

**VILNIAUS PEDAGOGINIS UNIVERSITETAS**

**Leonardas Žigas**

**SbSI ir Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tipo kristalų  
virpesių spektrai  
fazinių virsmų srityje**

Daktaro disertacijos santrauka  
fiziniai mokslai, fizika,  
kondensuotosios medžiagos (P 260)

**Vilnius, 2001**

Darbas atliktas 1995-2000 metais Vilniaus pedagoginio universiteto Bendrosios fizikos katedros Kietojo kūno optikos laboratorijoje.

Doktorantūros teisė Vilniaus pedagoginiam universitetui suteikta kartu su Fizikos institutu 1998 04 14 Lietuvos Respublikos Vyriausybės nutarimu Nr. 457.

Disertacija ginama eksternu.

**Doktorantūros komitetas:**

Pirmininkas ir darbo vadovas:

prof. habil. dr. **Algirdas AUDZIJonis** (Vilniaus pedagoginis universitetas, fiziniai mokslai, fizika, kondensuotosios medžiagos P 260).

Nariai :

prof. habil. dr. **Jonas GRIGAS** (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika, kondensuotosios medžiagos P 260),

prof. habil. dr. **Leonas VALKŪNAS** (Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika P 250),

prof. habil. dr. **Piotras VASILJEVAS** (Vilniaus pedagoginis universitetas, technologijos mokslai, mechaninė inžinerija 09 T),

habil. dr. **Evaldas TORNAU** (Puslaidininkų fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika, kondensuotosios medžiagos P 260).

Oponentai:

prof. habil. dr. **Feliksas Antanas ORLIUKAS** (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika, kondensuotosios medžiagos P 260),

prof. habil. dr. **Valdas SIRUTKAITIS** (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika 02 P).

Disertacija bus ginama viešame doktorantūros komiteto posėdyje, kuris įvyks 2001 m. birželio 14 d. 14<sup>00</sup> val. Vilniaus pedagoginio universiteto 204 auditorijoje.

Adresas: *Studentų g. 39, LT- 2034 Vilnius, Lietuva.*

Disertacijos santrauka išsiųsta 2001 m. gegžės 3 d.

Su disertacija galima susipažinti Vilniaus pedagoginio universiteto ir Fizikos instituto bibliotekose.

Atsiliepimus siųsti adresu: *Mokslo skyriui, Vilniaus pedagoginis universitetas, Studentų 39, LT-2034 Vilnius, Tel.: (22)790 053, faks.: (22)790 548.*

**VILNIUS PEDAGOGICAL UNIVERSITY**

**Leonardas Žigas**

**Vibration spectra of  
SbSI and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> type crystals  
in region of phase transition**

Summary of doctoral dissertation  
Physical sciences, physics (P 260)

**Vilnius, 2001**

This work has been performed at Vilnius Pedagogical University in 1995 - 2000 years.

The right of doctoral studies has been granted for Vilnius Pedagogical University in collaboration with Institute of Physics in 1998 04 14 by decision No. 457 of the Government of the Republic of Lithuania

### **Doctoral Committee:**

Chairman:

Dr. habil., Prof. **Algirdas AUDZIJONIS** (Vilnius pedagogical university, physical sciences, physics P 260)

Members:

Dr. habil., Prof. **Jonas GRIGAS** (Vilnius university, physical sciences, physics P 260),

Dr. habil., Prof. **Leonas VALKŪNAS** (Institute of Physics, physical sciences, physics P 250),

Dr. habil., Prof. **Piotras VASILJEVAS** (Vilnius pedagogical university, Technological scene, mechanical engineering 09 T),

Dr. habit. **Evaldas TORNAU** (Semiconductors Physics Institute, physical sciences, physics P 260).

Opponents:

Dr. habil., Prof. **Feliksas Antanas ORLIUKAS** (Vilnius university, physical sciences, physics P 260),

Dr. habil., Prof. **Valdas SIRUTKAITIS** (Vilnius university, physical sciences, physics 02 P).

The Doctoral dissertation will be publically defended at Vilnius Pedagogical University, Studentų str. 39, Vilnius, on 14 June 2001.

The abstract of the dissertation was sent on 3 May 2001.

A copy of the dissertation is available at the libraries of the Vilnius Pedagogical University and Institute of Physics.

Smth to this address: *Mokslo skyriui, Vilniaus pedagoginis universitetas, Studentų 39, LT-2034 Vilnius Tel.: (22)790 053, faks. (22) 790 548.* **IVADAS**

## Temos aktualumas

Šiuo metu aktualu palyginti SbSI ir Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tipo kristalų normaliųjų modų virpesių spektrus, apskaičiuotus iš „pirminių principų“ (skaičiavimams naudojamos tik koordinatės ir funkcijos, ne gretinant su eksperimentu) harmoniniame ir anharmoniniame artutinuose, su eksperimentiniais modų virpesių spektrais mikrobangų ir IR srityse – paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse. Taip pat svarbu palyginti SbSI feroelektrikų ir silpnų Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tipo feroelektrikų mikroskopinę fazinių virsmų prigimtį, minkštųjų ir pusiau minkštų modų dinamiką vykstant faziniams virsmams.

Faziniai virsmai vyksta kristaluose, kuriuose žemo dažnio modos yra anharmoninės. Iki šiol normaliųjų svyravimų virpesių spektrai skaičiuoti neatsižvelgiant į gardelės anharmonizmą, todėl teko ieškoti kito metodo, kuriame būtų įskaitomas kristalinės gardelės anharmonizmas. Kristalinės gardelės anharmonizmą sąlygoja elektronų sąveika su fononais arba fononų sąveika. Mūsų tyrimai parodė, kad 70% anharmonizmo sąlygoja fononų sąveika, o 30% – elektronų sąveika su fononais. Todėl SbSI ir Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tipo kristalų žemo dažnio virpesių spektrams įtaką daro fononų sąveika, o aukšto dažnio modų virpesių dažnius galima skaičiuoti harmoniniame artutiname, t.y. neatsižvelgiant į reiškinius, sąlygojančius kristalinės gardelės anharmonizmą.

Žemo dažnio modų aprašymui taikomas potencinės energijos skaičiavimo metodas, kuriame atsižvelgiama į fononų sąveiką, o aukšto dažnio modų virpesių dažniai skaičiuojami tik harmoniniame artutiname, naudojantis tikslesniais kvantomechaniniais skaičiavimo metodais (pvz., GAMESS arba GAUSSIAN programomis) ir patobulintomis atominėmis funkcijomis sunkiesiems elementams. Labai aktualu palyginti, kaip fazinio virsmo srityje keičiasi normaliųjų modų virpesių spektrai, apskaičiuoti harmoniniame artutiname įvertinant anharmonizmą.

## Disertacijos darbo tikslas ir uždaviniai

1. Eksperimentiškai ištirti SbSI ir modifikuotų SbSI kristalų atspindžio spektrus ir gauti optinius parametrus Kramerso–Kroningo bei osciliatorių parametru parinkimo metodais.
2. Fazinių virsmų srityje, ištirti SbSI, SbSBr atomų grandinėlių tarpatominių ryšių stiprių, normaliųjų modų virpesių dažnių, standumų ir normaliųjų koordinačių pokyčius harmoniniame artutiname.
3. Apskaičiuoti mišriųjų kristalų SbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>I, SbSBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> atomų grandinėlių tarpatominių ryšių stiprių, modų virpesių dažnių, standumų ir normaliųjų koordinačių pokyčius harmoniniame artutiname, esant temperatūrai, artimai Kiuri ( $T \approx T_C$ ).
4. Išsiaiškinti mišriųjų kristalų SbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>I, SbO<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>I, SbSBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> minkštosios modos Sb atomų potencinės energijos ir fazinio virsmo temperatūros  $T_C$  priklausomybę nuo mišinio sudėties.
5. Sb atomo aplinkoje kristalografinės z(c) ašies kryptimi, ištirti SbSI kristalo normaliųjų modų virpesių vidutinės potencinės energijos anharmonizmą, sąlygojamą fononų sąveikos.
6. Ištirti modifikuotų SbSI kristalų minkštosios modos prigimtį.
7. Nustatyti silpnų feroelektrikų Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ir Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fazinių virsmų pobūdį ir Sb1, (Bi1), Sb2, (Bi2), S1, S2, S3 atomų potencinės energijos priklausomybę nuo temperatūros.

## Eksperimentinių ir teorinių tyrimų naujumas

VPU Kietojo kūno technologinėje laboratorijoje išauginti SbSI, mišrieji SbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>I, SbSBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> kristalai, su žinoma kokybine sudėtimi. Eksperimentiniai matavimai, atlikti VPU Kietojo kūno optikos laboratorijoje „LAFS-1000“ Furjė spektrofotometru ir pakartoti Vokietijoje su „Briuker“ firmos spektrofotometru, yra pakankamai tikslūs. SbSI tipo kristalų atspindžio spektrai apdoroti Kramerso–Kroningo ir osciliatorių parametru parinkimo metodais. Naudojantis tiksliai rastomis atomų koordinatėmis, apskaičiuota atomų potencinė energija įvairiose plokštumose. Tiksliais teoriniais metodais iš „pirminių principų“ apskaičiuoti SbSI, SbSBr ir mišriųjų kristalų SbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>I, SbO<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>I ir SbSBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> virpesių spektrai harmoniniame artutiname, paraelektrinėje, antiferoelektrinėje, feroelektrinėje fazėse. Teoriniai rezultatai palyginti su IR atspindžio spektrų eksperimentiniais rezultatais visuose fazinių virsmų temperatūrų intervaluose.

Modifikuotų SbSI kristalų minkštosios modos dinamika apibrėžta modos anharmonine vidutine potencine energija, kurią skaičiuojant atsižvelgta į atomų elektroninę struktūrą, šiluminio atomų judėjimo sąveiką su tiriamąja moda (fononų sąveiką), kristalo simetrijos bei kristalo

šiluminio judėjimo amplitudės priklausomybę nuo temperatūros ir tiksliausiai Bando [20] darbo metodais rastas atomų koordinatės.  $Sb_2S_3$  ir  $Bi_2S_3$  kristalų fazinio virsmo prigimčiai išaiškinti apskaičiuota žemo dažnio normalių modų virpesių  $Sb1$ ,  $(Bi1)$ ,  $Sb2$ ,  $(Bi2)$ ,  $S1$ ,  $S2$ ,  $S3$  atskirų atomų potencinė energija.

### Praktinė nauda

Teorinis ir eksperimentinis optinių ir dielektrinių anomalijų tyrimas fazinių virsmų srityje sudaro galimybes vis plačiau šias medžiagas panaudoti elektronikoje. Eksperimentiniai tyrimai leido nustatyti optimalias technologines  $SbSI$  ir  $Sb_2S_3$  kristalų auginimo sąlygas bei metodus. Kristalų  $IR$  spektrų tyrimams buvo modernizuotas Furjė spektrofotometras su specialia, mažų kristalų tyrimui tinkama optine fokusavimo sistema. Darbe gauti tyrimo rezultatai panaudoti kuriant elektrooptinius modulatorius ir optinius termometrus. Sumontuoti VPU Kietojo kūno optikos mokslinėje laboratorijoje optiniai fazinių virsmų tyrimo įrenginiai. Darbe gauti rezultatai leidžia išauginti mišriuosius kristalus su faziniu virsmu reikalingose temperatūrose. Teoriškai paskaičiuoti parametrai paaiškina fazinių virsmų prigimtį ir fizikinių parametru anomalijas fazinių virsmų srityse.

### Disertacijos ginamieji teiginiai

1. Teoriškai iš “pirminių principų” ištirtas  $SbSI$ , mišriųjų  $SbSe_xS_{1-x}I$ ,  $SbSBr_xI_{1-x}$ ,  $SbO_xS_{1-x}I$  ( $x = 0.5$ ) kristalų 6 atomų grandinės virpesių spektras paraelektrinėje, antiferoelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse. Manoma, kad mišriuosiuose kristaluose, kaip ir stochiometrinuose  $SbSI$  feroelektrinis fazinis virsmas gali vykti iš antiferoelektrinės fazės į feroelektrinę fazę.
2. Atsižvelgiant į fononų sąveikos sąlygotą anharmonizmą, teoriškai apskaičiuota  $SbSI$  kristalų visų modų  $Sb$  atomo potencinė energija  $z$  ašies kryptimi.  $SbSI$  kristalų atspindžio spektrų struktūrą  $k < 100 \text{ cm}^{-1}$ , kai  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , paaiškina  $B_{1u}$ ,  $B_{2g}$  ir  $B_{3g}$  modų dvislėnių potencinių energijų priklausomybę nuo normalių koordinatėms.
3. Teoriškai paaiškinta mišriųjų kristalų  $SbO_xS_{1-x}I$  minkštosios modos vidutinės potencinės energijos priklausomybę nuo mišinio sudėties ir temperatūros. Nustatyta, kad modifikuotų  $SbSI$  kristalų minkštosios modos dielektrinį spektrą sąlygoja  $B_{1u}$  modos dvislėnė vidutinės potencinės energijos priklausomybę nuo temperatūros.

### Disertacijos darbo apibūdinimas

1. A. Audzijonis, L. Žigas ir kt. Mišriųjų kristalų  $SbSe_xS_{1-x}I$  fazinio virsmo temperatūros priklausomybę nuo mišinio sudėties tyrimai, *Konf. “Lietuvos mokslas ir pramonė”*, Kaunas, 140 (1999).
2. A. Audzijonis, L. Žigas. Fourier spektrofotometro “LAFS-1000” pritaikymas mažų anizotropinių kristalų atspindžio spektrų tyrimui, *Konf. “Lietuvos mokslas ir pramonė”*, Kaunas, 139 (2000).
3. A. Audzijonis, L. Žigas ir kt.  $SbSBr$  grandinės vibracinio spektro tyrimas “*AB INITIO*” metodu, *Konf. “Lietuvos mokslas ir pramonė”*, Kaunas, 143 (2000).

