

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

**Медулич Микола Михайлович**

УДК 537.226.4:538.95

**ДИНАМІКА ГРАТКИ ТА ЕФЕКТИ ЕЛЕКТРОН-ФОНОННОЇ  
ВЗАЄМОДІЇ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ ТИПУ  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

**Автореферет**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2018

Дисертацією є рукопис

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

**Науковий керівник:** член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор  
**Височанський Юліан Миронович,**  
завідувач кафедри фізики напівпровідників,  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
МОН України

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук  
**Щур Ярослав Йосифович,**  
провідний науковий співробітник відділу  
квантової статистики,  
Інститут фізики конденсованих систем  
НАН України

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Гомоннай Олександр Васильович,**  
завідувач відділу матеріалів функціональної  
електроніки,  
Інститут електронної фізики НАН України

Захист відбудеться «14» грудня 2018 р. о 10<sup>00</sup> 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 «12» листопада 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



доктор фіз.-мат. наук,  
проф. Грабар О.О.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Вивчення динаміки ґратки та структурних фазових переходів є напрямками фізики твердого тіла, що інтенсивно розвиваються в останні десятиліття. Інтерес до даної проблеми зумовлений тим, що дослідження динамічної нестійкості кристалічної структури дають змогу отримати інформацію про взаємодію структурних одиниць твердого тіла. Цікавими для досліджень в даній області є кристалічні сегнетоелектрики-напівпровідники типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  з тримірною морфологією та шаруваті кристали сегнетоелектриків типу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Це зумовлено, насамперед, можливістю їхнього застосування як у традиційних нелінійно-оптичних і фоторефрактивних областях, так і для реалізації пристроїв надщільної та надшвидкої комп'ютерної пам'яті, що вимагає досягнення нанометрового масштабу при технологічному створенні комірок пам'яті та досягнення пікосекундного діапазону процесів перемикання в цих комірках. Щільність елементів обробки інформації також може бути підвищена при створенні трибітових комірок пам'яті. Окрім вказаних можливостей застосування, фосфоровмісні халькогеніди металів з шаруватою та тримірною кристалічною структурою також є модельними об'єктами для вивчення ангармонізму кристалічної ґратки, проявів електрон-фононної взаємодії та ефектів електронних кореляцій. Окрім того, можливість зміни хімічного складу шляхом заміщення атомів в катіонній і аніонній підґратках дозволяє змінювати параметри матеріалів в широких межах.

При дослідженні спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та їх структурних аналогів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , а також шаруватих кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , спостерігається прояв суттєвого ангармонізму міжатомних взаємодій. ґратковий ангармонізм проявляється не тільки в особливостях фонон-фононних взаємодій, а і в суттєвій ролі електрон-фононної взаємодії, що може бути охарактеризована при співставленні оптичних та діелектричних властивостей матеріалів у широкій спектральній області та у широкому температурному діапазоні. Ефекти неадіабатичності зокрема проявляються в утворенні електронних і діркових поляронів малого радіусу та формуванні поляронних екситонів. Вони безпосередньо задіяні у механізмі виникнення спонтанної поляризації в сегнетоелектриках-напівпровідниках.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дана робота виконана у державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» на кафедрі фізики напівпровідників та в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла в межах держбюджетних науково-дослідних тем: «Фероїки на основі халькогенідних сегнетонапівпровідників для функціональної електроніки» ДР – 0109U000858, «Розупорядковані сегнетоелектрики-напівпровідники на основі фосфоровмісних халькогенідів» ДР – 0112U001558, «Халькогенідні кристали фероїків різної розмірності для бістабільних елементів електроніки» ДР – 0115U001092.

## Мета і завдання дослідження

**Об'єктом дослідження** були напівпровідникові тримірні кристали  $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$  та шаруваті кристали  $\text{CuInP}_2\text{S(Se)}_6$  з сегнетоелектричними фазовими переходами, що супроводжуються суттєвими змінами хімічних зв'язків, електронних та фононних енергетичних спектрів.

**Предметом дослідження** є прояви ангармонізму динаміки ґратки та електрон-фононої взаємодії в спектрах КРС, оптичних і діелектричних властивостях; встановлення природи сегнетоелектричного і квантового параелектричного стану в кристалах типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на основі аналізу експериментальних даних в рамках моделей поляронів малого радіусу та поляронних екситонів, стереоактивності неподіленої електронної пари та валентних флуктуацій для катіонів в кристалічних структурах, опису фазових діаграм та спектру флуктуації спонтанної поляризації в моделі квантових ангармонічних осциляторів з багатоямним потенціалом.

**Метою роботи** було дослідження температурної залежності фононних спектрів кристалів в околі фазових переходів та в квантовому параелектричному стані, аналіз проявів фононного ангармонізму та електрон-фононої взаємодії з залученням даних про температурні залежності фото- і термолюмінесценції та діелектричних властивостей кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , вивчення природи сегнетоелектричної поляризації на основі моделей, що враховують класичні іонні складові та доповнені врахуванням ефектів гібридизації електронних орбіталей та електронних кореляцій. При цьому ставились наступні завдання:

1. Дослідити температурну залежність фононних спектрів в околі фазових переходів, співставити прояви асиметрії спектральних смуг КРС з температурним гасінням фотолюмінесценції, термолюмінесценцією, релаксацийними діелектричними аномаліями в сегнетоелектричній фазі і описати цю фазу в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$  як когерентний стан поляронних екситонів.
2. Дослідити вплив різної стереоактивності катіонів  $\text{Sn}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$  та диспропорціювання зарядів  $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$  для катіонів фосфору на формування сегнетоелектричного стану у напівпровідниках  $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .
3. Проаналізувати вплив фотозбудження носіїв заряду при реєстрації КРС на прояви фононного ангармонізму та виявити активовані ефекти електрон-фононої взаємодії.
4. Співставити отримані експериментальні результати досліджень еволюції фононних спектрів при фазових переходах з теоретичними передбаченнями моделей вторинного ефекту Яна-Теллера і Блюме-Емері-Гріффітса та з розрахунками спектрів флуктуацій псевдоспінів в моделях квантових ангармонічних осциляторів з тримним і чотиримним потенціалами.

