

VILNIUS PEDAGOGICAL UNIVERSITY

Raimundas Žaltauskas

**ELECTRONIC BAND STRUCTURE
AND OPTICAL PROPERTIES OF
SbSI CRYSTALS STUDIED BY
PSEUDOPOTENTIAL**

*Summary of doctoral dissertation
physical sciences, physics, condensed materials (P 260)*

Vilnius 2003

This work has been performed at the Vilnius Pedagogical University in 1992- 2002 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 Republic of Lithuania.

Doctoral Committee:

Chairman:

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

Members:

Dr. habil. **Dalius Baltrūnas** (Institute of Physics, physical sciences, physics, condensed materials P 260),

Dr. habil., **Gediminas GAIGALAS** (VU Institute of Theoretical Physics and Astronomy, physical sciences, physics, atomic and molecular physics P 230),

Dr. habil., Prof. **Kęstutis MAKARIŪNAS** (Institute of Physics, physical sciences, physics, nuclear physics P 220),

Dr. habil., Prof. **Povilas PIPINYS** (Vilnius pedagogical university, physical sciences, physics, condensed materials P 260).

Opponents:

Dr. habil., Prof. **Antanas ČESNYS** (Vilnius Gediminas Technical University, physical sciences, physics, condensed materials P 260),

Dr. Doc. **Alfonsas RĖZA** (Semiconductor Physics Institute, physical sciences, physics, semiconductor physics P 265).

The Doctoral dissertation will be publically defended at Vilnius Pedagogical university, at the room L105, Studentų str. 39, Vilnius, at 10 a.m. on 21 March 2003.

The abstract of the dissertation was sent onFebruary 2003.

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

A review send on this address: *Mokslo skyriui, Vilniaus pedagoginis universitetas, Studentų 39, LT – 2004 Vilnius, Tel.: (5) 279 00 53, fax.: (5) 279 05 48.*

IVADAS

Temos aktualumas

Šiuo metu aktualu teoriškai apskaičiuoti SbSI kristalų juostinę sandarą ir optines konstantas panaudojant jautrią faziniams virsmams skaičiavimo metodiką ir patikslintą cheminio ryšio modelį. Taip pat svarbu palyginti draustinės juostos pokyčius Brijueno zonos taškuose, kuriuose arba tarp kurių vyksta optiniai šuoliai su eksperimentiniais sugerties krašto tyrimais.

SbSI tipo kristalų juostinės sandaros tyrimams buvo naudojami įvairūs skaičiavimo metodai [1, 2]. Visuose šiuose metoduose buvo naudojamos jonizuotos atominės funkcijos, kadangi buvo laikoma, kad Sb atomo joninis krūvis yra $+(1,5 - 3)$, S yra $-(0,6 - 2)$, o I yra $-(1)$. Todėl aktualu buvo patikrinti SbSI tipo kristalų cheminio ryšio modelį, tiksliau apskaičiuoti joninius krūvius, įvertinti elektroninio tankio pasiskirstymą elementariojoje gardelėje paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse.

Kadangi yra mažai darbų, kuriuose iš pirminių principų būtų įvertinti tarpjuostinių būsenų tankio, optinių konstantų ir optinių funkcijų spektrai, tai naudojant patobulintus pseudopotencialo ir tetraedro metodus buvo apskaičiuoti tarpjuostinių būsenų tankio, dielektrinės skvarbos realiosios $\epsilon_1(\omega)$ ir menamosios dalies $\epsilon_2(\omega)$, funkcijos $\text{Im}[\epsilon(\omega)]^{-1}$ ir atspindžio koeficientų esant poliarizacijoms $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ir $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ spektrai paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse. Teoriniams juostinės sandaros tyrimams buvo parinktas pseudopotencialo metodas, kaip jautriausias metodas faziniams virsmams kristaluose, kurių draustinė juosta yra apytiksliai 1 - 2 eV.

Disertacijos darbo tikslas

Ištirti SbSI kristalų juostinę sandarą ir optines savybes pseudopotencialo metodu.

Darbo uždaviniai:

1. Išauginti tobulesnius SbSI kristalus, tinkamus atspindžio ir sugerties optiniams tyrimams.
2. Patobulinti sugerties koeficiento matavimo įrenginį, kristalų moduluotos šviesos atspindžio ir sugerties koeficientų matavimo būdą.
3. Eksperimentiškai ištirti SbSI tipo kristalų optines savybes fazinių virsmų temperatūrų srityje.
4. Tiksliau nustatyti SbSI kristalų cheminio ryšio modelį apskaičiuojant elektroninio tankio pasiskirstymą elementariojoje gardelėje paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse. Nustatyti jonų krūvius abiejose fazėse.
5. Ištirti SbSI kristalų juostinę sandarą ir būsenų tankį paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse.

6. Teoriškai ištirti SbSI kristalų draustinės juostos kitimą fazinio virsmo srityje keliuose specialiuosiuose Brijueno zonos taškuose. Nustatyti Brijueno zonos taškus, kuriuose fazinio virsmo metu daugiausia pakinta valentinės juostos viršus ir laidumo juostos dugnas.

7. Teoriškai ištirti SbSI kristalų tarpjuostinių būsenų tankio, dielektrinės skvarbos realiosios $\epsilon_1(\omega)$ ir menamosios dalies $\epsilon_2(\omega)$, funkcijos $\text{Im}[\epsilon(\omega)]^{-1}$ ir atspindžio koeficientų, esant poliarizacijoms $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ir $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, spektrus paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse.

Eksperimentinių ir teorinių tyrimų naujumas

VPU Kietojo kūno optikos technologinėje laboratorijoje išauginti SbSI, SbSBr, SbSeI, mišrieji kristalai $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$, $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$, Sb_2S_3 ir kiti kristalai. Išauginti kristalai buvo tiriami Lietuvoje Puslaidininkių fizikos institute (elipsiniai parametrai ir optinės konstantos), Vokietijoje (atspindžio spektrai su „Bruker“ firmos Fourier spektrofotometru), Lenkijoje (fotoelektroninė emisija), VPU Kietojo kūno optikos mokslinėje laboratorijoje atspindžio spektrai su modernizuotu Fourier spektrofotometru „LAFS-1000“ ir atspindžio bei sugerties spektrai su mūsų sukurtais šviesos atspindžio ir sugerties matavimo įrenginiais. Eksperimentiniai rezultatai nepakankamai paaiškinti teoriškai. Eksperimentinių rezultatų paaiškinimui teoriškai iš pirminių principų pseudopotencialo metodu apskaičiuota SbSI kristalų juostinė sandara paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse. Pseudopotencialo metodas yra jautrus faziniam virsmui, nes jam vykstant kinta atominės sandaros faktoriai $S_\alpha(\mathbf{G})$ ir atominės sklaidos formfaktoriai $f_\alpha(\mathbf{G})$ (pseudopotencialo formfaktorius $v_\alpha(\mathbf{G})$). Vykstant faziniam virsmui atominės sandaros faktoriai kinta dėl atomų koordinačių $R_j^{(\alpha)}$ ir \mathbf{G} rinkinio kitimo, o atominės sklaidos formfaktoriai $f_\alpha(\mathbf{G})$ (pseudopotencialo formfaktoriai $v_\alpha(\mathbf{G})$) kinta dėl \mathbf{G} rinkinio kitimo. Pseudopotencialo formfaktoriai $v_\alpha(\mathbf{G})$ buvo apskaičiuoti Sb, S ir I atomams naudojant sugeneruotus su specialiomis programomis \mathbf{G} rinkinius ir naudojant neutralias funkcijas $\langle nlm |$.

Teoriniai rezultatai gerai sutampa su eksperimentiniais duomenimis (0,01 eV tikslumu), tik naudojant neutraliąsias funkcijas. Gautųjų rezultatų kokybę patvirtina tai, kad pilnasis būsenų tankis, apskaičiuotas teoriškai pseudopotencialo metodu, gerai sutampa su eksperimentiniu Rentgeno spektru.

Praktinis taikymas

Teorinis ir eksperimentinis optinių anomalijų tyrimas fazinio virsmo srityje sudaro galimybes vis plačiau šias medžiagas pritaikyti optoelektronikoje. Eksperimentiniai tyrimai leido nustatyti optimalias technologines SbSI tipo krista-

lų auginimo sąlygas. Darbe gauti rezultatai panaudoti kuriant elektrooptinius modulatorius ir optinius termometrus. VPU Kietojo kūno optikos mokslinėje laboratorijoje sumontuoti optiniai fazinių virsmų tyrimo įrenginiai. Moduliaciniai optinių savybių (optinių konstantų) tyrimo įrenginiai yra labai jautrūs mažiems optinių konstantų pokyčiams vykstant faziniam virsmui. Moduliacinių optinių savybių tyrimo įrenginių tobulinimas aprašytas dviejuose išradimuose (patentuose), o išaugintų kristalų taikymas praktikoje aprašytas viename išradime (patente). Pateikti išradimai (patentai) turi praktinę naudą.

Disertacinio darbo aprobacija

Disertacinio darbo rezultatai pristatyti šiose mokslinėse konferencijose:

1. B. Schatz, M. Goppert, C. Maier, R. Becker, R. Žaltauskas, L. Žigas, A. Audzijonis und C. Klingshirn. Übergang zwischen paraelektrischer und ferroelektrischer Phase im V-VI-VII-Halbleitersystem $SbSe_xS_{1-x}$. I. „E-Verhandlungen 2000. Programm und Abstracts der Sitzung HL 38“, Deutsche Physikalische Gesellschaft e. V. (DPG), 16 (2000).
2. A. Audzijonis, P. Pipinys, V. Lapeika, R. Žaltauskas, „Optinės ir elektrinės $SbSI$ monokristalų savybės“, 34-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija. Vilnius, 90 (2001 m. Birželio 14–16 d.).
3. A. Audzijonis, L. Žigas, R. Žaltauskas, A. Pauliukas, D. Balnionis, R. Pauliukaitė, „Puslaidininkinių feroelektrinių SbO_xS_{1-x} kristalų auginimas ir teorinis tyrimas“, Lietuvos mokslas ir pramonė, Kaunas, 51 (2002 m. Gegužės 27–28 d.).
4. A. Audzijonis, L. Žigas, J. Siroicas, J. Narušis, R. Žaltauskas, A. Pauliukas, A. Čerškus, „ $SbSBr_xI_{1-x}$ kristalų fazinio virsmo tyrimas“, Lietuvos mokslas ir pramonė, Kaunas, 55 (2002 m. Gegužės 27–28 d.).

Išradimai:

1. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, R. Žaltauskas ir kt., „Medžiagų absorbcijos koeficiento matavimo būdas ir įrenginys“, Patentas Nr. 3848 (Paskelbtas 1996 04 25).
2. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, R. Žaltauskas ir kt., „Dinaminės temperatūros matavimo įrenginys“, Patentas Nr. 3931 (Paskelbtas 1996 05 27).
3. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, R. Žaltauskas ir kt., „Kristalo moduluotos šviesos atspindžio ir sugerties koeficientų matavimo būdas“, Patentas Nr. 4876 (Paskelbtas 2001 12 27).