### Tarptautinės konferencijos

1. A. Audzijonis, J. Grigas, A. Kajokas L. Žigas ir kt. Origin of Ferroelectric phase transition in partly disordered modified  $SbSI$  crystals, *Konf. “Molekulių dinamika ir faziniai virsmai”*, Vilnius, 65 (1999).

2. J. Grigas, A. Kajokas, A. Audzijonis and L. Žigas. Peculiarities and properties of SbSI electroceramics, “*Electroceramics VII 2000*”, Portorož, Slovenia, 59 (2000).
3. J. Grigas, A. Audzijonis A. Kajokas and L. Žigas. Modified SbSI Ferroelectric: peculiarities and properties, “*XXV International school on Ferroelectrics physics*”, Krakow, Poland, 16 (2000).

## Išradimai

1. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, L. Žigas ir kt. Feroelektrinių kristalų, dvejetainio lūžio temperatūrinės priklausomybės ir jų histerezės matavimo įrenginys, Patentas Nr. **4623** (paskelbtas 1998 04 06).
2. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, L. Žigas ir kt. Optinis fazinių virsmų kristaluose tyrimo įrenginys, Patentas Nr. **4710** (paskelbtas 1998 12 23).
3. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, L. Žigas ir kt. Bangiškai moduluotos šviesos spektrofotometras, Patentas Nr. **4762** (paskelbtas 2001 02 26).
4. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, L. Žigas ir kt. Kristalo moduluotos šviesos atspindžio ir sugerties koeficientų matavimo būdas, Išr. **99–155** (paraiška 1999 12 30).
5. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, L. Žigas ir kt. Spektrofotometro šviesos dalytuvo plėvelių keitimo įrenginys, Patentas Nr. **4624** (paskelbtas 2000 02 25).

## Darbo sandara

Disertacinį darbą sudaro įvadas, 7 skyriai, išvados, naudotos literatūros sąrašas ir priedas. Kiekviename skyriuje yra anotacija, įvadas, turinio išdėstymas ir skyriaus išvados. Priede pateiktos SbSI ir Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tipo kristalų simetrinės koordinatės, jų atomų koordinatės, gardelės parametrai ir atomų šiluminių virpesių parametrai skirtingose temperatūrose. Naudojant [1] “*GAMESS*” programą, (Hw+d+dif) atominių funkcijų bazėje [21] paskaičiuoti standumai, IR spinduliavimo intensyvumai, kristalų atomų normaliosios koordinatės.

## Darbo turinio išdėstymas

Disertacinio darbo prielaidos, pagrindiniai uždaviniai ir pagrindiniai teiginiai išdėstyti įvade. Darbe eksperimentiniai rezultatai paaiškinti remiantis teoriniais skaičiavimais. Yra 27 lentelės ir 64 paveikslai. Kiekviename skyriuje, be anotacijos ir skyriaus įvado, išdėstyti tyrimo metodai ir teoriniai skaičiavimai. Kiekvieno skyriaus pabaigoje pateiktos apibendrinančios skyrių išvados. Cituojami 72 literatūros šaltiniai surašyti darbo pabaigoje.

Remiantis tais literatūros šaltiniais, pateikiamas SbSI tipo kristalų normalių modų virpesių spektrų tyrimas. Didžiausias dėmesys skiriamas šio tipo kristalų fizikinių savybių anomalijoms ir feroelektrinio fazinio virsmo prigimties analizei. Nagrinėjamos tą pačią simetriją turinčių Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tipo kristalų fizikinių savybių anomalijos. Jas ir fazinio virsmo prigimtį išsamiau paaiškina teoriniai skaičiavimai. Disertacinis darbas apima 130 puslapių.

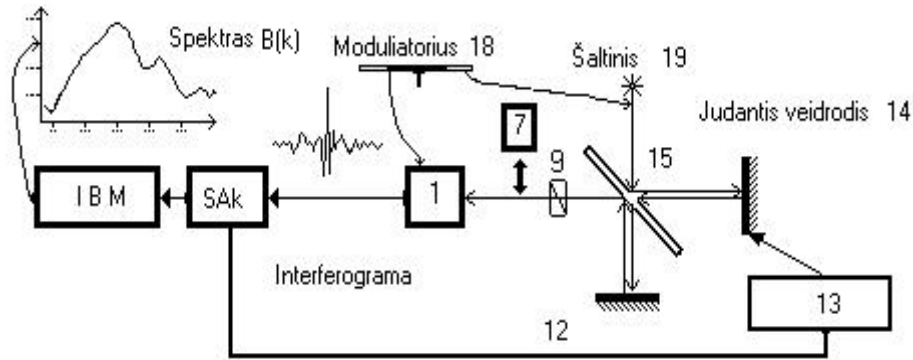
## I skyrius. Anizotropinių kristalų atspindžio spektrų matavimas

Pagrindinis uždavinys – optiškai ištirti anizotropinių kristalų atspindžio spektrus ir teoriškai paaiškinti fizikinių parametru anomalijas FV srityse. Tam naudotas spektrofotometras matuojantis atspindžio spektrus (5–550) cm<sup>-1</sup> IR spektro srityje.

Spektrofotometro “*LAFS-1000*” [2] šviesos šaltinis yra gyvsidabrio lempa (19). Modulatorius (18) moduluoja šviesos intensyvumą, kad galėtume panaudoti sinchroninius

detektorius ir kompensacines sistemas. Po to šviesos pluoštelis nukreipiamas į šviesos dalytuvą (15), kuris sukuria du šviesos pluoštelių (atsispindėjęs ir perėjusį). Šviesos pluoštelis, atsispindėjęs nuo dalytuvo, patenka į judantį veidrodį (14), atsispindi nuo jo, pereina per dalytuvą (15) ir patenka į poliarizatorių (9). Norint išmatuoti anizotropinių kristalų atspindžio spektrus FV srityje, gamyklinį prietaisą reikėjo patobulinti:

- 1) sukonstruotas ir pagamintas kriostatas,
- 2) pritaikytas ir įvestas poliarizatorius,
- 3) pagaminta optinė sistema sumažinanti šviesos pluoštelio skersmenį iki 3 mm,
- 4) sukonstruotas dalytuvo plėvelių keitimo įrenginys.



1 pav. Furjė spektrofotometro blokinė schema

Akustooptinis jutiklis (1) matuoja šviesos intensyvumą (*interferogramą*), kuri galima užrašyti taip:

$$[I_R(\delta) - \frac{1}{2}I_R(0)]; \text{ čia } \delta \text{ nusako dviejų interferuojančių spindulių optinių eigų skirtumą,}$$

kuris lygus dvigubai judančio veidrodžio (14) eigai;  $I_R(0)$  yra šviesos pluoštelio intensyvumas, kai  $\delta = 0$ . Šviesos srauto tankis  $B(k)$ , tam tikram banginiam skaičiui  $k$ , randamas iš [3] Furjė transformacijų lygties:

$$B(k) = (\text{const}) \int_0^{\infty} \{ [I_R(\delta) - \frac{1}{2}I_R(0)] \cos(2\pi k\delta) \} d\delta. \quad (1)$$

Norint gauti visą  $B(k)$  spektrą, reikia atlikti skaičiavimus remiantis lygtimi (1) visoms  $k$  vėrtėms.  $B(k)$  spektro reikšmės atidedamos vertikaloje, o dažnis  $k$  – horizontalioje ašyje (1 pav.).

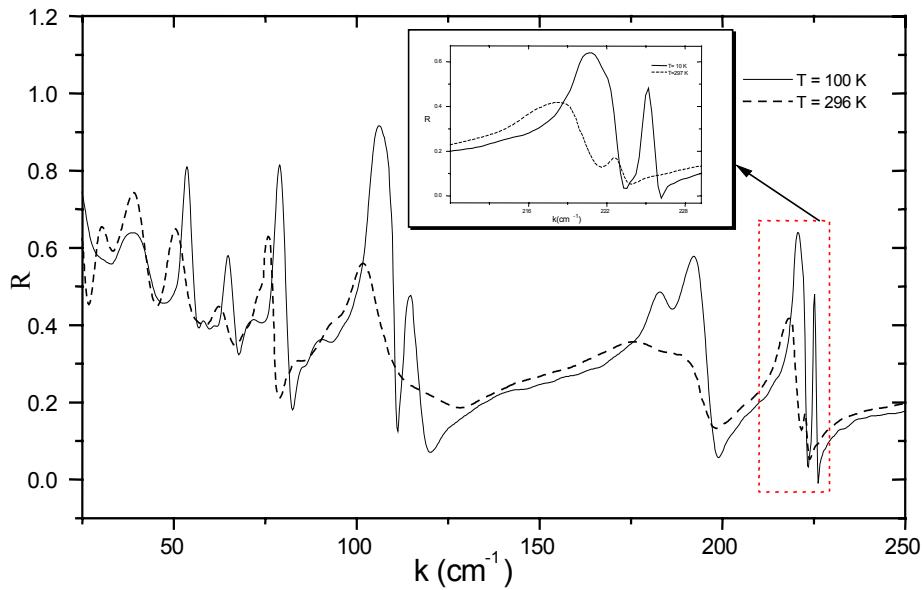
Kristalo atspindžio spektras  $R(k) = \frac{B(k)}{B_0(k)}$  nustatomas Furjė spektrofotometru atskirai išmatavus

atsispindėjęs nuo kristalo šviesos pluoštelio  $B(k)$  spektrą ir krintančio į kristalą šviesos pluoštelio  $B_0(k)$  spektrą. Spektras  $B_0(k)$  matuojamas vietoje kristalo pastačius etaloninį veidrodį.

Išaugintų iš garų fazės SbSeI kristalų (plotis 2 mm, ilgis 8 mm) atspindžio spektrai  $R(k)$  išmatuoti VPU Kietojo kūno optikos mokslinėje laboratorijoje, kai poliarizuotos šviesos vektorius  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  (kristalografinei ašiai), esant 100 K ir 296 K temperatūroms (2 pav.). Taip pat išmatuoti adatėlių formos feroelektrinių SbSI,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ir modifikuotų SbSI kristalų atspindžio spektrai  $R(k)$ , kai  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ . Virpesių dažnis  $\omega$  surištas su banginiu skaičiumi  $k$  tokia lygtimi:

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda = 2\pi c \cdot k. \quad (2)$$





2 pav. SbSeI kristalų atspindžio spektras, kai  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , esant 100 K ir 296 K temperatūroms

Sankt Peterburgo optikos gamykla Furjė spektrofotometrui pagamino gardelės tipo plokštelinį poliarizatorių. Mūsų poliarizatoriaus, palyginti su Ag C I tipo poliarizatoriumi ( $100\text{--}1300$ )  $\text{cm}^{-1}$ , praleidžia 95% šviesos intensyvumo. Jis poliarizuoja ( $10\text{--}600$ )  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje. Rėžių skaičius yra 1200 mm, darbinis paviršius lygus  $35 \cdot 35 \text{ mm}^2$ , plėvelės storis yra  $0.06 \mu\text{m}$ .

## II skyrius. Normaliųjų modų virpesių atomų potencinė energija SbSI kristaluose

Norint įvertinti modų virpesių anharmonizmą, būtina apskaičiuoti potencinę energiją ir atsižvelgti į modos simetriją bei kitus faktorius. Todėl pirmiausia reikia rasti visas SbSI kristalų simetrines ir normaliąsias koordinates. Simetrinės koordinatės (SK) randamos taip.

