

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

На правах рукопису

Бокотей Олеся Володимирівна



УДК 535.323; 535.56; 544.223; 544.225

**ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННИХ ТА
ФОНОННИХ ПІДСИСТЕМ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ГІРОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ ТИПУ $Hg_3X_2Y_2$**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла та на кафедрі прикладної фізики державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор,
Небола Іван Іванович,
завідувач кафедри прикладної фізики,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
МОН України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Лукіянець Богдан Антонович,
професор кафедри прикладної фізики і
наноматеріалознавства
Національний університет «Львівська політехніка»
МОН України

доктор фізико-математичних наук, професор
Маслюк Володимир Трохимович,
завідувач відділу фотоядерних процесів,
Інститут електронної фізики НАН України

Захист відбудеться “ 24 ” березня 2017 р. о 12⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54, ауд. № 181.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий “ 19 ” лютого 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01
доктор фіз.–мат. наук, проф.



Грабар О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Кристали родини кордероїту $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) представляють собою унікальний клас потрійних сполук і є привабливими об'єктами для вивчення фізичних властивостей, обумовлених взаємозв'язком електронної, фононної та дефектних підсистем.

Варто відмітити, що халькогалогеніди меркурію є перспективними матеріалами сучасної фізики конденсованого стану. Вони викликають інтерес як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах, який обумовлений їх фізико-хімічними властивостями. Однією з основних характерних особливостей сполук родини кордероїту є здатність утворювати неперервні ряди твердих розчинів, що дозволяє варіювати їх фізичні та хімічні властивості. Їх оптичні властивості визначають сфери застосування в областях нелінійної оптики, оптоелектроніки та нанофізики. За результатами попередніх досліджень встановлено, що кристали типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ характеризуються значною оптичною активністю, великими показниками заломлення, широким діапазоном прозорості у видимій та ІЧ-областях, фотопровідністю та електрооптичним ефектом. Наноматеріали на основі кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ мають величезний потенціал у вирішенні таких проблем як розробка нових джерел енергії та вдосконалення медичної техніки. Практичне використання даних матеріалів вимагає знання їх фундаментальних характеристик, зокрема електронної структури та оптичних властивостей.

Кубічна структура халькогалогенідів меркурію типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ дозволяє ефективно використовувати першопринципні методи розрахунку, в рамках яких можна отримати інформацію про просторовий розподіл зарядів, особливості будови країв енергетичних зон і хімічного зв'язку, динаміку ґратки та передбачити нові фізичні властивості. До початку виконання цієї роботи такі дані були відсутні, і теоретичні дослідження основних фізичних властивостей сполук родини кордероїту нами проводилися вперше.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла та на кафедрі прикладної фізики Ужгородського національного університету. Основні її результати були отримані автором у процесі виконання держбюджетних тем: «Симетрійно-топологічні передумови будови кристалічних сполук змінного складу та їхніх одночастинкових спектрів» (державний реєстраційний номер 0105U009078), «Узагальнені симетрії та еволюція спектрів елементарних збуджень у складних кристалічних утвореннях і наноструктурах» (державний реєстраційний номер 0109U000859), «Вплив електрон-фононної взаємодії, ангармонізму та ефектів просторових обмежень на одночастинкові збудження складних кристалічних утворень» (державний реєстраційний номер 0112U001557), «Плазмонні ефекти та анізотропія фототекучості в наноструктурованих аморфних системах $\text{Ag}(\text{Au})\text{-As-S}(\text{Se})$ » (державний реєстраційний номер 0113U002365), «Вплив катіонного заміщення та

процеси розупорядкування в нових кристалічних, композитних та аморфних суперіонних провідниках» (державний реєстраційний номер 0116U004787).

Метою роботи було теоретичне дослідження в рамках методу теорії функціонала густини в наближеннях LDA та LDA+U зонних структур, повних та парціальних густин електронних станів кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$. Встановлення природи формування енергетичних станів та хімічного зв'язку у кубічних халькогалогенідах меркурію. Дослідження природи донорних та акцепторних центрів, що індукуються вакансіями хлору та телуру у кристалі $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Проведення розрахунків динаміки ґратки в рамках методу теорії функціонала густини в наближенні GGA для кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Дослідження механізму та природи виникнення гіротропії, її зв'язку з кристалічною структурою та вкладу міжзонних оптичних переходів в оптичне обертання кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$), використовуючи першопринципні розрахунки зонних структур. Проведення розрахунків оптичних параметрів кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Te}$) у рамках методу зв'язуючих орбіталей Харрісона в наближенні узагальненої одноелектронної моделі.

Для реалізації поставленої мети ставились наступні **завдання**:

1. Вивчити будову електронних енергетичних спектрів та особливостей формування забороненої зони у кристалах типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ зі структурою кордероїту. Дослідити вплив симетрійних та структурних факторів на топологію зонних спектрів.
2. Провести інтерпретацію експериментальних даних з дослідження краю фундаментального поглинання та дифузних спектрів відбивання в кристалах халькогалогенідів меркурію $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$).
3. Змодельовати з перших принципів вплив дефектів на рівноважну структуру та зонний спектр кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Дослідити локальні енергетичні стани вакансій хлору та телуру в околі забороненої зони.
4. Дослідити особливості динаміки ґратки та провести симетрійний аналіз фундаментальних мод для кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Провести інтерпретацію результатів експериментальних досліджень спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання світла у кристалі $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$, використовуючи першопринципні розрахунки динаміки ґратки.
5. Провести співставлення розрахунків зонної структури з експериментальними результатами по дослідженню оптичної активності у кристалах $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$). Розрахувати компоненти тензора гірації для кристала $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$.
6. Провести теоретичні розрахунки значень показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання для кристалічних фаз (α), (β), (γ) - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ та кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$.

Об'єкт дослідження – напівпровідникові кристали родини кордероїту $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

Предмет дослідження – електронні енергетичні спектри кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$; донорні та акцепторні локальні енергетичні стани вакансій хлору та телуру в околі забороненої зони кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$; фононні та раманівські спектри кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$; гіротропні властивості кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$; рефрактивні властивості кристалів $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. орбіталей Харрісона.

Методи дослідження. Метод розрахунку зонної структури базується на теорії функціонала густини (DFT) з використанням наближення (LDA) та з врахуванням поправки Хабарда на кулонівську взаємодію (LDA+U) для обмінно-кореляційного функціонала. Практична реалізація даного методу здійснена в програмному пакеті SIESTA. Розрахунки фононного спектра проводилися у рамках теорії функціонала густини (DFT) в наближенні узагальненого градієнта (GGA) з використанням програмного пакета ABINIT. Для дослідження гіротропних властивостей використовувалися аналіз зонної структури та метод класичних теоретичних розрахунків. Рефрактивні властивості досліджувалися у наближенні одноелектронної моделі в рамках методу зв'язуючих орбіталей Харрісона.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

1. Проведено розрахунки електронних енергетичних спектрів кубічних кристалів родини кордероїту $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) в рамках методу функціонала густини в наближеннях LDA та LDA+U. Встановлено вплив симетрійних та структурних факторів на топологію їх зонних спектрів.
2. Досліджено енергетичний спектр кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ при наявності вакансій хлору та телуру в елементарній комірниці з використанням методу суперкомірок. Встановлено генезис дефектних станів та їх вплив на формування забороненої зони.
3. Проведено першопринципні розрахунки динаміки ґратки для кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Представлено комплексний теоретичний аналіз структурної інтерпретації кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$: розрахунки дисперсійних залежностей фононного спектра, симетрійний аналіз фундаментальних коливань та моделювання спектра комбінаційного розсіювання світла.
4. Проведено інтерпретацію експериментальних спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання світла для кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ у порівнянні з результатами розрахунків динаміки ґратки.
5. Проведено інтерпретацію експериментальних спектрів по дослідженню оптичної активності в гіротропних кристалах $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) на основі розрахунків електронних енергетичних спектрів. Розглянуто механізм появи гіротропії в ацентричних структурах кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$, його зв'язок з мікроструктурою та енергетичними станами.
6. Встановлено, що величина та дисперсія обертальної здатності кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) пов'язані з прямими міжзонними переходами.