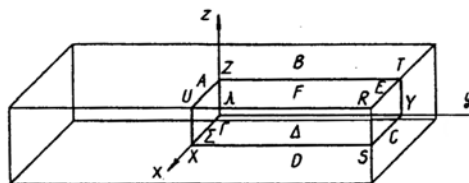
Darbo sandara

Disertaciją sudaro įvadas, 7 skyriai, iš kurių kiekvienas prasideda įvadu, po to dėstoma tyrimų metodika ir baigiama išvadomis. Naudotos literatūros sąrašas pateiktas darbo pabaigoje. Iš viso yra 107 puslapiai.

DARBO APŽVALGA

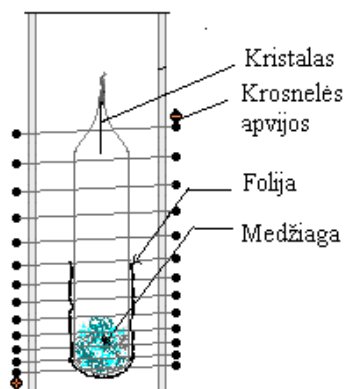
Įvade aprašytas temos aktualumas, suformuluoti disertacijos darbo tikslas ir uždaviniai, nurodytas tyrimų naujumas ir praktinis taikymas.

1 skyrius „SbSI tipo kristalų juostinės sandaros tyrimų apžvalga” skirtas literatūros apžvalgai. Aprašyta $A^V B^{VI} C^{VII}$ tipo junginių (A^V -Sb, Bi; B^{VI} -S, Se; C^{VII} -I, Br, Cl) tyrimo istorija, kuri prasideda 1893 m., kai pirmąkart buvo susintetinti SbSI kristalai. Visi darbai suskirstyti į keturias dideles grupes ir aprašyti šiame skyriuje. Pirmajai grupei priskirtini darbai, kuriuose elektroninė sandara buvo skaičiuojama vienmatėje Brijueno zonoje (1 pav.) F - Z kryptimi, remiantis pasirinktu cheminio ryšio tarp atomų modeliu, nekreipiant dėmesio į sąveikas tarp atskirų grandinėlių. Antroji



1 pav. SbSI kristalų Brijueno zona

tyrinėjimų kryptis rėmėsi grupių teorijos metodais ir eksperimentų rezultatais. Trečiajai grupei priskiriami tyrinėjimai pseudopotencialo metodu, kai SbSI tipo kristalai buvo analizuojami joninio ryšio artėjime nekreipiant dėmesio į stiprią anizotropiją. Ketvirtosios tyrimų krypties atstovai grupių teorijos rėmuose koncentravo dėmesį į stiprų ryšio tarp kristalo atomų anharmonizmą; šie darbai parodė, kad sąveika tarp grandinėlių turi didelę įtaką elektronei sandarai.

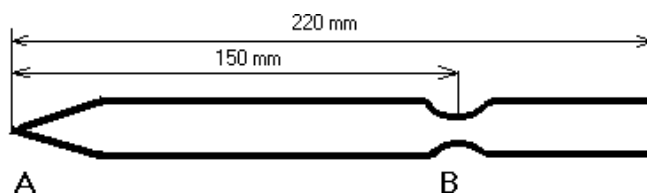


2 pav. Auginimo krosnis

2 skyrius skirtas eksperimentinei daliai. Aprašyti trys kristalų auginimo iš garų fazės metodai, kuriuos naudojome kristalų su tobulais veidrodiniais paviršiais ir plonų plokštelių išauginimui [3]. Šie trys metodai buvo naudoti SbSI, SbSeI, $SbSe_x S_{1-x} I$, $SbSBr_x I_{1-x}$, $SbO_x S_{1-x} I$ kristalų auginimui. SbSI didesnių matmenų plokštelių gavimui buvo panaudotas specialus iš skystos fazės auginimo metodas.

Pirmuoju iš garų fazės metodu buvo naudojama vertikali, dviejų zonų krosnelė (2 pav.). Viršutinėje augimo zonos da-

lyje temperatūra buvo 320° C , apatinėje dalyje – 350° C. Kaip žaliava SbI₃ ir Sb₂S₃ buvo gauta jungiant gryną Sb, S ir I. Po to buvo susmulkinta ir patalpinta į ampulę su molių santykiu Sb₂S₃ : SbI₃ = 4 : 1. Iš viso paimta 5 g. medžiagos ir patalpinta į 150 mm ilgio ir 22 mm vidinio skersmens pyrekso ampulę 3 pav. Ampulės A dalies forma turi didelę reikšmę susidarant kristalo užuomazgoms. Užuomazgos turi tendenciją susidaryti įvairiuose plyšiuose arba ten, kur yra medžiagos dulkių. Padarius norimos formos ampulės A dalį, pro B dalį patalpinama medžiaga, išvakuumuojama ir uždaroma ampulė B dalyje. Apatinė ampulės dalis buvo apvyniota aliuminio folija, kad apatinėje ampulės dalyje, kur yra medžiaga, būtų gauta homogeninė temperatūra.



3 pav. Ampulė, naudojama kristalų auginimui

Šiuo metodu per 40 dienų pavyko išauginti 5x6x20 mm³ dydžio kristalus.

Antruoju iš garų fazės metodu auginami SbSI kristalai jungiant Sb₂S₃ ir I₂. Vykstantis procesas tarp Sb₂S₃ (kieta būseną) ir I₂ (dujinė būseną) gali būti aprašytas lygtimi:

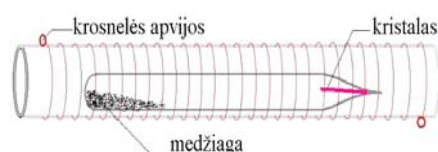


kur n ir m rodo jodo ir sieros priklausomą nuo temperatūros, kintantį polimerizacijos laipsnį dujinėje fazėje. Prieš tai Sb₂S₃ sintetinamas maišant Sb ir S stechiometriniu santykiu. Sintezė vyko išvakuumuotoje kvarcinėje ampulėje lėtai didinant temperatūrą iki 700°C ir laikant šioje temperatūroje 10 valandų. Po to Sb₂S₃ ir I₂ suberiami į kvarcinę ampulę, iš kurios išsiurbus orą patalpinama į auginimo įrenginį.

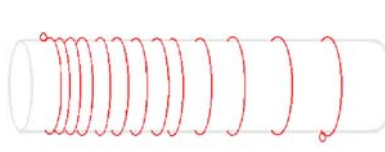
Šiuo metodu mums pavyko išauginti 3x4x30 mm dydžio SbSI kristalus gražiais veidrodiniais paviršiais, tinkamus optiniams tyrimams.

Norint užauginti dar didesnius, tobulesnius kristalus buvo naudotas **trečiasis iš garų fazės auginimo metodas – temperatūros šuoliavimo**.

Kristalų auginimui buvo naudojama krosnelė, pavaizduota 4 pav., pakreipta į horizontą apie 20°. Jos dėka buvo pakeliama temperatūra iki kristalizacijos temperatūros, o temperatūros gradientui sudaryti ši krosnelė patalpinama į didesnio diametro kvarcinį vamzdį, apvyniotą kaitinimo elementu kintamu žingsniu (5 pav.). Šis vamzdis gali laisvai judėti ampulės atžvilgiu, taip keisdamas temperatūrą. Visas šis kristalų auginimo įrenginys automatizuotas.



4 pav. Kristalų auginimo krosnelė

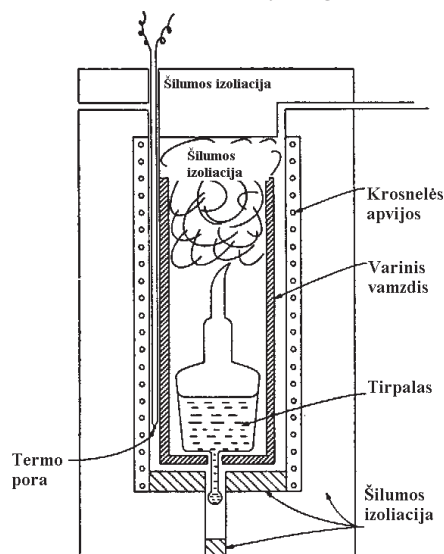


5 pav. Slankiojantis vamzdis, palaikantis temperatūros gradientą ir keičiantis temperatūrą

Per parą temperatūra padidinama kelis kartus. Šis temperatūros šuoliavimo metodas taikomas tik pradinėje kristalų auginimo stadijoje, kada susidaro daug kristalų užuomazgų, o kai po 7–12 parų lieka viena ar kelios didesnės užuomazgos, temperatūros kitimas sustabdomas. Viršutinėje augimo zonos dalyje temperatūra paliekama 400° C, apatinėje dalyje - 440° C.

Šiuo metodu per 50–60 parų buvo išauginti veidrodiniais paviršiais 5x5x25 mm³ dydžio kristalai.

Išauginti didesnius kristalus buvo bandoma ne tik iš garų, bet ir iš **skystos fazės specialiu metodu**. Buvo auginami SbSI kristalai naudojant Sb₂S₃ ir SbI₃ mišinį įvairiu santykiu. Auginimo krosnis pavaizduota 6 pav. Ypač svarbų vaidmenį vaidina kvarcinės ampulės forma. Apačioje padarytas susiaurėjimas, kuriame atsiranda užuomazgos ir pradeda augti kristalai. Pradžioje ampulė su medžiaga palaikoma 2 val. 475°C temperatūroje ir pradeda-



6 pav. Kristalų auginimo įrenginys

ma aušinti 1°C per valandą greičiu. Kai temperatūra pasiekia 350 °C, ampulė išimama iš auginimo krosnies, apverčiama ir paliekama atvėsti.

Šiuo metodu galima išauginti keletą kristalų iki 2 cm ilgio ir 0,5 cm pločio.

Atliekant optinius kristalų tyrimus, buvo tobulinami sugerties ir atspindžio spektrų įrenginiai. **3 skyriuje** aprašyti kai kurie išradimai (patentai) [4-6], panaudoti optiniams įrenginiams tobulinti. 3.1 skyrelyje aprašytas išradimas „**Medžiagų sugerties koeficiento matavimo būdas ir įrenginys**“ [4] priklauso optikos sričiai ir gali būti taikoma medžiagų sugerties koeficiento spektrinėms charakteristikoms matuoti, ypač tokioms, kurių spektras labai sudėtingas.