Veikiant projektavimo operatoriumi atomų poslinkius,

$$\varepsilon_{ij}^{\alpha} = \frac{f_{\alpha}}{g} \sum_{\mathbf{k}} \Gamma_{\alpha}^{*}(\mathbf{S}_{\mathbf{k}})_{ij} \mathbf{S}_{\mathbf{k}} \quad (3)$$

gaunamos vienvardžių atomų poslinkių stačiakampių sandų  $\mathbf{K}_{A_n} = \mathbf{Y}_{A_n}, \mathbf{Z}_{A_n}, \mathbf{X}_{A_n}$  kombinacijos, simetriškos erdvinės simetrijos grupių  $D_{2h}^{16}$  ir  $C_{2v}^9$  atžvilgiu:

$$\mathbf{K}_{A_m}^{(s)}(\Gamma_{\alpha}) = \sum_m a_{nm} \mathbf{K}_{A_n} \quad (4)$$

Čia  $A = \text{Sb}, \text{S}, \text{I}$ ;  $n = 1, 2, 3, 4$ ;  $a_{nm} = \pm 1$ . Tai simetrinės koordinatės, kurios yra neredukuotinių atvaizdų  $\Gamma_{\alpha}$  bazinės funkcijos [11]. Visos kristalo gardelės ortogonaliosios simetrinės koordinatės (OSK) sudaromos iš vienvardžių atomų SK sprendžiant ortonormuotumo lygčių sistemą. Jų išreikštų atomų poslinkių sandais:

$$\mathbf{F} \left( \mathbf{K}, \Gamma_{\alpha} \right) = N_s \sum_A \sum_m C_{ms} \mathbf{K}_{A_m}^{(s)}(\Gamma_{\alpha}) \quad (5)$$

Normuojantys daugikliai  $N_s$  ir koeficientai  $C_{ms}$  pateikiami 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Normuojantys daugikliai  $N_s$  ir koeficientai  $C_{ms}$  SbSI kristalų simetrinėse koordinatėse  $z$  (**c**) kryptimi

$\Gamma_\alpha$	$F_s$	$N_s$	Sb1	Sb2	Sb3	Sb4	S1	S2	S3	S4	I1	I2	I3	I4
$B_{1u}$ ( $D_{2h}^{16}$ ) $A_1$ ( $C_{2v}^9$ )	F <sub>1</sub>	$\frac{1}{\sqrt{12}}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
	F <sub>2</sub>	$\frac{1}{\sqrt{8}}$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0
	F <sub>3</sub>	$\frac{1}{\sqrt{24}}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-2	-2	-2	-2
$B_{2g}$ ( $D_{2h}^{16}$ ) $B_1$ ( $C_{2v}^9$ )	F <sub>4</sub>	$\frac{1}{\sqrt{12}}$	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
	F <sub>5</sub>	$\frac{1}{\sqrt{8}}$	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	0	0	0	0
	F <sub>6</sub>	$\frac{1}{\sqrt{24}}$	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-2	+2	+2	-2
$B_{3g}$ ( $D_{2h}^{16}$ ) $B_2$ ( $C_{2v}^9$ )	F <sub>7</sub>	$\frac{1}{\sqrt{12}}$	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1
	F <sub>8</sub>	$\frac{1}{\sqrt{8}}$	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	0	0	0	0
	F <sub>9</sub>	$\frac{1}{\sqrt{24}}$	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+2	-2	+2	-2
$A_u$ ( $D_{2h}^{16}$ ) $A_2$ ( $C_{2v}^9$ )	F <sub>10</sub>	$\frac{1}{\sqrt{12}}$	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
	F <sub>11</sub>	$\frac{1}{\sqrt{8}}$	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	0	0	0	0
	F <sub>12</sub>	$\frac{1}{\sqrt{24}}$	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+2	+2	-2	-2

SbSI kristaluose vyrauja kovalentinis ryšys. Tikriausiai tokios struktūros kristaluose yra stipri elektronų su fononais ir fononų tarpusavio sąveika. Taigi fonon, fononinių sąveikų poveikį virpesių anharmonizmui SbSI kristalų gardelėje įvertinsime naudodamiesi [12] darbo rezultatais. Šis metodas leidžia nustatyti potencinę energiją (PE) bet kuriame gardelės taške  $\mathbf{r}$  pagal standartinius struktūrinius duomenis ir nereikia jokių papildomų kintamų parametrų, kad rezultatai atitiktų eksperimentiškai gautus duomenis.

Šios potencinės energijos išraiška yra tokia:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\alpha s} |\mathbf{s}|^{-2} f_\alpha(\mathbf{s}) \exp[-i(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\alpha + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{s}] \exp[-M_\alpha(\mathbf{s})], \quad (6)$$

čia  $\Omega$  – elementariosios gardelės tūris,  $\mathbf{Q}$  – normalioji koordinatė,  $\mathbf{R}_\alpha$  – atomo pozicijos elementariojoje gardelėje padėties vektorius,  $\mathbf{s}$  – atvirkštinės gardelės vektorius,  $\alpha$  – parodo atomo numerį ir rūšį,  $\exp[-M_\alpha(\mathbf{s})]$  yra Debajaus–Volerio daugiklis, priklausantis nuo atominių poslinkių amplitudžių, t.y. nuo kristalo temperatūros.

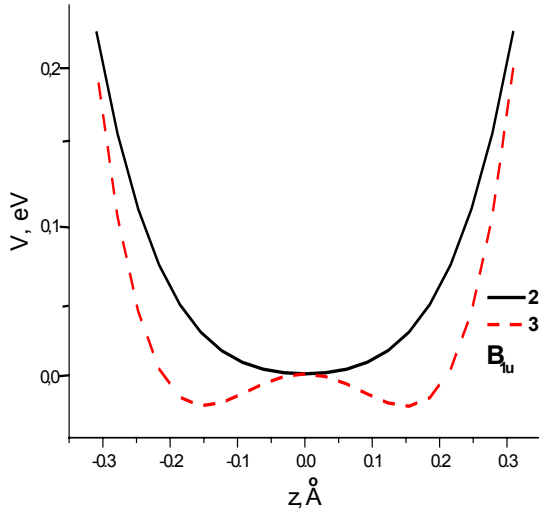
Atominės sklaidos formos faktorius yra

$$f_\alpha(\mathbf{s}) = \sum_{nlm} \langle nlm | \exp[-i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] | nlm \rangle. \quad (7)$$

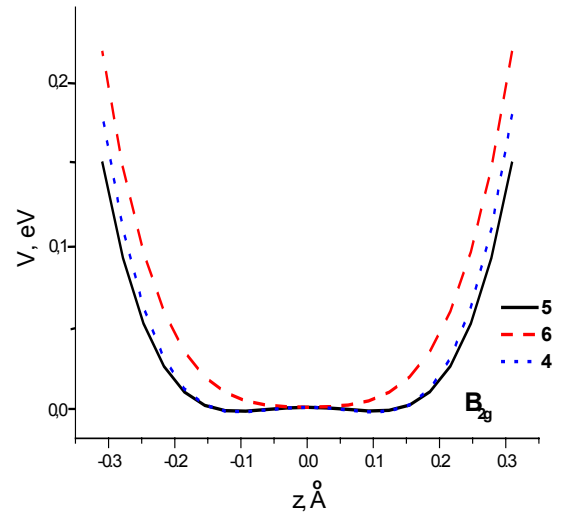
Praktiškai (6) lygtis parodo tam tikrame elementariosios gardelės taške  $\mathbf{r}$  potencinės energijos išdėstymą per normaliąsias koordinates arba simetrizuotas plokščias bangas. Iširta SbSI PE priklausomybė  $V(z)$  paraelektrinėje fazėje, esant  $T = 415$  K nuo visų  $D_{2h}^{16}$  simetrijos normaliųjų modų virpesių normaliųjų koordinačių, sudarytų iš atomų poslinkių  $z$  kryptimi (išilgai kristalografines ašies **c**). Ši priklausomybė Sb atomo aplinkoje buvo apskaičiuota pagal (6) ir (7) formules. Atomų poslinkiai imti atsižvelgiant į Sb atomų pusiausvirą padėtį. Iš 3–6 paveikslų matyti, kad kreives  $V(z)$  galima apibūdinti tokia lygtimi:

$$V(z) = V_0 + az + bz^2 + dz^3 + cz^4, \quad (8)$$

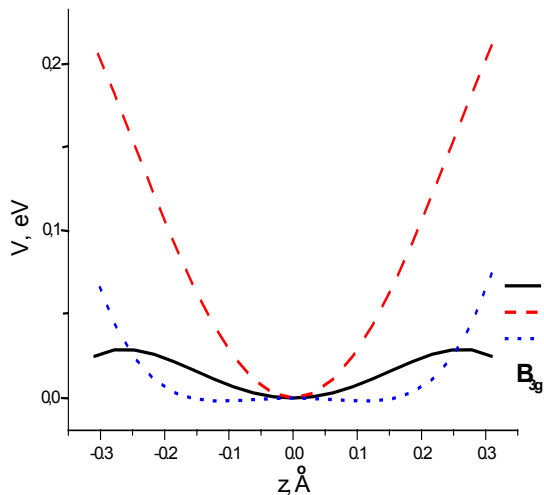
čia paraelektrinėje fazėje koeficientai  $a = d = 0$ .  $B_{1u}$  (3),  $B_{2g}$  (4),  $B_{2g}$  (5),  $B_{3g}$  (7),  $A_u$  (10) modų  $V(z)$  koeficientai  $b < 0$  ir  $c > 0$ , o  $a = d = 0$ . Šios kreivės turi dvilėnį minimumą  $0.15 \text{ \AA}$  atstumu nuo pusiausvriosios padėties.



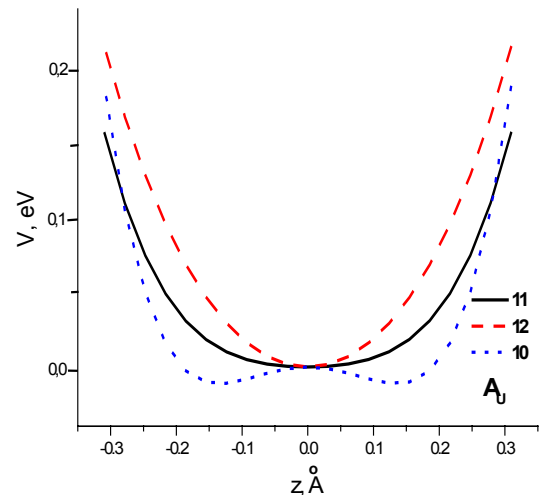
**3 pav.** Potencinės energijos  $V(z)$  priklausomybė nuo  $D_{2h}^{16}$  simetrijos  $B_{1u}$  (2),  $B_{1u}$  (3) modų normaliųjų koordinačių  $z(c)$  kryptimi, kai  $T = 415$  K



**4 pav.** Potencinės energijos  $V(z)$  priklausomybė nuo  $D_{2h}^{16}$  simetrijos  $B_{2g}$  (4),  $B_{2g}$  (5),  $B_{2g}$  (6) modų normaliųjų koordinačių  $z(c)$  kryptimi, kai  $T = 415$  K



**5 pav.** Potencinės energijos  $V(z)$  priklausomybė nuo  $D_{2h}^{16}$  simetrijos  $B_{3g}$  (7),  $B_{3g}$  (8),  $B_{3g}$  (9) modų normaliųjų koordinačių  $z(c)$  kryptimi, kai  $T = 415$  K



**6 pav.** Potencinės energijos  $V(z)$  priklausomybė nuo  $D_{2h}^{16}$  simetrijos  $A_u$  (10),  $A_u$  (11),  $A_u$  (12) modų normaliųjų koordinačių  $z(c)$  kryptimi, kai  $T = 415$  K

Šiuos minimumus skiria potencinės energijos barjero pokytis  $\Delta V = b^2/4c$ .

Priešingai,  $B_{1u}$  (2),  $B_{2g}$  (6),  $B_{3g}$  (8),  $B_{3g}$  (9),  $A_u$  (11),  $A_u$  (12) modų kreivės  $V(z)$  turi vieną minimumą, (8) formulės koeficientai  $b > 0$ . Koeficientas  $b \approx M\omega^2$ , čia  $M$  yra normaliosios modos atomų masė,  $\omega$  – normaliosios modos atomų virpesių dažnis.

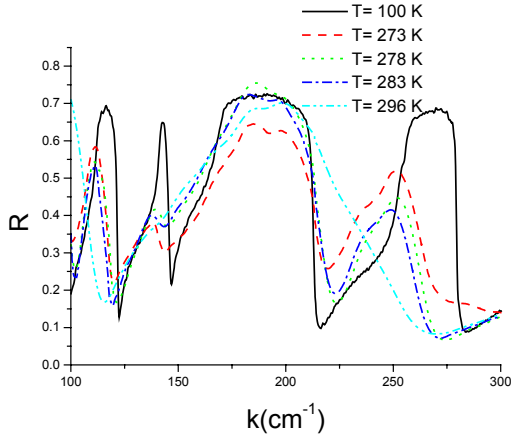
Normaliosios modos virpesių su dvislėne potencine energija  $V(z)$  dažnis priklauso nuo energijos barjero aukščio  $\Delta V$ . Šios energijos barjeras priklauso nuo temperatūros, elektrinio lauko stiprio, slėgio ir atomų fliuktuacijų  $xy$  plokštumoje [13].

Taip pat ištirta SbSI Sb atomų PE  $V(x)$ ,  $V(y)$  priklausomybė nuo normaliųjų koordinačių  $x$  ir  $y$  ašių paraelektrinėje, antiferoelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse. Visose trijose fazėse PE  $V(x)$  ir  $V(y)$  yra vienaslė ir (8) lygties koeficientas  $b > 0$ , o  $c$  – mažas. Paraelektrinėje fazėje  $a = d = 0$ , o antiferoelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse  $a \neq 0$ ,  $d \neq 0$ . Vienaslė PE  $V(x)$  ir  $V(y)$  yra silpnai anharmoniška, todėl tokių modų  $R(k)$  smailių dažniai mažai priklauso nuo temperatūros.

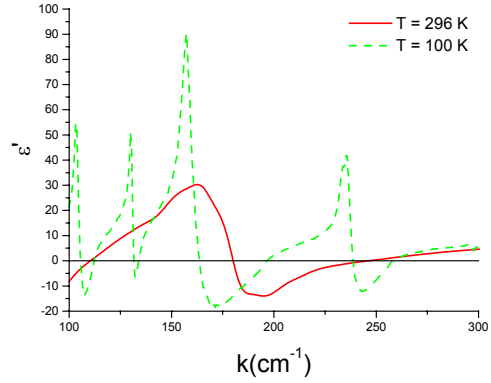
Kristalų V–VI–VII (V-Sb, Bi, VI-Se, VII-Cl, Br, I) PE V(z) tyrimai parodė, kad (320–500) K temperatūrų intervale V(z) turi vieną minimumą,  $b > 0$ . Todėl šiuose kristaluose anharmoniškas yra per daug mažas, kad įvyktų feroelektrinis fazinis virsmas.

### III skyrius. SbSI ir SbSBr kristalų virpesių spektrų tyrimas

Iš gautų eksperimentinių rezultatų negalima paaiškinti fizikinių parametrų anomalijų prigimties. Todėl osciliatorių parametrams rasti taikome Kramerso–Kroningo, optinių parametrų parinkimo metodus ir teoriškai iš “*pirminių principų*” skaičiuojame virpesių spektrus.

