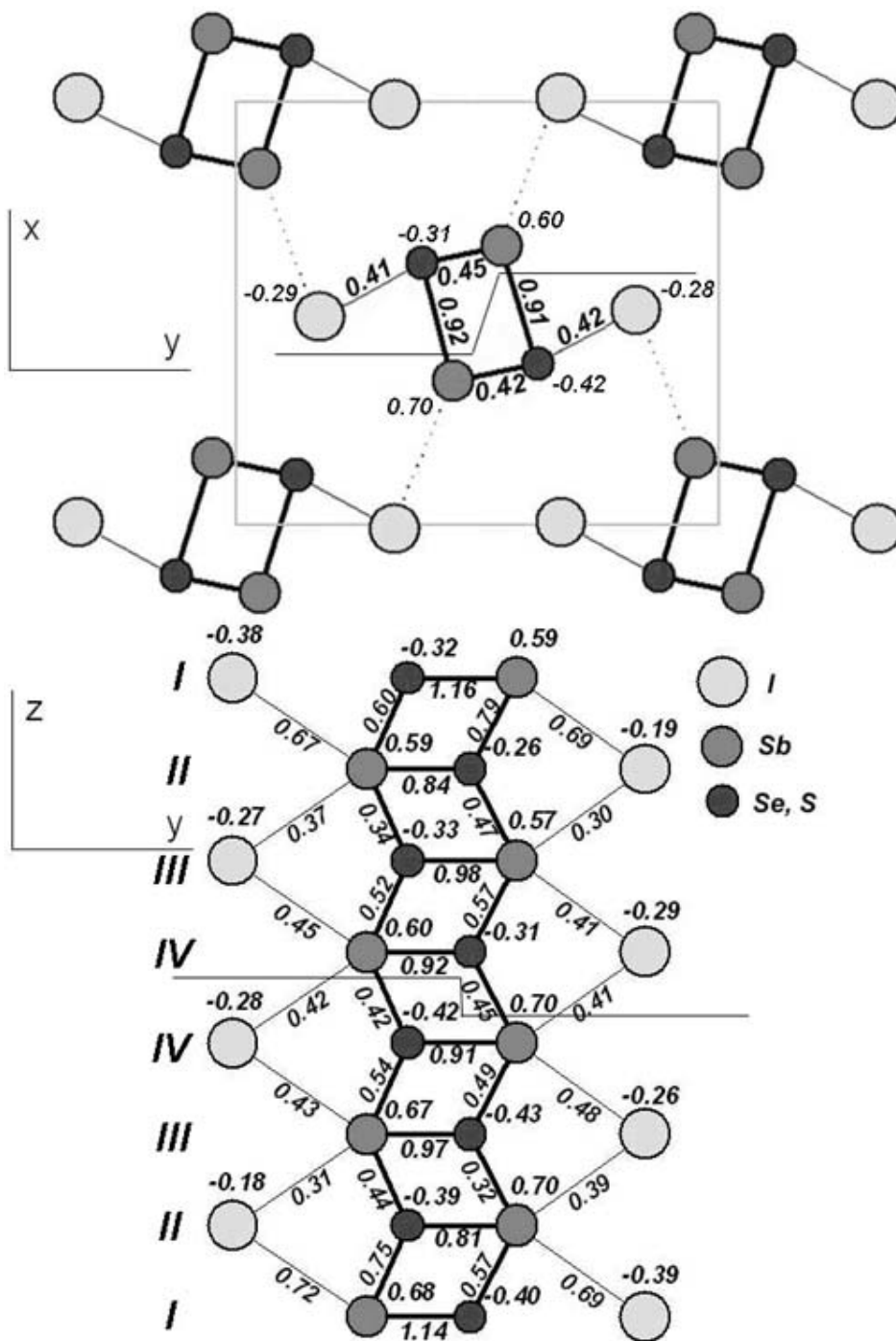
Kristalo molekulinis kvazivienmatis [14] modelis leidžia *ab initio* Hartrio ir Foko metodu [3,6,7] apskaičiuoti valentinių ir gilių sluoksnių MO vie-
nelektronines energijas, kurios pagal Kupmanso teoremą turėtų atitikti joniza-
cijos energijoms.

Juostų formų analizė remiasi ne tik kiekybiniais eksperimento ir skai-
čiavimo palyginimais, bet ir pakankamai paprastais kokybiniais rezultatų pa-
aiškinimais, kurie rodo tokių tyrimų perspektyvas vertinant XPS.

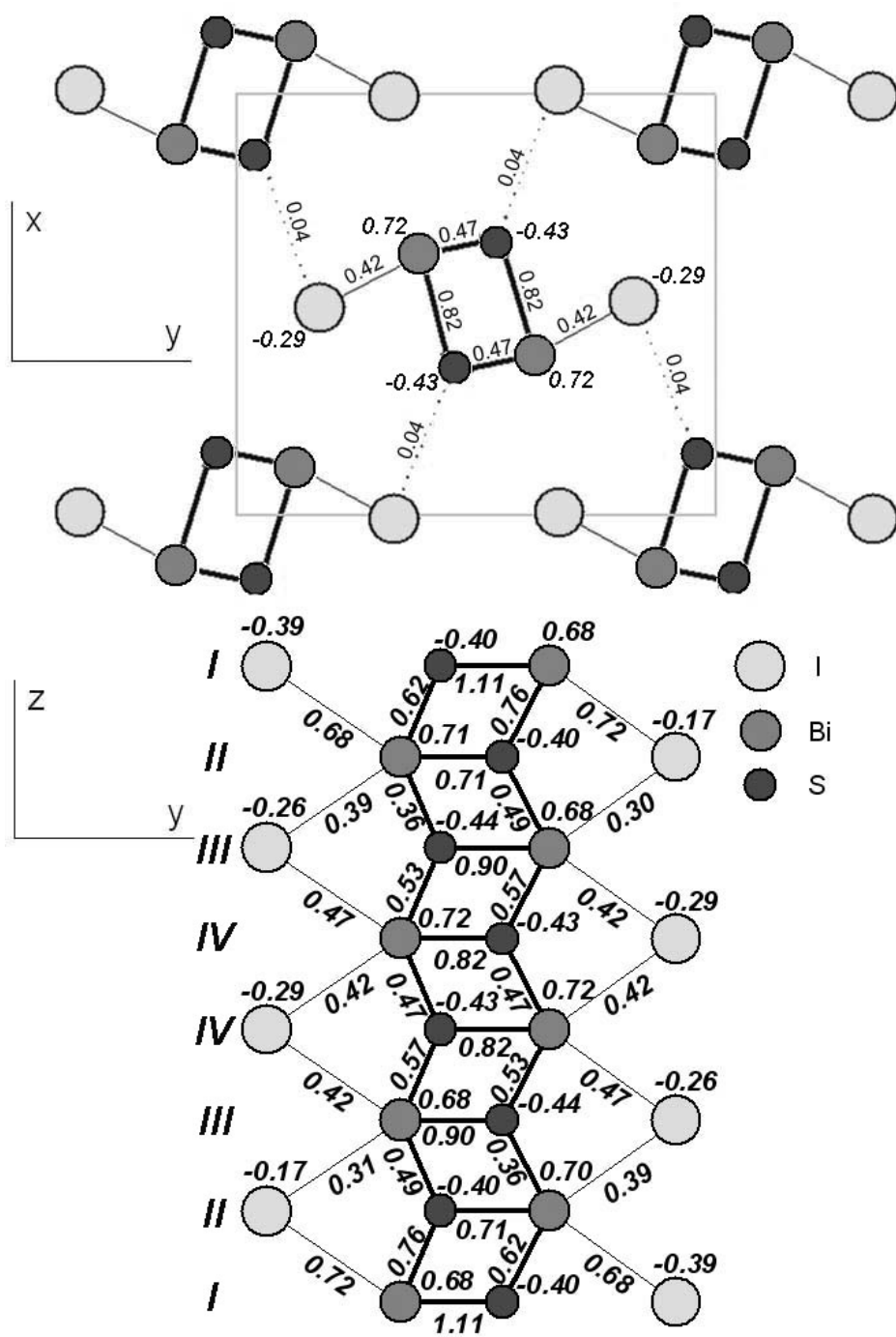
3.2 Elektroninė SbSI, SbSeI ir BiSI kristalų sandara

Kaip rodo SbSI kristalo Rentgeno struktūrinė analizė, atlikta Kikuchi [14], SbSeI - Votso [16], BiSI - Haase-Wesselio [17], šių kristalų elementarios gardelės yra ortorombinės, sudarytos iš 12 atomų. Grandinėlės centre esantys 6 atomai sudaro grandis, nusitęsusias c kristalografinės ašies kryptimi, kaip ma-
toma 3.1 ir 3.2 paveiksluose. Viršutinėje 3.1 ir 3.2 pav. dalyje elementarus nar-
velis yra įrėmintas. Tokio narvelio elektroninis tankis tarp atomų pasiskirstęs
labai nevienodai [13]. Stipriomis molekulinėmis jėgomis tarpusavyje susiję tē-
ra tik šeši gardelės centre esantys atomai, o narvalio pakraštyje esančius ato-
mus su centriniais sieja labai silpnos Van - der - Vaalso sąveikos. Linijomis,
jungiančiomis atomus, nurodyti cheminiai ryšiai tarp atomų - kuo storesnė lini-
ja tuo stipresnis ryšys.

Kristalo elektroninė sandara priklauso ne tik nuo modelio parinkimo,
bet ir nuo tankio matricos įvertinimo metodo bei skaičiavimo bazės pasirinki-
mo. 8 molekulių klasterio atomų krūvių analizė pateikta 3.1 lentelėje. Malike-
no atomų krūviai didesni negu Lovdino. Taip yra todėl, kad tankio matrica pa-
gal Malikeną (2.5b) yra persiklojimų ir tankio matricų sandaugos aritmetinis
vidurkis, o Lovdino aproksimacija (2.5c) yra geometrinis vidurkis. Kaip žinia,
aritmetinis vidurkis visuomet yra didesnis negu geometrinis. MIDI bazė duoda
poliariškesnę krūvių pasiskirstymą negu MINI. Atitinkamai suskaičiuoti polia-
rizingumai MIDI baze turėtų būti didesni, negu MINI baze.



Paveikslas 3.1 SbSI ir SbSeI kristalų elektroninės sandaros palyginimas. Viršutiniai skaičiai SbSeI, apatiniai SbSI. Skaičiavimai atlikti 8 molekulių modeliu, HFR metodu, Lovdino aproksimacija, MINI baze. Romėniški skaičiai žymi plokštumas nuo kristalo paviršiaus.



Paveikslas 3.2 BiSI kristalo elektroninė sandara. Skaičiavimai atlikti 8 molekulių modeliu HFR metodu, Lovdino aproksimacija, MINI baze. Romėniški skaičiai žymi plokštumas nuo kristalo paviršiaus.

Molekulių grandinėls ilginimo iki 20SbSeI skaičiavimai atlikti MINI baze Lovdino aproksimacija parodė, kad labiausiai keičiasi pirmųjų trijų plokštumų atomų krūviai: pirmos $Sb^{0,59}Se^{-0,32}I^{-0,38}$, antros nuo paviršiaus atomų plokštumos $Sb^{0,59}Se^{-0,26}I^{-0,19}$, trečios $Sb^{0,57}Se^{-0,33}I^{-0,27}$, ketvirtos $Sb^{0,60}Se^{-0,31}I^{-0,29}$ elektroneigiamų atomų Se ir I krūviai. Žemesnėse plokštumose krūviai išsilygina ir mažai keičiasi - X plokštumos krūviai - $Sb^{0,59}Se^{-0,31}I^{-0,28}$. Palyginkim su 8SbSeI modeliu: pirmos plokštumos $Sb^{0,59}Se^{-0,32}I^{-0,38}$, antros plokštumos $Sb^{0,59}Se^{-0,26}I^{-0,19}$, trečios- $Sb^{0,57}Se^{-0,33}I^{-0,27}$, ketvirtos- $Sb^{0,60}Se^{-0,31}I^{-0,29}$. Mato-me, kad šie skaičiavimai beveik nesiskiria nuo skaičiavimų 20SbSeI modeliu.

Mūsų tyrimai parodė, metalo atomų krūviai yra dideli - artimi vienetui, Bi yra elektroteigiamesnis negu Sb. S elektroneigiamesnė negu Se, o Se elektroneigiamesnė negu I. Taigi skaičiavimai patvirtina, kad šiuose kristaluose ryšiai tarp metalo ir chalkogeno yra joninio tipo. Tolimesniems tyrimams mes naudosisimės optimaliu klasteriu, atspindintiniu tūrio ir paviršiaus elektronų tankio pakitimus, sudarytu iš 8 molekulių grandinėls (žr. 3.1 lentelę, 3.1 ir 3.2 paveikslus).

3.1 Lentelė. Atomų krūviai apskaičiuoti HFR metodu 8 molekulių modeliu MIDI ir MINI bazėmis Malikeno ir Lovdino aproksimacijoms. Pirmas stulpelis reiškia atomų plokštumas.

Bazė		MIDI		MINI	
Plkš.		MUL	LOW	MUL	LOW
IV	Sb	0,84	0,68	0,77	0,7
	S	-0,6	-0,42	-0,46	-0,42
	I	-0,3	-0,26	-0,32	-0,28
III	Sb	0,81	0,65	0,74	0,67
	S	-0,6	-0,44	-0,46	-0,43
	I	-0,3	-0,24	-0,3	-0,26
II	Sb	0,87	0,68	0,77	0,7
	S	-0,6	-0,4	-0,43	-0,39
	I	-0,2	-0,17	-0,22	-0,18
I	Sb	0,85	0,75	0,71	0,68
	S	-0,5	-0,4	-0,4	-0,4
	I	-0,4	-0,42	-0,4	-0,39

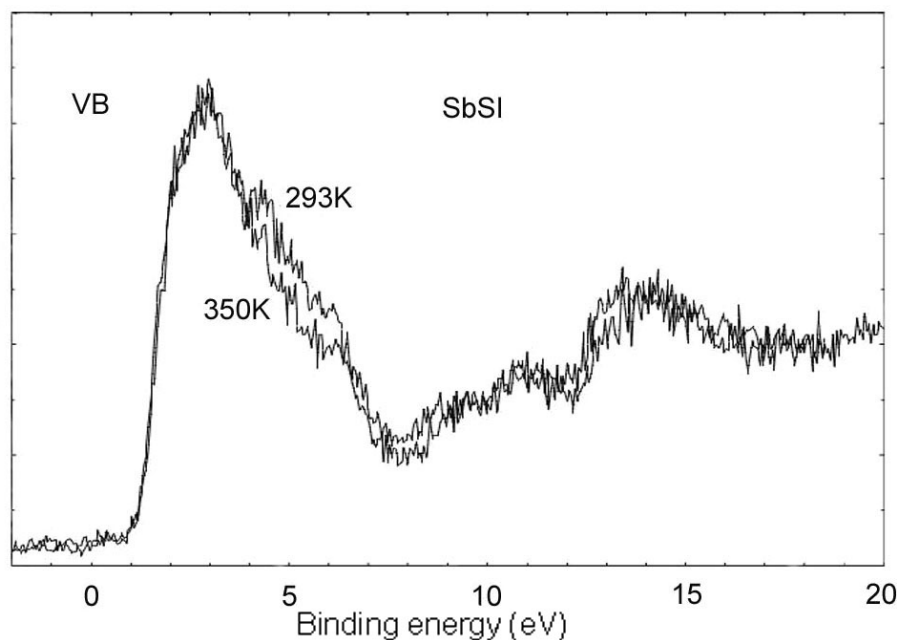
Bazė		MIDI		MINI	
Plkš.		MUL	LOW	MUL	LOW
IV	Sb	0,62	0,62	0,66	0,6
	Se	-0,4	-0,4	-0,34	-0,31
	I	-0,2	-0,22	-0,32	-0,29
III	Sb	0,6	0,59	0,63	0,57
	Se	-0,4	-0,42	-0,36	-0,33
	I	-0,2	-0,21	-0,3	-0,27
II	Sb	0,64	0,61	0,66	0,59
	Se	-0,4	-0,36	-0,31	-0,26
	I	-0,2	-0,16	-0,23	-0,19
I	Sb	0,73	0,72	0,61	0,59
	Se	-0,4	-0,38	-0,32	-0,32
	I	-0,4	-0,39	-0,39	-0,38

Bazė		MIDI		MINI	
Plkš.		MUL	LOW	MUL	LOW
IV	Bi	0,96	0,84	0,8	0,72
	S	-0,6	-0,52	-0,48	-0,43
	I	-0,3	-0,3	-0,33	-0,29
III	Bi	0,91	0,78	0,77	0,68
	S	-0,6	-0,53	-0,48	-0,44
	I	-0,3	-0,28	-0,31	-0,26
II	Bi	0,96	0,8	0,79	0,7
	S	-0,6	-0,5	-0,46	-0,4
	I	-0,3	-0,21	-0,22	-0,17
I	Bi	0,91	0,85	0,73	0,68
	S	-0,5	-0,46	-0,41	-0,4
	I	-0,5	-0,44	-0,4	-0,39

Ryšio stiprių analizė rodo, kad ryšio stipriai tarp grandinėlių neviršija 0,04. Skersiniai ryšiai **a** ir **b** (y) kristalografinių ašių kryptim yra 1,14 - 0,82 beveik dvigubai didesni negu **c** (z) ašies kryptimi (0,32 - 0,57) (3.1, 3.2 pav.), nes šie ryšiai metalas - chalkogenas 2,5Å yra žymiai trumpesni negu išilginiai metalas – chalkogenas 2,7 Å arba metalas - iodas 3,1 Å Ryšių stipriai – elektroninio tankio debesėliai. Jie tarp I ir II plokštumų atomų padvigubėja, nutrauktų paviršiaus ryšių sąskaita.

3.3 SbSI, SbSeI ir BiSI kristalų valentinės juostos analizė

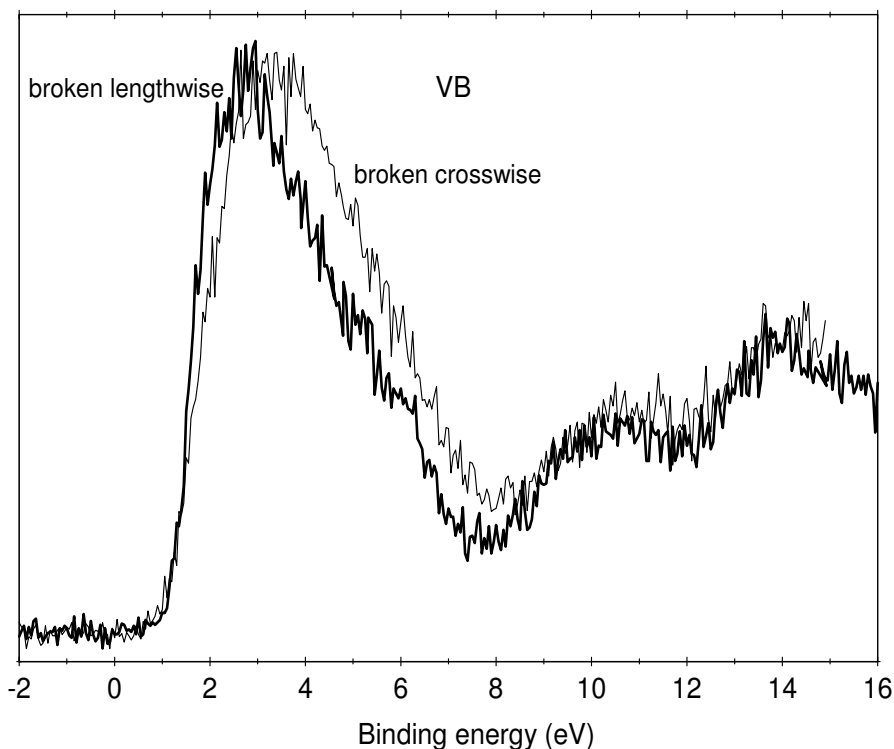
Ištisinius nagrinėjimų kristalų spektrus nuo 0 iki 1400 eV nuo Fermio lygmens matome 3.9, 3.10 ir 3.11 paveiksluose. SbSeI ir BiSI kristalams XPS pateiktas skirtingoms kristalografinėms plokštumoms. Šių kristalų valentinė juosta (VB) yra 1- 30 eV intervale. SbSI, SbSeI ir BiSI VB atskirai pavaizduotos 3.3, 3.4 ir 3.5 pav. Kaip minėta, apskaičiuotos būsenų energijos ϵ (2.3), pagal Kupmanso teoremą atitinka MO jonizacijos potencialams. Matuojama XPS energija atskaitoma nuo Fermio lygmens, todėl lyginant teorinius rezultatus su eksperimentiniais pastarieji pastumti per elektrono išėjimą iš kristalo darba. SbSeI kristalui jis yra 6,5eV, o BiSI kristalui - 6,7eV .



Paveikslas 3.3 SbSI kristalo XPS VB vaizdas

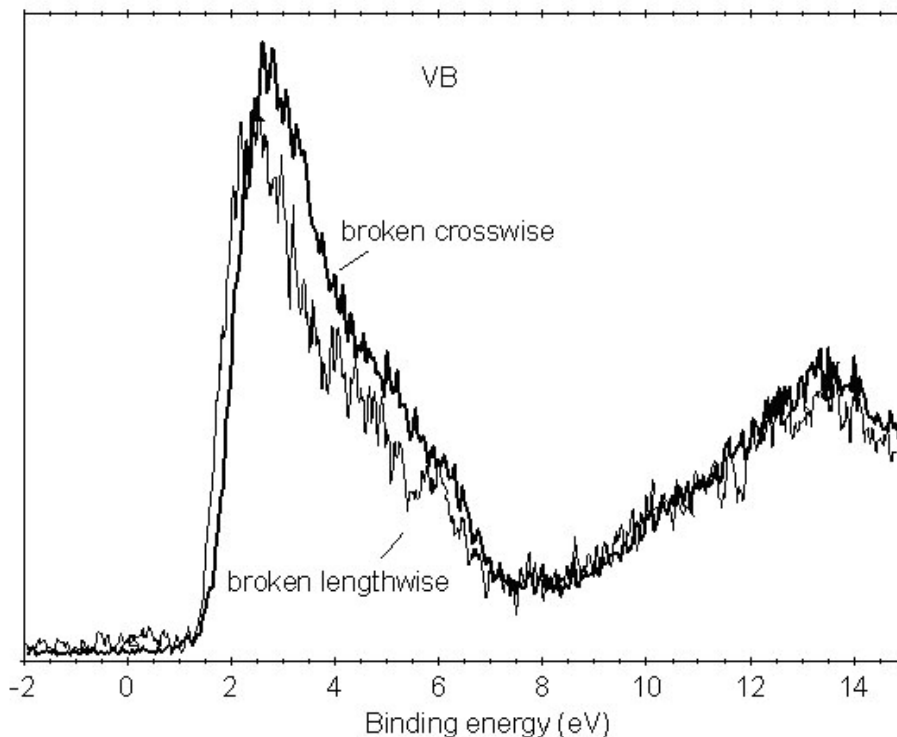
Apskaičiuotos VB formos pateiktos 3.6, 3.7 ir 3.8 pav.: a) dalis VB būsenų juosta, apskaičiuota pagal (2.3) lygtį atspindi juostos struktūrą, b) dalis būsenų tankis (2.8). Intensyvumas 500 reiškia, kad skirtumas tarp būsenų yra 0,0001H, linijos išeinančios už paveiklo rėmo „kvaziišsigimusios“, c) būsenų integralinis vaizdas, aproksimuotas Gauso funkcijomis (2.9) ir palygintas su

eksperimentiškai išmatuota VB forma - gana gerai dera su eksperimentine kreive, kai Gauso funkcijos pusplotis σ artimas XPS skiriamajai gebai.



Paveikslas 3.4 SbSeI kristalo XPS VB vaizdas

VB sudarytos iš dviejų dalių: intensyvios VB *p* juostos 1 – 8 eV ruože ir pasyvios VB *s* juostos 8 – 30 eV ruože. Skaičiavimai rodo (3.3 lent.), kad valentinė *p* juostos plotis yra 7,4 - 7,7 eV didesnis negu eksperimentinis, nes HFR metodas pervertina elektron - elektroninę sąveiką. Jonizacijos potencialas, kairysis VB *p* aukštesnių energijų kraštas, yra 7,9 - 8,1 eV, draustinės juostos plotis tarp valentinės juostos (VB) ir laidumo juostos (CB) yra 5,9 – 6,1 eV, VB *s* ir *p* juostų atskirtos 1,99 eV draustine juosta. Atitinkami teoriniai skaičiavimai atlikti, pvz. 20SbSI modeliu, davė panašius rezultatus: *p* juostų plotis yra 7,7 eV, jonizacijos potencialas 8,2 eV, draustinės juostos plotis tarp laidumo ir valentinės juostos 6,2 eV, tarpas tarp VB *s* ir *p* juostų 2,1 eV, tarp Se 5s ir I 5s 0,30 eV, tarpas tarp I 5s ir S 3s 1,79 eV.



Paveikslas 3.5 BiSI kristalo XPS VB vaizdas.

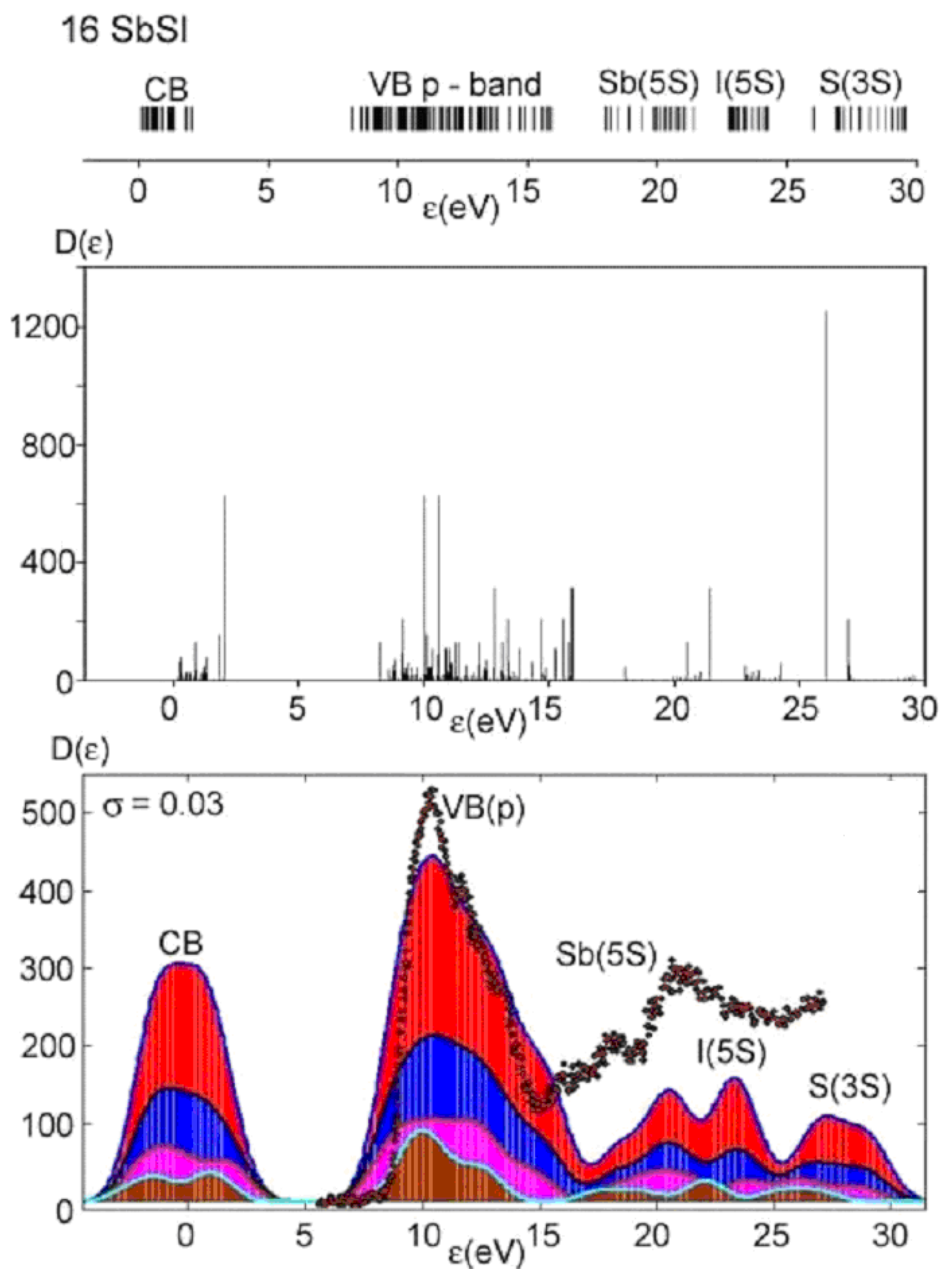
VB formą gali paaiškinti mūsų atliktų skaičiavimų analizė (žr. 3.2 lentelę ir 3.3 - 3.8 paveikslus). Juosta yra sudaryta iš dviejų dalių: *p* juostos ir *s* juostos. Savo ruožtu *s* juosta sudaryta iš Bi 6s ar Sb 5s; I 5s; S 3s ar Se 4s juostų. Se 4s juosta turėtų būti žemesnių kaip - 16 eV srityje ir jos 5 pav. nematyti, nes galimas daiktas, jog daug kartų intensyvesnės Sb 4d juostos fonas užgožia Se 4s gana plačia. bet neintensyvią juostą. SbSI VB nutraukta 20 eV srityje ir 3.6 pav. matomas tik S 3s juostos aukštesnių energijų kraštas. BiSI kristalo VB matuota iki 14.5 eV ir joje matoma tik Bi 6s juostos dalis. Matyt, jog jas užgožia metalų išmušti viršutinio d sluoksnio elektronai.