Žinomas medžiagų sugerties koeficiento matavimo būdas [7], susidedantis iš krintančios į medžiagą šviesos intensyvumo I_0 matavimo, praėjusios medžiagą šviesos intensyvumo I_T matavimo, atsispindėjusios nuo medžiagos šviesos intensyvumo I_R matavimo ir, žinant medžiagos storį d , sugerties koeficiento K apskaičiavimo, taikant (1) lygtį:

$$K = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0 - I_R}{I_T}, \quad (1)$$

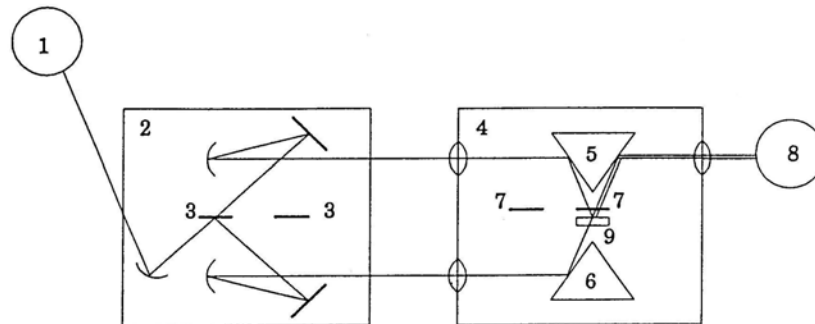
kur I_0 – krintančios šviesos intensyvumas, I_R – atsispindėjusios šviesos intensyvumas, I_T – praėjusios šviesos intensyvumas, d – medžiagos storis.

Šio sugerties koeficiento matavimo būdo ir įrenginio didžiausias trūkumas tas, kad atskirai matuojant tris dydžius – krintančios šviesos intensyvumą I_0 , atsispindėjusios šviesos intensyvumą I_R ir praėjusios šviesos intensyvumą I_T – atsiranda sunkumų išlaikyti tas pačias sąlygas, pvz., temperatūrą, bangos ilgį ir pan.

Išradimo tikslas – padidinti medžiagų sugerties koeficiento matavimo tikslumą.

Siūlomo medžiagų sugerties koeficiento matavimo būdo ir įrenginio dėka visi trys matuojami dydžiai matuojami kartu. Ir keisdami norimą parametą (bangos ilgį, temperatūrą ir pan.) nustatome sugerties koeficiento priklausomybę nuo šio parametro.

Mūsų siūlomame įrenginyje (7 pav.) monochromatinės šviesos spindulys, išėjęs iš šviesos šaltinio 1, patenka į šviesos spindulio komutatorių 2, kuriame įtaisytas pirmasis, slankiojantis dažniu ω veidrodelis 3, kuriuo spindulys periodiškai kreipiamas vienu ar kitu sklidimo keliu į matavimo kamerą 4. Matavimo kameroje dviem atspindžio prizmėmis 5 ir 6, patalpintomis abiejuose galimuose šviesos sklidimo keliuose, šviesos spindulių sklidimo keliai sukeičiami vietomis ir antruoju veidrodeliu 7, slankiojančiu tuo pačiu dažniu ω , kaip ir pirmasis veidrodelis 3, bet skirtinga pradine faze, kreipiami skirtingais keliais atėję spinduliai į šviesos detektorių 8. Tiriamasis bandinys 9 talpinamas matavimo kameroje 4, spindulių susikirtimo vietoje.



7 pav. Įrenginio struktūrinė schema

Tokiu būdu visi trys matuojami dydžiai matuojami kartu, dėl to eliminuojama paklaida, atsirandanti dėl skirtingų sąlygų, ir padidinamas sugerties koeficiento matavimo tikslumas.

3.2 skyrelyje aprašytas išradimas „**Kristalo moduluotos šviesos atspindžio ir sugerties koeficientų matavimo būdas**“ [6]. Artimiausias siūlomam būdai yra kristalo moduliacinio šviesos atspindžio ir sugerties koeficientų

matavimo būdas [8], pagrįstas spektro $\frac{\partial R(\lambda)}{\partial(\lambda)} \cdot \frac{1}{R(\lambda)}$ gavimu, kur R – tiriamojo bandinio šviesos atspindžio koeficientas, λ – bangos ilgis.

Išradimo tikslas – patobulinti bangiškai moduluotos šviesos kristalų at-

spindžio koeficiento $\frac{\partial R}{\partial \lambda} \cdot \frac{1}{R}$ ir sugerties koeficiento $l \frac{\partial K}{\partial \lambda}$ (kur K – bandinio šviesos sugerties koeficientas, l – bandinio storis) matavimo būdą, padidinant matavimo tikslumą ir sutrumpinant matavimo laiką.

Norint pasiekti minėtą tikslą papildomai moduluojamas šviesos intensyvumas, o po to komutuojamas veidrodžių optine sistema, iš viso to gaunami

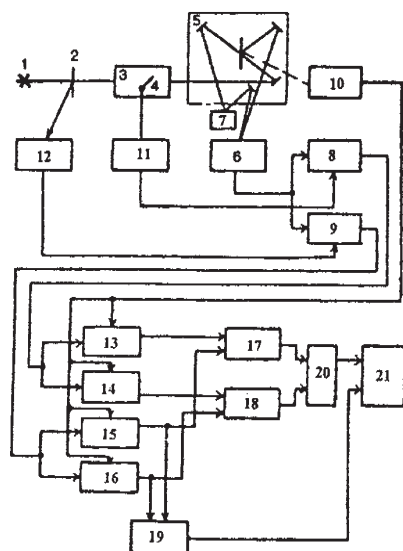
signalai, proporcingi $I_a(\lambda), I_o(\lambda), \frac{\partial I_a(\lambda)}{\partial(\lambda)}, \frac{\partial I_o(\lambda)}{\partial(\lambda)}$, ir perstačius veidrodžius

komutuojant gaunami signalai, proporcingi $I(\lambda), I_o(\lambda), \frac{\partial I(\lambda)}{\partial(\lambda)}, \frac{\partial I_o(\lambda)}{\partial(\lambda)}$, iš

kurių 8 pav. schema gaunamas bangiškai moduluotos šviesos kristalų atspindžio koeficientas $\frac{\partial R(\lambda)}{\partial(\lambda)} \cdot \frac{1}{R(\lambda)}$ ir bangiškai moduluotos šviesos kristalų sugerties koeficientas $I \cdot \frac{\partial K(\lambda)}{\partial(\lambda)} = \left[I \frac{\partial K(\lambda)}{\partial \lambda} \right]_0 - \frac{R\lambda}{1-R(\lambda)}$,

$$\text{gerties koeficientas } I \cdot \frac{\partial K(\lambda)}{\partial(\lambda)} = \left[I \frac{\partial K(\lambda)}{\partial \lambda} \right]_0 - \frac{R\lambda}{1-R(\lambda)},$$

kur I_0 – krintančios į bandinį šviesos intensyvumas,
 I_a – atsispindėjusios nuo bandinio šviesos intensyvumas,
 I – praėjusios pro l storio bandinį šviesos intensyvumas,
 λ – bangos ilgis.



8 pav. Bangiškai moduluotos šviesos spektrometro blokinė schema

- 1 – šviesos šaltinis
- 2 – optinio intensyvumo modulatorius
- 3 – monochromatorius
- 4 – bangos ilgio modulatorius
- 5 – optinis komutatorius
- 6 – fotoimtuvas
- 7 – tiriamas bandinys
- 8, 9 – sinchroniniai stiprintuvai
- 10 – optinių komutatorių valdantis generatorius
- 11, 12 – atraminius signalus sukuriantys signalų davikliai
- 13–16 – atminties elementai
- 17–19 – įtampų dalybos keitikliai
- 20- diferencialinis stiprintuvas
- 21- dvikanalis registratorius

Išradime pateiktas kristalo moduluotos šviesos atspindžio koeficiento

$$\frac{\partial R(\lambda)}{\partial \lambda} \cdot \frac{1}{R(\lambda)}, \text{ paprasto atspindžio}$$

koeficiento $R(\lambda)$ ir moduluotos šviesos sugerties koeficiento $I \frac{\partial K(\lambda)}{\partial \lambda}$ spektrų matavimo būdas padidina matavimo tikslumą dėl šių priežasčių:

$$1. \text{ Signalai } \frac{\partial I_a(\lambda)}{\partial(\lambda)} \cdot \frac{1}{I_a(\lambda)} \text{ arba } \frac{\partial I(\lambda)}{\partial(\lambda)} \cdot \frac{1}{I(\lambda)} \text{ ir } \frac{\partial I_0(\lambda)}{\partial(\lambda)} \cdot \frac{1}{I_0(\lambda)}, \frac{I_a(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

reikalingi $\frac{\partial R(\lambda)}{\partial \lambda} \cdot \frac{1}{R(\lambda)}$ (arba $l \frac{\partial K(\lambda)}{\partial \lambda}$) ir $R(\lambda)$ nustatymui matuojami vie-

nu metu ir todėl nejaučia šviesos šaltinio (1) nestabilumą.

2. Matavimo metu nenaudojami elektromechaniniai blokai ir judančios diafragmos, sukeliančios sisteminės paklaidas.

$$3. \text{ Signalai, proporcingi } \frac{\partial I_a(\lambda)}{\partial(\lambda)}, I_a(\lambda) \text{ (arba } \frac{\partial I(\lambda)}{\partial(\lambda)}, I(\lambda)), \text{ atfiltruojami nuo}$$

fotoimtovo (6) triukšmo signalų, nes naudojami sinchroniniai stiprintuvai (8, 9).

4. Kadangi spektrometre naudojamas tik vienas fotoimtuvas (6), tai išnyksta paklaidos, nulemtos fotoimtuvų jautrio kitimo laikui bėgant.

4 skyriuje „Elektroninis tankis ir tarpatominis ryšys SbSI kristaluose fazinio virsmo srityje“ ištirtas elektroninio tankio pasiskirstymas neekvivalentinėse plokštumose bei išilgai kaimyninių atomų jungčių linijos SbSI elementariojoje gardelėje paraelektrinėje bei feroelektrinėje fazėse [9]. Abiejose fazėse nustatyti jonų krūvių dydžiai.

Sprendami sekuliarinę lygtį (2) Brijueno zonos specialiajame taške $O(0,25; 0,25; 0,25)$ mes randame banginių funkcijų Fourier koeficientus $C_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{G})$.

$$\left[|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - E_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{G}) \right] C_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} V_{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') C_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{G}') = 0 \quad (2)$$

Čia funkcija V_{ps} yra pseudopotencialas, \mathbf{G} – atvirkštinės gardelės vektorius, \mathbf{k} – banginis vektorius. Juos turėdami, galime apskaičiuoti elektroninio tankio $\rho(\mathbf{G})$ komponentes pagal formulę:

$$\rho(\mathbf{G}) = \sum_i^{\text{uzim}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}_i}^*(\mathbf{G} - \mathbf{G}') C_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{G}), \quad (3)$$

panaudodami 600 plokščiųjų bangų bazinį rinkinį. Tokiu būdu gausime 600 $\rho(\mathbf{G})$ verčių. Vėliau atvirkštine Fourier transformacija pagal formulę

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (4)$$

galime rasti ieškomąjį tankį $\rho(\mathbf{r})$ užduotame tašku \mathbf{r} tinklėlyje.