Проведено розрахунки компонент тензора гірації для кристала $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$.

7. Проведено розрахунки показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання для кристалів $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ в рамках моделі зв'язуючих орбіталей Харрісона.

Практичне значення одержаних результатів. Результати першопринципних розрахунків електронних та фононних підсистем можуть бути використані для інтерпретації спектроскопічних характеристик та інших функціональних властивостей у залежності від складу та поліморфної модифікації вихідних об'єктів. Результати, одержані в модельних підходах, важливі як для пояснення, так і модифікації або прогнозування особливостей фізичних властивостей кристалів родини кордероїту. Зокрема, вони вказують на перспективність практичного застосування гіротропних кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ у сучасних оптоелектронних та акусто-оптичних пристроях: модуляторах, елементах динамічної голографії, дефлекторах та інших пристроях, дія яких заснована на явищах взаємодії світлових пучків, що дозволяє вважати кристали типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ та наноматеріали на їх основі одними з перспективних матеріалів для нелінійної оптики та оптоелектроніки.

Особистий внесок здобувача. Автором проводилися: дослідження електронних енергетичних спектрів кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ та впливу дефектів вакансій на формування забороненої зони кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$; дослідження динаміки ґратки кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$; теоретичні розрахунки гіротропних та рефрактивних властивостей кристалів $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$. Автор приймала участь у постановці задач та аналізі першопринципних розрахунків електронних та фононних спектрів, інтерпретації результатів експериментальних досліджень та проведенні теоретичних розрахунків оптичних властивостей кристалів, сформулювала висновки роботи та її наукову новизну.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідалися на Всеукраїнських і Міжнародних конференціях, семінарах та симпозиумах: International meeting «Clusters and Nanostructured Materials (CNM 2006)» (Uzhhorod, Ukraine, 2006); The 3th Seminar Properties of Ferroelectric and Superionic Systems (Uzhhorod, Ukraine, 2010); International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2015) (Lviv, Ukraine, 2015); The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, Ukraine, 2015); Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Kyiv, Ukraine, 2015); IV International Conference Nanobiophysics 2015: Fundamental and Applied Aspects (Kyiv, Ukraine, 2015); International meeting «Clusters and Nanostructured Materials (CNM 2015)» (Uzhhorod, Ukraine, 2015); The 5th Seminar Properties of Ferroelectric and Superionic Systems (Uzhhorod, Ukraine, 2015); International Re-

search and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2016) (Lviv, 2016); VIIIth Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies (ELIT-2016) (Lviv-Chynadiyev, Ukraine, 2016); VII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-7) (Dnipro, Ukraine, 2016); 6^{-й} Семінар сегнетоелектричних та суперіонних систем (Ужгород, Україна, 2016); 4th International Conference «Nanotechnologies» (Nano-2016) (Tbilisi, Georgia, 2016).

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 27 друкованих робіт, в тому числі 9 статей у фахових наукових журналах, та 18 тез доповідей наукових конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п'ятьох розділів, висновків, списку використаної літератури. Робота викладена на 155 сторінках, містить 48 рисунків та 40 таблиць. Список літератури налічує 116 джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, визначена мета і завдання роботи, викладено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також особистий внесок здобувача. Наведено зв'язок дисертаційної роботи з науковими темами та планами, дані про апробацію та кількість публікацій автора за темою дисертації, а також викладено зміст дисертації за розділами.

У **першому розділі** представлено огляд загальних відомостей про фізичні властивості кристалів родини кордероїту $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Розглянуто процеси синтезу та вирощування кристалів. Висвітлено основні структурні особливості: кристалоструктурні характеристики сполук, класифікацію структурних типів та поліморфізм досліджуваних кристалів. Розглянуто фазові рівноваги в системах $\text{HgS}(\text{Se}, \text{Te})\text{-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$. Представлено детальний аналіз особливостей діаграм стану систем $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2\text{-Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2^1$.

У **другому розділі** представлені результати розрахунків енергетичних зонних структур, повних та локальних парціальних густин станів та просторового розподілу електронної густини валентного заряду у кристалах родини кордероїту $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Проведено теоретико-груповий аналіз дисперсійних залежностей електронних спектрів досліджуваних кристалів та проаналізовано умови сумісності. Встановлено основні симетрійні аспекти формування зонних спектрів в околі забороненої зони.

Сполуки типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ кристалізуються в кубічній структурі, симетрія якої описується просторовою групою $T^5\text{-I}2_13$, з об'ємцентричною ґраткою та чотирма формульними одиницями. Всі атоми меркурію в структурі мають спотворено-октаедричну координацію. Вони розміщені деформованих октаедрах $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$, атоми халькогену тригонально-пірамідально координовані

атомами ртутію $[\text{XHg}_3]$ з осями третього порядку вздовж об'ємних діагоналей елементарного куба. Для структури характерні нескінченні гвинтоподібні ланцюжки $-\text{Hg}-\text{X}-\text{Hg}-\text{X}-$.

Результати розрахунків електронних спектрів кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ представлено на рис. 1.

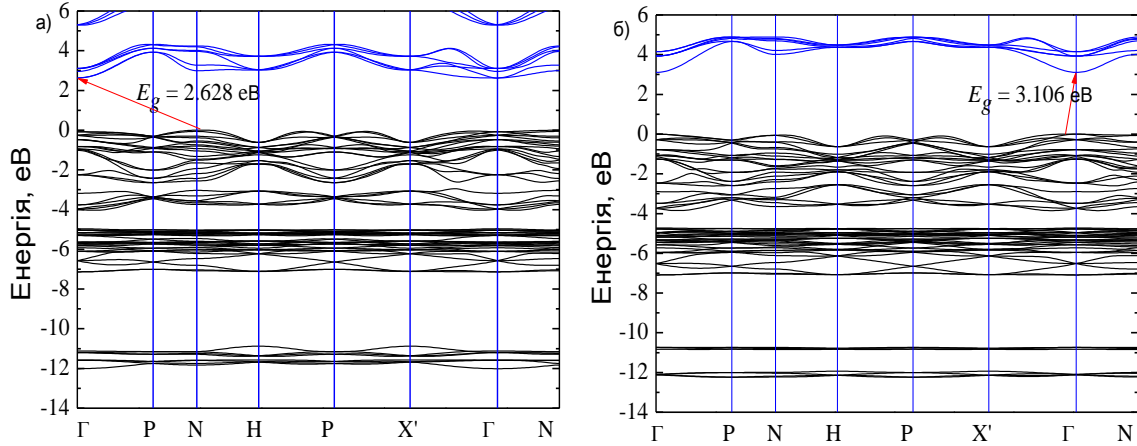


Рис. 1. Енергетична структура кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ (а) та $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ (б), розрахована в наближенні LDA+U.