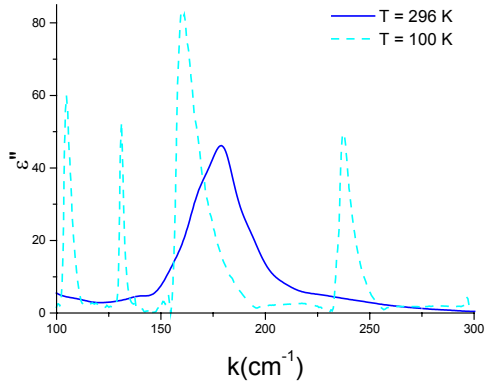


7 pav. SbSI kristalų atspindžio spektrai, kai  $E||c$

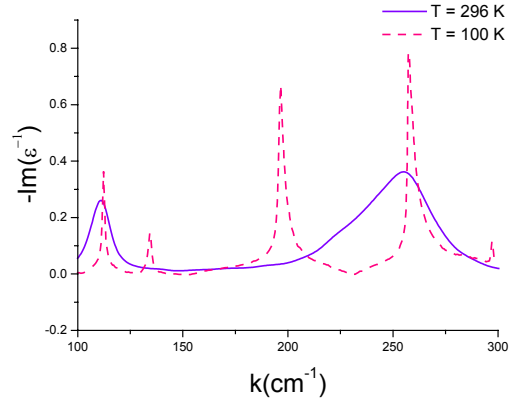


8 pav. SbSI kristalų  $\epsilon^I$  spektrai, kai  $E||c$

Furjė spektrofotometru tirti SbSI, modifikuotų SbSI kristalų atspindžio spektrai, kai  $E||c$ , (100–300)  $\text{cm}^{-1}$  IR spektro srityje, esant įvairioms temperatūroms (7 pav.).



9 pav. SbSI kristalų  $\epsilon^{II}$  spektrai, kai  $E||c$



10 pav. SbSI kristalų  $I_m \epsilon^{-1}$  spektrai, kai  $E||c$

Optinėms konstantoms  $k_m$ ,  $n_m$ ,  $\epsilon_m^I(k)$ ,  $\epsilon_m^{II}(k)$  ir optinei funkcijai  $I_m \epsilon^{-1}$  skaičiuoti iš eksperimentinio atspindžio spektro taikomas Kramerso–Kroningo metodas [4,5]. Apribotoje srityje (a,b) iš atspindžio spektro reikia apskaičiuoti fazinį kampą  $\Theta_m^{rad}$ :

$$\Theta_m^{rad} = A \ln \left| \frac{2\alpha + m\Delta k}{m\Delta k} \right| + \Phi_m + B \ln \left| \frac{b + (a + m\Delta k)}{b - (a + m\Delta k)} \right|; \quad (9)$$

čia:

$$\Phi_m = \Delta k \sum_{n=1, n \neq m}^{b-a} y_n, \quad (10)$$

$$y_n = \frac{a + m\Delta k}{\pi} \cdot \frac{\ln R_n}{(a + n\Delta k)^2 - (a + m\Delta k)^2}. \quad (11)$$

$\Phi_m$  yra fazinis kampas taške  $m$ ,  $R_n$  – atspindžio koeficientas taške  $n$ ,  $\Delta k$  – spektro intervalas, ( $a$  ir  $b$ ) – ribinės atspindžio spektro energijos vertės,  $m$  – taškas, kuriame apskaičiuojamas  $\Theta_m^{\text{rad}}$ .

$A$  ir  $B$  randami apskaičiuojant  $\Phi_{m1}$  ir  $\Phi_{m2}$ , taškai  $m_1$  ir  $m_2$  – iš spektro, kur nėra sugerties, t.y. kur  $\Theta_m^{\text{rad}} = 0$

$$\begin{cases} 0 = A C_1 + \Phi_{m1} + B C_2 \\ 0 = A C_3 + \Phi_{m2} + B C_4 \end{cases} \quad (12)$$

Šioje lygčių sistemoje:

$$C_1 = \ln \left| \frac{2a + m_1 \Delta k}{m_1 \Delta k} \right|, \quad C_2 = \ln \left| \frac{b + (a + m_1 \Delta k)}{b - (a + m_1 \Delta k)} \right|, \quad (13)$$

$$C_3 = \ln \left| \frac{2a + m_2 \Delta k}{m_2 \Delta k} \right|, \quad C_4 = \ln \left| \frac{b + (a + m_2 \Delta k)}{b - (a + m_2 \Delta k)} \right|,$$

$$B = \frac{\Phi_{m1} C_3 - \Phi_{m2} C_1}{C_4 C_1 - C_2 C_3}, \quad (14)$$

$$A = - \frac{\Phi_{m2} + B C_4}{C_3}. \quad (15)$$

Iš čia apskaičiavus  $A$  ir  $B$  bei remiantis (9–11) formulėmis nustatomos optinės konstantos:

$$k_m = - \frac{2 \sin \Theta_m^0 \sqrt{R_m}}{1 + R_m - 2 \cos \Theta_m^0 \sqrt{R_m}}, \quad (16)$$

čia  $k_m$  – sugerties koeficientas,  $n_m$  – lūžio rodiklis taške  $m$ ,

$$n_m = \frac{1 - R_m}{1 + R_m - 2 \cos \Theta_m^0 \sqrt{R_m}}, \quad (17)$$

dielektrinės skvarbos dalys: realioji ir menamoji,  $\epsilon^I$  8 pav. ir  $\epsilon^{II}$  9 pav. pagal formules:

$$\epsilon_m^I = n_m^2 - k_m^2, \quad (18)$$

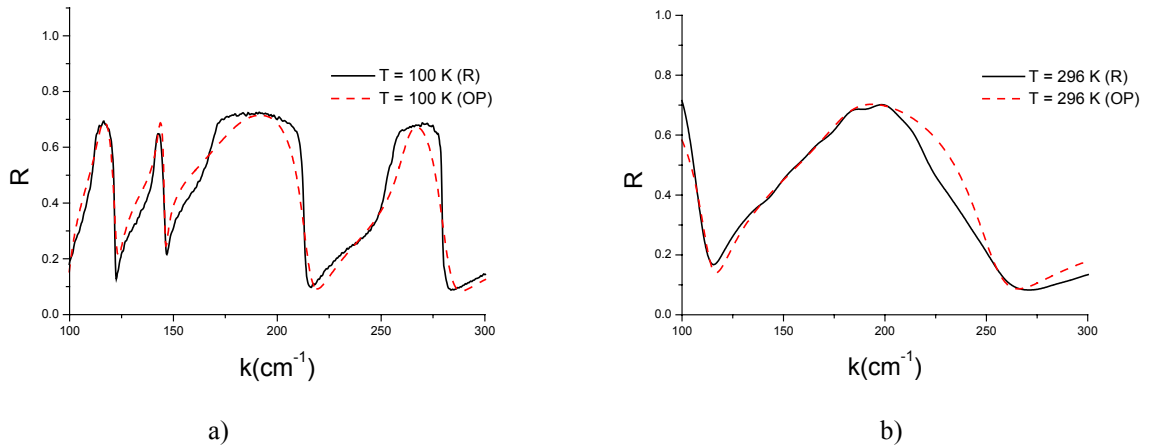
$$\epsilon_m^{II} = 2 n_m k_m. \quad (19)$$

Modų virpesių skersiniai optiniai dažniai  $\omega_T$  nustatomi iš spektro  $\epsilon_m^{\text{II}}(k)$  smailių padėties (9 pav.), o išilginiai optiniai dažniai  $\omega_L$  – pagal optinės funkcijos  $I_m \epsilon^{-1}(k)$  smailių padėtį (10 pav.). Čia  $I_m \epsilon^{-1}$  apskaičiuojami pagal formulę:

$$I_m \epsilon^{-1} = - \frac{\epsilon_m^{\text{II}}}{(\epsilon_m^{\text{I}})^2 + (\epsilon_m^{\text{II}})^2}. \quad (20)$$

2 lentelėje palyginti osciliatorių parametrai, rasti Kramerso–Kroningo (K–K) [4] ir osciliatorių parametru parinkimo (OP) [6] metodais. Šioje lentelėje pateiktos  $k(\text{cm}^{-1})$  vertės atitinkančios dažniams  $\omega_L$ ,  $\omega_T$ . SbSI atspindžio spektrai ir spektrai, gauti parinkus osciliatorių parametrus [6], parodyti 11 paveiksle, čia (FEF) yra feroelektrinė fazė, (PEF) paraelektrinė fazė. Iš 2 lentelės matome, kad (OP) metodas yra tikslesnis ir pateikia daugiau informacijos. Šis metodas leidžia rasti osciliatorių slopinimo koeficientus.

Čia  $\delta_T$  – parodo osciliatorių smailių plotį, o  $\delta_L$  – osciliatorių minimumų plotį.



11 pav. SbSI kristalų atspindžio spektrai a) E||c FEF ir b) PEF parodyti ištiesine linija, o spektrai, parinkus osciliatorių parametrus, parodyti brūkšnine linija [6]

2 lentelė. SbSI kristalų osciliatorių parametrai, kai  $T = (100\text{--}296)$  K rasti Kramerso–Kroningo ir osciliatorių parametru parinkimo metodais

$\omega, \delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	K–K $T = 100$ K	OP $T = 100$ K	K–K $T = 296$ K	OP $T = 296$ K
$\omega_{T1}$	113	115		
$\delta_{T1}$		5.4		
$\omega_{L1}$	122	122	110	114
$\delta_{L1}$		3.4		11.5
$\omega_{T2}$	142	143		
$\delta_{T2}$		3		
$\omega_{L2}$	146	146		
$\delta_{L2}$		1.5		
$\omega_{T3}$	174	177	178	180
$\delta_{T3}$		27		25
$\omega_{L3}$	213	215	250	256
$\delta_{L3}$		9		26.4
$\omega_{T4}$	258	262		
$\delta_{T4}$		9		
$\omega_{L4}$	279	282		
$\delta_{L4}$		11		

Toliau nagrinėjami SbSI ir SbSBr grandinėlių virpesių spektrai harmoniniame artutinyje.

Virpesių charakteringieji dažniai  $\lambda$  ir jų svyravimų formos  $L$  (normaliosios koordinatės) gautos [7] sprendžiant matricinę lygtį:

$$(M^{-1/2} K_0 M^{-1/2})L = L\lambda, \quad (21)$$

$$\text{čia: } K_{ij} = \left. \frac{\partial E}{\partial u_i \partial v_j} \right|_{\substack{u_i=u_0 \\ v_j=v_0}}, \quad \lambda = \omega^2. \quad (22)$$

$K_{ij}$  – standumų laukas sistemos pusiausvyros taške  $u_i, v_j = x_A, y_A, z_A$  – atomų koordinatės,  $E$  – sistemos potencinė energija, apskaičiuota Hartrio–Foko artutinyje,  $i$  – virpesio laisvės laipsnių skaičius,  $j$  – atomų koordinatės indeksas,  $\omega$  – modos virpesių dažnis.

Diagonali atvirkštinių masių matrica

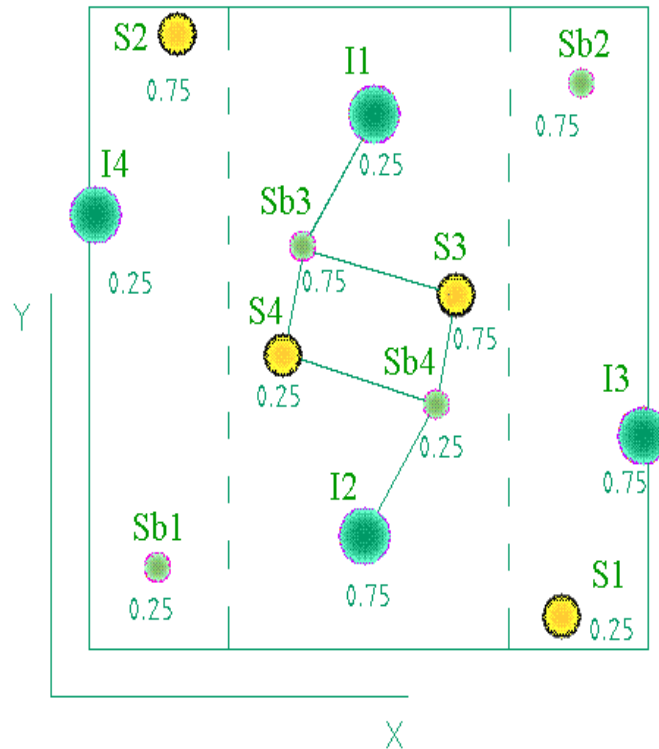
$$M_{ij}^{-1/2} = \begin{cases} 1/\sqrt{M_A} & \text{kai } i=j, \\ 0 & \text{kai } i \neq j. \end{cases} \quad (23)$$

Atomų virpesiai harmoniniame artutinyje išreiškiami formule:

$$\Delta q_i = |l_i| \cos(\omega_i t + \varphi_i), \quad \omega_i = \sqrt{\lambda_i}, \quad (24)$$

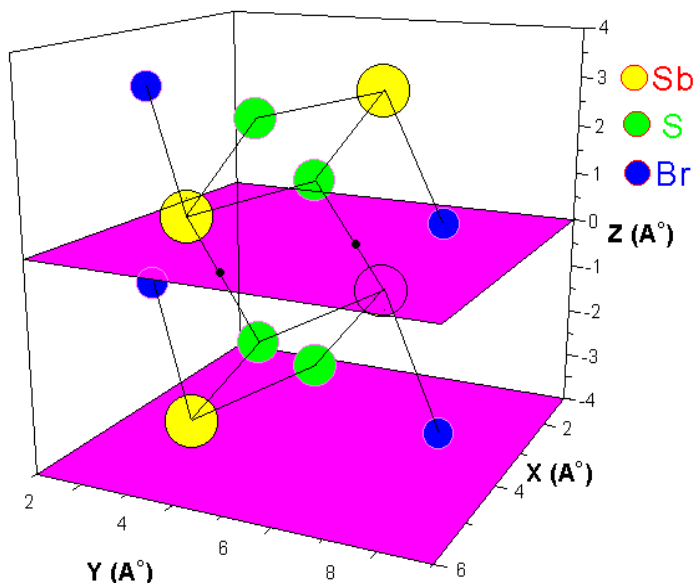
$$|l_i| = \sum_{A=1}^N (L_{ix} \Delta x_A + L_{iy} \Delta y_A + L_{iz} \Delta z_A), \quad (25)$$

čia  $\Delta x_A, \Delta y_A, \Delta z_A$  – atomų virpesių amplitudės.