Kaip rodo MO apgyvendintumų (2.7) analizė, *s* juosta susideda iš metalo Bi 6s ar Sb 5s, chalkogeno Se 4s ar S 3s ir halogeno I 5s juostų, atskirtų siauromis draustinėmis juostomis. Ilginant grandinėle, tarpas tarp I 5s ir Sb 5s ar Bi 6s juostų siaurėja ir išnyksta. Tuo tarpu tarp chalkogeno ir halogeno lieka

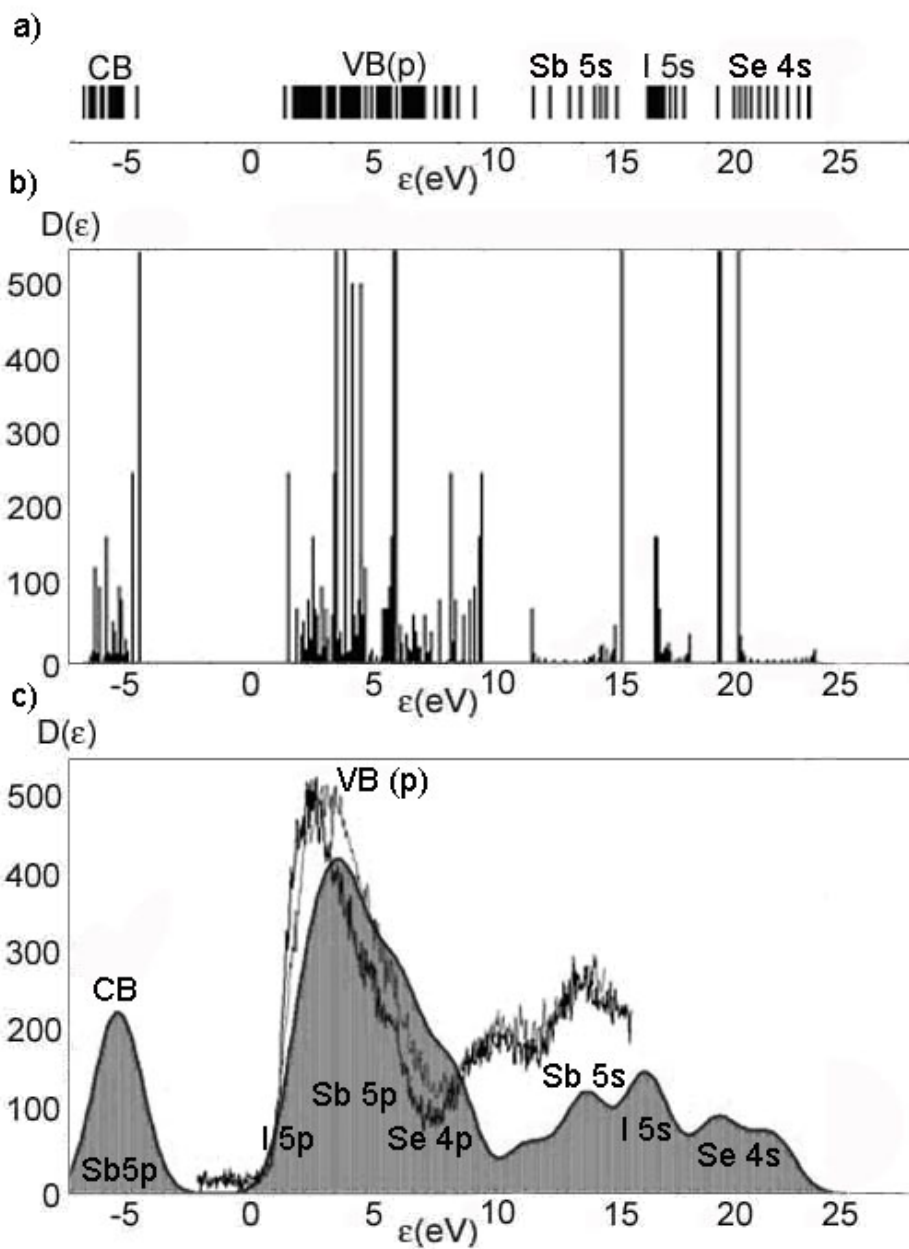
stabiliai lygus apie 1eV, o SbSI kristalui 1,75eV. Šių Se 4s arba S 3s ir I 5s - elektroneigiamų atomų būsenų tarpe iškyla išsigimęs chalkogeno pirmos plokštumos lygmuo, kuris nesimaišo (nesąveikuoja) su kitų atomų lygmenimis, t. y. stumia lygmenis nuo savęs. Konkretesniai vaizdui susidaryti panagrinėjime BiSI kristalo atvejį (3.11 pav. ir 3.2 lent.). I 5s juostą nuo S 3s juostos skiria išsigimęs S1 pirmos plokštumos sieros 3s lygmuo, panašus II iodo pirmos plokštumos lygmuo atsiranda tarp Bi 6s ir I 5s juostų (3.11 pav.) Tuo tarpu, kai metalo Bi 6s būsenų lygmenys linkę maišytis su VB p juosta, todėl jų juostos platesnės, o VB p juostos žemesnių energijų kraštas pražulnesnis. Juostų aukštesnių energijų kraštas visuomet statesnis negu žemesnių energijų kraštas, nes šio krašto būsenų elektronai sąveikauja (maišosi) su žemesnėse būsenose esančiais elektronais (3.2 lent.).

Valentinės *p* juostos žemesnių energijų pražulnujį kraštą formuoja S 3p 51% ir Sb (vidinių III ir IV plokštumų) išsigimusių būsenų elektronai, susimaišę gana žymia Bi 6p 33% ir I 5p 17% elektronų priemaiša. Kaip minėjome, metalo elektronų būsenos linkusios sąveikoti su kitų atomų elektroninėmis būsenomis, todėl tos sąveikos su kitais atomais praplečia VB. VB vidurio vingio taškus formuoja išsigimusios būsenos I_b (iodo tūrio), S1 (sieros I plokštumos) ir S2 (sieros II plokštumos) išsigimusios būsenos.

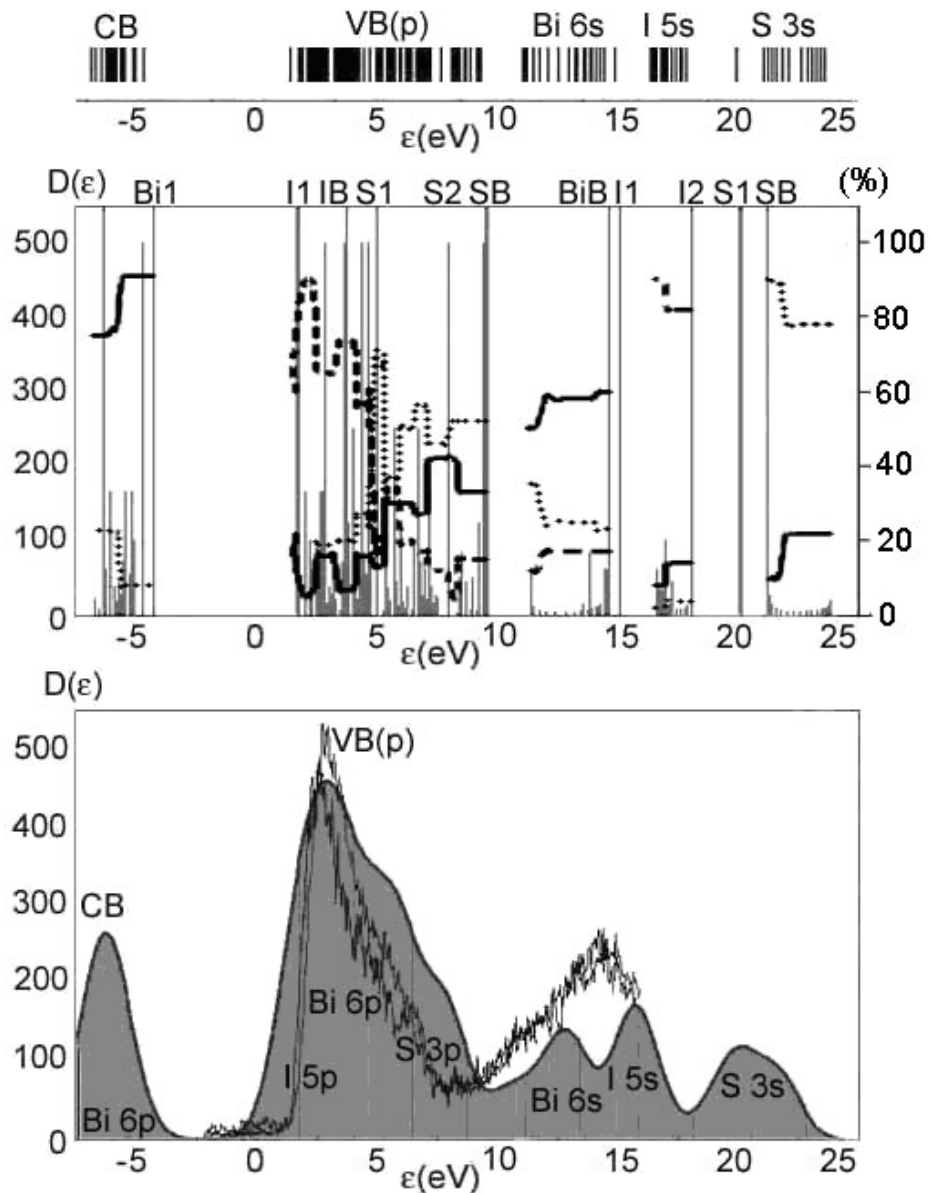
VB jonizacijos statųjį kraštą formuoja halogeno I 65%, Se 21% ir Bi 13% atomų elektronai. Laidumo juostos kraštą beveik 100% formuoja Bi 5p būsenos. Taigi donorinis lygmuo ir yra Bi 6p būsenos, o akceptorinis yra I 5p būsenos (žr. 3.2 lentelę). Ir ilgesnių grandinėlių analizė parodė, kad statųjį VB kraštą formuoja pagrindinai pirmos plokštumos I 5s elektronų lygmenys, o pražulnujį kraštą - Bi 6p elektronai, bet su žymiomis vidinių plokštumų chalkogeno ir I priemaišomis. Jau 2 molekulių modelis gerai aprašo Gauso funkcijomis aproksimuotą VB formą (žr. 3.6 pav.), tačiau teorinės VB (3.7, 3.8 pav.) yra platesnės negu matuotos XPS būdu, nes HFR metodas pervertina elektron - elektroninę sąveiką, kurią aprašo (2.3d) lygtis.



Paveikslas 3.6 SbSI kristalo VB. Viršuje 16SbSI energetinių lygmenų juosta ϵ_i , viduryje 16SbSI būsenų tankis $D(\epsilon)$, apačioje VB aproksimacija Gauso funkcijomis 16, 8, 4, 2 SbSI modeliams ir palyginimas su eksperimentu.



Paveikslas 3.7 SbSeI kristalo VB aproksimacijos a) būsenų tankio smailėmis, b) būsenų juosta, c) Gauso funkcijomis ir palyginimas su eksperimentu.



Paveikslas 3.8 BiSI kristalo 20BiSI modeliui VB. Aproximacijos: viršuje būsenų tankio smailėmis, viduryje būsenų juosta $D(\epsilon)$. Ištinė linija yra Bi indėlis būsenoms, punktyrinė - S indėlis būsenoms, taškuota - I indėlis būsenoms procentais, apačioje Gauso funkcijomis ir palyginimas su eksperimentu.

SbSI kristalui VB yra platesnė 293 K temperatūroje (FE fazėje), negu 350 K temperatūroje (PE fazėje, 3.4 pav.). Tokią situaciją lengvai paaiškinama kokybiškai. Kylant temperatūrai, kristalas plečiasi, tarpatominiai atstumai didėja, mažėja tarpatominės sąveikos, o didėjančios sąveikos plečia juostas. VB p dalies juostos plotis ir plotas SbSeI ir BiSI kristalams yra didesnis skersai kristalo c ašiai, negu išilgai. Taip yra todėl, kad ryšių stipriai c ašies kryptimi yra mažesni, negu a ar b kryptimis. Pvz., SbSeI kristalui skaičiuoti ryšių stipriai išilgai c ašies yra 0,43, skersai - 0,92, o BiSI kristalui išilgai c ašies yra 0,47, skersai - 0,82. Atitinkamai juostų pločiai SbSeI kristalui, matuoti išilgai c ašies yra 6,4 eV, skersai - 6,8 eV, o BiSI kristalui - išilgai c ašies yra 5,9 eV, o skersai - 6,2 eV (žr. 3.7 ir 3.8 pav.).

3.2 lentelė. BiSI kristalo VB juostos lygmenų apgyvendintumo elektronais analizė. D - dominuojantys plokštumos atomai.

Juosta	Būsena	$-\epsilon_i$	Bi(%)	S(%)	I(%)	D
VB(s)	S 3s	29,5	27	72	1	S4
		29,1	25	75	0	S2
		28,6	21	79	0	S2
		27,9	16	84	0	S4
		27,2	11	88	1	S3
		27,1	9	91	0	S4
		26	13	86	1	S1
		26	13	86	1	S1
	I 5s	24,1	15	5	80	I2
		24	12	4	84	I2
		23,5	17	2	80	I4
		23,1	10	5	85	I3
		22,9	9	3	88	I4
		22,8	7	2	91	I3
		21,2	22	6	72	I1
		21,2	15	3	82	I1
	Bi 6s	20,6	65	26	9	Bi3
		20,4	54	21	25	Bi4
		19,9	55	23	22	Bi3

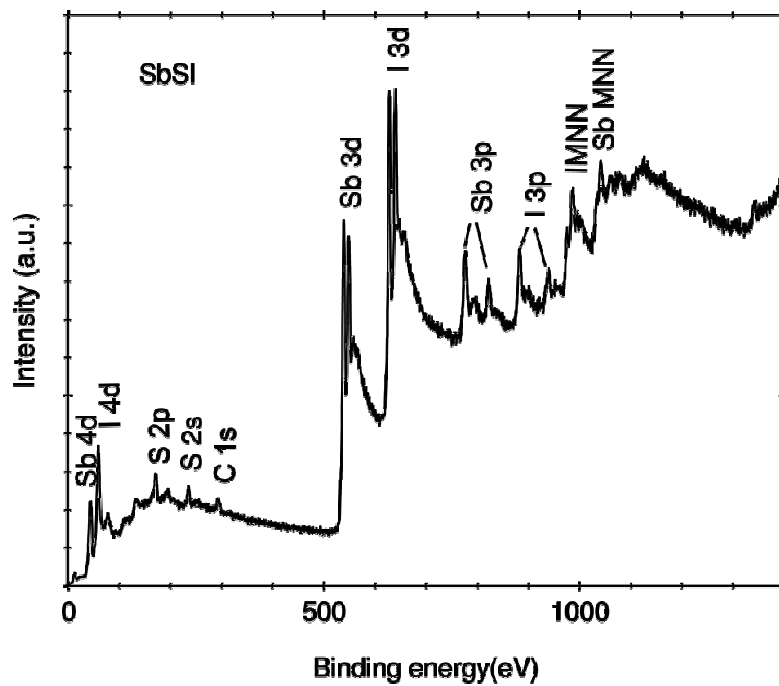
Juosta	Būsena	$-\epsilon_i$	Bi(%)	S(%)	I(%)	D
VB(s)	Bi 6s	19,7	57	18	25	Bi1
		19,5	62	24	14	Bi1
		18,6	58	34	8	Bi1
		17,8	52	37	11	Bi1,2
		17,6	48	40	12	Bi2,4
VB(p)	S 3p	15,7	33	51	17	S4,3
		15,7	32	53	15	S4,3
		15,2	33	56	11	S3
		15	33	52	15	S2
		14,7	42	54	3	S4
		14,2	37	50	13	S2
		14,2	49	55	6	S2
		13,6	37	49	14	S2
		13,6	46	37	17	S2
		13,4	25	63	12	S4
		13,4	28	56	16	S4
		13,2	29	50	21	
		12,9	38	43	19	
		12,8	26	65	9	S3
VB(p)	Bi 6p	12,7	39	46	25	S3
		12,4	17	49	34	I2
		12,3	27	44	29	S2
		12,2	35	31	34	
		12,1	27	58	15	S3
		11,9	32	23	45	
		11,8	30	29	41	I2
		11,7	14	77	9	S4
		11,5	13	58	29	S1,2
		11,4	13	67	20	S1,2
		11,2	15	20	65	I2
		11,1	15	36	49	I2
		11	20	27	53	I2
		10,9	17	25	58	I2
		10,7	13	27	60	I3
10,6	8	25	67	I4		

Juosta	Būsena	$-\epsilon_i$	Bi(%)	S(%)	I(%)	D
	I 5p	10,5	7	31	62	I2
		10,3	7	23	70	I3
		10,3	4	11	85	I4
		10,2	7	12	81	I3
		10,1	9	24	67	I4
		10	4	14	82	I2
		9,8	13	18	69	I4
		9,7	17	19	64	I4
		9,4	16	22	62	I3
		9,4	16	17	67	I3
		9,2	15	19	66	I3
		9,1	20	19	61	I1
		8,9	3	7	90	I1
		8,8	5	5	90	I1
		8,7	4	3	93	I1
		8,5	6	8	68	I1
		8,2	24	19	57	I1
		8,2	20	18	62	I1
		CB(p)		2,43	91	8
2,37	91			8	1	Bi1
0,98	77			22	1	Bi1
0,71	75			11	7	Bi1

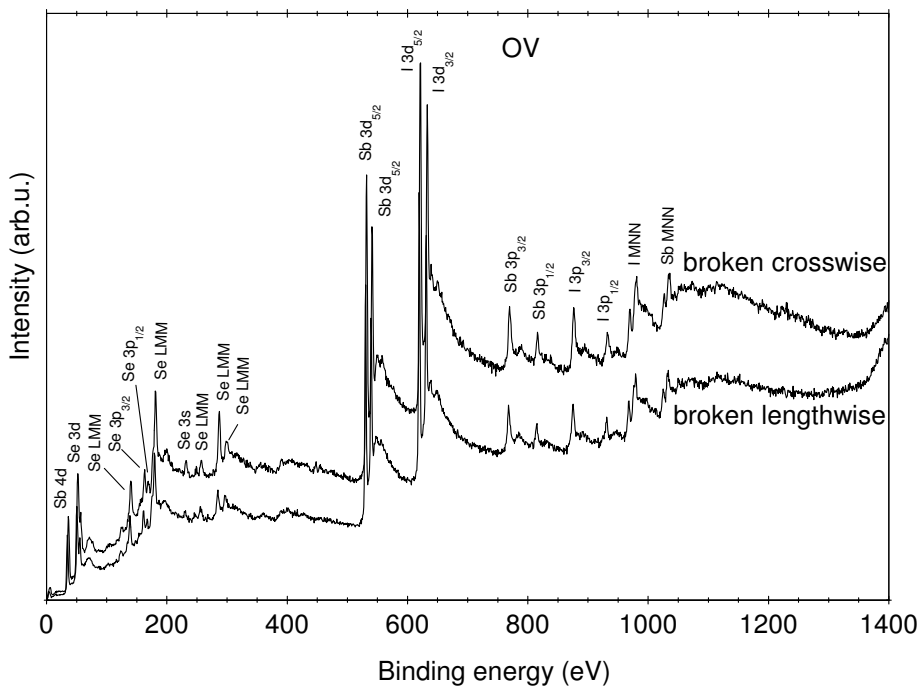
Kai ryšio energijos vertė pasiekia 30 eV ir daugiau, VB juosta pasibaigia, prasideda gilių sluoksnių analizė.

3.4 Kristalų gilesnių sluoksnių XPS analizė

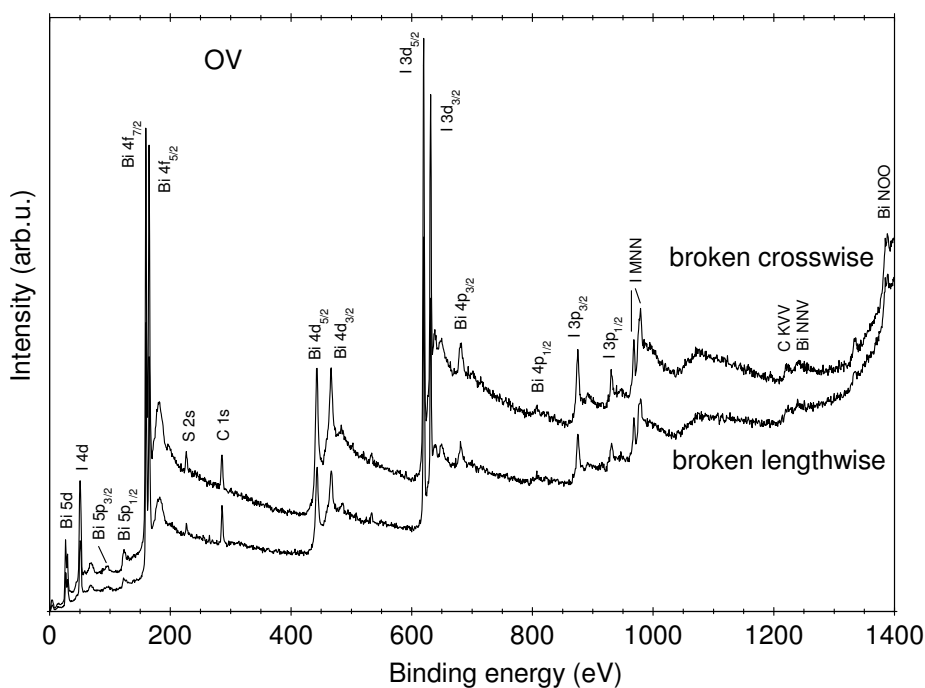
Paveiksluose 3.9, 3.10 ir 3.11 pateiktas kristalų bendras XPS vaizdas, kuriame matomi ir Ože spektrai. 3.3 pav. matomi SbSI kristalo I MNN 985 eV ir Sb MNN 1033 eV Ože spektrai. 3.4 pav. SbSeI kristalo I MNN 979 eV, Sb MNN 1035 eV ir Se LMM 142, 179, 254, 274, 290 eV Ože spektrai. 3.5 pav. I MNN 961, 980 eV, C KVV 1227eV ir Bi NNV 1247 eV, NOO 1390 eV Ože



Paveikslas 3.9 SbSI kristalo XPS.



Paveikslas 3.10 SbSeI kristalo XPS.

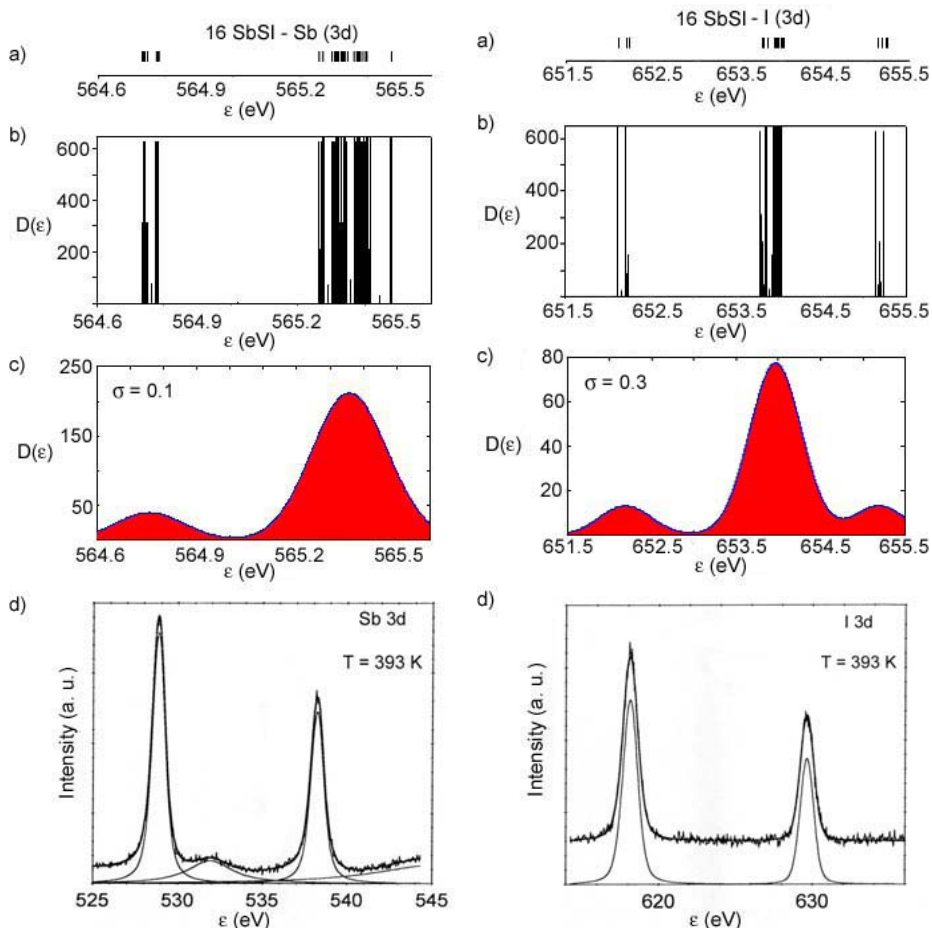


Paveikslas 3.11 BiSI kristalo XPS.

spektrai. Didžiosios raidės reiškia sluoksnio pagrindinį kvantinį skaičių n : $K = 1$, $L = 2$, $M = 3$, $N = 4$, $O = 5$, V - valentinė juosta. Pažymėjimas $I\ M\ N\ V$ reikštų, kad jodo atome M sluoksnyje yra susidariusi elektrono vakansija. Elektronas iš N sluoksnio pereina į M vakansiją, o savo energiją perduoda V -valentinio sluoksnio elektronui, kuris pereina į tolydinį spektrą (tampa laisvas). Iodas galinėje būsenoje įgyja dvi vakansijas N ir V sluoksniuose [18].

Teorija gana gerai aprašo pirmus po valentinio sluoksnio d lygmenų - $Sb\ 4d$, $Bi\ 5d$, $Se\ 3d$, $I\ 4d$ santykinę padėtis. $Se\ 3d$ beveik sutampa su $I\ 4d$, jas skiria tik siaura 2eV draustinė juosta, kaip ir eksperimente. HFR metodas santykinai gerai įvertina ir žemesnių lygmenų pločius ir padėtį. $SbSI$ kristale $Sb\ 4d$ ir $I\ 4d$ lygmenys yra žemesni, negu $SbSeI$ kristale maždaug 3eV , o gilesnių lygmenų energijos beveik sutampa. HFR skaičiavimai duoda taip pat poslinkius į žemesnių energijų pusę. Lentelėje 3.3 pateikti skirtingų kristalų 8 molekulių grandinėles modeliu suskaičiuotų valentinės juostos ir gilesnių energie-

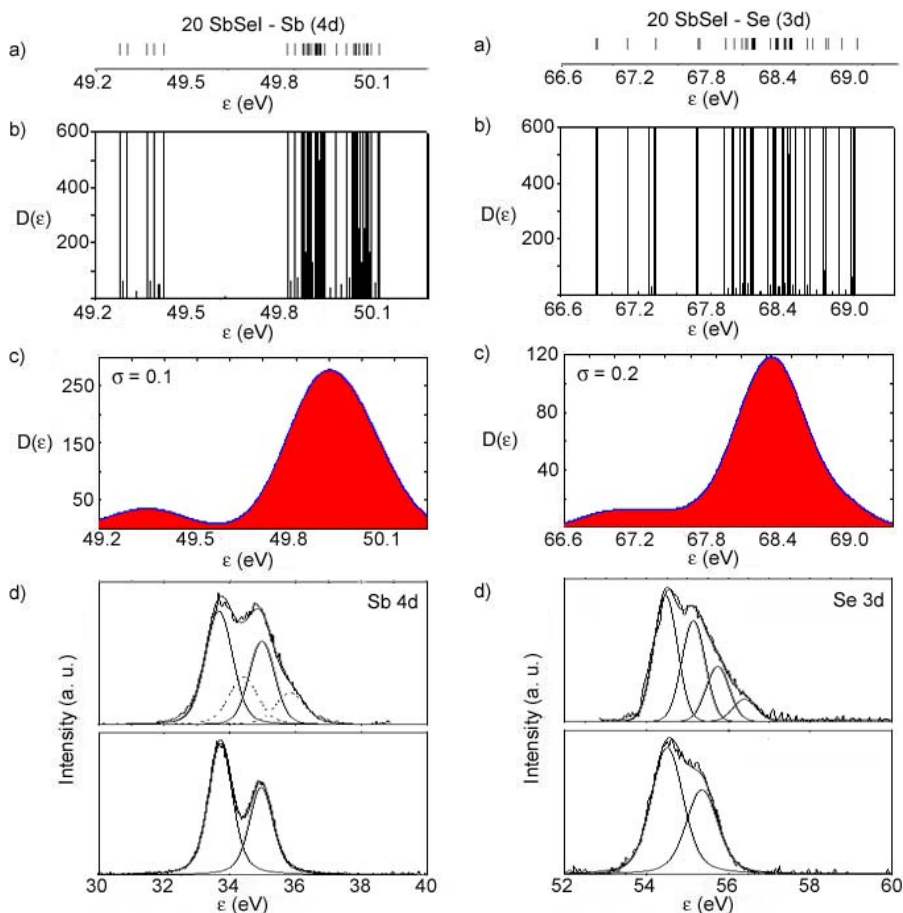
tinių lygmenų vertinimo rezultatai ir palyginti su XPS. Nors HFR metodas ir neįvertina sukinio - orbitos sąveikos - *nl* būsenos suskilimo į dvi komponentes, tačiau santykinės paklaidos gilesniems lygmenims yra nedidelės t. y. apie 5-10% .



Paveikslas 3.12 SbSI kristalo Sb 3d (kairėje) ir I 3d CL (dešinėje) juostos. XPS aproksimacija apskaičiuota 16SbSI modeliu MINI baze: a) energetinių būsenų juosta (2.3) b) būsenų tankio smailėmis (2.8), c) Gauso funkcijomis (2.9), d) eksperimentinis XPS

Teorinės CL juostos siauresnės iki 3 eV, palyginus su eksperimentinėmis 4 - 5eV, nes pervertintos elektron-elektroninės sąveikos ir jos yra žemesnių energijų srityje (nes, kaip ir VB, jos turėtų būti pakoreguotos per išeigos

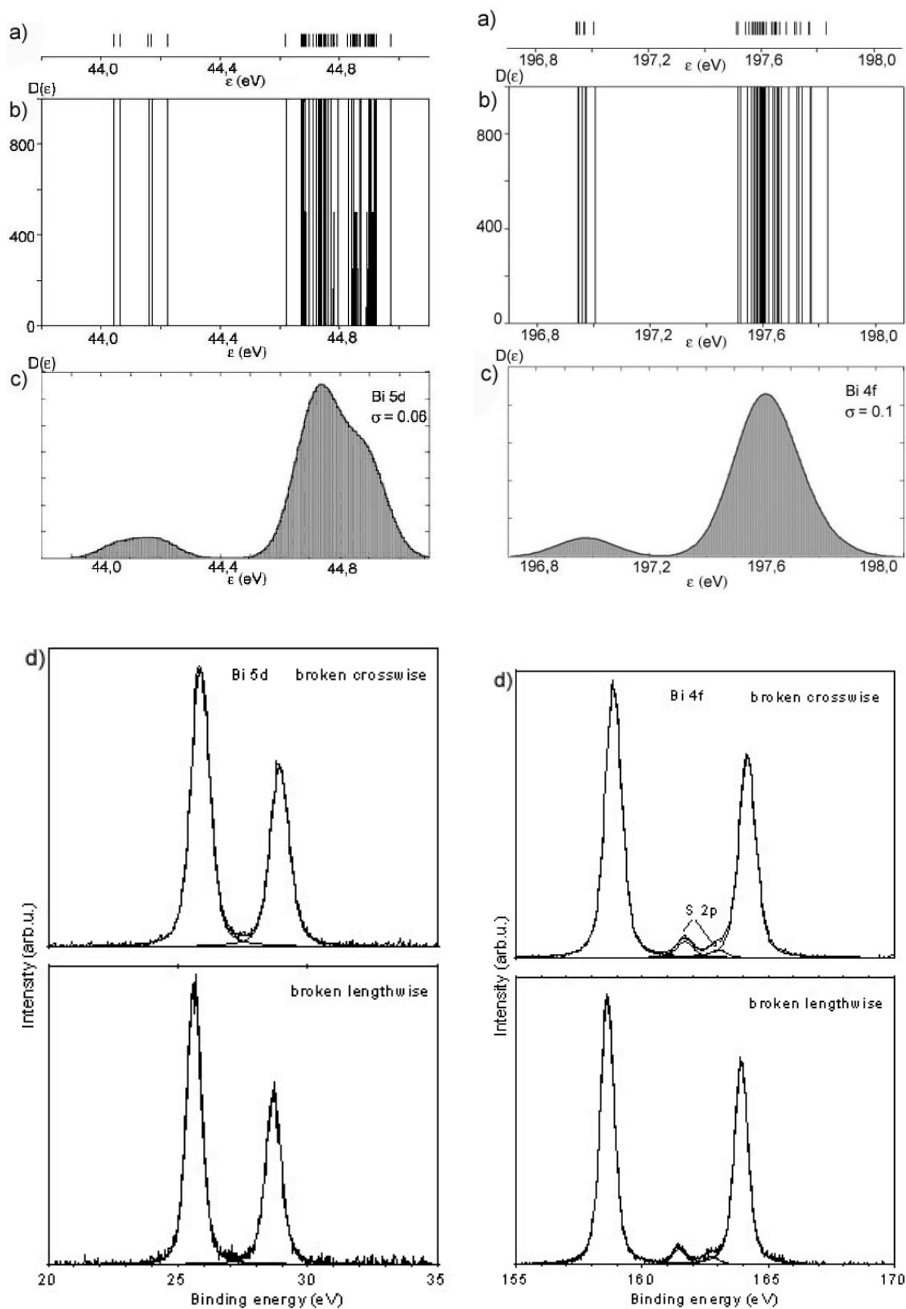
darbo dydį). VB atskirta nuo aukščiausios vidinių elektronų Sb 4d - 20,0 eV, o nuo Bi 5d – 14,6 eV draustine juosta.