На основі розрахунків встановлено, що ізоструктурні кубічні халькогалогеніди ртутію типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ є непрямозонними напівпровідниками. Розраховані значення ширини забороненої зони в наближенні LDA+U для кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ становлять $E_{gi} = 2.628$ eV ($\text{N} \rightarrow \Gamma$) та $E_{gi} = 3.106$ eV ($\Gamma-\text{X}' \rightarrow \Gamma$) та є близькими до експериментально визначених із оптичних досліджень ($E_g = 2.63$ eV та $E_g = 3.2$ eV відповідно). Згідно результатів розрахунків у наближенні LDA ширина забороненої зони для кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$, $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ та $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ складає $E_{gi} = 1.11$ eV ($\text{N} \rightarrow \Gamma$), $E_{gi} = 1.34$ eV ($\text{P}-\text{X}' \rightarrow \Gamma$) та $E_{gi} = 1.46$ eV ($\text{N} \rightarrow \Gamma$) відповідно. Встановлено, що заміна атомів халькогенів на більш легкі ($\text{Te} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{S}$) призводить до збільшення ширини забороненої зони.

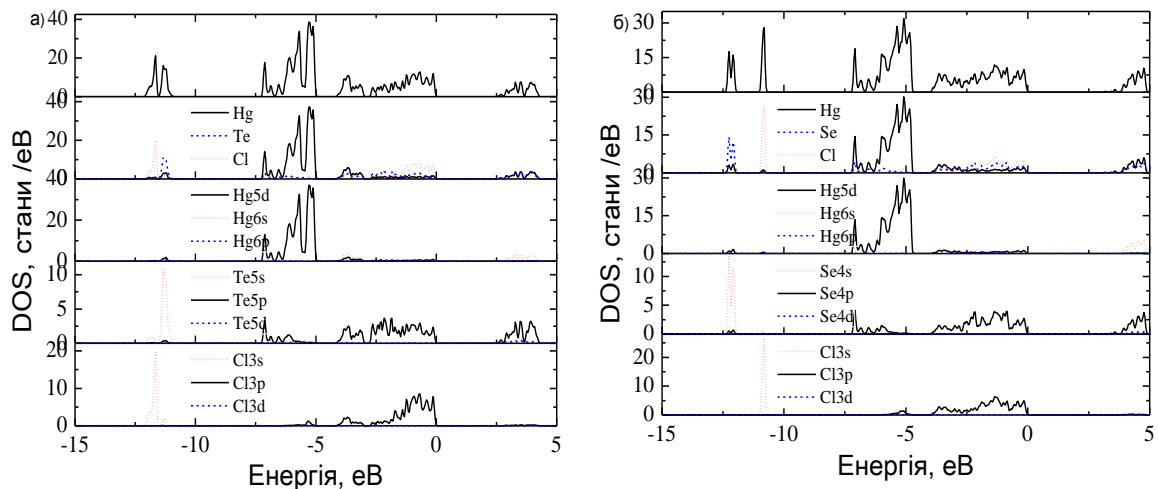


Рис. 2. Повна та локальні парціальні густини станів (DOS/PDOS) кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ (а) та $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ (б), розраховані у наближенні LDA+U.

Розрахунки повних та локальних парціальних густин електронних станів (рис. 2) показали, що валентні зони кубічних ізоструктурних сполук типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ складаються з п'ятьох відокремлених підзон, подібні в багатьох аспектах та мають характерну топологію. Встановлено, що дно зони провідності має змішане аніон-катіонне походження, а вершина валентної зони має складний гібридний характер, обумовлений взаємодією аніонів, які входять до складу досліджуваних сполук. Структури валентних зон містять ефекти зумовлені, головним чином, взаємодією в октаедрах $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$ та гвинтоподібних ланцюжках $-\text{Hg}-\text{X}-\text{Hg}-\text{X}-\text{Hg}-$ з переважно ковалентним типом зв'язку. Урахування спин-орбітальної взаємодії при розрахунку зонної структури досліджуваних кристалів призводить до зняття виродження, незначного розщеплення та подвоєння енергетичних рівнів у високосиметричних точках Γ , X' , H , P зони Брилюена й несуттєво впливає на величину забороненої зони, зміну місця локалізації міжзонних переходів та енергетичного положення деяких підзон валентної зони.

У даному розділі проведено першопринципні розрахунки зонної структури кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ з метою вивчення впливу вакансій телуру та хлору на електронні властивості, використовуючи модель суперкомірки $[2 \times 2 \times 1]$. Встановлено, що присутність дефектів вакансій телуру та хлору змінює тип міжзонних переходів: кристал $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ з аніонними вакансіями є прямозонним напівпровідником. Встановлено, що вакансія телуру створює акцепторний рівень, природа якого пов'язана з p -орбіталями атомів телуру та хлору, які оточують вакансію телуру. Вакансії хлору та телуру формують донольні рівні, стани яких утворені p -орбіталями атомів телуру та s -орбіталями меркурію, що оточують вакансії хлору та телуру. Аніонні вакансії модифікують структуру енергетичних зон, що відображається на електронних та оптичних властивостях досліджуваного кристала.

Встановлено, що природа міжатомних взаємодій у кристалах типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ має комбінований характер та включає іонну та ковалентну складові. Аналіз розподілу електронної густини валентного заряду показує, що в результаті взаємодії халькогенів та меркурію електронний заряд перерозподіляється від атомів меркурію на атоми халькогену вздовж лінії зв'язку $\text{Hg}-\text{X}$, забезпечуючи ковалентну складову хімічного зв'язку всередині октаедрів $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$. Ковалентна складова хімічного зв'язку обумовлена гібридизацією p -станів халькогенів та s -станів меркурію і є відповідальною за стабільність октаедричних структурних комплексів $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$. Іонний зв'язок $\text{Hg}-\text{Y}$ реалізується між атомами меркурію та галогенами.

Третій розділ присвячений дослідженню динаміки ґратки кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Вихідними експериментальними даними для розрахунку фононного спектра кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ були кристалографічні дані із рентгеноструктурних досліджень, результати оптичних досліджень у далекій інфрачервоній частині спектра та результати досліджень комбінаційного розсіювання світла.

За результатами першопринципних розрахунків динаміки ґратки кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ у рамках теорії функціонала густини у наближенні узагальненого градієнта проведено комплексний аналіз коливних спектрів досліджуваного кристала: розраховано дисперсію фононів вздовж високосиметричних напрямків зони Брилюєна та густини фононних станів, представлено теоретико-груповий аналіз фундаментальних коливань.

Результати розрахунків фононного спектра для кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ представлені на рис. 3.