Для вирішення поставлених задач використовувались такі **методи дослідження**: спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, аналіз результатів спектроскопічних, оптичних і діелектричних досліджень в рамках моделей електрон-фононної взаємодії, аналіз фазових переходів та спектру флуктуацій спонтанної поляризації в моделі ангармонічних квантових осциляторів.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

1. Для сегнетоелектриків-напівпровідників  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  з локальним трійним потенціалом для флуктуацій спонтанної поляризації показано, що особливості ангармонізму кристалічної ґратки проявляються у зміні форми спектральних смуг комбінаційного розсіювання світла. Спостережувані прояви ангармонізму разом з аномаліями температурних залежностей діелектричних втрат, що корелюють з температурною еволюцією спектрів фото- та термолюмінесценції, пов'язуються з динамікою електронних та діркових поляронів малого радіусу, які формують поляронні екситони і рекомбінують за участю донорно-акцепторних компенсацій в ґратці з вакансіями олова та сірки.
2. Встановлено, що валентні флуктуації зарядів іонів фосфору  $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$  поряд зі суттєвою стереоактивністю неподіленої електронної пари катіонів олова  $\text{Sn}^{2+}$  відіграють важливу роль у формуванні сегнетоелектричного стану для кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  і визначають властивості квантового параелектричного стану при наявності слабо стереоактивних катіонів  $\text{Pb}^{2+}$  в кристалах  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . Фазові діаграми температура – тиск для сполуки  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та температура – склад для змішаних кристалів  $(\text{Pb}_v\text{Sn}_{1-v})_2\text{P}_2\text{S}_6$ , з трикритичною точкою та з прямуюванням лінії фазових переходів до 0 К, погоджуються з передбаченнями моделей електронних кореляцій і можуть бути описані в моделі ангармонічних квантових осциляторів.
3. Для сегнетоелектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  спостережувана за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла температурна і тискова трансформації фононого спектру погоджуються з розрахованими в моделі ангармонічних квантових осциляторів з трійним локальним потенціалом температурною і тисковою залежностями спектрів флуктуацій псевдоспіна. Встановлено, що нестійкість сегнетоелектричної ґратки кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  пов'язана з декількома низькоенергетичними оптичними модами.
4. Для шаруватих кристалів сегнетоелектриків  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  прояви суттєвого фононного ангармонізму в температурній залежності спектрів комбінаційного розсіювання світла зумовлені ускладненою формою багатоямного потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації. На основі аналізу особливостей спектрів комбінаційного розсіювання для кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  в умовах резонансу показано, що ангармонізм динаміки ґратки суттєво залежить від електрон-фононної взаємодії.

**Практичне значення одержаних результатів.** Результати досліджень ангармонізму кристалічної ґратки сегнетоелектричних кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  важливі для подальшого розвитку моделей на основі багатоямного локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації, для вивчення ефектів електрон-фононої взаємодії та електронних кореляцій в околі фазових переходів у сегнетоелектриках-напівпровідниках і визначатимуть можливості розробки функціональних матеріалів на основі сегнетоелектриків-напівпровідників для застосування в пристроях, що базуються на швидкому перемиканні спонтанної поляризації.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертант особисто проводив вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання світла, виконав обробку і аналіз результатів оптичних досліджень. Автор брав участь у постановці задач, інтерпретації та обговоренні всіх результатів експериментальних досліджень, сформулював висновки роботи та її наукову новизну.

**Апробація роботи.** Основні результати дисертаційної роботи були представлені на наступних наукових конференціях та форумах:

- III Семінар “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем” (Ужгород, Україна, 2010);
- V Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (Uzhgorod, Ukraine, 2011);
- Joint International Symposium ISFD-11-RCBJSF (Ekaterinburg, Russia, 2012);
- International Meeting “Clusters and nanostructured materials” (CNM - 3) (Uzhhorod, Ukraine, 2012);
- Fundamental physics of ferroelectrics and related materials (Ames, USA, 2013);
- 13th International Meetings on Ferroelectricity (Krakow, Poland, 2013);
- VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. (Україна, 2013);
- Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials (Washington, USA, 2014);
- Russian/CIS/Baltic/Japanese Symposium on Ferroelectricity, Functional materials and Nanotechnologies (Riga, Latvia, 2014);
- FM&NT-2015. Functional Materials and Nanotechnologies (Vilnius, Lithuania, 2015);
- The XXII ISSSMC – Spectroscopy of Molecules and Crystals (Karpaty, Ukraine, 2015);
- International Meeting “Clusters and Nanostructured Materials” (Uzhgorod, Ukraine, 2015);
- V Семінар “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем” (Ужгород, Україна, 2015);

- 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity. International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (Matsue, Shimane, Japan, 2016);
- IV Lithuanian – Ukrainian – Polish meeting on physics of ferroelectrics (Palanga, Lithuania, 2016);
- VI Семінар “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем” (Ужгород, Україна, 2016);
- 7<sup>th</sup> Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems” (Uzhhorod, Ukraine, 2017);
- Seminar “New Multiferoics and Superionic Conductors for Acustoelectronics and Solid State Ionics” (Vilnius, Lithuania, 2017);

та на щорічних підсумкових наукових конференціях викладачів і наукових співробітників фізичного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет» протягом 2010 – 2017 р.р.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 25 робіт: 6 статей у фахових журналах [1-6] та 19 тез доповідей [7-25].