**12 pav.** SbSI kristalų elementarioji gardelė  $xy$  plokštumoje  
*Suprastinta elementarioji gardelė išskirta brūkšnine linija*

Mūsų darbe [8] iš “*pirminių principų*“ harmoniniame artutiname tirtas SbSBr grandinė, susidedančios iš 6 atomų, fononinis spektras (normaliųjų svyravimų dažniai, normaliųjų svyravimų koordinatės) naudojant įvairias atominių funkcijų bazines (3G, 3G+d, 21G, 21G+d). Grandinės atomai priklauso suprastintoms elementariosioms SbSI ir SbSBr gardelėms, kurios parodytos 12 ir 13 paveiksluose.



13 pav. SbSBr kristalų modelis

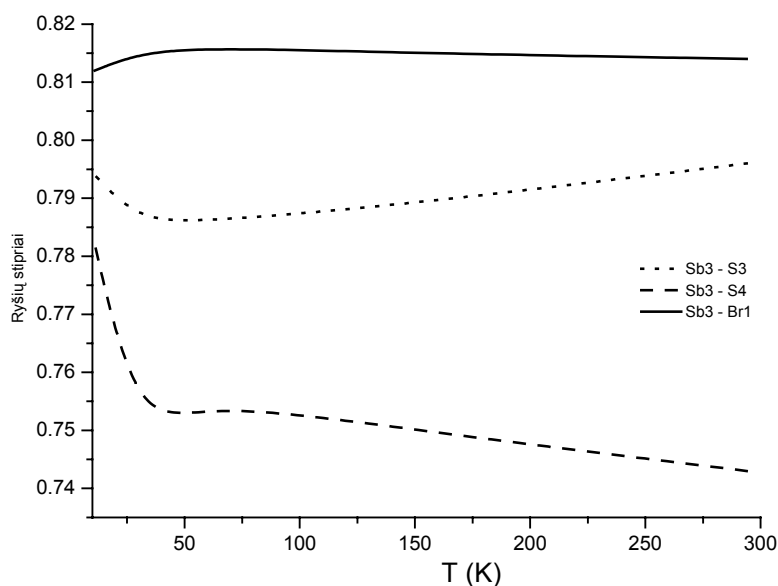
Suprastintoje elementarioje gardelėje yra 6 atomai, t.y. dvi SbSBr molekulės

2SbSBr pasirinkta todėl, kad, kaip matyti iš skaičiavimų [9], charakteringųjų normaliųjų svyravimų dažnius pakankamai gerai aprašo jau dvi molekulės, o spektras nelabai priklauso nuo grandinės ilgio. Pasinaudojus [10] darbe pateiktomis atomų koordinatėmis, apskaičiuoti SbSBr tarpatominiai ryšių stipriai (*ryšio stipris – elektronų skaičius, dalyvaujantis tame ryšyje*) įvairiose temperatūrose 3 lentelė. SbSBr ryšių stiprių priklausomybės nuo temperatūros parodytos 14 paveiksle. SbSBr tarpatominiai ryšių stipriai daugiausia pakinta vykstant feroelektriniam faziniam virsmui arti Kiuri temperatūros  $T_C \approx 22$  K. Didžiausias ryšio stiprio, standumo ir minkštosios modos dažnio kitimas dažniausiai yra sąlygojamas Sb3-S3, Sb3-S4 ir Sb3-Br1 tarpatominių ryšių stiprių kitimo.

3 lentelė. SbSBr atomų grandinės ryšių stipriai paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse

Atominiai ryšiai		Ryšių stipriai				
		PEF				FEF
		T=294 K	T=150 K	T=60 K	T=30 K	T=11 K
Sb4	S4	0.796	0.789	0.786	0.786	0.794
Sb4	S3	0.743	0.750	0.755	0.750	0.782
Sb4	Br2	0.814	0.815	0.816	0.815	0.812
Sb4	Sb3	0.051	0.051	0.050	0.053	0.059
S4	Sb3	0.743	0.750	0.755	0.750	0.782
S4	Sb4	0.796	0.789	0.786	0.786	0.794
Br2	Sb4	0.814	0.815	0.816	0.815	0.812
<b>Sb3</b>	<b>S3</b>	<b>0.796</b>	<b>0.789</b>	<b>0.786</b>	<b>0.786</b>	<b>0.794</b>
<b>Sb3</b>	<b>Br1</b>	<b>0.814</b>	<b>0.815</b>	<b>0.816</b>	<b>0.815</b>	<b>0.812</b>
<b>Sb3</b>	<b>S4</b>	<b>0.743</b>	<b>0.750</b>	<b>0.755</b>	<b>0.750</b>	<b>0.782</b>
Sb3	Sb4	0.051	0.051	0.050	0.053	0.059
S3	Sb4	0.743	0.750	0.755	0.750	0.782
S3	Sb3	0.796	0.789	0.786	0.786	0.794
Br1	Sb3	0.814	0.815	0.816	0.815	0.812





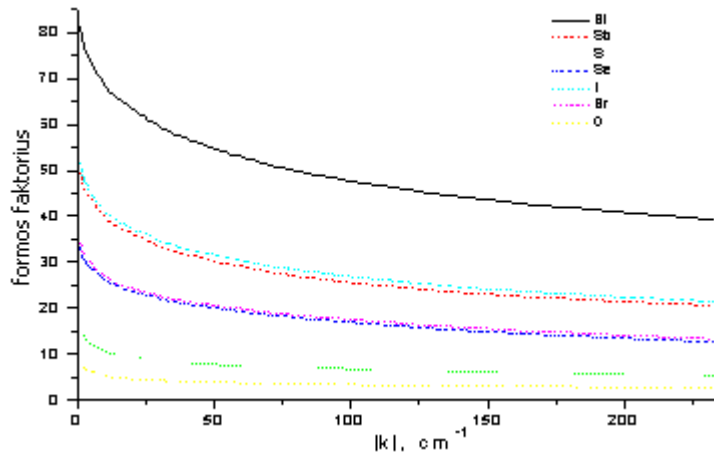
**14 pav.** SbSBr grandinėlių tarpatominių ryšių stiprių priklausomybė nuo temperatūros  
Grandinėlių atomai priklauso suprastintai elementariajai gardelei

Kadangi SbSI ir SbSBr kristalai turi tą pačią simetriją, todėl apskaičiuoti kristalų grandinėlių paraelektrinės, antiferoelektrinės (AFEF) ir feroelektrinės fazių, SbSBr paraelektrinės ir feroelektrinės fazių ir mišriųjų junginių  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$ ,  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$  ( $x = 0.5$ ), kai  $T > T_C$  ir  $T < T_C$  (feroelektrinės fazės), elektriniai dipoliniai momentai  $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z$  bei suminis  $D$ . Paraelektrinėje fazėje elektrinis dipolinis momentas  $D_x = D_y = D_z = 0$ . Mišriųjų junginių grandinėlė, nepriklausomai nuo jos ilgio ir naudotų atominių funkcijų bazių, kai  $T > T_C$  ir  $T < T_C$  (feroelektrinėje fazėje), turi elektrinį dipolinį momentą. Esant  $T > T_C$ , mišriųjų junginių elektrinis dipolinis momentas mažesnis negu kai  $T < T_C$  (feroelektrinėje fazėje). Galima tikėtis, kad kristale tokios dvi grandinėlės dėl elektrostatinės sąveikos sukurs priešingos krypties elektrinius dipolinius momentus. Todėl mišriuosiuose kristaluose  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$  ( $x = 0.5$ )  $T > T_C$  turėsime *antiferoelektrinę fazę*, o  $T < T_C$  – *feroelektrinę fazę*.

#### IV skyrius. Mišriųjų kristalų $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ , $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ , $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$ PE ir faziniai virsmai

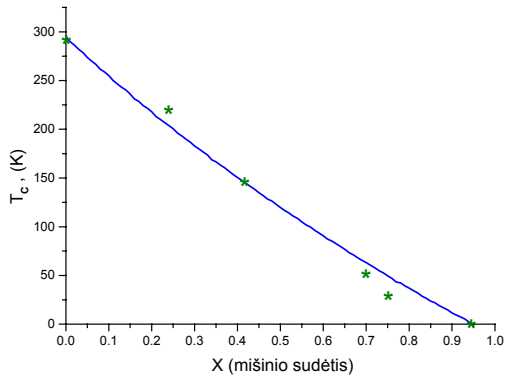
Teoriniu ir praktiniu požiūriais svarbi mišriųjų kristalų  $T_C$  priklausomybė nuo mišinio sudėties  $x$ , o tai leidžia išauginti kristalus su norima fazinio virsmo temperatūra.

Teoriškai ištirta mišriųjų kristalų  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$  PE  $V(z)$  priklausomybė nuo mišinio sudėties  $x$  ir kvazihidrostatinio slėgio  $p$ . Skaičiuojant  $V(z)$ , naudotasi vidutiniais formos faktoriais  $\bar{f}_{VI}$  ir  $\bar{f}_{VII}$ , kurie randami iš formulių:  $\bar{f}_{VI} = f_{Se} \cdot x + f_S(1-x)$ ,  $\bar{f}_{VII} = f_{Br} \cdot x + f_I(1-x)$ . Bi, Sb, S, Se, I, Br atominių formos faktorių priklausomybė nuo atvirkštinės gardelės vektoriaus modulio  $|k|$  parodyta 15 paveiksle.



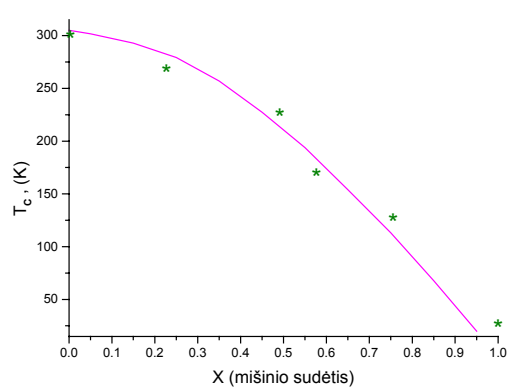
15 pav. Atominių formos faktorių  $f(\mathbf{k})$  priklausomybė nuo atvirkštinės gardelės vektoriaus modulio  $|\mathbf{k}|$

Nustatyta mišriųjų kristalų  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$  fazinio virsmo temperatūros  $T_C$  priklausomybė nuo mišinio sudėties  $x$  (16, 17, 20 pav.):



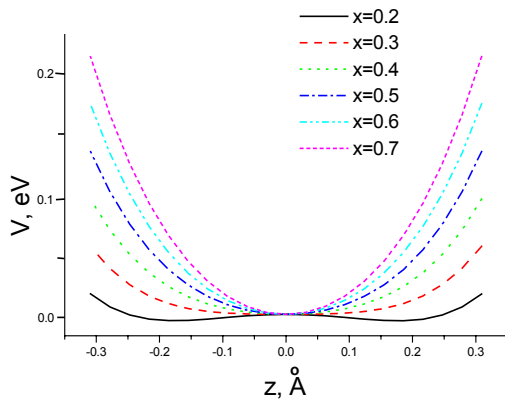
16 pav.  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$   $T_C$  priklausomybė nuo  $x$

*Žvaigždutėmis pažymėti eksperimentiniai rezultatai [14]*

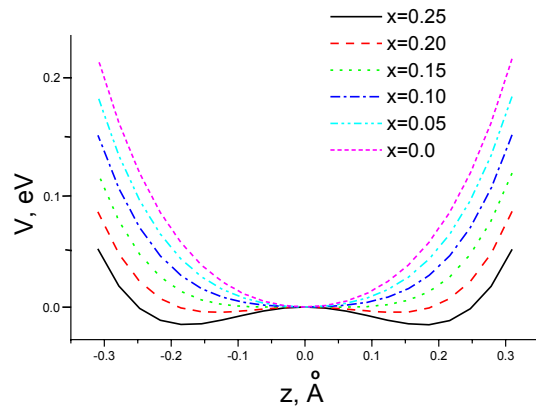


17 pav.  $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$   $T_C$  priklausomybė nuo  $x$

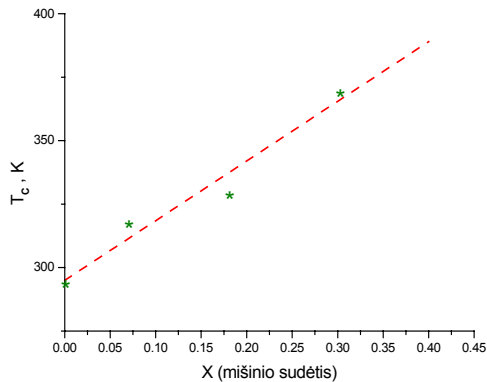
Sb atomo PE  $V(z)$  priklausomybė nuo minkštosios  $B_{1u}$  modos normaliųjų koordinačių  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$  kristaluose kintant  $x$  yra parodyta 18–19 paveiksluose.