Paveikslas 3.13 SbSeI kristalo Sb 4d (kairėje) ir Se 3d CL (dešinėje) juostos. XPS aproksimacija apskaičiuota 20SbSeI modeliu MINI baze: a) energetinių būsenų juosta (2.3), b) būsenų tankio smailėmis (2.8), c) Gauso funkcijomis (2.9), d) eksperimentinis XPS

CL turi savo struktūrą (3.12, 3.13, 3.14 pav.) - jie suskyla į dvi lygmenų posistemas – intensyviają ir pasyviają. Metalai Sb ir Bi turi viena sparną teigiamesnių energijų pusėje, o elektroneigiamų atomų S, Se, I CL juostos sudarytos iš ryškaus maksimumo ir dviejų sparnų. Mažinant σ , pasirodo juostų dubletinė prigimtis – juostos skyla į dubletus. Tokią juostų formą paaiškina

būsenų analizė (3.4 lent.). Reikia priminti, kad CL būsenų yra $N(l+1)$, kur N -molekulių skaičius modelyje, l šalutinis.



Paveikslas 3.14 BiSI kristalo Bi 5d (kairėje) ir Bi 4f CL (dešinėje) juostos. XPS aproksimacija apskaičiuota 20SbSeI modeliu MINI baze: a) energetinių būsenų juosta (2.3), b) būsenų tankio smailėmis (2.8), c) Gauso funkcijomis (2.9), d) eksperimentinis XPS

3.3 lentelė. SbSeI, SbSI ir BiSI kristalų XPS eksperimentinių duomenų palyginimas su apskaičiuotomis HFR metodu 8 molekulių grandinės modeliu MINI baze energijų juostomis [eV]. ϵ_{\max} , ϵ_{\min} – juostos ribos. Cl- kamieno lygmenys, VB-valentinė juosta, CB-laidumo juosta.

Juosta		SbSeI			
		Eksperimentas		Teorija	
		$-E_{\max}$	$-E_{\min}$	$-\epsilon_{\max}$	$-\epsilon_{\min}$
CL	I 3p	875	925	894,6	897,5
	Sb 3p	760	820	792,7	793,4
	I 3d	619	631	652,1	655
	Sb 3d	530	539	564,6	565,3
	Se 3p	160		178	180
	Se 3d	53	57	66,9	68,9
	I 4d	48	52	61,7	64,8
	Sb 4d	32	36	49,3	50,1
VB s	Se 4s			25,2	29
	I 5s	12	16	21,4	24,1
	Sb 5s	8	12	17,8	20,9
VB p	Se 4p				
	Sb 5p	1	8	8,1	15,8
	I 5p				
CB p	Sb 5p			2,0	

Juosta		SbSI			
		Eksperimentas		Teorija	
		$-E_{\max}$	$-E_{\min}$	$-\epsilon_{\max}$	$-\epsilon_{\min}$
CL	I 3p	880	920	894,6	897,7
	Sb 3p	770	820	792,9	793,6
	I 3d	618	630	652,1	655,2
	Sb 3d	529	538	564,7	565,5
	S 2p	161	162	178	179,7
	I 4d	51	55	61,7	65
	Sb 4d	40		49,4	50,2
VB s	S 3s			26	29,4
	I 5s	12	18	21,4	24,3
	Sb 5s	7,9	12	18	20,9
VB p	S 3p				
	Sb 5p	1	7,9	8,2	15,9
	I 5p				
CB p	Sb 5p			2,0	

Juosta		BiSI			
		Eksperimentas		Teorija	
		$-E_{\max}$	$-E_{\min}$	$-\epsilon_{\max}$	$-\epsilon_{\min}$
CL	I 3p	880	930	894,5	897,6
	Bi 4p	680	810	692,9	693,7
	I 3d	619	631	652,0	655,2
	Bi 4d	440	460	485,8	486,7
	S 2p	230		178,1	179,7
	Bi 4f	158,9	164	196,9	197,8
	I 4d	49	50,7	61,6	65,0
	Bi 5d	25,5	28,5	44,0	45,0
VB s	S 3s			26,0	29,5
	I 5s			21,2	24,1
	Bi 6s	8	16	17,6	20,6
VB p	S 3p				
	Bi 6p	1,4	8	8,3	15,7
	I 5p				
CB p	Bi 6p			2,4	

kvantinis skaičius. Todėl 8BiSi modeliui turime 40 5d būsenų ir 56 4f būsenas, o 2p juosta turėtų turėti 24 būsenas. I, Se, S atomų XPS CL juostų neigiamesnį kraštą formuoja (II) antros nuo paviršiaus plokštumos S₂, Se₂, I₂ atomų, o teigiamesnį kraštą - pirmos (I) plokštumos S₁, Se₁, I₁ atomų būsenos, todėl šių elementų CL turi du sparnus. Tuo tarpu metalų Bi, Sb aukštų energijų kraštą formuoja II plokštumos atomai. Žemų energijų kraštas turi priemaišų iš vidinių plokštumų (žr 3.4 lent.) ir yra pražulnesnis. Ypač tai gerai matoma 3.14 pav. Bi 5d atvejui. Aplamai visoms juostomis, tiek VB, tiek CL pastebima, kad žemesnių energijų kraštas yra pražulnesnis negu aukštesnių energijų kraštas. O tai fiziškai reiškia, kad žemesnių energijų krašto būsenos labiau sąveikauja su kitomis būsenomis. Ta pati tendencija stebima ir eksperimente - ryškiai tai matoma 3.13 pav. Papildomi gilesnių lygmenų aproksimacijos rezultatai SbSI, SbSeI, BiSI kristalams patalpinti prieduose.

3.4 lentelė. Gilesnių lygmenų apgyvendintumo elektronais analizė. Romėniški skaičiai – atomų plokštumos, iš kurių kilusios būsenos.

	8SbSI MINI		8SbSeI MINI		8BiSI MINI	
	I(3d)	Sb(3d)	Se(3d)	Sb(4d)	Bi(5d)	Bi(4f)
$-\varepsilon_{\min}$ [eV]	$\varepsilon_1 =$ 655,2	$\varepsilon_1 =$ 565,5	$\varepsilon_1 =$ 68,9	$\varepsilon_1 =$ 50,0	$\varepsilon_1 =$ 44,9	$\varepsilon_1 =$ 197,8
$-\varepsilon_{\max}$ [eV]	$\varepsilon_{40} =$ 652,1	$\varepsilon_{40} =$ 564,7	$\varepsilon_{40} =$ 66,9	$\varepsilon_{40} =$ 49,3	$\varepsilon_{40} =$ 44,0	$\varepsilon_{56} =$ 196,9
Lygmuo	PLOKŠTUMA					
1	II	I	II	III	III	I
2	II	I	II	III	III	I
3	II	I	II	III	III	I
4	II	I	II	III	III	I
5	II	I	II	I	I	I
6	II	I	II	I	I	I
7	II	I	II	I	I	I
8	II	IV	II	I	I	I
9	II	I	II	IV	IV	I
10	II	IV	II	IV	IV	I
11	IV	IV	IV	IV	IV	I
12	IV	IV	IV	IV	IV	I
13	IV	I	IV	III	III	I
14	IV	I	IV	III	III	I
15	IV	III	IV	III	III	III
16	IV	III	IV	III	III	III
17	IV	III	IV	IV	I	III
18	IV	III	IV	IV	I	III
19	IV	IV	IV	IV	III	III
20	IV	III	IV	III	III	III
21	III	IV	III	III,IV	IV	III
22	III	IV	III	IV	I	III
23	III	IV	III	I	I	IV
24	III	IV	III	I	IV	IV
25	III	III	III	I	IV	IV
26	III	III	III	I	IV	IV
27	III	III	III	IV	I	IV
28	III	III	III	IV	I	III

	8SbSI MINI		8SbSeI MINI		8BiSI MINI	
	I(3d)	Sb(3d)	Se(3d)	Sb(4d)	Bi(5d)	Bi(4f)
$-\epsilon_{\min}$ [eV]	$\epsilon_1 =$ 655,2	$\epsilon_1 =$ 565,5	$\epsilon_1 =$ 68,9	$\epsilon_1 =$ 50,0	$\epsilon_1 =$ 44,9	$\epsilon_1 =$ 197,8
- ϵ_{\max} [eV]	$\epsilon_{40} =$ 652,1	$\epsilon_{40} =$ 564,7	$\epsilon_{40} =$ 66,9	$\epsilon_{40} =$ 49,3	$\epsilon_{40} =$ 44,0	$\epsilon_{56} =$ 196,9
Lygmuo	PLOKŠTUMA					
29	III	III	III	I	IV	III
30	III	III	III	I	IV	III
31	I	II	I	II	II	III
32	I	II	I	II	II	III
33	I	II	I	II	II	IV
34	I	II	I	II	II	IV
35	I	II	I	II	II	IV
36	I	II	I	II	II	IV
37	I	II	I	II	II	IV
38	I	II	I	II	II	IV
39	I	II	I	II	II	IV
40	I	II	I	II	II	IV
41						IV
42						IV
43-56						II

Panašūs BiSI ir SbSeI kristalų valentinės juostos ir gilių lygmenų tyrimai GAMESS programa molekuliniam klasteriui iš 20 molekulių atlikti UHF [1, 2, 19] daubose. Būsenų tankis aprašomas per būsenų skaičiaus vidurkio ir būsenų energijų vidurkio santykį tame pačiame intervale. Gauti teoriniai rezultatai paliginti tik su izostrukūriniu SbSI kristalo XPS.

Iš VB būsenų tankio analizės [1] matome, kad BiSI kristalo pagrindinę VB smailę (nuo 6 iki 17 eV) formuoja Bi, S ir I atomų būsenos, o SbSeI kristalo Sb, Se ir I atomų būsenos. Kairįjį šios smailės kraštą BiSI kristalo formuoja I atomo būsenos, vidurį S bei mažiau Bi atomų būsenos ir dešinįjį kraštą Bi atomo būsenos. SbSeI kristalo kairysis kraštas Sb 5p, vidurį I 5p ir kairysis kraštas Se 4p būsenos. Tuo tarpu mūsų tyrimai parodė, kad kairįjį kraštą for-

muoja I 5p būsenos, vidurį Bi 6p (Sb 5p) būsenos ir dešinią kraštą S 3p (Se 4p) būsenos. Gilių lygmenų juostų pločiai ir padėtis sutampa su mūsų apskaičiuotais, įvertinus tai, kad [1, 2, 19] autorių spektras pastumtas apie 6 eV į didesnių energijų pusę.

3.5 Išvados

1. Malikeno krūvių įvertinimo metodas duoda poliariškesnį atomų krūvių pasiskirstymą, negu Lovdino, o MIDI baze suskaičiuoti krūviai poliariškesni, negu MINI bazėje. BiSI kristalas yra joniškiausias kristalas.
2. SbSeI molekulių grandinės ilginimas parodė, kad jau trečiąją nuo paviršiaus plokštumą galime laikyti tūrine, nes krūviai žemiau esančiose atomų plokštumose nesikeičia ir susibalansuoja.
3. Gana gerai teorija aprašo juostų padėtis ir pločius, tačiau duoda žemesnes energijų vertes ir platesnes juostas. HFR metodas pervertina elektron-elektroninę sąveiką.
4. VB sudaryta iš *s* ir *p* juostų, atskirtų 2 eV draustine juosta. *s* juosta susideda iš chalkogeno, halogeno ir metalo juostų, atskirtų siauromis draustinėmis juostomis, tarp kurių atsiranda išsigimę lygmenys.
5. Išsigimusios būsenos stumia nuo savęs kitas būsenas ir formuoja būsenų spektro ypatumus – draustines juostas, vingio taškus, juostų kraštus.
6. Valentinės juostos *p* dalies žemesnių energijų kraštą formuoja chalkogeno atomai su žymia metalo priemaiša, jonizacijos (aukštesnių energijų) kraštą - I halogeno atomai. Laidumo juostos kraštą beveik 100% formuoja Sb 5p būsenos.
7. VB formą puikiai aproksimuoja Gauso funkcijos, kai $\sigma = 0.1 \Delta E$, o tai beveik atitinka prietaiso skiriamąją gebą. VB gana gerai aprašo jau 2 molekulių modelis.
8. Sąveikos *c* kristalografinės ašies kryptimi yra mažesnės, negu *b* ir *c* kryptimi, todėl eksperimentinės linijos statmenai *c* ašiai išplinta. Ryšių stipriai statmenai *c* ašiai didžiausi yra SbSI kristalui, mažesni SbSeI ir

mažiausi BiSI kristalui. Todėl ir VB juostų plotis didžiausias SbSI ir mažiausias BiSI kristalui.

9. Gilesnių sluoksnių Cl juostos turi savo struktūrą: jos suskyla į intensyviają ir pasyviają dalis. Elektroneigiamų I, Se ir S atomų XPS, CL neigiamesnį kraštą formuoja antros nuo paviršiaus plokštumos S_2 , Se_2 ir I_2 atomai, o teigiamesnį kraštą - pirmos plokštumos S_1 , Se_1 , I_1 atomai.
10. Metalų Bi ir Sb CL juostų aukštų energijų kraštą formuoja antros plokštumos Sb_2 atomai. Žemų energijų kraštas turi priemaišų ir iš vidinių plokštumų atomų.
11. Tiek VB, tiek CL juostų žemesnių energijų kraštas yra pražulnesnis, aukštesnių - statesnis, nes žemesnių energijų pusėje būsenos išretėja ir plečia juostas. Fiziškai tai reikštų, kad žemesnių energijų pusėje elektronų sąveikos padidėja.

4 TlInSe₂ kristalo fotoelektroniniai spektrai ir elektroninė sandara

Šiame skyriuje pateikti rezultatai, paskelbti [20, 21, 22] darbuose.

4.1 Įvadas

TlInS₂ ir TlGaSe₂ yra gerai ištirti puslaidininkiniai feroelektrikai. TlInSe₂ yra mažai tirtas neferoelektrinis kristalas. Literatūroje yra duomenų, kad šiuose kristaluose 373 K temperatūroje stebimas fazinis virsmas. Jis turėtų keisti kristalo elektroninę sandarą. Todėl šiame skyriuje panagrinėsime jo elektroninę sandarą.

Dvimačiai chalkogenidai pasižymi trapia kristaline gardele bei sudėtingais cheminiais ryšiais. Struktūrinė anizotropija veikia gardelę ir elektroninę sandarą. Daugelis jų pasižymi faziniais versmais, įvairiomis dielektrinėmis ir elektroninėmis savybėmis [13]. TlInSe₂ yra trijų komponentų grandininis kristalas [23]. Grandinės struktūrą lemia dviejų neekvivalenčių katijonų išsidėstymas. In ir Se atomai formuoja kovalentinę grandinę išilgai [001] ašies. Šios grandinės oktaedriškai sujungtos silpnu ioniniu ryšiu su Tl atomu.

TlInSe₂ kristalo XPS elektroninės sandaros analizė kartu su *ab initio* skaičiavimais kambario (RT) ir 393 K temperatūroms atlikta pirmą kartą.

4.2 TlInSe₂ kristalo molekulinis modelis

TlInSe₂ kristalo Rentgeno struktūrinę analizę atliko D.Muler'is ir kt [24]. Tai tetragoninės singonijos kristalas. Gardelės konstantos $a = b = 0.80753$ nm; $c = 0.68474$ nm. Elementarus narvelis turi keturias TlInSe₂ molekules (16 atomų). Gardelės simetrija D_{4h}^{18} (I4/mcm). Autoriai teigia, kad Tl kristale užima dvi skirtingas padėtis: Tl^I oktaedriškai supa 8 Se atomai, o Tl^{II} - tetraedriškai 4 Se atomai.

TlInSe₂ kristalas gaunamas iš InTe ir TlSe medžiagų mišinio TlSe-tipo B37 kristaslizacijos būdu [25]. D.Kilday ir kt. [26], remdamiesi [24, 25] dar-

bais, laiko TlInSe_2 kvazivienmačiu kristalu, nusitęsusių c ašies kryptimi, kurio visi Tl atomai turi Se atomų oktaedrinį apsupimą, o In atomai tetraedriškai apsupti Se atomais. Tą patį teigia ir K.Okazaki [27]. Pagal [26, 27] sektų, kad visi Tl ir In atomai ekvivalentiški. Šias nuostatas tenkinančio kristalo xy projekcija pateikta 4.1 pav. (kristalo elementarus narvelis pajuodintas), o kristalo gardelės koordinatės pateiktos 4.1 lentelėje.

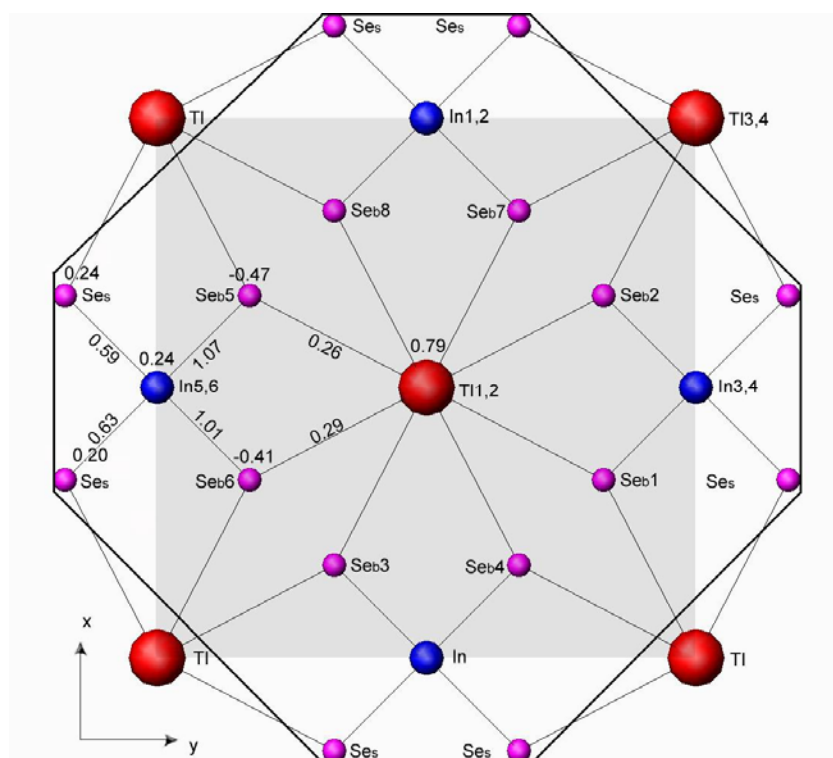
Mes pirmą kartą išsamiai ištyrėme TlInSe_2 kristalo elektroninę sandarą, pasitelkę *ab initio* skaičiavimus. Kristalo elektroniniai sandarai skaičiuoti HFR metodu reikalingas kristalui adekvatus molekulinis modelis. Mėginant

4.1 lentelė. TlInSe_2 kristalo elementaraus narvelio atomų koordinatės.

	X(nm)	Y(nm)	Z(nm)
Tl1	0,0	0,0	0,17118
Tl2	0,0	0,0	0,513555
Tl3	0,403765	0,403765	0,17118
Tl4	0,403765	0,403765	0,513555
In1	0,403765	0	0,17118
In2	0,403765	0	0,513555
In3	0	0,403765	0,17118
In4	0	0,403765	0,513555
Se1	-0,13845	0,265314	0,34237
Se2	0,138451	0,265314	0
Se3	-0,26531	-0,13845	0,34237
Se4	-0,26531	0,138451	0
Se5	0,138451	-0,26531	0,34237
Se6	-0,13845	-0,26531	0
Se7	0,265314	0,138451	0,34237
Se8	0,265314	-0,13845	0

spręsti HFR lygtis 4.1 pav. klasteriui, t.y. $\text{Tl}_{10}\text{In}_8\text{Se}_{24}$ molekulei - sprendinys yra nestabilus. Sprendinio nestabilizavo ir klasterio ilginimas c kristalografinės ašies kryptimi.

Stabilus HFR lygtims pasirodė kvazidviamatis $Z = 1/4c$ plokštumos atomų modelis. Šiame modelyje Tl atomas yra 4 In atomų kvadrato centre, o kiekvienas In atomas yra tetraedriškai apsuptas keturiais Se atomais (žr. 4.1 pav.). Tokio klasterio minimali cheminė formulė $TlIn_4Se_{16}$. Klasterio plėtimas šioje plokštumoje iki $Tl_3In_6Se_{24}$ arba $Tl_7In_{10}Se_{40}$ taip pat duoda silpnai konverguojančius HFR sprendinius. Tuo tarpu kitų kristalo kvazidvimačių pjūvių modeliai, kurių Miulero indeksai (1,1,0) ar (1,0,0), yra nestabilūs ir duoda diverguojančius HFR lygties sprendinius.



Paveikslas 4.1 $TlInSe_2$ kristalo xy projekcija (pajuodinta). Kristalo molekulinis modelis $TlIn_4Se_{16}$ aprėmintas aštuonkampiu. Nurodyti ryšio stipriai ir atomų krūviai pagal Lovdiną.

Toks modelis turi nelyginį elektronų skaičių. Jam netinka RHF (Restricted Hartree Fock) metodas, kurį naudojome anksčiau. Šiam modeliui pritaikėme UHF (Unrestricted Hartree Fock) metodą, kuris aprašytas žemiau.

4.3 UHF metodas ir TIInSe₂ kristalo molekulinio modelio TIIn₄Se₁₆ elektroninė sandara

Pagal Kupmanso teorema, vieno elektrono energija, gauta iš HF lygties, atitinka apytikrą jonizacijos potencialo energiją. Koopmans teorema teigia, kad jei elektronų skaičius sistemoje yra didelis, tada vieno elektrono pridėjimas ar pašalinimas kitų elektronų būsenų nepaveiks.

TIInSe₂ kristalo kvazidvimačio molekulinio modelio vaizdas pateiktas 4.1 pav. Modelio molekulė TIIn₄Se₁₆ sudaryta iš nelyginio elektronų skaičiaus, todėl kristalo elektroninę sandarą skaičiavome UHF metodu MIDI AO bazėje GAMESS programa [7].

UHF metode molekulinė orbitalė (MO) yra laikoma atominių orbitalių tiesinė kombinacija MO LCAO, tačiau MO su α sukiniu nėra tapati MO su β sukiniu.

$$\varphi_i^\alpha(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^M C_{i\mu}^\alpha \chi_\mu(\vec{r}), \quad (4.1a)$$

$$\varphi_i^\beta(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^M C_{i\mu}^\beta \chi_\mu(\vec{r}). \quad (4.1b)$$

χ_μ yra atominių orbitalių bazė, M yra atominių orbitalių (AO) skaičius.

(4.1) lygčių koeficientai $C_{i\mu}^\alpha, C_{i\mu}^\beta$ ir būsenų energijos $\mathcal{E}_\alpha, \mathcal{E}_\beta$ gaunamos iš UFR matricinių lygčių.

$$F^\alpha C^\alpha = S C^\alpha \mathcal{E}_\alpha, \quad (4.2a)$$

$$F^\beta C^\beta = S C^\beta \mathcal{E}_\beta. \quad (4.2b)$$

Fokiano matriciniai elementai $F_{\mu\nu}^\alpha$ ir sanklotos matrica $S_{\mu\nu}$ gaunami iš pirmųjų principų taip:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{k,\lambda=1}^M \{ (\langle \mu\nu | k\lambda \rangle - \langle \mu k | \nu\lambda \rangle) P_{k\lambda}^{\alpha} + \langle \mu\nu | k\lambda \rangle P_{k\lambda}^{\beta} \}, \quad (4.3a)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\vec{r}, \quad (4.3b)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \left(-\frac{\Delta}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} \right) \chi_{\nu} d\vec{r}, \quad (4.3c)$$

čia vidutinės elektrono kinetinės energijos ir sąveikos su Z_A branduoliais matriciniai elementai, o

$$\langle \mu\nu | k\lambda \rangle = \iint \frac{\chi_{\mu}(\vec{r}_1) \chi_{\nu}(\vec{r}_1) \chi_k(\vec{r}_2) \chi_{\lambda}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (4.3d)$$

vidutinė sąveikos tarp dviejų elektronų energija.

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} C_{i\mu}^{\alpha} C_{i\nu}^{\alpha}, \quad (4.4a)$$

$$P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_{i=1}^{N_{\beta}} C_{i\mu}^{\beta} C_{i\nu}^{\beta}, \quad (4.4b)$$

yra elektronų tankio pasiskirstymo matricos, N_{α} yra elektronų skaičius su sukiniu α , N_{β} yra elektronų skaičius su sukiniu β .

HFR (4.2) lygtis sprendžiama diagonalizuojant F matricą, ją ortogonalizuojant Lovdino pasiūlytu būdu

$$C = S^{\frac{1}{2}} C_0. \quad (4.5a)$$

Kadangi Fokianas (4.3a) netiesiškai priklauso nuo ieškomų koeficientų C , todėl UFR lygtys sprendžiamos iteracijomis. Tačiau lygtis (4.3) užrašyta

neortogonalioms funkcijoms, C koeficientai nėra ortonormuoti ir netinka fizikiniam dydžiams skaičiuoti. Pagal Lovdiną P reikia pernormuoti taip:

$$P = S^{\frac{1}{2}} P S^{\frac{1}{2}}. \quad (4.5c)$$

Žinant (4.1) MO koeficientus C, galima rasti ryšio stiprius P_{AB} tarp atomų ir atomų krūvius q_A :

$$P_{AB} = \sum_{\sigma \in A} \sum_{\lambda \in B} (P_{\sigma\lambda}^{\alpha} + P_{\sigma\lambda}^{\beta}), \quad (4.6a)$$

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (P_{\mu\mu}^{\alpha} + P_{\mu\mu}^{\beta}). \quad (4.6b)$$

Naudojant ortonormuotos MO bazės C_0 koeficientus, gautus iš (4.5a), galima atlikti lygmenų apgyvendintumo elektronais analizę:

$$p_{iA} = \sum_{\mu \in A} C_{oi\mu}^2. \quad (4.7)$$

UFR metodas taipogi yra realizuotas programų paketu GAMESS [7].

Mūsų atlikti skaičiavimai 4.1 pav. modeliu davė tokius rezultatus. $Tl^{0,79}$ (indeksas atomo viršuje nurodo atomo krūvį pagal Lovdiną) oktaedriškai surištas su 8 $Se^{-0,47}$ atomais, kurių ryšių stipriai yra 0,26 - 0,29. $In^{0,24}$ tetraedriškai surištas su dviem vidiniais „tūrio“ Se_b atomais, kurių ryšio stipriai yra 1,01 - 1,07 ir dviem išoriniais „paviršiaus“ Se_s atomais, kurių ryšių stipriai yra 0,63 - 0,59. Tl atomas yra joninis, jo krūvis artimas +1. Tuo tarpu In ryšius su Se atomais galima laikyti kovalentiniais, nes ryšiai artimi 1,0.

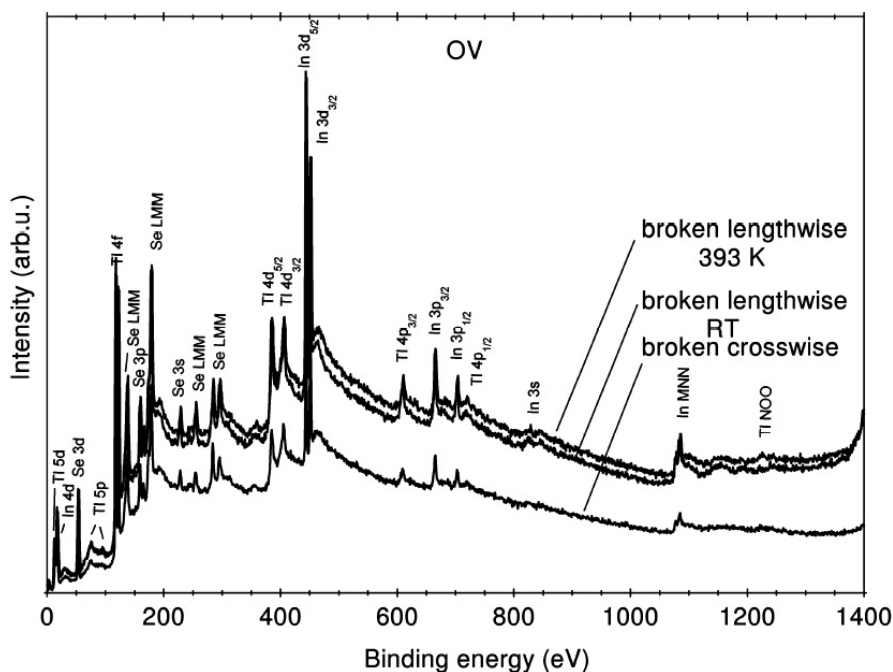
Seleno paviršiniai $Se_s^{0,24}$ atomai teigiami, nes nėra kompensuoti Tl elektroteigiamų atomų.

Se_s , kaip matysime toliau, iškreipia ir VB juostos formą. Šiame kristalo modelyje Tl^+ apsuptas keturiais $InSe_4^-$ lygandais.

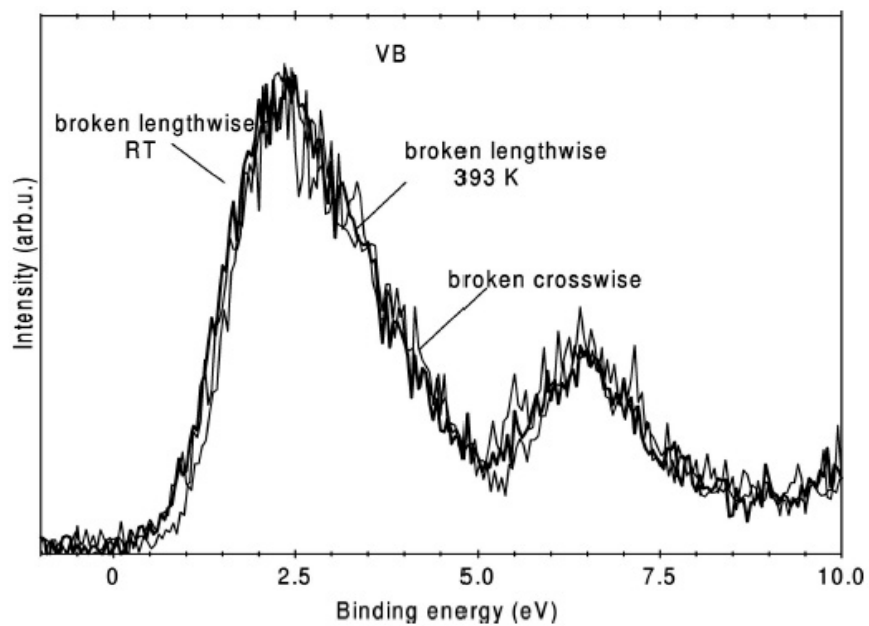
4.4 TlInSe₂ kristalo fotoelektroninis spektras ir valentinės juostos XPS interpretacija

TlInSe₂ kristalų fotoelektronų spektrai taipogiai tirti Physical Electronics PHI 5700/660 spektrometru, naudojant Al K_α 1486,6 eV energijos sužadimą, nuo 0 iki 1400 eV energijų srityje. Tirti švarūs nuo aplinkos įtakos izoliuoti kristalai, atskelti 10⁻¹⁰ toro vakuume. Kalibravimui naudota anglies C 1s linija (284,5 eV). XPS buvo matuoti tiek išilgai kristalo [010] ašies, tiek [001] ašies kryptimi.