Pagal šiuos skaičiavimus sudarėme elektroninio tankio pasiskirstymo grafinius pjūvius elementariosios gardelės neekvivalentinėse plokštumose, einančiose per katijonines-anijonines jungtis SbSI paraelektrinėje (žr. 9 pav.) ir feroelektrinėje fazėse.

Žinodami elektroninio tankio $\rho(\mathbf{r})$ vertes pasirinktame specialiųjų taškų tinkle, apskaičiavome krūvius ant jungčių tarp nagrinėjamo junginio atomų, kad galėtume analizuoti cheminio ryšio pobūdį. Jungties krūvis yra

$$\Theta^S = 4\pi \int_0^{r_s} \rho(\mathbf{r}) r^2 d^3\mathbf{r}, \quad (5)$$

kur r_s – sferos, kurioje integruojama, spindulys.

Gautieji rezultatai 1 ir 2 lentelėje.

1 lentelė. Jungčių krūviai ir jonų krūviai SbSI kristale (elektrono krūvio e vienetais).

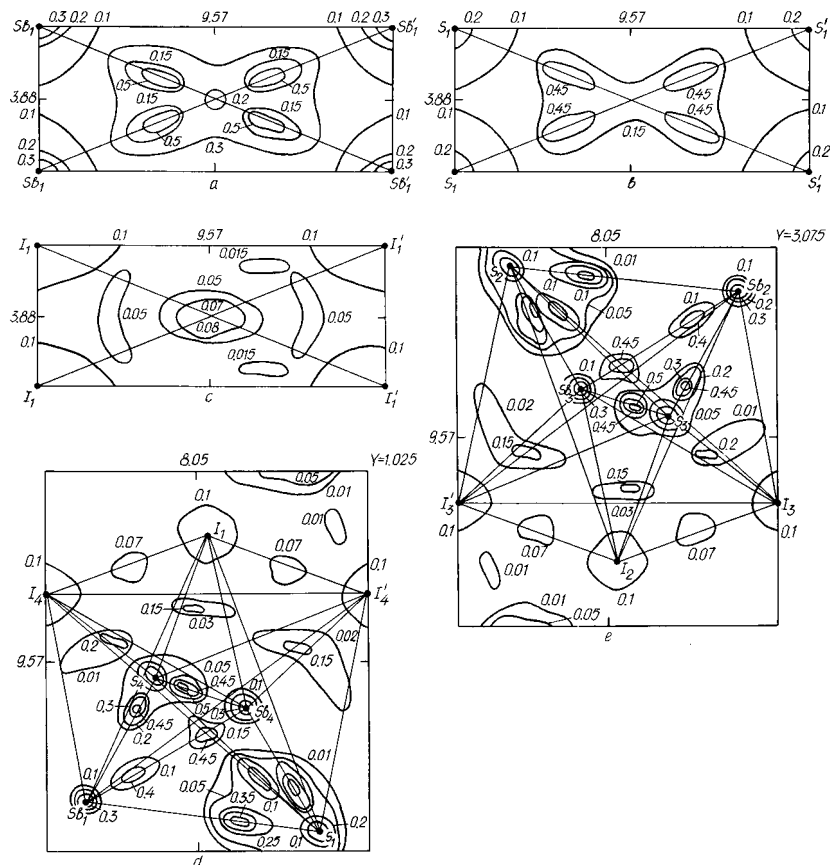
Jungtis	Jungties krūvis Θ^S	Jonų krūvis	
		Q	Q, %
Sb	2,732	+0,282	9,4
S	1,793	-0,207	10,4
I	0,892	-0,108	10,8

2 lentelė. SbSI jungčių krūviai paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse (elektrono krūvio e vienetais).

Jungtis	Jungties krūvis Θ^S	
	Para	Fero
Sb ₁ – S ₁	2,2072	2,1852
Sb ₄ – S ₄	5,1597	5,1717
Sb ₄ – I ₁	0,1174	0,1134
S ₄ – I ₁	0,1244	0,1384

2 lentelėje matome, kad jungčių krūviai pastebimai skiriasi vienas nuo kito. Didžiausias krūvis sukonzentruotas ant jungties Sb₄ – S₄ ($Q^S = 5,195e$). Šis faktas aiškintinas tuo, kad Sb₄ ir S₄ atomai priklauso vienai ir tai pačiai SbSI grandinėlei ir yra arčiausia vieni kitų (plokštumoje XOZ).

Iš 9(a), 9(b), 9(d) ir 9(e) pav. matyti, kad ryšys tarp atomų Sb-Sb ir S-S yra kovalentinis. Šios jungtys nepolinės. Kovalentinį šio ryšio pobūdį taip pat patvirtina aukštos krūvių, sukonzentruotų ant atitinkamų jungčių, vertės (1 lentelė). Iš šios lentelės matyti, kad susidarant SbSI junginiui, krūvis smarkiai



9 pav. Elektroninio tankio pasiskirstymo pjūviai SbSI elementariosios gardelės neekvivalentinėse plokštumose paraelektrinėje fazėje: (a), (b), (c) – plokštumose ZOY; (d), (e) – plokštumose XOZ.

persiskirsto, todėl visų jonų didžioji krūvio dalis eina jungtims suformuoti, o ant pačių jonų belieka tik apie 10% krūvio lyginant su modeliu $\text{Sb}^{+3}\text{S}^{-2}\text{I}^{-1}$.

Ryšys tarp atomų Sb ir S, matyt, laikytinas joniniu-kovalentiniu (žr. 9(d) ir 9(e) pav.). Kiekvienai jungčiai tenka po vieną krūvio centrą, kuris smarkiai pasilinkęs anijono link, t.y. šios jungtys polinės. I atomai silpnai surišti tiek su Sb ar S atomais, tiek ir tarpusavyje. I jonas sudaro joninį ryšį su (SbS) kaminu. Cheminio ryšio modelis abiejose fazėse gali būti aprašytas formule $\text{Sb}^{+0.3}\text{S}^{-0.2}\text{I}^{-0.1}$.

Pereinant iš paraelektrinės į feroelektrinę fazę, vietoje dviejų neekvivalentinių XOZ plokštumų paraelektrinėje fazėje, einančių per Sb, S ir I atomus, atsiranda šešios neekvivalentiškos plokštumos feroelektrinėje fazėje, nes Sb ir S atomai pasislenka I atomų atžvilgiu Y ašies kryptimi. Fazinio virsmo metu ryšio tarp atomų pobūdis nesikeičia.

5 skyriuje „Feroelektriko puslaidininkio SbSI elektroninės juostinės sandaros tyrimas pseudopotencialo metodu“ detaliai aprašytas pseudopotencialo metodo pasirinkimas tirti SbSI tipo kristalų elektroninę juostinę sandarą. SbSI kristalų juostinė sandara šiuo metodu iširta paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse, taip pat pilnasis būsenų tankis apskaičiuotas tetraedrų metodu, pritaikytu ortorombiniams kristalams [10].

Visų pirma, panaudojome begalinio kristalo artinį. Taigi α ($\alpha = \text{Sb, S, arba I}$) rūšies j -tojo atomo padėtis elementariojoje gardelėje yra

$$\mathbf{R}_j^{(\alpha)} = \mathbf{R}_{cell} + \boldsymbol{\tau}_j^{(\alpha)}, \quad (6)$$

kur \mathbf{R}_{cell} – ortorombinės sistemos translacijos vektorius. Vektoriai $\boldsymbol{\tau}_j^{(\alpha)}$ žymi nepirmines translacijas, kurias galime užrašyti

$$\boldsymbol{\tau}_j^{(\alpha)} = \lambda_j^{(\alpha)} \mathbf{t}_x + \mu_j^{(\alpha)} \mathbf{t}_y + \nu_j^{(\alpha)} \mathbf{t}_z, \quad (7)$$

kur t_i ($i=x, y, z$) – pirminės translacijos, kurių ilgiai SbSI kristalų atveju yra

$|\mathbf{t}_x| = 8,52 \text{ \AA}$, $|\mathbf{t}_y| = 4,10 \text{ \AA}$ ir $|\mathbf{t}_z| = 10,13 \text{ \AA}$, t. y. kristalo gardelės parametrai išilgai trijų koordinatinių ašių. Parametrus $\lambda_j^{(\alpha)}$, $\mu_j^{(\alpha)}$, $\nu_j^{(\alpha)}$ su $j = 1, \dots, 4$ ir bet kuriais α galima įvertinti pagal taisyklės, pateiktas 3 lentelėje.

3 lentelė. Konkretaus atomo koordinatinių SbSI tipo kristalų elementariojoje gardelėje apskaičiavimo taisyklės (gardelės parametrų vienetais)

j	$\lambda_j^{(\alpha)}$	$\mu_j^{(\alpha)}$	$\nu_j^{(\alpha)}$
1	X_α	Y_α	Z_α
2	$-X_\alpha$	$Y_\alpha+1/2$	$-Z_\alpha$
3	$-X_\alpha+1/2$	$Y_\alpha+1/2$	$Z_\alpha+1/2$
4	$X_\alpha+1/2$	Y_α	$-Z_\alpha+1/2$

Kristalo potencialą išreiškėme kaip atomų pseudopotencialų suma:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{R}_{cell}} \sum_j v_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{cell} - \boldsymbol{\tau}_j^{(\alpha)}) . \quad (8)$$

Čia $v_{\alpha}(\mathbf{r})$ – atomo α atominis pseudopotencialas. Jis laikomas lokalizuotu ir nepriklausančiu nuo energijos. Šio potencialo Fourier komponentė (arba matricinis elementas plokščiųjų bangų bazėje) išreiškiamas taip:

$$v(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\mathbf{G}) \frac{\Omega_{\alpha}}{\Omega_c} v_{\alpha}(\mathbf{G}) , \quad (9)$$

kur Ω_{α} ir Ω_c – atitinkamo atomo ir visos elementariosios gardelės tūriai. Atominės sandaros faktorius $S_{\alpha}(\mathbf{G})$ ir pseudopotencialo formfaktorius $v_{\alpha}(\mathbf{G})$ apibrėžiami kaip

$$S_{\alpha}(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}_j^{(\alpha)}} , \quad (10)$$

$$v_{\alpha}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{\alpha}} \int v_{\alpha}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} . \quad (11)$$

Integruojama visame tūryje Ω_{α} . Atominės sandaros faktorių nesunku įvertinti, jei žinomos atomų koordinatės elementariosios gardelės viduje. Pseudopotencialo formfaktorai S_b , S ir I atomams buvo preliminariai įvertinti pagal formulę [11]

$$v_{\alpha}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\Omega_{\alpha} |\mathbf{G}|^{-2}} \sum_{nlm} \langle nlm | \exp[-i(\mathbf{G}\mathbf{r})] | nlm \rangle . \quad (12)$$

Čia nlm žymi elektrono kvantinių skaičių rinkinį. Skaičiuojant S_b , S ir I formfaktorius, buvo panaudotos neutraliosios funkcijos [12].