18 pav.  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$   $V(z)$  priklausomybė nuo  $x$ ,  $T = 225$  K



19 pav.  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$   $V(z)$  priklausomybė nuo  $x$ ,  $T = 331$  K  
*Sb atomo potencinė energija paskaičiuotas z ašies kryptimi*



**20 pav.**  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$   $T_C$  priklausomybė nuo mišinio sudėties  
Žvaigždutėmis pažymėti eksperimentiniai rezultatai [16]

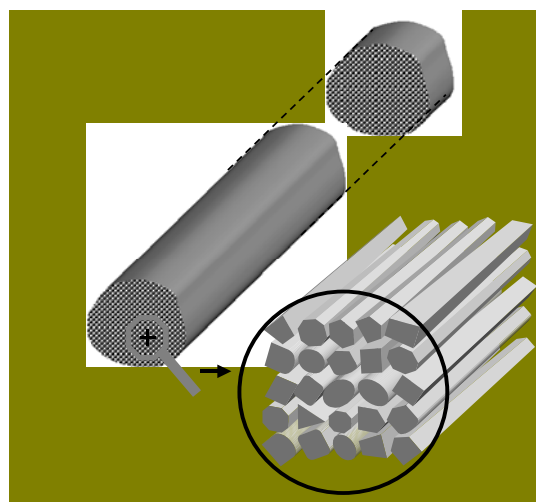
Mišriųjų kristalų  $T_C$  priklauso nuo formos faktoriaus  $\bar{f}_{VI}$  didumo. Didinant  $\bar{f}_{VI}$ ,  $T_C$  mažėja, ir atvirkščiai. Padidinus  $\bar{f}_{VI}$  iki  $f_{Se}$ , faziniai virsmai galimi ( $T_C < 0$  K). Mažinant mišriųjų kristalų  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$  atominį formos faktorių  $\bar{f}_{VI}$ , didėja  $T_C$ . Kristalų  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$  ir  $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$   $T_C$  taip pat priklauso ir nuo formos faktoriaus  $\bar{f}_{VII}$ . Mažinant  $\bar{f}_{VII}$ ,  $T_C$  mažėja, ir atvirkščiai. Vykstant faziniam virsmui, t.y. stipriau kintant elementariosios gardelės parametrams  $a$ ,  $b$  ir  $c$ ,  $B_{1u}$  minkštosios modos PE  $V(z)$  stipriai kinta, keisdama dvislėnio barjero aukštį  $\Delta V$ .

Prie SbSI tipo mišriųjų kristalų priklauso modifikuoti SbSI kristalai, kurių  $T_C = 331$  K yra artima  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$  ( $x = 0.2$ ) kristalų fazinio virsmo temperatūrai.

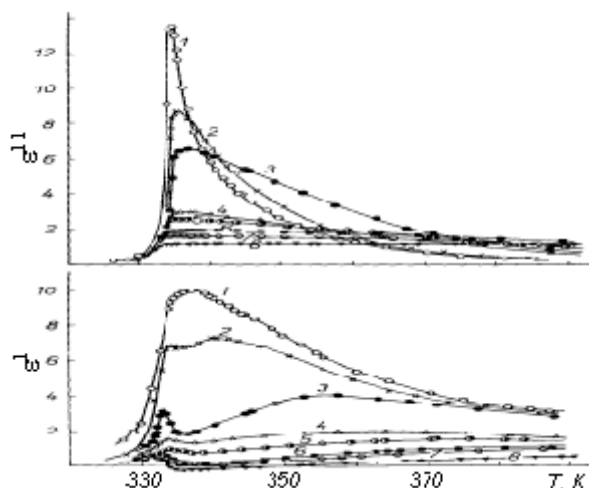
## V skyrius. Modifikuotų SbSI ypatumai ir savybės

Modifikuoti SbSI sudaryti iš daugybės plonų pavienių kristalų, orientuotų išilgai feroelektrinės  $c$  ašies (21 pav.). Pavienio kristalo skersmuo yra nuo kelių iki  $100 \mu\text{m}$ . Diską iš kristalo galima lengvai išpjauti statmenai feroelektrinei ašiai  $c$ . Esant temperatūrai  $303$  K, elektromechaninė ryšio konstanta  $k_{33} = 0.72$ , piezoelektrinis modulis  $d_v = 6.5 \cdot 10^{-10}$  C/N. Kiti svarbūs elektroakustinių daviklių parametrai yra  $d_v/\sqrt{\epsilon} = 18 \cdot 10^{-12}$  C/N ir  $d_v/\epsilon = 55 \cdot 10^{-12}$  C/N. Maksimali vertė  $d_v = 12 \cdot 10^{-12}$  C/N pasiekama esant  $T=328$  K,  $d_v/\epsilon$  yra beveik pastovus iki  $313$ – $318$  K, tuo tarpu  $d_v/\sqrt{\epsilon}$  didėja  $10$ – $15\%$ . Šie parametrai išlieka pastovūs iki  $(6\div 7)10^7$  Pa slėgio [17].

Siekiant išsiaiškinti dielektrines savybes ir fazinio virsmo mechanizmą, buvo atlikti tyrimai mikrobangų ir  $IR$  spektrų srityse.



**21 pav.** Modifikuotų SbSI kristalų pavyzdžiai

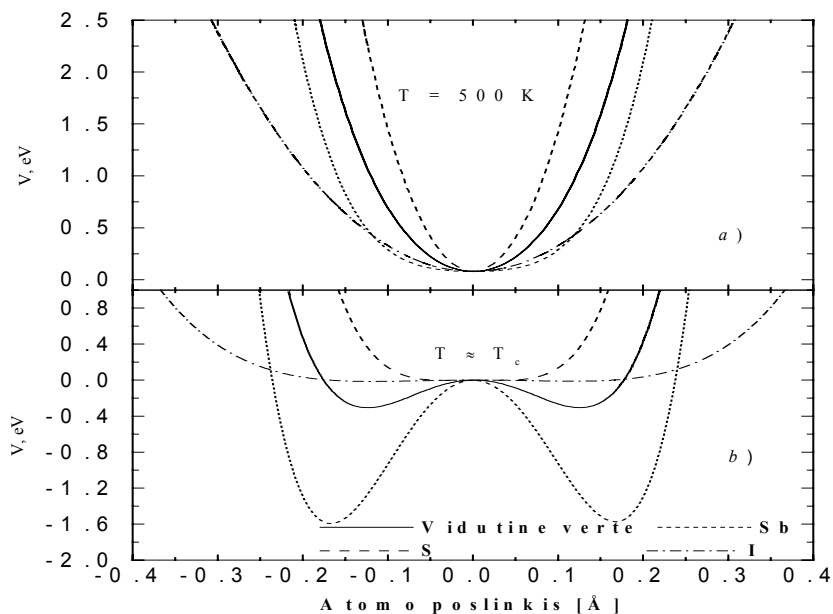


$$\varepsilon^*(\nu, T) = \Delta\varepsilon_{\text{IR}} + \frac{\Delta\varepsilon_m(T)v_s^2(T)}{v_s^2(T)\nu^2 + i\nu\gamma(T)}$$

Osciliatoriaus dispersijos lygtis  
čia  $v_s$  – osciliatoriaus dažnis,  $\nu$  – elektrinio lauko dažnis bangolaidyje,  $\gamma$  – slopinimo koeficientas

**22 pav.** Dielektrinių skvarbų priklausomybės nuo temperatūros esant įvairiems mikrobangų dažniams (GHz): 1) 8.6; 2) 12.6; 3) 22.5; 4) 38.7; 5) 52; 6) 65; 7) 72.8; 8) 78.5 [18]

Modifikuoto SbSI tolimosios *IR* srities spektras, kai  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , panašus į stochiometrinio SbSI kristalo spektrą (PEF). Jis sudarytas iš dviejų  $B_{1u}$  modų, kurių dažniai ( $43$  ir  $173$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Kai  $T < T_C$  rastos šešios modos.  $B_{1u}$  modos indėlis į statinę skvarbą yra tik keli procentai ( $\Delta\varepsilon = 1500$ ), todėl jis mažai priklauso nuo temperatūros. Tyrimams mikrobangų srityje iš rinkinio buvo paimtas vienas adatos formos kristalas. Dielektrinės skvarbos matavimo ir skaičiavimo metodai mikrobangų srityje buvo pritaikyti adatos formos kristalams [17]. Dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybė nuo temperatūros rodo, kad fazinis virsmas yra pirmos rūšies. Kiuri–Veiso konstanta yra  $C = 2 \cdot 10^5$  K ir Kiuri temperatūra yra  $T_C = 331$  K. Tačiau mikrobangų srityje realieji  $\varepsilon' \cdot 10^3$  ir menamieji  $\varepsilon'' \cdot 10^3$  skvarbos stipriai priklauso nuo temperatūros (22 pav.).



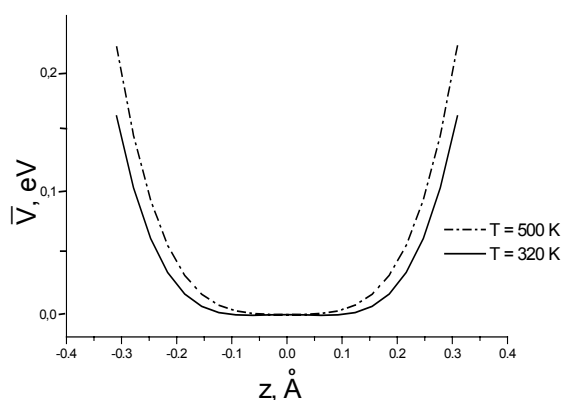
**23 pav.** Minkštosios modos virpesių Sb, S, I atomų potencialinės energijos priklausomybė nuo  $B_{1u}$  simetrijos normaliųjų koordinačių išilgai  $\mathbf{c}$  ašies ir jos vidutinės vertės, esant 500 K a) ir 331 K b) temperatūrai

Vidutinė PE vertė [12] priklauso nuo Sb, S, I atomo formos faktorių vidutinių verčių ir 20% nuo deguonies. Kaip minkštosios  $B_{1u}$  modos PE priklauso nuo normaliųjų koordinačių, kurias sudaro

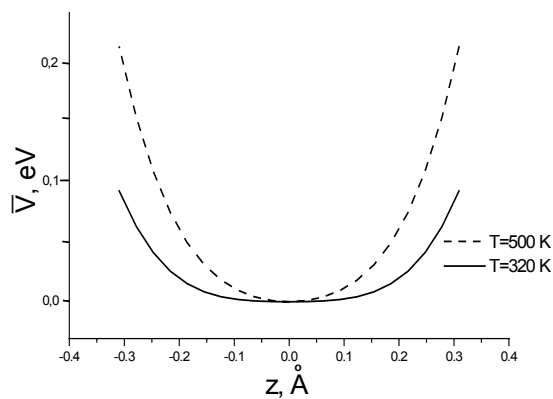
Sb, S ir I atomų poslinkiai nuo pusiausvirosios padėties PEF arti  $T_C$  temperatūros parodyta 23 paveiksle. Esant aukštai temperatūrai, vidutinė PE vertė yra beveik harmoninė. Kai temperatūra artėja prie  $T_C$ , anharmoniškas didėja ir PE tampa dvigubos duobės formos. Aukštas anharmonizmas suskaido minkštąją modą į kelias dedamąsias. Pagrindinė dedamoji yra mikrobangų srityje (1 iki 100)GHz ir sąlygoja aukštą indėlį ( $\Delta \epsilon_m = 25000$ ) į statinę dielektrinę skvarbą. IR dedamosios indėlis yra ( $\Delta \epsilon_m = 1500$ ), kuris silpnai priklauso nuo temperatūros.

## VI skyrius. $Sb_2S_3$ kristalų silpnų feroelektrinių savybių prigimtis

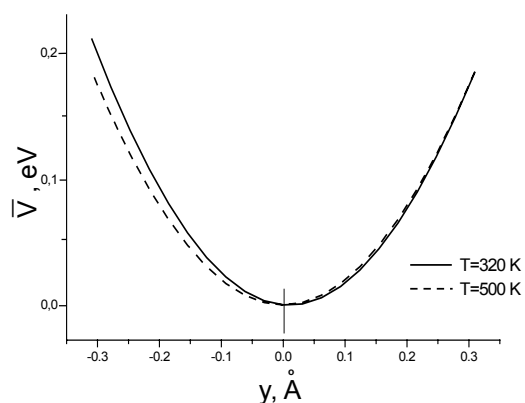
Toliasiekės Kulono jėgos ir artiesiekės stūmos jėgos pusiausvyra sąlygoja didelį feroelektrikų jautrį priemaišoms ir slėgiui. Feroelektrizmo prigimčiai paaiškinti reikia suminės energijos skaičiavimo modelio, kuris atsižvelgia į atomų elektroninę sandarą, atomų šiluminį judėjimą, kristalo simetriją ir atomų koordinates. Šiame skyriuje pateikiamas  $Sb_2S_3$  simetrijų ir normalių koordinačių skaičiavimas ir  $B_{1u}$  modos vidutinės potencinės energijos priklausomybė nuo normalių koordinačių plačiame temperatūros intervale. PE skaičiavimo lygtys (6–8) yra 2 skyriuje.  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  modų simetrinės koordinatės  $z$ ,  $y$ ,  $x$  ašių kryptimis surašytos į 4 lentelę.