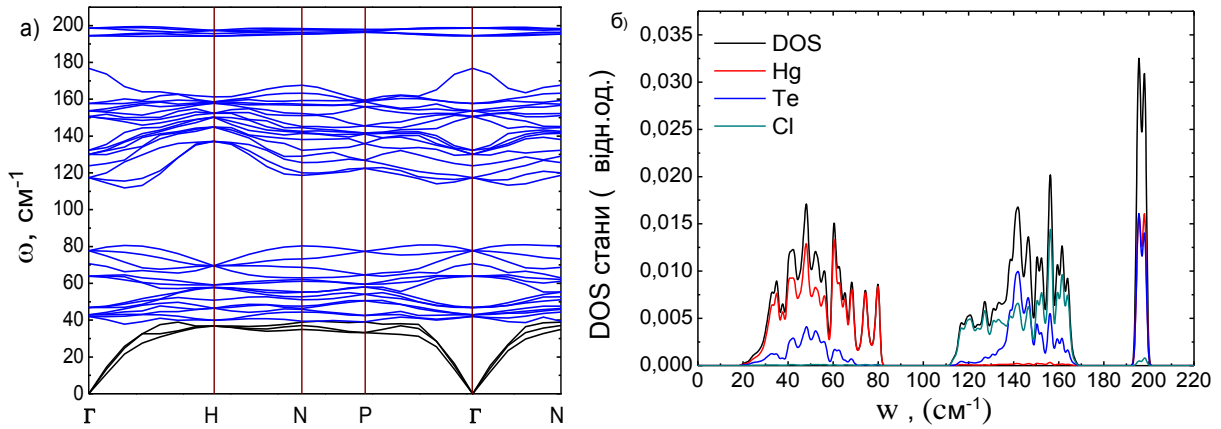


Рис.3. Дисперсія фононів (а), загальна і парціальні густини фононних станів (б) для кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$.

Дисперсія фононів кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ розраховувалася по контуру, який містить найбільшу кількість точок високої симетрії зони Брилюєна: $\Gamma \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{N}$. Структура фононного спектра містить заборонені області, які відділяють високоенергетичну область, яка відповідає жорстким внутрішньокмплексним зв'язкам та описується практично бездисперсійними гілками. Симетрія віток у високосиметричних точках зони Брилюєна визначалася розрахунками власних векторів, ідентифікувалася за допомогою базових векторів нормальних мод та контролювалася умовами сумісності незвідних зображень груп хвильових векторів. Механічне представлення 42 мод у центрі зони Брилюєна має наступний вигляд:

$$\Gamma = 3\text{A} + 3^1\text{E} + 3^2\text{E} + 11\text{T},$$

$$\Gamma_{\text{раман}} = 3\text{A} + 3^1\text{E} + 3^2\text{E} + 10\text{T}, \quad \Gamma_{\text{ІЧ}} = 10\text{T}, \quad \Gamma_{\text{акуст.}} = \text{T}, \quad (1)$$

Згідно результатів теоретико-групового аналізу встановлено активність коливних мод у раман-спектрах для позицій Викофа (12b) та (8a):

$$\Gamma_{\text{раман}} = \text{A} + ^1\text{E} + ^2\text{E} + 5\text{T},$$

$$\Gamma_{\text{раман}} = \text{A} + ^1\text{E} + ^2\text{E} + 3\text{T}, \quad (2)$$

Встановлено, що моди T симетрії є активними в спектрах ІЧ-поглинання, в той час як моди A , ^1E та ^2E симетрії неактивні в ІЧ-діапазоні. Всі оптичні

моди активні в спектрах комбінаційного розсіювання світла кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Отже, моди Т симетрії активні як в спектрах комбінаційного розсіювання, так і в спектрах ІЧ-поглинання, що обумовлено відсутністю центра симетрії в досліджуваному кристалі. Незвідні зображення $\{^1\text{E}, ^2\text{E}\}$ є комплексно спряженими. Якщо дозволені поздовжні та поперечні коливні моди комплексних незвідних зображень, то це означає, що два піки будуть спостерігатися у спектрі комбінаційного розсіювання світла за рахунок розщеплення. В інших випадках буде спостерігатися тільки один пік.

Проведено аналіз загальної та парціальних густин фононних станів для кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Як і слід було очікувати, меркурій дає вагомий внесок тільки для коливних мод нижче 85cm^{-1} , що пов'язано з його найбільшою вагою. Коливання найлегшого хлору домінують в області високих частот – вище 110cm^{-1} . Згідно аналізу парціальних атомних вкладів у коливні моди спектральний діапазон можна розділити на три області. Низькоенергетичні збудження нижче 80cm^{-1} відокремлені від середньої області ($110\text{--}170\text{ cm}^{-1}$) забороненим інтервалом (близько 30 cm^{-1}), а високоенергетичні збудження вище 190 cm^{-1} відокремлені забороненим інтервалом (близько 20 cm^{-1}) від іншої частини спектра. Розраховані акустичні моди мають дисперсію, типову для жорсткого тривимірного каркасу. Низькочастотний діапазон ($20\text{--}80\text{ cm}^{-1}$) в основному складається з атомних вкладів меркурію та телуру.

Оптична мода найменшої енергії спостерігається на частоті 37.97 cm^{-1} . Для мод Т симетрії на частотах 49.45 cm^{-1} і 62.89 cm^{-1} спостерігається найбільший вплив зміщень атомів меркурію, які знаходяться у фазі до зміщень атомів телуру. Згідно розрахованих спектрів та аналізу фундаментальних мод низькочастотний діапазон ($20\text{--}80\text{ cm}^{-1}$) пов'язаний з валентними коливаннями ковалентних зв'язків $\text{Hg}\text{--}\text{Te}$. Цікаво відмітити, що при формуванні ланцюжка кутово-розподіленої піраміди $[\text{TeHg}_3]$ відбувається зсув частоти коливання піраміди вниз, а максимум валентних коливань зв'язків $\text{Hg}\text{--}\text{Te}$ у ланцюжку $\text{--}\text{Te}\text{--}\text{Hg}\text{--}\text{Te}\text{--}$ спостерігається поблизу 50 cm^{-1} . Розтягування так само як і моди згину у площині та поза площиною пірамід $[\text{TeHg}_3]$ є ангармонічними. Вони дають широкі смуги в фононному спектрі, що відображає вагомий вклад взаємодій з комбінацією коливних мод у площині. Поява валентних коливань зв'язків $\text{Hg}\text{--}\text{Te}$ є добрим спектроскопічним проявом зростання катіон-аніонних взаємодій, коли координуюча сила аніона зростає.

В інтервалі $110\text{--}170\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються парціальні вклади всіх видів атомів, які відносяться до мод А, ^1E , ^2E і Т симетрії, що відповідає внутрішнім коливанням розтягування та згину структурних комплексів $[\text{HgTe}_2\text{Cl}_4]$. Цей діапазон, згідно розрахунків, виявився найбільш інтенсивним для обох аніонів та показує деякі цікаві особливості. Мода А симетрії на частоті 120.58 cm^{-1} побудована в основному з протифазних зміщень атомів хлору та зміщень у площині атомів телуру. Моди Т симетрії на частотах 140.69 cm^{-1} та 144.24 cm^{-1} побудовані з протифазних коливань атомів хлору проти жорстких пірамід $[\text{TeHg}_3]$. Для моди Е симетрії поблизу 156.7 cm^{-1} зміщення атомів хлору знаходяться у фазі до зміщень атомів телуру. Мода Т симетрії на час-

тоті 157.14 см^{-1} є найбільш інтенсивною у цій області та побудована синфазними коливаннями аніонів. Ця смуга може бути віднесена до комбінації протифазних коливань згину та валентних коливань у площині хлору та структурних комплексів $[\text{TeHg}_3]$.