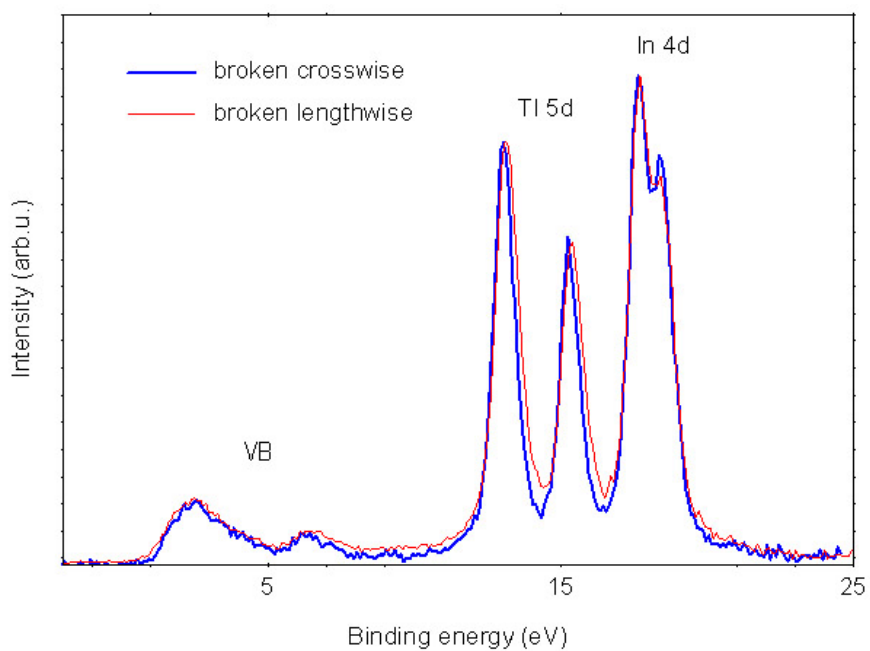
Bendras kristalo XPS vaizdas pateiktas 4.2 pav. Mažų energijų 1-10 eV srityje yra valentinė juosta VB. Ji pateikta atskirai 4.3 pav. VB sudaryta iš dviejų dalių: intensyvios 0,6 - 5eV ruože ir mažiau intensyvios 5 - 7,7 eV ruože. VB plotis [010] kryptimi šiek tiek mažesnis, negu [001] kryptimi, nes atomų tankis, o tuo pačiu ir vidutinis elektroninis tankis [001] ašies kryptimi didesnis negu [010] ašies kryptimi. Todėl juostuos ta kryptimi ir praplatėja.



Paveikslas 4.2 TlInSe₂ kristalo XPS.

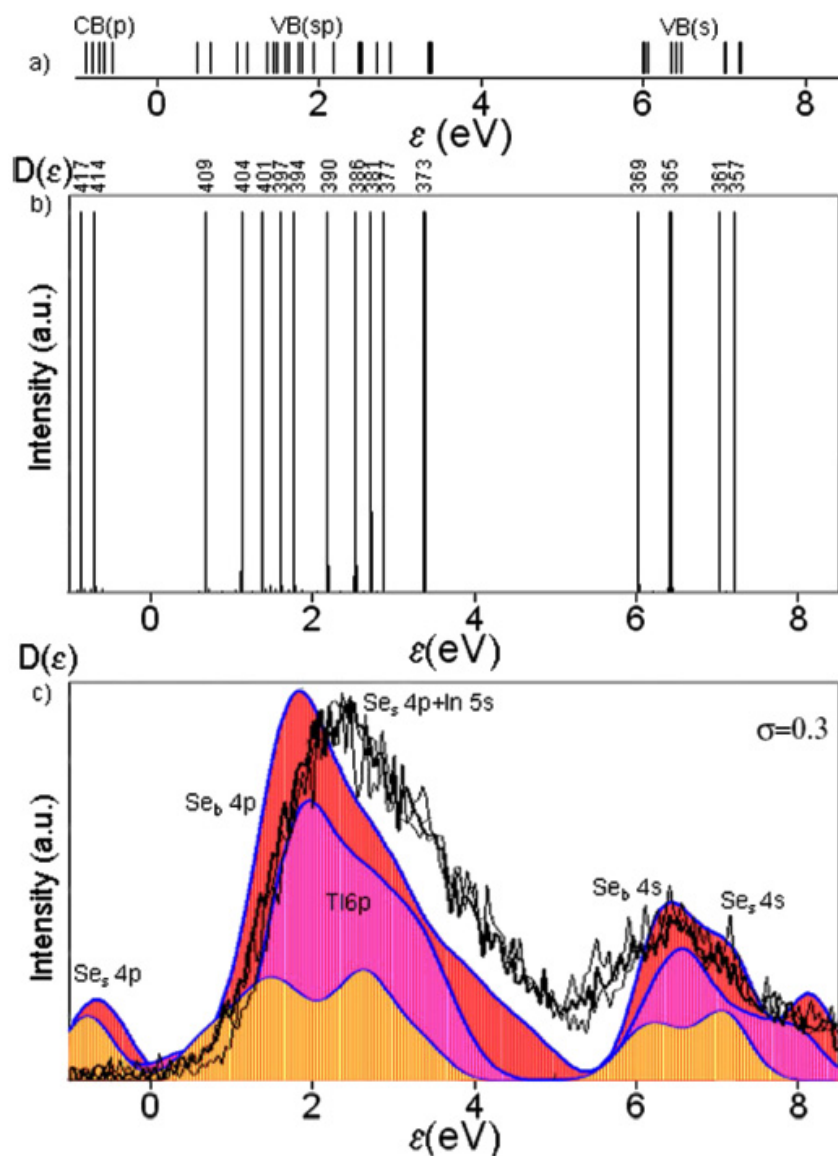


Paveikslas 4.3 TIInSe₂ valentinė juosta kambario (RT) ir 393 K temperatūrose.



Paveikslas 4.4 TIInSe₂ kristalo valentinė juosta ir TI 5d bei In 4d lygmenys.

VB energetinių būsenų ε_i^α teoriniai skaičiavimai pagal (4.2) formulę pateikti 4.2 lentelėje ir pavaizduoti 4.5 pav. ε_i^α pagal Kupmanso teoremą turėtų atitikti būsenų jonizacijos potencialams, t.y. elektrono ryšio energijai plus



Paveikslas 4.5 TlInSe₂ kristalo molekulinio modelio VB energetinių būsenų tankio vaizdas: a) energetinių būsenų juosta, b) energetinių būsenų tankio smailės, c) būsenų aproksimacija Gauso funkcijomis TlIn₄Se₁₆ (oranžinė), Tl₃In₆Se₂₄, Tl₇In₁₀Se₄₀ (raudona) klasteriu ir palyginimas su eksperimentu XPS.

išlaisvinimo darbui. XPS matuoja elektronų ryšio energijas, todėl norėdami palyginti eksperimentinius rezultatus su teoriniais, turime iš jonizacijos energijų atimti išlaisvinimo darbą 5,2 eV, be to, kadangi VB yra 0,6 – 10 eV intervale (4.5 pav.), apskaičiuotos būsenos yra suspaustos (4.3 lent.). Į tai atsižvelgta 4.5 pav., o 4.5a pav. dalyje pateikta energetinių būsenų juostelė, gauta iš (4.2) lygties. Jau iš jos matoma VB juostos struktūra. Ji sudaryta iš dviejų dalių, atskirtą 7,7 eV draustine juosta VB(sp) ir VB(s) (4.2 lentelė).

4.2 lentelė. TlInSe₂ kristalo gilių lygmenų, valentinių juostos ir laidumo juostos (CB) pločiai, paskaičiuoti UHF metodu MIDI baze TlIn₄Se₁₆ molekuliniam modeliui.

Juosta	Būsenos	$-\varepsilon_{\min} - \varepsilon_{\max}$ [eV]	ε (eksperimento)[eV]
CL	In 3s	800,3 – 800,3	830
	Tl 4s	724,4 – 724,5	
	In 3p	684,5 – 684,6	670 - 710
	Tl 4p	617,0 – 617,1	620 - 730
	In 3d	470,7 – 470,8	444 - 450
	Tl 4d	419,6 – 419,7	390 - 410
	Se 3s	233,6 – 237,3	230
	Se 3p	171,7 – 175,8	160 - 170
	Tl 4f	145,6 – 145,7	118 - 124
	In 4s	131,7 – 131,8	
	Tl 5s	121,7 – 121,8	
	In 4p	91,8 – 91,9	
	Tl 5p	84,3 – 84,4	75 - 100
	Se 3d	60,6 - 64,5	53 - 55
	In 4d	25,3 – 25,6	17 - 20
	Tl 5d	22,8 – 23,0	12 - 16
VB(s)	Se 4s	21,5-24,6	5,2 - 10
VB(sp)	In 5s	6,2 - 14,3	0,6 - 5,2
	Se _s 4p		
	Tl 6p		
	Se _b 4p		
CB(p)	Se _b 4p	2,8 - 5,2	
	In 5p		
	Tl 6p		

VB(sp) dalyje lygmenys tankesni juostos kairėje pusėje, kur yra jonizacijos kraštas - aukščiausios užimtos HOMO būsenos. 5 eV srityje jos praretėja, o 7,6 eV srityje vėl sutankėja. VB(sp) juosta sudaryta iš dviejų dalių - intensyvios žemesnių energijų srityje ir mažiau intensyvios didesnių energijų pusėje. 4.5b pav. pateikta VB būsenų tankiausios vietos, paskaičiuotos pagal (4.8) formulę ir viršuje pažymėti tankiausių lygmenų numeriai.

VB formos struktūrą gali paaiškinti 4.3 lentelė, kurioje atlikta atomų elektroninio tankio indėlio būsenoms analizė pagal (4.7) formulę. VB(s) žemesnių energijų – 5,2 - 10 eV srityje yra Se 4s būsenų juosta, kurios kairįjį kraštą formuoja vidinių kristalo Se_b atomų 91%, o dešinįjį - išorinių Se_s 89% atomų 4s elektronai. Pagal mūsų skaičiavimus šie Se 4s elektronai mažai sąveikauja su kitais valentiniais elektronais, tačiau sąveikauja su Se 3p ir Se 3s vidiniais elektronais ir praplečią jų juostas (4.2 lentelė). Se 4s sudaro savo atskirą juostą, kuri yra tik šiek tiek (2,3 eV mažesnių energijos pusėje) kairiau Tl 5d ir In 4d juostu, (žr. 4.2 lentelę). Se 4s juostos eksperimentinis vaizdas matomas 4.4 paveiksle ties 5,2 – 10 eV. Ji nėra susimaišiusi su Tl 5d ir In 4d CL ir todėl Kilday [26] nepagrįstai šias būsenas priskyrė VB.

VB(sp) aukštesnių energijų jonizacijos kraštą formuoja Se_b 4p elektronai 71%, o žemesnių energijų kraštą Se_s 4p 52% elektronai ir In 5s 34% elektronai. Šio krašto teorinis intensyvumas yra pervertintas todėl, kad mūsų minimaliame kristalo molekuliniam modelyje išorinių Se_s yra tiek, kiek Se_b atomų, t.y. pervertinta jų įtaka. VB(sp) juostos vidurį ties 5 eV formuoja Se_b 85% ir Tl 6s bei Tl 6p 27% elektronų priemaišos (žr. 385 lygmenį), o juostos vingio taškus - In 4s - 34% 4p elektronų priemaišos (žr. 397, 391, 386, 373 lygmenis 4.3 lent.).

Mūsų skaičiavimų rezultatai gana panašūs į G. Orudzv ir kt. [28]. Pagal [28] 4.1 paveikslą - 12 – 13 eV intervalą (pagal mus VB(s) 16,3 - 19,6 eV) formuoja Se 4s elektronai. Pagal [28] - 6 - 4 eV intervalą formuoja In ir Tl s elektronai, pagal mus dešinįjį VB(sp) kraštą 5 – 9 eV intervale formuoja In 4s

4.3 lentelė. TlInSe₂ kristalo TlIn₄Se₁₆ modelio atomų elektroninio tankio indėliai energetinei būsenai pagal (4.7) formulę.

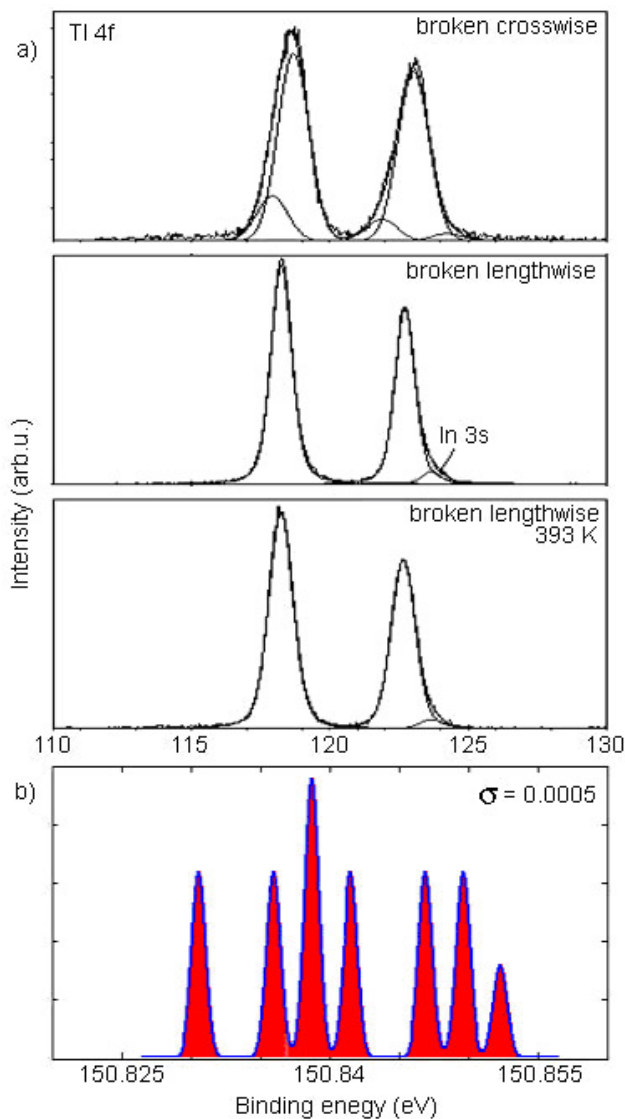
ϵ_i [eV]	MO _i	Tl	In	Se _b	Se _s	
CB(p)	-0,9	417	4	6	19	71
	-0,7	414	0	4	5	91
VB(sp)	0,5	411	1	7	71	21
	0,7	409	0	6	73	21
	1,1	404	0	4	90	6
	1,4	401	1	6	83	10
	1,6	397	2	16	74	8
	1,8	394	7	7	72	14
	2,2	391	0	25	58	17
	2,5	386	0	14	3	83
	2,5	385	27	5	65	3
	2,7	381	0	3	2	95
	2,9	377	0	6	4	90
	3,4	373	0	34	14	52
VB(s)	6	369	0	8	91	1
	6,4	365	0	7	89	4
	7	361	0	4	0	96
	7,7	357	1	5	5	89

ir Se_s 4p anijonų elektronai. Jonizacinį kairįjį kraštą - 4 – 0 eV intervale pagal [28] formuoja Se anijonų 4p elektronai, o pagal mus Se_b 4p katijonų elektronai. CB 1,8 – 5 eV [28] nekommentuoja, o pagal mus CB(p) laidumo juostos kraštą formuoja Se_s 4p anijonų su Tl ir In 4p anijonų priemaišomis elektronai (žr. 4.2 lent. ir 4.5 c pav.).

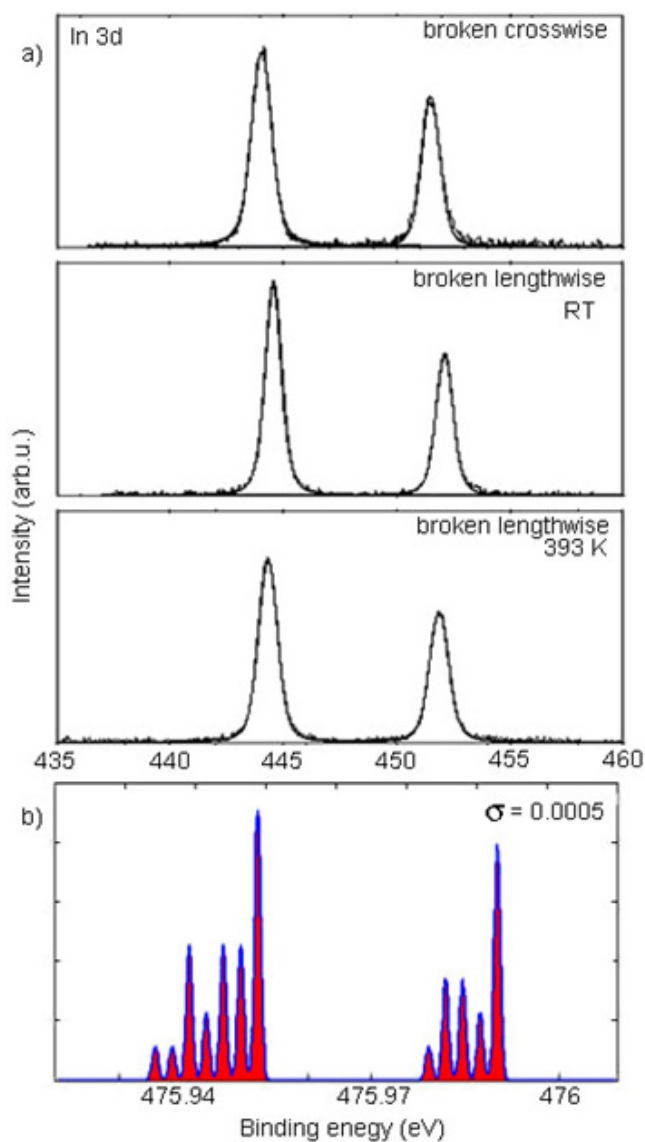
4.5 Gilesnių lygmenų spektrai ir jų interpretacija

UHF metodas neįvertina sukinio – orbitos (SO) sąveikos. Tačiau apskaičiuotų lygmenų ir eksperimentinės fotoelektroninių spektrų padėtys skiriasi ne daugiau 10% (žr. 4.2 lent.). Teorinės 3d, 4d, 5d ir 4f CL padėtys yra didesnių energijų srityje, negu eksperimentinės, nes jos įvertina ne tik elektrono ry-

šio energiją, bet ir išlaisvinimo darbą, kuris turintiems didesnę ryšio energiją lygmenims gali būti didesnis, negu VB juostai. Teoriniai skaičiavimai neatspindi relaksacinių procesų kristale. Iš dalies juos aprašo Ože spektrai (žr. 4.2 pav.). Se LMM Ože spektrai yra aukštesnių 180-280 eV XPS srityje, nors Se



Paveikslas 4.6 TlInSe₂ kristalo a) eksperimentinės Tl 4f_{7/2} ir Tl 4f_{5/2} būsenos ir b) Tl 4f lygmens teorinis rezultatas.



Paveikslas 4.7 TIInSe₂ kristalo a) eksperimentinis In 3d_{5/2} ir In 3d_{3/2} dubletas ir b) Tl 4f lygmens teorinis rezultatas.

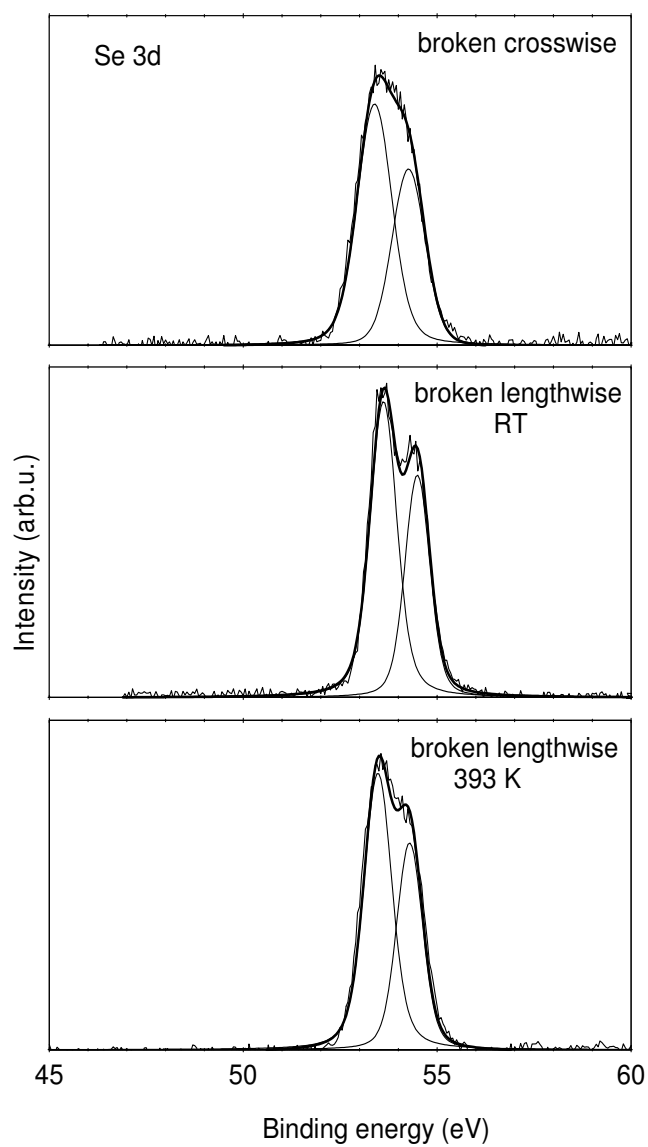
pradinė vakansija L yra 1439 - 1656 eV srityje. In MNN ir Tl NOO Ože elektronų ryšio energijos yra 1090 ir 1220 eV, nors In pradinės vakansijos energija M yra 830 – 447 eV, o Tl N vakansija 852 - 127eV [29]. Tiksliau įvertinti relaksacines energijas sunku, nes nenurodyti vakansijų pasluoksnių numeriai.

Apskaičiuotų CL juostų pločiai labai maži (0,01-0,1 eV), išskyrus Se atomui (4.2 lent.), tačiau ir jos turi savo struktūrą: jos skyla į dvi dalis - intensyvesnę mažesnių energijų pusėje (kairysis kraštas) ir mažiau intensyvią didesnių energijų pusėje. Taip yra ir eksperimente (4.6, 4.7 ir 4.8 pav.). SO sąveika tik praplečia tą skilimą iki kelių dešimčių ar šimtų eV. Didesnių energijų (dešinysis) kraštas visuomet yra statesnis, negu kairysis kraštas (tokį patį vaizdą galime pamatyti ir SbSI tipo kristaluose) matomai todėl, kad aukštesniuose

4.4 lentelė. TlInSe₂ kristalo lygmenų ryšio energija ir cheminiai poslinkiai.

Lygmuo	Ryšio energija (eV)		
	Plokštuma (001)	Plokštuma (010)	Plokštuma (010) 393 K
Tl 4f _{7/2}	118,5	118,3	118,3
Tl 4f _{7/2} literatūroje	117,7		
Cheminis poslinkis	0,8	0,8	0,6
In 3d _{5/2}	444	444,5	444,3
In 3d _{5/2} literatūroje	443,9		
Cheminis poslinkis	0,1	0,6	0,4
Se 3d _{5/2}	53,4	53,6	53,5
Se 3d _{5/2} literatūroje	55,6		
Cheminis poslinkis	-2,2	-2,0	-2,1

CL lygmenyse neįvertinta elektron - elektroninė sąveika lygmens viduje, bet pervertina sąveika tarp artimiausių lygmenų. Mažesnių energijų AO yra platesnės, jos ir praplečia linijas į mažesnių energijų pusę (4.3d formulė).



Paveikslas 4.8 TIInSe₂ kristalo eksperimentinis Se 3d_{5/2} ir Se 3d_{3/2} dubletas.

Paveiksle 4.6a matoma Tl 4f lygmens SO sąveikos dubletas. Vaizdas pateiktas kambario temperatūroje (RT) (010) ir (001) plokštumoms ir 393K (010) plokštumoje. Visų eksperimentinių lygmenų ryšio energija yra skaičiuojama nuo Fermio lygmens. Kairiosios 4.6a smailės Tl 4f_{7/2} ryšio energija yra 118,5 eV (001) ir 118,3 eV (010) atitinkamai. Cheminis poslinkis yra 0,8 eV. 4.6b paveikslo dalyje yra pateiktas Tl 4f lygmens energija, gauta sprendžiant HFR lygtį.

In 3d ir Se 3d eksperimentiniai spektrai parodyti atitinkamai 4.7 ir 4.8 pav. Jų smailių ryšių energija skirtingoms plokštumoms bei palyginimas su literatūroje nurodytomis ryšio energijos vertėmis ir cheminiai poslinkiai pateikti 4.4 lentelėje.

4.5 lentelė. Kristalo cheminė sudėtis ir atomų tankis skirtingose plokštumose ir temperatūrose.

Cheminė sudėtis			
Elementas	Plokštuma (001)	Plokštuma (010)	Plokštuma (010) 393 K
Tl	0.98	1.04	1.05
In	1.03	1.08	1.07
Se	1.99	1.88	1.88
Atomų tankis			
Smailė	Plokštuma (001)	Plokštuma (010)	Plokštuma (010) 393 K
Tl 4f	24.5	26.0	26.2
In 3d _{5/2}	25.7	26.9	26.7
Se 3d	49.8	47.1	47.1

Tokiu būdu, elektroninės sandaros matavimai parodė cheminį poslinkį Tl būsenų +0,8 eV ir In būsenų +(0,1 - 0,6) eV į didesnių, o Se būsenų – (2,2 - 2,0) eV į mažesnių energijų pusę. Cheminis poslinkis mums parodo, kad krūvis

pereina iš Tl ir In į Se. Cheminis poslinkis yra panašus į feroelektrinio TlInS₂ kristalo [30]. Tai liudija apie panašią jonizaciją, nors TlInSe₂ kristalas nėra feroelektrikas. Plokštumos (001) Se ir In SO dupletų spektras yra platesnis, negu plokštumos (010), tai gerai matoma 4.8 pav. Tai parodo, kad stipresnė sąveika bei ryšio stipris yra išilgai [001] ašies. Visų plokštumos (010) spektrų formos skirtingose temperatūrose (RT ir 393K) yra panašios. Tai rodo, kad nėra fazinio virsmo, kuris galėtų pakeisti sąveiką šioje temperatūros srityje.

Eksperimentiškai tiriant feroelektrinius spektrus nuo švarių, 10⁻¹⁰ toro vakuume, kristalo plokštumų paviršiaus stiprūs atomų ryšiai tampa atviri. Dėl sumažėjusio kristalo paviršiuje atomų koordinacijos skaičius paviršiaus atomų potencialas skiriasi nuo tūrio atomų potencialo. Rezultatai parodė, kad keičiasi tik elektroneigiamų atomų krūviai. Paviršiaus atomų krūviai kompensuoja nutrauktų ryšių elektronų tankį išilgai [001] ašies. Eksperimentiškai tai atrodo, kad skirtingų plokštumų paviršiuje yra skirtingas atomų tankis ir skirtinga cheminė sudėtis. Tai iliustruoja 4.5 lentelė.

4.6 Išvados

1. TlInSe₂ kristalo stabilus Hartre-Foko lygtims (2.3) yra tik kvazidvimačis, statmenas c kristalografiniai ašiai, molekulinis klasteris. Jo centras yra Tl⁺ jonas, apsuptas keturiais InSe₄⁻ ligandais.
2. HFR lygtys duoda didesnes lygmenų energijos vertes ir daugiau negu du kartus platesnę VB.
3. VB sudaryta iš dviejų dalių: VB(sp), kurią sudaro Se 4p, In 5s, 5p ir Tl 6s, 6p būsenos bei VB(s), kurią sudaro Se 4s būsenos.
4. VB(sp) formos dešinįjį kraštą formuoja Se vidinių atomų 4p būsenos, o kairįjį kraštą - Se išorinių atomų 4p būsenos su žymia In 5s priemaiša. VB(sp) juostos vidurį formuoja Tl 6s, 6p būsenos priemaišos, o vingio taškus - In 4s priemaišos.

5. VB(s) dešinįjį kraštą formuoja Se vidinių atomų 4s elektronai, o kairįjį kraštą - Se išoriniai 4s elektronai.
6. Visi gilūs lygmenys taip pat skyla į dvi dalis, kurių dešinioji dalis mažiau intensyvi negu kairioji, o jų kairysis kraštas visuomet pražulnesnis negu dešinysis. Matomai taip yra dėl to, kad mažesnių energijų AO yra platesnės ir jų elektron - elektroninė sąveika su žemesnio lygmens elektronais yra didesnė.
7. CL juostos yra labai siauros, nes neįvertinama sąveika tarp elektronų sluoksnio viduje dėl AO aukštos simetrijos, t.y. elektronų judesio kiekio momentų ryšio neįskaitymo.
8. CB(p) – laidumo juostos kraštą formuoja išorinių Se_s atomų 4p elektronai.

5 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo elektroninės sandaros ir XPS tyrimas

Šiame skyriuje pateikti rezultatai, paskelbti [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37] darbuose.

5.1 Įvadas

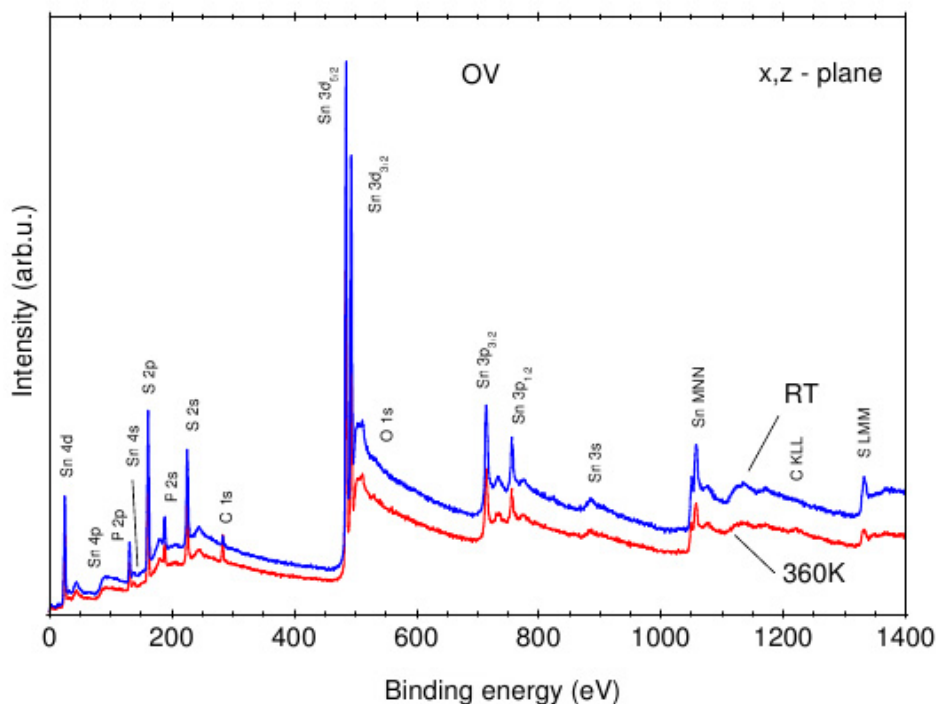
Kvazivienmačių Sb_2S_3 [42], Bi_2S_3 [43], SbSI [23], BiSI [10] ir SbSeI [11] kristalų elektroninė sandara tirta tiek teoriškai, tiek eksperimentiškai. XPS parodė didesnę gilių lygmenų ryšio energijos skilimą priklausoma nuo kristalografinės plokštumos feroelektriniame SbSI ir mažesnę gilių lygmenų skilimą neferoelektriniuose BiSI ir SbSeI kristaluose. Tai patvirtina teoriniai *ab initio* skaičiavimai. Šių kvazivienmačių kristalų valentinė juosta ir gilūs lygmenys yra labai jautrūs atomų cheminės aplinkos pokyčiams.