Išsprendę sekuliarinę lygtį (2) gauname tikrinių energijos verčių $E_i(\mathbf{k})$ rinkinį. Pritaikę tetraedrų metodą ortorombiniams kristalams būsenų tankį bendruoju atveju galime užrašyti taip:

$$I(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \int_{\Omega} f_i(\mathbf{k}) \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d^3\mathbf{k} \quad (13)$$

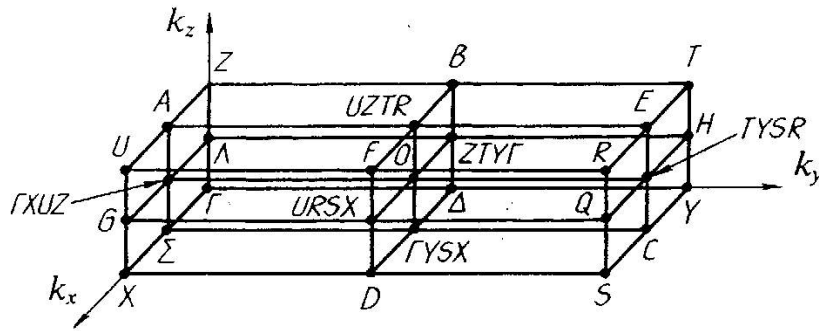
Funkcijos $f_i(\mathbf{k})$ vertės tetraedro viduje nustatomos tokia kvadratine interpoliacija:

$$f(\mathbf{k}) = a + \mathbf{b}\mathbf{k} + (\mathbf{k}, \mathbf{C}\mathbf{k}), \quad (14)$$

kur a yra konstanta, \mathbf{b} – vektorius, o \mathbf{C} – trečiosios eilės simetrinė matrica. Laikoma, kad funkcijos $f_i(\mathbf{k})$ reikšmės tetraedro viršūnėse žinomos iš anksto.

Ortorombinės gardelės atveju Brijueno zona yra stačiakampis gretasienis, sudarytas iš aštuonių mažesnių ekvivalentiškų stačiakampių gretasienių. Todėl uždavinys susiveda į integravimą vienoje aštuntojoje Brijueno zonos dalyje.

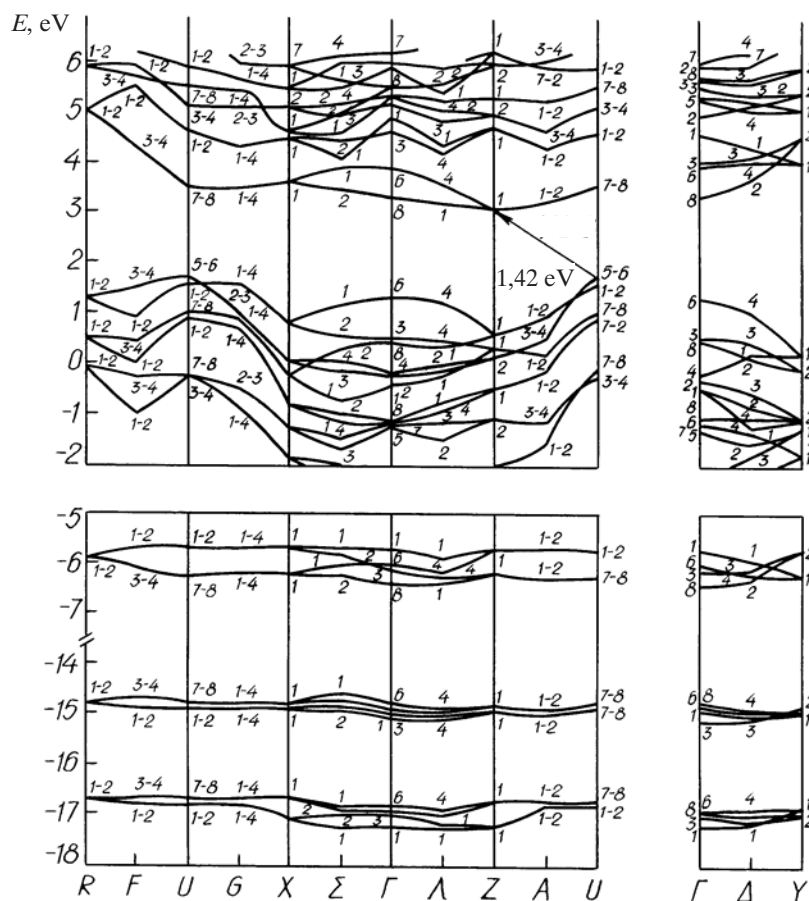
Juostinė sandara abiejose fazėse buvo apskaičiuota 27 aštuonypės Brijueno zonos redukuotosios dalies specialiuosiuose taškuose - taigi iš viso 216 Brijueno zonos taškų. Šie taškai schemiškai pavaizduoti 10 pav. Skaičiavimams naudotoje bazinių funkcijų sistemoje buvo 600 plokščiųjų bangų funkcijų. Toks jų kiekis pasirinktas, norint abiejose fazėse užtikrinti gautųjų tikrinių verčių stabilumą 0,1 meV ribose.



10 pav. Brijueno zonos redukuotosios dalies 27 specialiųjų taškų schema ir pažymėjimai

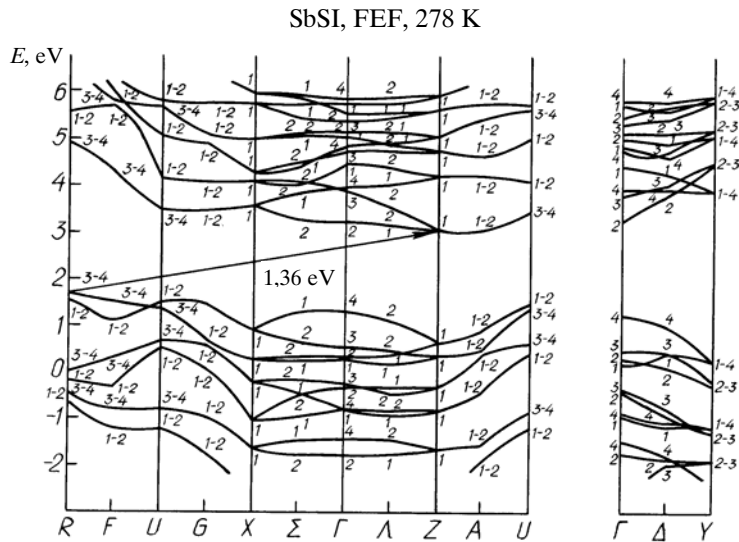
SbSI juostinės sandaros paraelektrinėje fazėje 308 K temperatūroje ir feroelektrinėje fazėje 278 K temperatūroje pavaizduotos atitinkamai 11 ir 12 pav. Kaip matyti iš 11 ir 12 pav., SbSI kristale netiesioginis draustinės energijos tarpas yra ir paraelektrinėje, ir feroelektrinėje fazėse, t.y. pirmosios rūšies fazinis virsmas nekeičia jo pobūdžio. Laidumo juostos dugnas abiem atvejais yra taške Z, o valentinės juostos viršūnė – taške U arba R atitinkamai paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse. Minimalus tiesioginis draudžiamosios energijos tarpas abiejose fazėse yra taške U.

SbSI, PEF, 308 K

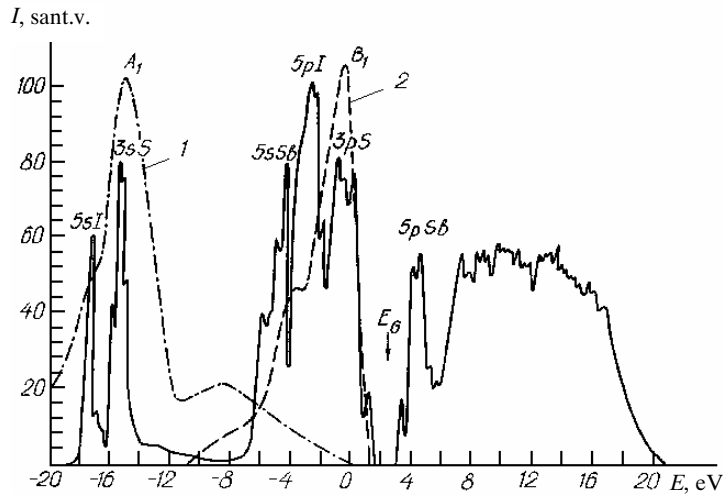


11 pav. SbSI juostinė sandara paraelektrinėje fazėje 308 K temperatūroje. Rodyklėle pažymėtas netiesioginis šuolis draustinėje juostoje tarp taškų U ir Z .

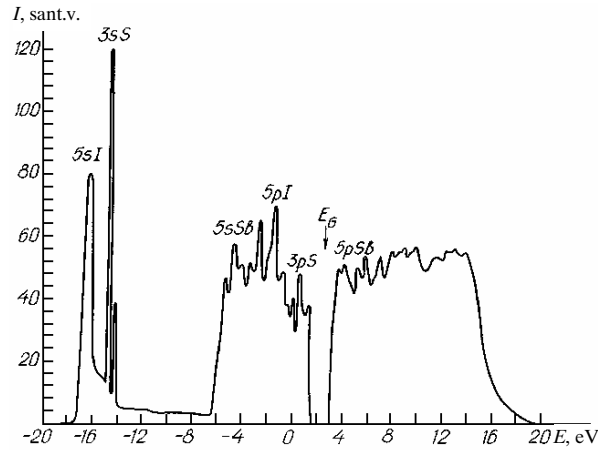
SbSI pilnojo būsenų tankio paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse funkcijos pavaizduotos atitinkamai 13 ir 14 pav. Jos buvo įvertintos panaudojant juostinę sandarą ir minėtąjį tetraedrų metodą. Valentinė juosta abiejose fazėse suskyla į penkias dalis: I atomo $5s$ orbitalės, S atomo $3s$ orbitalės, Sb atomo $5s$ orbitalės, I atomo $5p$ orbitalės ir S atomo $3p$ orbitalės. Apatinė laidumo juostos dalis atitinka Sb atomų $5p$ orbitales. Aukštųjų energijų srityje stebima didelė pavienių laidumo juostų koncentracija.



12 pav. SbSI juostinė sandara feroelektrinėje fazėje 278 K temperatūroje. Rodyklėle pažymėtas netiesioginis šuolis draustinėje juostoje tarp taškų R ir Z.



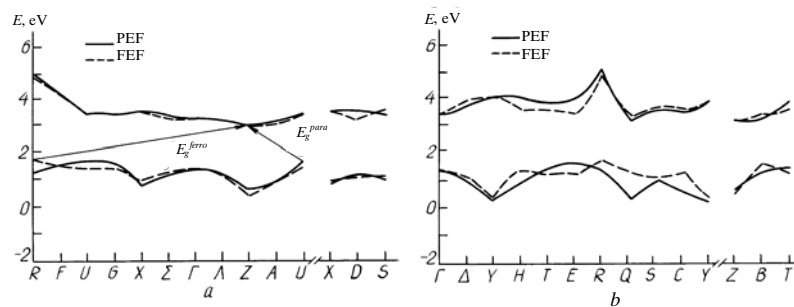
13 pav. SbSI pilnasis būsenų tankis paraelektrinėje fazėje (ištininė linija) 308 K temperatūroje. Brūkšninė linija žymi: (1) sieros Rentgeno pirminę $L_{II,III}$ -juostą ir (2) sieros fluorescencijos K-juostą [13, 14]. E_{β} pažymėta draustinė juosta.