У високочастотній області ($190\text{--}200 \text{ см}^{-1}$) представлені коливання атомів телуру на ковалентних зв'язках $\text{Hg}\text{--}\text{Te}$. Крім того, слід відмітити, що інтенсивність ліній у цьому діапазоні є найвищою у спектрі. Для моди Γ симетрії на частоті 194.09 см^{-1} зміщення атомів хлору знаходяться у протифазі відносно зміщень тривимірного каркасу атомів ртутію та телуру.

У даному розділі проведено ідентифікацію фононних характеристичних смуг для визначення значень коливань атомів на основі їх симетрійного аналізу в порівнянні з результатами розрахунків динаміки ґратки кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. На рис. 3 наведено спектр комбінаційного розсіювання світла у кристалі $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$, розрахований в наближенні теорії функціонала густини.

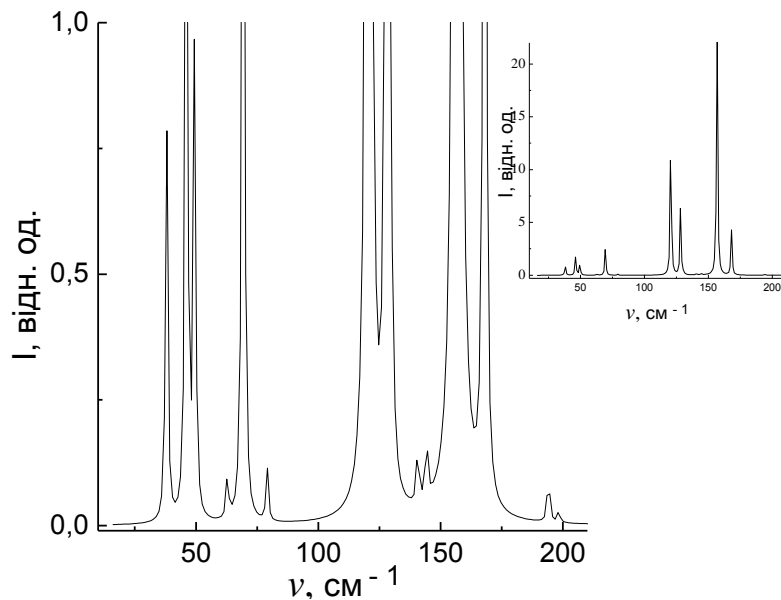


Рис.3. Спектр комбінаційного розсіювання світла у кристалі $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$, розрахований в наближенні теорії функціонала густини.

Розраховані з перших принципів частоти коливних мод, активних у спектрах комбінаційного розсіювання, та змодельований раманівський спектр порівнюються з експериментальними даними комбінаційного розсіювання світла у досліджуваному кристалі. Варто враховувати і той факт, що $\text{LO}\text{--}\text{TO}$ розщеплення характерне для мод Γ симетрії, так як ці моди можуть викликати ненульовий дипольний момент паралельно та перпендикулярно до напрямку поширення фононів. Слід зазначити, що $\text{LO}\text{--}\text{TO}$ розщеплення лінійно залежить від сили осцилятора, а ці моди характеризуються значним $\text{LO}\text{--}\text{TO}$ розщепленням, що призводить до більш виражених смуг в спектрі ІЧ-поглинання. Суперпозиція експериментальних спектрів для кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ демонструє більшу кількість коливних мод Γ симетрії, ніж перед-

бачають теоретичні розрахунки. Частково це пов'язано з технічними ускладненнями вимірювань, які призводять до отримання неповних спектрів. Не всі моди можуть бути виявлені в експериментальних спектрах через їх дублювання або низьку інтенсивність. Порівняльний аналіз показує добре узгодження теоретично розрахованих та експериментально отриманих результатів.

Четвертий розділ присвячений вивченню природи виникнення гіротропії у кристалах $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$), її зв'язку з кристалічною структурою та вкладу міжзонних оптичних переходів у оптичне обертання. Теоретичні аспекти гіротропії інтерпретуються виходячи з виразів для тензора діелектричної проникності та тензора гірації [1]. Лінійні компоненти тензора гірації пов'язані з міжзонними переходами і визначають спектральну залежність $\rho(\lambda)$ поблизу краю фундаментального поглинання. Гіротропія кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) має молекулярну природу і пов'язана з індукованою асиметризацією хромофора $[\text{HgX}_2\text{Cl}_4]$, яка визначається просторовою групою симетрії кристалів. Екситонні ефекти дають значний внесок у гіротропію в області краю фундаментального поглинання [2]. Розраховано значення компоненти тензора гірації для кристала $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ $g = 9.1 \cdot 10^{-4}$ ($g_{11}=g_{22}=g_{33}$).

Проведено інтерпретацію експериментальних досліджень обертання площини поляризації світла для кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) на основі розрахунків зонної структури та встановлено кореляцію між існуванням явища оптичної активності та реалізацією прямих оптичних переходів. Розрахунки DFT підтверджують наявність прямих та непрямих міжзонних переходів з урахуванням екситонних ефектів в області краю фундаментального поглинання. Згідно результатів розрахунків зонної структури в наближенні (LDA+U) ширина прямого оптичного переходу складає $E_{\text{gd}} = 2.714$ eV для $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ та $E_{\text{gd}} = 3.107$ eV для $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$. Варто відмітити, що використання поправки Хабарда дає хорошу кореляцію теоретичних та експериментальних даних.

У **п'ятому розділі** розглянуто характер хімічних зв'язків у кристалах типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$, що залежить від повної енергії кристала та суми енергій усіх заповнених енергетичних зон. Проаналізовано взаємозв'язок між структурними та оптичними властивостями поліморфів $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ та кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$.

Представлено результати теоретичних розрахунків значень показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання для поліморфів (α), (β), (γ) – $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ та кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ у рамках моделі зв'язуючих орбіталей, запропонованої Харрісоном. Розрахунки проведено для спектральної області, далекої від краю поглинання, де відсутня дисперсія показника заломлення. Використання узагальненої одноелектронної моделі Харрісона [3] дає можливість знайти енергії заповнених електронних станів, використовуючи значення термів Хартрі-Фока для валентних енергетичних рівнів у складних кристалах. Це наближення стає корисним тоді, коли воно спрощується розглядом лише найближчих сусідніх зв'язків та використанням універсальних параметрів, які дозволяють зробити пряме передбачення

фізичних властивостей. Згідно методу спеціальних точок [3, 4] усереднення будь-якої властивості поза електронною енергетичною зоною замінюється значеннями в одній спеціальній точці хвильового числа, k -точці Балдереші.

Метод зв'язуючих орбіталей Харрісона ґрунтується на визначенні енергії зв'язку. Взаємодія між орбіталами катіона та аніона описується енергією:

$$E_k = \frac{E_s + E_p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_s - E_p}{2}\right)^2 + f(k)^2 V_{sp\sigma}^2}, \quad (3)$$

де $f(k)$ залежить від фази та орієнтації сусідніх орбіталей.

Розрахунок значень енергій ковалентного та іонного зв'язків ґрунтується на взаємодії електронних станів з використанням значень термів Хартрі-Фока для кожного виду атома. Для визначення поляризованості хімічного зв'язку використовується наближення кластера, яке базується на спеціальних точках. Поляризованість зв'язку розраховується за формулою:

$$\alpha = \gamma \frac{(1 - \alpha_p) \alpha_p e^2 d^2}{(1 + \alpha_p) V_3}, \quad (4)$$

У таблиці 1 наведено розраховані значення показників заломлення та коефіцієнтів відбивання для кристалів $Hg_3X_2Cl_2$ ($X = S, Te$).