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ yra feroelektrinis puslaidininkinis kristalas, plačiai tiriamų feroelektrinių fosforo chalkogenidų atstovas [38]. Kambario temperatūroje (RT) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ feroelektrinėje (FE) fazėje yra monoklininis, turintis erdvinę Pc grupę. $T_c = 337$ K temperatūroje kristalas patiria antros rūšies fazinį virsmą į paraelektrinę (PE) monoklininę erdvinę grupę $P2_1/c$. Jis yra vienas geriausių pjezoelektrikų, pasižymi išskirtinėmis dielektrinėmis, įdomiomis optinėmis ir kitomis fizikinėmis savybėmis [38]. Žemiau T_c keturi Sn atomai ženkliai pasislenka $[100]$ kryptimi centrosimetrinės fazės atžvilgiu. Du Sn atomai pasislenka išilgai $[010]$ krypties per $0,04 \text{ \AA}$, o kiti du pasislenka per tą patį atstumą išilgai $[0\bar{1}0]$ krypties. Du neekvivalentūs Sn atomai pasislenka per $0,325 \text{ \AA}$ išilgai $[100]$, $0,044 \text{ \AA}$ išilgai $[010]$ ir $0,094 \text{ \AA}$ išilgai $[001]$, bei per $0,225 \text{ \AA}$ išilgai $[100]$, $0,044 \text{ \AA}$ išilgai $[010]$ ir $0,033 \text{ \AA}$ išilgai $[001]$ krypčių atitinkamai. Atomų P ir S poslinkiai T_c metų vienodi.

Nepaisant intensyvių tyrinėjimų, šio kristalo elektroninė sandara beveik netirta, nežinoma fazinio virsmo įtaka jai.

5.2 Sn₂P₂S₆ kristalo XPS

Tyrinėjamas Sn₂P₂S₆ monokristalas buvo išaugintas Bridžneno metodu. Optiškai skaidrus kristalas buvo 2 cm aukščio ir 1 cm² ploto. Šių kristalų savybės buvo tirtos pasitelkus Rentgeno fotoelektroninę spektroskopiją. Gauti valentinės juostos (VB) ir svarbiausių gilesnių lygmenų paraelektrinės ir feroelektrinės fazių spektrai nuo įvairių kristalografinių plokštumų žr.(5.1 pav.). Fotoelektronų sužadavimo šaltinis ir čia buvo Al K_α 1486,6 eV monochromatinė spinduliuotė. Sužadintų fotoelektronų spektrai matuoti energijos ruože nuo 0 iki 1400 eV. Tirti švarūs nuo aplinkos įtakos izoliuoti kristalai, atskelti 10⁻¹⁰ toro vakuume. Kalibravimui naudota anglies C 1s linija.



Paveikslas 5.1 Sn₂P₂S₆ kristalo XPS x,z plokštumoje skirtingose temperatūrose.

Eksperimentiškai gautos fotoelektronų energijos yra palygintos su teoretinių *ab initio* skaičiavimų rezultatais molekuliniam Sn₂P₂S₆ kristalo modeliui. Apskaičiuota ir eksperimentiškai patvirtinta kristalo VB sandara abiejose fazėse, iširta feroelektrinio fazinio virsmo įtaka VB sandarai ir gilių lygmenų

spektrams. Nustatyta, kaip fazinis virsmas keičia atomų krūvius, ryšių stiprius, VB elektroninę sandarą ir gilių lygmenų juostų pločius bei Sn, P ir S atomų cheminius poslinkius, kurie priklauso nuo kristalografinės plokštumos.

5.3 Teorinė $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo XPS juostų analizė ir jo molekulinis modelis

Teorinės būsenų padėtys ϵ gautos sprendžiant Hartri-Foko-Rutano HFR matricine lygtį (2.3).

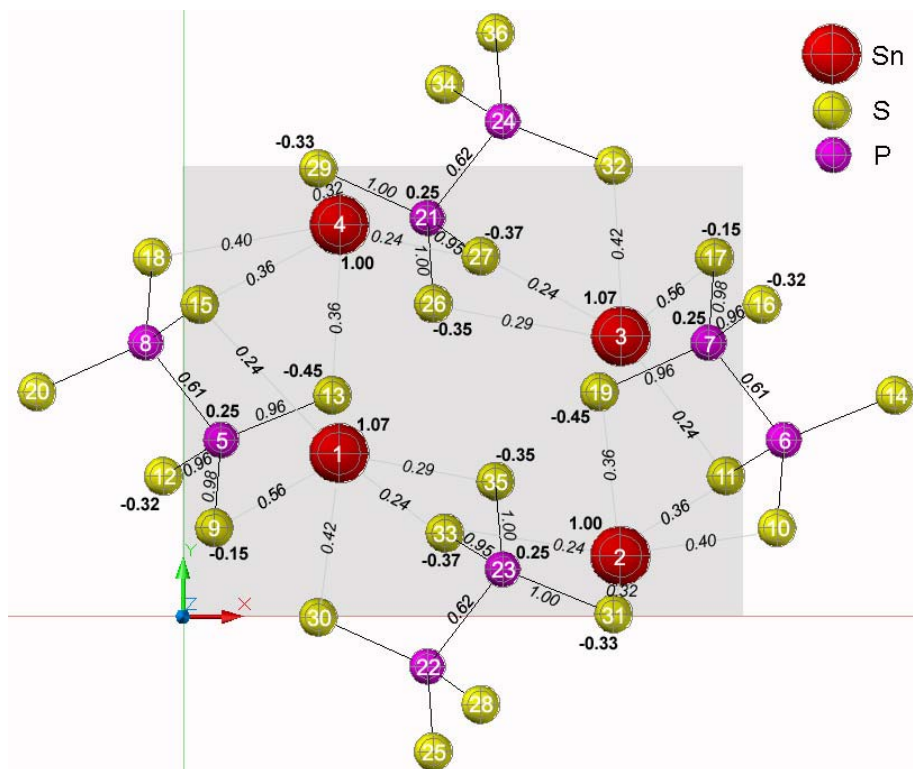
5.1 lentelė. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ klasterio atomų koordinatės feroelektrinėje fazėje (kairėje) ir paraelektrinėje fazėje (dešinėje).

	x	y	z
Sn1	2,4702	2,7288	6,3324
Sn2	7,2251	1,0154	3,0764
Sn3	7,2907	4,6841	0,241
Sn4	2,5358	6,5487	3,497
P1	0,5742	2,9557	2,8706
P2	8,6821	4,574	3,652
S1	0,4302	1,4827	4,2492
S2	9,024	2,3462	1,1644
S3	2,4319	3,6971	2,6029
S4	0,1618	5,2135	5,3726
S5	8,8103	6,0035	2,2278
S6	6,8596	3,7525	3,9015
P3	4,0585	6,6588	0,3959
P4	5,1978	0,7885	6,1267
S7	4,0554	5,2292	5,4839
S8	4,9167	6,0193	2,1165
S9	2,236	7,4803	0,6454
S10	7,0555	0,0472	5,859
S11	4,2691	1,3981	4,4205
S12	5,1851	2,2615	0,9931

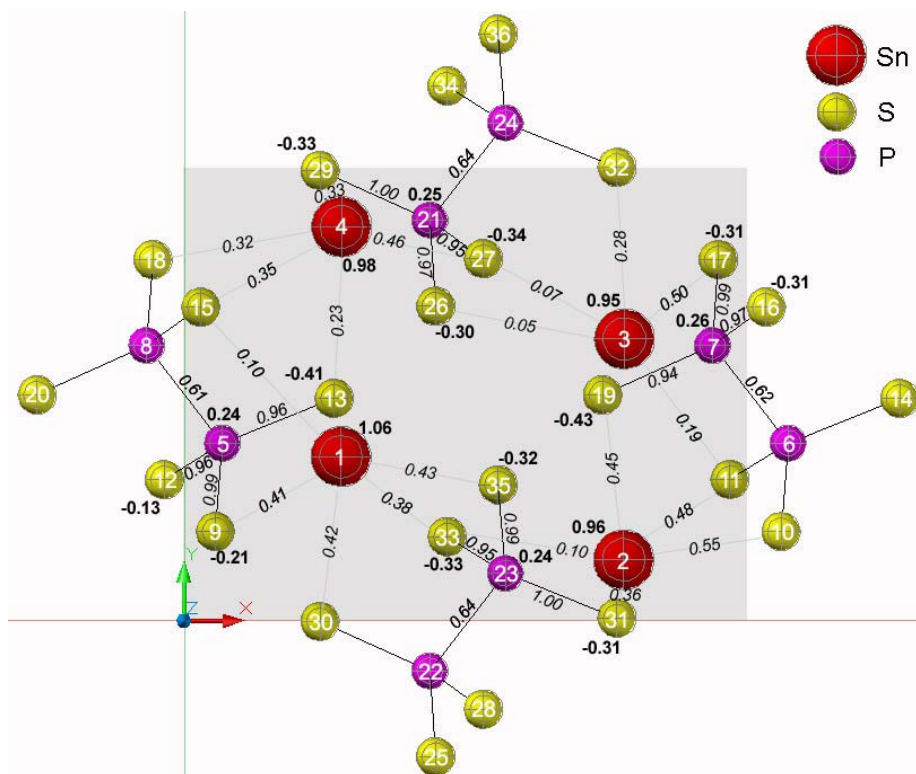
	x	y	z
Sn1	2,1474	2,7665	6,2795
Sn2	6,8955	0,9801	3,0052
Sn3	7,0807	4,7267	0,2692
Sn4	2,3326	6,513	3,5435
P1	0,5693	2,9328	2,8775
P2	8,6588	4,5603	3,6712
S1	0,4457	1,4806	4,2946
S2	9,0314	2,3154	1,1604
S3	2,4078	3,7278	2,6136
S4	0,1968	5,1777	5,3882
S5	8,7824	6,0125	2,254
S6	6,8203	3,7653	3,9351
P3	4,0448	6,6794	0,3969
P4	5,1833	0,8138	6,1518
S7	4,0343	5,2272	5,5284
S8	4,9449	6,0619	2,1139
S9	2,2063	7,4744	0,6608
S10	7,0219	0,0187	5,8879
S11	4,2832	1,4312	4,4347
S12	5,1939	2,2659	1,0203

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo energetinių būsenų ϵ_i analizė atlikta pagal (2.7) formulę. Norint apskaičiuoti ϵ_i , reikalingas adekvatus molekulinis modelis, ku-

riam bus taikomos HFR lygtys. Toks modelis turi turėti lyginį molekulių skaičių. Teorinėms skaičiavimams $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalui buvo pasiūlytas klasteris $\text{Sn}_8(\text{P}_2\text{S}_6)_8$, kuris pavaizduotas 5.2 ir 5.3 paveiksluose. Patamsinta sritis yra $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ klasteris, duodantis stabilius HFR sprendinius. Klasterio atomų koordinatės skirtingoms fazėms duotos 5.1 lentelėje. 5.2 ir 5.3 paveiksluose yra sunumeruoti atomai, nurodyti ryšio stipriai bei atomų krūviai (papildomi kristalo rezultatai yra pateikti prieduose).



Paveikslas 5.2 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo sandara PE fazėje 360K temperatūroje. Atomų krūviai (pajuodinti) ir ryšio stipriai, suskaičiuoti HFR metodu $\text{Sn}_8(\text{P}_2\text{S}_6)_8$ klasteriui.



Paveikslas 5.3 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo sandara FE fazėje kambario temperatūroje. Atomų krūviai (pajuodinti) ir ryšio stipriai, suskaičiuoti HFR metodu $\text{Sn}_8(\text{P}_2\text{S}_6)_8$ klasteriui.

5.4 Kristalo elektroninio tankio kitimas fazinio virsmo metu

Mūsų modelio $\text{Sn}_8(\text{P}_2\text{S}_6)_8$ rėmuose alavo atomų Malikeno krūviai gauti artimi +1. Tai joninis $\text{Sn}^+(\text{P}_2\text{S}_6)^-$ tipo kristalas. Šis rezultatas gautas automatiškai tiek minimaliam $\text{Sn}_4(\text{PS}_3)_4$ klasteriui, tiek $\text{Sn}_8(\text{P}_2\text{S}_6)_8$ klasterio modeliams. [10] darbo modelyje laikoma, kad Sn atiduoda 2 elektronus lygandams P_2S_6 .

Sn atomai sudaro 8 ryšius su P_2S_6 lygandų S atomais [38]. 5.2 ir 5.3 pav. parodyti tik 5 ryšiai, kiti 3 ryšiai susidaro su aukštesniais ar žemesniais lygandais z ašies kryptimi (žr. 5.2 ir 5.3 pav.). Mūsų modelio rėmuose fazinio virsmo metu, labiausiai keičiasi 3Sn krūvis ir jo aplinkos ryšių stipriai. 3Sn atomo ryšiai su 21P lygandų smarkiai sumažėja (5.2 lentelė). Taip yra todėl, kad $\text{Sn}_8(\text{P}_2\text{S}_6)_8$ modelyje 3Sn valentingumas pasikeičia nuo 2,99 FE fazėje iki

1,92 PE fazėje, nors 3Sn atomo koordinatės pasikeičia labai nežymiai, netgi mažiau negu 1Sn ar 2Sn atomo (5.3 lentelė).

5.2 lentelė. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ klasterio atomų krūviai FE fazėje (kairėje) PE fazėje (dešinėje).

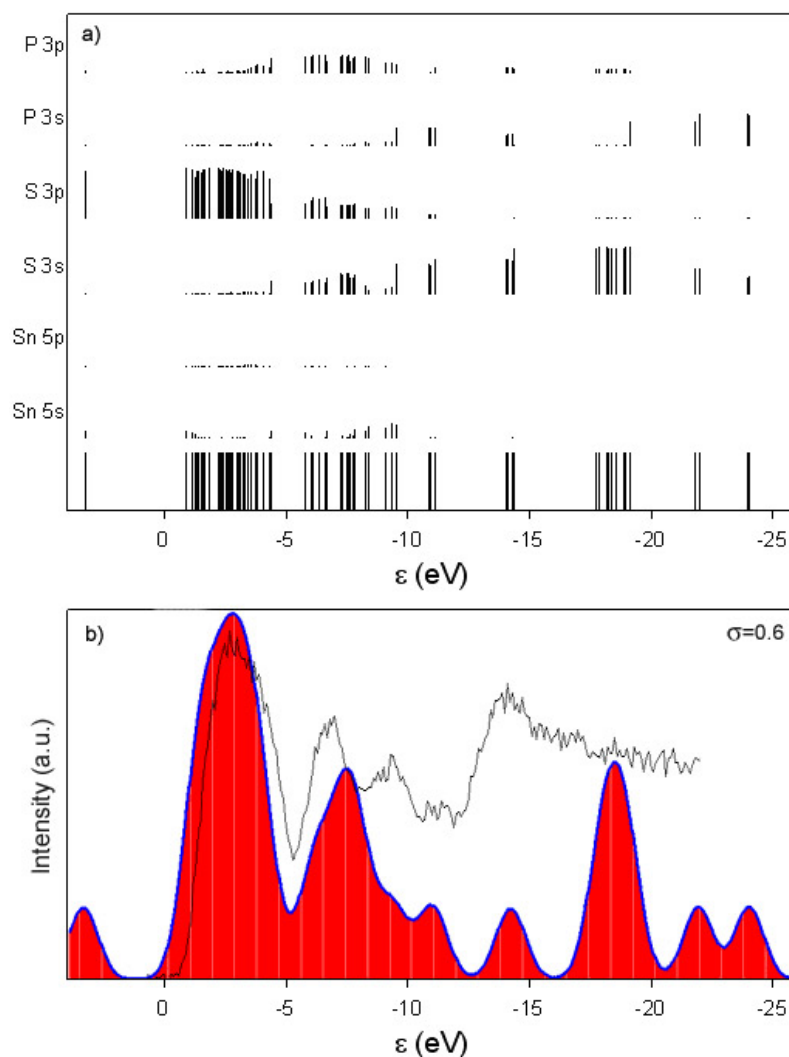
Sn-S	fero	para	Sn-S	fero	para
1-9	0,41	0,56	2-10	0,55	0,40
1-15	0,10	0,24	2-11	0,48	0,36
1-30	0,42	0,42	2-19	0,45	0,36
1-33	0,38	0,24	2-31	0,36	0,32
1-35	0,43	0,29	2-33	0,10	0,24
3-11	0,19	0,24	4-13	0,23	0,36
3-17	0,50	0,56	4-15	0,35	0,36
3-26	0,05	0,29	4-18	0,32	0,40
3-27	0,07	0,24	4-27	0,46	0,24
3-32	0,28	0,42	4-29	0,33	0,32

5.3 lentelė. Sn atomų valentingumai ir koordinacių pasikeitimas pereinant iš PE į FE fazę.

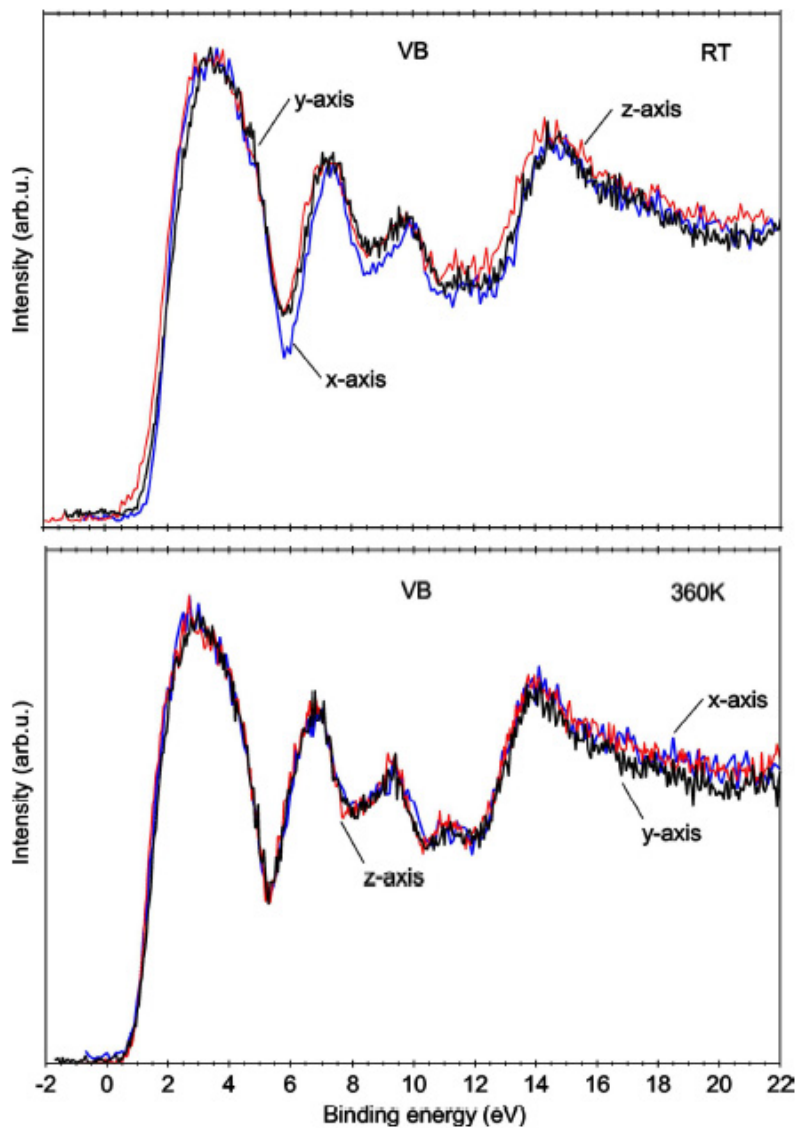
A	Sn1		Sn2		Sn3		Sn4	
	para	fero	para	fero	para	fero	para	Fero
V_A	3,03	2,99	2,81	2,7 2	1,92	2,99	2,81	2,72
Δx_A	-0,32		-0,33		-0,21		0,20	
Δy_A	0,04		-0,03		0,04		-0,03	
Δz_A	-0,05		-0,07		0,03		0,04	
Δq_A	0,01		0,04		0,12		0,02	

5.1 Fazinio virsmo įtaka valentinės juostos formai

Bendras $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo XPS vaizdas nuo 0 iki 1400 eV energijos srityje x,z kristalografinėje plokštumoje skirtingose temperatūrose parodytas 5.1 paveiksle. Jame matomos O 1s ir C 1s, pagal kurį spektras buvo kalibruotas,



Paveikslas 5.4 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo PE fazės VB energetinių būsenų analizė: a) atomo A būsenos nl elektroninio tankio įtaka (%) molekulinei būsenai ϵ_i (5.1 formulė), b) kristalo eksperimentinės valentinės juostos XPS (laužyta linija) palyginimas su teoriškai apskaičiuota $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ klasteriui energetinių būsenų aproksimacija Gauso funkcijomis (2.9).



Paveikslas 5.5 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo FE fazės (viršuje) ir PE fazės (apačioje) XPS VB trijose kristalografinėse plokštumose.

linijos. Kitų kristalografinių plokštumų spektrai panašūs į x,z plokštumas, tik FE fazės smailės yra aukštesnės už PE fazės. Taip yra dėl to, kad FE fazėje išsklaidyti elektronai duoda foną. Ožė spektrai Sn MNN, S LMM ir C KLL irgi pastebimi aukštesniu energijų srityje.

Teorinė XPS kreivė (žr. 5.4 pav.) iš esmės atkartoja eksperimentinės XPS intensyvumų kreivės vingius, tačiau teorinė kreivė yra paplitusi eksponentiškai didesnių energijų krašte. Teoriškai apskaičiuotas VB plotis 24,97 eV FE fazei ir 23,15 eV PE fazei yra didesnis, negu eksperimentinis 17 eV.

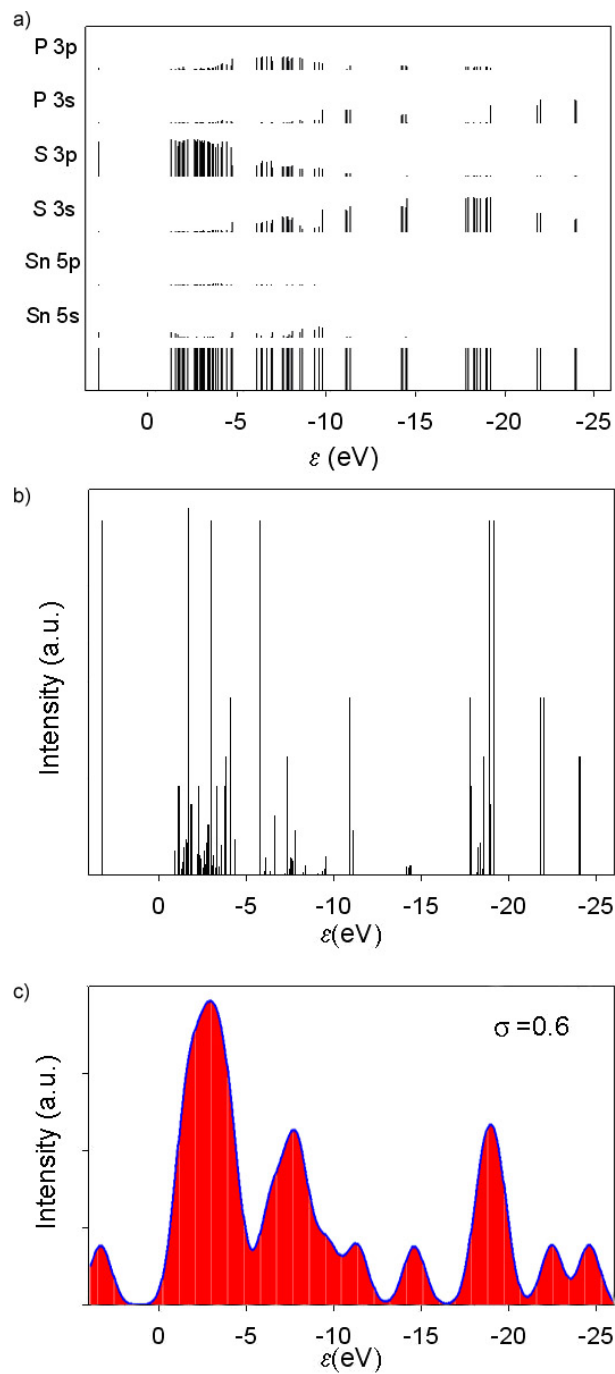
Tai rodo, kad HFR metodas pervertinta elektron - elektroninę sąveiką. Kamieno elektronai išplečia juostų didesnių energijų kraštą. Tokį pat vaizdą mes matome ir eksperimento metu gautame XPS. Visų juostų didesnių energijų kraštas yra pražulnesnis, o mažesnių energijų kraštas statesnis. Tai gerai matoma 5.4, 5.6 ir 5.7 paveiksluose.

Kaip matyti iš 5.5 paveikslo, eksperimentinės VB formos nepriklauso nuo kristalo plokštumos. Mūsų skaičiavimai atlikti Γ taške, o teorinės būsenų energijų vertės yra invariantiškos koordinačių transformacijoms.

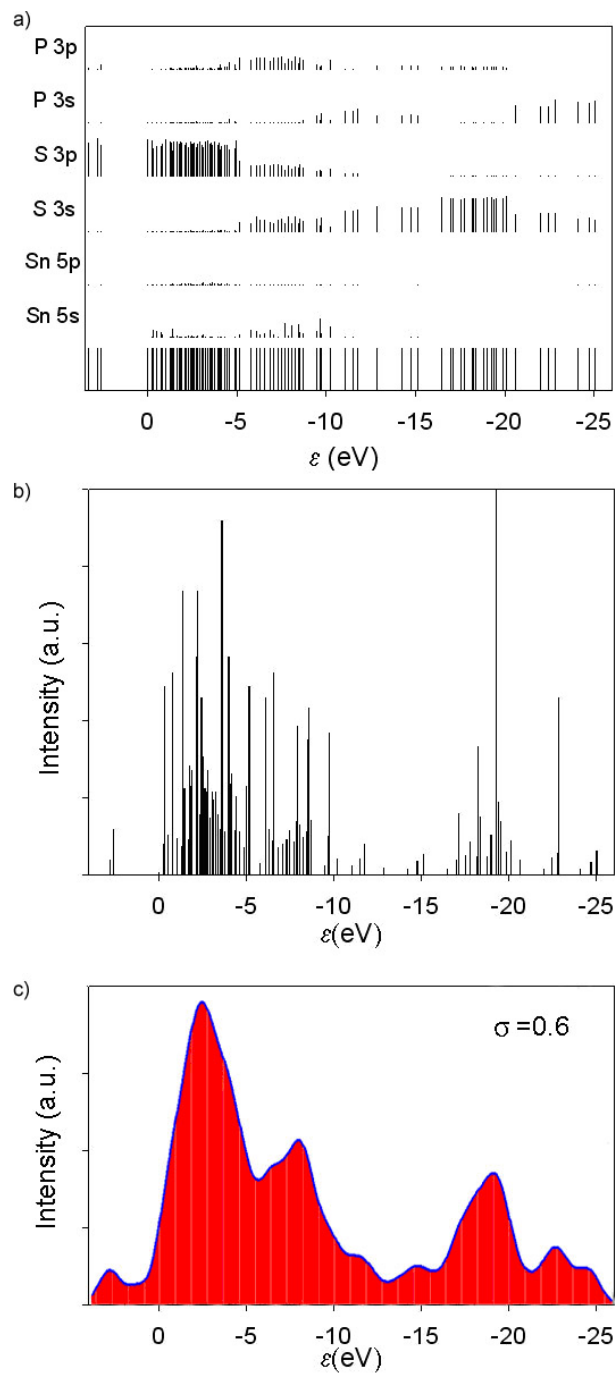
Tačiau būsenų tankio aproksimacijos smailėmis rodo, kad PE fazėje yra daugiau kvaziišsigimusių būsenų, (palyginkite 5.6b pav. PE fazę ir 5.7b pav. FE fazę). PE fazėje intensyvumų smailės yra retesnės, tačiau aukštesnės. PE fazė turi 5 kvaziišsigimusias būsenas, jų $\Delta\varepsilon = 0,0001$ H. Viena būseną -2 eV srityje mūsų skaičiavimo tikslumu yra pilnai išsigimusi (5.6 pav.).

FE fazėje lieka vienas kvaziišsigimęs lygmuo. Jis išeina už 5.7 pav. rėmų. Kita intensyvumo smailė yra -4 eV srityje, $\Delta\varepsilon = 0,0008$ H yra 8 kartus mažesnė negu PE fazės (5.7 pav.). Todėl parafazės intensyvumų smailės yra aštresnės, minimumai gilesni (5.6 pav.). Eksperimentinės PE fazės XPS juostos, kaip ir teorinės, labiau dantytos, negu FE fazės.

Integralinės XPS juostos FE fazei ir PE fazei lieka panašios (žr. 4.5c pav.), juostos procentinė elektroninė sandara taip pat lieka panaši, tik dėl lygmenų kvaziišsigimimo parafazės juosta retesnė (5.6, 5.7a pav.).



Paveikslas 5.6 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo PE fazės valentinės juostos energetinių būsenų analizė $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ klasteriui. a) ϵ_i būsenų juostelė iš (2.3) lygties ir atominių būsenų indėliai (%) iš (5.1), b) būsenų tankio smailės iš (2.8) formulės, c) būsenų aproksimacija Gauso funkcijomis (2.9).



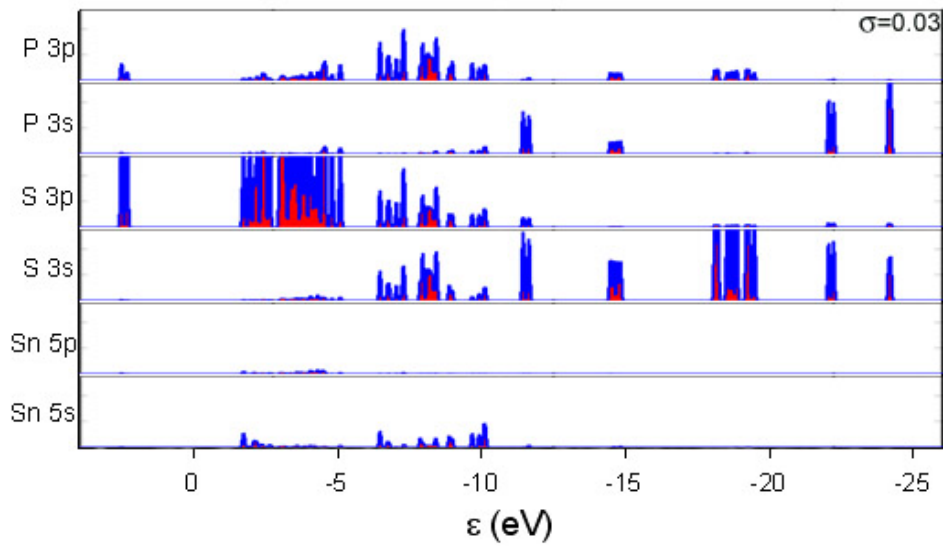
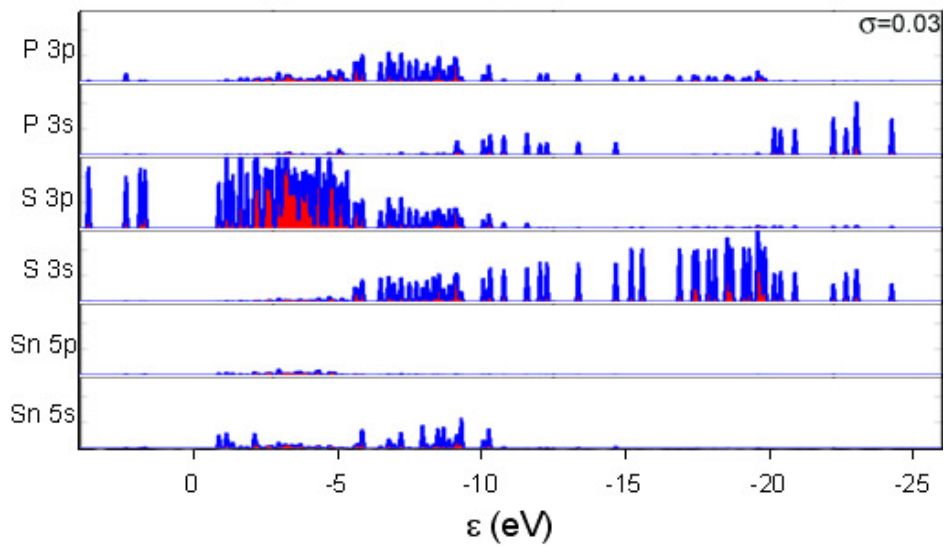
Paveikslas 5.7 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo FE fazės valentinės juostos energetinių būsenų analizė: a) atomo A būsenos nl elektroninio tankio įtaka (%) molekulinei būsenai ϵ_i (5.1) formulė, b) būsenų tankio smailės iš (2.8) formulės, c) būsenų ap-
 roksimacija Gauso funkcijomis (2.9).