14 pav. SbSI pilnasis būsenų tankis feroelektrinėje fazėje 278 K temperatūroje. E_g pažymėta draustinė juosta.

6 skyriuje ištirta „SbSI kristalų draustinės juostos pločio kitimas fazinio virsmo srityje“ apskaičiuojant elektroninę SbSI sandarą ir kai kurias jo savybes iš „pirminių principų“, pasitelkiant tam pseudopotencialo metodą [15].

15 pav. parodoma draudžiamosios energijos verčių diagrama specialiuosiuose taškuose abiejose fazėse.



15 pav. SbSI draustinės juostos diagrama paraelektrinėje fazėje (PEF) esant 308 K ir jos pokytis perėjus į feroelektrinę fazę (FEF) (esant 278 K). E_g^{para} yra netiesioginio šuolio energija (1,42 eV) tarp Brijueno zonos redukuotosios dalies U ir Z taškų paraelektrinėje fazėje. E_g^{ferro} yra netiesioginio šuolio energija (1,36 eV) tarp Brijueno zonos redukuotosios dalies R ir Z taškų feroelektrinėje fazėje. Tiesioginis draustinės juostos plotis yra minimalus taške U abiejose fazėse. (a) ir (b) parodo skirtingas kryptis kristale.

Kaip matyti iš 15 pav., didžiausi valentinės juostos pokyčiai fazinio virsmo metu įvyksta taškuose Q ir C (energijos pokytis atitinkamai 0,92 ir 0,86 eV). Galima pažymėti taip pat ir pokyčius taškuose R (0,37 eV), H (0,55 eV) ir E (-0,42 eV). Laidumo juostoje atitinkami ryškiausi pokyčiai stebimi taškuose H (-0,53 eV) ir E (-0,51 eV). Likusiuose Brijueno zonos taškuose draustinės juostos profilis pakinta nedaug.

Kaip parodyta 15 pav., SbSI kristale netiesioginis draudžiamosios energijos tarpas yra ir paraelektrinėje, ir feroelektrinėje fazėje. Laidumo juostos dugnas abiejose fazėse yra taške Z , o valentinės juostos viršūnė – taške U paraelektrinėje fazėje ir taške R feroelektrinėje fazėje. Netiesioginio šuolio energija paraelektrinėje fazėje yra 1,42 eV ($U \rightarrow Z$), o feroelektrinėje fazėje 1,36 eV ($R \rightarrow Z$). Taigi draustinė juosta fazinio virsmo metu pakinta 0,06 eV. Minimalus tiesioginis draustinės juostos plotis abiejose fazėse yra taške U .

Mūsų skaičiavimų duomenimis, netiesioginė draustinė juosta pereinant iš paraelektrinės į feroelektrinę fazę sumažėja 0,05 eV, o tiesioginė draustinė juosta padidėja 0,04 eV. Šių šuolių priežastis - gardelės parametro pokytis ašies c kryptimi.

7 skyriuje išnagrinėtos „SbSI kristalų optinės savybės fazinio virsmo srityje“ panaudojant mūsų atliktus juostinės sandaros skaičiavimus pseudopotencialo metodu [16]. Abiejose fazėse tetraedrų metodu nustatytas tarpjuostinis būsenų tankis.

Optinis kristalo spektras susijęs su valentinės juostos elektronų sužadiniu tam tikro dažnio ω elektromagnetine banga ir jų perėjimu į laisvas laidumo juostos būsenas. Išsamiausiai apibūdina optines kristalo savybes menamoji optinės dielektrinės skvarbos dalis, kaip fotono dažnio ω funkcija [17]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int \frac{2d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\mathbf{e} M_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (15)$$

kur E_c bei E_v – laidumo ir valentinės juostų energijos atitinkamai.

Optinio dipolinio šuolio matriciniai elementai

$$M_{cv}(\mathbf{k}) = \frac{e}{\Omega_C} \int \Psi_C^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) (-i\hbar\nabla) \Psi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (16)$$

yra tolygiai kintančios banginio vektoriaus funkcijos ir beveik nepriklauso nuo energijos. Ω_C – elementariosios gardelės tūris. Funkcijas $\Psi_C(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ir $\Psi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ skleidžiame plokščiųjų bangų bazėje:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (17)$$

Čia \mathbf{G} yra atvirkštinės gardelės vektorius, $C_k(\mathbf{G})$ – banginės funkcijos Fourier koeficientai. Įstatę į (16) funkcijas $\Psi_C(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ir $\Psi_V(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, išdėstytas plokščiųjų bangų bazėje (17), galime lengvai apskaičiuoti (16) lygtyje esantį integralą. Tada matricinis elementas įgauna tokį pavidalą:

$$M_{CV}(\mathbf{k}) = e \sum_{\mathbf{G}} \Psi_C^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \Psi_V(\mathbf{k} + \mathbf{G}) (\mathbf{k} + \mathbf{G}). \quad (18)$$

Jei neatsižvelgtume į (18), tai optinė funkcija $\varepsilon_2(\omega)$ būtų proporcinga foto- no dažnio atvirkštiniam kvadratui ir kombinuotajam būsenų tankiui

$$I(\omega) = \sum_{v,c} \int \frac{2d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(E_C(\mathbf{k}) - E_V(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (19)$$

Integralai (15) ir (19) skaičiuojami pirmosios Brijueno zonos tūryje. Jiems apskaičiuoti taikomas kombinuotasis tetraedrų metodas [13]. Šį metodą patobulinome ir pritaikėme ortorombinės gardelės kristalams skaičiuoti.

Žinodami menamąją dielektrinės skvarbos dalį, naudodamiesi Kramerso-Kronigo sąryšiu galime rasti ir realiąją dalį:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (20)$$

Turėdami $\varepsilon_1(\omega)$ ir $\varepsilon_2(\omega)$, lūžio rodiklio $n(\omega)$ bei $k(\omega)$ realiąsias bei menamasias dalis, lengvai apskaičiuosime kitus kristalo optinius parametrus: atspindžio koeficientą

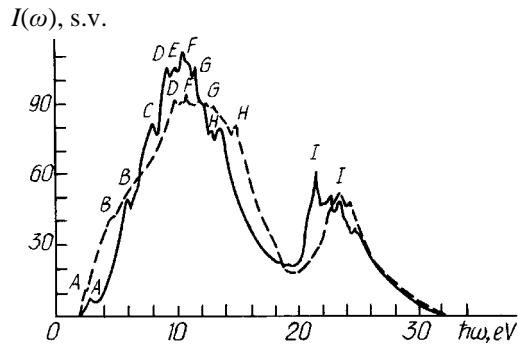
$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + k^2(\omega)} \quad (21)$$

ir menamąją $[\varepsilon(\omega)]^{-1}$ dalį

$$-\text{Im}[\varepsilon(\omega)]^{-1} = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (22)$$

Apskaičiavę SbSI juostinę sandarą, mes nustatėme kombinuotąjį elektroninių būsenų tankį paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse. Gautieji rezultatai pavaizduoti 16 pav.

Apskaičiuotoji dielektrinės skvarbos menamosios dalies priklausomybė paraelektrinėje bei feroelektrinėje fazėse pavaizduota 17–19 pav. Lygindami 16 pav. su 17–19 pav., pastebime, kad atsižvelgus į matricinį elementą (18), skirtingą nuo vieneto, abiejose fazėse spektro smailių padėtis pakinta.

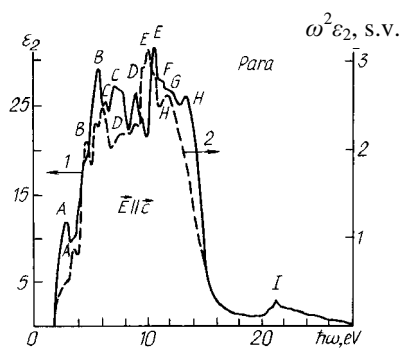


16 pav. SbSI kombinuotojo elektroninių būsenų tankio priklausomybė nuo energijos paraelektrinėje (ištininė kreivė) bei feroelektrinėje fazėse (punktųras).

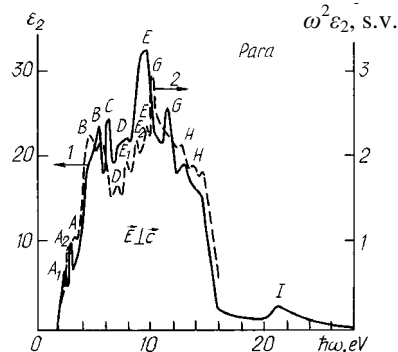
Paraelektrinėje fazėje $\epsilon_2(\omega)$ įgauna nenulines vertes 1,8 eV taške esant poliarizacijai $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ bei 1,9 eV taške esant $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, o feroelektrinėje fazėje – taške 2,0 eV esant $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ bei 1,9 eV taške esant $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Šie taškai atitinka sugerties krašto padėtį.

Lyginami smailės, pavaizduotas 17, 18 ir 19 pav., matome, kad feroelektrinėje fazėje jos šiek tiek žemesnės nei paraelektrinėje.

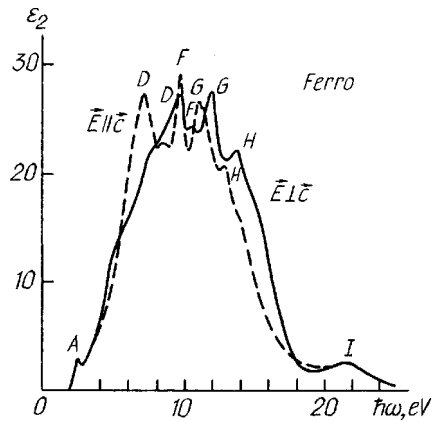
Žinodami $\epsilon_2(\omega)$, galime rasti ir kitas optines kristalo charakteristikas. SbSI kristalui abiejose fazėse



17 pav. Dielektrinės skvarbos menamosios dalies spektrinė priklausomybė SbSI paraelektrinėje fazėje, esant poliarizacijai $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$: 1 – apskaičiuota, 2 – mūsų išmatuota eksperimentiškai



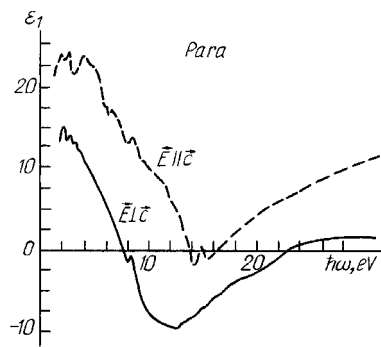
18 pav. Dielektrinės skvarbos menamosios dalies spektrinė priklausomybė SbSI paraelektrinėje fazėje, esant poliarizacijai $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (imamas poliarizacijų $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ bei $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ vidurkis): 1 – apskaičiuota mūsų, 2 – apskaičiuota [18] darbe