Таблиця 1.
Розрахункові параметри для кристалів α - $Hg_3S_2Cl_2$, β - $Hg_3S_2Cl_2$, γ - $Hg_3S_2Cl_2$ та $Hg_3Te_2Cl_2$.

Тип зв'язку	d, Å	Z	V ₂ , eV	V ₃ , eV	γ	α	χ	n	R
α - $Hg_3S_2Cl_2$									
Hg-S	2.45	4	3.6	2.25	1.5	36	0.36	2.60	0.20
Hg-Cl	2.92	4	2.6	3.34	1.5	8.34	0.08		
β - $Hg_3S_2Cl_2$									
Hg-S	2.36-2.40	6	4.65	2.25	1.13	43.62	0.44	2.74	0.22
Hg-Cl	2.70-3.64	6	2.65	3.34	1.13	7.69	0.08		
γ - $Hg_3S_2Cl_2$									
Hg-S	2.44	6	4.46	2.25	1.13	42.23	0.42	2.70	0.21
Hg-Cl	2.67-3.5	6	2.79	3.34	1.13	8.21	0.08		
$Hg_3Te_2Cl_2$									
Hg-Te	2.65	4	3.08	2.42	1.5	25.3	0.25	2.30	0.16
Hg-Cl	2.99	4	2.42	3.34	1.5	7.59	0.08		

У таблиці 1 використовуються наступні позначення: d – довжина зв'язку, Z – координаційне число, V_2 – енергія ковалентного зв'язку, V_3 – енергія іонного зв'язку, γ – коефіцієнт, α – поляризованість, χ – сприйнятливість, n – показник заломлення, R – коефіцієнт відбивання.

Встановлено, що показники заломлення для полімофів α - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, γ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ та кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ рівні 2.60, 2.74, 2.70 та 2.3 відповідно, а значення коефіцієнтів відбивання складають 0.20, 0.22, 0.21 та 0.16. Результати теоретичних розрахунків добре узгоджуються з наявними експериментальними даними. Показано, що модель Харрісона можна використовувати для розрахунку рефрактивних параметрів кристалів родини кордероїту $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вперше на основі розрахунків зонних структур, повних та локальних парціальних густин електронних станів у рамках теорії функціонала густини в наближенні LDA та LDA+U проведено детальний аналіз топології формування енергетичних спектрів кристалів родини кордероїту. Для кубічних ізоструктурних кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ проведений теоретико-груповий аналіз дисперсійних залежностей електронних спектрів та проаналізовано умови сумісності. Встановлено, що валентні зони кубічних халькогалогенідів меркурію за характером їх формування подібні і складаються з п'ятьох відокремлених підзон. Дно зони провідності формується p -станами халькогенів та s -станами меркурію, а вершина валентної зони має складний гібридний характер, обумовлений взаємодією p -станів аніонів, які входять до складу досліджуваних сполук.
2. Встановлено, що кубічні халькогалогеніди меркурію типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ є непрямоzonними напівпровідниками. Згідно результатів розрахунків у наближенні LDA ширина забороненої зони для кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$, $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ та $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ складає $E_{gi} = 1.11$ eV ($N \rightarrow \Gamma$), $E_{gi} = 1.34$ eV ($P-X' \rightarrow \Gamma$) та $E_{gi} = 1.46$ eV ($N \rightarrow \Gamma$) відповідно. Розраховані значення ширини забороненої зони у наближенні LDA+U для кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ становлять $E_{gi} = 2.628$ eV ($N \rightarrow \Gamma$) та $E_{gi} = 3.106$ eV ($\Gamma-X' \rightarrow \Gamma$) та є близькими до експериментально визначених із досліджень краю фундаментального поглинання та дифузного відбивання світла. Встановлено, що заміна атомів халькогенів на більш легкі призводить до збільшення ширини забороненої зони у ряді сполук: $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$.
3. Побудовано карти розподілу електронної густини заряду у кристалах типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ для різних кристалографічних площин. Встановлено, що у результаті взаємодії халькогенів та меркурію електронний заряд перерозподіляється від атомів меркурію на атоми халькогенів уздовж ліній зв'язків $\text{Hg}-\text{X}$, забезпечуючи ковалентну складову хімічного зв'язку все-

редині октаедрів $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$. Іонний зв'язок $\text{Hg}-\text{Y}$ реалізується між атомами меркурію та галогенами.

4. У результаті проведеного моделювання точкових дефектів з використанням наближення 32-атомних суперкомірок $[2 \times 2 \times 1]$ досліджено вплив локальних деформацій на електронний спектр кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Встановлено, що наявність вакансій телуру та хлору змінює тип міжзонних переходів: дефектний кристал $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ є прямозонним напівпровідником. Акцепторний рівень, утворений вакансіями телуру, формує вершину валентної зони шляхом гібридизації p -орбіталей атомів телуру та хлору. Аніонні вакансії зміщують рівень Фермі в зону провідності, а донорний рівень, утворений p -орбіталами атомів телуру та s -орбіталами меркурію, формує дно зони провідності.
5. На основі першопринципних розрахунків динаміки ґратки для кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ у рамках теорії функціонала густини у наближенні GGA вперше проведено детальний теоретико-груповий аналіз дисперсійних залежностей фононного спектра, загальної і парціальних густин фононних станів та встановлено правила відбору для раман-активних та ІЧ-активних коливних мод. Важливою структурною особливістю кубічних кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ є відсутність центра симетрії, що обумовлює активність коливних мод T симетрії як у спектрах комбінаційного розсіювання, так і у спектрах ІЧ-поглинання світла.
6. У результаті співставлення розрахунків динаміки ґратки з експериментальними спектрами комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання світла кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ встановлено якісне та кількісне узгодження теорії з експериментом, що дозволяє використовувати характеристичні смуги для подальшої ідентифікації кристалічних сполук типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ різної будови та складу.
7. Вперше на основі розрахунків електронних енергетичних спектрів проведено інтерпретацію експериментальних результатів дослідження оптичної активності у кристалах $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($X = \text{Se}, \text{Te}$). Встановлено кореляцію між існуванням явища оптичної активності та реалізацією прямих оптичних переходів, розраховано компоненти тензора гірації для кристала $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ($g = 9.1 \cdot 10^{-4}$), проаналізовано зв'язок структурних особливостей кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ з механізмом появи гіротропії.
8. Запропоновано модель теоретичних розрахунків значень показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання для кристалів $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ у рамках методу зв'язуючих орбіталей Харрісона. Розраховано рефрактивні характеристики досліджуваних кристалів у наближенні узагальненої одноелектронної моделі у спектральному діапазоні, далекому від краю власного поглинання. Отримано задовільну кореляцію між експериментальними даними та результатами теоретичних розрахунків. Показано, що модель Харрісона дозволяє оцінювати оптичні параметри сполук типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов / У. Вустер [пер. с англ. под. ред. Л.А. Шувалова]. – М.: Мир, 1977. – 383 с.
2. Сусликов Л.М. Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах / Л.М. Сусликов, В.Ю. Сливка, М.П. Лисица. – К.: Интерпресс, 1998. – 293 с.
3. Harrison W.A. Tight-binding theory of the dielectric susceptibilities and transverse charges of insulators / W.A. Harrison // Phys. Rev. – 2006. – В. 74 (20). – P. 205101.
4. Baldereschi A. Mean-value point in the Brillouin Zone / A. Baldereschi // Phys. Rev. – 1973. – В 7 (12). – P. 5212–5215.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових фахових виданнях