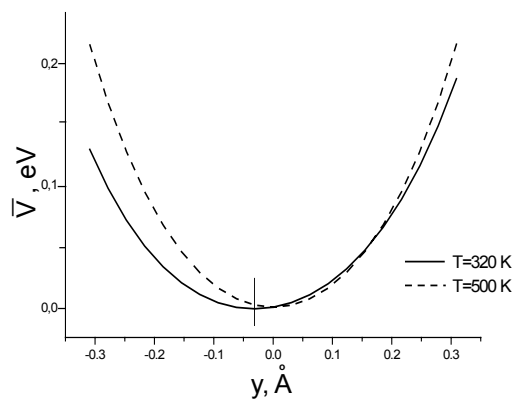
24 pav.  $Sb_2S_3$  Sb2 atomo PE  $z$  ašies kryptimi



25 pav.  $Sb_2S_3$  S1 atomo PE  $z$  ašies kryptimi



26 pav.  $Sb_2S_3$  Sb2 atomo PE  $y$  ašies kryptimi



27 pav.  $Sb_2S_3$  S1 atomo PE  $y$  ašies kryptimi

PE  $V(z)$  ir  $V(y)$  priklausomybės nuo atomų normalių koordinačių atskirų atomų aplinkoje plačiame temperatūrų intervale pateiktos 24–27 paveiksluose.

Kad labiau išsiskirtų PE  $V(z)$  ir  $V(y)$  kreivės, pateikta tik (320, 500) K temperatūrose. Dėl  $Sb_2S_3$  ir  $Bi_2S_3$  kristalų kristalocheminės sandaros panašumo potencinės energijos priklausomybės nuo  $B_{1u}$  (4) modos normalinių koordinatų  $z$  ašies kryptimi turi tokius pačius požymius:

- Abiejų kristalų  $B_{1u}$  (4) modų  $Sb_2$  ( $Bi_2$ ),  $S_1$ ,  $S_2$  ir  $S_3$  atomų potencinė energija (24–25 pav.) yra anharmoniška ir jos priklausomybė nuo temperatūros elgiasi anomaliai;
- Nežiūrint abiejų kristalų  $B_{1u}$  (4) modų stipraus anharmoniškumo,  $Bi_2S_3$  kristalų faziniai virsmai yra silpnesni už  $Sb_2S_3$  kristalo fazinius virsmus.

Šis skirtumas gali atsirasti dėl Bi ir Sb atomų spindulių skirtumo.  $Sb_2S_3$  ir  $Bi_2S_3$  kristalų  $B_{2u}$  (13) modų vidutinė potencinė energija  $y$  ašies kryptimi mažai priklauso nuo temperatūros. Nedidelis  $B_{2u}$  (13) modos vidutinės potencinės energijos minimumo poslinkis  $y$  ašies kryptimi, kai  $T = 320$  K, stebimas  $Sb_2S_3$  kristaluose (26–27 pav.).  $Bi_2S_3$  kristaluose visoje fazinių virsmų srityje  $B_{2u}$  (13) modos vidutinės potencinės energijos minimumo poslinkis  $y$  ašies kryptimi praktiškai nepastebimas.

## VII skyrius. $Bi_2S_3$ kristalų fizikinių savybių anomalijų prigimtis

Ištirtų  $Bi_2S_3$  monokristalų fizikinių savybių ir kristalų struktūros rezultatai parodė, kad yra didelė kristalų dielektrinė skvarba. Jos savitosios šilumos ir kitų fizikinių dydžių anomalijos, taip pat piroelektrinė srovė  $T < 270$  K temperatūroje leidžia manyti, kad šiuose kristaluose vyksta silpni faziniai virsmai ir žemoje temperatūroje kristalai išsiskiria polinėmis savybėmis. Dinaminiai dielektriniai tyrimai (8–120) GHz mikrobanginių dažnių elektriniuose laukuose atlikti remiantis lygtimi:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_e + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varepsilon_i v_{Ti}^2}{v_{Ti}^2 - v^2 - i v \gamma_{Ti}}, \quad (26)$$

čia  $\varepsilon_e$  – elektrinės poliarizacijos sąlygota dielektrinė skvarba,  $v_{Ti}$  – skersinis fononų dažnis,  $\gamma_{Ti}$  – slopinimo konstanta,  $\Delta \varepsilon_i$  – optinių fononų indėlis į statinę dielektrinę skvarbą (5 lentelė).

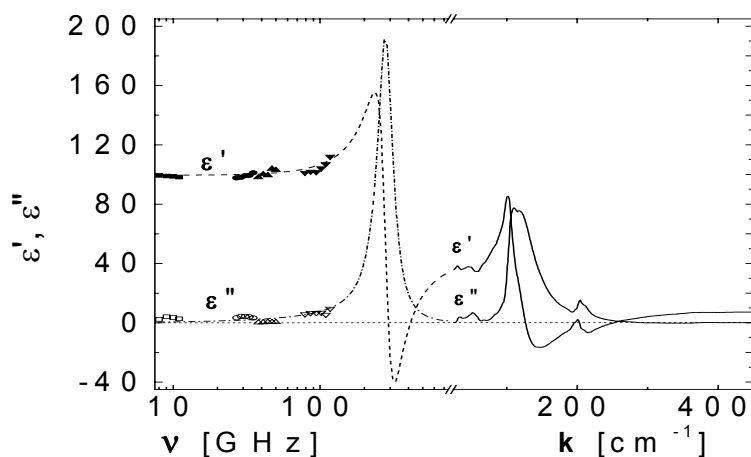
**5 lentelė.**  $Bi_2S_3$  kristalų skersinių optinių modų parametrai, kai  $E \parallel c$

$v_T(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_T(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\varepsilon$	$\varepsilon_e$
34	4	0.5	9
51	15	1.8	
109	15	4.9	
125	30	14	
152	36	2.3	
207	19	1.0	
		$\sum \Delta\varepsilon = 24.5$	

Mūsų tyrimams buvo paimtas aukštesnės kokybės kristalas palyginus su [19] darbe naudotoju. Šešių fononų modų indėlis  $\sum \Delta\varepsilon$  ir elektroninė poliarizacija yra mažesnė negu [19] darbe. Tai patvirtina, kad neįskaityta mikrobangų dielektrinė skvarba ir turi egzistuoti viena fononų moda (“y” moda) mikrobangų srityje. Ši moda turi būti stipresnė, negu buvo tikimasi [19] darbe.

Todėl buvo atlikti dielektrinės skvarbos tyrimai nuo 8 iki 120 GHz dažnių srityje (*adatu formos kristalu*).

Šioje srityje nerasta nei rezonansinių, nei relaksacinių modų. Jungtinis dielektrinis spektras nuo 8 GHz iki  $450 \text{ cm}^{-1}$  dažnių srityje (28 pav.) apima trūkstantą “y” modą, kuri yra 300 GHz ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) srityje ir sudaro pagrindinį indelį į dielektrinę skvarbą  $\Delta \varepsilon_y = 66.5$ . Dėl dažnių srities siaurumo, ši moda negali būti relaksacinė.



28 pav.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  dielektrinis spektras kambario temperatūroje išilgai  $c$  ašies  
Brūkšninė linija pavaizduota "y" hipotetinė moda

Vadinasi  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  kristalų dielektrinė skvarba, sudaryta iš elektrinės poliarizacijos ir optinių fononų indėlio, yra  $\epsilon(0) = \epsilon_e + \Delta\epsilon_y + \sum\Delta\epsilon = 9 + 66.5 + 24.5 = 100$ .

Fononų indėlis yra kur kas didesnis už elektroninės poliarizacijos indėlį, t.y.  $\epsilon_f \gg \epsilon_e$ .

## IŠVADOS

1. Atspindžio spektrų  $R(k)$  matavimo tikslumas padidintas panaudojus modernizuotą Furjė spektrofotometrą ir tobulesnius, išaugintus iš garų fazės su veidrodiniais paviršiais, kristalus. Optinių konstantų ir optinių funkcijų nustatymo tikslumas padidintas panaudojant Kramerso – Kroningo su apribotu  $R(k)$  spektru metoda.
2. Teoriškai iš "pirminių principų" harmoniniame artutinyje nustatyti  $\text{SbSI}$ ,  $\text{SbSBr}$  ir mišriųjų  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$  ( $x = 0.5$ ) grandinėlių  $IR$  intensyvumą, virpesių dažnių, standumą, ryšių stiprių ir normaliųjų koordinačių pokyčiai fazinių virsmų temperatūrų intervale. Gauti teoriniai rezultatai paaiškina eksperimentinius  $IR$  atspindžio spektrus aukštesnių dažnių srityje. Teoriškai patvirtinta, kad  $\text{SbSI}$  tipo mišriuosiuose kristaluose feroelektrinis fazinis virsmas vyksta iš antiferoelektrinės fazės į feroelektrinę fazę.
3. Nustatytos  $\text{SbSI}$  tipo kristalų simetrinės normaliosios koordinatės  $D_{2h}^{16}$  ir  $C_{2v}^9$  erdvinėms grupėms  $x$ ,  $y$  ir  $z$  ašių kryptimis. Apskaičiuotos visų  $\text{SbSI}$  modų virpesių vidutinės potencinės energijos priklausomybės nuo normaliųjų koordinačių  $z$  ašies kryptimi. Pagrįsta teoriškai, kad dvislėnės potencinės energijos kreivės turi  $B_{1u}$  (3),  $B_{2g}$  (5) ir  $B_{3g}$  (7) modos. Modos  $B_{1u}$  (3) dvislėnė potencinės energijos priklausomybė nuo normaliųjų koordinačių sukuria minkštąją modą mikrobangų srityje ir pusiau minkštąją  $IR$  spektro srityje. Manoma, kad modų  $B_{2g}$  (5) ir  $B_{3g}$  (7) dvislėnės potencinės energijos kreivės įtakoja minkštąją modą Ramano spektre ir sudėtingą  $R(k)$  struktūrą  $IR$  spektre  $k < 100 \text{ cm}^{-1}$  srityje.
4. Įrodyta, kad mišriųjų kristalų  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ , feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra  $T_C$  priklauso nuo vidutinių formos faktorių  $\bar{f}_{VI} = f_o \cdot x + f_s(1-x)$ . Didėjant  $\bar{f}_{VI}$  fazinio virsmo temperatūra  $T_C$  mažėja, bet didinant  $\bar{f}_{VII}$  temperatūra  $T_C$  didėja. Nustatyta, kad mišriųjų

kristalų  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$  ( $x = 0.2$ ),  $B_{1u}$  (3) modos potencinės energijos priklausomybė nuo normalių koordinatų, kai  $T \approx T_C = 331 \text{ K}$ , turi du minimumus. Tai sąlygoja mSbSI kristalų  $B_{1u}$  (3) modos skilimą į tos pačios simetrijos minkštąją modą mikrobangų srityje ir pusiau minkštąją modą  $IR$  spektro srityje.

5. Nustatyta, kad didėjant SbSI tipo kristalų temperatūrai dėl šiluminio atomų judėjimo amplitudės didėjimo Debajaus – Valerio faktorius didėja. Tai keičia minkštosios modos vidutinės potencinės energijos formą iš dvislėnės į vienaslėnę. Padidinus kvazihidrostatinį slėgį, Debajaus – Valerio faktorius didėja, o fazinio virsmo temperatūra  $T_C$  mažėja.
6. Skaičiuojant elementariosios gardelės elektrinius dipolinius momentus, kai  $T > T_C = 420 \text{ K}$  ir  $T < T_C$ , teoriškai patvirtinta, kad  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  kristaluose fazinis virsmas vyksta iš paraelektrinės į feroelektrinę fazę. Apskaičiuotos SB1, Sb2, S1, S2 ir S3 atomų potencinės energijos priklausomybės nuo modų  $B_{1u}$  (4) ir  $B_{2u}$  (13) normalių koordinatų  $x$  ir  $y$  kryptimi patvirtina, kad temperatūroje  $T < T_C$  S atomai pasislenka  $xy$  plokštumoje. Įrodyta, kad mažėjant temperatūrai Sb2 ir S atomų potencialių energijų priklausomybė nuo  $B_{1u}$  (4) modos normalių koordinatų pereina iš vienaslėnės į dvislėnę, sukurdamą pusiau minkštąsias modas.



## SUMMARY

### The principal statements of the thesis

Phonon spectrum in harmonic approximation changes when the phase transitions occur in SbSI, SbSBr, and in mixed crystals.

IR reflectivity spectrum of SbSI, when  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , in the range  $(20-100) \text{ cm}^{-1}$  could be explained only taking into account anharmonicity that is caused by phonon interaction. However in the range  $(100-300) \text{ cm}^{-1}$ , when  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , and in the range  $(20-300) \text{ cm}^{-1}$ , when  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , it could be explained by phonon spectrum in harmonic approximation.

The dynamics of the soft mode of modified SbSI is defined by a double-well anharmonic potential energy that is caused by a small atomic radius of the group VI and phonon interaction.

The phase transition  $T_C = 420 \text{ K}$  of the weak ferroelectric  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  is caused by the anharmonic electronic potentials in the vicinity of the Sb and S atoms along the  $z(\mathbf{c})$  axis and by the change  $xy$  of potential energy minimum in the plane in the vicinity of the S atoms.

Electronic potential energy of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  is similar to the potential energy of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . The similar type of phase transitions take place in the both compounds. However, a big radius of Bi atom weakens the anharmonism of whole mode. That is why anomalies of physical properties of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  are weaker than anomalies of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

### Outline of the thesis

Temperature dependence of reflectivity spectrum of SbSI, modified SbSI and  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  type crystals in polarized light  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  in the range  $(10-450) \text{ cm}^{-1}$  were measured in laboratory of solid state optics of Vilnius Pedagogical University. The soft mode of SbSI and modified SbSI type crystals in the microwave range was experimentally evaluated at Radio physics department at Vilnius University. From these spectra into one parameters of oscillators were calculated by Kramer's–Kronig's and oscillator best-fit methods.

