

## STRESZCZENIE

W ostatnich latach dużą uwagę naukowców przyciąga badanie własności fizycznych nowoczesnych materiałów, które mogą być wykorzystane do produkcji urządzeń przeznaczonych do ultraszybkiego zapisu i odczytu informacji. Bardzo popularna stała się również synteza funkcjonalnych materiałów nowoczesnych technologii do zastosowań elektronicznych czy medycznych. Jednak proces tworzenia tych materiałów oraz optymalizacja ich właściwości w pożądanym kierunku jest niejednokrotnie kosztowna i niekiedy nieefektywna bez wskazówek pochodzących z rozważań teoretycznych. W związku z tym proces projektowania nowych materiałów oraz wstępny etap ich syntezy powinien być uzupełniony, a niekiedy być może wręcz zastąpiony, symulacjami komputerowymi ich struktury i własności fizycznych.

Celem niniejszej pracy było stworzenie teoretycznego modelu obliczeniowego używanego do badania właściwości fizycznych chalcogenidkowych materiałów półprzewodnikowych w oparciu o metody chemii kwantowej. Z doniesień literaturowych wynika, że do chwili obecnej nie udało się poprawnie policzyć własności elektronowych wymienionych materiałów. W prezentowanej pracy przeprowadzono szereg teoretycznych i eksperymentalnych badań własności fizycznych kryształów typu  $MM'P_2(S)Se_6$  (M, M' - Mn, Cu, Ag, In, Sn). Jednym z najbardziej znanych kryształów tej grupy jest  $Sn_2P_2S$  (SPS). Na jego temat powstało wiele opracowań naukowych, lecz do tej pory nie opisano w pełni wpływu kationów  $(Sn)^{2+}$  i kompleksów anionowych  $(P_2S_6)^{4-}$  na własności fizyczne tychże kryształów. Również nie był analizowany wpływ stechiometrii kryształów na ich własności elektronowe i optyczne. Wiadomo jest, że na procesy elektronowe duży wpływ ma dynamika sieci krystalicznej. To zagadnienie również nie ma wyczerpujących opracowań w przypadku chalcogenidkowych materiałów typu  $MM'P_2(S)Se_6$ .

W związku z tym w niniejszej pracy przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne własności elektronowych kryształu SPS w fazie ferro i paraelektrycznej oraz porównano je z danymi doświadczalnymi. Potwierdzono, że metoda funkcjonałów gęstości (DFT) bazująca na funkcjonałach hybrydowych nie daje zadowalających wyników w obliczeniach parametrów elektronowych kryształów SPS. W celu udoskonalenia procesu modelowania własności tych materiałów zaproponowano użycie poprawki korelacyjnej typu Hubbarda i opracowano odpowiedni model symulacji komputerowych, dający odpowiednie parametry strukturalne, wibracyjne i elektronowe dla kryształu SPS jako materiału wzorcowego. Ponadto poddano analizie wpływ parametrów Hubbarda zaimplementowanych do orbitali typu  $p$  atomów S i P jak również zbadano międzyatomowy transfer ładunku między grupami kationowymi i anionowymi.

Wyjaśniono charakter elektronowy podsystemu ( $SP_3$ ) i opisano rolę kationów w badanych układach chalcogenidkowych. W celu uzyskania bardziej szczegółowego opisu własności fizycznych kryształu SPS i weryfikacji poprawności zastosowanej metodologii obliczeniowej zbadano rolę wakansów i wyjaśniono ich wpływ na właściwości elektronowe kryształu.

Poprawność metodologii obliczeń kwantowo-chemicznych stosowanych dla kryształu SPS została zweryfikowana dla innych materiałów grupy  $MM'P_2(S)Se_6$ . Jako przykład warstwowego materiału chalcogenidkowego wybrano kryształ  $MnPS_3$ . Po raz pierwszy przeprowadzono systematyczne badania jego właściwości wibracyjnych i elektronowych w ramach przybliżenia DFT-D. Wykazano, że poprawka uwzględniająca oddziaływania dyspersyjne nie może być wykorzystana do przewidywania właściwości fizycznych kryształu  $MnPS_3$ . Na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych przeprowadzonych dla fazy antyferromagnetycznej tego kryształu udowodniono, że należy zastosować poprawkę korelacyjną typu Hubbarda dla  $d$ -orbitali manganu uzupełnioną poprawką uwzględniającą oddziaływania dyspersyjne. W konsekwencji uzyskano wartość przerwy energetycznej tego materiału zgodną z badaniami eksperymentalnymi. Obliczono również częstotliwości fononowe kryształu  $MnPS_3$  i porównano je z eksperymentalnymi wynikami spektroskopii Ramana otrzymanymi w temperaturze pokojowej i niższej. Uzyskane wyniki potwierdzają, że właściwości fizyczne trójskładnikowych kryształów chalcogenidkowych z przerwą energetyczną typu van der Waalsa można modelować stosując metodologię DFT rozszerzoną o dwie wyżej wspomniane poprawki.

Poprawność opracowanej metodologii obliczeniowej zbadano również dla czteroskładnikowych chalcogenidków takich jak  $AgInP_2S(Se)_6$  i  $CuInP_2S(Se)_6$  oraz obliczono ich właściwości strukturalne, elektroniczne i wibracyjne. Po raz pierwszy obliczono strukturę energetyczną wspomnianych materiałów za pomocą metodologii DFT stosującej poprawkę uwzględniającą oddziaływania dyspersyjne. Stabilność strukturalną kryształów wyjaśniono w ramach efektu Jahn-Tellera drugiego rzędu. Wykazano, że wysoka kowalencyjność wiązań  $Ag-[P_2S_6]$  i silna hybrydyzacja orbitali  $5d$  i  $4s$  atomu  $Ag$  są odpowiedzialne za stabilność kryształu. Po raz pierwszy poddano analizie właściwości elastyczne kryształu  $AgInP_2S_6$ . Opisano mechanizm przejść fazowych kryształów  $AgInP_2S_6$  oraz  $CuInP_2S(Se)_6$ .

Podsumowując, w niniejszej pracy udowodniono, że podstawowa metodologia DFT nie jest odpowiednia do modelowania fizycznych właściwości materiałów typu  $MM'P_2(S)Se_6$ . Metoda DFT powinna być rozszerzona przez poprawkę korelacyjną typu Hubbarda oraz poprawkę uwzględniającą oddziaływania dyspersyjne w zależności od oddziaływań i natury wiązań występujących pomiędzy anionowymi i kationowymi kompleksami badanych chalcogenidków.