1. Теоретико-груповий опис кристалічних сполук змінного складу / [Штейфан А.Я., **Бокотей О.В.**, Шкирта І.М., Небола І.І.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5, № 2. – С. 339–348.
2. Дослідження симетрії коливного спектру кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ / [**Бокотей О.В.**, Бокотей О.О., Небола І.І.] // Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика. – 2014. – № 36. – С. 13–16.
3. Надпросторовий опис кристалічної структури типу $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ / [**Бокотей О.В.**, Бокотей О.О., Небола І.І.] // Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика. – 2015. – № 37. – С. 45–48.
4. First-principles calculations of phonons and Raman spectra in the $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ crystals / [**Bokotey O.V.**, Glukhov K.E., Nebola I.I., Bokotey A.A.] // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 669. – P. 161–166.
5. Theoretical study of structural features and optical properties of the $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ polymorphs / [**Bokotey O.V.**, Studenyak I.P., Nebola I.I., Minets Yu.V.] // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 660. – P. 193–196.
6. Manifestation of point defects in the electronic structure of $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ crystals / [**Bokotey O.V.**, Vakulchak V.V., Bokotey A.A., Nebola I.I.] // Ukr. J. Phys., – 2016. – V.61. – № 10. – P. 901–908.
7. Investigation of gyrotropic properties for $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ (X = Se, Te) crystals / [**Bokotey O.V.**] // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 678. – P. 444–447.
8. Theoretical calculations of refractive properties for $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ crystals / [**Bokotey O.V.**] // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – 11:251.
9. Band structure and optical transitions in the $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ crystals / [**Bokotey O.V.**, Vakulchak V.V., Nebola I.I., Bokotey A.A.] // J. Phys. Chem. Sol. – 2016. – V. 99. – P. 153–158.

Матеріали наукових конференцій

10. Theoretical-group description of some crystal structures with variable composition / [Shteyfan A.Ya., **Bokotey O.V.**, Shkirta I.P., Nebola I.I.] // International meeting «Clusters and Nanostructured Materials». – Uzhhorod, Ukraine. – 2006. – P. 219–220.
11. The description of structure and symmetry of a phonon spectrum of crystals $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ by using the superspace symmetry concept / [**Bokotey O.V.**, Nebola I.I.] // The 3th Seminar Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhhorod, Ukraine. – 2010. – P. 42.
12. An influence of structural features on optical properties of mercury chalcogenhalogenides $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{VIHal}_2\text{VII}$ / [**Bokotey O.V.**] // International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2015). – Lviv, Ukraine. – 2015. – P. 320.
13. Influence of defects on the band structure of $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ (X = S, Se, Te; Y = F, Cl, Br, I) crystals / [**Bokotey O.V.**, Vakulchak V.V., Nebola I.I.] // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, Ukraine. – 2015. – P. 69.
14. Refractive index - band gap interrelation in $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ (X = S, Se, Te; Y = F, Cl, Br, I) crystals / [**Bokotey O.V.**, Nebola I.I.] // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, Ukraine. – 2015. – P. 70.
15. Electronic structure of mercury chalcogenhalogenides $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$ / [**Bokotey O.V.**, Vakulchak V.V., Nebola I.I.] // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. – Kyiv, Ukraine. – 2015. – P. 139.
16. Refractive index behavior of mercury chalcogenhalogenides $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$ / [**Bokotey O.V.**] // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. – Kyiv, Ukraine. – 2015. – P. 140.
17. Studies of nonlinear optical properties for $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ (X = S, Se, Te; Y = F, Cl, Br, I) gyrotropic crystals / [**Bokotey O.V.**, Studenyak I.P., Nebola I.I.] // IV International Conference Nanobiophysics 2015: Fundamental and Applied Aspects. – Kyiv, Ukraine. – 2015. – P. 69.
18. Comparable calculations of $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$ crystals band structure / [**Bokotey O.V.**, Vakulchak V.V., Nebola I.I.] // Materials of International meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM'4). – Uzhhorod, Ukraine. – 2015. – P. 67.
19. Phonon spectra of $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$ crystals / [**Bokotey O.V.**, Glukhov K.E., Nebola I.I.] // Materials of International meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM'4). (CNM'4) Uzhhorod, Ukraine. – 2015. – P. 68.
20. Single-particle excitations and group-theoretical description of $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ crystals / [**Bokotey O.V.**, Nebola I.I.] // The 5th Seminar Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhhorod, Ukraine. – 2015. – P. 28.
21. Chemical bonding in crystals with corderoite structure / [**Bokotey O.V.**, Vakulchak V.V., Nebola I.I.] // The 5th Seminar Properties of Ferroelectric and

- Superionic Systems. – Uzhhorod, Ukraine. – 2015. – P. 29.
22. Оптичні фонони в кристалах $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ / [Бокотей О.В., Небола І.І.] // 6-й Семінар сегнетоелектричних та суперіонних систем. – Ужгород, Україна. – 2016. – С. 79–80.
 23. Pockels effect in the $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ polymorphs / [Bokotey O.V.] // International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2016). – Lviv, Ukraine. – 2016. – P. 379.
 24. Structural, electronic and optical features of $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ crystal / [Bokotey O.V., Vakulchak V.V., Bokotey O.O., Nebola I.I.] // VIII Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies (ELIT-2016). – Lviv-Chynadiyevo, Ukraine. – 2016. – P. 218.
 25. Lattice dynamics of the β - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ polymorph / [Bokotey O.V., Nebola I.I.] // VII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-7). – Dnipro, Ukraine. – 2016. – P. 203–204.
 26. Symmetry aspects of optical activity for $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ crystals / [Bokotey O.V.] // 4th International Conference «Nanotechnologies» (Nano-2016). Tbilisi, Georgia. – 2016. – P. 32.
 27. The impact of vacancy defects on the electronic structure of $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ crystals / [Bokotey O.V., Vakulchak V.V., Bokotey O.O., Nebola I.I.] // 4th International Conference «Nanotechnologies» (Nano-2016). Tbilisi, Georgia. – 2016. – P. 34.

АНОТАЦІЯ

Бокотей О.В. Першопринципні розрахунки електронних та фононних підсистем і оптичні властивості гіротропних кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2017.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню із перших принципів електронних та фононних підсистем і оптичних властивостей гіротропних кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$. Проведено порівняльний аналіз впливу аніонного заміщення на електронну структуру кубічних халькогалогенідів меркурію. Встановлено, що аніонне заміщення $\text{Te} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{S}$ у сполуках $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ призводить до збільшення ширини забороненої зони. Використовуючи наближення LDA+U для розрахунків зонної структури кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$, вдалося отримати значення непрямой забороненої зони, близькі до експериментально визначених із аналізу оптичних спектрів. Особливістю валентної зони електронних спектрів потрійних сполук $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ є наявність п'ятьох відокремлених підзон, сформованих гібридизацією s/p -станів катіона та аніонів. Проаналізовано вплив точкових дефектів на формування зонної структури кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ з використанням моделі суперкомірок. Показано, що аніонні вакансії модифікують структуру енергетичних зон, що відобра-

жається на електронних та оптичних властивостях досліджуваного кристала. Встановлено, що природа міжатомних взаємодій у кристалах типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ має комбінований характер та включає іонну та ковалентну складові.