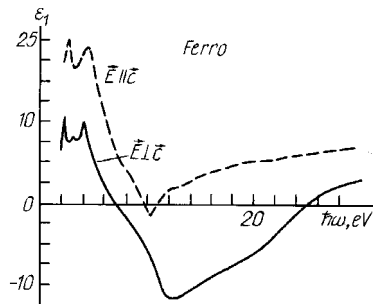
19 pav. Dielektrinės skvarbos menamosios dalies spektrinė priklausomybė SbSI feroelektrinėje fazėje, esant poliarizacijai $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (ištisinė kreivė) bei $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (punkttyras).

taip pat apskaičiavome realiąją dielektrinės skvarbos dalį $\epsilon_1(\omega)$ (20 pav. – paraelektrinėje fazėje, 21 pav. – feroelektrinėje fazėje), funkciją $\text{Im}[\epsilon(\omega)]^{-1}$, atspindžio koeficientą (22 pav. ir 23 pav.) paraelektrinėje bei feroelektrinėje fazėse, esant poliarizacijoms $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ir $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

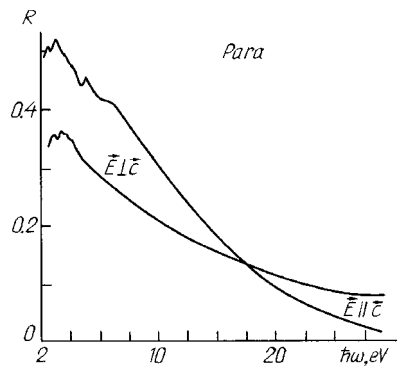
Visuose spektruose stebime jų sudėtingą sandarą, smailių poslinkius trumpesnių bangų link esant poliarizacijai $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, palyginti su poliarizacija $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Taip pat galime padaryti išvadą, kad vykstant faziniam virsmui spektrai pasislenka aukštesnių energijų link. Smarkiau pakinta spektrai, atitinkantys poliarizaciją $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ nei $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Tačiau feroelektrinei fazei būdinga tolygesnė kreivių eiga bei mažesnis smailių skaičius.



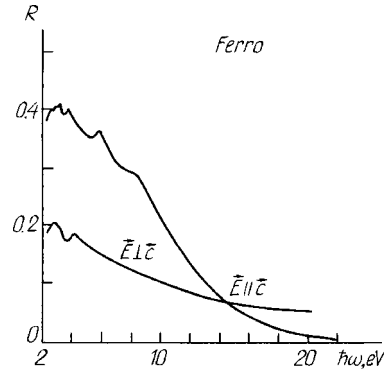
20 pav. Dielektrinės skvarbos realiosios dalies spektrinė priklausomybė SbSI paraelektrinėje fazėje, esant poliarizacijai $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (ištisinė kreivė) bei $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (punkttyras).



21 pav. Dielektrinės skvarbos realiosios dalies spektrinė priklausomybė SbSI feroelektrinėje fazėje, esant poliarizacijai $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (ištisinė kreivė) bei $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (punkttyras).



22 pav. Atspindžio koeficiento spektrinė priklausomybė SbSI paraelektrinėje fazėje, esant poliarizacijai $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ bei $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$.



23 pav. Atspindžio koeficiento spektrinė priklausomybė SbSI feroelektrinėje fazėje, esant poliarizacijai $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ bei $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$.

Taigi mūsų gautosios optinės SbSI kristalų charakteristikos paraelektrinėje bei feroelektrinėje fazėse esant $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ bei $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ poliarizacijoms turi sudėtingą formą ir patvirtina, kad šio junginio savybės yra anizotropiškos. Šio reiškimo priežastis - pačios kristalo sandaros anizotropija bei juostinio spektro smulkioji struktūra.

Lyginami eksperimentinius duomenis, gautus SbSI kristalams [19] bei SbSI tipo kristalams [20] su šio darbo teoriniais rezultatais, galime išskirti šiuos pagrindinius bruožus:

1. Teorinių ir eksperimentinių optinių spektrų intensyviausios smailės energijos skalėje sutampa. Teoriniuose spektruose smulkioji struktūra išryškinta, o eksperimentiniuose spektruose smulkioji struktūra užmaskuota dėl elektronų sąveikos su fononais [21].
2. Eksperimentinės ir teorinės optinių funkcijų, dielektrinių skvarbų, atspindžio koeficientų priklausomybės nuo dažnio gerai koreliuoja tarpusavyje.
3. Kristalo sandaros anizotropija turi vienodą įtaką ir teoriniams, ir eksperimentiniams rezultatams.
4. Fazinis virsmas bei temperatūra stipriau paveikia optinius spektrus esant poliarizacijai $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ nei $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.
5. Eksperimentinis SbSI sugerties kraštas atitinka dielektrinės skvarbos menamosios dalies teorinę žemųjų dažnių ribą.
6. Teorija ir eksperimentas duoda geriausiai sutampančius rezultatus, kai naudojami SbSI kristalai, turintys veidrodinį paviršių, t.y. išauginti iš dujinės fazės.

IŠVADOS

1. Optiniams tyrimams geriausiai tiko SbSI tipo kristalai išauginti VPU Kietojo kūno optikos laboratorijoje iš garų fazės, nes jie pakankamai didelių matmenų su veidrodiniais paviršiais. Išauginti kristalai buvo panaudoti įvairiems optinių ir kitų fizikinių anomalijų tyrimams fazinių virsmų srityje Lietuvos ir užsienio (Vokietijos, Lenkijos, Rusijos) moksliniuose institutuose ir universitetuose.

2. Nustatyta, kad ryšiai tarp atomų Sb–Sb ir S–S yra kovalentiniai. Ryšys tarp Sb ir S atomų turi joninį-kovalentinį pobūdį (kiekviena jungtis turi po vieną krūvio centrą, pastebimai pasislinkusį anijono link). I atomai silpnai surišti tiek su Sb bei S atomais, tiek ir tarpusavyje. Elektroninio tankio maksimumai yra ant jungčių tarp I atomų bei (SbS) kamieno. Šis ryšys laikytinas joniniu. Teoriškai nustatyta, kad SbSI kristalų cheminio ryšio modelis abiejuose fazėse yra $Sb^{+0,3}S^{-0,2}I^{-0,1}$.

3. Pseudopotencialo metodu ištirta SbSI juostinė sandara fazinio virsmo srityje. Panaudota bazinė funkcijų sistema, sudaryta iš 600 plokščiųjų bangų funkcijų, tai užtikrino gautųjų tikrinių verčių stabilumą 0,1 meV tikslumu. SbSI būsenų tankį apskaičiavome tetraedrų metodu, papildomai pritaikytu ortorombiniams kristalams. Gautieji teoriniai rezultatai gerai atitinka eksperimentinius (Rentgeno spektroskopijos) duomenis. Tai patvirtina pseudopotencialo metodo pagrįstumą.

4. Teorinis SbSI kristalų energijų spektro tyrimas parodė, kad paraelektrinėje fazėje SbSI kristale netiesioginis draudžiamosios energijos tarpas yra tarp Brijueno zonos taškų U ir Z , o feroelektrinėje fazėje – tarp R ir Z . Siauriausias tiesioginis draustinės energijos tarpas abiejuose fazėse yra ties Brijueno zonos tašku U .

Fazinio virsmo metu ryškiausi pokyčiai stebimi valentinės juostos viršūnėje, Brijueno zonos taškuose Q, C, R, H, E , o laidumo juostos dugne – taškuose H, T ir E . Mūsų skaičiavimų duomenimis, netiesioginė draustinė juosta pereinant iš paraelektrinės į feroelektrinę fazę sumažėja 0,05 eV, o tiesioginė draustinė juosta padidėja 0,04 eV. Šių šuolių priežastis – gardelės parametro pokytis ašies c kryptimi.

5. Eksperimentiniai ir teoriniai rezultatai gerai sutampa, nes pasirinktas pakankamai tikslus (0,1 meV tikslumu) juostinės sandaros tyrimo metodas, eksperimentiniai įrenginiai matuoja tiksliai (0,3 % tikslumu) tolygiai kintant temperatūrai labai arti fazinio virsmo ir naudojami kokybiški su veidrodiniais paviršiais kristalai. Eksperimentinių ir teorinių optinių spektrų smailės energijos skalėje turi vienodas padėtis. Smulkioji struktūra geriau išryškinta teoriniuose spektruose. Eksperimentiniuose spektruose smulkioji struktūra užmaskuota dėl elektronų sąveikos su fononais.

Nustatėme, kad vykstant faziniam virsmui optinių funkcijų spektrai pasilenka aukštesnių energijų link. Smarkiau pakinta spektrai, atitinkantys poliarizaciją $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ nei $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, tačiau feroelektrinei fazei būdinga tolygesnė kreivių eiga bei mažesnis smailių skaičius.

SUMMARY

The aim of the dissertation: investigation of the band structure and optical properties of SbSI crystals using the pseudopotential method.

The main problems solved in this work:

1. Growing more perfect SbSI crystals, suitable for optical studies of their absorption and reflection.
2. Establishing a more accurate chemical bonding model in SbSI crystals.
3. Investigation of the band structure and density of states in the paraelectric and ferroelectric phases of the SbSI crystals by applying the pseudopotential method.
4. Determination of those points in the Brillouin zone where the valence band top and conduction band bottom undergo the most significant changes during the phase transition.
5. Theoretical study of the interband density of states, permittivity, reflectivity spectra of the SbSI crystals in the paraelectric and ferroelectric phases.

The aim of the dissertation and the problems solved in this work are important for investigating the variation of the SbSI band structure and optical properties during the ferroelectric phase transition.

The dissertation includes introduction, seven chapters, and conclusions. **Chapter 1** is a review of the literature. The history of exploration of $A^V B^V C^{VII}$ -type compounds (A^V - Sb, Bi; B^{VI} - S, Se; C^{VII} - I, Br, Cl) is described, which started as early as in 1893, when SbSI crystals were first synthesized. All reviewed works are divided in four large groups and are then sequentially considered in this chapter. **Chapter 2** concerns the experimental part of the work. Three methods for growing the crystals from the vapour phase are described, which were employed by us to grow crystals with perfectly reflecting surfaces. These three methods were used to grow SbSI, SbSeI, $SbSe_x S_{1-x} I$, $SbSBr_x I_{1-x}$, $SbO_x S_{1-x} I$ crystals. For obtaining SbSI samples of larger dimensions, we applied a special technique of crystal growth from the liquid phase. During the optical studies of the crystals, we also improved equipment for recording the absorption and reflectivity spectra. **Chapter 3** lists several inventions (patents) employed for developing the optical devices.