**Об’єм і структура дисертації.** Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел зі 146 найменувань. Дисертація викладена на 160 сторінках, містить 92 рисунки і 4 таблиці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** висвітлено загальну характеристику дисертаційної роботи: обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету та задачі роботи, вказано наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, описано особистий внесок здобувача, наведено інформацію про апробацію роботи на конференціях та семінарах, а також перераховано список наукових публікацій у фахових журналах, оснований на результатах дисертаційних досліджень.

У **першому розділі** розглянуто особливості структури і фазових переходів в кристалах типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Відзначено вклад стереоактивності катіонів олова у виникнення спонтанної поляризації. Стереоактивність неподіленої електронної пари атома олова зумовлює прояв вторинного ефекту Яна-Теллера. Таким чином пояснюється природа електрон-фононної взаємодії, що визначає спонтанну поляризацію кристалічної ґратки кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Введені поняття поляронів і поляронних екситонів, розглянуті теоретичні підходи пояснення їх участі у перенесенні зарядів у матеріалах даного типу. Виникнення поляронів зумовлено електрон-фононною взаємодією, величина цієї взаємодії визначає радіус поляронів. Для оптичних фононів у іонних кристалах вона може бути значною, що призводить до утворення поляронів малого радіусу та супроводжується значними порушеннями структури ґратки в області їх дії.

Приведений розгляд фазових переходів типу лад-безлад в моделі Блюме-Емері-Гріффітса, яка базується на розкладі в наближенні середнього поля

багаточастинкового гамільтоніану системи на суму одночастинкових гамільтоніанів. Ця модель передбачає обов'язкову трансформацію фазового переходу другого роду в перехід першого роду, що відбувається в трикритичній точці при зменшенні температури фазового переходу в результаті стиснення кристалу або зміни його хімічного складу. Гідростатичний тиск зменшує стереоактивність катіонів олова, і при стисненні спостерігається трикритична точка для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Насамкінець, у цьому розділі описано методику та умови проведення експериментальних досліджень.

**Другий розділ** присвячений поляронним ефектам в тримірних кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . Тут приведено отримані спектри КРС кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при різних геометріях розсіювання. Спостерігається температурна трансформація спектрів КРС, причому найбільш чутливою до температурних змін є низькочастотна область спектрів, коливні моди якої в основному пов'язані з катіонною підграткою (рис. 1).

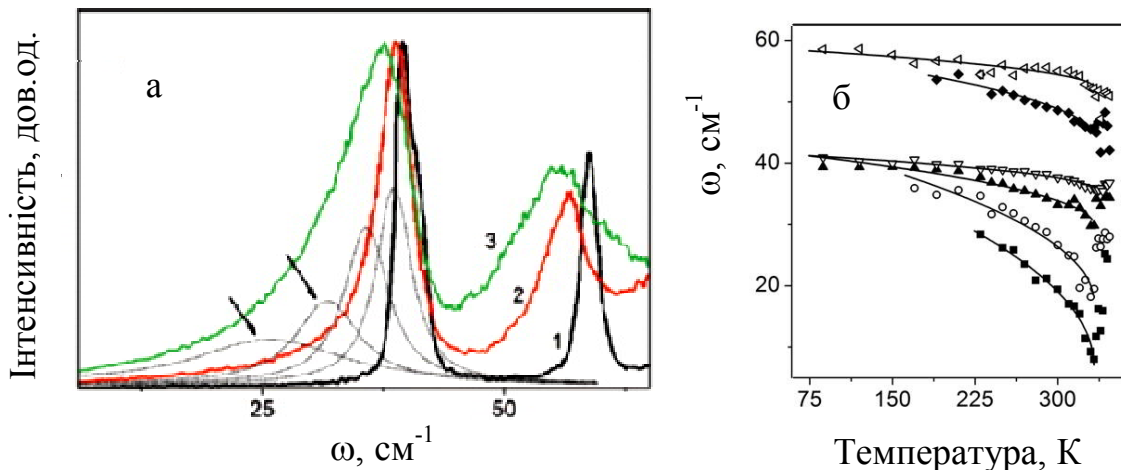


Рис. 1. а – низькочастотні спектри КРС для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при: 1 – 87 К, 2 – 210 К, 3 – 260 К. Спектр при 260 К апроксимований гаусівськими контурами, додаткові спектральні лінії показані стрілками. б – температурна залежність частот низькоенергетичних спектральних ліній.

При нагріванні до точки сегнетоелектричного фазового переходу низькоенергетичні спектральні лінії асиметрично розширюються. Така температурна еволюція яскраво виражена для так званої м'якої оптичної моди, для якої частотне положення максимуму інтенсивності зміщується нижче  $10\text{ см}^{-1}$  в околі температури фазового переходу другого роду. Експериментально спостережувані смуги КРС можуть бути описані суперпозицією додатково виникаючих при наближенні до фазового переходу гаусівських контурів, що відображають наявність нееквідистантних енергетичних рівнів для квантового ангармонічного осцилятора при наявності триямного локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації. Температурна залежність інтенсивності додаткових спектральних ліній КРС



корелює з температурним гасінням фотолюмінесценції при нагріванні в сегнетоелектричній фазі кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Така поведінка погоджується з запропонованим представленням сегнетоелектричної фази як когерентного стану поляронних екситонів – зв’язаних діркових та електронних поляронів малого радіусу. На основі першопринципних розрахунків електронних енергетичних спектрів кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  з бездефектною ґраткою та кристалів з вакансіями олова та сірки приведена інтерпретація поляронних механізмів спостережуваних діелектричних релаксацій, температурних залежностей спектрів термолюмінесценції та фотолюмінесценції при залученні механізмів донорно-акцепторної компенсації в досліджуваних напівпровідниках.