Paveikslų 5.4, 5.6 ir 5.7 a dalyse parodytas VB būsenų atomų elektroninio tankio pasiskirstymas, kuris gaunamas sprendžiant HFR lygtį (2.3). Sprendimo rezultatus GAMESS gražina, priklausomai nuo modelio, didelės apimties tekstinių failų pavidalu. GAMESS rezultatams apdoroti buvo kuriamos papildomos programos. Jų dėka gauname ne tik VB būsenų atomų elektroninio tankio pasiskirstymą, bet ir pačią energetinių būsenų juostą. Paveiksle 5.8 parodyti VB skirtingose fazėse būsenų atomų elektroninio tankio pasiskirstymas, apksimuotas Gauso funkcijoms (2.9), kas duoda žymiai ryškesnį vaizdą, padedanti atlikti grafinį VB FE ir PE fazių analizę.

FE fazėje draustinės juostos plotis tarp valentinės juostos (VB) ir laidumo juostos (CB) susiaurėja nuo 4,14 eV PE fazei iki 2,64 eV FE fazei. Valentinės juostos pagrindinę smailę (nuo 0 eV iki -5 eV), kaip ir PE fazei, sudaro S 3p elektronai, tik ji retesnė, o jos kairįjį (jonizacijos potencialo) kraštą sudaro S 3p su kelių procentų P 3p priemaišomis. Sn 5s būsenos priemaišų nelieka. Ant-rają smailę tarp -5 iki -10 eV formuoja S 3p, S 3s ir P 3p elektronai. Smailę nuo -15 iki -21 eV formuoja S 3s elektronai, žemesnių energijų krašte su P 3p priemaišomis, o didesnių energijų krašte su P 3s priemaišomis. VB didesnių energijų kraštą nuo -20,5 eV formuoja P 3s apie 50 procentų su 30 procentų S 3s būsenų priemaiša.

PE fazėje nuo 4 iki 2 eV yra laidumo juosta, kurios didesnes energijas kraštą sudaro S 3p elektronai. Valentinės juostos pagrindinę smailę (nuo -1 eV iki -5 eV) sudaro S 3p elektronai, o jo kairįjį (jonizacijos potencialo) kraštą sudaro S 3p su 13% Sn 5s ir kelių procentų P 3p priemaišomis. Nuo -5 iki -12 eV juostos dalį formuoja s ir p-tipo S 3p, S 3s ir P 3p, Sn 5s elektronai. Nuo -11 eV p-tipo elektronų beveik nebelieka, vyrauja S 3s ir P 3s elektronai. Smailę ties -14 eV formuoja S 3s elektronai, o prie -18,5 eV vyrauja S 3s su P 3s priemaišinis elektronų tankis. Nuo -25 eV vyraujanti tampa P 3s būsenos su S 3s priemaiša. PE fazės aukštesnės smailės, ryškesnė VB juostinė sandara, o FE fazėje juostos išplinta, Sn būsenų indėlis menkas, nes Sn savo elektronus ati-

duoda S ir P. Penkios eksperimentinės juostos -3,3, -7,2, -9,7, -11,5 ir -14,5 gerai sutampa su [41] rezultatais.



Paveikslas 5.8 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ klasterio VB būsenų atomų elektroninio tankio pasiskirstymas. FE fazėje (viršuje) ir PE fazėje (apačioje)

5.2 Kamieno XPS juostų analizė

Gilesnių sluoksnių ryškiausios smailės, gautos eksperimento metu, yra Sn 3d, Sn 4d, Sn 3p, P 2p ir S 2p (žr. 5.1 paveikslą). Lentelėje 5.4 parodytas šių ir kitų lygmenų išmatuotų energijų palyginimas su energijomis, gautomis sprendžiant HFR lygtį $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ modeliui skirtingose fazėse. Apskaičiuotų lygmenų ir eksperimentinės fotoelektroninių spektrų XPS padėtys skiriasi vidutiniškai 10% (žr. 5.4 lent.), t. y. daugiausiai dėl išėigos darbo neįskaitymo. Be to, pariktas kvantmechaninis metodas neįvertina sukinio - orbitos sąveikos.

Apskaičiuotos kamieninių lygmenų padėtys gana gerai sutampa su eksperimentinėmis vertėmis. Lygmenų PE fazės juostų pločiai yra siauresni, negu FE fazės. FE fazės klasterio energija yra didesnė, negu PE fazės. Taigi, ši būseną yra stabilesnė. Visi lygmenys pažemėja. Ferofazėje sąveikos tarp elektronų yra didesnės. Jos ir praplečia juostas.

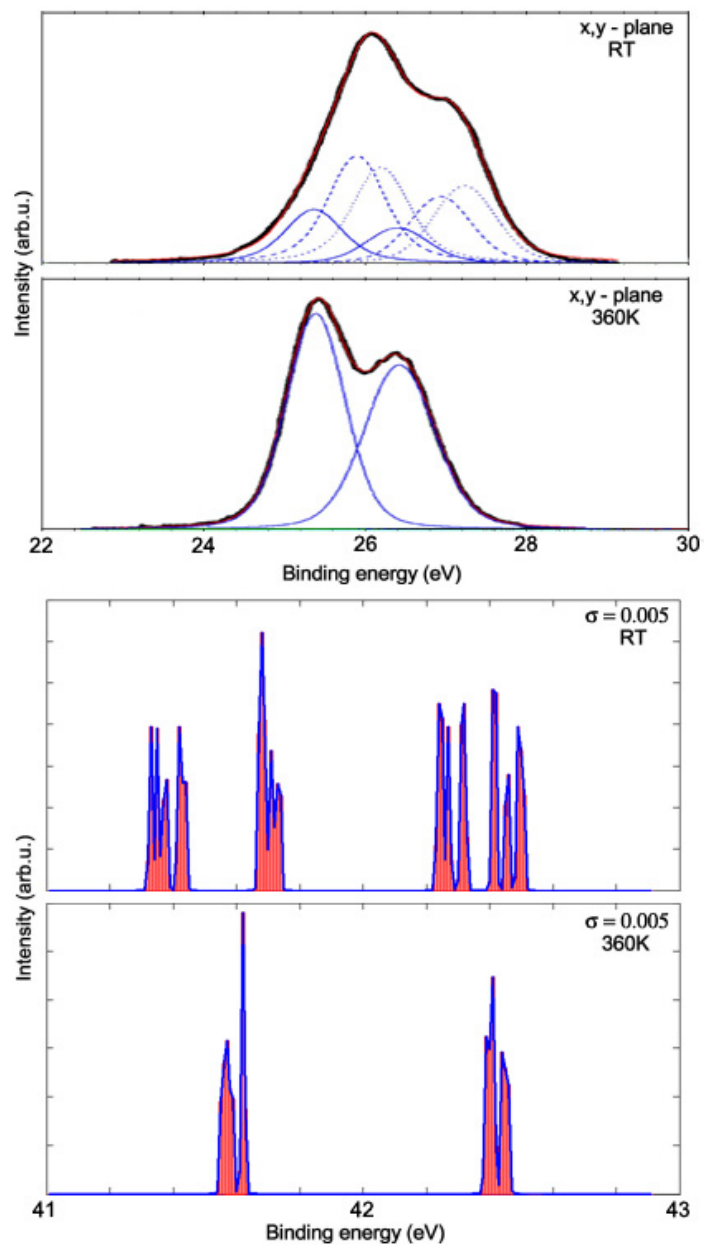
5.4 lentelė. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ energetinės juostos (eV), apskaičiuotos HFR $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ modeliui.

		FE fazė		PE fazė		Eksperimentas	
		$-\epsilon_i$ min	$-\epsilon_i$ max	$-\epsilon_i$ min	$-\epsilon_i$ max		
Sn	3s	860,74	859,68	860,31	860,28	875	900
Sn	3p	741,21	740,13	740,78	740,73	710	760
Sn	3d	520,27	519,19	519,84	519,79	485	497
S	2s	246,33	240,17	244,91	241,46	224	228
P	2s	210,12	207,90	209,59	208,81	188	191
S	2p	182,31	175,99	180,88	177,28	161	164
Sn	4s	153,15	152,13	152,75	152,71	136	141
P	2p	151,98	149,73	151,46	150,64	131	134
Sn	4p	111,22	110,12	110,79	110,70	90	95
Sn	4d	40,52	39,42	40,10	39,98	24	28

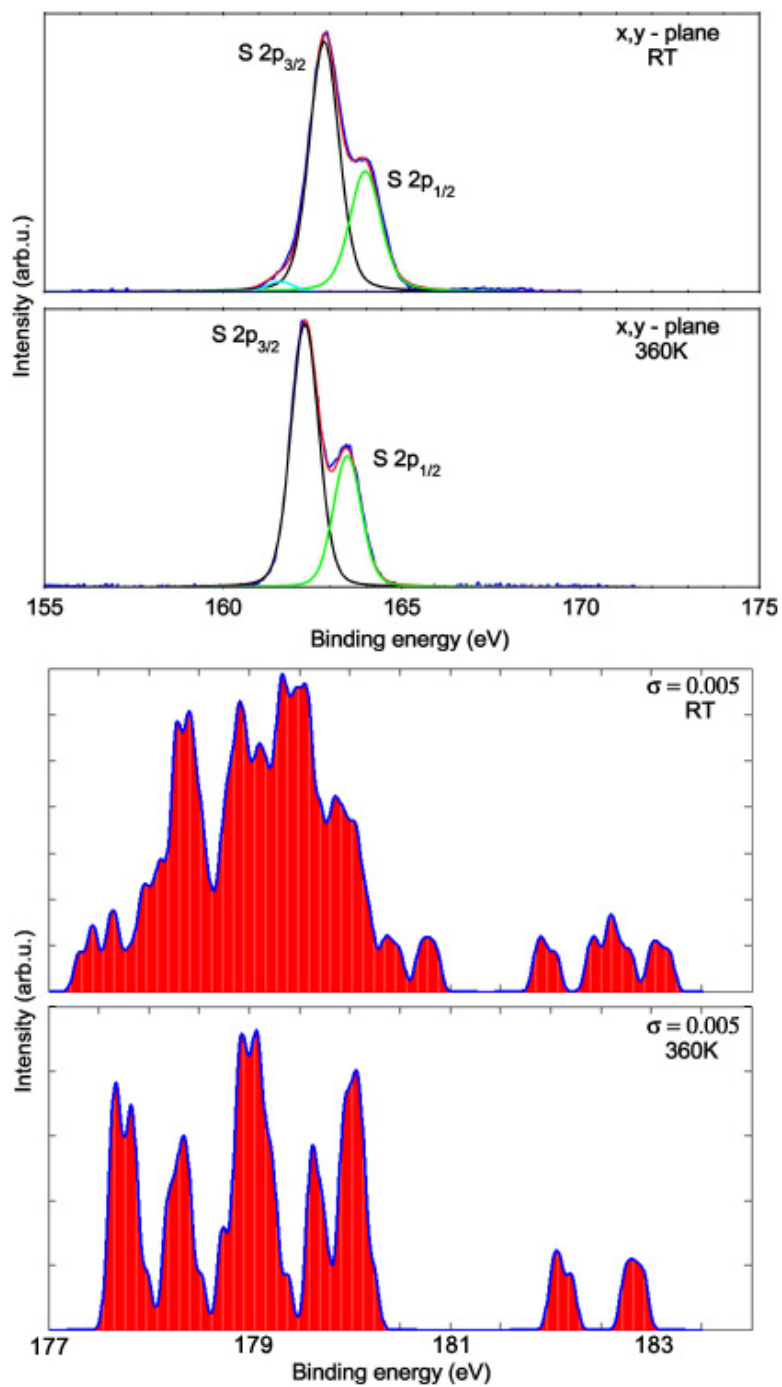
5.5 lentelė. Sn₂P₂S₆ kristalo eksperimentinės atomų ryšio energijos ir cheminiai poslinkiai skirtingose plokštumose FE fazėje (RT) ir PE fazėje (360K).

Smailė	Ryšio energija (eV)					
	RT y,z	360K y,z	RT x,y	360K x,y	RT z,x	360K z,x
P 2p _{3/2}	132,0	131,8	132,6	132,1	132,3	131,8
P 2p _{3/2} literatūroje	130,0					
Cheminis poslinkis	2,0	1,8	2,6	2,1	2,3	1,8
P 2p _{1/2}	132,9	132,6	133,5	133,0	133,2	132,6
P 2p _{1/2} literatūroje	131,0					
Cheminis poslinkis	1,9	1,6	2,5	2,0	2,2	1,6
S 2p _{3/2}	162,3	161,9	162,7	162,3	162,4	161,7
S 2p _{3/2} literatūroje	164,0					
Cheminis poslinkis	-1,7	-2,1	-1,3	-1,7	-1,6	-2,3
S 2p _{1/2}	163,5	163,0	163,9	163,5	163,6	162,9
S 2p _{1/2} literatūroje	165					
Cheminis poslinkis	-1,5	-2,0	-1,1	-1,5	-1,4	-2,1
Sn 3d _{5/2}	486,7	486,5	486,9	486,3	486,8	486,3
Sn 3d _{5/2} literatūroje	485,0					
Cheminis poslinkis	1,7	1,5	1,9	1,3	1,8	1,3
Sn 3d _{3/2}	495,1	494,9	495,3	494,7	495,5	494,6
Sn 3d _{3/2} literatūroje	493,0					
Cheminis poslinkis	2,1	1,9	2,3	1,7	2,5	1,6

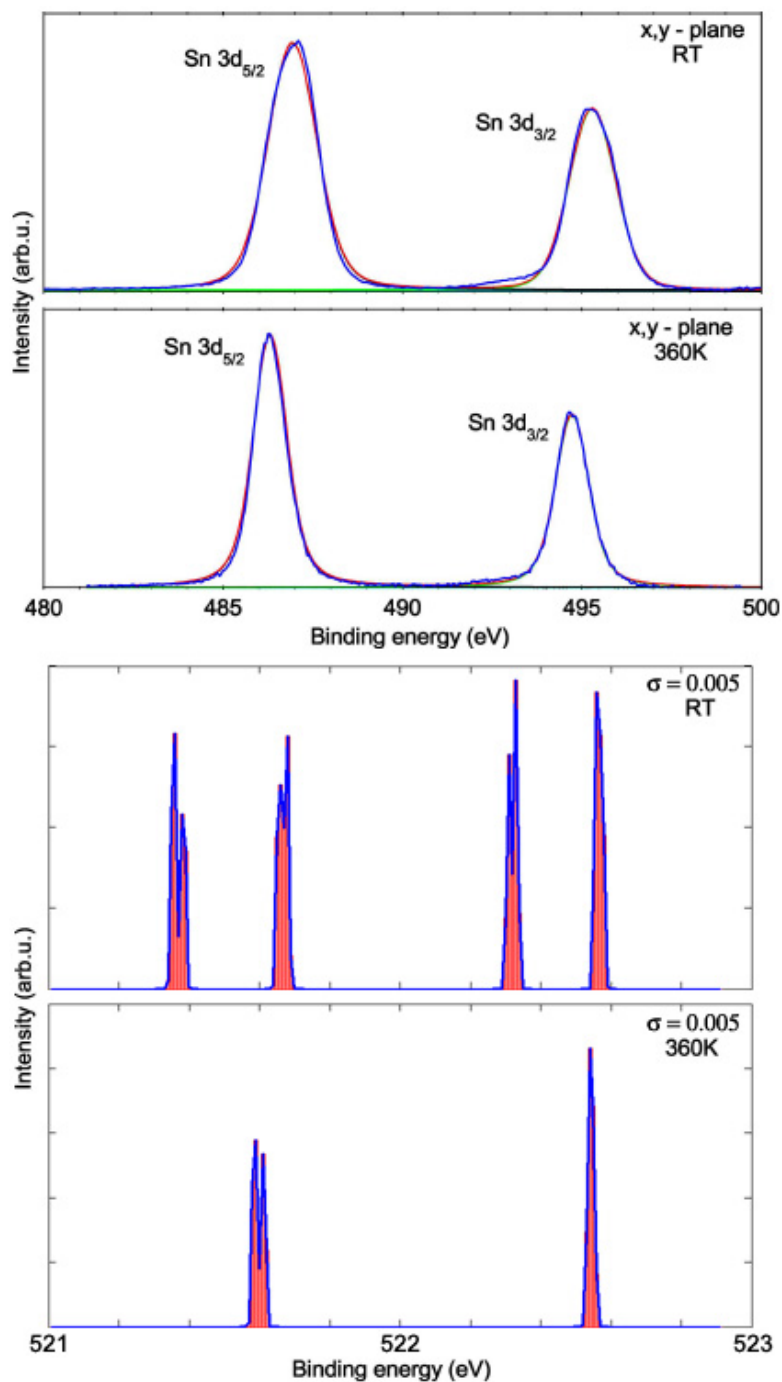
Apskaičiuotuose lygmenų spektruose lengvai įžiūrima sava struktūrą, skilimas į dvi dalis - intensyvesnę ir mažiau intensyvią (žr. 5.9, 5.10 ir 5.11 pav. apatinę dalį). Tokius skilimus jau matėme SbSI, SbSeI, BiSI, TlInSe₂ kristalų teoriniuose spektruose (žr. 3.12, 3.13, 4,7 pav.).



Paveikls 5.9 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo eksperimentinēs Sn 4d būsenos FE (RT) ir PE (360K) fazēs (viršutinē daļē) palyginimas su apskaičiuotomis (apatinē daļē).

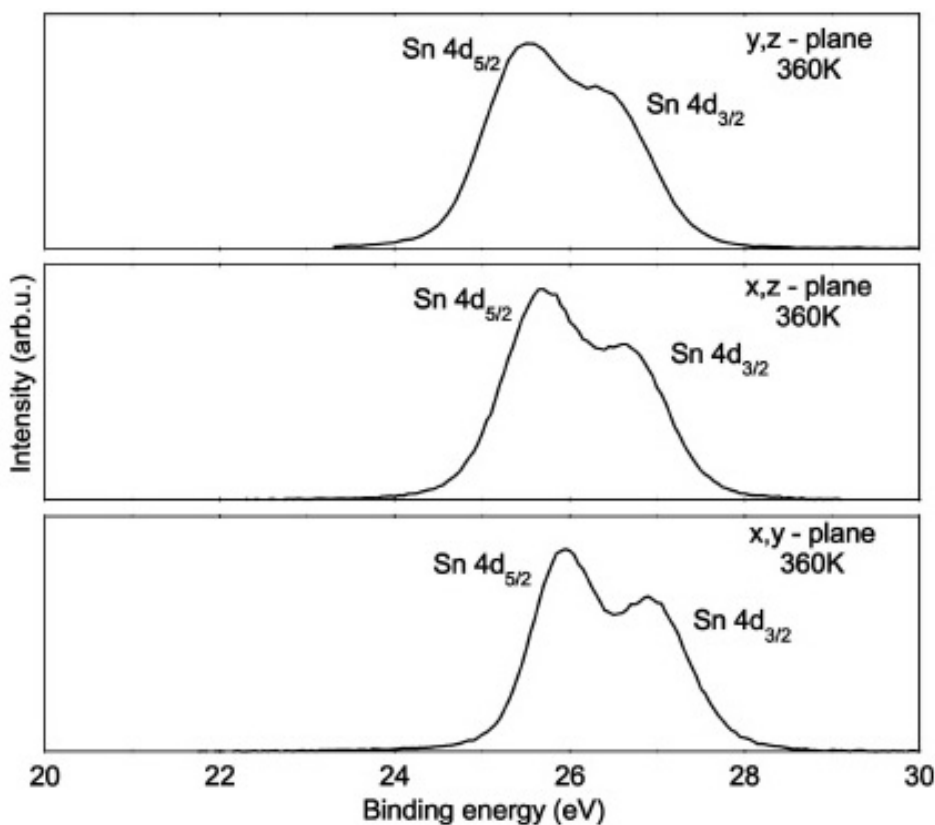


Paveikslas 5.10 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo eksperimentinės S 2p būsenos FE (RT) ir PE (360K) fazėms (viršutinė dalys) palyginimas su apskaičiuotomis (apatinė dalys).



Paveikls 5.11 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo eksperimentinēs $\text{Sn } 3d$ būsenos FE (RT) ir PE (360K) fazēs (viršutinē daļā) palyginimas su apskaičiuotomis (apatinē daļā).

Eksperimento metu gautos ryšio energijos bei atomų cheminiai poslinkiai pavaizduoti 5.5 lentelėje. Elektroninės posistemės pasikeitimą fazinio virsmo metu parodo cheminis poslinkis. Sn ir P būsenos paslenka į didesnę ryšio energijos pusę, o S į mažesnę. Toks cheminis poslinkis parodo, kad krūvis perėina iš Sn ir P į S atomus. Tai pat matome, kad ryšio energija ir cheminiai poslinkiai priklauso nuo kristalografinės plokštumos bei nuo to, kokioje fazėje yra kristalas. Sn ir P atomų FE fazėje cheminiai poslinkiai yra didesni už S atomų.



Paveikslas 5.12 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo Sn 4d sukinio – orbitos dubleto anizotropija PE fazėje.

Paveiksluose 5.9, 5.10 ir 5.11 parodyti Sn 4d, S 2p ir Sn 3d sulinio – orbitos dubletai x,y plokštumose FE ir PE fazėse. Feroelektrinėje fazėje visos eksperimentinės juostos platesnės negu paraelektrinėje fazėje. Tai byloja apie stipresnę sąveiką ir didesnę ryšių stiprį. Sn 3d ir 4d spektrai gali būti aprašyti

dviem linijomis PE fazėje. Taip yra todėl, kad PE fazėje visi Sn jonai yra ekvivalentūs, o FE fazėje egzistuoja dvi neekvivalentios Sn jonų poros.

Sn 4d spektro linijos PE fazėje (5.9 pav.) gali būti apibūdintos dviem Voido (Voight) kontūrais su 1.04 eV skilimu ir 1.02 - 0.85 eV pločiu. Tokie spektrai aiškiai yra susieti su keturiais ekvivalentiškais Sn atomais. Ferofazėje spektras geriausiai aprašomas trimis dubletais su artimu 1.04 eV skilimu. Vienas dubletas yra padedamas į energijos padėtį, kaip ir PE fazės atveju, o kiti du paslenkami į aukštesnių energijų pusę. Linijų pločiai irgi panašūs į PE fazės 0.85 - 0.91 eV linijų pločius.

Kaip keičiasi Sn 4d energija priklausomai nuo kristalografinės plokštumos parodyta 5.12 paveiksle. Ryškiai matome, kaip pereinant iš y,z (x kryptis) į x,y (z kryptis) keičiasi ryšio energija bei ryškėja Sn 4d_{5/2} ir Sn 4d_{3/2} smailės toje pačioje PE fazėje.

5.3 Išvados

1. Molekulinis kristalo modelis adekvačiai atspindi kristalo elektroninę sandarą.
2. Teoriškai apskaičiuotos ryšio energijos vertės artimos eksperimentinėms.
3. Apkaičiota valentinės juostos sandara ir forma patvirtina eksperimentinius rezultatus.
4. Ryšio energijos ir cheminiai poslinkiai yra anizotropiniai.
5. Feroelektrinis fazinis virsmas keičia kristalo valentinės juostos elektroninę sandarą, ryšio energiją ir cheminius poslinkius. Neekvivalentinės Sn jonų padėtys ferofazėje suskaldo Sn 3d ir Sn 4d dubletas.

6 Pagrindinės išvados

Pirmą kartą teoriškai ištirta puslaidininkinių feroelektrikų ir jiems izostruktūrinių kristalų elektroninė sandara bei valentinės ir gilių lygmenų juostų forma, rezultatai eksperimentiškai patvirtinti Rentgeno fotoelektronine spektroskopija. Nustatyta kad:

1. Kvazivienmačių feroelektrinių SbSI (bei neferoelektrinių SbSeI) kristalų valentinę juostą sudaro s (Sb 5s, S(Se) 3s ir I 5s) ir p (Sb 5p, S(Se) 3p ir I 5p) juostos, o jos formą lemia skirtingų ryšių ir krūvių paviršinių sluoksnių ir tūrio atomai. Laidumo juostą lemia Sb 5p būsenos.
2. Kvazivienmačių neferoelektrinių BiSI kristalų elektroninę sandarą ir anizotropinę valentinės juostos ir lygmenų formą lemia trijų paviršinių atomų sluoksnių ir tūrio skirtingi krūviai ir ryšių stipriai. Valentinės juostos p juostą lemia 62% I 5p, 18% S ir 20% Bi elektronai, o s juostą 48% Bi 6s, 12% I 5s ir 40% S 3s paviršiaus ir tūrio atomų būsenos. Laidumo juostą lemia 90% Bi 6p pirmojo paviršiaus sluoksnio atomų būsenos.
3. Kvazidvimačių TlInSe₂ kristalų valentinę juostą sudaro intensyvi sp (51% tūrio ir 35% paviršiaus Se 4p būsenos bei I 5s, 5p ir Tl 6s, 6p būsenos) ir mažiau intensyvi s (46% tūrio ir 48% paviršiaus Se 4s būsenos) juostos. Laidumo juostą sudaro paviršiaus Se 4p būsenos. Juostų formą lemia skirtingų atomų elektroninio tankio indėliai.
4. Feroelektrinis fazinis virsmas keičia Sn₂P₂S₆ kristalų atomų krūvius, ryšių stiprius, valentinės juostos elektroninę sandarą ir gilių lygmenų juostų pločius bei Sn, S ir P atomų cheminius poslinkius, kurie yra anizotropiniai. Neekvivalentiškos Sn jonų padėtys ferofazėje suskaldo Sn 3d ir 4d dubletus.

7 Literatūra

1. A. Audzijonis, L. Žigas, J. Siroic, A. Pauliukas, R. Žaltauskas, A. Čerškus, J. Narušis Investigation of the electronic structure of the SbSeI cluster // *Phys. Stat. Sol. (b)* 243, No.3, p. 610-617 (2006)
2. A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, A. Pauliukas, R. Žaltauskas, A. Čerškus, J. Narušis and A. Kvedaravičius Electronic structure of the BiSI cluster // *Physica B: Physics of Condensed Matter*, Volume 391, Issue 1, p. 22-27 (2007)
3. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. // *Rev. Mod. Phys.* v23, N2, p. 69 - 89 (1951).
4. S. F. Boys. Electronic wave functions A. General method of calculating for the stationary states of an i molecular system // *Proc. Roy. Soc. A (London)*, 200, p. 543 - 554 (1950).
5. S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, // Ed. (Amsterdam-Oxford-New-York -Tokyo ELSEVIER 1984), p. 426.
6. E. Clementi, *Modern Techniques in Computational Chemistry*, Ed. (Leiden, ESCOM, 1991), p. 469-533
7. M. W. Schmidt et al, General Atomic and Molecular Electronic Structure System. // *J.Comput. Chem.* 14, 1347 - 1363 (1993).
8. C. J. Pickard and M. C. Payne, Extrapolative approaches to Brillouin-zone integration, *Phys. Rev. B* 59, 4685 (1999).
9. V. Lazauskas, V. Nelkinas, J. Grigas, E. Talik, V. Gavriušinas. Electronic structure of valence band of ferroelectric SbSI crystals // *Lithuanian Journal of Physics* 2006, vol. 46, no. 2, p. 205-210.
10. J. Grigas, E. Talik, Adamiec, V. Lazauskas, V. Nelkinas. XPS and electronic structure of quasi-one-dimensional BiSI crystals // *Journal of electron spectroscopy* 2006, vol. 153, no 1-2, p. 22-29.
11. J. Grigas, E. Talik, M. Adamiec, V. Lazauskas, X-ray photoelectron spectra and electronic structure of quasi-one-dimensional SbSeI crystals // *Condensed Matter Physics* 2007, Vol. 10, No 1(49), pp. 1–10

12. J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Ferroelectrics // *Ferroelectrics*, 347:86–100, 2007.
13. J. Grigas, *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials* // (Gordon & Breach OPA Amsterdam, 1996).
14. A.Kikuchi, Y.Oka, E.Sawaguchi. Crystal .A.Kikuchi, Y.Oka, E.Sawaguchi. Crystal Structure Definition of SbSI. *J. Phys. Soc. Japan*. 23, 337 – 353 (1967).
15. A. Audzijonis, A. Krikščiūnas, V. Lazauskas. The model for theoretical investigation of electronic structure of the ABC crystals. // *Lithuanian Journal of Physics* 36, p.369-371 (1996).
16. G.P.Vots, P.J.Rentreper. The crystal structure of SbSeI. *Zeitschrift für Kristallographie*. 161, p.111-118 (1982).
17. W. Hasse-Wessel. Die Kristallstruktur des Wismutsulfidjodids (BiSI). *Naturwissenschaften* 60 (1973) 474.
18. Р.Каразия, Введение в теорию рентгеновских и электронных спектров свободных атомов (Вильнюс, Мокслас 1987), с. 276.
19. A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, A. Pauliukas, R. Žaltauskas, A. Čerškus, J. Narušis Theoretical investigation of the electronic structure of a ferroelectric SbSI cluster at a phase transition // *CEJP* 3(3) 2005 382–394.
20. J. Grigas, E. Talik, P. Adamiec, V. Lazauskas, V. Nelkinas. XPS and electronics structure of TlInSe₂ crystals // *Lithuanian Journal of Physics*. 2007, vol. 47, no. 1, p. 87-95.
21. V. Nelkinas, V. Lazauskas, J. Grigas. X-ray photoelectron spectroscopy of TlInSe₂ crystal // *Advanced materials and technologies : book of abstracts of the 8-th international summer school-conference, Palanga, Lithuania, 27-31 August 2006*. Kaunas, 2005, p. 47.
22. J. Grigas, E. Talik , V. Lazauskas, XPS of incommensurate and electronic structure of thallium chalcogenides // *Functional Materials and Nanotechnologies, Journal of Physics: Conference Series* 93 (2007) 012013

23. J. Grigas, E. Talik, and V. Lazauskas, X-ray photoelectron spectroscopy of ferroelectric semiconductor SbSI crystals // *Lithuanian J. Phys.* 44, 427 (2004).
24. D. Muller, G. Eulenberger und H. Hahn. Uber ternare Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* V.398, 1973, p.207-220.
25. H. Hahn, B. Wellmann. *Naturwissenschaften.* V.54, 1967, p.42.
26. D. G. Kilday, D. W. Nilas, G. Margaritondo, and F. Levy. Electronic structure of the „chain“ chalcogenide TlInSe₂. *Phys. Rev.B.* V.35, 1987, p.660-664.
27. K. Okazaki, K. Tanaka, J. Matsuno, A. Fujimori, L. F. Mattheiss, S. Iida, E. Kerimova, and N. Mamedov. Angle-resolved photoemission and band-structure results for linear chain TlGaTe₂. *Phys. Rev.B.* V64, 2001, p.045210-1-5.
28. G. Orudzhev, N. Mamedov, H. Uchiki, N. Yamamoto, S. Iida, H. Toyota, E. Gojaev, F. Hashimazade. *J. Phys. Chem. Sol.* V64, 2003, p.1703-1706.
29. R. Karazija. Introduction to the theory of X-Ray and electronic spectra of free atoms. Plenum Press, New York and London 1996, p. 311.
30. J. Grigas and E. Talik, Splitting of X-ray photoelectron spectra in incommensurate ferroelectric TlInS₂ crystals, *Phys. Status Solidi B* 237, 494.499 (2003).
31. J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, J. Vysochanskii, R. Yevych, M. Adamiec, V. Nelkinas. XPS and electronic structure of ferroelectric Sn₂P₂S₆ crystals // *Lithuanian Journal of Physics.* 2008, vol. 48, no. 2, p. 145-154.
32. J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, J. Vysochanskii, R. Yevych, M. Adamiec, V. Nelkinas. X-ray photoelectron spectroscopy of Sn₂P₂S₆ crystals // *Condensed matter physics.* 2008, vol. 11, no. 3, p. 473-482.