In **Chapter 4**, the electronic density distribution in nonequivalent planes and along the line of chemical bonds between adjacent atoms in the unit cell of

SbSI crystals is studied in the paraelectric and ferroelectric phases. In both phases, the ionic charges of the atoms in the unit cell have been determined. It has been shown that in the SbSI crystal, bonding between atoms Sb–Sb and S–S is covalent. I atoms are bonded only weakly both to Sb or S atoms and between each other. The I ion composes an ionic bond with the (SbS) core. The chemical bonding model in both phases may be described by the formula $\text{Sb}^{+0.3}\text{S}^{-0.2}\text{I}^{-0.1}$.

In **Chapter 5**, the choice of the empirical pseudopotential method for studying the electronic band structure of SbSI-type crystals is discussed in detail. The method is applied to study the SbSI crystal in the paraelectric and ferroelectric phases. Differently from previous studies, a covalent crystal structure is assumed. The total density of states is calculated using the tetrahedron technique modified for treating orthorhombic crystals. The calculated total density of states is compared with the experimental X-ray spectroscopy data indicating good agreement between the theory and experiment. The composition of the bands is also discussed. According to the calculations, in the paraelectric phase the SbSI crystal shows indirect transition between points *U* and *Z* of the Brillouin zone, and in the ferroelectric phase it is between points *R* and *Z*. The smallest direct gap is for both phases at point *U* of the Brillouin zone.

In **Chapter 6** the variation of the forbidden gap of SbSI crystals in the phase transition region is analysed on the basis of calculations using the empirical pseudopotential method for the paraelectric and ferroelectric phase. The band gap at several special points of the Brillouin zone and some characteristic parameters of the band structure are considered. During the ferroelectric phase transition, the variation of the direct and indirect gaps is mainly caused by variation of coupling between *3p*-orbitals of S and *5p*-orbitals of Sb. In the phase transition, the most significant changes are observed with the valence band top at points *Q*, *C*, *R*, *H*, *E* and with the conduction band bottom at points *H*, *T* and *E* of the Brillouin zone.

Chapter 7 considers the main optical properties of the SbSI crystals in the paraelectric and ferroelectric phases on the basis of our theoretical band structure calculations performed using the pseudopotential method. In both phases, the interband state density has been determined by the tetrahedron technique. In both SbSI phases, we calculated the spectra of the permittivity real part $\varepsilon_1(\omega)$ and imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$, of the function $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]^{-1}$, and of reflection coefficients for polarizations $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ and $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. It is found that the structure of SbSI optical spectra is quite complicated in both phases and for any polarization. During the phase transition, the spectral maxima shift towards shorter

waves. The shapes of the optical spectra are quite similar in both phases, but the energies of transitions responsible for the spectral lines at different polarizations of light are different.

The following main conclusions were obtained in the dissertation:

1. Large SbSI-type crystals with perfectly reflecting surfaces have been grown. They were studied in the Semiconductor Physics Institute, Vilnius, Lithuania, in Germany, in Poland, and in the Solid State Optics Laboratory of the Vilnius Pedagogical University.

2. The device for measuring the absorption coefficient and the methods of measuring the modulated light reflection and absorption coefficients of the crystals have been improved. The temperature dependences of the isoabsorption energy E_g and Urbach parameter σ for SbSI-type crystals were measured experimentally.

3. It has been shown theoretically that the SbSI crystals are covalent–ionic. The model of chemical bonding of SbSI crystals is $\text{Sb}^{+0.3}\text{S}^{-0.2}\text{I}^{-0.1}$ in both phases.

4. The band structure and the density of states of SbSI were studied in the paraelectric and ferroelectric phases by the empirical pseudopotential method.

5. It has been shown theoretically that the indirect band gap is between points U and Z of the Brillouin zone in the paraelectric phase and between points R and Z in the ferroelectric phase. The smallest direct band gap is at the point U of the Brillouin zone in both phases.

6. During the phase transition, the most significant changes are observed at the Brillouin zone points Q, C, R, H, E for the valence band top and at points $H, T,$ and E for the conductivity band bottom.

7. The experimental and theoretical frequency dependences of optical functions, permittivities, and reflectivities are in good agreement for SbSI crystals with perfectly reflecting surfaces, i.e. those grown from the vapour phase.

Literatūra References

1. И.Я. Никифоров, А.Г. Хасабов, “Расчет зонной структуры полупроводников типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}C^{\text{VII}}$,” в сб.: Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах. // Минск, Наука и техника с. 101-109 (1972).
2. А.О. Литинский, В.А. Губанов, В.П. Жуков, *Полуэмпирические методы МО* // М., Наука (1976).
3. A. Audzijonis, L. Žigas, R. Žaltauskas, A. Pauliukas, D. Balnionis, R. Pauliukaitė, „Puslaidininkinių feroelektrinių $\text{SbO}_x\text{S}_{1-x}$ I kristalų auginimas ir teorinis tyrimas“, *Lietuvos mokslas ir pramonė*, Kaunas, 51 (2002).
4. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, R. Žaltauskas ir kt., „Medžiagų absorbcijos koeficiento matavimo būdas ir įrenginys“, Patentas Nr. 3848 (1996).
5. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, R. Žaltauskas ir kt., „Dinaminės temperatūros matavimo įrenginys“, Patentas Nr. 3931 (1996).
6. A. Audzijonis, A. Stasiukynas, R. Žaltauskas ir kt., „Kristalo moduluotos šviesos atspindžio ir sugerties koeficientų matavimo būdas“, Patentas Nr. 4876 (2001).
7. Instrukcija po eksploatacijai IK-Spektrofotometry SPECORD M80/85. Kombinat VEB Carl Zeiss JENA, DDR, p. 9-122 (1984).
8. R. Zucca, Y.R. Shen, “Wide range wavelength modulation spectrometer,” *Applied Optics*, V. 12, No. 6, p. 1293-1298 (1973).
9. И.В. Винокурова, О.В. Фарберович, А. Аудзионис, Р. Жалтаускас, “Электронная плотность и межатомная связь в кристаллах SbSI в области фазового перехода,” *Liet. Fiz. žurn.*, T. 35, No. 4, p. 330 (1995).
10. A. Audzijonis, R. Žaltauskas, L. Audzijonienė, I.V. Vinokurova, O.V. Farberovich, “Electronic band structure of ferroelectric semiconductor SbSI studied by empirical pseudopotential,” *Ferroelectrics*, V. 211, p. 111 (1998).
11. J. Batarūnas, A. Audzijonis, N. Mykolaitienė, K. Žičkus, “The electronic potential of paraelectric SbSI ,” *Phys. Status Solidi (b)*, V. 150, K31 (1988).
12. K. Žičkus, A. Audzijonis, J. Batarūnas, V. Lazauskas, “Chemical bond approach to the dielectric constant of SbSI ,” *Solid State Commun.*, V. 60, No. 2, p. 143 (1986).

13. В.И. Резер, О.И. Шайкина, "Реализация комбинированного тетраэдрического метода численного интегрирования по зоне Бриллюэна," Деп. В ВИНТИ, No. 777-82, с. 41 (1981).
14. Н.В. Солдатов, А.Н. Гусатинский, "Строение энергетических полос SbSI и BiSI," ФТП, Т. 10, вып. 11, с. 1906 (1983).
15. A. Audzjonis, R. Žaltauskas, I.V. Vinokurova, O.V. Farberovich, R. Šadžius, "Variation of the SbSI crystal energy gap at phase transition," *Ferroelectrics*, V. 209, p. 505 (1998).
16. И.В. Винокурова, О.В. Фарберович, А. Аудзионис, Р. Жалтаускас, "Оптические свойства кристаллов SbSI в области фазового перехода," *Liet. Fiz. žurn.*, Т. 35, No. 4, p. 306 (1995).
17. Ф. Бассани, Дж. Пастори Парравичини, *Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах* (Москва, Наука, 1982), с. 391.
18. K. Nakaо, M. Balkanski, "Electronic band structures of SbSI in the para- and ferroelectric phases," *Phys. Rev. B*, V. 8, No. 12, p. 5759 (1973).
19. Д.М. Берча, В.Ю. Сливка, Н.Н. Сырбу и др., "Анизотропия спектров отражения кристаллов SbSI," ФТТ, т. 13, вып. 1, с. 276–278 (1971).
20. К. Жичкус, А. Аудзионис, И. Батарунас, А. Стасюкинас, А. Шилейка, "Оптические свойства и зонная структура монокристаллов BiSeI," *Liet. Fiz. Rink.*, Т. 24, No. 1, с. 44 (1984).
21. K. Žičkus, A. Audzjonis, J. Batarūnas, A. Šileika, "The fundamental absorption edge tail of ferroelectric SbSI," *Phys. Status Solidi B*, V. 125, p. 645 (1984).

Disertacijos tema paskelbti straipsniai:

List of publications

1. И.В. Винокурова, О.В. Фарберович, А. Аудзионис, Э. Чияускас, Р. Жалтаускас, „Изменение зонной структуры сегнетоэлектрика – полупроводника SbSI при фазовом переходе первого рода“, *Liet. Fiz. žurn.*, Т. 33, No. 3, p. 140 (1993).
2. И.В. Винокурова, О.В. Фарберович, А. Аудзионис, Р. Жалтаускас, „Оптические свойства кристаллов SbSI в области фазового перехода“, *Liet. Fiz. žurn.*, Т. 35, No. 4, p. 306 (1995).
3. И.В. Винокурова, О.В. Фарберович, А. Аудзионис, Р. Жалтаускас, „Электронная плотность и межатомная связь в кристаллах SbSI в области фазового перехода“, *Liet. Fiz. žurn.*, Т. 35, No. 4, p. 330 (1995).
4. A. Audzijonis, R. Žaltauskas, I.V. Vinokurova, O.V. Farberovich, R. Šadžius, „Variation of the SbSI crystal energy gap at phase transition“, *Ferroelectrics*, V. 209, p. 505 (1998).
5. A. Audzijonis, R. Žaltauskas, L. Audzijonienė, I.V. Vinokurova, O.V. Farberovich, „Electronic band structure of ferroelectric semiconductor SbSI studied by empirical pseudopotential“, *Ferroelectrics*, V. 211, p. 111 (1998).
6. A. Audzijonis, P. Pipinys, V. Lapeika, R. Žaltauskas, „Optical and electric properties of SbSI single crystals“, *Liet. Fiz. žurn.*, Т. 41, No. 4–6, p. 294 (2001).
7. A. Audzijonis, L. Žigas, J. Narušis, R. Žaltauskas, A. Audzijonienė, „Electronic potentials of normal vibrational modes in SbSI crystals“, *Ferroelectrics*, V. 274, p. 1 (2002).

Raimundas Žaltauskas

**SbSI KRISTALŲ JUOSTINĖS SANDAROS IR OPTINIŲ SAVYBIŲ
TYRIMAS PSEUDOPOTENCIALO METODU**

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, fizika, kondensuotosios medžiagos (P 260)

Tir. 70 egz. 2 sp. I. Užsak. Nr. 03-17

Išleido Vilniaus pedagoginis universitetas, Studentų g. 39, LT-2004 Vilnius
Maketavo ir spausdino VPU leidykla, T. Ševčenkos g. 31, LT-2009 Vilnius
Kaina sutartinė