Температурні дослідження спектрів КРС для кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  разом з діелектричними даними та спектрами фото- і термолюмінесценції проаналізовані із залученням першопринципних розрахунків електронної зонної структури цих кристалів при врахуванні наявності вакансій олова і селену. Показано, що зміни характеру хімічних зв’язків при заміщенні сірки на селен погоджуються з запропонованою моделлю поляронних екситонів для опису механізму виникнення спонтанної поляризації та оптичних і діелектричних властивостей сегнетоелектричної фази кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ .

У **третьому розділі** приведено результати досліджень  $T - P - y$  діаграм в змішаних кристалах  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Згідно температурних залежностей діелектричної проникності для твердих розчинів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  з  $y = 0, 0.1, 0.2$  та  $0.45$ , поляронні релаксаційні аномалії спостерігаються тільки для змішаних кристалів з концентраціями свинцю меншими за трикритичну ( $y \leq 0.3$ ). Така особливість пов’язана зі зростанням амплітуди теплових зміщень атомів в кристалічній ґратці при нагріванні вище  $200\text{ K}$ , за наявності трансформації локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації.

Спостережувані залежності  $T_c(P)$  для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і  $T_c(y)$  для змішаних кристалів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  при лінійній екстраполяції досягають  $0\text{ K}$  поблизу  $P = 1.5\text{ ГПа}$  та  $y = 0.7$  (рис. 2). Параелектричний стан може бути стабільним при  $P > 1.5\text{ ГПа}$  для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та за нормального тиску при  $y > 0.7$  для кристалів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . З цього слідує, що зміною тиску або хімічного складу при  $T \rightarrow 0\text{ K}$  може бути досягнута квантова критична точка.

Згідно температурної еволюції спектрів комбінаційного розсіювання світла для кристала  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  низькоенергетична оптична мода знижує частоту на  $2\text{ см}^{-1}$  при охолодженні від кімнатної температури до  $77\text{ K}$ . Порівняння  $T_c(P)$  і  $T_c(y)$  залежностей показує, що параелектричний стан у сполуці  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  буде подібний до низькотемпературної поведінки кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  поблизу  $2.2\text{ ГПа}$ . З ростом тиску пружна енергія збільшується, що послаблює вторинний ефект Яна-Теллера і сегнетоелектричний стан в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  зникає. При переході від  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  до  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  вторинний ефект Яна-Теллера послаблений при нормальному тиску, так як  $6s$ -орбіталі  $\text{Pb}$  мають енергію на  $1\text{ eV}$  нижче, ніж  $5s$ -орбіталі  $\text{Sn}$ . Таке зростання енергетичної відстані між  $3p$ -орбіталами сірки і  $6s$ -орбіталами свинцю визначає послаблення стереоактивності катіонів  $\text{Pb}^{2+}$ .

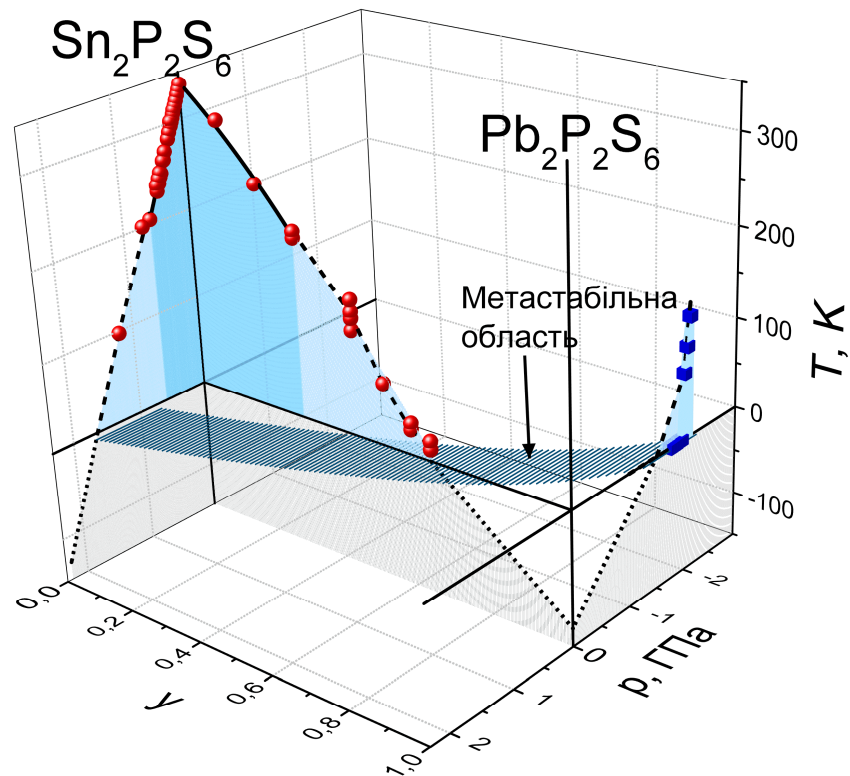


Рис. 2. Фазові діаграми температура – тиск для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і температура – склад для змішаних кристалів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Трикритичні точки розташовані поблизу 220 К для тиску  $P \approx 0.6$  ГПа або для концентрації  $y \approx 0.3$  при нормальному тиску.