Проведено детальний аналіз симетрії фундаментальних мод, дисперсії фононів, загальної та парціальних густин фононних станів для кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Представлено моделювання раман-спектра та ідентифікацію фононних характеристичних смуг для визначення значень коливань атомів на основі їх симетрійного аналізу в порівнянні з результатами розрахунків динаміки ґратки кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Встановлено, що всі оптичні моди активні в раман-спектрах. Моди Т симетрії активні як у спектрах комбінаційного розсіювання, так і у спектрах ІЧ-поглинання, що пов'язано з відсутністю центра симетрії в досліджуваному кристалі.

На основі досліджень електронних енергетичних спектрів проведено інтерпретацію експериментальних результатів по дослідженню оптичної активності у кристалах $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$). Встановлено кореляцію між існуванням явища оптичної активності та реалізацією прямих оптичних переходів у досліджуваних сполуках. Розраховано компоненти тензора гірації для кристала $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$.

Проведено теоретичні розрахунки значень показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання для поліморфів (α), (β), (γ) – $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ та кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ у рамках моделі зв'язуючих орбіталей Харрісона. Розрахунки проведено для спектральної області, далекої від краю поглинання, де відсутня дисперсія показника заломлення. Показано, що модель Харрісона дозволяє аналізувати оптичні властивості сполук типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$.

Ключові слова: гіротропні кристали, халькогалогеніди меркурію, зонна структура, аніонні вакансії, динаміка ґратки, дисперсія фононів, раман-спектри, оптичні переходи, тензор гірації, показник заломлення.

АННОТАЦІЯ

Бокотей О.В. Первопринципные расчеты электронных и фононных подсистем и оптические свойства гиротропных кристаллов типа $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет» Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2017.

Диссертационная работа посвящена исследованию из первых принципов электронных и фононных подсистем и оптических свойств гиротропных кристаллов типа $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$. Проведен сравнительный анализ влияния анионного замещения на электронную структуру халькогалогенидов ртути. Установлено, что анионное замещение $\text{Te} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{S}$ в соединениях $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$

приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Используя приближение LDA+U для расчета зонной структуры кристаллов $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ удалось получить значения непрямой запрещенной зоны, близкие к экспериментально определенным из анализа оптических спектров. Особенностью валентной зоны электронных спектров тройных соединений $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ является наличие пяти отделенных подзон, сформированных гибридизацией s/p -состояний катиона и анионов. Проанализировано влияние точечных дефектов на формирование зонной структуры кристалла $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ с использованием метода суперрешеток. Показано, что анионные вакансии модифицируют структуру энергетических зон, что отражается на электронных и оптических свойствах исследуемого кристалла. Установлено, что природа межатомных взаимодействий в кристаллах типа $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ имеет комбинированный характер, включая ионную и ковалентную составляющие.

Проведен детальный анализ симметрии фундаментальных мод, дисперсии фононов, общей и парциальных плотностей фононных состояний для кристалла $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Представлено моделирование раман-спектра и идентификацию фононных характеристических полос для определения значений колебаний атомов на основе их симметричного анализа в сравнении с результатами расчетов динамики решетки кристалла $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Установлено, что все оптические моды активны в раман-спектрах. Моды T симметрии активны как в спектрах комбинационного рассеивания, так и в спектрах ИК-поглощения, что связано с отсутствием центра симметрии в исследуемом кристалле.

На основании исследований электронных энергетических спектров проведено интерпретацию экспериментальных результатов по исследованию оптической активности в кристаллах $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($X = \text{Se}, \text{Te}$). Установлено корреляцию между существованием явления оптической активности и реализацией прямых оптических переходов в исследуемых кристаллах. Расчитано компоненты тензора гирации для кристалла $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$.

Проведено теоретические расчеты значений показателей преломления, оптических диэлектрических констант и коэффициентов отражения для полиморфов (α), (β), (γ) – $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ и кристалла $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ в рамках модели связующих орбиталей Харрисона. Расчеты проведены для спектральной области, далекой от края поглощения, где отсутствует дисперсия показателя преломления. Показано, что модель Харрисона позволяет анализировать оптические свойства соединений типа $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$.

Ключевые слова: гиротропные кристаллы, халькогалогениды ртути, зонная структура, анионные вакансии, динамика решетки, дисперсия фононов, раман-спектры, оптические переходы, тензор гирации, показатель преломления.

ABSTRACT

Bokotey O.V. First-principles calculations of electrons and phonons subsystems and optical properties of $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ type gyrotropic crystals. –

Manuscript.

Thesis for Candidate of Science (Physics and Mathematics) degree, speciality 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics. – Uzhhorod National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2017.

The thesis is devoted to the investigation from the first-principles the electrons and phonons subsystems and optical properties of $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ type gyrotropic crystals. The comparative analysis of the anionic substitution influence on the electronic structure of cubic mercury chalcogenhalogenides was conducted. It was established that anionic $\text{Te} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{S}$ substitution in the $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ compounds leads to the bandgap width increase. Using LDA+U approximation for calculations of $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ and $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ crystals band structure values of the indirect band gap close to experimentally determined from the analysis of optical spectra were obtained. The presence of five separated subbands formed by hybridization of s/p -states of cation and anions is the feature of electronic spectrum in the valence band of ternary $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ compounds. The influence of point defects on the formation of $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ crystal band structure using the supercell method was analyzed. It was shown that anionic vacancies modify the structure of energy bands that reflects on the electronic and optical properties of crystal under investigation. It was established that the nature of interatomic interactions in the crystals of $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ type has complex character and includes ionic and covalent parts.

The detailed symmetry analysis of the fundamental modes, phonons dispersion, total and partial phonons density of states for $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ crystal was conducted. The simulation of the Raman spectrum and identification of the phonons characteristic lines to define atomic vibrations values was performed on the basis of their symmetry analysis in close comparison with results of lattice-dynamical calculations for $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ crystal. It was found that all the optical modes are active in Raman spectra. The modes of T symmetry are active in both Raman spectra and IR-spectra due to absence of symmetry center in the studied crystal.

The interpretation of experimental results of optical activity study in $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) crystals was performed on the basis of energy electrons spectra studies. The correlation between the existence of optical activity phenomenon and realization of direct optical transitions in studied crystals was established. The gyration tensor components for $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ crystal were calculated.

Theoretical calculations of values of refractive indices, optical dielectric constants and reflection coefficients for (α) , (β) , (γ) – $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ polymorphs and $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ crystal within Harrison's bonding orbitals model were carried out. The calculations were performed for the spectral region far from the absorption edge, where the dispersion of refractive index is absent. It was shown that Harrison's model allows to analyze the optical properties of $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ type compounds.

Key words: gyrotropic crystals, mercury chalcogenhalogenides, band structure, anionic vacancies, lattice dynamics, phonons dispersion, Raman spectra, optical transitions, gyration tensor, refractive index.

Підписано до друку: 15.02.2017 р.
Формат 60x84/8. Папір офс. Гарнітура Times New Roman.
Друк офс. Ум. друк. арк. 0,91. Обл.-вид. арк. 0,87.
Тираж 100 шт. Замовлення № 05.

Видавництво «ФОП Сабов А.М.».
м. Ужгород, вул. Університетська, 21/220. Тел./факс: (0312) 64-37-22
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4815 від 25.02.2015р.
Друк: ФОП Сабов А.М., тел.: 050-43-22-437