33. J. Grigas; E. Talik; V. Lazauskas; Yu. M. Vysochanskii; R. Yevych; M. Adamiec; V. Neleinas. XPS of Electronic Structure of Ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystals // *Ferroelectrics*. 2009, vol. 378, p. 70 – 78.
34. V. Nelkinas, V. Lazauskas, J. Grigas. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo Rentgeno fotoelektroninio spektro analizė // 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija : programa ir pranešimų tezės, Vilnius, 2007 m. birželio 11-13. Vilnius : [Vilniaus universitetas], 2007, p. 152.
35. J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, J. Vysochanskii, M. Adamiec, R. Yevych, V. Nelkinas. XPS of electronic structure of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal // *The 9th Russian-CIS-Baltic-Japan Symposium on Ferroelectricity*, Vilnius, Lithuania, June 15-19, 2008 : abstract book. Vilnius, 2008, p. 185.
36. J. Grigas, V. Lazauskas, V. Nelkinas. X-ray photoelectron spectroscopy of ferroelectric // *Advanced materials and technologies : book of abstracts of the Joint international summer school-conference*, Palanga, Lithuania, 27-31 August 2008. Kaunas, 2008, p. 11.
37. V. Lazauskas, V. Nelkinas, J. Grigas, Theoretical analysis of photoelectron spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal // *Intern. conf. Radiation interaction with material and its use in technologies*, 2008 Kaunas, Lithuania, September 24-27, 2008, pp. 212-213.
38. Yu. M. Vysochanskii, T. Janssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas, and V. Samulionis, *Phase Transitions in Ferroelectric Phosphorous Chalcogenide Crystals* (Vilnius University Publishing House, Vilnius, 2006).
39. B. Scott, M. Pressprich, R. D. Willet, and D. A. Cleary. High Temperature Crystal Structure and DSC of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. *J. of Sol.State Chem.* 96, 294-300(1992).
40. K. Z. Rushchanskii, Yu.M. Vysochanskii, and D. Strauch, Ferroelectricity, nonlinear dynamics and relaxation effects in monoclinic $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Phys. Rev. Lett.* 99, 207601 (2007).

41. K. Kuepper, B. Schneider, V. Caciuc, M. Neumann, A. V. Postnikov, A. Ruediger, A. A. Grabar, and Yu. M. Vysochanskii. Electronic Structure of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Physical Rev. B 67,115101-7 (2003).
42. J. Grigas, E. Talik, and V. Lazauskas, X-ray photoelectron spectroscopy of Sb_2S_3 crystals // Phase Transitions 75, 323 (2002)
43. J. Grigas, E. Talik, and V. Lazauskas, X-ray photoelectron spectra and electronic structure of Bi_2S_3 crystals // Phys. Status Solidi B 232, 220 (2002).
44. G. Margaritondo, in: Physics and Chemistry of Materials with Low Dimensional Structure . Electronic Structure and Electronic Transitions in Layer Materials // Recent Developments, Vol. 20, ed. V. Grasso (Reidel, Dordrecht, 1986) p. 6.

8 Priedai

Lentelė 8.1 TlInSe₂ kristalo vidinių sluoksnių (CL), valentinės juostos (VB) ir laidumo juostos (CB) teoriniai pločiai (būsenų energijos nekoreguotos) ir jų eksperimentinės padėtytys.

Juosta	Būseną	$-E_{b\ min} - E_{b\ max}$ [eV]	E_b (eksp.)	E_b [4]	E_b [15]
CL	In 3s	805,50 – 805,51	830	830	828
	Tl 4s	729,69 – 729,73		852	847
	In 3p	689,78 – 689,83	670 – 710	669 – 707	665 – 703
	Tl 4p	622,27 – 622,30	620 – 730	615 – 726	610 – 720
	In 3d	475,94 – 475,99	444 – 452,5	447 – 455	444 – 452
	Tl 4d	424,84 – 424,87	390 – 410	391 – 411	385 – 406
	Se 3s	238,87 – 242,56	230	234	232
	Se 3p	176,94 – 181,00	160 – 170	166 – 173	163 – 169
	Tl 4f	150,83 – 150,85	118 – 124	123 – 127	118 – 122
	In 4s	136,91 – 136,93		126	123
	Tl 5s	126,96 – 127,07		139	133
	In 4p	97,025 – 97,14		82 – 90	78
	Tl 5p	89,50 – 89,59	75 – 100	79 – 98	74 – 95
	Se 3d	65,87 – 69,79	53 – 55	60 – 61	56 – 57
	In 4d	30,58 – 30,87	16,7-17,5 [4]	20 – 21	17
	Tl 5d	28,08 – 28,23	12,15-14,4 [4]	19 – 21	13 – 15
VB(s)	Se 4s	21,47 – 24,64	Hidden	22,2	
VB(sp)	In 5s	6,22 – 14,27	1,0 – 8,0	11,03	
	Se 4p			9,75	
	Tl 6s			8	
	Tl 6p			6,1	
	In 5p			5,8	
CB(p)	Se _s 4p In 5p Tl 6p	0,00 - 3,29	-6,0 -1,8 [6]		

Lentelė 8.2 GAMESS programos rezultato fragmentas, sprendžiant HFR lygtį $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ klasteriui ferofazėje.

MO_i				1	2	3	4	5
ϵ_i				-1.035,5813	-1.035,5612	-1.035,5451	-1.035,5422	-156,6578
Nr	A	A.N.	SI	A	A	A	A	A
1	SN	1	S	-0.000009	-0.003297	-0.030387	0.974576	0.000000
2	SN	1	S	-0.000001	-0.000334	-0.003062	0.098157	0.000000
3	SN	1	X	0.000000	0.000001	0.000000	-0.000005	0.000000
4	SN	1	Y	0.000000	-0.000001	0.000003	0.000009	0.000000
5	SN	1	Z	0.000000	-0.000001	-0.000002	0.000003	0.000000
6	SN	1	S	-0.000001	-0.000561	-0.005277	0.170194	0.000000
7	SN	1	X	0.000000	-0.000005	-0.000002	0.000023	0.000000
8	SN	1	Y	0.000000	0.000005	-0.000012	-0.000046	0.000000
9	SN	1	Z	0.000000	0.000004	0.000010	-0.000015	0.000000
10	SN	1	XX	0.000001	0.000312	0.002906	-0.093497	0.000000
11	SN	1	YY	0.000001	0.000312	0.002906	-0.093497	0.000000
12	SN	1	ZZ	0.000001	0.000312	0.002906	-0.093495	0.000000
13	SN	1	XY	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000002	0.000000
14	SN	1	XZ	0.000000	-0.000001	0.000000	-0.000001	0.000000
15	SN	1	YZ	0.000000	0.000001	0.000000	0.000000	0.000000
16	SN	1	S	-0.000001	-0.000201	-0.000801	0.020441	0.000000
17	SN	1	X	0.000000	0.000013	0.000005	-0.000060	0.000000
18	SN	1	Y	0.000000	-0.000013	0.000030	0.000117	0.000000
19	SN	1	Z	0.000000	-0.000011	-0.000024	0.000038	0.000000
20	SN	1	XX	0.000000	0.000109	0.000397	-0.009745	0.000000
21	SN	1	YY	0.000000	0.000109	0.000396	-0.009746	0.000000
22	SN	1	ZZ	0.000000	0.000109	0.000397	-0.009755	0.000000
23	SN	1	XY	0.000000	0.000003	0.000000	-0.000006	0.000000
24	SN	1	XZ	0.000000	0.000002	0.000000	0.000003	0.000000
25	SN	1	YZ	0.000000	-0.000003	0.000001	0.000000	0.000000
26	SN	1	S	-0.000001	-0.000115	-0.000265	0.005488	0.000000
27	SN	1	X	0.000000	-0.000038	-0.000014	0.000171	0.000000
28	SN	1	Y	0.000000	0.000040	-0.000071	-0.000329	0.000000
29	SN	1	Z	-0.000001	0.000034	0.000060	-0.000099	0.000000
30	SN	2	S	-0.005261	0.975035	0.000034	0.003300	0.000001
31	SN	2	S	-0.000532	0.098206	0.000003	0.000331	-0.000004
32	SN	2	X	0.000000	-0.000005	0.000000	-0.000002	0.000000
33	SN	2	Y	0.000003	-0.000009	0.000000	0.000000	0.000000
34	SN	2	Z	-0.000003	-0.000006	0.000000	0.000001	0.000000

35	SN	2	S	-0.000885	0.170247	0.000006	0.000593	0.000002
36	SN	2	X	-0.000001	0.000024	0.000000	0.000008	0.000000
37	SN	2	Y	-0.000012	0.000042	0.000000	0.000000	-0.000001
38	SN	2	Z	0.000010	0.000033	0.000000	-0.000004	0.000001
39	SN	2	XX	0.000494	-0.093533	-0.000003	-0.000321	0.000000
40	SN	2	YY	0.000494	-0.093532	-0.000003	-0.000322	0.000000
41	SN	2	ZZ	0.000494	-0.093532	-0.000003	-0.000322	0.000000
42	SN	2	XY	0.000000	-0.000002	0.000000	0.000000	0.000000
43	SN	2	XZ	0.000000	0.000001	0.000000	-0.000001	0.000000
44	SN	2	YZ	0.000000	0.000001	0.000000	0.000000	0.000000
45	SN	2	S	-0.000309	0.020668	-0.000001	-0.000058	-0.000012
46	SN	2	X	0.000002	-0.000061	0.000000	-0.000020	0.000000
47	SN	2	Y	0.000030	-0.000106	0.000001	-0.000001	0.000002
48	SN	2	Z	-0.000025	-0.000084	0.000000	0.000011	-0.000002
49	SN	2	XX	0.000165	-0.009877	0.000001	0.000037	0.000007
50	SN	2	YY	0.000166	-0.009880	0.000000	0.000042	0.000007
51	SN	2	ZZ	0.000165	-0.009878	0.000000	0.000041	0.000007
52	SN	2	XY	0.000000	0.000006	0.000000	0.000000	0.000000
53	SN	2	XZ	0.000001	-0.000004	0.000000	0.000002	0.000000
54	SN	2	YZ	0.000001	-0.000003	0.000000	0.000000	0.000000
55	SN	2	S	-0.000148	0.005640	-0.000001	-0.000069	-0.000007
56	SN	2	X	-0.000009	0.000176	-0.000002	0.000058	0.000000
57	SN	2	Y	-0.000074	0.000294	-0.000003	0.000002	-0.000004
58	SN	2	Z	0.000063	0.000232	0.000000	-0.000032	0.000004
59	SN	3	S	0.975040	0.005261	0.001805	0.000083	-0.342458
60	SN	3	S	0.098201	0.000528	0.000180	0.000008	1.029.450
61	SN	3	X	-0.000001	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000081
62	SN	3	Y	-0.000005	-0.000003	0.000001	0.000000	0.000388
63	SN	3	Z	-0.000006	0.000002	0.000001	0.000000	0.000284
64	SN	3	S	0.170295	0.000952	0.000333	0.000015	-0.044610
65	SN	3	X	0.000007	-0.000001	0.000006	0.000000	0.000011
66	SN	3	Y	0.000026	0.000013	-0.000005	0.000000	0.000051
67	SN	3	Z	0.000030	-0.000009	-0.000004	0.000000	0.000038
68	SN	3	XX	-0.093546	-0.000515	-0.000178	-0.000008	0.024223
69	SN	3	YY	-0.093548	-0.000515	-0.000179	-0.000008	0.024221
70	SN	3	ZZ	-0.093545	-0.000515	-0.000178	-0.000008	0.024222
71	SN	3	XY	0.000001	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000000
72	SN	3	XZ	-0.000003	0.000000	-0.000001	0.000000	-0.000002
73	SN	3	YZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000001
74	SN	3	S	0.020285	-0.000089	-0.000095	-0.000005	0.003251

75	SN	3	X	-0.000018	0.000002	-0.000015	0.000000	-0.000003
76	SN	3	Y	-0.000067	-0.000033	0.000011	0.000000	-0.000016
77	SN	3	Z	-0.000075	0.000023	0.000011	0.000001	-0.000013
78	SN	3	XX	-0.009660	0.000060	0.000057	0.000003	-0.000908
79	SN	3	YY	-0.009652	0.000060	0.000059	0.000003	-0.000908
80	SN	3	ZZ	-0.009661	0.000061	0.000058	0.000003	-0.000908
81	SN	3	XY	-0.000003	0.000000	0.000002	0.000000	0.000000
82	SN	3	XZ	0.000010	0.000000	0.000002	0.000000	0.000001
83	SN	3	YZ	0.000001	0.000001	-0.000002	0.000000	0.000000
84	SN	3	S	0.005374	-0.000090	-0.000081	-0.000004	0.000356
85	SN	3	X	0.000058	-0.000007	0.000044	0.000001	0.000004
86	SN	3	Y	0.000188	0.000082	-0.000033	0.000000	0.000014
87	SN	3	Z	0.000207	-0.000057	-0.000032	-0.000002	0.000014
88	SN	4	S	-0.001805	-0.000147	0.974580	0.030387	0.000000
89	SN	4	S	-0.000184	-0.000015	0.098156	0.003059	-0.000001
90	SN	4	X	0.000002	0.000000	-0.000002	0.000000	0.000000
91	SN	4	Y	0.000000	0.000000	0.000006	-0.000003	0.000000
92	SN	4	Z	-0.000001	0.000000	0.000008	0.000003	0.000000
93	SN	4	S	-0.000301	-0.000025	0.170210	0.005337	0.000001
94	SN	4	X	-0.000008	0.000000	0.000006	-0.000001	0.000000
95	SN	4	Y	0.000001	0.000000	-0.000031	0.000011	0.000000
96	SN	4	Z	0.000006	0.000000	-0.000042	-0.000011	0.000000
97	SN	4	XX	0.000170	0.000014	-0.093502	-0.002925	0.000000
98	SN	4	YY	0.000168	0.000014	-0.093500	-0.002925	0.000000
99	SN	4	ZZ	0.000169	0.000014	-0.093502	-0.002925	0.000000
100	SN	4	XY	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
101	SN	4	XZ	-0.000001	0.000000	0.000003	0.000000	0.000000
102	SN	4	YZ	0.000000	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000000
103	SN	4	S	-0.000180	-0.000008	0.020332	0.000472	-0.000008
104	SN	4	X	0.000020	0.000001	-0.000017	0.000002	0.000001
105	SN	4	Y	-0.000002	-0.000001	0.000080	-0.000028	0.000000
106	SN	4	Z	-0.000014	0.000000	0.000105	0.000026	-0.000001
107	SN	4	XX	0.000097	0.000004	-0.009683	-0.000210	0.000005
108	SN	4	YY	0.000104	0.000004	-0.009690	-0.000211	0.000005
109	SN	4	ZZ	0.000101	0.000004	-0.009685	-0.000210	0.000005
110	SN	4	XY	0.000001	0.000000	-0.000002	0.000000	0.000000
111	SN	4	XZ	0.000005	0.000000	-0.000011	0.000000	0.000000
112	SN	4	YZ	-0.000001	0.000000	0.000002	0.000001	0.000000
113	SN	4	S	-0.000120	-0.000004	0.005416	0.000078	-0.000006
114	SN	4	X	-0.000063	-0.000003	0.000058	-0.000005	-0.000004

115	SN	4	Y	0.000008	0.000002	-0.000218	0.000065	0.000000
116	SN	4	Z	0.000045	0.000001	-0.000295	-0.000064	0.000003
117	P	5	S	0.000000	0.000000	-0.000002	-0.000002	0.000000
118	P	5	S	0.000000	0.000000	0.000006	0.000010	0.000000
119	P	5	X	0.000000	0.000000	0.000012	0.000006	0.000000
120	P	5	Y	0.000000	0.000000	0.000004	-0.000003	0.000000
121	P	5	Z	0.000000	0.000000	-0.000004	0.000014	0.000000
122	P	5	S	-0.000002	-0.000001	-0.000037	-0.000036	0.000000
123	P	5	X	-0.000001	-0.000001	-0.000069	-0.000025	0.000000
124	P	5	Y	-0.000002	-0.000001	-0.000016	0.000020	0.000000
125	P	5	Z	-0.000001	0.000001	0.000023	-0.000069	0.000000
126	P	6	S	-0.000001	-0.000006	0.000000	0.000000	0.000000
127	P	6	S	0.000005	0.000023	0.000000	0.000000	0.000000
128	P	6	X	-0.000003	-0.000029	0.000000	0.000000	0.000000
129	P	6	Y	-0.000001	-0.000019	0.000000	0.000000	0.000000
130	P	6	Z	-0.000010	0.000004	0.000000	0.000000	-0.000001
131	P	6	S	-0.000028	-0.000103	-0.000001	-0.000002	-0.000002
132	P	6	X	0.000013	0.000154	0.000001	0.000002	0.000001
133	P	6	Y	0.000011	0.000096	0.000000	0.000002	0.000000
134	P	6	Z	0.000050	-0.000022	0.000001	0.000000	0.000003
135	P	7	S	-0.000004	-0.000002	0.000000	0.000000	0.000000
136	P	7	S	0.000014	0.000008	0.000000	0.000001	0.000001
137	P	7	X	-0.000008	-0.000012	0.000000	-0.000001	-0.000001
138	P	7	Y	0.000004	-0.000008	0.000000	-0.000001	0.000000
139	P	7	Z	-0.000022	0.000003	0.000000	0.000000	-0.000001
140	P	7	S	-0.000062	-0.000042	-0.000002	-0.000007	-0.000004
141	P	7	X	0.000034	0.000067	0.000003	0.000006	0.000002
142	P	7	Y	-0.000025	0.000034	0.000003	0.000005	-0.000001
143	P	7	Z	0.000112	-0.000019	-0.000002	0.000001	0.000007
144	P	8	S	0.000000	0.000000	-0.000003	-0.000001	0.000000
145	P	8	S	0.000000	0.000000	0.000013	0.000003	0.000000
146	P	8	X	0.000000	0.000000	0.000018	0.000002	0.000000
147	P	8	Y	0.000000	0.000000	0.000010	0.000002	0.000000
148	P	8	Z	0.000000	0.000000	-0.000001	0.000005	0.000000
149	P	8	S	-0.000001	-0.000001	-0.000043	-0.000016	0.000000
150	P	8	X	0.000000	0.000000	-0.000087	-0.000008	0.000000
151	P	8	Y	-0.000001	0.000000	-0.000046	-0.000018	0.000000
152	P	8	Z	-0.000001	0.000000	0.000007	-0.000026	0.000000
153	S	9	S	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000010	0.000000
154	S	9	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000041	0.000000

155	S	9	X	0.000000	0.000000	-0.000003	0.000038	0.000000
156	S	9	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000017	0.000000
157	S	9	Z	0.000000	-0.000001	-0.000003	0.000044	0.000000
158	S	9	S	0.000000	-0.000002	0.000004	0.000187	0.000000
159	S	9	X	0.000000	-0.000001	0.000014	-0.000192	0.000000
160	S	9	Y	0.000000	0.000002	-0.000001	-0.000082	0.000000
161	S	9	Z	0.000000	0.000004	0.000017	-0.000222	0.000000
162	S	10	S	-0.000001	-0.000015	0.000000	0.000000	0.000000
163	S	10	S	0.000002	0.000056	0.000000	0.000001	0.000000
164	S	10	X	0.000001	-0.000066	0.000000	-0.000001	0.000000
165	S	10	Y	0.000002	-0.000022	0.000000	-0.000001	0.000000
166	S	10	Z	-0.000001	-0.000021	0.000000	0.000000	0.000000
167	S	10	S	0.000011	0.000305	0.000000	0.000004	0.000001
168	S	10	X	-0.000007	0.000353	0.000000	0.000003	0.000000
169	S	10	Y	-0.000009	0.000114	0.000000	0.000004	-0.000001
170	S	10	Z	0.000004	0.000110	0.000000	0.000001	0.000000
171	S	11	S	-0.000011	-0.000013	0.000000	0.000000	-0.000001
172	S	11	S	0.000041	0.000048	0.000000	0.000001	0.000002
173	S	11	X	-0.000034	-0.000043	0.000000	0.000000	-0.000002
174	S	11	Y	0.000048	-0.000038	0.000000	-0.000001	0.000003
175	S	11	Z	-0.000029	0.000035	-0.000001	0.000001	-0.000002
176	S	11	S	0.000193	0.000253	0.000002	0.000006	0.000012
177	S	11	X	0.000175	0.000230	0.000000	0.000002	0.000010
178	S	11	Y	-0.000246	0.000199	-0.000002	0.000005	-0.000014
179	S	11	Z	0.000148	-0.000184	0.000004	-0.000003	0.000008
180	S	12	S	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000002	0.000000
181	S	12	S	0.000000	0.000000	0.000002	0.000005	0.000000
182	S	12	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000002	0.000000
183	S	12	Y	0.000000	0.000000	0.000001	0.000001	0.000000
184	S	12	Z	0.000000	0.000000	0.000002	0.000005	0.000000
185	S	12	S	0.000000	0.000000	0.000010	0.000032	0.000000
186	S	12	X	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000012	0.000000
187	S	12	Y	0.000000	0.000000	-0.000004	-0.000006	0.000000
188	S	12	Z	0.000000	0.000000	-0.000008	-0.000026	0.000000
189	S	13	S	0.000000	0.000000	-0.000014	-0.000003	0.000000
190	S	13	S	-0.000001	0.000000	0.000052	0.000014	0.000000
191	S	13	X	0.000001	0.000001	0.000010	0.000003	0.000000
192	S	13	Y	-0.000001	-0.000001	0.000074	-0.000005	0.000000
193	S	13	Z	-0.000001	0.000000	0.000019	0.000024	0.000000
194	S	13	S	-0.000006	-0.000001	0.000271	0.000051	0.000000

195	S	13	X	-0.000006	-0.000005	-0.000053	-0.000016	0.000000
196	S	13	Y	0.000007	0.000003	-0.000386	0.000022	0.000000
197	S	13	Z	0.000006	0.000002	-0.000097	-0.000109	0.000000
198	S	14	S	0.000000	-0.000003	0.000000	0.000000	0.000000
199	S	14	S	0.000001	0.000009	0.000000	0.000000	0.000000
200	S	14	X	-0.000001	-0.000009	0.000000	0.000000	0.000000
201	S	14	Y	0.000001	-0.000004	0.000000	0.000000	0.000000
202	S	14	Z	0.000000	0.000002	0.000000	0.000000	0.000000
203	S	14	S	0.000005	0.000069	0.000000	0.000001	0.000000
204	S	14	X	0.000006	0.000054	0.000000	0.000001	0.000000
205	S	14	Y	-0.000004	0.000021	0.000000	0.000000	0.000000
206	S	14	Z	-0.000003	-0.000009	0.000000	0.000000	0.000000
207	S	15	S	0.000000	0.000000	-0.000008	-0.000005	0.000000
208	S	15	S	0.000001	0.000000	0.000031	0.000022	0.000000
209	S	15	X	0.000001	0.000000	0.000036	0.000026	0.000000
210	S	15	Y	0.000001	0.000000	0.000025	-0.000027	0.000000
211	S	15	Z	0.000000	0.000000	-0.000023	0.000016	0.000000
212	S	15	S	0.000004	0.000001	0.000134	0.000083	0.000000
213	S	15	X	-0.000003	0.000000	-0.000179	-0.000127	0.000000
214	S	15	Y	-0.000004	0.000000	-0.000121	0.000127	0.000000
215	S	15	Z	0.000001	-0.000002	0.000113	-0.000076	0.000000
216	S	16	S	-0.000002	-0.000001	0.000000	0.000000	0.000000
217	S	16	S	0.000007	0.000002	0.000000	0.000000	0.000000
218	S	16	X	-0.000003	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
219	S	16	Y	-0.000002	-0.000001	0.000000	0.000000	0.000000
220	S	16	Z	-0.000006	-0.000002	0.000000	0.000000	0.000000
221	S	16	S	0.000045	0.000014	0.000000	0.000001	0.000003
222	S	16	X	0.000015	0.000001	0.000000	0.000000	0.000001
223	S	16	Y	0.000010	0.000006	0.000000	0.000000	0.000001
224	S	16	Z	0.000036	0.000011	0.000000	0.000001	0.000002
225	S	17	S	-0.000016	-0.000001	0.000000	0.000000	-0.000001
226	S	17	S	0.000057	0.000002	0.000000	0.000000	0.000003
227	S	17	X	-0.000040	0.000002	0.000000	0.000000	-0.000002
228	S	17	Y	-0.000026	-0.000001	0.000001	0.000000	-0.000001
229	S	17	Z	-0.000061	0.000003	0.000001	0.000000	-0.000003
230	S	17	S	0.000320	0.000013	-0.000003	0.000000	0.000020
231	S	17	X	0.000214	-0.000010	0.000001	-0.000001	0.000012
232	S	17	Y	0.000139	0.000004	-0.000003	0.000000	0.000008
233	S	17	Z	0.000327	-0.000014	-0.000005	-0.000001	0.000019
234	S	18	S	0.000000	0.000000	-0.000007	-0.000001	0.000000

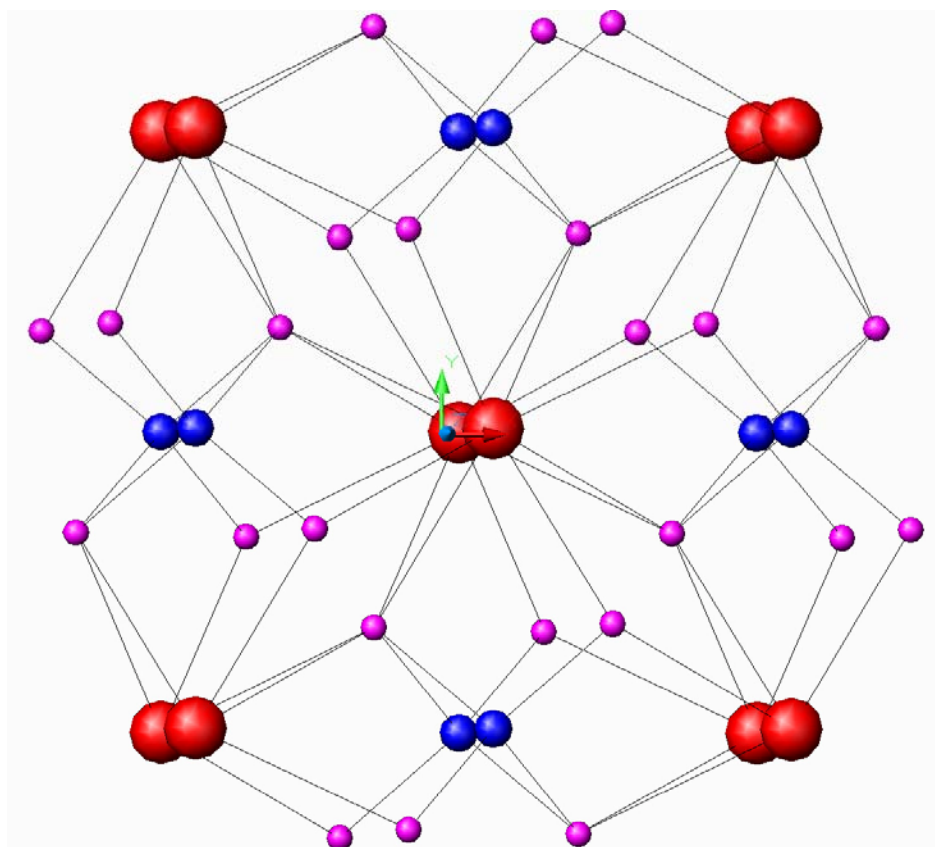
235	S	18	S	0.000000	0.000000	0.000030	0.000002	0.000000
236	S	18	X	0.000000	0.000000	0.000042	0.000001	0.000000
237	S	18	Y	0.000000	0.000000	0.000012	0.000000	0.000000
238	S	18	Z	0.000000	0.000000	0.000013	0.000001	0.000000
239	S	18	S	0.000001	0.000000	0.000126	0.000011	0.000000
240	S	18	X	-0.000001	0.000000	-0.000205	-0.000006	0.000000
241	S	18	Y	-0.000002	0.000000	-0.000059	0.000003	0.000000
242	S	18	Z	0.000000	0.000000	-0.000059	-0.000004	0.000000
243	S	19	S	-0.000003	-0.000017	0.000000	0.000000	0.000000
244	S	19	S	0.000013	0.000060	0.000001	0.000000	0.000001
245	S	19	X	-0.000001	0.000002	-0.000003	-0.000004	0.000000
246	S	19	Y	0.000008	-0.000081	0.000002	0.000000	0.000000
247	S	19	Z	-0.000024	-0.000019	0.000000	0.000003	-0.000002
248	S	19	S	0.000045	0.000331	0.000001	-0.000004	0.000003
249	S	19	X	0.000007	-0.000009	0.000014	0.000020	0.000001
250	S	19	Y	-0.000039	0.000430	-0.000009	-0.000002	-0.000002
251	S	19	Z	0.000112	0.000104	-0.000001	-0.000012	0.000007
252	S	20	S	0.000000	0.000000	-0.000002	0.000000	0.000000
253	S	20	S	0.000000	0.000000	0.000006	0.000001	0.000000
254	S	20	X	0.000000	0.000000	0.000006	0.000001	0.000000
255	S	20	Y	0.000000	0.000000	0.000003	-0.000001	0.000000
256	S	20	Z	0.000000	0.000000	-0.000001	-0.000001	0.000000
257	S	20	S	0.000000	0.000000	0.000044	0.000006	0.000000
258	S	20	X	0.000000	0.000000	-0.000035	-0.000006	0.000000
259	S	20	Y	0.000000	0.000000	-0.000017	0.000003	0.000000
260	S	20	Z	0.000000	0.000000	0.000005	0.000004	0.000000
261	P	21	S	-0.000003	0.000000	-0.000005	0.000000	0.000000
262	P	21	S	0.000012	0.000001	0.000021	0.000001	0.000001
263	P	21	X	0.000018	0.000001	-0.000015	-0.000001	0.000001
264	P	21	Y	-0.000010	0.000000	-0.000002	0.000000	-0.000001
265	P	21	Z	-0.000002	0.000001	0.000029	0.000001	0.000000
266	P	21	S	-0.000041	-0.000006	-0.000091	-0.000005	-0.000003
267	P	21	X	-0.000086	-0.000004	0.000075	0.000008	-0.000005
268	P	21	Y	0.000046	0.000001	0.000012	0.000001	0.000003
269	P	21	Z	0.000012	-0.000005	-0.000146	-0.000007	0.000001
270	P	22	S	0.000000	-0.000001	0.000000	-0.000002	0.000000
271	P	22	S	0.000000	0.000004	0.000000	0.000009	0.000000
272	P	22	X	0.000000	0.000004	0.000000	-0.000013	0.000000
273	P	22	Y	0.000000	0.000004	0.000000	0.000008	0.000000
274	P	22	Z	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000001	0.000000