Показано, що для змішаних кристалів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  з концентраціями  $y \approx 0.61$  і  $y \approx 0.65$ , які ближче всього до переходу біля 0 К з полярної фази при  $y < 0.7$  до параелектричної фази при  $y > 0.7$ , діелектрична сприйнятливість демонструє квантову критичну поведінку  $\chi^{-1} \sim T^2$  в околі переходів першого роду при 35 К і 20 К, відповідно.

Для сегнетоелектриків  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  встановлено, що походження локальних диполів, які існують вже в парафазі, пов'язується не тільки зі стереоактивністю катіонів  $\text{Sn}^{2+}$ , розміщених всередині поліедра з сірок. Важливу роль у формуванні сегнетоелектричного стану відіграють валентні флуктуації, зумовлені диспропорціюванням зарядів катіонів фосфору  $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ .

**Четвертий розділ** присвячений вивченню нелінійних явищ в сегнетоелектриках з багатоямним локальним потенціалом. Представлено розраховані спектри для систем з трійним та чотиріямним локальним потенціалом. Розрахована температурна еволюція енергетичного спектру для ангармонічних квантових осциляторів загалом погоджується з тенденціями температурних змін в експериментально спостережуваних спектрах КРС кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Виявлено, що нестабільність сегнетоелектричної ґратки пов'язана з декількома низькоенергетичними оптичними модами (рис. 3). Окрім того, зміна з тиском експериментально спостережуваних спектрів КРС

при кімнатній температурі якісно узгоджується з розрахованими в моделі ангармонічних квантових осциляторів спектрами флуктуацій псевдоспіну.

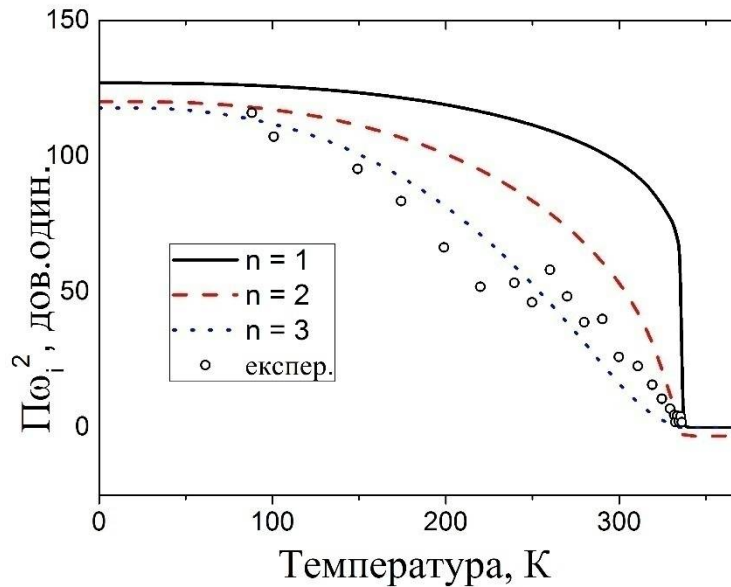


Рис. 3. Температурна залежність добутку квадратів частот для  $n$  нижніх мод сегнетоелектричної фази  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , розрахована в моделі ангармонічних квантових осциляторів та визначена спектроскопією КРС.

Для шаруватих кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  показано, що локальний потенціал для флуктуацій спонтанної поляризації має більш складний характер у порівнянні з трійним потенціалом для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Цьому сприяє кілька факторів. Перше – це наявність двох катіонних підґраток, кожна з яких вносить свій вклад у загальну спонтанну поляризацію. Друге – сегнетоелектричне впорядкування для шаруватих кристалів також виникає внаслідок вторинного ефекту Яна-Теллера, що зумовлений гібридизацією  $d$ -орбіталей катіонів міді  $\text{Cu}^+$  з їхніми  $s$ -орбіталями та з  $p$ -орбіталями аніонів сірки. Для катіонів індію  $\text{In}^{3+}$  в номінальній електронній конфігурації  $s^2p^0$  теж очікується прояв вторинного ефекту Яна-Теллера внаслідок гібридизації їхніх  $5s$ -орбіталей з  $3p$ -орбіталями електронів сірки та змішування з власними електронними  $5p$ -орбіталями. Розрахована для чотириімного квантового ангармонічного осцилятора температурна залежність спектру флуктуацій псевдоспінів з врахуванням температурної залежності розподілу катіонів міді по позиціях в шарах кристалічної структури та в міжшаровому просторі і визначений профіль чотириімного потенціалу погоджується з даними спектроскопії КРС про температурну залежність низькочастотних граткових збуджень.

Також важливим є прояв в спектрах КРС смуг біля  $440\text{ см}^{-1}$ , які для центросиметричної параелектричної фази  $\text{C2/c}$  мають бути відсутні згідно правила альтернативної заборони. Спостережувана активність КРС біля  $440\text{ см}^{-1}$  вище температури сегнетоелектричного фазового переходу ( $T_c \approx 312\text{ K}$ ) вказує на суттєво ангармонічну динаміку гратки кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  зі значними тепловими зміщеннями катіонів міді і може бути

зумовлена нелінійною взаємодією первинного параметра порядку сегнетоелектричного фазового переходу  $\eta$  зі вторинним параметром порядку симетрії  $\zeta$ .