Theoretically, by “*ab initio*” method harmonic approximation, force constants of normal vibrations, normal coordinates, IR intensities, atomic bond orders, electronic dipole moments in different phases of chains of SbSI, SbSBr type atoms were defined. Theoretical frequencies of normal modes are almost the same as experimental frequencies of vibration modes in the range  $(100-450) \text{ cm}^{-1}$  of IR spectrum. Also, by “*ab initio*” method in harmonic approximation IR intensities and electronic dipole moments of mixed chains of SbSI type crystals were defined (by using optimized atom coordinates). Theoretical investigations have shown that the mixed chains of SbSI type crystals, above  $T_C$ , have an electric dipole moment. SbSI crystal is in antiferroelectric phase. So, we can make a conclusion that a phase transition in the mixed crystals of SbSI type takes place from antiferroelectric to ferroelectric phase.

In the range  $(5-100) \text{ cm}^{-1}$ , when  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , experimentally four picks  $R(k)$  were noticed in reflectivity spectrum of high quality SbSI in paraelectrical, antiferroelectrical and ferroelectrical phases. Rules of optical selection do not suit for normal vibration modes (which are anharmonic) that causes these picks. That is the reason why the dependence of all vibration modes along  $z(\mathbf{c})$  axis, full electronic potential energy on normal coordinates was measured. Electronic potential energy of normal vibration mode takes into account electronic structure of atom (atomic form-factors  $f_\alpha$ ), symmetry of crystal (reciprocal lattice vectors  $\mathbf{s}$ ), amplitudes of atomic thermal vibrations in different temperatures (Debye–Waller factors), atomic coordinates  $\mathbf{R}_\alpha$  in elementary lattice and normal coordinates  $\mathbf{Q}$  of a mode.

$$V(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\alpha s} |\mathbf{s}|^{-2} f_{\alpha}(\mathbf{s}) \exp[-i(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\alpha} + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{s}] \exp[-M_{\alpha}(\mathbf{s})]$$

It was defined that one  $B_{1u}$  mode and three “g” modes have anharmonic double-well electronic potential energy, and the rest six modes are relatively anharmonic and have single-well potential energy. In this case it is possible to expect that modes with a double-well anharmonic potential energy creates the soft mode in the microwave range and semi soft modes in the range (5–100)  $\text{cm}^{-1}$  of *IR* spectrum. Modes with a single-well potential energy create picks of reflectivity (100–450)  $\text{cm}^{-1}$ , for which rules of optical selection suit in all three phases.

The dependence of electronic potential energy of the soft mode of  $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ ,  $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$   $B_{1u}$  type mixed crystals upon the temperature, composition of mixture  $x$  and pressure was measured. Dependence of the electronic potential energy of Sb atom on normal coordinates of  $B_{1u}$  mode was evaluated using medium atomic form-factors:

$$\bar{f}_{\text{VI}} = f_{\text{Se}} \cdot x + f_{\text{S}}(1-x), \bar{f}_{\text{VI}} = f_{\text{O}} \cdot x + f_{\text{S}}(1-x), \bar{f}_{\text{VII}} = f_{\text{Br}} \cdot x + f_{\text{I}}(1-x) \text{ and } \bar{f}_{\text{VII}} = f_{\text{Cl}} \cdot x + f_{\text{I}}(1-x)$$

It was established that the high of the electronic potential energy barrier between two wells,  $\Delta V = b^2/4c$ , of the soft  $B_{1u}$  mode is caused by temperature, composition of mixture  $x$  (i.e., medium atomic form factors  $\bar{f}_{\text{VI}}$ ,  $\bar{f}_{\text{VII}}$ ) and by pressure. When  $\bar{f}_{\text{VI}}$  and pressure increase, the temperature of phase transition decreases and visa verses. That is why the temperature  $T_C = 331$  K of the phase transition of modified SbSI crystal is higher than the temperature  $T_C = 295$  K of the phase transition of SbSI crystal, because  $\bar{f}_{\text{VI}}$  of the modified SbSI crystal is smaller than  $\bar{f}_{\text{VI}}$  of SbSI. Potential energy of  $B_{1u}$  mode of modified SbSI crystal is of a double well form. That is the reason why the strong anharmonism splits mode into soft in the microwave range and semi soft in *IR* spectrum range.

In this work, anomalies of physical properties of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  crystals in the range of phase transitions are explained. Large permittivity could be caused only by anharmonic mode. The temperature dependencies of full electronic potential energy of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  crystal upon the normal coordinates of  $B_{1u}$  (4) mode in the vicinity of atoms Sb1, Sb2, S1, S2 and S3 along the  $z$ -axis were studied. At the same time, the temperature dependencies of the electronic potential energy on normal coordinates of  $B_{2u}$  (13) mode in the vicinity of atoms Sb1, Sb2 and S1 along the  $y$ -axis were studied. It is seen from the figure 24-25 the that full electronic potential energy of  $B_{1u}$  (4) mode in the vicinity of Sb2 and S1 atoms are strongly anharmonic. When the temperature changes, anomalies of the temperature-dependence of the potential energy of  $B_{1u}$  (4) mode could be observed in the range of the phase transition. But in the vicinity of Sb2 atom near 320 K electronic potential becomes of a double well.

The electronic potential of  $B_{2u}$  (13) mode along the  $y$ -axis in the vicinity of S1 atom at the temperature 320 K is antisymmetric, minimum is displaced along the  $y$ -axis, and at the temperature 320 and 500 K the electronic potential energy is symmetric. That is why in the temperature range (320–450) K in the  $xy$  plane a polarization occurs. This fact the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  is a weak ferroelectric in that temperature range. So, anharmonic electronic potential energy and explains why the low frequency vibration modes occur in the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  type crystals and there crystals have high static permittivity.

## CONCLUSIONS

Modified Fourier spectrophotometer and special cryostats were constructed for the research of reflectivity spectrum of crystals with small dimensions. They allow to perform measurements of the reflectivity spectrum of small crystals in the polarized light. For more precise measurements of reflectivity spectra the device for automatic exchange of beam splitters was constructed.

Changes of  $IR$  intensity, vibration spectrum frequencies, force constants and normal coordinates of  $SbSI$ ,  $SBSBr$ ,  $SbO_xS_{1-x}I$ ,  $SbSe_xS_{1-x}I$  and  $SbSBr_xI_{1-x}$  ( $x = 0.5$ ) chains when the phase transition occurs, were defined by “*ab initio*” method in harmonic approximation.

Optical constants and optical functions of  $SbSI$  and modified  $SbSI$  crystals in paraelectric and ferroelectric phases were established by Kramer’s–Kronig’s and oscillator best fit methods. It is proved that reflectivity spectrum in the range  $(20–100) \text{ cm}^{-1}$ , when  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , is caused by highly anharmonic vibration normal modes that have double-well electronic potential energy. In the range  $(100–350) \text{ cm}^{-1}$ , it is caused by modes that have single-well electronic potential energy.

The dependence of the electronic potential energy  $V(z)$  on normal coordinates in the vicinity of any atom depends upon the electronic structure of atom (form-factors), it depends upon the amplitude of the atomic thermal vibration (i.e., temperature), and also it depends upon the symmetry of crystal and upon the atomic coordinates. It is proved that ferroelectric phase transition in  $SbSI$ ,  $SbSe_xS_{1-x}I$  and  $SbSBr_xI_{1-x}$  crystals takes place when the electronic potential energy transforms into a double well form in the vicinity of  $Sb$  atom.

It was established that the high of the electronic potential energy barrier between two wells,  $\Delta V = b^2/4c$ , of the soft mode  $B_{1u}$  is caused by temperature, composition of mixture  $x$  (i.e., medium atomic form factors  $\bar{f}_{VI}$ ,  $\bar{f}_{VII}$ ), and by pressure. When  $\bar{f}_{VI}$  and pressure increase, the temperature of the phase transition decreases and visa versa.

Modified  $SbSI$  has the phase transition of the first order when  $T_C = 331 \text{ K}$ . In the vicinity of the  $T_C$ , the soft mode  $B_{1u}$  potential becomes of a double well form. The soft mode is splits into several components because of high anharmonism. The main component lies in the range of microwaves (1 to 100) GHz and it causes a big account ( $\Delta\epsilon_m = 25000$ ) into static permittivity. The contribution of  $IR$  constituent part is ( $\Delta\epsilon = 1500$ ) and it has small temperature dependence.

High permittivity of  $Bi_2S_3$  crystals, anomalies of permittivity, specific heat and anomalies of other physical characteristics, also piroelectric current at lower than 270 K show that weak phase transitions occur in these crystals. All these facts also show that these crystals have features of polarity. The researches of structure of these quasi-one-dimensional crystals revealed the reasons of anomalies of physical characteristics. They are caused by weak structural phase transitions, that occur but the macrosymmetry of the crystals does not change or these changes are too small to be detected at the present level of the X ray techniques. Ionic, covalent, metallic and donor-acceptor chemical bonding and anisotropy of crystals create good conditions for different phase transitions in these crystals.

Symmetrical coordinates and electronic potential energy of normal vibration modes  $B_{1u}$  and  $B_{2u}$  of  $Sb_2S_3$  crystals were calculated in the temperature range  $(320–500) \text{ K}$  in the vicinity of  $Sb1$ ,  $Sb2$ ,  $S1$ ,  $S2$  and  $S3$  atoms. The full electronic potential energy of  $B_{1u}$  (4) mode in the vicinity of all atoms is anharmonic. When the temperature changes, temperature-dependence of the potential energy of  $B_{1u}$  (4) mode could be observed in the range of the phase transition. The electronic potential energy of  $B_{2u}$  (13) mode along  $y$ -axis in the vicinity of  $S1$  atom at the temperature 320 K is antisymmetric, minimum is displaced along the  $y$ -axis, and at the temperature 450 and 500 K the electronic potential energy becomes symmetric. That is why in the  $T < 420 \text{ K}$  range in the  $xy$  plane a polarization occurs. This fact causes that  $Sb_2S_3$  is a weak ferroelectric in temperature  $T < 420 \text{ K}$ .

## Santraukoje panaudota literatūra

1. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
2. Furjė spektrofotometro LAFS-1000 techninis aprašymas, Azovas (1980).
3. R. Dz. Bull. Vvedenie v Furjė–spektroskopiju, *Mir.*, Moskva (1975).
4. J. Petzelt, *Phys. Stat. Sol.*, **36(b)**, 321 (1969).
5. J. Petzelt, *Ferroelectrics*, **5**, 219 (1973).
6. V. V. Voitsekhovskii, Spectra processing program copyright (C), Institute of General Physics Russia, (1994).
7. E. Furman, O. Brafman, J. Makovsky, *Phys. Rev.*, **13**, N 4, 1703 (1976).
8. A. Audzijonis, L. Žigas, V. Lazauskas, G. Gaigalas, *Konf. "Lietuvos mokslas ir pramonė"*, Kaunas, 143 (2000).
9. A. Audzijonis, A. Krikščiūnas, G. Gaigalas, V. Lazauskas, *Liet. fiz. žurn.*, **39**, N3, 219 (1999).
10. T. Inushima, *J. Phys. Chem. Sol.*, **60**, 587 (1999).
11. M. Balkanski, M. K. Teng, S. M. Shapiro and M. R. Ziolkiewicz, *Phys. Stat. Sol.*, **44(b)**, 355 (1971).
12. J. Batarūnas, A. Audzijonis, N. Mykolaitienė and K. Žičkus, *Phys. Stat. Sol.*, **150(b)**, K, 31 (1988).
13. A. Audzijonis, J. Grigas, A. Kajokas, S. Kvedaravičius and V. Paulikas, *Ferroelectrics*, **219**, 37 (1998).
14. R. Nitsche, P. Roetschi, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 210 (1964).
15. A. Audzijonis, *Phase Transition*, **58**, 235 (1996).
16. L. Palaniappan, M. Shanmugham, F. D. Gnanam and P. Ramasamy, *J. Crystal Growth*, **97**, 519 (1986).
17. J. Grigas. Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials, Gordon & Breach Publ., OPA Amsterdam (1996).
18. J. Grigas, A. Kajokas, A. Audzijonis and L. Žigas. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **21**, 1 (2001).
19. J. Petzelt and J. Grigas, *Ferroelectrics*, **5**, 59 (1973).
20. W. L. Bond, *Acta Cryst.* **13**, 814 (1960).
21. P. J. Hay, W. R. Wadt. *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985).

## Disertacijos tema paskelbti straipsniai

1. A. Audzijonis, V. Paulikas, L. Žigas, A. Stasiukynas, J. Narušis and S. Kvedaravičius. Ferroelectric phase transition in SbSI type crystals, *Phase Transitions*, **219**, 37 (1998).
2. A. Kajokas, J. Grigas, A. Brilingas, J. Banys, K. Lukaszewicz, A. Audzijonis, L. Žigas. Origin of anomalies of physical properties in Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> crystals, *Liet. fiz. žurn.*, **39**, N 1, 45 (1999).
3. J. Grigas, A. Kajokas, A. Audzijonis and L. Žigas. Peculiarities and properties of SbSI electroceramics, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **21**, 1 (2001).
4. A. Audzijonis, L. Žigas, R. Žaltauskas, J. Narušis and L. Audzijonienė. Electronic potentials of normal vibration modes in SbSI crystals, *Ferroelectrics*, įteikta (2000).

Leonardas Žigas

**SbSI ir Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tipo kristalų  
virpesių spektrai  
fazinių virsmų srityje**

Daktaro disertacijos santrauka  
fiziniai mokslai, fizika, kondensuotosios medžiagos (P 260)

Tir. 50 egz. 2,5 sp. l. Užsakymo Nr. 14  
Išleido Vilniaus pedagoginis universitetas, Studentų g. 39, LT-2034 Vilnius  
Maketavo ir spausdino VPU leidykla, T. Ševčenkos g. 31, LT-2009 Vilnius