275	P	22	S	-0.000001	-0.000025	-0.000001	-0.000046	0.000000
276	P	22	X	-0.000001	-0.000021	0.000001	0.000075	0.000000
277	P	22	Y	-0.000001	-0.000027	0.000000	-0.000035	0.000000
278	P	22	Z	0.000000	0.000007	-0.000001	-0.000008	0.000000
279	P	23	S	0.000000	-0.000003	0.000000	-0.000006	0.000000
280	P	23	S	0.000000	0.000015	0.000000	0.000022	0.000000
281	P	23	X	0.000001	0.000018	0.000000	-0.000030	0.000000
282	P	23	Y	0.000000	0.000002	-0.000001	0.000019	0.000000
283	P	23	Z	0.000000	-0.000019	-0.000001	0.000004	0.000000
284	P	23	S	-0.000002	-0.000055	-0.000002	-0.000104	0.000000
285	P	23	X	-0.000005	-0.000089	0.000000	0.000154	0.000000
286	P	23	Y	-0.000001	-0.000007	0.000002	-0.000098	0.000000
287	P	23	Z	0.000001	0.000090	0.000004	-0.000023	0.000000
288	P	24	S	-0.000002	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000000
289	P	24	S	0.000007	0.000000	0.000004	0.000000	0.000000
290	P	24	X	0.000013	0.000001	-0.000004	0.000000	0.000001
291	P	24	Y	-0.000004	0.000000	-0.000005	0.000000	0.000000
292	P	24	Z	-0.000002	0.000000	0.000001	0.000000	0.000000
293	P	24	S	-0.000041	-0.000003	-0.000028	-0.000002	-0.000003
294	P	24	X	-0.000075	-0.000004	0.000022	0.000002	-0.000004
295	P	24	Y	0.000015	0.000001	0.000030	0.000002	0.000001
296	P	24	Z	0.000012	0.000001	-0.000008	-0.000001	0.000001
297	S	25	S	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000001	0.000000
298	S	25	S	0.000000	0.000001	0.000000	0.000003	0.000000
299	S	25	X	0.000000	0.000001	0.000000	0.000001	0.000000
300	S	25	Y	0.000000	0.000001	0.000000	0.000002	0.000000
301	S	25	Z	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000001	0.000000
302	S	25	S	0.000001	0.000004	0.000000	0.000018	0.000000
303	S	25	X	-0.000001	-0.000005	0.000000	-0.000004	0.000000
304	S	25	Y	0.000000	-0.000004	0.000000	-0.000013	0.000000
305	S	25	Z	0.000001	0.000003	0.000000	-0.000009	0.000000
306	S	26	S	-0.000007	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000000
307	S	26	S	0.000028	0.000000	0.000004	0.000000	0.000002
308	S	26	X	0.000040	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000002
309	S	26	Y	-0.000013	0.000000	0.000005	0.000000	-0.000001
310	S	26	Z	0.000011	0.000000	0.000002	0.000000	0.000001
311	S	26	S	0.000112	0.000002	0.000030	0.000002	0.000007
312	S	26	X	-0.000194	-0.000001	0.000002	0.000001	-0.000012
313	S	26	Y	0.000066	-0.000002	-0.000030	0.000000	0.000004
314	S	26	Z	-0.000052	0.000002	-0.000013	-0.000002	-0.000003

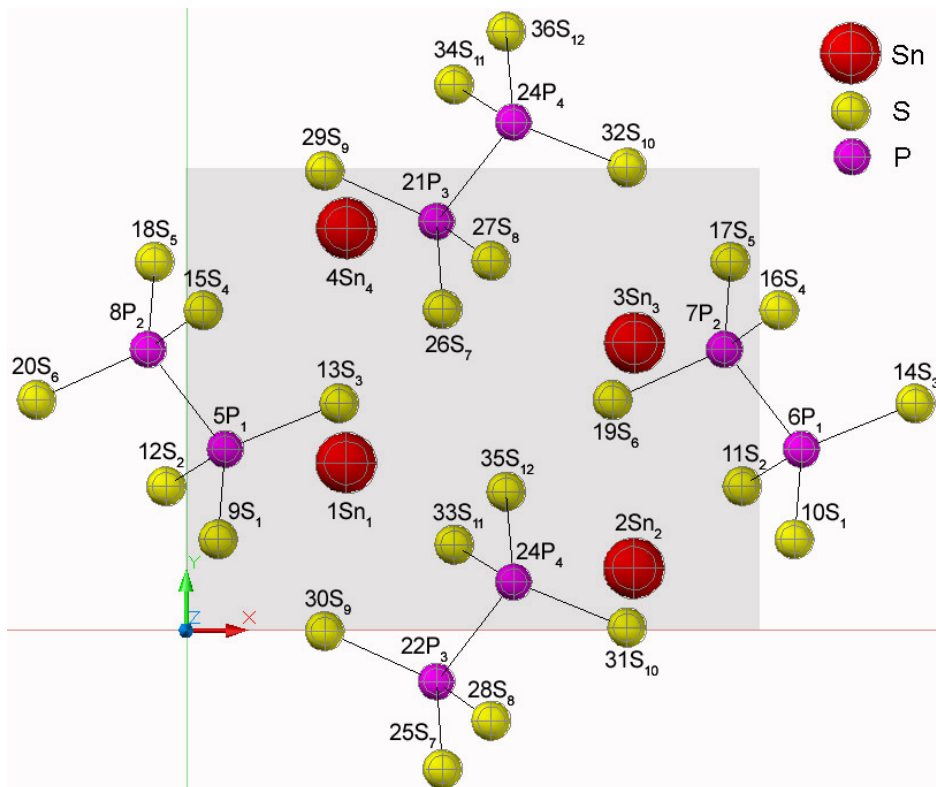
315	S	27	S	-0.000008	0.000000	-0.000016	0.000000	0.000000
316	S	27	S	0.000033	0.000001	0.000055	0.000001	0.000002
317	S	27	X	0.000048	0.000002	-0.000057	-0.000001	0.000003
318	S	27	Y	-0.000027	-0.000001	0.000013	0.000001	-0.000002
319	S	27	Z	-0.000029	0.000003	0.000050	0.000000	-0.000002
320	S	27	S	0.000146	0.000001	0.000327	0.000005	0.000010
321	S	27	X	-0.000239	-0.000009	0.000316	0.000006	-0.000015
322	S	27	Y	0.000131	0.000005	-0.000068	-0.000005	0.000008
323	S	27	Z	0.000144	-0.000014	-0.000273	-0.000001	0.000009
324	S	28	S	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000001	0.000000
325	S	28	S	0.000000	0.000002	0.000000	0.000003	0.000000
326	S	28	X	0.000000	0.000002	0.000000	0.000000	0.000000
327	S	28	Y	0.000000	0.000001	0.000000	0.000001	0.000000
328	S	28	Z	0.000000	-0.000002	0.000000	-0.000003	0.000000
329	S	28	S	0.000000	0.000007	0.000000	0.000017	0.000000
330	S	28	X	0.000000	-0.000007	0.000000	0.000002	0.000000
331	S	28	Y	0.000000	-0.000004	0.000000	-0.000006	0.000000
332	S	28	Z	0.000000	0.000008	0.000000	0.000014	0.000000
333	S	29	S	-0.000001	0.000000	-0.000013	-0.000001	0.000000
334	S	29	S	0.000004	0.000000	0.000048	0.000003	0.000000
335	S	29	X	0.000006	0.000000	-0.000003	0.000000	0.000000
336	S	29	Y	-0.000002	0.000000	-0.000016	-0.000001	0.000000
337	S	29	Z	-0.000004	0.000000	0.000065	0.000004	0.000000
338	S	29	S	0.000033	0.000001	0.000242	0.000015	0.000002
339	S	29	X	-0.000032	-0.000001	0.000016	0.000002	-0.000002
340	S	29	Y	0.000011	0.000000	0.000082	0.000003	0.000001
341	S	29	Z	0.000019	0.000001	-0.000332	-0.000021	0.000001
342	S	30	S	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000016	0.000000
343	S	30	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000058	0.000000
344	S	30	X	0.000000	0.000001	0.000000	-0.000002	0.000000
345	S	30	Y	0.000000	-0.000002	0.000001	0.000078	0.000000
346	S	30	Z	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000019	0.000000
347	S	30	S	0.000000	-0.000002	0.000002	0.000317	0.000000
348	S	30	X	0.000000	-0.000004	0.000001	0.000007	0.000000
349	S	30	Y	0.000000	0.000010	-0.000003	-0.000413	0.000000
350	S	30	Z	0.000000	0.000001	-0.000001	0.000102	0.000000
351	S	31	S	0.000000	-0.000014	0.000000	-0.000003	0.000000
352	S	31	S	0.000001	0.000052	0.000000	0.000007	0.000000
353	S	31	X	0.000001	0.000013	0.000000	-0.000009	0.000000
354	S	31	Y	0.000000	0.000020	0.000000	0.000003	0.000000

355	S	31	Z	-0.000002	-0.000067	0.000000	0.000004	0.000000
356	S	31	S	0.000007	0.000267	-0.000001	0.000059	0.000001
357	S	31	X	-0.000003	-0.000071	-0.000001	0.000054	0.000000
358	S	31	Y	0.000000	-0.000103	0.000000	-0.000016	0.000000
359	S	31	Z	0.000009	0.000351	0.000000	-0.000022	0.000001
360	S	32	S	-0.000013	-0.000001	0.000000	0.000000	-0.000001
361	S	32	S	0.000049	0.000002	0.000000	0.000000	0.000003
362	S	32	X	0.000013	0.000001	-0.000001	0.000000	0.000001
363	S	32	Y	-0.000069	-0.000003	0.000001	0.000000	-0.000004
364	S	32	Z	0.000018	0.000000	0.000001	0.000000	0.000001
365	S	32	S	0.000249	0.000011	0.000001	0.000000	0.000016
366	S	32	X	-0.000071	-0.000004	0.000006	0.000000	-0.000004
367	S	32	Y	0.000359	0.000015	-0.000008	0.000000	0.000021
368	S	32	Z	-0.000094	-0.000002	-0.000003	0.000000	-0.000006
369	S	33	S	0.000000	-0.000008	0.000001	-0.000015	0.000000
370	S	33	S	0.000000	0.000033	-0.000002	0.000053	0.000000
371	S	33	X	0.000000	0.000047	0.000001	-0.000053	0.000000
372	S	33	Y	0.000000	-0.000007	-0.000001	0.000037	0.000000
373	S	33	Z	0.000001	-0.000032	-0.000004	0.000039	0.000000
374	S	33	S	-0.000002	0.000147	-0.000012	0.000287	0.000000
375	S	33	X	0.000002	-0.000234	-0.000004	0.000277	0.000000
376	S	33	Y	0.000001	0.000034	0.000006	-0.000196	0.000000
377	S	33	Z	-0.000005	0.000159	0.000021	-0.000204	0.000000
378	S	34	S	-0.000001	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000000
379	S	34	S	0.000002	0.000000	0.000002	0.000000	0.000000
380	S	34	X	0.000000	0.000000	-0.000002	0.000000	0.000000
381	S	34	Y	-0.000001	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000000
382	S	34	Z	0.000002	0.000000	0.000002	0.000000	0.000000
383	S	34	S	0.000013	0.000001	0.000010	0.000001	0.000001
384	S	34	X	-0.000002	0.000000	0.000009	0.000000	0.000000
385	S	34	Y	0.000004	0.000000	0.000005	0.000000	0.000000
386	S	34	Z	-0.000011	0.000000	-0.000010	-0.000001	-0.000001
387	S	35	S	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000014	0.000000
388	S	35	S	0.000000	0.000001	-0.000002	0.000052	0.000000
389	S	35	X	0.000000	0.000002	0.000002	-0.000063	0.000000
390	S	35	Y	0.000000	-0.000004	-0.000002	0.000022	0.000000
391	S	35	Z	0.000000	0.000000	0.000001	-0.000018	0.000000
392	S	35	S	0.000001	0.000012	-0.000009	0.000280	0.000000
393	S	35	X	-0.000001	-0.000008	-0.000010	0.000334	0.000000
394	S	35	Y	-0.000001	0.000022	0.000009	-0.000118	0.000000

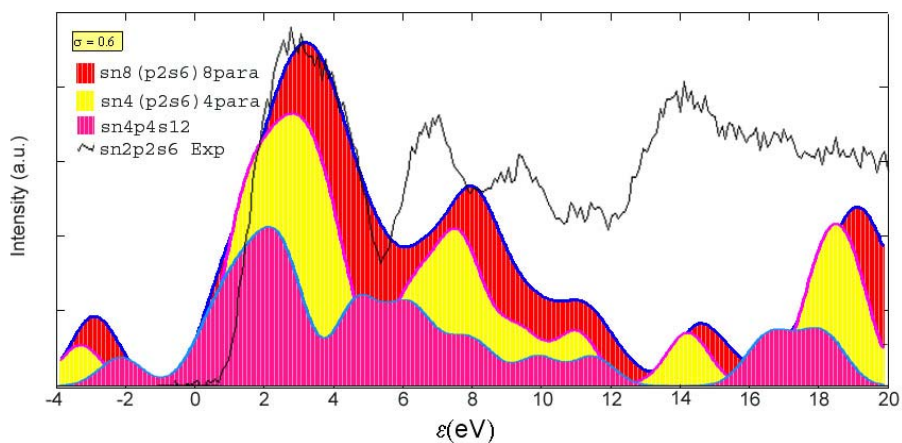
395	S	35	Z	0.000002	0.000003	-0.000007	0.000095	0.000000
396	S	36	S	-0.000001	0.000000	-0.000001	0.000000	0.000000
397	S	36	S	0.000002	0.000000	0.000003	0.000000	0.000000
398	S	36	X	0.000000	0.000000	-0.000003	0.000000	0.000000
399	S	36	Y	-0.000001	0.000000	-0.000003	0.000000	0.000000
400	S	36	Z	-0.000001	0.000000	0.000003	0.000000	0.000000
401	S	36	S	0.000011	0.000001	0.000011	0.000001	0.000001
402	S	36	X	0.000003	0.000000	0.000012	0.000001	0.000000
403	S	36	Y	0.000008	0.000000	0.000013	0.000001	0.000000
404	S	36	Z	0.000007	0.000000	-0.000014	-0.000001	0.000000



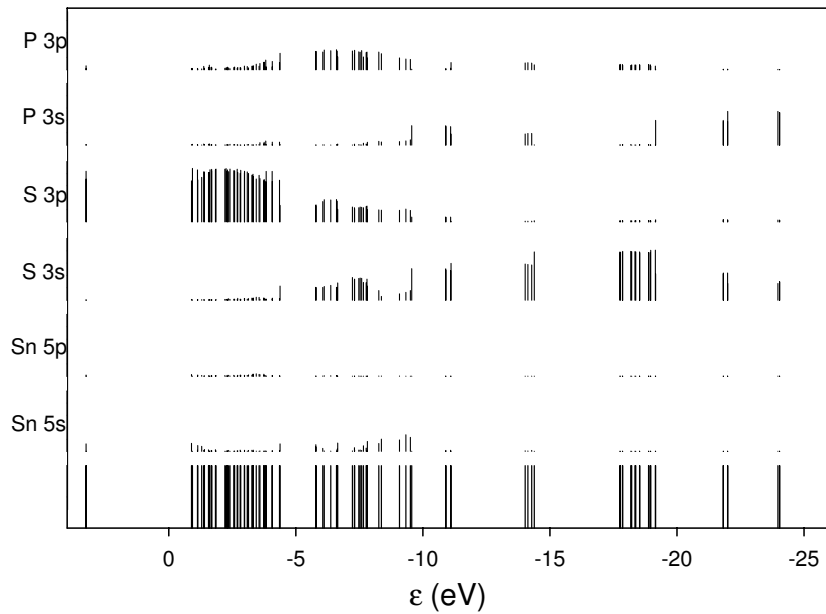
Paveikslas 8.1 TIInSe₂ kristalo trimatis vaizdas.



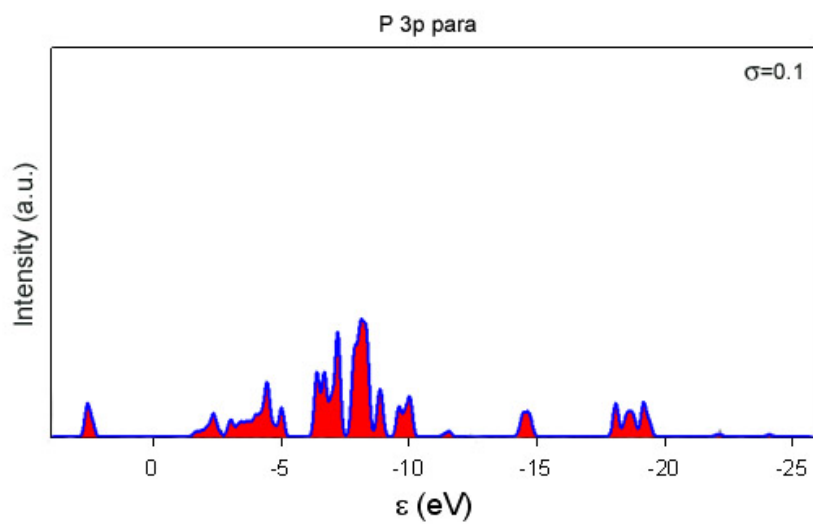
Paveikslas 8.2 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo sandara $\text{Sn}_8(\text{P}_2\text{S}_6)_8$ klasteriui. Nurodyti visi atomų numeriai.



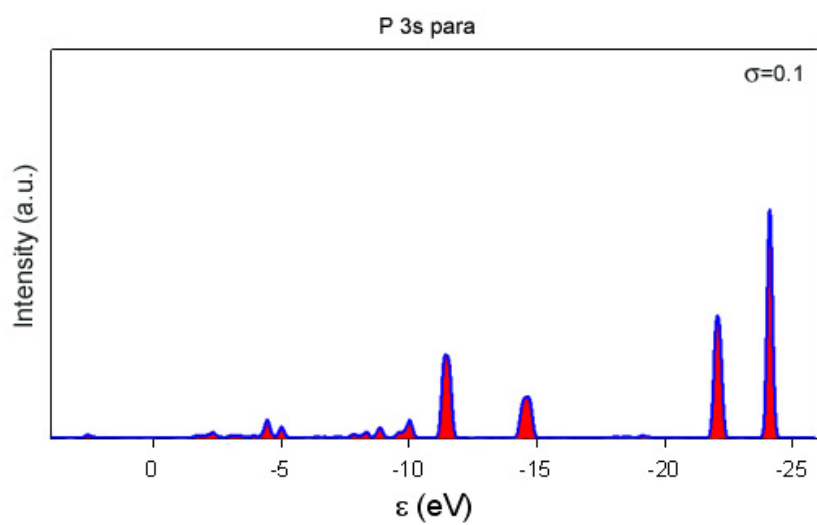
Paveikslas 8.3 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo $\text{Sn}_8(\text{P}_2\text{S}_6)_8$, $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$, $\text{Sn}_8(\text{P}_2\text{S}_6)_8$ klasterių palyginimas su eksperimentiniu XPS.



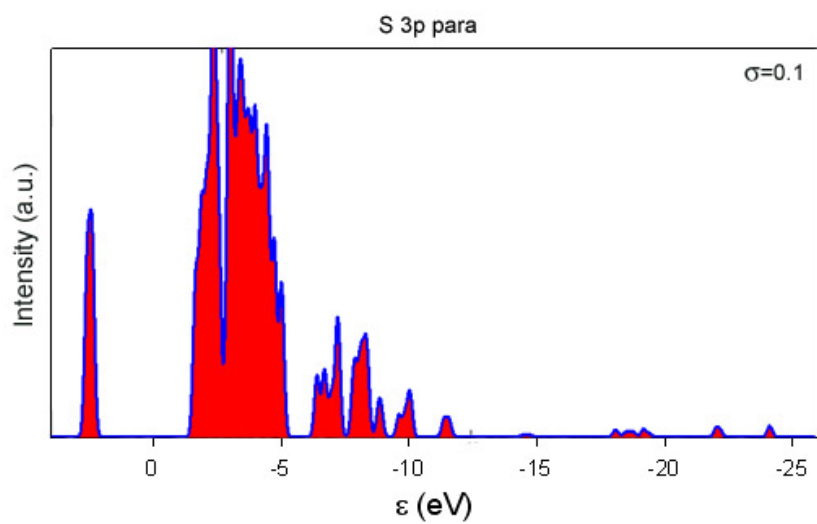
Paveikslas 8.4 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo PE fazės VB energetinių būsenų analizė, atomo A būsenos nl elektroninio tankio įtaka (%) molekulinei būsenai ϵ_i .



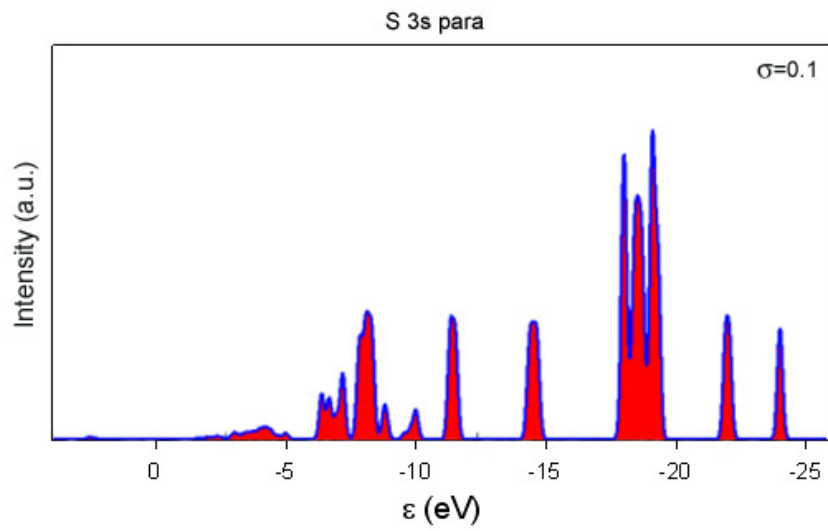
Paveikslas 8.5 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo PE fazės VB P 3p būsenos aproksimacija.



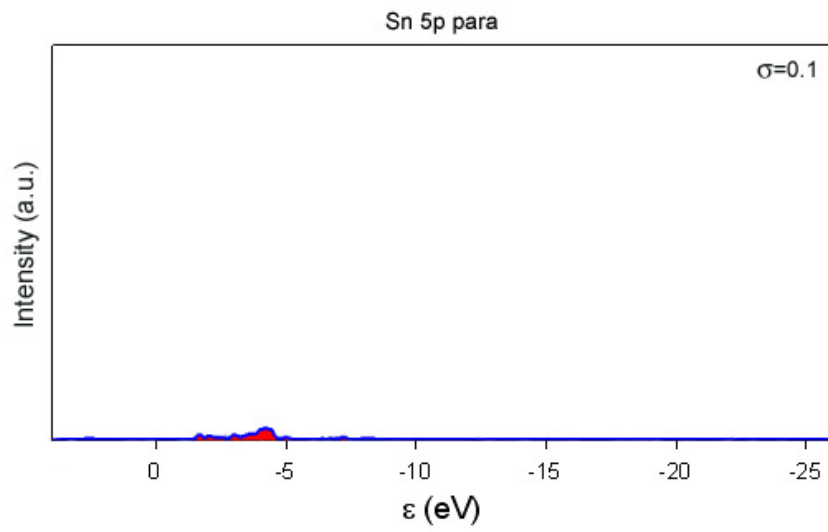
Paveikls 8.6 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo PE fazēs VB P 3s būsēnos aproksimācija.



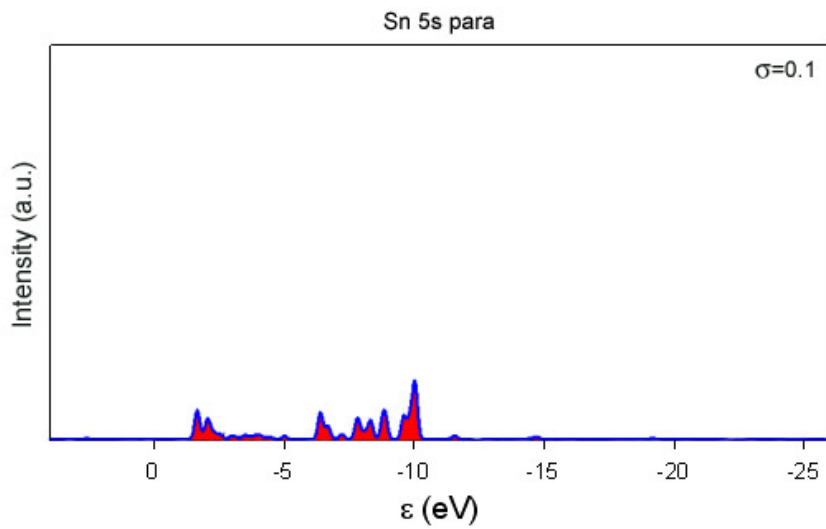
Paveikls 8.7 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo PE fazēs VB S 3p būsēnos aproksimācija.



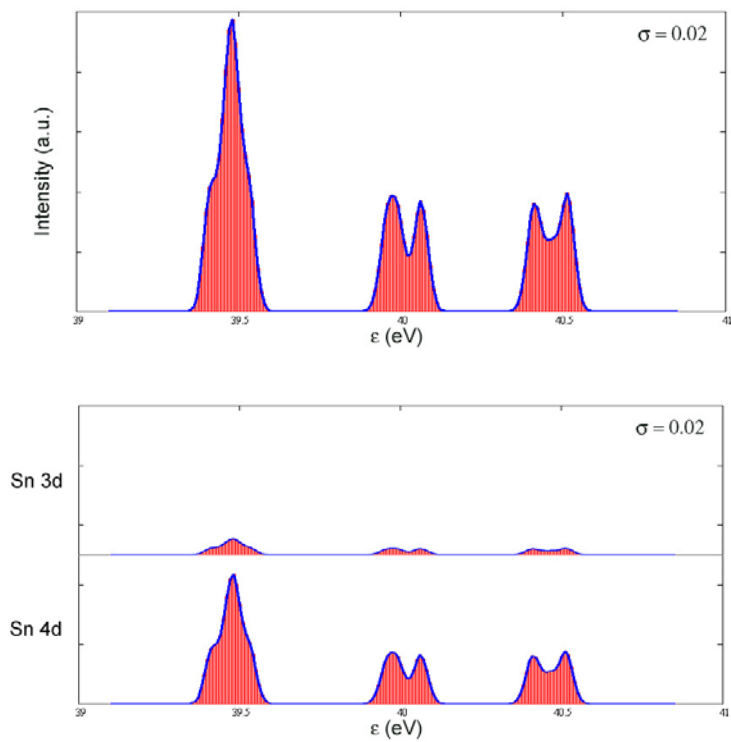
Paveikls 8.8 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo PE fazēs VB S 3s būsēnos aproksimācija.



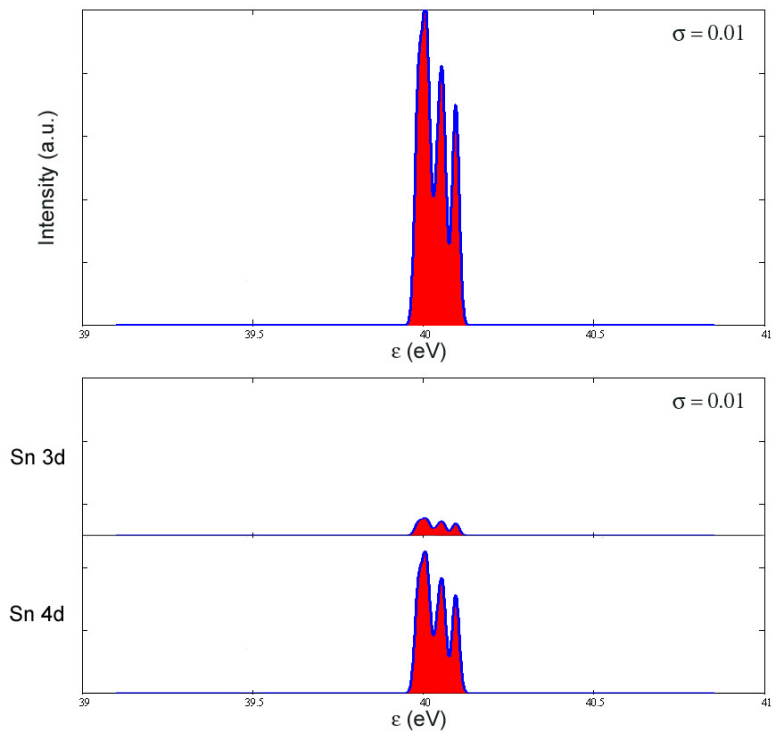
Paveikls 8.9 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo PE fazēs VB Sn 5p būsēnos aproksimācija.



Paveikslas 8.10 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo PE fazės VB Sn 5s būsenos aproksimacija.



Paveikslas 8.11 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ modelio ferofazės Sn 4d aproksimacija (2.9) (viršuje) ir elektroninio tankio indėlis į būsenos energiją (%) (apačioje).



Paveikslas 8.12 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristalo $\text{Sn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_4$ modelio parafazės Sn 4d ap-
 roksimacija (2.9) (viršuje) ir elektroninio tankio indėlis į būsenos energiją (%)
 (apačioje).

9 Padėka

Už paramą, nuolatinę pagalbą ir rūpestį nuoširdžiai dėkoju a. a. Vyksmų ir sandarų teorijos skyriaus vyresniajam mokslo darbuotojui doc. dr. **Valentinui Rimantui Lazauskui**. Esu dėkingas už tai, kad sutiko būti mano doktorantūros studijų vadovu, pasiūlė nors ir sunkią, bet daug praplėtusią ir pagilinusią mano žinias darbo tematiką ir padėjo išėiti iš aklaviečių, kai juose įstrigdavau.

Labai noriu padėkoti prof. habil. dr. **Jonui Grigui** už didžiulę pagalbą ruošiant disertaciją ir juos santrauką. Dėkingas už moralinę paramą ir skirtą laiką mirus mano doktorantūros studijų vadovui.

Noriu padėkoti Vyksmų ir sandarų teorijos skyrius vedėjui vyriausiajam mokslo darbuotojui prof. habil. dr. **Bronislovui Kaulakiui** už skirtą dėmesį ir visapusę paramą.

Lietuvos Valstybiniam mokslo ir studijų fondui dėkoju už paskirtą stipendiją.

Doktorantūros studijų komiteto nariams bei disertacijos recenzentams dėkoju už šiam darbui skirtą laiką ir vertingas pastabas.

Dėkoju žmonai **Alinai**, sūnui **Ernestui** ir dukrai **Karinai**, visus doktorantūros studijų metus toleravusiems dėmesio stoką, rėmusiems mane visur ir visada.

Dėkoju visiems, parodžiusiems susidomėjimą šio darbu.