Насамкінець, для тримірних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  та шаруватих кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  вивчене явище резонансного КРС. Результати досліджень вказують на те, що ангармонізм динаміки ґратки в значній мірі залежить від електрон-фононної взаємодії.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Для сегнетоелектрика-напівпровідника  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  з тримірним потенціалом для флуктуацій спонтанної поляризації прояви ґраткового ангармонізму в спектрах комбінаційного розсіювання світла разом з виявленими низькотемпературними релаксаційними аномаліями діелектричної проникності, що корелюють з температурною еволюцією спектрів фото- та термолюмінесценції, вказують на утворення електронних та діркових поляронів малого радіусу, що формують поляронні екситони і рекомбінують за участю донорно-акцепторної компенсації при наявності вакансій сірки та олова.
2. Показано, що заміщенням сірки на селен внаслідок зниження іонності хімічного зв'язку ослаблюється електрон-фононна взаємодія і в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  зумовлені дірковими поляронами релаксаційні діелектричні аномалії зсуваються в бік нижчих температур.
3. Встановлено, що зумовлені диспропорціюванням зарядів катіонів фосфору  $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$  валентні флуктуації, поряд зі суттєвою стереоактивністю неподіленої електронної пари катіонів олова  $\text{Sn}^{2+}$ , відіграють важливу роль у формуванні сегнетоелектричного стану для кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  і визначають властивості квантового параелектричного стану при наявності слабо стереоактивних катіонів  $\text{Pb}^{2+}$  в кристалах  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . Сегнетоелектрична фаза як когерентний стан поляронних екситонів визначається перезарядкою структурних груп  $\text{SnPS}(\text{Se})_3$  і може бути описана в ґраткових моделях з половинним електронним заповненням вузлів.
4. Фазові діаграми температура – тиск для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і температура – склад для  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ , з трикритичною точкою і зменшенням температури фазових переходів до 0 К, разом з даними про зниження частотинизькоенергетичних оптичних фононів і підвищення діелектричної сприйнятливості при охолодженні в квантовому параелектричному стані кристалу  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  погоджуються з передбаченнями моделей електронних кореляцій і можуть бути описані в моделі ангармонічних квантових осциляторів.
5. Для сегнетоелектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  спостережувана з допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла температурна та тискова трансформації фононного спектру погоджуються з розрахованими в моделі ангармонічних квантових осциляторів температурною і тисковою залежностями флуктуацій псевдоспінів в

триямному локальному потенціалі. Нестійкість ґратки при сегнетоелектричному переході супроводжується зм'ягченням декількох низькоенергетичних оптичних мод.

6. Для шаруватих кристалів сегнетоелектриків  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  прояви суттєвого фононного ангармонізму в температурній залежності спектрів комбінаційного розсіювання світла зумовлені ускладненою формою багатоямного потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації, який визначається вторинним ефектом Яна-Теллера для катіонів міді та індію.
7. Згідно даних резонансної спектроскопії комбінаційного розсіювання світла для тримірних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  та шаруватих кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ , ангармонізм динаміки ґратки в значній мірі залежить від електрон-фононної взаємодії.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ferroelectricity and polarons in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals / [Yu. Vysochanskii, A. Molnar, R. Yevych, K. Glukhov, M. Medulych] // *Ferroelectrics* – 2012. – v.440. – p. 31 - 41.
2. Chemical bonding and polarons in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  ferroelectrics / [Yu. Vysochanskii, M. Medulych, A. Molnar, K. Glukhov, A. Dziaugys, J. Banys, R. Yevych, M. Maior] // *Ferroelectrics*. – 2014. – v. 462. – p. 117 - 128.
3. Низькотемпературна діелектрична релаксація в кристалах типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  / [М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 34. – 2013. – с.22-27.
4. Особливості діелектричної поведінки при фазовому переході в шаруватих сегнетоелектриках  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . [М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря.] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – №36. – С. 62-68.
5. Valence fluctuations in  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$  ferroelectrics / [R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, A. Kohutych, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii] // *Low Temperature Physics*. – 2016. – v. 42, N 12. – p. 1477–1486.
6. Nonlinear dynamics of ferroelectrics with three-well local potential / [R. Yevych, M. Medulych, Yu. Vysochanskii] // *Condensed Matter Physics*. – 2018. – v. 21, N 2, 23001. – p. 1–8.
7. Peculiarities of the dielectric properties of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  and  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ferroelectric crystals / [M.M. Maior, M.M. Medulych, I.P. Prits, M.I. Gurzan, N.F. Korda, V.S. Djordyaj, Yu.M. Vysochanskii] // Третій Семінар “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем”. – Ужгород, 2010. – С. 22.
8. Ефекти ангармонізму в спектрах комбінаційного розсіювання світла сегнетоелектрика з трьохямним потенціалом / [М.М. Медулич, В.О. Стефанович, Р.М. Євич, Ю.М. Височанський] // V Ukrainian

- scientific conference on physics of semiconductors. – Uzhgorod, 2011. – P.209.
9. Ferroelectricity and polarons in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals / [Yu. Vysochanskii, A. Molnar, R. Yevych, K. Glukhav, M. Medulych] // Joint International Symposium ISFD-11-RCBJSF. - Ekaterinburg, 2012. – P. 56.
  10. Polarons in chalcogenide ferroelectrics / [Yu. Vysochanskii, M. Medulych, A. Molnar, K. Fedyo, R. Yevych, K. Glukhov] // International meeting clusters and nanostructured materials (CNM-3). – Uzhhorod, 2012. – P. 29.
  11. Polaronic relaxation in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  ferroelectrics / [A. Dziaugys, J. Banys, A. Molnar, M. Medulych, Yu. Vysochanskii] // Fundamental physics of ferroelectrics and related materials. – Ames, Iowa, 2013. – P.118-119.
  12. Chemical bonding and polarons in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  ferroelectrics / [Yu.M. Vysochanski, M. Medulych, A. Molnar, K. Glukhov, A. Dziaugys, J. Banys, R. Yevych, M. Maior] // 13th International Meetings on Ferroelectricity. – Krakow, 2013. – P. 437-438.
  13. Власні дефекти та полярони в сегнетоелектрику-напівпровіднику  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  / [Ю.М. Височанський, К.Є. Глухов, М.М. Медулич, Р.М. Євич, М.М. Майор, С.Ф. Мотря] // VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників.– 2013. – С. 261.
  14. Полярони малого радіусу та вакансії в сегнетоелектриках  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  / [М.М. Медулич, К.Є. Глухов, О.О. Молнар, Р.М. Євич, М.М. Майор, Х.В. Федьо, А. Каллай, Ю.М. Височанський] // Четвертий Семінар “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем”. – Ужгород, 2013. – С. 12-13.
  15. Nonequilibrium effects and polaronic relaxation in  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  ferroelectrics / [A. Dziaugys, R. Bilanych, A. Molnar, M. Medulych, A. Kohutych, R. Yevych, J. Banys, Yu. Vysochanskii] // Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials. – Washington, 2014. – P. 130-131.
  16. Tricritical Point and Virtual Ferroelectricity  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  / [R. Bilanych, A. Molnar, M. Medulych, V. Shvalia, A. Kohutych, R. Yevych, A. Dziaugys, V. Samulions, J. Banys, Yu.M. Vysochanskii] // Russian/CIS/Baltic/Japanese Symposium on Ferroelectricity, Functional materials and Nanotechnologies. – Riga, 2014. – P. 231.
  17. Charge disproportionation as origin of ferroelectricity in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  type compounds / [A. Dziaugys, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, R. Yevych, A. Kohutych, J. Banys, Yu. Vysochanskii] // FM&NT-2015. Functional Materials and Nanotechnologies. – Vilnius, 2015. – p. 183.
  18. Phonon spectra of  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  quantum paraelectric with charge instability / [M. Medulych, V. Haborets, R. Yevych, A. Kohutych, V. Shvalya, R. Bilanych, Yu. Vysochanskii] // The XXII ISSSMC – Spectroscopy of Molecules and Crystals. – Karpaty, 2015.
  19. Quantum paraelectric  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  with charge instability / [V. Haborets, M. Medulych, V. Shvalya, A. Molnar, R. Yevych, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii] // International Meeting

- “Clusters and Nanostructured Materials (CNM’4). – Uzhgorod, 2015. – p. 137.
20. Quantum paraelectric and ferroelectric states in  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals / [R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii] // 5<sup>th</sup> Semainar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – Uzhgorod, 2015. – P. 22-23.
  21. Electronic Correlations And Ferroelectricity In Phosphorous Chalcogenide / [Yu. Vysochanskii, R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys]. // 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity. International Workshop on Relaxor Ferroelectrics. – Matsue, Shimane, 2016.
  22. Ferroelectricity and semiconductor-metaltransition in  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$  compounds with valence fluctuations / [A. Kohutych, A. Molnar, R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii] // IV Lithuanian-Ukrainian-Polish meeting on physics of ferroelectrics. – Palanga, 2016. – p. 87.
  23. Tricriticality and polarons in phosphorous chalcogenide ferroelectrics with valence fluctuations / [M. Medulych, A. Molnar, R. Yevych, K. Fedyo, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii] // 6<sup>th</sup> Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – Uzhgorod, 2016. – p.23.
  24. Nonlinear dynamics of phosphorous chalcogenide ferroelectrics with many well local potentials / [R. Yevych, M. Medulych, I. Zamaraite, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii] // Seminar “New Multiferoics and Superionic Conductors for Acustoelectronics and Solid State Ionics”. – Vilnius, 2017. – p. 6.
  25. Нелінійна динаміка сегнетоелектриків типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  з багатоямним локальним потенціалом / [М. Медулич, Р. Євич, Я. Гренцер, А. Курта, Х. Федьо, Ю. Височанський] // 7<sup>th</sup> Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – Uzhhorod, 2017. – p.65-66.

## АНОТАЦІЯ

**Медулич М.М. Динаміка ґратки та ефекти електрон-фононої взаємодії в сегнетоелектриках типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . – 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, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вивченню проявів ангармонізму динаміки ґратки та електрон-фононої взаємодії в спектрах комбінаційного

розсіювання світла, оптичних і діелектричних властивостях в кристалах типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на основі аналізу експериментальних даних в рамках моделей поляронів малого радіусу та поляронних екситонів, стереоактивності неподіленої електронної пари та валентних флуктуацій для катіонів в кристалічних структурах, опису фазових діаграм та спектру флуктуацій спонтанної поляризації в моделі квантових ангармонічних осциляторів з триямним потенціалом.

На основі першопринципних розрахунків у поєднанні з даними досліджень спектрів КРС, діелектричних властивостей, фото- та термолюмінесценції запропоновані моделі енергетичних діаграм, які пояснюють утворення електронних і діркових поляронів у сполуках  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Встановлено, що зумовлені диспропорціюванням зарядів катіонів фосфору  $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$  валентні флуктуації, поряд зі суттєвою стереоактивністю неподіленої електронної пари катіонів олова  $\text{Sn}^{2+}$ , відіграють важливу роль у формуванні сегнетоелектричного стану для кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  і визначають властивості квантового параелектричного стану при наявності слабо стереоактивних катіонів  $\text{Pb}^{2+}$  в кристалах  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . Проаналізовані фазова діаграма температура – тиск для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і фазова діаграма температура – склад для змішаних кристалів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Встановлено, що для сегнетоелектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  спостережувані за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла температурна і тискова трансформації фононного спектру погоджуються з розрахованими в моделі ангармонічних квантових осциляторів з триямним локальним потенціалом температурною і тисковою залежностями спектрів флуктуацій псевдоспіна. Для шаруватих кристалів сегнетоелектриків  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  прояви суттєвого фононного ангармонізму в температурній залежності спектрів комбінаційного розсіювання світла зумовлені ускладненою формою багатоямного потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації. Досліджені спектри комбінаційного розсіювання для кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  в умовах резонансу, на основі їхнього аналізу показано, що ангармонізм динаміки ґратки суттєво залежить від електрон-фононної взаємодії.

**Ключові слова:** сегнетоелектричні кристали, комбінаційне розсіювання світла, полярони, ангармонізм, електрон-фононна взаємодія.

## АННОТАЦИЯ

**Медулич Н.М. Динамика решетки и эффекты электрон-фононного взаимодействия в сегнетоэлектриках типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . – 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, 2018.



Диссертационная работа посвящена изучению проявлений ангармонизма динамики решетки и электрон-фоонного взаимодействия в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС), оптических и диэлектрических свойствах кристаллов типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на основе анализа экспериментальных данных в рамках моделей поляронов малого радиуса и поляронных экситонов, стереоактивности неразделенной электронной пары и валентных флуктуаций для катионов в кристаллических структурах, описания фазовых диаграмм и спектра флуктуаций спонтанной поляризации в модели квантовых ангармонических осцилляторов с трехямным потенциалом.

На основе первопринципных расчетов, в сочетании с данными исследований спектров КРС, диэлектрических свойств, фото- и термолюминесценции предложены модели энергетических диаграмм, которые объясняют образования электронных и дырочных поляронов в соединениях  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Установлено, что обусловленные диспропорционированием зарядов катионов фосфора  $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$  валентные флуктуации, наряду с существенной стереоактивностью неразделенной электронной пары катионов олова  $\text{Sn}^{2+}$ , играют важную роль в формировании сегнетоэлектрического состояния для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  и определяют свойства квантового параэлектрического состояния при наличии слабо стереоактивных катионов  $\text{Pb}^{2+}$  в кристаллах  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . Проанализированы фазовая диаграмма температура – давление для кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и фазовая диаграмма температура – состав для смешанных кристаллов  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Установлено, что для сегнетоэлектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  наблюдаемые с помощью спектроскопии КРС температурная трансформация фоонного спектра и его зависимость от давления согласуются с рассчитанными в модели ангармонических квантовых осцилляторов с трехямным локальным потенциалом температурной и барической зависимостями спектров флуктуаций псевдоспина. Для слоистых кристаллов сегнетоэлектриков  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  проявления существенного фоонного ангармонизма в температурной зависимости спектров комбинационного рассеяния света обусловлены осложненной формой многоямного потенциала для флуктуаций спонтанной поляризации. Исследованы спектры комбинационного рассеяния кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  и  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  в условиях резонанса, на основе их анализа показано, что ангармонизм динамики решетки существенно зависит от электрон-фоонного взаимодействия.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрические кристаллы, комбинационное рассеяние света, поляроны, ангармонизм, электрон-фоонное взаимодействие.

## ABSTRACT

**Medulych M.M. Lattice dynamics and effects of electron-phonon interaction in ferroelectrics of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  type.** – The manuscript.

Dissertation for a Candidate Degree in Physics and Mathematics (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10–Physics of semiconductors and dielectrics. - State Higher Institution "Uzhhorod National University", Uzhhorod, 2018.

The dissertation is devoted to the study of the lattice dynamics anharmonicity and electron-phonon interaction manifestations in the Raman spectra, optical and dielectric properties of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  type crystals, based on the analysis of experimental data within the framework of small-radius polaron models and polaronic excitons, the stereoactivity of electron lone pair and valence fluctuations for cations in crystalline structures, the description of phase diagrams and the spectrum of spontaneous polarization fluctuations in the model of quantum anharmonic oscillators with a three-well potential.

On the basis of LDA computations in combination with the research data of Raman spectra, dielectric properties, photo- and thermoluminescence, models of energy diagrams are proposed that explain the formation of electron and hole polarons in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  and  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  compounds.

It has been found out that due to the disproportionation of charges of phosphorus cations  $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ , the valency fluctuations, along with the stereoactivity of the lone electronic pair of tin  $\text{Sn}^{2+}$  cations, play an important role in the formation of the ferroelectric state for  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  crystals and determine the properties of the quantum paraelectric state in the presence of weakly stereoactive cations  $\text{Pb}^{2+}$  in crystals  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ .

The results of research of  $T - P - y$  diagrams in mixed  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals have been presented in the thesis as well. On the basis of the analysis, a temperature-pressure phase diagram for the  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystal and a temperature – composition diagram for mixed crystals  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  have been constructed.

It has been established that for ferroelectric  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  observed by Raman scattering temperature and pressure transformations of the phonon spectrum agree with the predicted by model of anharmonic quantum oscillators with a three-well local potential temperature and pressure dependences of pseudospin fluctuations spectra.

For layered crystals of  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  ferroelectrics, the manifestation of essential phonon anharmonicity in the temperature dependence of the Raman scattering spectra are preconditioned by the complicated form of the multi-valued potential for the fluctuations of spontaneous polarization.

Raman scattering spectra for  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  and  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  crystals under resonance conditions have been analyzed. It has been shown that the anharmonicity of the lattice dynamics essentially depends on the electron-phonon interaction.

**Keywords:** ferroelectric crystals, Raman scattering, polarons, anharmonicity, electron-phonon interaction.